UNIVERSITÉ PIERRE-ET-MARIE-CURIE

École Doctorale 397 – Physique et Chimie des matériaux

THÈSE DE DOCTORAT DE PHYSIQUE, INTITULÉE :

Comment orienter la croissance de nanofils semiconducteurs sur un support amorphe :

de la couche mince texturée au nano-substrat pour l'épitaxie

Présentée par Yann COHIN

Dirigée par Jean-Christophe Harmand et Elin Søndergård

Soutenue publiquement le 22 octobre 2014, devant un jury composé de :

M. Massimiliano MARANGOLO Professeur, UPMC	Président
Mme Anna FONTCUBERTA I MORRAL Professeur, EPFL (Suisse)	Rapporteur
M. Joël EYMERY Chercheur, CEA Grenoble	Rapporteur
Mme Isabelle BERBEZIER Directrice de recherche, CNRS	Examinateur
M. François CREUZET Directeur Scientifique, Saint-Gobain Recherche	Examinateur
M. Jean-Christophe HARMAND Directeur de recherche, CNRS	Directeur de thèse
Mme Elin SØNDERGÅRD Directrice R&D Habitat, Pays Nordiques, Saint-Gobain	Directrice de thèse (membre invité)

Except where otherwise noted, this work is licensed under
http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/

UNIVERSITÉ PIERRE-ET-MARIE-CURIE

École Doctorale 397 – Physique et Chimie des matériaux

THÈSE DE DOCTORAT DE PHYSIQUE, INTITULÉE :

Comment orienter la croissance de nanofils semiconducteurs sur un support amorphe :

de la couche mince texturée au nano-substrat pour l'épitaxie

Présentée par Yann COHIN

Dirigée par Jean-Christophe Harmand et Elin Søndergård

Soutenue publiquement le 22 octobre 2014, devant un jury composé de :

M. Massimiliano MARANGOLO Professeur, UPMC	Président
Mme Anna FONTCUBERTA I MORRAL Professeur, EPFL (Suisse)	Rapporteur
M. Joël EYMERY Chercheur, CEA Grenoble	Rapporteur
Mme Isabelle BERBEZIER Directrice de recherche, CNRS	Examinateur
M. François CREUZET Directeur Scientifique, Saint-Gobain Recherche	Examinateur
M. Jean-Christophe HARMAND Directeur de recherche, CNRS	Directeur de thèse
Mme Elin SØNDERGÅRD Directrice R&D Habitat, Pays Nordiques, Saint-Gobain	Directrice de thèse (membre invité)

Except where otherwise noted, this work is licensed under
http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail. J'adresse en particulier mes sincères remerciements à Anna Fontcuberta i Morral et à Joël Eymery pour leur lecture attentive de ce manuscrit.

Un grand merci à mes deux encadrants, Elin Søndergård et Jean-Christophe Harmand. J'ai appris énormément de choses à votre contact. J'ai particulièrement apprécié toutes nos discussions et échanges d'idées. Vous m'avez toujours laissé une grande latitude pour expérimenter de nouvelles solutions ou simplement tester des expériences folles ; je ne le regrette pas ! À présent nos chemins s'éloignent. Elin, je te souhaite plein de réussites dans la suite de ta carrière, maintenant en Scandinavie (et pour la suite ?) ; et Jean-Christophe, de nombreuses découvertes scientifiques.

Tout doctorant le découvre, et tout docteur le sait : la thèse n'est absolument pas un travail personnel. Être entouré de personnes de qualité (collaborateurs, collègues, amis...) est la clé de la réussite. Pendant ma thèse, j'ai pu vivre dans deux équipes à la fois : j'étais presque en garde alternée ! Mis-à-part Elin et Jean-Christophe, j'adresse aussi mes sincères remerciements aux personnels du Laboratoire Mixte Saint-Gobain Recherche/CNRS (Aubervilliers), et du Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (Marcoussis).

Concernant le LPN, ces remerciements vont en particulier à Ludovic Largeau et Olivia Mauguin pour tout le temps passé à scanner mes échantillons en diffraction X, et pour toutes ces discussions ! Promis, je ne viendrai plus avec quarante échantillons urgent. Merci aussi à Gilles Patriarche, pour les trajets en bus et pour les images de microscopie électronique en transmission : tu as toujours su te rendre disponible. Je ne crois pas qu'un autre laboratoire permette un accès au TEM si simple, rapide, et compétent ! Merci à Frank Glas, pour toutes ces discussions que l'on a pu avoir. Sans les idées issues de nos pauses-cristallisation, je n'aurais jamais pu aller aussi loin dans ces études. Merci pour toute ton aide !

Pour les aspects techniques, je tiens à particulièrement remercier Andrea Cattoni : tu as eu la gentillesse de réaliser la plupart des lithographies présentées dans ce manuscrit... mais aussi de me livrer les échantillons dans Paris quand je me trouvais à Saint-Gobain Recherche ! Mes remerciement vont aussi à Laurent Travers, Fauzia Jabeen, et Réda Ramdani : Laurent sans qui aucun bâti ne fonctionnerait (et

aussi pour quelques décoinçages magistraux de portes échantillons !), et Fauzia et Réda pour m'avoir tout simplement appris à utiliser les bâtis de MBE. Plus généralement, merci à l'équipe ELPHYSE du LPN ; et bonne chance pour la suite de leurs thèses à Théo, Nicolas, Giacomo, et Vishnu.

De nombreuses personnes sont à remercier au Labo. Mixte Saint-Gobain Recherche/CNRS. Tout le monde en fait ! Je remercie en particulier Corinne Claireaux et Raphaël Danguillaume pour l'ambiance dans le bureau, ça y fait beaucoup (bureau 441, *the best*) ! Et Raphaël également pour la maintenance du bâti de pulvérisation. Barbara, pour le super votage aux USA, entre océan, canyon, voiture et ours !

Merci pour toutes les discussions, en journée ou en soirée aux anciens, actuels, et nouveaux doctorants (pas cités jusque là : Jean-Yvon, Marine, Isabelle, Aymeric, William, Katya, Gautier, Joël, Paul, Thømås...).

Enfin, pour terminer avec un peu plus de sérieux. Une thèse n'existe pas non plus sans un financement, un recrutement, et un suivi. J'adresse donc mes sincères remerciements à Catherine Langlais pour m'avoir fait confiance et pour m'avoir recruté en thèse à SGR. Merci également à Mathieu Joanicot pour le suivi du projet. Il me reste quelques unes des idées issues de nos discussions à expérimenter !

Je profite de ces pages de remercier également David Nicolas et Benoit Georges pour mon récent recrutement ; ainsi que mes nouveaux collègues du Département Couches Minces pour leur accueil.

Pour finir, merci à ma famille pour son soutien durant les trois ans de cette thèse, mais aussi pour tout le reste !

Yann Cohin

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE ..... p. 3

CHAPITRE 1 État de l'art ..... p. 7

1.1 **Nanofils de semiconducteurs : de la croissance à l'intégration** ..... p. 9

1.1.1 Atouts de la géométrie des nanofils ..... p. 9

1.1.2 Mécanisme VLS de la croissance des nanofils ..... p. 12

1.1.3 Épitaxie de nanofils sur des substrats non conventionnels ..... p. 14

1.2 **Cristallisation du silicium amorphe induite par un métal** ..... p. 19

1.2.1 Cristallisation du a-Si induite par l'aluminium : mécanisme ..... p. 22

1.2.2 Orientation préférentielle des grains ..... p. 27

1.2.3 Extension latérale des cristaux de Si ..... p. 30

1.2.4 Utilisation des couches cristallisées par AIC ..... p. 35

1.2.5 Conclusion ..... p. 36

CHAPITRE 2 Croissance verticale de nanofils III–V sur couches minces de Si ..... p. 37

2.1 **Introduction, objectifs, et cahier des charges** ..... p. 39

2.1.1 Introduction ..... p. 40

2.1.2 Résultats préliminaires ..... p. 42

2.2 **Élaboration de couches minces de Si à texture de fibre [111]** ..... p. 47

2.2.1 Procédé de fabrication par préparation oxydante de la cible de Si ..... p. 47

2.2.2 Influence de l'oxyde à l'interface Al/a-Si sur l'orientation du Si ..... p. 52

2.2.3 Qualité cristalline du Si et défauts ..... p. 56

2.2.4 Conclusion sur l'orientation [111] des cristaux de Si et leur qualité ..... p. 59

2.3 **Cristallisation du a-Si : cinétique, thermodynamique, et mécanisme** ..... p. 61

2.3.1 Cinétique de cristallisation de couches infinies ..... p. 61

2.3.2 Observation in-situ au TEM de l'homoépitaxie latérale du Si ..... p. 69
2.3.3 Conclusion ..... p. 74

2.4 Caractéristiques des cristaux de Si et conformité au cahier des charges ..... p. 75
2.4.1 Taux de couverture à la surface du substrat ..... p. 75
2.4.2 Rugosité de la surface du Si : rôle des caractéristique des dépôts [...] ..... p. 77
2.4.3 Conclusions sur la conformité au cahier des charges et recettes ..... p. 84

2.5 Utilisation du substrat couche-mince pour la croissance épitaxiale [...] ..... p. 85
2.5.1 Croissance de nanofils de GaAs sur les couches minces orientées de Si ..... p. 86
2.5.2 Mise en évidence de la relation d'épitaxie ..... p. 87
2.5.3 Qualité des nanofils : orientation et matériau ..... p. 89
2.5.4 Conclusion, limites, analyse critique, et perspectives ..... p. 93

2.6 Fabrication et caractérisation de substrats conducteurs minces [...] ..... p. 97
2.6.1 Élaboration des couches métalliques adéquates ..... p. 98
2.6.2 Utilisation d'une couche barrière de diffusion conductrice ..... p. 100
2.6.3 Conclusion ..... p. 105

CHAPITRE 3 Croissance de nanofils sur des nano-substrats de Si (111) ..... p. 107

3.1 Concept de micro- et nano-substrat pour l'épitaxie ..... p. 109

3.2 Cristallisation par le procédé AIC de micro- et nano-substrats [...] ..... p. 111
3.2.1 Influence de la taille des motifs sur la densité surfacique [...] ..... p. 112
3.2.2 Caractérisations de la morphologie et de l'orientation [...] ..... p. 123
3.2.3 Conclusion ..... p. 125

3.3 Cinétique de cristallisation des micro- et nano-substrats [...] ..... p. 127
3.3.1 Dénombrement des motifs cristallisés et comparaison [...] ..... p. 128
3.3.2 Évolution de la fraction de motifs cristallisés [...] ..... p. 129
3.3.3 Conclusion ..... p. 138

3.4 Croissance de nanofils uniques et verticaux sur des nano-substrats ..... p. 139
3.4.1 Fabrication de nano-substrats et localisation du catalyseur [...] ..... p. 140

3.4.2 Croissance de nanofils de GaAs sur des nano-substrats de Si ..... p. 148
3.4.3 Conclusion et perspectives ..... p. 153

3.5 Stratégie d'obtention de grands grains organisés de Si [...] ..... p. 157
3.5.1 Stratégie et micro-fabrication ..... p. 158
3.5.2 Résultats et discussion ..... p. 160
3.5.3 Conclusion ..... p. 161

CONCLUSION GÉNÉRALE ..... p. 165

ANNEXES, BIBLIOGRAPHIE, ET COMMUNICATIONS ..... p. 169

A **Dépôt de couches minces, épitaxie, et nano-fabrication** ..... p. 171
A.1 Pulvérisation cathodique magnétron DC ..... p. 171
A.2 Épitaxie par jets moléculaires ..... p. 179
A.3 Lithographie électronique et nano-fabrication ..... p. 181

B **Dispositifs et méthodes de caractérisation des échantillons** ..... p. 183
B.1 Diffraction des rayons X (DRX) ..... p. 183
B.2 Microscopie électronique en transmission (TEM) ..... p. 189
B.3 Microscopie à force atomique (AFM) ..... p. 192
B.4 Autres dispositifs et méthodes employés ..... p. 194

C **Programmes des simulations et résultats associés** ..... p. 197
C.1 Programme des simulations de tirages alératoires ..... p. 197
C.2 Prise en compte de la cinétique de croissance ..... p. 199
C.3 Conclusion ..... p. 204

Références bibliographiques ..... p. 205

Liste des publications, brevets, et communications ..... p. 215

INTRODUCTION

Introduction générale

La compagnie de Saint-Gobain est une entreprise, fondée en 1665 par Colbert sous le nom de *Manufacture royale des glaces*, qui produit, transforme, et distribue des matériaux. Les activités de Saint-Gobain sont centrées sur l'habitat durable : de l'isolation thermique au vitrage, en passant par la production d'énergie électrique grâce à des cellules solaires photovoltaïques (au travers de sa filiale Avancis[1]). Cette thèse est née d'un partenariat entre le Laboratoire de Photonique et de Nanostructures du CNRS (UPR 20) et l'Unité Mixte Saint-Gobain/CNRS (UMR 125) (qui traite des aspects les plus académiques de la recherche de Saint-Gobain), et a pour vocation d'explorer les possibilités de bâtir des dispositifs optoélectroniques de qualité à partir de matériaux verriers peu onéreux et de revêtements capables d'être développés à l'échelle industrielle (production de plusieurs mètres carrés par minute).

Les semiconducteurs III–V, et en particulier le GaAs, sont des matériaux idéaux pour la production d'électricité par effet photoélectrique : leur bande interdite est directe (contrairement au Si), et d'une valeur parfaite pour l'absorption du spectre solaire. En revanche, ce sont des matériaux difficiles à mettre en œuvre sous la forme de couches minces par hétéroépitaxie en raison des forts écarts de paramètres de mailles et de coefficients d'expansion thermique avec les substrats : il en résulte de nombreux défauts très préjudiciables pour les propriétés de ces semiconducteurs.

Une manière pour réduire cette quantité de défauts est d'utiliser le semiconducteur sous la forme de nanostructures, telles que les nanofils (nanostructures à caractère unidimensionnelles, de quelques dizaines de nanomètres de diamètre pour plusieurs micromètres de long), dont les surfaces libres relaxent efficacement les contraintes dues au désaccord de maille avec le substrat. De nombreuses équipes travaillent donc actuellement à l'élaboration de dispositifs basés sur des ensembles organisés de nanofils. Pour concevoir de tels systèmes, une grande homogénéité de dimension et d'orientation des nanofils est requise. Cette problématique est actuellement résolue par l'utilisation de substrats

monocristallins d'orientation [111] (axe donnant lieu à une croissance verticale des nanofils), et en ajustant les conditions de croissance.

Un progrès important peut être fait du côté du substrat : en effet, quand la croissance est effectuée sur un substrat monocristallin massif de plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur, seules quelques unes des dernières monocouches à sa surface sont réellement utilisées. Utiliser un substrat mince pourrait donc permettre de limiter le coût relatif du substrat (moins de matière utilisée), mais également de lui apporter de nouvelles propriétés : comme par exemple la transparence optique, ou la flexibilité. Le verre et le plastique sont deux substrats de choix pour ces deux propriétés, ainsi que pour leur coût très faible. Cependant, leur état amorphe ne permet pas d'induire une orientation préférentielle des structures par épitaxie.

Bien que des équipes travaillent à l'élaboration de substrats minces pour l'intégration des nanofils dans des dispositifs, qui permettraient de se défaire des contraintes des monocristaux (comme leur coût, leur opacité, et leur rigidité mécanique), peu de solutions réalistes existent à l'heure actuelle. Une solution commerciale est proposée par l'entreprise Soitec, au travers de minces lames monocristallines rapportées sur d'autres supports (procédé « *Smart Cut*[2] »). Mais cette solution est onéreuse ; et dans l'absolu, la croissance verticale de nanofils ne nécessite pas des monocristaux, mais simplement des plaquettes cristallisées et convenablement orientées [111], dont la taille des grains monocristallins est suffisamment plus grande que le diamètre d'un nanofil.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans ce contexte, et ont pour vocation de répondre à l'interrogation suivante : « *Est-il possible de fabriquer de manière simple, fiable, et reproductible un substrat alternatif pour la croissance épitaxiale de nanostructures, et ce, grâce uniquement à des méthodes industrielles de dépôt grande-taille bas coût ?* ».

Pour introduire cette problématique, le premier chapitre de ce manuscrit (p. 7) détaille les verrous technologiques à lever afin d'élaborer un substrat mince efficace pour la croissance de nanofils de semiconducteurs III–V. Nous présentons donc dans un premier temps (**Chapitre 1.1**, p. 9) l'état de l'art de la croissance des nanofils, de manière générale, et ciblée sur les essais récents de croissance sur substrats minces (couches métalliques, graphène, mica, etc.). La solution que nous envisageons est d'utiliser une couche mince polycristalline de Si, dotée d'une orientation [111]. Nous montrerons dans le **Chapitre 1.2** (p. 19) que parmi les méthodes pour fabriquer une telle couche, la cristallisation du silicium amorphe (a-Si) induite par un métal permet d'obtenir aisément de telles propriétés. Un point précis sur l'état actuel de la recherche dans ce domaine est donc présenté.

Nous élaborerons dans un premier temps un cahier des charges définissant les caractéristiques que doit avoir une couche-mince cristalline pour donner favorablement lieu à une croissance épitaxiale verticale de nanofils (**Chapitre 2.1**,p. 39).

La suite du **Chapitre 2** présente l'élaboration de couches de Si cristallisées orientées [111] par un procédé reproductible de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron (**Chapitre 2.2**, p. 47) (dont les généralités sont rappelées en **Annexe A**, p. 171), l'étude de la thermodynamique de la cristallisation de telles couches (**Chapitre 2.3**, p. 61), ainsi que la vérification de leurs spécifications vis-à-vis du cahier des charges (**Chapitre 2.4**,p. 75). Nous démontrerons enfin que ces couches sont de bons substrats pour la croissance par auto-catalyse de nanofils de GaAs : avec une très forte proportion de nanofils verticaux, faits d'un matériau de qualité comparable à celle obtenue par croissance sur un substrat monocristallin massif.

Les croissances de nanofils que nous avons effectuées sur des couches minces sont auto-assemblées : les nanofils se répartissent aléatoirement à la surface de l'échantillon. Pour de nombreuses applications, il peut être de grand intérêt de pouvoir positionner les fils de manière déterministe. La plupart des équipes de recherche travaillant sur la croissance de nanofils utilisent pour ce faire un masque diélectrique amorphe (SiO_2 ou Si_3N_4,en général) sur un substrat monocristallin massif. Dans le **Chapitre 3** de ce manuscrit (p. 107), nous proposons une alternative : la fabrication de nano-plaquettes de Si (111) obtenues par cristallisation orientée du a-Si, et leur utilisation comme nano-substrats pour la croissance épitaxiale de nanofils.

Afin d'élaborer de telles plaquettes orientées, nous démontrons dans le **Chapitre 3.2** (p. 111) qu'il est possible d'utiliser la méthode de cristallisation induite par un métal à partir de petites plaquettes bicouches Al/a-Si isolées, et ce en conservant les mêmes propriétés que dans une couche d'extension latérale infinie. Les motifs lithographiés obtenus sont des monocristaux de Si, orientés [111]. La cinétique de cristallisation de ces plaquettes de Si présente quelques distinctions par rapport au cas des couches-minces d'extension latérale infinie : elle a été étudiée afin d'élaborer des recettes de fabrication efficaces (**Chapitre 3.3**, p. 127).

Nous avons enfin démontré qu'il est possible d'utiliser de telles plaquettes de Si comme de véritables nano-substrats pour la croissance localisée de nanofils verticaux, tout en conservant les propriétés du substrat (**Chapitre 3.4**, p. 139). Ce travail ouvre donc notamment la voie à l'intégration de nanofils dans des dispositifs dont les matériaux ne présentent pas les spécificités nécessaires à leur croissance directe.

CHAPITRE 1

État de l'art

TABLE DES MATIÈRES

1.1 Nanofils de semiconducteurs : de la croissance à l'intégration ..... p. 9

1.2 Cristallisation du silicium amorphe induite par un métal ..... p. 19

1.1 Nanofils de semiconducteurs : de la croissance à l'intégration

INTRODUCTION Les semiconducteurs III–V sont des matériaux de très grand intérêt pour l'électronique et l'optoélectronique en raison de leur bande interdite directe et leur très haute mobilité électronique.[3–5] Ces propriétés leur confèrent un fort potentiel aussi bien pour l'émission de photons que pour la conversion de photons en électrons (notamment le cas du GaAs) ; mais également pour l'électronique (par exemple dans le cas de l'InGaAs).

1.1.1 Atouts de la géométrie des nanofils

Les semiconducteurs III–V sont malheureusement très chers, et difficiles à faire croître en hétéroépitaxie sur des substrats à coût modéré (notamment sur Si ou sur saphir), et ce en raison de leurs grands écarts de paramètre de maille et de coefficient d'expansion thermique avec ces derniers. Ces différences conduisent à des défauts structuraux très préjudiciables aux semiconducteurs et donc aux dispositifs les utilisant (dislocations, nano-vides, joints de grains, etc.). En particulier, les dislocations (relaxations plastiques dues aux différences de paramètres de maille) apparaissent au delà d'une épaisseur critique plus bien faible que les épaisseurs couramment utilisées dans les dispositifs.

Les défauts structuraux listés ci-avant peuvent être évités en ne mettant plus en forme les matériaux selon une géométrie 2D (couches) mais selon une géométrie de nano-objets 0D comme dans le cas des boîtes quantiques (îlots de matériaux de faible dimension), ou 1D comme dans le cas de nano-colonnes ou de nanofils.

En particulier, J. W. Matthews[6] et E. A. Fitzgerald[7] ont démontré que l'épaisseur critique d'apparition de dislocations est plus grande dans le cas d'une boîte quantique que d'une couche uniformément épaisse. La relaxation des contraintes qui sont dues au désaccord de paramètres de mailles est d'abord préférentiellement réalisée par les surfaces latérales de la boite quantique qui sont libres de se défor-

(Fig. 1.1 1)

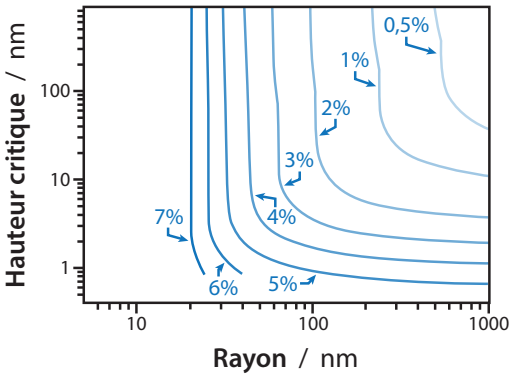


Figure 1.1 1 Graphe représentant l'évolution de la hauteur critique avant l'apparition de dislocation en fonction du rayon des nanofils, et du désaccord de paramètre de maille. Reproduit d'après F. Glas. Phys. *Rev. B* **2006**, 74, 121302.

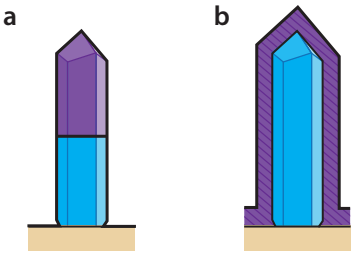
mer élastiquement. Pour des épaisseurs supérieures, des relaxations plastiques ont lieu par apparition de dislocations à l'interface avec le substrat.

Les nanofils sont des nanostructures quasi-unidimensionnelles, avec un diamètre typique de moins de 100 nm, et une longueur de plus d'un micromètre, en général. Leur géométrie unique leur confère un avantage significatif sur les structures planaires du point de vue de leur qualité structurale : leurs surfaces libres latérales sont en mesure de relaxer la contrainte liée au désaccord de paramètre de maille avec le substrat, contraignant le fil à sa base.

F. Glas a montré que l'apparition de dislocations est dépendante des dimensions du nanofil et de l'intensité de son désaccord de maille avec le substrat ou dans le cas d'un nanofil à hétérostructure.[8] Ses calculs, en accord avec des résultats expérimentaux antérieurs,[9–12] établissent une relation rayon–hauteur critique du nanofil dépendant du désaccord de maille (**Fig. 1.1 1**) : lorsque le rayon des nanofils est trop important, des dislocations sont possibles (on retrouve l'épaiseur critique des couches 2D). En revanche, pour des rayons suffisamment petits, la hauteur critique tend vers l'infini : le nanofil entier est exempt de dislocations, même pour des désaccord de paramètres de maille importants (calculé jusqu'à 7%).

À épaisseur égale et à substrat désaccordé identique, un nanofil de semiconducteur III–V peut donc présenter une qualité structurale bien supérieure à celle d'une couche mince du même matériau. En outre, un même nanofil peut être composé de différents matériaux, et ainsi former des hétérostructures (**Fig. 1.1 2**). Celles-ci peuvent être axiales ou radiales, en fonction des conditions utilisées lors de la croissance. De nombreux matériaux ont pu être associés et il est ainsi possible de concevoir des dispositifs optoélectroniques à l'échelle même d'un unique nanofil. À titre d'exemple, des cellules photovoltaïques à base d'un unique nanofil ont été fabriquées et étudiées par certaines équipes.[13, 14]

Les contraintes qui s'établissent au sein des hétérostructures à désaccord de maille sont d'importance dans l'élaboration des dispositifs. Elles ont été étudiées, autant pour les hétérostructures axiales[15–18] que radiales.[19–21]



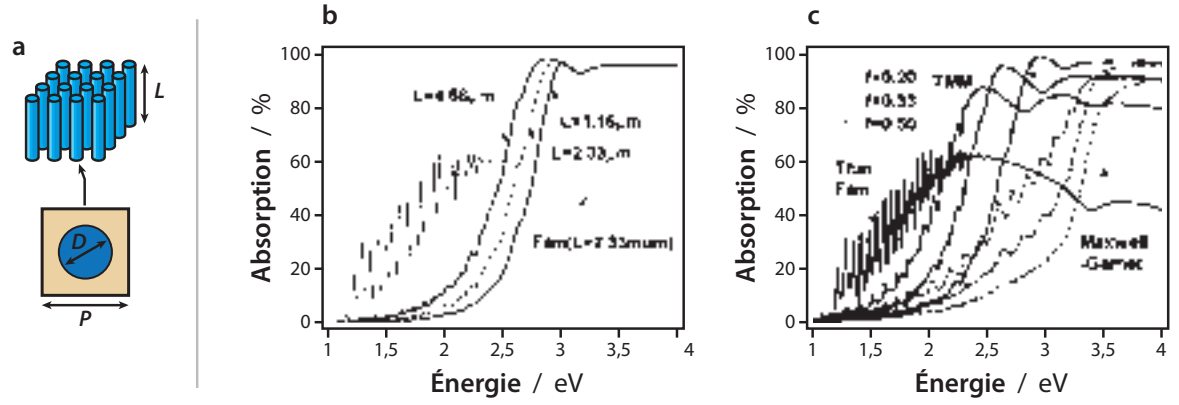
(Fig. 1.1 2)

Figure 1.1 2 Schéma de nanofils en hétérostructure (***a***) axiale, et (***b***) radiale.

Leur qualité structurale n'est pas le seul atout géométrique des nanofils. En effet, en raison de leur très faible diamètre (typiquement de l'ordre de la centaine de nanomètres), leur interaction avec la lumière ne peut pas être décrite en terme d'optique géométrique : c'est un matériau photonique.[22]

Il est en outre possible de fabriquer de vastes ensembles de nanofils avec des densités très élevées (de l'ordre de plusieurs unités à plusieurs dizaines par micromètres carrés). Ces ensembles peuvent être organisés ou aléatoirement disposés ; et ils présentent un grand avantage en comparaison des couches minces pour l'élaboration de dispositifs récepteurs de lumière. En effet, une couche mince, en raison de la différence de son indice optique avec le milieu environnant, réfléchit une partie importante de la lumière incidente, qui est alors perdue pour le dispositif. Dans le cas d'un ensemble de nanofils, la structure présente un indice effectif intermédiaire, et la quasi totalité de la lumière peut alors être piégée par la forêt de nanofils. Macroscopiquement, un ensemble de nanofils peut avoir un aspect très noir et mate.

L'interaction entre un ensemble de nanofils et une lumière incidente a été dernièrement étudiée (**Fig. 1.1 3**).[23] En fonction des objectifs du dispositif (longueur d'onde, coefficient d'absorption), on choisit la densité surfacique, le diamètre et la hauteur des nanofils pour optimiser l'absorption optique.[24, 25]



(Fig. 1.1 3)

Figure 1.1 3 (***a***) Ensemble de nanofils. (***b***) Absorption lumineuse pour des nanofils de Si, ou une couche mince équivalente (en fonction de l'énergie des photons incidents). (***c***) Absorption lumineuse des nanofils en fonction de la fraction de surface occupée, pour un pas donné. Reproduit d'après L. Hu *et al.*, *Nano Lett.* **2007**, 7, 3249–3252.

1.1.2 Mécanisme VLS de croissance des nanofils

(Fig. 1.1 4)

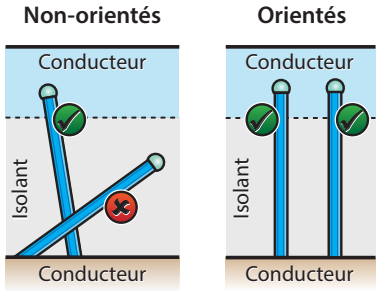


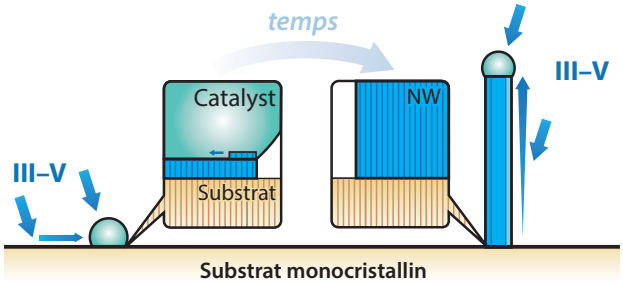
Figure 1.1 4 Connexions électriques d'assemblées : (***a***) de fils inhomogènes ou désorientés ; et (***b***) de fils homogènes et verticaux.

En fonction du substrat choisi, des nanofils peuvent pousser dans des directions aléatoires ou déterminées. Cette orientation est liée à celle du substrat si celui-ci est cristallin. Pour faciliter l'intégration des nanofils et notamment les connecter électriquement en parallèle (**Fig. 1.1 4**), il est capital que leur orientation soit prédéterminée. Sans celan seule une partie des nanofils peut être aisément connectée, dégradant fortement les propriétés espérées.

La qualité structurale, la pureté, et l'orientation des nanofils sont obtenues grâce à un mécanisme de croissance anisotrope assisté par une particule métallique liquide à la température de croissance (souvent un eutectique avec un des matériaux du nanofil) qui agit comme un catalyseur de la cristallisation. Les précurseurs, qui parviennent à sa surface sous la forme d'une vapeur, sont transformés à l'aide du catalyseur liquide, en cristal (solide). On se réfère donc à ce mécanisme de croissance par l'acronyme « VLS » (vapeur-liquide-solide). Ce mécanisme a été décrit pour la première fois par E. WAGNER dans les années 1960.[26]

Des études complètes du mécanisme VLS de croissance des nanofils peuvent être trouvées dans la littérature.[27–30] Nous en rappelons ici les principes élémentaires, permettant sa compréhension, ainsi que les points clés pour le travail de recherche présenté plus tard dans ce manuscrit (**Chapitres 2** et **3**). Nous prenons l'exemple de la croissance dite « autocatalysée » de nanofils de GaAs, pour laquelle le métal est aussi un des composants des nanofils : le Ga (NB : ce sont les nanofils que nous ferons croître ultérieurement).

Sur un substrat monocristallin de Si, on commence par y déposer quelques monocouches d'un métal bien choisi.[31] Il démouille sous forme de gouttelettes à la surface du Si, et en perce l'oxyde natif (nous y reviendrons plus tard, **§ 3.5.2**, p. 87).[32] De l'As et du Ga sont amenés à la surface sous la forme de vapeurs. Ces atomes diffusent à la surface et se dissolvent dans les gouttes de Ga. La concentration en As augmente donc au sein de ces dernières, jusqu'à sursaturation de la phase liquide. Un germe de GaAs précipite alors en épitaxie avec le substrat monocristallin. Plan atomique par plan atomique, le nanofil croît, à l'interface liquide–solide (**Fig. 1.1 5**). La croissance se poursuit tant que les flux de vapeur sont fournis vers la surface : la diffusion des espèces en phase vapeur ou des espèces adsorbées en surface peut influencer la forme du fil (droit, conique, en forme de crayon, etc.[32]). La goutte métallique est conservée tout au long de la croissance, d'où l'appellation de « *catalyseur* ».



(Fig. 1.1 5)

Figure 1.1 5 Mécanisme vapeur–liquide–solide de croissance des nanofils.

Ce mécanisme est possible pour de nombreuses méthodes de croissance : épitaxie par jets moléculaires (MBE), dépôt chimique en phase vapeur (CVD), ablation laser, etc. En particulier, utiliser un procédé de CVD permet d'obtenir des nanofils extrêmement longs (avec un diamètre constant de l'ordre de 100 nm, jusqu'à une longueur de l'ordre du millimètre !). Cette longueur extrême est due à la décomposition exclusive des précurseurs sur la bille de catalyseur : les composants du nanofil y diffusent donc aisément.

Le mécanisme VLS est possible avec de nombreux métaux : ils doivent cependant former une solution liquide avec l'un des composants des nanofils. La croissance des nanofils peut alors avoir lieu. Pour la croissance de nanofils de GaAs, les deux catalyseurs majoritairement utilisés sont l'or (qui est soupçonné de contamination des structures lors de leur fabrication[34]), et le Ga. Ce dernier a l'avantage d'être directement l'un des composants des nanofils : il n'y a donc pas de risque de contamination par un élément étranger.

Comme rappelé plus tôt, le germe à la base du nanofil s'oriente en épitaxie avec le réseau cristallin du substrat. La croissance des nanofils de semiconducteurs III–V a en général lieu selon un axe <111> (chaque plan nucléé par la goutte de catalyseur est un plan (111)), et ce quelle que soit l'orientation du substrat monocristallin.[35–38] Afin d'obtenir des nanofils orthogonaux au substrat, il est donc nécessaire de choisir un subtrat (111). Des équipes ont également montré que si le substrat est polaire, une seule polarité peut être efficacement utilisée (GaAs (111)B, InAs(111)B, SiC(000$\bar{1}$), etc.[39, 40]).

L'épitaxie avec le substrat n'est pas nécessairement vérifiée pour tous les types de nanofils pouvant être fabriqués. En particulier, des nanofils de semiconducteurs II–VI, comme ceux de ZnO obtenus par voie hydrothermale, ont une tendance à orienter naturellement leurs facettes (0002) face à un substrat amorphe (du verre notamment).[41] Des essais de croissance de GaAs sur verre ont montré que dans le cas de ce semiconducteur, les nanofils poussent sans orientation définie.[42]

Les avancées récentes dans l'intégration de nanofils dans des dispositifs fonctionnels (cellules solaires photovoltaïques,[13, 14, 43–48] photodétecteurs,[49–51] guides d'onde,[52] diodes électroluminescentes,[53, 54] lasers,[55–60] etc.) montrent qu'il est très préférable que les nanofils soient uniformes en longueur et

diamètre, ainsi qu'en orientation. D'une part, l'homogénéité des structures permet d'obtenir des propriétés homogènes pour tous les nanofils (ce qui est très important notamment pour les LED : une disparité de diamètre engendre une disparité de résistance des structures et dégrade fortement le rendement des dispositifs[61]). D'autre part, l'orientation identique de tous les fils permet de simplifier leurs processus de connexion électrique (sans cela : ombrage, connexion impossible de certains fils trop obliques, etc.), comme évoqué précédemment.

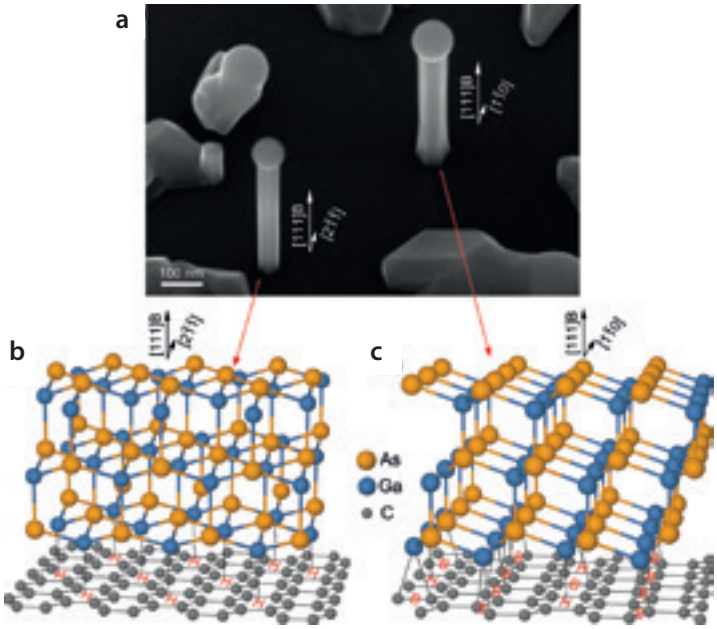
1.1.3 Épitaxie de nanofils sur des substrats non conventionnels

Un substrat monocristallin de nature et d'orientation bien choisies permet d'obtenir des ensembles de nanofils homogènes et convenablement orientés, notamment en positionnant les nanofils par une méthode de lithographie. En revanche, les monocristaux ne sont pas nécessairement les substrats les plus avantageux pour de nombreux dispositifs : ils peuvent être chers ; ils sont inutilement épais, en effet, seules quelques monocouches à leur surface sont utiles à la croissance des nanofils ; et ils sont nombreux à être opaques (Si, GaAs, etc.). Des recherches sont donc menées afin de pouvoir se passer de ces monocristaux épais pour l'intégration des nanofils dans les dispositifs. Ces recherches s'orientent vers deux types de substrats :

- les feuillets organisés : comme le graphène et le mica ;
- les films minces polycristallins, obtenus par des méthodes usuelles de dépôt avec ou sans traitement thermique.

FEUILLETS : GRAPHÈNE ET MICA Le graphène possède des propriétés pouvant faire de lui un substrat idéal : il est un très bon conducteur, aussi bien électrique[62] que thermique[63, 64] ; il est également transparent[65] et flexible.[66] La croissance épitaxiale de trois types de nanofils sur graphène a, à ce jour, été démontrée : celle de ZnO,[67, 68] celle de Si,[69, 70] et également celle de semiconducteurs III–V (et III–N). La croissance verticale de nanofils de semiconducteur III–V sur graphène est principalement étudiée par trois équipes : l'équipe du Pr. Takashi Fukui de l'Université de Hokkaido (Japon),[71, 72] celle du Pr. Xiuling Li à l'*University of Illinois at Urbana–Champaign* (USA).[73] et celle du Pr. Helge Weman de la NTNU (Norvège).[74, 75]

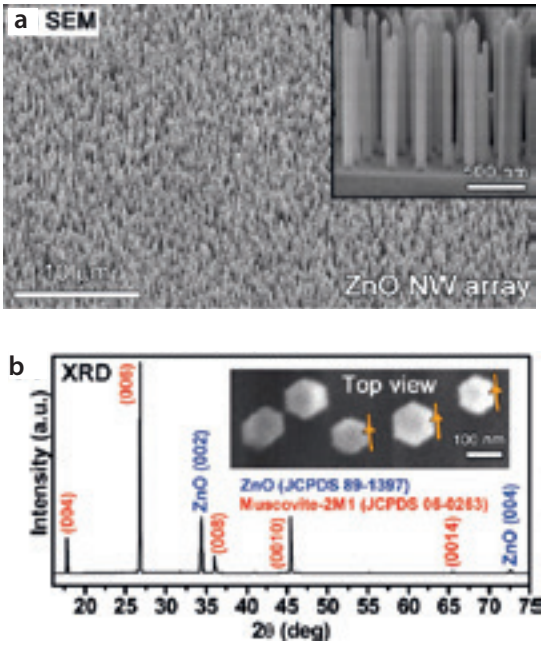
L'épitaxie des nanofils de semiconducteurs III–V a été démontrée par microscopie électronique en transmission (TEM). On la qualifie d'épitaxie de Van der Waals puisqu'aucune liaison atomique n'est créée entre le plan de graphène (dont la structure électronique reste parfaitement sp^2) et le premier plan atomique du nanofil. Deux orientations dans le plan sont possibles (**Fig. 1.1 6**). En outre, il a été démontré qu'il est possible de localiser les nanofils par l'utilisation d'un masque percé de SiO_2.[72]



(Fig. 1.1 6)

Figure 1.1 6 Illustration de la croissance de nanofils de GaAs à la surface d'un feuillet de graphène : (***a***) Image MEB. (***b***) et (***c***) relations d'épitaxie prises par le graphène et le GaAs. Reproduit d'après A. Mazid-Munshi *et al.*, *Nano Lett*. **2012**, 12, 4570.

Certains aluminosilicates présentent la particularité de former des feuillets moléculaires parfaitement plans. un cas modèle est celui des micas : un feuillet de muscovite a été utilisé comme substrat pour la croissance de nanofils de semiconducteurs II–VI.[76–80] C'est un très bon exemple de croissance de nanofils sur un substrat d'épaisseur infime (**Fig. 1.1 7**).



(Fig. 1.1 7)

Figure 1.1 7 Nanofils de ZnO sur feuillet de mica : (***a***) image MEB et (***b***) diffraction X. Reproduit d'après M. I. B. Utama *et al.*, *Nano Lett*. **2012**, 12, 2146–2152.

Ces substrats en feuillets moléculaires présentent l'avantage d'être quasiment très réguliers et dénués de rugosité. Ce sont donc des substrats modèles pour la croissance des nanofils. Ils sont toutefois difficiles à obtenir en grande taille, et des avancées technologiques doivent

notamment être faites pour permettre notamment au graphène d'être déposé à grande échelle. Face à ce verrou technologique, leur utilisation semble moins avantageuse qu'un film mince polycristallin obtenu par une méthode de dépôt directe :

COUCHES MINCES CRISTALLISÉES Les couches minces cristallisées présentent un grand avantage par rapport aux feuillets tels le graphène ou le mica : elles peuvent en général être fabriqués par une méthode simple de dépôt (avec ou sans étape supplémentaire de cristallisation).

L'équipe du Pr. Takashi FUKUI travaille également sur la croissance de nanofils de semi-conducteurs III–V sur couches polycristallines de Si.[81] Ces couches polycristallines sont obtenues par recuit d'une couche de a-Si, donnant lieu à une cristallisation isotrope : les cristallites sont orientées aléatoirement. Cette couche est ensuite recouverte d'un masque diéléectrique percé permettant la localisation des nanofils (**Fig. 1.1 8 (*a*)**). Malheureusement, puisque ces cristallites de Si ne sont pas forcément orientées selon un axe propice à la croissance des nanofils, les nanofils sont :

(Fig. 1.1 8)

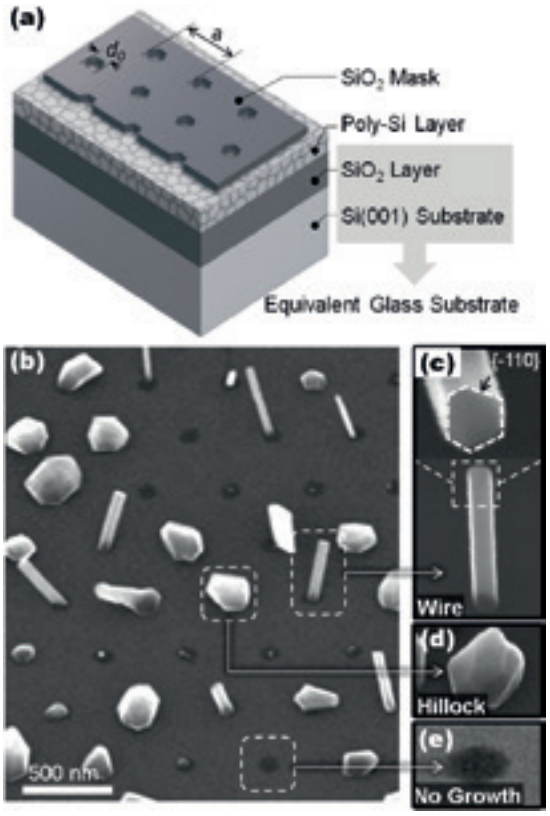
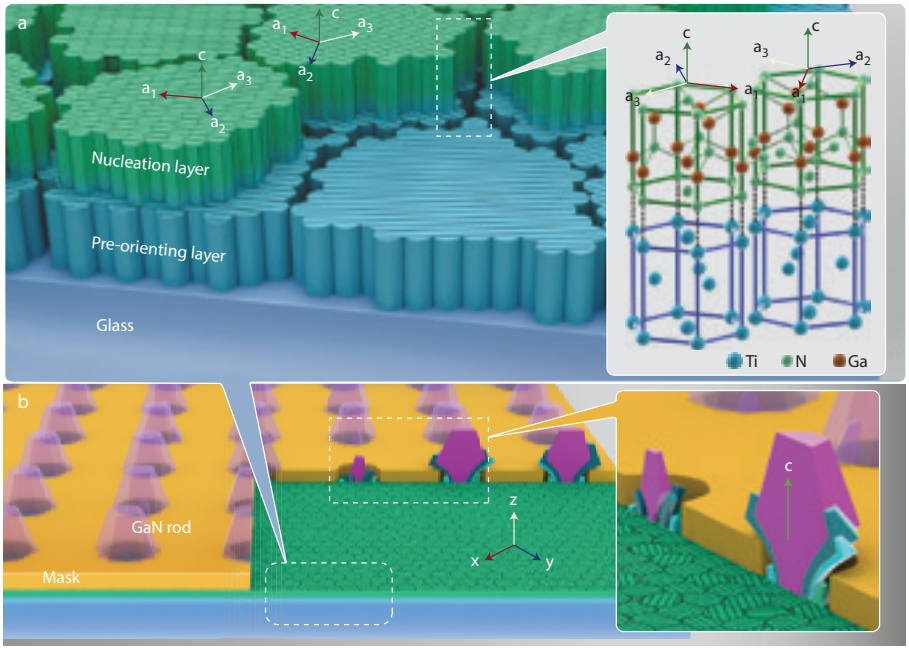


Figure 1.1 8 Nanofils localisés de GaAs dont la croissance a été effectuée sur une couche mince cristallisée de Si. Reproduit d'après K. Ikejiri *et al.*, *Nanotechnology* **2013**, 24, 115304.

- obliques pour la plupart ;
- très peu denses (de très nombreux trous ne donnent aucun nanofil) ;
- minoritaires par rapport aux cristallites de GaAs.

Ce résultat montre que l'orientation de la sous-couche de croissance est primordiale pour obtenir une orientation et une densité convenables de nanofils.

En 2011, une équipe de Samsung a réussi à faire croître avec une très grande homogénéité des nanostructures (pyramides) de GaN sur une couche-mince de Ti afin de réaliser des LED.[82] Cette couche mince de Ti, déposée par pulvérisation cathodique, dispose d'une orientation dite à « texture de fibre » :



(Fig. 1.1 9)

Figure 1.1 9 Illustration de la croissance de pyramides de GaN sur une couche polycristalline de Ti, jouant le rôle de substrat local d'épitaxie et d'électrode. Reproduit d'après J. H. Choi *et al.*, *Nature Photon.* **2011**, 5, 763–769.

un axe cristallographique commun à toutes les cristallites pointe dans une seule et même direction (ici la normale au substrat). Les cristaux de GaN ont par la suite cru par épitaxie sur cette couche mince, à travers des ouvertures dans un masque diélectrique. La couche de Ti sert donc à la fois de couche d'épitaxie et d'électrode. Le masque diélectrique permet de positionner les nanostructures, et d'isoler leurs deux extrémités pour faciliter la prise de contacts électriques (en-dessous par le Ti, et au-dessus par un oxyde transparent conducteur).

Bien qu'une couche mince polycristalline isotrope soit très simple à fabriquer, elle est insuffisante pour répondre à ces objectifs, puisque les nanofils adoptent l'orientation des grains sous-jacents, et ne partagent donc pas un axe déterminé.

Notre objectif est de parvenir à fabriquer une couche mince cumulant les propriétés des feuillets moléculaires et des cristaux, à savoir :

- la cohérence de la maille cristalline sur de très longues distances (bien supérieures au diamètre typique d'un nanofil) pour éviter de propager des joints de grains dans les nanofils, comme dans le cas du graphène ;
- et la texture de fibre (comme dans le cas de plusieurs feuillets de graphène adjacents, ou de la couche de Ti orientée), afin d'obtenir des nanofils parallèles les uns aux autres.

Le Si est un candidat modèle pour la fabrication de substrats mince pour la croissance épitaxiale de nanofils : c'est un matériau déjà largement utilisé, pour lequel les recettes de fabrication des nanofils sont éprouvées.

Nous verrons dans le **Chapitre 1.2** qu'il est possible de fabriquer des couches de Si ayant l'orientation adéquate pour la croissance verticale ultérieure des nanofils, mais qu'il est nécessaire d'utiliser des mécanismes plus complexes que ceux d'une cristallisation isotrope par recuit.

1.2
Cristallisation du silicium amorphe induite par un métal

INTRODUCTION En raison des nombreuses applications des couches minces de Si cristallin, la production scientifique concernant leur fabrication est étendue. Contrairement aux monocristaux massifs, une couche mince polycristalline peut être fabriquée dans de très grandes dimensions à un très bas coût, si on se limite à la stricte quantité de matériau nécessaire et à une basse température de procédé. Les principales applications d'une couche mince de Si cristallin sont les cellules solaires photovoltaïques et l'électronique couche-mince (dont les transistors en couche mince, et les dispositifs en découlant : affichage, électronique intégrée, etc.).

Dans le cadre de notre projet, nous souhaitons pouvoir fabriquer des couches minces cristallines de Si relativement fines (moins de 50 nm), et dont les grains sont de grande extension latérale (plus de 1 µm de diamètre), afin d'être en mesure de faire croître plusieurs nanofils par grain. Mais au-delà de la morphologie de ses grains, il est primordial que la couche de Si possède une texture de fibre [111], autrement dit, que tous les cristaux la constituant présentent un axe <111> orthogonal au substrat.

Les principales méthodes de fabrication de couches minces cristallines de Si peuvent être classées en deux catégories :

- celles permettant la cristallisation directe du Si pendant le dépôt ;
- et celles dont le dépôt donne du Si amorphe (a-Si), nécessitant une étape ultérieure de traitement thermique pour obtenir l'état cristallin.

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à haute température est une méthode permettant la croissance directe de couches de Si cristallisées sur un substrat arbitraire. Dans ce procédé, le substrat (SiO_2 pur, graphite, céramiques, etc.) est porté à haute température (de 800 à 1 200 °C). Le Si est apporté sous la forme d'un précurseur gazeux (tel qu'un silane : SiH_4, ou d'un chlorure de silane : SiH_2Cl_2, $SiHCl_3$, ou $SiCl_4$) par un gaz porteur (H_2). Le précurseur est décomposé à la surface du substrat et des cristaux en croissance.[83] La taille de ces cristaux est alors fixée par la phase de nucléation, ainsi que par la compétition entre les grains durant leur croissance.

L'extension latérale des grains généralement atteinte peut aller de 0,5 µm à 10 µm.[84, 85] Cette taille latérale est en fait généralement très proche de leur épaisseur. Pour obtenir des grains de grande extension latérale, il est donc nécessaire de fabriquer des couches épaisses. Cette méthode ne permet donc pas la croissance directe de couches formée de grains à fort rapport d'aspect.

Il a par ailleurs été noté que les couches obtenues par CVD sont très souvent dotées d'une texture de fibre [110].[86, 87] Cette texture est d'autant plus forte que la couche est épaisse. La nucléation des cristaux de Si sur SiO_2 se fait de manière isotrope, et la texture de fibre [110] est gagnée au cours de la croissance des grains. Les grains [110] croissent plus rapidement que les autres et ombrent progressivement ces derniers.[88]

Les autres méthodes permettant d'obtenir des couches de Si polycristallin sont fondées sur le dépôt d'une couche de a-Si, et de sa cristallisation grâce à différents traitements thermiques.

Le plus simple de ces traitements thermique est un recuit long de la couche de a-Si. On se réfère à cette méthode sous les termes de cristallisation en phase solide (« *Solid Phase Crystallization* » : SPC) depuis la fin des années 1970.[89]

Le a-Si de départ peut être déposé de nombreuses manières : CVD,[90, 91] pulvérisation,[92] ou encore évaporation.[93] Il est ensuite recuit pendant plusieurs dizaines d'heures à une température comprise entre 550 et 700 °C : une température élevée donnant une cristallisation rapide, mais aussi de plus petits grains. Cette méthode de cristallisation est généralement utilisée pour des couches dont l'épaisseur est de l'ordre du micromètre. Les grains obtenus ont un rapport d'aspect proche de l'unité, et sont dotés d'une texture de fibre [111].[94] La durée du procédé est son réel inconvénient : un compromis est nécessaire entre la température et la durée du procédé.

La recherche dans l'élaboration de cellules photovoltaïque en Si polycristallin a progressé vers la fabrication de couches germes (« *seed layers* » en anglais). Ces fines couches de Si ne sont pas d'une qualité optique ou électronique parfaite, mais elles sont constituées de grains à très grande extension latérale. L'intérêt de leur fabrication pour les cellules solaires est de pouvoir y épitaxier du Si de grande pureté (épaississement des grains).[95] Parmi les méthodes permettant la fabrication de couches germes, nous pouvons tout d'abord citer les méthodes se basant sur une cristallisation du a-Si (ou micro-cristallin, c'est-à-dire mélangeant des phases amorphes et cristallines) par une fusion–recristallisation. Le recuit est généralement opéré par un four à lampes dont le rayonnement est focalisé selon une ligne à la surface du substrat,[96] ou encore par un laser.[97] Ces deux méthodes donnent des couches pouvant avoir une texture de fibre [100] ou [111][98] en fonction de l'orientation initiale des domaines microcristal-

lins, de l'épaisseur du film de a-Si, et du nombre de passages. Ces deux méthodes de recuit produisent des grains de très grande extension latérale (de quelques micromètres à quelques millimètres) pour des couches pouvant être très fines (25 nm par exemple). Elles sont également bien plus rapides que la SPC ; en revanche, elles nécessitent un matériel onéreux pour procéder à la cristallisation.

Dans les années 1970, il a été découvert que la présence d'un métal au contact du a-Si accélère très fortement la cinétique de la SPC.[99] De nombreux métaux ont par la suite été testés avec succès.[100] Le contact avec le métal permet d'abaisser la température minimale de cristallisation du a-Si. Phénoménologiquement, on peut classer la température minimale de cristallisation T_{crist} associée à chaque métal dans le même ordre que la température de l'eutectique T_{eu} qu'il forme avec le Si (**Tab. 1.2 1** et **Fig. 1.2 1**).

Seulement sept métaux permettent d'abaisser le point de cristallisation du a-Si en-dessous des 600 °C (notons que dans les conditions utilisées par W. Knaepen et ses collègues, le a-Si cristallise, sans métal, à 800 °C, et que toutes les températures de cristallisation avec métal sont inférieures à l'eutectique métal–Si : la cristallisation se produit toujours en phase solide). En outre, seuls trois d'entre eux ne

Métal	T_{eu} (°C)	T_{crist} (°C)	Métal (suite)	T_{eu} (°C)	T_{crist} (°C)
Au[101]	360	130	Ti[100]	1330	730
Al[102]	577	150	Nb[100]	1410	730
Ag[103]	830	350	Cr[100]	1410	730
Sb[104]	630	430	Re[100]	1210	735
Cu[105]	800	430	Ta[100]	1410	735
Pd[106]	820	540	V[100]	1160	740
Ni[107]	960	580	Mo[100]	1350	740
Pt[100]	970	630	Hf[100]	1324	745
Mn[100]	1150	705	Ru[100]	1410	750
Co[100]	1410	720	Zr[100]	1360	770
Fe[100]	1200	725	W[100]	1380	770

(Tab. 1.2 1)

Table 1.2 1 Température de l'eutectique métal–Si[108] (T_{eu}) et température minimale de cristallisation (T_{crist}) du Si en contact avec ces 22 métaux.

(forment pas d'alliages avec le Si lors du recuit (la formation de siliciures instables, notamment dans le cas du Ni, a été proposé comme mécanisme pour la cristallisation[100, 109]) : Au, Al, et Ag.

L'Al est le plus abondant parmi ces trois métaux et c'est celui qui a été de loin le plus étudié dans la littérature. La cristallisation du a-Si induite par l'Al (souvent notée AIC pour « *Aluminum-induced crystallization* ») est possible dès 150 °C et produit des grains orientés [111] ou [100] de plusieurs micromètres d'extension latérale, pour des couches de très fines épaisseurs (moins de 100 nm d'épaisseur). Ne nécessitant que des outils usuels de dépôts, et un recuit à relativement basse température, c'est cette méthode que nous avons utilisée pour fabriquer des substrats couches-minces pour la croissance épitaxiale de nanofils de semiconducteurs III–V.

(Fig. 1.2 1)

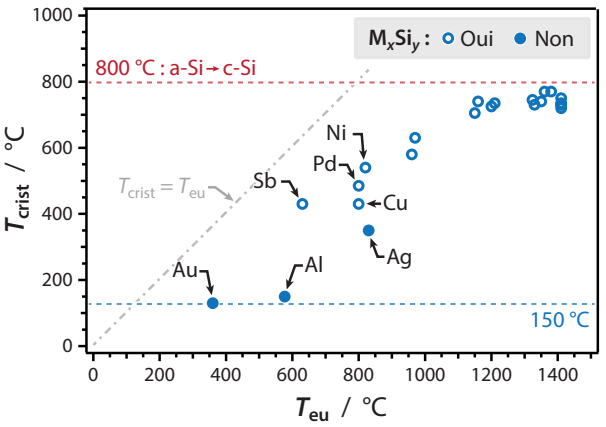


Figure 1.2 1 Températures d'eutectique et de cristallisation. Ces températures de cristallisation ont été mesurées pour une vitesse de chauffage de 3 °C s^{-1}. Dans ces conditions, le a-Si cristallise à environ 800 °C (ligne rouge du diagramme).

Dans la suite de ce chapitre, nous expliquerons :

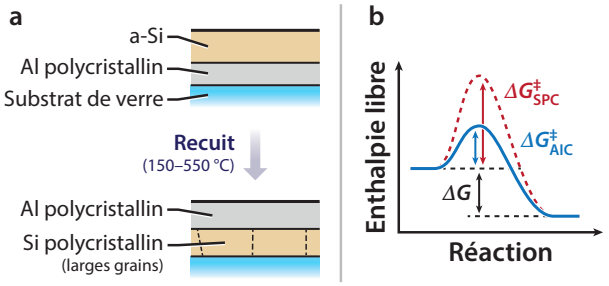
- son mécanisme, qui fait intervenir l'inversion physique de la couche d'Al et de la couche de a-Si, au cours de la cristallisation de cette dernière à température très basse (phase solide) comparée à la SPC du a-Si (rôle catalytique) (**§ 1.2.1**) ;
- l'obtention de couches orientées [100] ou [111] selon ses conditions de réalisation (**§ 1.2.2**) ;
- le très fort rapport d'aspect des grains (extension latérale sur épaisseur) de plusieurs centaines (**§ 1.2.3**).

Grâce à la compréhension du mécanisme donnant lieu à cette cristallisation à basse température du Si, nous pourrons concevoir des couches compatibles avec la croissance épitaxiale de nanofils semiconducteurs verticaux.

1.2.1 Cristallisation du a-Si induite par l'aluminium : mécanisme

PHÉNOMÉNOLOGIE Une couche de a-Si est déposée au contact d'une couche d'Al (nous verrons que le mécanisme opère quelle que soit le sens d'empilement[110]). Après recuit à une température modérée, par exemple à 300 °C pendant 1 h, le a-Si a non seulement cristallisé, mais il a aussi échangé sa place avec la couche d'Al (**Fig. 1.2 2 (*a*)**). La couche de Si, désormais cristalline, est formée de grains pouvant atteindre plusieurs dizaines de micromètres d'extension latérale pour quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, et dotés, dans certains cas, d'une orientation cristalline dominante.

THERMODYNAMIQUE Le a-Si n'est pas la forme la plus stable du Si : la transformation du a-Si en Si cristallin permet la réduction de l'enthalpie libre du système. La cristallisation du a-Si induite par l'Al ne déroge pas à cette règle : la force motrice de cette voie de cristallisation est donc la même que pour la SPC, autrement dit un gain d'enthalpie libre ΔG. Cependant, le a-Si est aussi métastable : sa transformation en cristal nécessite le passage d'une barrière de potentiel (ou énergie d'activation) $\Delta G^{\ddagger}$, qui influe donc sur la probabilité $p\,(T)$ de la transformation :



(Fig. 1.2 2)

Figure 1.2 2 (***a***) Empilements de départ et résultat après quelques heures à une température comprise entre 150 et 550 °C. (***b***) Evolution schématique de l'enthalpie libre du système lors de la cristallisation du a-Si en fonction du procédé (SPC et AIC).

$$p(T) \propto \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{k_B T}\right) \qquad \text{(Éq. 1.2 1)}$$

L'énergie d'activation de la transition de phase est issue des étapes élémentaires traversées. Ainsi, pour une même probabilité de transformation, la SPC demande une température plus importante que l'AIC pour cristalliser le a-Si : les énergies d'activation vérifient donc $\Delta G^{\ddagger}_{SPC} > \Delta G^{\ddagger}_{AIC}$ (**Fig. 1.2 2 (*b*)**).

Dans les deux cas, nous pouvons présumer que cette barrière de potentiel est due à l'étape de formation des germes thermodynamiquement stables. En effet, lors de la nucléation d'un germe, l'enthalpie libre est réduite grâce au changement de phase, mais est également augmentée par la création de l'interface du germe d'énergie de surface γ. On peut écrire,[111] dans le cas d'un germe supposé sphérique, que l'enthalpie libre de sa formation en fonction de son rayon r est (à noter que l'enthalpie libre volumique de changement de phase ΔG_V est négative) :

$$\Delta G(r) = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V \qquad \text{(Éq. 1.2 2)}$$

Le maximum de l'énergie libre est atteint quand r est le rayon critique r_{crit} :

$$r_{crit} = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V} \qquad \text{(Éq. 1.2 3)}$$

Il est alors possible de calculer l'énergie d'activation (autrement dit l'énergie maximale atteinte au cours de la formation d'un germe stable) :

$$\Delta G^{\ddagger} = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_V{}^2} \qquad \text{(Éq. 1.2 4)}$$

Que le procédé de cristallisation soit la SPC ou l'AIC, le gain volumique d'enthalpie libre ΔG_V est le même : cette grandeur est propre au Si. En revanche, l'énergie de surface du germe va être complètement différente dans le cas d'une nucléation homogène du a-Si (SPC), ou au contact de la couche d'Al (AIC). Dans la littérature, les énergies d'activation respectives de ces deux processus sont de l'ordre de 3 à 4 eV pour la SPC,[112] et environ 1,2 eV pour l'AIC.[113]

Les explications précédentes montrent que, compte tenu de leur différences, il est normal que les deux mécanismes de la SPC et l'AIC fonctionnent à des températures différentes malgré des états finaux du Si semblables. En revanche, ces considérations énergétiques ne permettent évidemment pas d'expliquer le mécanisme d'inversion des couches d'Al et de a-Si observées lors de l'AIC.

(Fig. 1.2 3)

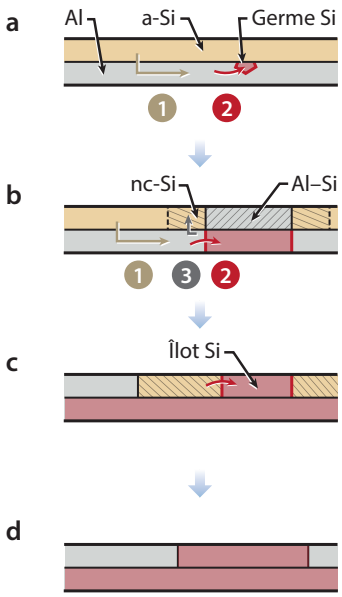


Figure 1.2 3 Schéma du mécanisme de l'AIC. Flèches : **(1)** Dissolution–diffusion, **(2)** croissance du cristal par captation des atomes libres de Si environnants, et **(3)** rejet des grains d'Al.

Le modèle considéré comme le plus à même d'expliquer tous les phénomènes en jeu pendant l'AIC, a été proposé par O. NAST durant sa thèse de doctorat à la *Philipps-Universität de Marbourg* (Marburg, Allemagne) et à la *University of New South Wales* (UNSW, Sydney, Australie), en 2000[114]; il a ensuite été amendé par P. I. WIDENBORG (UNSW) en 2002.[115] Ce second modèle est schématisé dans la **Fig. 1.2 3**. Dans la suite de cette section, nous détaillerons les raisonnements physiques sur lesquels se fondent chacune de ses étapes élémentaires.

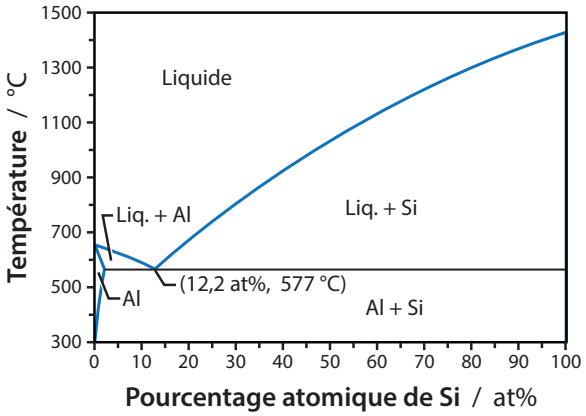
DISSOCIATION DU a-Si L'inversion des couches au cours de la cristallisation est liée à la diffusion de Si dans la couche d'Al. La première étape du procédé AIC consiste donc à dissocier des liaisons Si–Si (**Fig. 1.2 3 (*a*)**, flèche **(1)**), pour permettre la diffusion des atomes de Si dans l'Al (voir point suivant). La dissociation du a-Si est expliquée de deux manières dans la littérature :

- K. N. TU[116] propose un modèle dans lequel des atomes d'Al diffusent dans le a-Si, et y occupent des sites interstitiels. La présence de ces atomes métalliques modifie profondément les liaisons Si–Si environnantes, dont les électrons ne sont alors plus localisées . Le métal affaiblit donc les liaisons covalentes Si–Si : les atomes peuvent se dissocier, et diffuser librement.
- A. HIRAKI[117] propose un modèle fondé sur l'écrantage des liaisons Si–Si au voisinage du métal. Des calculs, effectués par J. C. INSKON,[118] montrent que des électrons de valence du Si se

trouvent délocalisés lorsqu'un métal est à son contact : ils ne forment donc plus des liaisons covalentes localisées. Ce modèle a été confirmé expérimentalement par l'étude des propriétés électroniques d'un monocristal massif de Si sur lequel a été déposé quelques monocouches d'Au. Les liaisons covalentes Si–Si sont affaiblies sur une épaisseur de l'ordre de trois monocouches équivalentes de a-Si.[117,119] Certains auteurs évoquent même la formation de siliciures métastables, y compris avec les métaux qui n'en forment normalement pas.[120]

DIFFUSION DANS LA COUCHE D'Al La dissociation des liaisons Si–Si apporte des atomes de Si dans la couche d'Al : leur concentration dans cette couche augmente donc au cours de la première phase du recuit. Ces atomes peuvent diffuser dans la couche d'Al. *Mais où ?*

Le diagramme de phase du mélange binaire Al–Si est reproduit dans la **Fig. 1.2 4**.[121] La cristallisation par le procédé AIC a lieu entre 150 et 550 °C : autrement dit sous la température de l'eutectique Al–Si. Les matériaux restent donc en phase solide à tout instant du mécanisme. Aux températures qui sont utilisées, la solubilité du Si dans le volume des grains d'Al est inférieure à 1 at% au maximum.



(Fig. 1.2 4)

Figure 1.2 4 Diagramme de phase du binaire Al-Si.

Z. M. Wang (*Max Planck Institute for Metals Research*, Stuttgart, Allemagne),[122] en accord avec de précédents travaux,[123,124] a réalisé des calculs d'enthalpie libre lors de l'adsorption d'atomes de Si dans les joints des grains de la couche d'Al (rappelons que l'Al est toujours un polycristal après dépôt par une méthode commune). Il a alors montré que le Si mouille favorablement les surfaces des joints de grains de l'Al : deux grains d'Al sont alors en fait « séparés » par une couche d'atomes de Si. La présence d'atomes de Si aux joints de grains a également été vérifiée par observations au TEM.[125] D'un point de vue cinétique, la diffusion du Si aux joints de grains et dislocations de l'Al est connue pour être bien plus rapide que dans le volume des grains de cette même couche, comme montré par G. J. van Gurp en 1973.[126]

NUCLÉATION (Fig. 1.2 3 (*a*)) La nucléation homogène du Si dans la phase de a-Si est impossible à une température aussi basse que celle utilisée dans l'AIC (150–550 °C) : le système ne possède pas une énergie suffisante pour réarranger les tétraèdres de Si. Compte tenu des raisonnements précédents, la nucléation ne peut avoir lieu qu'au sein des joints de grains qui doivent être sursaturés en atomes de Si. Cette sursaturation est favorable en raison du mouillage.

Z. M. WANG a par ailleurs montré par des calculs thermodynamiques, qu'il suffit de deux monocouches atomiques de Si aux joints de grains de l'Al pour favoriser la nucléation de cristaux.[122] Des expériences effectuées par la même équipe de recherche ont démontré que la nucléation des cristaux de Si a exclusivement lieu aux joints de grains de l'Al.[127]

Nous verrons également dans la section suivante que l'interface Al/a-Si peut également offrir une stabilisation accrue des germes, notamment via une orientation préférentielle des facettes de ces derniers.

CROISSANCE ET INVERSION Quand un germe de Si cristallin nuclée dans un joint de grain de l'Al, l'interface Al–Al est remplacée par deux interfaces Al–Si. Pour continuer à cristalliser, il est nécessaire que des atomes libres de Si puissent diffuser jusqu'aux surfaces du germe, autrement dit aux interfaces Al–Si. Dans la même publication que citée précédemment, Z. M. WANG a montré par un calcul thermodynamique que le mouillage par des atomes libres de Si de cette interface est aussi thermodynamiquement favorable (gain d'énergie de surface de l'ordre de 0,3 J m^{-2} à 150 °C).[122]

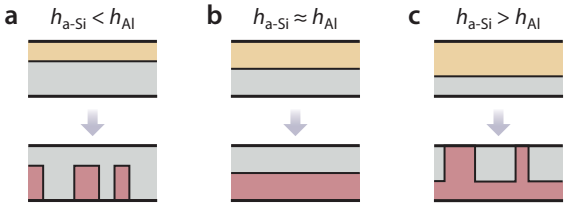
Pour la plupart des auteurs, l'inversion des couches de Si et d'Al est le résultat de contraintes mécaniques (**Fig. 1.2 3 (*b*)**). En effet, en consommant des atomes de Si dissociés à l'interface Al/a-Si, le cristal de Si en croissance exerce une contrainte compressive sur les grains d'Al voisins ; tandis que les atomes manquants de la couche de a-Si provoquent la tension de cette couche.[115, 128, 129] La compression de la couche d'Al reste toutefois assez faible d'après les mesures effectuées par diffraction de rayons X.[122] Sous ces contraintes mécaniques, les grains d'Al sont déplacés hors de leur plan initial, et prennent place au-dessus du nouveau grain de Si.

Le mécanisme d'inversion des couches est nommé ALILE dans la littérature, pour « *Aluminum-Induced Layer Exchange* ». On peut supposer qu'une précontrainte des couches (notamment due au dépôt) pourrait donc modifier la cinétique de la cristallisation.

Il a été également montré[115] que des atomes d'Al des grains déplacés ont une mobilité dans la couche de a-Si environnante, et provoquent la transformation du a-Si en un mélange de phase amorphe et de nano cristaux (qui sont ensuite dissouts pour alimenter la croissance des grains principaux).

CROISSANCE D'ÎLOTS Le a-Si de la couche supérieure est consommé pour alimenter la croissance des grains cristallins. La croissance des grains est donc dépendante de la quantité initiale de a-Si. Cette croissance peut s'arrêter avant de recouvrir totalement le substrat si la quantité de a-Si est insuffisante (**Fig. 1.2 5 (*a*)**), ou bien produire une couche continue (**Fig. 1.2 5 (*b*)**), ou enfin donner lieu à la formation d'îlots (**Fig. 1.2 5 (*c*)**).

Ce phénomène a été expliqué par P. I. WIDENBORG[115] (**Fig. 1.2 3 (*c*)** et **(*d*)**) : les grains d'Al déplacés au-dessus du Si cristallin sont au contact du a-Si : ils peuvent donc faciliter sa cristallisation. Étant donnée la géométrie du problème, la cristallisation a lieu latéralement, formant des îlots de Si.



(Fig. 1.2 5)

Figure 1.2 5 Couverture de la surface et formation d'îlots.

La rugosité et le taux de couverture de la couche de Si sont donc fortement dépendants du rapport d'épaisseur des couches initiales d'Al et de a-Si. C. JAEGER a également montré que l'énergie d'activation de la cristallisation du a-Si par AIC est de l'ordre de 1 eV, tandis que celle des îlots est de 2,4 eV : les îlots sont donc défavorisés à basse température.[130]

L'Al est très peu incorporé au cristal de Si (quelques at% au maximum) : il reste sous sa forme polycristalline. Nous pouvons donc considérer dans une certaine mesure que la couche d'Al agit comme catalyseur de la cristallisation du a-Si. En effet, on conserve intégralement l'Al polycristallin en fin de réaction, et la barrière de potentiel à franchir est moindre.

L'AIC permet en outre d'obtenir des grains dotés d'une orientation dominante, et d'une grande extension latérale. Ces deux points sont discutés dans les sections qui suivent.

1.2.2 Orientation préférentielle des grains

Comme nous l'avons vu, la force motrice de la cristallisation du a-Si selon le mécanisme ALILE est la réduction d'enthalpie libre, lié à la transformation du a-Si en Si cristallin. La barrière d'énergie à franchir freine le processus, et il est nécessaire que les germes atteignent une taille critique avant que leur croissance devienne favorable (le germe doit restituer plus d'énergie par son volume qu'il n'en crée par sa surface).

Le germe adopte donc une forme limitant au maximum son énergie de surface (ou d'interface). Autrement dit, certaines facettes vont préférentiellement être obtenues. De ce point de vue, le Si est connu pour former des facettes {111}, comme démontré par D. J. EAGLESHAM et ses collègues,[131] qui ont mesuré les énergies de surface des différentes facettes d'un cristal de Si lors du recuit de porosités obtenues par bombardement ionique. La forme d'équilibre d'un cristal de Si dans le vide est un octaèdre,

dont toutes les faces sont des plans {111}, dont les arrêtes sont des directions <110>. En revanche, dans un milieu hétérogène complexe, les interfaces vont présenter des énergies distinctes.

Expérimentalement, des auteurs ont remarqué qu'en ajoutant une couche d'oxyde à l'interface entre les couches d'Al et de a-Si, il est possible d'obtenir des textures de fibre. Cette couche est très généralement obtenue par oxydation à l'air et à température ambiante, de la couche d'Al (exposée à l'atmosphère pendant des durées s'étalant de quelques minutes à une semaine).

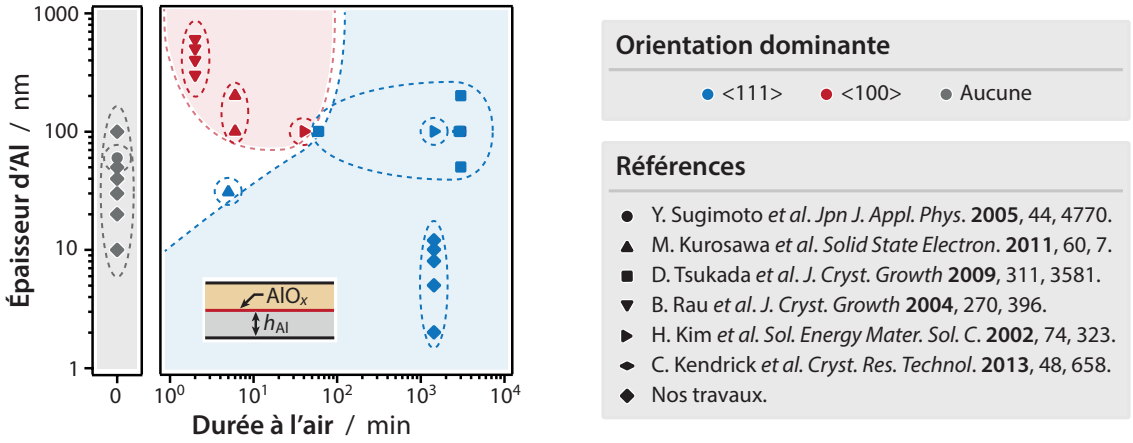
Nous avons vu que les joints de grains sont des sites privilégiés de nucléation ; les interfaces avec le substrat de SiO_2, et la couche interfaciale d'AlO_x le sont aussi[115, 122, 132, 133] Dans cet environnement, le germe de Si n'est pas nécessairement octaédrique. Il peut par exemple être tronqué à l'interface de l'AlO_x/Al, s'il lui est énergétiquement plus favorable de développer une surface plus importante au contact de l'oxyde que du métal. Dans ce cas, il convient donc de comparer les énergies de surface σ (AlO_x/Si) – σ (AlO_x/Al) d'une part (terme qui peut être positif ou négatif), et σ (Al/Si) d'autre part. Les calculs réalisés par une équipe du *Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialen und Energie*,[134, 135] valident la nucléation aux interfaces oxydées, et prédisent principalement une orientation [100]. Les énergies d'interface utilisées n'étant pas connue avec une grande précision, l'orientation [111] est également suggérée.

Les deux paramètres qui semblent actuellement capitaux dans l'obtention d'une couche orientée sont l'épaisseur de la couche d'Al, et la qualité de l'oxyde présent à l'interface Al/a-Si. Trois cas se présentent très majoritairement pour les échantillons présentés dans la littérature (**Fig. 1.2 6**, complétée à partir des travaux de M. Kurosawa[136]) :

- sans oxydation, et quelle que soit l'épaisseur de la couche d'Al, aucune orientation prédominante n'est observée (l'orientation est en général mesurée par diffraction des rayons X ou par EBSD) ;
- si l'oxydation est insuffisante et les couches trop épaisses, c'est l'orientation [100] qui domine ;
- si l'oxydation est suffisante, ou si les couches sont assez fines, c'est l'orientation [111] qui est obtenue.

Le schéma de la **Fig. 1.2 7** illustre les différents cas de la **Fig. 1.2 6**, tels qu'ils ont été formulés par M. Kurosawa en 2011, et que nous expliquons dans ce qui suit.

INTERFACE Al/a-Si SANS OXYDE (**Fig. 1.2 7 (*a*)**) Dans ce cas, aucun auteur n'obtient d'orientation préférentielle des germes de Si. Ce résultat est indépendant de l'épaisseur de l'empilement. La raison la



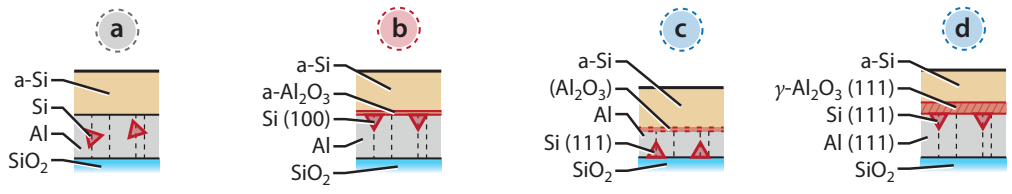
(Fig. 1.2 6)

Figure 1.2 6 État de l'art actuel concernant la relation entre épaisseur de la couche d'Al, durée d'exposition à l'air de cette couche, et orientation obtenue pour la couche de Si cristallisée. Complété à partir des travaux de M. Kurosawa.[136]

plus probable est qu'aucun site de nucléation à l'interface n'est favorable.[136] Les germes de Si nucléent donc au sein de joints de grains de la couche d'Al.

INTERFACE Al/a-Si FAIBLEMENT OXYDÉE (**Fig. 1.2 7 (*b*)**) Quand une couche d'oxyde de faible épaisseur (voire incomplète) est présente à l'interface Al/a-Si, les grains de Si sont dotés d'une orientation dominante [100]. Nous pouvons rapprocher ce cas des calculs menés par l'équipe du *Helmholtz-Zentrum Berlin* : l'orientation [100] est prévue, par minimisation des énergies d'interface. Nous pouvons donc conclure que la présence d'une couche d'oxyde rend bien plus aisée la nucléation des germes : l'interface oxydée doit réduire la barrière de nucléation par rapport aux simples joints de grains d'Al, et c'est donc un site favorable à la formation des germes.

FAIBLE ÉPAISSEUR D'Al (**Fig. 1.2 7 (*c*)**) (NB : Ce cas a été uniquement étudié dans le cas d'une couche d'Al dotée initialement d'une texture de fibre [111]) Quand l'Al est laissé plus longtemps à l'air, une couche d'oxyde d'épaisseur supérieure se forme.[137] De plus, lors du recuit donnant lieu à la cristallisation du a-Si, cette couche d'oxyde peut passer d'une phase amorphe à une phase γ-Al_2O_3, en épitaxie avec les grains d'Al sous-jacents.[137, 138] Dans ces conditions, les grains de Si nucléent avec une orientation [111], pour des mêmes gammes d'épaisseur que dans le cas précédent. Les auteurs envisagent donc un lien d'épitaxie entre la couche d'oxyde cristallisée, et les germes de Si (désaccord de maille de 2,4% entre Si (111) et γ-Al_2O_3 (111)).



(Fig. 1.2 7)

Figure 1.2 7 Synthèse des mécanismes proposés par M. Kurosawa.[136]

INTERFACE Al/a-Si FORTEMENT OXYDÉE (**Fig. 1.2 7 (*d*)**) Une différence importante avec les deux cas précédents est observé lorsque la couche d'Al est très fine. Lorsque la couche d'Al mesure moins de 50 nm d'épaisseur, une orientation [111] est obtenue, indépendamment de la qualité de la couche d'oxyde. La transition observée entre orientation [100] et [111] est absente aux faibles épaisseurs d'Al. Cette constatation expérimentale semble indiquer que la nucléation des germes n'est plus liée à la qualité de l'interface Al/AlO_x/a-Si. Kurosawa[136] invoque une nucléation favorable à l'interface Al/SiO_2, autrement dit à l'interface Al/substrat.

Des réserves peuvent toutefois être émises :

- il est certain que l'interface Al/substrat est plus complexe qu'il n'y paraît. L'Al étant plus réducteur que le Si, une réaction d'oxydo-réduction transforme donc l'interface en Al/Al_2O_3. Cette interface peut être favorable soit à une orientation [100] du Si, soit à une orientation [111], comme vu précédemment ;
- il est possible que des paramètres autre que les épaisseurs et la durée d'oxydation soient cachés : par exemple, en modifiant l'épaisseur de la couche d'Al, les contraintes internes à cette couche vont changer (une couche peut passer de tension à compression, voire simplement passer de faible à forte compression). Les contraintes sont bien connues pour modifier les propriétés des phases cristallines.

L'orientation du Si peut être excellente. Mais comme nous venons de le voir, elle n'est pas encore parfaitement comprise, et surtout, elle n'est pas parfaitement reproductible. Des auteurs proposent de remplacer l'étape d'oxydation à l'air par une oxydation chimique en voie humide, afin de doter la surface de l'Al d'une couche d'oxyde aisément reproductible.[140] Malheureusement, leurs échantillons ont exactement le même comportement que des échantillons faiblement oxydés à l'air : autrement dit une orientation dominante [111] pour les faibles épaisseurs d'Al, et [100] au delà de quelques dizaines de nanomètres.

Dans le **Chapitre 3.2** (p. 47), nous montrerons qu'il est possible d'obtenir un oxyde adéquat lors du dépôt magnétron pour les couches de faible épaisseur.

1.2.3 Extension latérale des cristaux de Si

Pour expliquer l'extension latérale des cristaux de Si, nous devons expliquer la relation entre la nucléation et la croissance des grains d'une part, et la concentration en Si dans la couche d'Al en fonction de la position et du temps d'autre part.

Lors des premiers instants du recuit, les atomes de Si dissociés de la couche de a-Si s'insèrent dans les joints de grains d'Al, y augmentant progressivement leur concentration. À une concentration c_{Si} donnée correspond un potentiel chimique μ_{Si} :

$$\mu_{\mathrm{Si}} = \mu_0 + k_B T \ln \frac{c_{\mathrm{Si}}}{c_{\mathrm{sat}}} \qquad \text{(Éq. 1.2 4)}$$

avec μ_0 le potentiel chimique du Si à la concentration d'équilibre d'équilibre de saturation c_{sat}, k_B la constante de Boltzmann, et T la température.

Ainsi, si la concentration en Si est sous la concentration de saturation (définie à partir du diagramme de phase, si l'on ne tient pas compte des joints de grains, **Fig. 1.2 4**), le Si diffuse dans l'Al et est dissout. Si cette concentration est supérieure à la saturation, les atomes de Si diffusent vers les surfaces du Si cristallin : le cristal croît. Et finalement, à la concentration c_{sat}, le système est à l'équilibre, les cristaux de Si ne se dissolvent pas, ni ne croissent.

Comme nous l'avons précédemment vu, la force motrice de la cristallisation est la transformation du a-Si en Si cristallin. La différence de potentiel chimique entre ces deux espèces est de l'ordre de 0,1 eV atome^{-1} à 750 K.[111] Et en considérant l'équilibre entre le Si contenu dans les joints de grains de l'Al, et un cristal en croissance, on a :

$$\Delta\mu = k_B T \ln \frac{c_{\mathrm{Si}}}{c_{\mathrm{sat}}} \qquad \text{(Éq. 1.2 5)}$$

Ce qui revient à :

$$c_{\mathrm{Si}} = c_{\mathrm{sat}} \exp \frac{\Delta\mu}{k_B T} \qquad \text{(Éq. 1.2 6)}$$

Cela revient à dire qu'à 750 K, la concentration maximale en Si c_{max} dans la couche d'Al (a priori principalement dans les joints de grains) est de l'ordre de 3,8 at%, soit plus de 4 fois la concentration de saturation dans l'Al massif qui est de l'ordre de 0,8% (déterminée à partir du diagramme de phase).[114]

La nucléation et la croissance des grains de Si sont issus de deux phénomènes distincts : le transport des atomes de Si vers la surface d'un germe (diffusion) et leur incorporation au germe (réactivité). Peu de temps après la nucléation, la taille du germe est très faible, sa surface l'est donc tout autant. La croissance est alors limitée par la réactivité. Plus tard, quand un grand nombre d'atomes doivent être acheminés vers la surface du germe pour en permettre la croissance, le régime est limité par la diffusion des réactifs (atomes de Si).

Comme nous l'avons vu précédemment, pour des raisons d'équilibre du potentiel chimique, la concentration à la surface du germe en croissance ne peut être inférieure à la concentration de saturation c_{sat} (en-deçà, le germe se dissout). À plus longue distance, la concentration en Si augmente au delà de c_{sat} : les atomes de Si diffusent donc vers le front de croissance en descendant ce gradient de concentration. Dans ce régime limité par la diffusion, la vitesse de croissance des germes est égale au flux de Si arrivant à la surface. Ce flux j_{Croiss} est donnée par la loi de Fick, soit dans un cas unidimensionnel :

(Éq. 1.2 7)
$$j_{Croiss} = -D\left.\frac{\partial c_{Si}}{\partial x}\right|_{x=0} = -D\frac{c_{Si}(0) - c_{sat}}{L} = \frac{Dc_{sat}}{L}(S-1) \quad \text{avec} \quad S = c_{Si}/c_{sat}$$

où D est le coefficient de diffusion du Si dans les joints de grains de l'Al et L la longueur caractéristique de la diffusion (**Fig. 1.2 8 (*a*)**) (approximation de Zener[141]). On remarque que la vitesse de croissance est proportionnelle à la sursaturation S en Si dans la couche. Le taux de nucléation j_{Nucl} est également une fonction de la sursaturation,[142] et se présente sous la forme du graphe de la **Fig. 1.2 8 (*b*)**.

Contrairement au taux de croissance, le taux de nucléation reste nul tant que la sursaturation n'est pas suffisante (de l'ordre de 1,5), en raison de la taille critique de germe à obtenir. Ainsi, on peut définir trois régimes en fonction de la valeur de la concentration c_{Si} :

- si la concentration locale en Si est plus faible que la saturation c_{sat}, il n'y a ni croissance ni nucléation de germes ;
- si la concentration est comprise entre csat et 1,5 c_{sat}, les grains croissent, mais aucun nouveau germe ne nuclée ;
- si la concentration est supérieure à 1,5 c_{sat}, la croissance et la nucléation des germes se produisent simultanément.

Nous pouvons remarquer qu'en raison du gradient de concentration proche du grain, il existe une partie de l'espace dans le deuxième régime décrit précédemment : la concentration est suffisante pour la croissance, mais insuffisante pour la nucléation. Cette région est par conséquent interdite de nucléation. La région sous cette concentration critique de 1,5 c_{sat} est appelée zone de déplétion.[132, 143]

(Fig. 1.2 8)

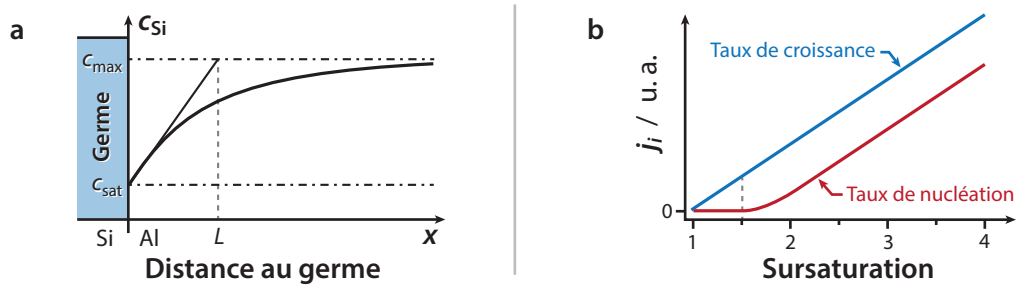


Figure 1.2 8 (***a***) Concentration en Si dans le processus AIC. (***b***) Taux de croissance et de nucléation en fonction de la sursaturation (reproduit d'après J. Schneider[142]).

Cette zone de déplétion va en réalité fixer l'extension latérale des grains de Si. En effet, par exemple, lorsque deux grains croissent en direction l'un de l'autre (ce qui est souvent le cas : les croissance de Si par AIC sont isotropes) (**Fig. 1.2 9**) : la zone se trouvant dans le régime de nucléation–croissance (en vert dans la **Fig. 1.2 9**) va rapidement être effacée au profit du seul régime de croissance (**Fig. 1.2 9 (*c*)**). Et d'autre part, si un nouveau germe nuclée entre les deux présents sur la **Fig. 1.2 9 (*a*)**, la situation de la **Fig. 1.2 9 (c)** va rapidement être obtenue, interdisant toute autre nucléation.

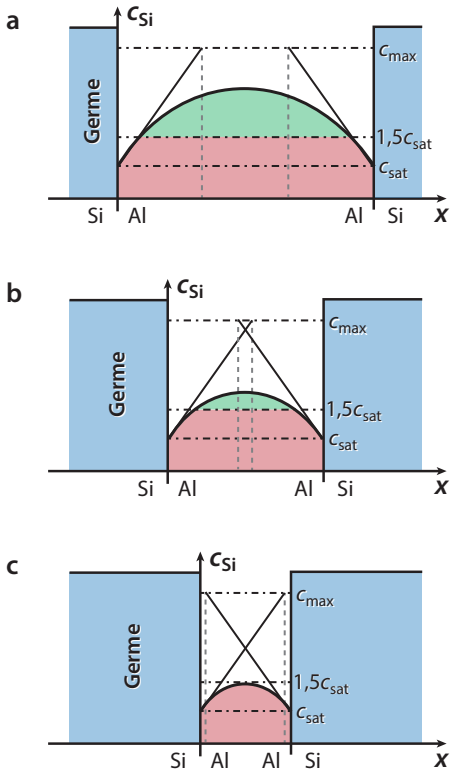


Figure 1.2 9 Évolution de la concentration en Si entre deux germes en croissance.

(Fig. 1.2 9)

L'existence de cette zone de déplétion interdit donc la nucléation sur une surface plus large que la seule surface des grains. Au vu des études cinétiques de la cristallisation par le procédé AIC, [135] la largeur L de cette zone de déplétion est évaluée à plusieurs micromètres dans les conditions habituelles d'épaisseur de couche et de température. Cela signifie que si deux grains nucléent à une distance inférieure à L l'un de l'autre, aucun nouveau germe ne peut apparaître entre eux. Après croissance, une fois la couche complétée, la taille caractéristique des grains sera elle-même de l'ordre de L.

Une des conséquences expérimentales de cette zone déplétée est de fortement écourter l'intervalle de temps disponible pour la nucléation. En effet, en raison de la grande taille L de cette zone, toute la surface se retrouve rapidement interdite de nucléation, bien qu'une faible fraction de la surface soit comblée par des grains cristallins. La croissance des grains se poursuit donc longtemps après la fin de leur nucléation.

J. Schneider[142, 143] a, pour la première fois en 2005, mis en évidence l'existence de cette zone interdite de nucléation autour des grains de Si. Dans son expérience, il recuit un empilement Al (350 nm)/a-Si (375 nm) à 460 °C pendant 240 min. Ce recuit provoque la cristallisation du a-Si sous la forme de larges grains (environ 30 µm de diamètre, **Fig. 1.2 10 (*a*)**). La température est abaissée à 220 °C pendant 7 min avant d'être augmentée à 550 °C pour une durée de 60 min. Après cette seconde étape de recuit, une très forte densité de petits germes de Si est apparue (**Fig. 1.2 10 (*b*)**).

Cette très forte densité surfacique de nucléation peut s'expliquer par le profil de concentration en Si présenté précédemment. Dans la première phase du recuit, une fois la phase de nucléation terminée, le profil de concentration de la **Fig. 1.2 11 (*a*)** est établi. Il est partout supérieur à la concentration de saturation c_{sat}, qui permet la croissance des grains, et inférieur à la concentration c_{nucl}, nécessaire à la nucléation.

(Fig. 1.2 10)

Lors du refroidissement brutal, le profil de concentration n'a pas le temps d'évoluer. En revanche, les concentrations c_{sat} et c_{nucl} diminuent instantanément : le Si ayant une solubilité moindre dans la couche d'Al (dans ses joints de grains) à plus basse température, en vertu du diagramme de phase du binaire Al–Si. De nombreuses zones de la surface ont alors une concentration supérieure à la nouvelle concentration de nucléation c_{nucl} (**Fig. 1.2 11 (*b*)**). À faible distance des grains existants, on trouve donc des zones (1) de croissance (concentration insuffisante pour la nucléation), et des zones (2) aptes à nucléer.

(Fig. 1.2 11)

La dernière phase de recuit à plus haute température, réalisée par J. SCHNEIDER, permet la croissance des germes ayant précipité lors du refroidissement, et leur observation (**Fig. 1.2 10 (*b*)**). Cette expérience permet donc de vérifier l'existence d'une zone déplétée en Si autour des germes cristallins. Dans des conditions données, cette zone déplétée interdit toute nouvelle nucléation trop proche d'un grain de Si déjà existant.

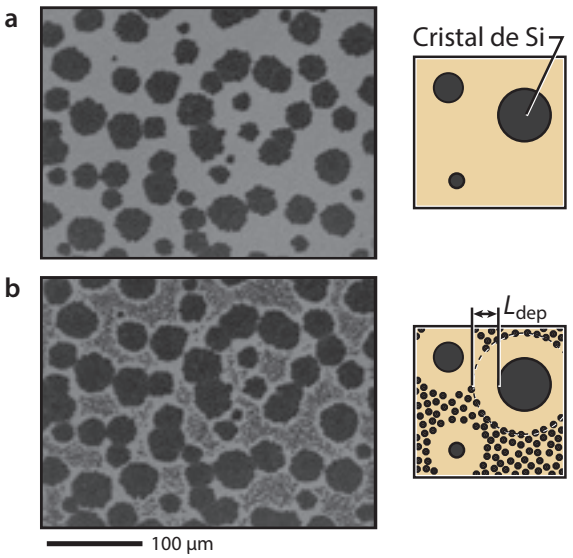


Figure 1.2 10 Résultats des expériences de J. SCHNEIDER[143] : la cristallisation est interrompue par une période à basse température. De nombreux petits grains de Si apparaissent alors.

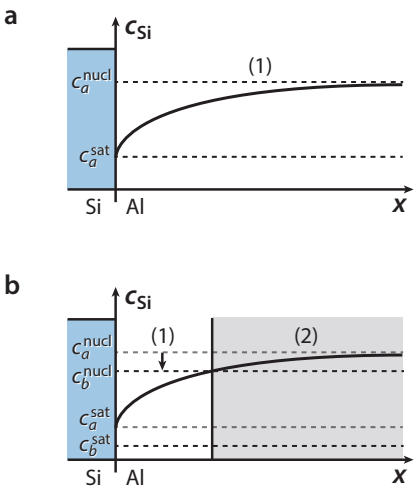


Figure 1.2 11 La concentration en Si n'évolue pas au cours du refroidissement : de nouveaux grains peuvent nucléer à une distance des germes existants.

La dimension latérale des grains de Si obtenus par le procédé AIC est très grande : jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres pour des couches de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur. Lorsqu'ils

se forment, les germes de Si interdisent toute nucléation dans leur voisinage proche : nous avons vu que cette interdiction est la conséquence de l'évolution du profil de concentration en Si dans la couche d'Al après les événements de nucléation. Ce profil évolue sur de longues distances (plusieurs micromètres). Ainsi, deux germes ne peuvent pas se situer à moins d'une distance équivalente à la longueur caractéristique de la déplétion. Rapidement, au gré des nucléations et déplétions, plus aucune partie de la surface de l'échantillon n'est en mesure de donner lieu à de nouvelles nucléations de germes. Le a-Si restant est alors consommé exclusivement par la croissance des germes.

1.2.4 Utilisation des couches cristallisées par AIC

L'AIC permet la cristallisation du Si à une très basse température (à partir de 150 °C), en comparaison aux autres méthodes de fabrication de Si cristallin. Les cristaux obtenus ont un très grand rapport d'aspect : quelques centaines de nanomètres d'épaisseur pour plusieurs dizaines de micromètres de large. Et si les conditions sont réunies, ils peuvent être dotés d'une texture de fibre [100] ou [111].

Néanmoins, le Si cristallisé par cette méthode n'est pas d'une qualité électronique exceptionnelle. De par son mécanisme, l'AIC introduit un fort dopage en Al dans la couche de Si (de l'ordre de 10^{19} cm^{-3}),[144] ainsi que de nombreux défauts : la faible température de cristallisation ne permet pas de les faire disparaître. Ce Si cristallin n'est donc pas apte à s'intégrer directement en tant que semiconducteur dans des dispositifs de haute performance.

Actuellement, le cœur de la recherche sur l'AIC vise l'élaboration de cellules solaires photovoltaïques,[145] ou celle de composants électroniques minces. Dans ce cadre, l'AIC permet de fabriquer une couche très mince de Si à des températures très basses, pouvant servir de base à l'épitaxie de matériaux actifs. La présence de cette couche cristallisée permet notamment de limiter la température des procédés ultérieurs (aucun besoin de nouvelles nucléations). Son meilleur atout reste la très grande taille de ses grains orientés, obtenus sur des substrats peu onéreux tels que le verre.

La fabrication de cellules solaires photovoltaïques est possible par l'homoépitaxie du Si sur une couche mince orientée de Si obtenue par AIC. L'épitaxie du Si permet le dépôt de couches dotées des dopages nécessaires. Elle est actuellement réalisée de différentes manières : épitaxie en phase solide (SPC),[146] dépôt assisté par faisceau d'électrons,[147] CVD,[148] ou dépôt assisté par un faisceau d'ions.[149] Ces cellules solaires ont un faible rendement de conversion de 2,7 à 8,5%. Ces faibles rendements ont récemment

été attribués à la présence de grande quantité de défauts (dislocations notamment), qui sont probablement dus aux défauts propres aux couches obtenues par AIC.

L'hétéroépitaxie d'autres matériaux a également été réalisée sur des couches de Si obtenues par AIC. Nous pouvons citer :

- l'épitaxie de larges bandes de Ge (plus de 400 µm de long) sur un grain de Si obtenu par AIC.[136]Le Ge présente un très grand intérêt en électronique ;
- l'épitaxie de $BaSi_2$,[139] qui est très intéressant en photovoltaïque, en raison de la coïncidence entre son gap et le spectre solaire.

1.2.5 Conclusion

Parmi toutes les méthodes permettant de cristalliser le a-Si, l'AIC présente de nombreux avantages :

- obtention d'une texture [111], nécessaire à une croissance verticale ultérieure de nanofils ;
- température très basse de procédé, permettant la cristallisation sur du verre sodo-calcique[144] usuel (transition vitreuse aux alentours de 550 °C), voire sur du plastique[150] ;
- très fort rapport d'aspect : les grains sont plusieurs centaines de fois plus larges qu'épais. Cette propriété permet de conserver les propriétés du substrat (transparence, flexibilité, etc.).

En revanche, comme nous avons pu le voir, obtenir une texture [111] parfaite n'est pas chose aisée. À ce jour, les raisons de l'obtention d'une texture [100] ou [111] ne sont pas encore très claires. M. Kurosawa[136] explique ces deux textures par une différence de qualité d'oxyde à l'interface Al/a-Si et par la distance séparant cette interface du substrat (autrement dit l'épaisseur de la couche d'Al). Ce modèle n'explique pas pourquoi dans le cas de l'empilement inverse, pour lequel l'Al n'est alors plus en contact avec le substrat, les mêmes résultats sont obtenus. La contrainte dans les couches pourrait par exemple avoir un effet plus prépondérant qu'il n'y parait.[128]

Dans le **Chapitre 2**, nous présenterons l'élaboration d'une procédure de dépôt permettant la fabrication de couches de Si (111) par AIC, sans rupture du vide (la formation de l'oxyde à l'interface Al/a-Si est directement intégrée aux étapes du dépôt des couches) (**Chapitre 2.2**, p. 47). Ces couches seront ensuite caractérisées en détails (**Chapitres 2.2** à **2.4**) et nous démontrerons enfin que la croissance épitaxiale de nanofils sur celles-ci est réalisable de la même façon que sur des substrats monocristallins massifs.

CHAPITRE 2

Croissance verticale de nanofils III–V sur substrat amorphe *via* une plateforme silicium

TABLE DES MATIÈRES

2.1 Introduction, objectifs, et cahier des charges ..... p. 39

2.2 Élaboration de couches minces de Si à texture de fibre [111] ..... p. 47

2.3 Cristallisation du a-Si : cinétique, thermodynamique, et mécanisme ..... p. 61

2.4 Caractéristiques des cristaux de Si et conformité au cahier des charges ..... p. 75

2.5 Utilisation du substrat couche-mince pour la croissance épitaxiale de nanofils de GaAs ..... p. 85

2.6 Fabrication et caractérisation de substrats conducteurs minces à surface de Si (111) pour l'épitaxie ..... p. 97

2.1
Introduction, objectifs, et cahier des charges

INTRODUCTION La géométrie en des nanofils permet de limiter les défauts du matériau épitaxié (dislocations notamment). Mais pour pouvoir les connecter électriquement ou les intégrer dans des dispositifs optoélectroniques,[47] il est primordial que les nanofils soient orientés et homogènes : le phénomène d'ombrage causé par à l'orientation aléatoire pourrait rendre leur connexion impossible ou imparfaite (**Fig. 2.1 1**). Nous allons donc devoir modifier la surface de ces substrats amorphes pour permettre la croissance orientée des matériaux.

C'est le dépôt de quelques couches atomiques bien cristallisées et orientées qui va permettre l'épitaxie de matériaux à la surface de substrats amorphes. Ce dépôt, s'il est suffisamment fin, est alors apte à préserver les propriétés des substrats alternatifs qui nous intéressent.

Pour permettre de rendre compatible le substrat alternatif avec la croissance épitaxiale de matériaux de haute qualité, ce dépôt mince doit en réalité vérifier un cahier des charges précis, (Fig. 2.1 1)

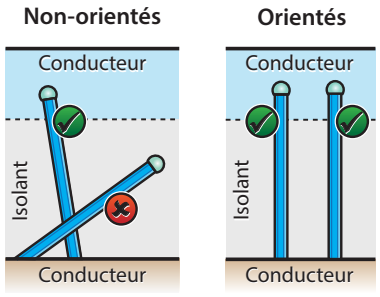


Figure 2.1 1 Connexions électriques d'assemblées : (***a***) de fils inhomogènes ou désorientés ; et (***b***) de fils homogènes et verticaux.

RÉSUMÉ DU CHAPITRE

Une couche mince de Si, si elle est bien orientée, pourrait permettre de remplacer avantageusement un substrat massif monocristallin (**§ 2.1.1.1**, p. 40). Une telle couche doit également vérifier d'autres critères : rugosité, épaisseur, taille latérale des cristallites, etc. (**§ 2.1.1.2**, p. 41). Les premières cristallisations par AIC (**§ 2.1.2.1**, p. 42) montrent qu'il est nécessaire de parfaitement maîtriser l'interface Al/a-Si (**§ 2.1.2.2**, p. 44).

notamment en termes de qualité d'orientation cristalline, de rugosité, et de taille de grains monocristallins. Le présent chapitre a pour vocation de définir ce cahier des charges.

2.1.1 Introduction

2.1.1.1 Objectifs

Les nanofils de semiconducteurs III–V croissent très généralement selon leur axe cristallographique [111][35–38] ; et dans la plupart des cas, cet axe suit également les axes [111] du substrat monocristallin utilisé, et ce, quelles que soient sa nature et son orientation, même si des travaux récents ont permis de dépasser cette limite.[151] Pour obtenir des nanofils orthogonaux à la surface d'un substrat, il est toujours préférable d'utiliser un monocristal (111).

Comme nous l'avons vu précédemment, peu de méthodes permettent d'obtenir *a priori* un substrat mince présentant une orientation bien déterminée, compatible avec les procédés de croissance des nanofils (réactivité des matériaux, énergie de surface, stabilité thermique, etc.). Le Si est pour nous un substrat modèle puisque la croissance de nanofils III–V sur ce matériau est très bien documentée.[152] À défaut de pouvoir directement cristalliser le a-Si avec une orientation [111],[153] par simple traitement thermique, nous allons utiliser la cristallisation induite par un métal.

Nos premiers objectifs, que nous traiterons dans le présent **Chapitre 2** de ce manuscrit, peuvent donc très simplement se résumer comme suit (**Fig. 2.1 2**) :

- à partir d'un substrat choisi pour ses propriétés (**Fig. 2.1 2 (*a*)**), élaborer et étudier un moyen efficace de dépôt et de contrôle de couches de Si à texture de fibre [111] (**Fig. 2.1 2 (*b*)**) ;
- réaliser la croissance épitaxiale, verticale et homogène de nanofils de semiconducteurs III–V sur ces couches minces.

(Fig. 2.1 2)

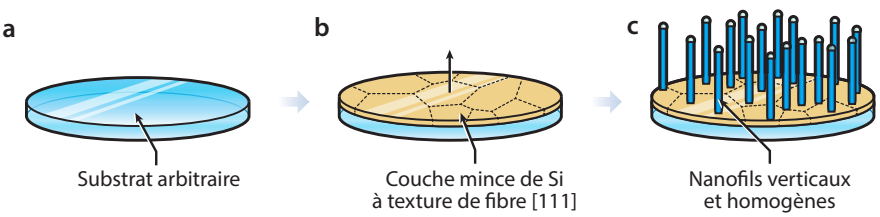


Figure 2.1 2 Présentation générale des objectifs de la Partie 3.

2.1.1.2 Cahier des charges

Nombreux sont les paramètres physiques qui peuvent influencer la croissance épitaxiale d'un matériau sur un autre (**Fig. 2.1 3**). En particulier, la qualité de l'orientation cristalline du substrat est un paramètre primordial, de même que la rugosité de sa surface, qui peuvent être sources de dislocations ou encore de domaines d'antiphase.[154, 155] Cependant, puisque les nanofils de semiconducteurs croissent en épitaxie à partir d'un germe de très petite dimension (quelques nm^2),[156] la rugosité pourrait n'avoir qu'une influence limitée, si elle est absente à l'échelle du germe.

Le cahier des charges de l'élaboration de nos substrats considère quatre grandeurs que nous jugeons critiques, que nous allons étudier, et si possible, contrôler :

i. **Orientation des grains :** l'axe de croissance des nanofils de semiconducteurs III–V étant l'axe [111],[35–38] les grains composant la couche mince doivent être orientés avec cet axe perpendiculaire au substrat ; et donc que la couche soit dotée d'une texture de fibre [111].

ii. **Rugosité de la surface :** puisque les nanofils nucléent sur quelques nm^2, la rugosité de la surface n'est *a priori* pas critique. En revanche, si l'inclinaison locale de la surface est telle que des pentes proches de facettes (111) obliques sont présentes, les nanofils pourraient croître de manière oblique selon cette autre direction [111]. Ils ne seraient dont pas nécessairement verticaux.

iii. **Taille des domaines monocristallins :** la surface minimale des grains à obtenir doit être plus large que l'aire occupée par la base d'un nanofil (soit un diamètre de 100 nm environ). Plus généralement, plus les grains seront étendus, moins les joints de grains seront nombreux par unité de surface sur l'échantillon, et moins les nanofils auront la possibilité de nucléer à cheval sur ces derniers, ce qui conduirait inévitablement à propager le joint de grain dans les nanofils.

iv. **Épaisseur de la couche :** pour être en mesure de tirer profit de la transparence d'un substrat, ou encore d'une couche inférieure conductrice, les couches minces servant de substrat à l'épitaxie des fils devra être la plus fine possible.

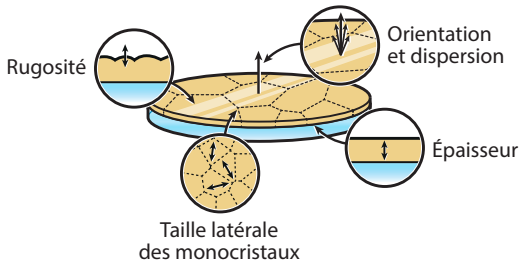


Figure 2.1 3 Paramètres clés à contrôler de l'obtention des substrats couches minces de qualité.

(Fig. 2.1 3)

La cristallisation du a-Si induite par un métal permettrait a priori de répondre à ces différents objectifs. Nous savons qu'elle permet d'obtenir, sous certaines conditions expérimentales, des couches dotées

d'une orientation dominante [111],[130, 139, 157–159] pour des épaisseurs minimales étudiées de 50 nm. En revanche, la rugosité des couches n'est pas systématiquement étudiée dans la littérature, en effet, elle n'est pas un critère déterminant pour les applications généralement visées (principalement les cellules photovoltaïques en Si polycristallin).

Les quatre grandeurs de ce cahier des charges, orientation cristalline, rugosité, taille latérale des cristaux, et épaisseur des couches, seront donc soigneusement analysées dans les chapitres qui suivent.

2.1.2 Résultats préliminaires

Afin d'introduire les principales questions auxquelles le présent **Chapitre 2** de ce manuscrit a pour objet de répondre, nous allons détailler les premiers pas de la construction d'un substrat fait d'une couche mince de Si d'orientation [111].

2.1.2.1 Premières cristallisations

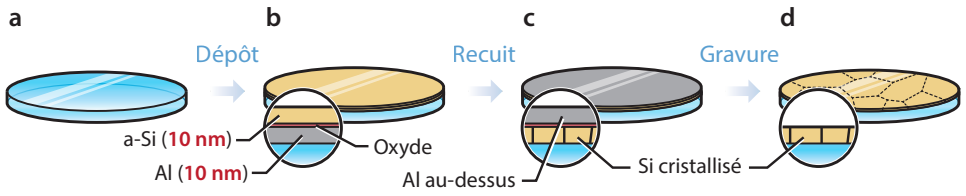
Dans une premier étape, nous suivons les protocoles détaillés dans diverses publications[136] en utilisant un empilement plus fin : une couche d'Al de 10 nm d'épaisseur est déposée par pulvérisation cathodique magnétron, à 100 W, et sous une atmosphère d'Ar (1,2 10^{-3} mbar), sur un wafer de silice fondue (**Fig. 2.1 4 (*a*)**) (les détails techniques usuels peuvent être trouvés dans l'**Annexe A**, p. 171). L'échantillon est sorti du bâti de dépôt et est laissé à l'air libre pendant 48 h pour laisser se former une couche d'oxyde à sa surface.[136, 136, 139] Replacé dans le bâti, 10 nm de a-Si sont déposés sur cet échantillon, dans les mêmes conditions que la couche d'Al (**Fig. 2.1 4 (*b*)**).

Dans une deuxième étape, l'échantillon est recuit à 500 °C pendant 1 h sous une atmosphère de N_2 (**Fig. 2.1 4 (*c*)**). À sa sortie du four, l'échantillon présente deux caractéristiques bien identifiables :

- sa surface diffuse légèrement la lumière (facilement visible sous une lumière intense) ;
- il a perdu la teinte qui était due à la couche de a-Si en surface, et est maintenant incolore : ce changement est dû à l'inversion des couches d'Al et de Si, plaçant la couche d'Al à la surface.

Enfin, les cristaux de Si sont révélés par une gravure humide (**Fig. 2.1 4 (*d*)**) afin de les analyser et de les utiliser comme substrat. Cette gravure peut être de deux types :

- une gravure dans une solution concentrée de HCl/HNO_3 (eau régale, 15 min, t. a.) qui permet la gravure rapide de la couche superficielle d'Al ;
- une gravure dans une solution diluée de HF (5 wt% dans l'eau, 10 s, t. a.) qui permet la gravure de la couche superficielle d'Al, ainsi que la désoxydation des grains de Si.



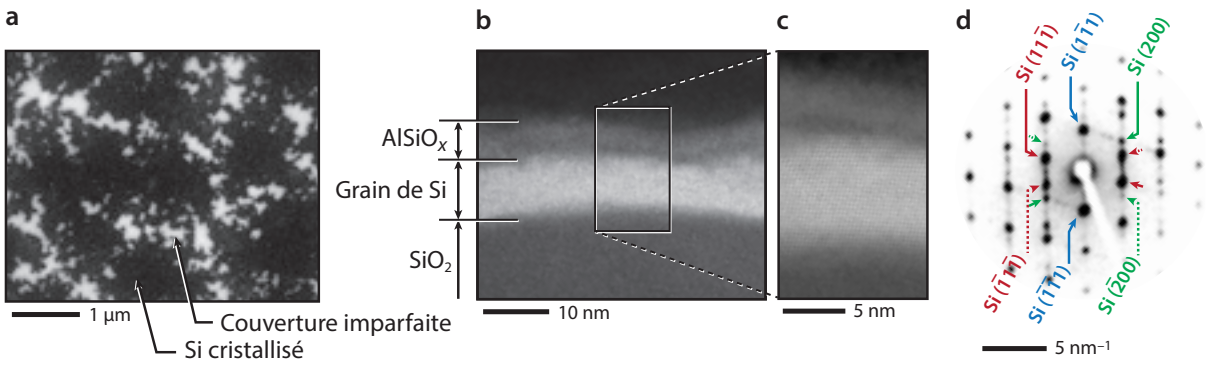
(Fig. 2.1 4)

Figure 2.1 4 Procédé de cristallisation induite par l'Al d'une couche de 10 nm de a-Si : (***a***) avant et (***b***) après dépôt, (***c***) après recuit, et enfin (***d***) après gravure, révélant la surface de Si cristallin.

La diffusion de la lumière, observée après recuit, est toujours présente après la gravure de la couche d'Al. Cette diffusion s'explique par l'existence de zones frontières entre les grains de Si formées durant la cristallisation. En effet, bien qu'ils soient d'une épaisseur de l'ordre de 10 nm (la mesure à l'AFM n'est pas présentée dans ce chapitre), les cristaux de Si recouvrent partiellement la surface du substrat, comme révélé par l'image MEB de la **Fig. 2.1 5 (*a*)**. Ces trous présents entre les domaines cristallisées mesurent environ 100 à 200 nm de large, et sont espacées d'environ 1 à 2 µm : les dimensions de ces reliefs sont donc dans la gamme optique visible, ce qui explique le phénomène de diffusion.

Afin d'analyser sa cristallisation, l'échantillon a été aminci sous la forme d'une lame pour microscope électronique en transmission (TEM) par un polissage mécanique puis ionique, et a été observé en tranche au STEM en champ sombre annulaire (HAADF) (**Fig. 2.1 5 (*b*)** et **(*c*)**). Les images tirées de ces observations révèlent que le a-Si a bien cristallisé, que les grains monocristallins sont larges (nous pouvons suivre un même grain par un déplacement de plusieurs µm), et qu'ils sont couverts d'une couche d'oxyde mixte $AlSiO_x$ (la gravure de l'Al a été faite par HCl/HNO_3 seul, qui ne dissout pas cet oxyde).

Ces images haute-résolution (**Fig. 2.1 5 (*b*)** et **(*c*)**) montrent que les atomes de Si sont organisés en plans parallèles au substrat de silice. En outre, l'étude de la figure de diffraction électronique (**Fig. 2.1 5 (*d*)**)



(Fig. 2.1 5)

Figure 2.1 5 (***a***) Image MEB en vue plane des cristaux de Si (sombre) sur un substrat de SiO_2 (clair). (***b***) Image STEM-HAADF en tranche d'une partie d'un grain de Si. (***c***) Haute résolution. (***d***) Cliché de diffraction électronique correspondant à (***b***), et mettant en évidence des plans de macle horizontaux.

révèle que les images ont été prises selon un axe de zone [011] et que ce sont les plans (111) du Si qui sont parallèles au substrat. Les plans de macles, clairement visibles sur les images STEM-HAADF se traduisent par des taches supplémentaires dans la figure de diffraction électronique (marquées par des flèches en pointillés).

L'image de la **Fig. 2.1 5 (*b*)** a été choisie car elle est représentative de cet échantillon, dont les grains de la couche de Si possèdent bien une texture de fibre [111]. En revanche, nous avons également pu voir qu'un défaut de préparation de l'échantillon dans l'oxydation de la couche d'Al pouvait engendrer d'importantes conséquences sur cette orientation :

2.1.2.2 Nécessité d'élaborer un procédé de dépôt aisément reproductible

Comme précédemment décrit, il est nécessaire d'utiliser une couche d'oxyde à l'interface entre les couches d'Al et de a-Si (**§ 1.2.2**, p. 27). Dans la littérature, cette couche est généralement obtenue par trois techniques, toutes présentant des inconvénients :

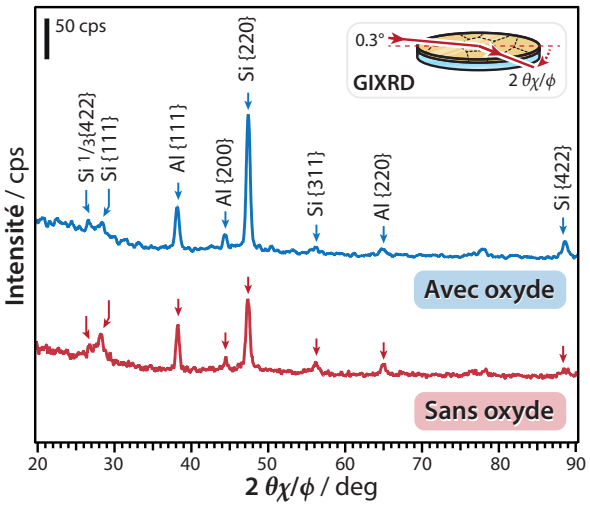
- dépôt de l'Al et du a-Si en deux temps, avec une mise à l'air intermédiaire afin d'oxyder l'Al[136, 137, 139] ;
- dépôt de l'Al et du a-Si en deux temps également, avec une oxydation chimique humide de l'Al[140] ;
- dépôt de l'empilement Al/SiO_x/a-Si dans la même chambre ultravide.[160]

La première méthode, utilisant une exposition à l'air, est non seulement très dépendante des conditions ambiantes (température et hygrométrie), mais elle a aussi pour effet de polluer l'interface Al/a-Si. Elle est également très lente : les meilleures textures de fibre de sont obtenues pour des durées de plus de 48 h d'exposition à l'air. L'oxydation chimique, de son côté, ne donne pas des résultats de qualité suffisante.[140] Enfin, la troisième méthode a été démontrée pour des épaisseurs de SiO_x allant de 2 à 20 nm[160] : nous avons essayé d'utiliser ce type de couches d'oxyde dans nos empilements d'Al et de a-Si de 10 nm, mais elles n'ont donné lieu à aucune cristallisation, probablement par oxydation complète de l'empilement lors des recuits (diffusion de l'oxygène), étant donné le changement d'aspect de celui-ci.

Afin de mettre en lumière le rôle de l'oxyde à l'interface Al/a-Si, nous présentons dans ce qui suit la comparaison entre un empilement dont l'oxyde s'est révélé optimal (**Fig. 2.1 6**, en bleu) et un empilement dépourvu d'oxyde à l'interface Al/a-Si (en rouge).

Après cristallisation, le diffractogramme de l'empilement optimal (non gravé, **Fig. 2.1 6**, en bleu), balayé en incidence rasante, présente deux séries de pics :

- la première est due à la diffraction des cristaux d'Al, et correspond aux pics Al {111}, {200}, et {220}. Le ratio des hauteurs des pics ne suggère pas d'orientation privilégiée des grains ;
- la seconde correspond aux diffractions des cristaux de Si : Si {111}, {220}, {311}, {331}, et {422}.



(Fig. 2.1 6)

Figure 2.1 6 Diffractogrammes en incidence rasante de deux échantillons présentant ou non initialement une couche d'oxyde à l'interface Al/a-Si.

Les pics Si {111}, {311}, et {331} sont très peu intenses, seuls les pics {220} et {422} sont clairement observables. La présence de ces deux pics dominants nous informe que les cristaux formant la couche de Si sont orientés selon une texture de fibre [111]. En effet, en prenant le problème dans l'autre sens : si un ensemble de cristaux forment une texture de fibre [111], alors seuls les plans orthogonaux aux plans (111) seront en mesure de diffracter en incidence rasante. Or, seuls les plans {220} et {422} sont orthogonaux aux plans {111} (voir **Annexe B.1**, p. 183). Ainsi, le diffractogramme du haut de la **Fig. 2.1 6** confirme la très bonne texture de fibre que nous avions observée par TEM (**Fig. 2.1 5 (*b*)**).

En revanche, le diffractogramme de l'échantillon cristallisé sans oxyde à l'interface Al/a-Si (dépôt successif des deux matériaux sans rupture du vide) montre une intensité non négligeable pour les pics Si {111}, {311}, et {331}, ainsi qu'une intensité bien moins importante pour le pic dominant {220}. La présence de ces premiers pics, normalement éteints lorsque la texture de fibre [111] est complète, démontre non seulement qu'il s'agit d'une couche médiocrement orientée. Un procédé efficace de fabrication de couches doit donc être mis en œuvre, avec notamment un bon contrôle de la couche interfaciale d'oxyde.

2.1.2.3 Questions soulevées

Les questions soulevées par les quelques résultats exposés jusqu'à présent sont entre autres (entre parenthèses les sections traitant précisément de ces points) :

- *Comment obtenir une couche dotée d'une texture de fibre [111] parfaite ? Le procédé est-il reproductible ?* (**§ 2.2.1** et **2.2.2**, p. 47)

- *Comment la cristallisation de couches si fines de a-Si se produit-elle ?* (**§ 2.3.2**, p. 69) *Quelle est la taille latérale des monocristaux obtenus ?* (**§ 2.2.2**, p. 52) *Peut-on agir sur l'empilement de départ pour dépasser les limites de l'auto-assemblage ?* (**Chapitre 3.5**, p. 157)
- *Enfin, ces couches sont-elles compatibles avec la croissance épitaxiale de nanofils ?* (**§ 2.5.1**, p. 86)

2.2 Élaboration de couches minces de Si à texture de fibre [111]

INTRODUCTION Afin de pouvoir déposer des couches de Si (111) de manière reproductible et rapide, nous concevons une séquence originale de dépôt. Cette séquence permet notamment le dépôt des empilements complets en une seule étape de dépôt, sans rupture du vide de la chambre. Les effets du procédé d'élaboration seront ensuite étudiés, en terme de qualité de l'orientation dominante [111] (**§ 2.2.2**, p. 52) et de taille des domaines monocristallins dans la couche mince de Si cristallisé. Des fautes d'empilement, observés en diffraction X et au TEM, seront également analysés. Nous pourrons alors établir les caractéristiques précises des films obtenus par notre procédé, et définir leurs avantages et leurs limites (**§ 2.2.4**, p. 59).

3.2.1 Procédé de fabrication par préparation oxydante de la cible de Si

Les méthodes couramment utilisées pour oxyder l'interface Al/a-Si (**§ 2.1.2.1**, p. 42) ont de nombreux inconvénients : rupture du vide, pollution de la surface, reproductibilité insuffisante, et incom-

RÉSUMÉ DU CHAPITRE

La présence d'une couche d'oxyde à l'interface Al/a-Si est nécessaire pour obtenir une texture de fibre [111] (**§ 2.1.2**, p. 42). Nous démontrons l'élaboration d'un procédé reproductible basé sur la pulvérisation cathodique réactive (**§ 2.2.1**, p. 47) donnant cette texture. L'étude de l'orientation des grains montre que la texture est obtenue avec un écart type de seulement 3° (**§ 2.2.2.1**, p. 52). La couche présente quelques défauts d'empilement dans son volume (**§ 2.2.3**, p. 56) : nous ne pensons pas qu'ils soient un inconvénient pour la croissance de nanofils.

patibilité avec des empilements très minces. Nous souhaitons donc développer une méthode de dépôt originale qui ne présente pas ces désavantages.

Ce nouveau procédé est basé sur les transitions de la pulvérisation cathodique réactive lors du changement du gaz réactif. Il permet le dépôt des couches d'Al et de a-Si ainsi que de la couche d'oxyde à leur interface dans la même chambre de pulvérisation, sans rupture du vide. Ce dernier point offre un gain de temps non négligeable, ainsi qu'une reproductibilité accrue.

2.2.1.1 Oxydes non stœchiométriques

Il est possible de déposer des métaux, des oxydes, et des nitrures à partir d'une seule et même cible d'un matériau pur sous sa forme métallique, grâce à l'addition d'un gaz réactif dans le plasma d'Ar (O_2 et N_2) (les bases de la pulvérisation cathodique réactives sont données dans l'**Annexe A**, p. 171). Nous nous référerons aux mélanges gazeux par les flux respectifs de gaz.

En se plaçant à une puissance constante de 100 W, le potentiel d'une cible de Si évolue sur une large gamme lorsque le taux d'O_2 dans le mélange gazeux est modifié (**Fig. 2.2 1**). En l'absence d'O_2, la cible est métallique et acquière un potentiel de 474 V. Lorsque le taux d'O_2 (contrôlé par son flux, exprimé en sccm) augmente, le potentiel de la cible commence par augmenter légèrement jusqu'à un maximum de 503 V, avant de décroître rapidement pour atteindre un palier à 319 V. Ce dernier plateau correspond habituellement à l'oxyde stœchiométrique SiO_2.

(Fig. 2.2 1)

Afin d'étudier le lien entre le flux d'O_2, le potentiel de la cible (**Fig. 2.2 1**), et la stœchiométrie du matériau pulvérisé, nous avons déposé des couches minces de 100 nm d'épaisseur, issues de pulvérisations de la cible de Si par des mélanges gazeux de 30 sccm d'Ar, et 0, 2, 4, 6, 8, et 12 sccm d'O_2. Les couches ont ensuite été analysées par XPS (**§ B.4.2**, p. 195), sans remise à l'air, puisque le bâti de pulvérisation cathodique et le bâti de mesures XPS forment un cluster.

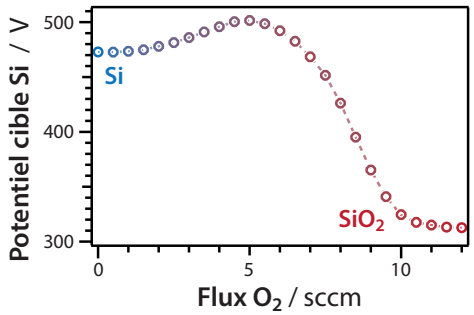
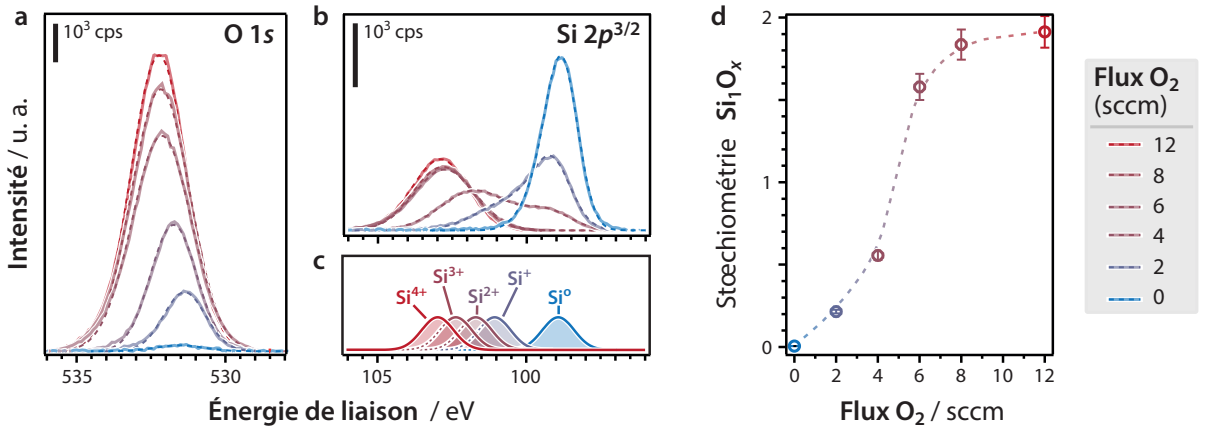


Figure 2.2 1 Potentiel d'une cible de Si pulvérisé à 100 W en fonction du flux d'O_2 additionné à 30 sccm d'Ar.

Les signaux O 1*s* (**Fig. 2.2 2 (*a*)**) et Si $2p^{3/2}$ (**Fig. 2.2 2 (*b*)**) ont été soigneusement analysés (aux gammes d'énergies de liaison respectives de 536 à 528 eV et de 106 à 96 eV), et peuvent être décrits par des gaussiennes. Le signal O 1*s* peut être modélisé sous la forme d'une gaussienne simple. En revanche, le signal Si $2p^{3/2}$ doit être décrit par plusieurs gaussiennes (au maximum 5). En effet, il est en fait constitué de plusieurs pics qui correspondent chacun à un degré d'oxydation du Si.[161] Un taux d'oxygène donné provoque l'oxydation partielle de la cible de Si, et la couche contient alors des espèces Si^{n+} : par



(Fig. 2.2 2)

Figure 2.2 2 Analyse XPS des couches en fonction du flux d'O_2. **(*a*)** Pic O 1*s*. **(*b*)** Pic Si $2p^{3/2}$. **(*c*)** Déconvolution documentée du pic Si $2p^{3/2}$. **(*d*)** Stœchiométrie des couches de SiO_x déterminée à partir des aires des pics de **(*a*)** et **(*b*)** renormalisées par leurs sections efficaces respectives.

exemple, des Si sont alors liés en moyenne à trois autres Si et un O (Si^+), ou à deux Si et deux O (Si^{2+}), etc.

Pour mesurer la stœchiométrie des différentes couches minces, nous nous intéressons à présent aux aires des différents pics. Pour les comparer, il convient de prendre en compte les sections efficaces des atomes considérés. En effet, le pic O 1*s* a un signal 3,6 fois plus intense en XPS que le pic Si $2p^{3/2}$. Connaissant ce rapport, il nous est possible de tracer la stœchiométrie mesurée à la surface du matériau en fonction du flux d'O_2 (**Fig. 2.2 2 (*d*)**).

La **Fig. 2.2 2** montre donc non seulement qu'il nous est possible de déposer des couches SiO_x de stœchiométrie variable ($0 \leq x \leq 2$) ; mais aussi que ces couches sont homogènes : la présence des sous-pics Si^+, Si^{2+} et Si^{3+} démontre que les stœchiométries se situant entre Si et SiO_2 ne sont pas un simple mélange de deux phases Si et SiO_2 pures.

L'analyse XPS des couches en fonction du mélange gazeux permet de faire le lien entre une stœchiométrie donnée (**Fig. 2.2 2 (*d*)**) et le potentiel de la cible de Si (**Fig. 2.2 1**). Ce dernier étant très reproductible, nous disposons donc d'un moyen efficace de contrôle de la stœchiométrie de la couche d'oxyde que nous allons déposer entre les couches d'Al et de a-Si.

2.2.1.2 Préparation des cibles et dépôt des empilements

La préparation des cibles en pulvérisation cathodique réactive est primordiale (voir **Annexe B**, p. 183). En effet, l'état initial de la surface des cibles n'est pas connu (la cible a pu servir à un dépôt dans d'autres conditions, ou le bâti a pu être mis à l'air, etc.). L'étape de pré-pulvérisation permet donc :

- d'abraser la pollution présente à la surface des cibles ;

(Fig. 2.2 3)

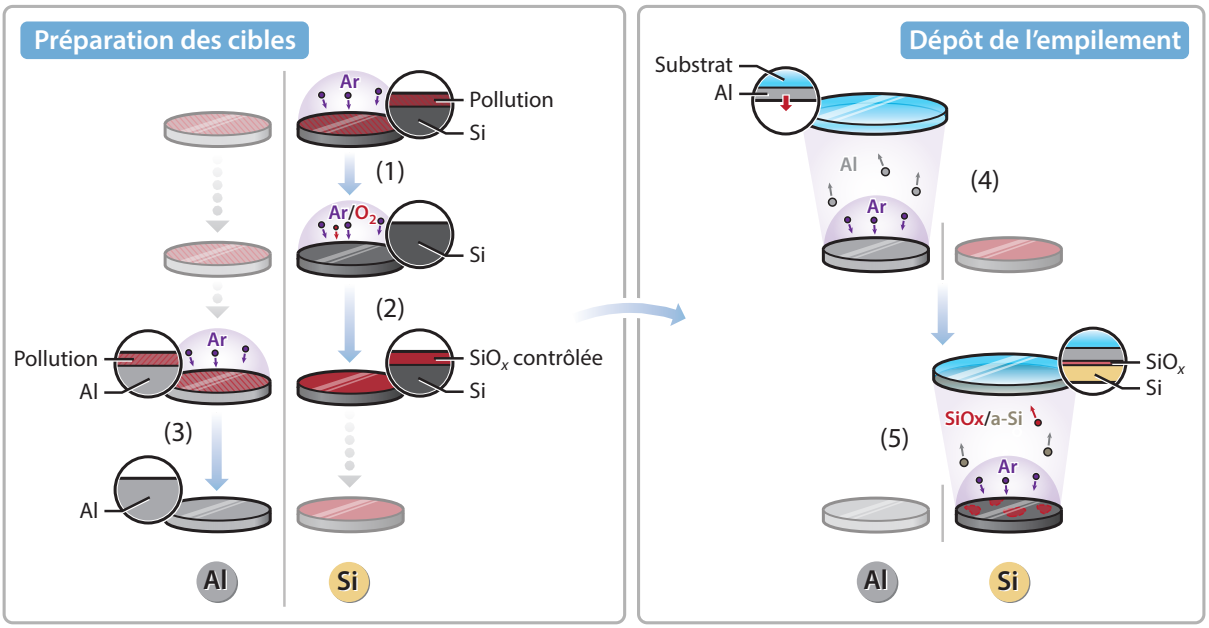


Figure 2.2 3 Étapes de préparation des cibles et de dépôt de l'empilement Al/SiO_x/a-Si.

– de préparer l'état d'oxydation souhaité par une pulvérisation avec le mélange gazeux adéquat.

La **Fig. 2.2 3** résume les différentes étapes de la préparation des cibles et du dépôt de l'empilement Al/SiO_x/a-Si.

PRÉPARATION DES CIBLES

(1) La cible de Si est préparée en premier, par une pré-pulvérisation par de l'Ar pur. Cette étape peut durer de 2 à 10 min, la pré-pulvérisation est arrêtée quand le potentiel de la cible de Si est au potentiel attendu de 474 V (Si pur, parfaitement désoxydé).

(2) La cible de Si est amené au degré d'oxydation souhaité grâce à une pulvérisation dans le mélange Ar/O_2 adéquat, en un temps de l'ordre de 1 min.

(3) La cible d'Al est enfin pré-pulvérisée dans l'Ar pur afin de la débarrasser de ses polluants et de l'oxyde pouvant couvrir sa surface. Cette étape peut être très courte : moins de 30 s. Il est vraisemblable que l'Al n'est pas sujet à une diffusion importante de l'oxygène : les polluants sont donc principalement localisées à la surface. La pré-pulvérisation est arrêtée après stabilisation au potentiel 376 V.

DÉPÔT DE L'EMPILEMENT Al/SiO_x/a-Si

(4) La couche d'Al est déposée par pulvérisation cathodique DC dans les conditions décrites en annexe (**§ A.1**, p. 171).

(5) La couche d'oxyde SiO_x et la couche de a-Si sont ensuite déposées en une seule et même étape, par abrasion de la cible de Si pré-oxydée en surface dans une atmosphère d'Ar pur (même conditions que pour l'Al). Ainsi, la couche d'oxyde recouvrant la cible de Si est d'abord pulvérisée, ce qui conduit à son dépôt sur la couche d'Al. Tout l'oxyde est rapidement pulvérisé[162] : la cible est alors uniquement composée d'atomes de Si. La pulvérisation est poursuivie jusqu'à dépôt de l'épaisseur souhaitée de a-Si (vitesse de dépôt de 0,208 nm s^{-1}).

Ce procédé de dépôt se base donc presque uniquement sur des grandeurs contrôlables (potentiels des cibles, stœchiométries, durées). Seule la durée de la transition entre l'oxyde intentionnel et le Si pur, lors de l'abrasion de la cible préparée de Si, n'est pas contrôlée. Elle se déroule naturellement lors de la pulvérisation. L'évolution du potentiel, lors de la désoxydation de la cible nous renseigne sur cette durée : elle est de l'ordre de 8 s pour la transition la plus longue, entre un état complètement oxydée (f (O_2) = 12 sccm) et de désoxydation complète de la cible.

L'abrasion de l'oxyde dans l'atmosphère d'Ar pur peut conduire à un dépôt à la surface de l'échantillon de composition légèrement différente (déficit d'oxygène). Malheureusement, nous n'avons pas réussi à évaluer cette modification : la couche d'oxyde étant créée durant un régime transitoire, elle se situe en profondeur dans l'échantillon, et l'XPS n'est pas en mesure de l'analyser en fin de dépôt.

Les échantillons d'empilement Al/SiO_x/a-Si ont par la suite été recuits à une température de 250 °C pendant 20 h, durée suffisante pour que la cristallisation soit complète. Comme vu précédemment (**§ 2.1.2.1**, p. 42), pendant ce recuit la stœchiométrie et la qualité de la couche d'oxyde à l'interface Al/Si peuvent être modifiées, notamment par diffusion de l'oxygène, formant une couche d'$AlSiO_x$ pouvant présenter un gradient vertical de composition ainsi que des inhomogénéités.

Afin de déterminer l'influence de la nature de la couche d'oxyde sur la qualité de leur cristallisation, les échantillons cristallisés ont par la suite été analysés par diffraction des rayons X (**§ 2.2.2.1**, p. 52) et microscopie électronique en transmission (**§ 2.2.2.2**, p. 55).

3.2.2 Influence de l'oxyde à l'interface Al/a-Si sur l'orientation des grains de Si

Nous connaissons à présent le lien entre les conditions de préparation de l'oxyde à l'interface Al/a-Si, le potentiel de la cible de Si, et la stoechiométrie de la couche déposée. Nous allons maintenant étudier l'influence de cette couche interfaciale sur la cristallinité de la couche de Si finale après recuit afin, d'une part, de définir des conditions optimales de dépôt et d'autre part, de comprendre les mécanismes en jeu.

2.2.2.1 Analyse par diffraction des rayons X (GID)

L'analyse par diffraction des rayons X en incidence rasante permet de déterminer l'orientation dominante d'une couche trop mince pour donner un signal suffisant dans la configuration de Bragg-Brentano (voir **Annexe B**, p. 183). Nous avons étudié les empilements dotés de couches d'oxyde variables à l'interface Al/a-Si en GID (configuration 2 $\theta\chi/\phi$).

La **Fig. 2.2 4 (*a*)** présente les diffractogrammes des échantillons recuits dont les couches d'oxydes ont été préparées avec 0, 2, 6, 8, et 12 sccm d'O_2 en plus des 30 sccm d'Ar. Les pics les plus représentatifs, autrement dit :

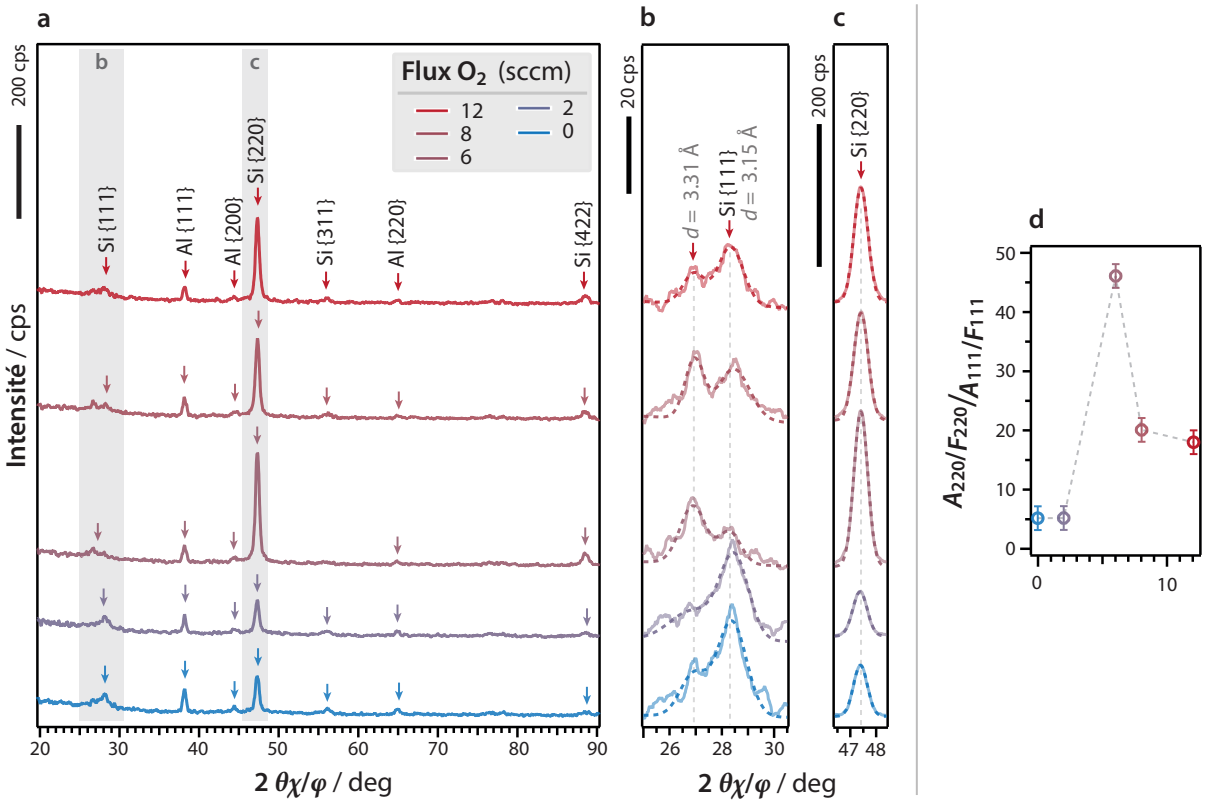
- le pic Si {111}, qui devrait être complètement éteint pour une texture de fibre [111] ;
- et le pic Si {220} qui doit être maximal pour cette même texture de fibre ;

ont été agrandis sous la forme de deux sous-figures, respectivement **Fig. 2.2 4 (*b*)** et **(*c*)**.

Au regard des diffractogrammes des **Fig. 2.2 4 (*a*)**, **(*b*)**, et **(*c*)**, il est clair que les différentes conditions d'oxydations testées ont un très fort impact sur la cristallisation de la couche de Si, et en particulier sur l'intensité du pic de la famille de plans Si {220} (**Fig. 2.2 5 (*c*)**), qui augmente de plus d'un facteur 3 entre le cas de l'oxyde préparé avec 0 sccm et 6 sccm d'O_2.

Dans une texture de fibre [111] parfaite, il ne peut pas exister de diffraction du Si {111} en incidence rasante, aucun de ces plans ne peut diffracter dans cette configuration. Nous pouvons donc en premier lieu juger de la qualité de la texture de fibre [111] en calculant le ratio entre les pics Si {220} et {111}, normalisés par leurs facteurs de structure respectifs (**Fig. 2.2 4 (*d*)**) (cette méthode a l'avantage de supprimer la variabilité d'un diffractogramme à l'autre, qui est due à la taille ou à la forme d'un échantillon). Idéalement, ce rapport doit tendre vers l'infini (absence de pic {111}). *A contrario*, une poudre isotrope aurait un rapport de 1.

La **Fig. 2.2 4 (*d*)** montre que sans oxyde, le rapport {220}/{111} est supérieur à celui d'une poudre, mais reste faible (environ 5), ce qui dénote une texture de fibre très partielle et imparfaite. En augmentant



(Fig. 2.2 4)

Figure 2.2 4 Diffractogrammes GID des échantillons cristallisés, en fonction des conditions de la préparation de l'oxyde à l'interface Al/a-Si. **(*a*)** Diffractogrammes. **(*b*)** et **(*c*)** Détails des pics Si {111} et {220} respectivement. **(*d*)** Rapport des aires des pics {220} et {111} renormalisées par leurs facteurs de structure respectifs.

l'oxydation de la cible de Si durant la préparation de la pulvérisation, ce rapport passe par un maximum de 46 (équivalent à une aire du pic {220} de l'ordre de cent fois plus importante que celle du pic {111}) pour une préparation à l'aide d'un mélange gazeux de 30 sccm d'Ar et 6 sccm d'O_2. Cet échantillon présente donc une texture de fibre [111] de bien meilleure qualité.

La diminution de ce rapport pour des oxydations plus importantes indique que la composition de la couche d'oxyde joue un rôle important dans le processus de cristallisation du a-Si. En outre, le second pic observable dans la zone du Si {111} (**Fig. 2.2 4 (*b*)**), qui sera expliqué par la suite (**§ 2.2.3**, p. 56), n'est pas en désaccord avec la texture de fibre [111].

La GID permet de se faire une bonne idée de la qualité de la texture de fibre, mais elle ne caractérise pas complètement la distribution des orientations des grains. En effet, d'autres orientations cristallines peuvent donner lieu à des diffractions {220} et {422}, et à l'absence de {111}, comme par exemple l'orientation [311]. Afin de compléter les diffractogrammes précédents, deux *figures de pôle dans le*

(Fig. 2.2 5)

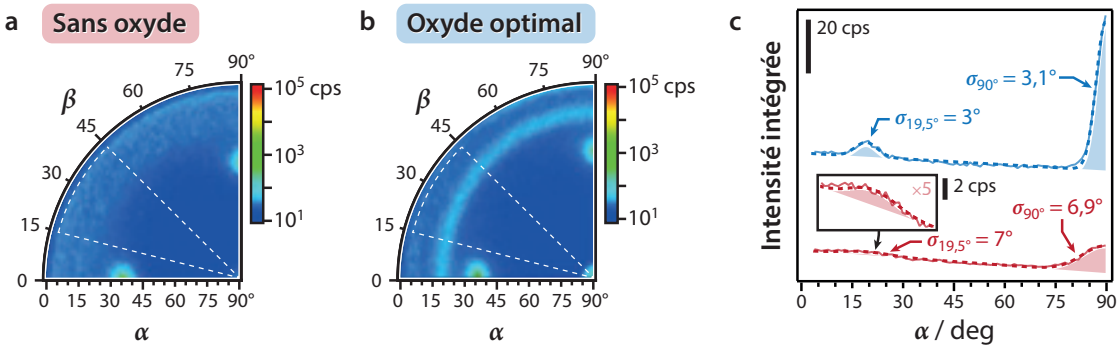


Figure 2.2 5 **(*a*)** et **(*b*)** Figures de pôle dans le plan du Si {111} d'un échantillon sans oxyde à l'interface Al/a-Si et avec l'oxyde optimal (6 sccm d'O_2) respectivement. **(*c*)** Intégrales des secteurs en pointillés et ajustement du pic central et de l'anneau {111} par deux gaussiennes.

plan (voir annexe technique **§ B.1.3**, p. 186) ont été réalisées pour les deux échantillons de rapports {220}/{111} extrêmes (0 sccm d'O_2 et 6 sccm d'O_2) (**Fig. 2.2 5**). Chacune des mesures a été réglée selon les conditions de diffraction du Si {111}, et a été intégrée pendant 14 h, en se limitant à un quart des azimuts β. La normale à l'échantillon est prise pour référence du 90°.

Les deux figures de pôle (**Fig. 2.2 5 (*a*)** et **(*b*)**) présentent tout d'abord deux taches intenses à α = 35,3° (pour β = 0 et 90° en raison de l'alignement des figures sur ces pics) qui sont dûs aux plans (111) obliques du substrat de Si (100), utilisé lors de ces dépôts. Un pic Si {111} plus ou moins intense est visible au centre de la figure de pôle (coin du quart), autrement dit pour α = 90° ; ce pic est celui provenant de la texture de fibre [111].

En outre, comme attendu, nous trouvons un anneau de Si {111} à l'angle α = 19,5° (soit à 70,5° de la normale au substrat, l'angle entre deux types de plans {111} d'un même cristal). Une importante différence existe entre les figures de pôle **(*a*)** et **(*b*)** : cet anneau est très diffus en l'absence d'oxyde, et au contraire bien défini pour l'oxyde optimal. Nous pouvons aussi relever qu'aucun grain ne semble orienté selon [001] (cette direction est très fréquemment décrite dans la littérature,[130, 136, 157, 163] en effet, aucune diffraction Si {111} n'est détectée pour l'angle α = 35,3°, en dehors de celles ponctuelles du substrat.

D'autres diffractions de Si {111} sont visibles sur le tour de la figure de pôle (α < 5°), avant l'angle de coupure de l'appareil lorsqu'aucun oxyde n'est présent à l'interface Al/a-Si. La présence de diffractions hors de la tache centrale et de l'anneau à 19,5° démontre que cet échantillon présente une très mauvaise texture de fibre, avec de nombreux grains différemment orientés.

En intégrant la figure de pôle selon l'azimut β (secteur en pointillés dans les **Fig. 2.2 5 (*a*)** et **(*b*)**), il est possible de déterminer la dispersion angulaire des grains participant à la texture de fibre [111] (**Fig. 2.2 5 (*c*)**). La modélisation des pics sous la forme de gaussiennes (pointillés) montre que dans le

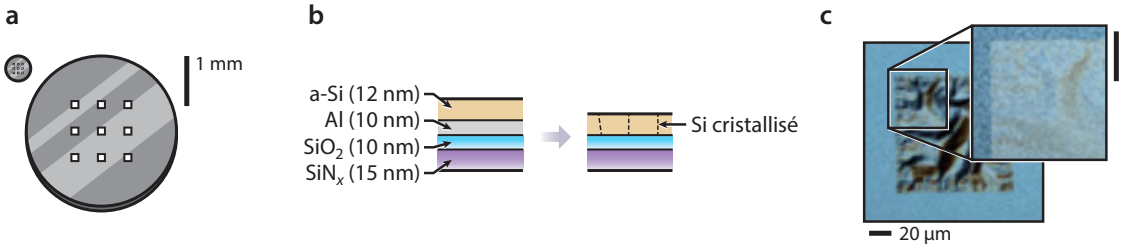
cas de l'oxyde optimal, la texture de fibre est excellente et a un écart type $\sigma = 3°$ (pour les deux familles de plans <111> à 19,5 et 90° ; la limite de résolution de l'appareil est de l'ordre de 1°). Autrement dit, les cristaux formant la couche de Si ont, tous, leurs plans (111) parallèles au substrat avec une distribution d'inclinaison moyenne de 3°. En revanche, l'échantillon qui n'a pas d'oxyde à l'interface Al/a-Si, affiche des intensités diffractées plus faibles et la dispersion d'orientation de ses cristaux « orientés » est plus importante, avec un écart type $\sigma = 7°$.

L'étude par diffraction des rayons X met donc clairement en évidence la nécessité de préparer correctement l'interface Al/a-Si afin d'induire une texture de fibre de bonne qualité lors de la cristallisation du Si. Elle nous permet aussi de définir les conditions optimales de préparation des cibles avant dépôt. En revanche, puisque ces mesures réalisent des moyennes à l'échelle de plusieurs mm^2, nous devons les compléter par des analyses microscopiques afin de déterminer la relation entre la texture de fibre (bonne ou mauvaise) et les autres caractéristiques des cristaux de Si formant la couche mince.

2.2.2.2 Observations au TEM

Afin d'étudier à l'échelle des cristaux de Si les conséquences de la présence d'oxyde à l'interface Al/a-Si, nous avons fabriqué des échantillons sur membranes TEM, dont les observations peuvent être faites en vue plane.

Deux dépôts identiques à ceux réalisés précédemment (préparations avec des flux d'O_2 respectifs de 0 et de 6 sccm) ont été faits sur deux membranes de SiNx (**Fig. 2.2 6 (*a*)**) de 15 nm d'épaisseur. Ces échantillons ont été recuits de la même manière que précédemment, et l'Al a été retiré par gravure à l'eau régale durant 15 min (**Fig. 2.2 6 (*b*)**). Le recuit et la gravure des échantillons n'a pas produit d'effet indésirable sur les membranes à part une légère déformation pouvant nécessiter une légère réorientation des échantillons dans le microscope (**Fig. 2.2 6 (*c*)**).



(Fig. 2.2 6)

Figure 2.2 6 Fabrication d'un échantillon sur membrane de SiNx pour le TEM. **(*a*)** Aspect de la membrane (taille réelle et agrandissement). **(*b*)** Empilements avant et après recuit et gravure sur la membrane de 15 nm de SiNx. **(*c*)** Aspect de la membrane après cristallisation : les frontières des grains de Si sont visibles.

Observé au STEM haute résolution, il est aisé d'observer les colonnes d'atomes de Si en texture de fibre [111] (**Fig. 2.2 7 (*a*)**) : en effet, la vue plane les met en axe de zone [111] sans effort d'orientation (**Fig. 2.2 7 (*b*)**).

(Fig. 2.2 7)

Afin de déterminer la taille caractéristique des monocristaux de Si, nous avons placé un diaphragme de sélection dans le plan de diffraction, afin de ne sélectionner précisément qu'une tache Si {220} intense (**Fig. 2.2 8 (*b*)** et **(*f*)**), en mode TEM. Dans ces conditions, les images obtenues, dites « *en champ sombre* » (voir annexe technique **§ B.2.1** pour plus de détails, p. 189).

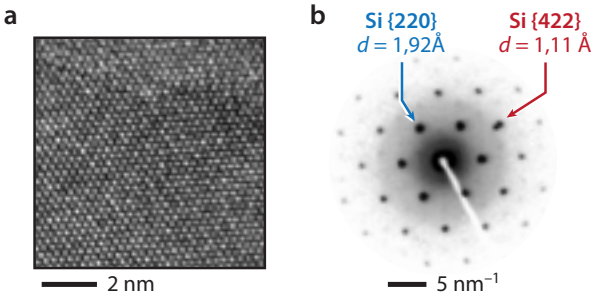


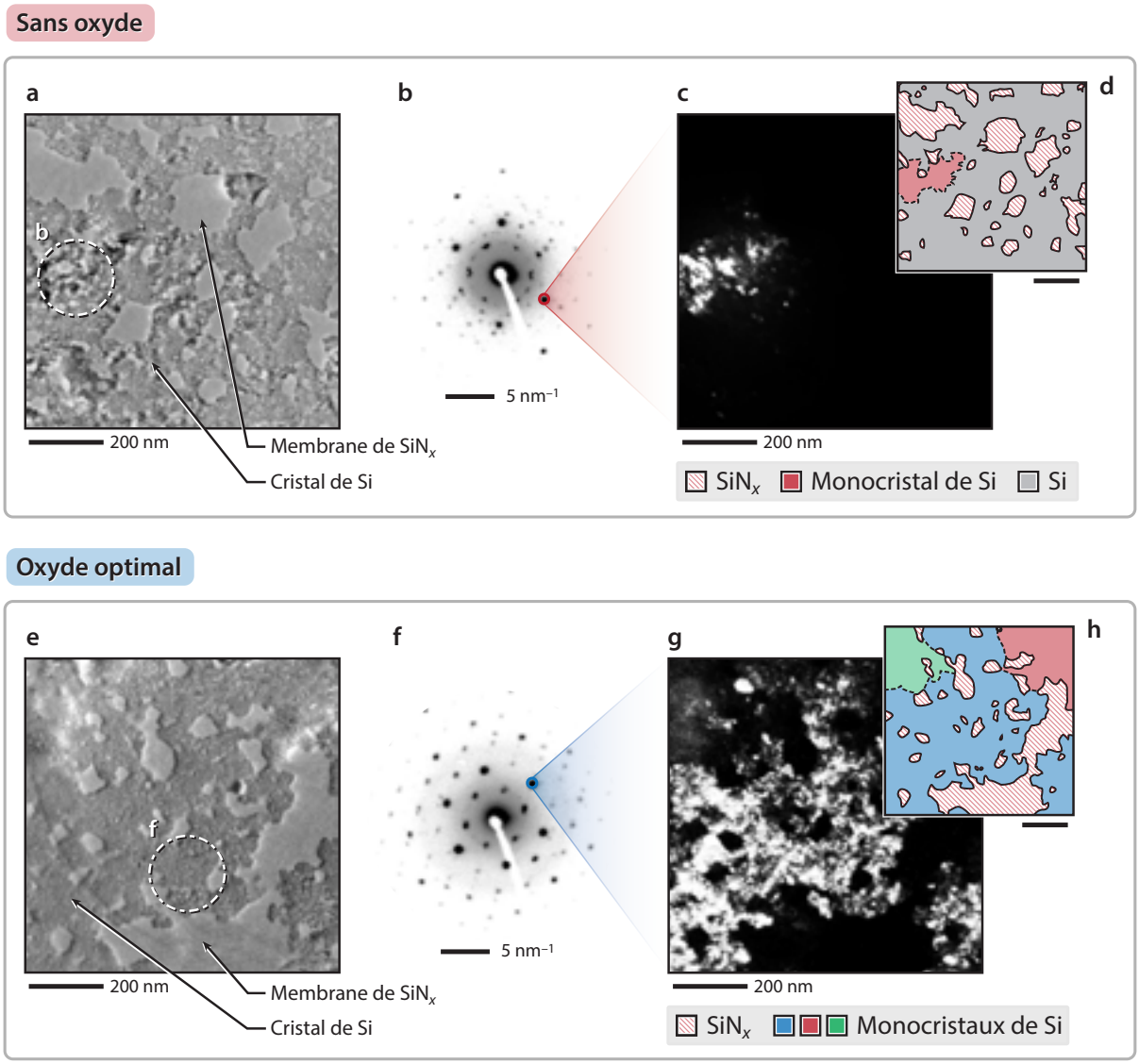
Figure 2.2 7 **(*a*)** Image STEM haute résolution en champ clair d'une partie d'un cristal de Si en axe de zone [111], autrement dit dans l'axe de la texture de fibre [111] (oxyde optimal). **(*b*)** Diffraction électronique correspondant à **(*a*)** : les taches Si {220} et {422} sont clairement identifiables.

La **Fig. 2.2 8** rassemble les résultats en champ sombre pour les échantillons sans oxyde à l'interface Al/a-Si et avec l'oxyde jugé optimal. Les **Fig. 2.2 8 (*c*)** et **(*g*)** sont éloquentes. Lorsque la cristallisation du Si est réalisée sans oxyde à l'interface Al/a-Si, des grains peuvent tout de même nucléer avec une orientation [111] ; mais ils sont de petite taille (de l'ordre de 200 nm diamètre sur l'image **(*c*)** et schématisé sur l'image **(*d*)**). Une partie importante du Si cristallisé n'est absolument pas en axe de zone (représenté en gris dans le schéma **(*d*)**). La figure de diffraction électronique **(*b*)** est peu orientée, et présente de nombreuses taches parasites. *A contrario*, lorsqu'une couche d'oxyde est déposée de manière optimale, les zones monocristallines sont bien plus vastes : avec plusieurs µm de taille latérale **(*g*)**, et une très bonne orientation **(*f*)**.

Dans le chapitre suivant (**§ 2.3.2**, p. 69), nous montrerons que le TEM peut être utilisé comme un outil d'observation et d'étude in-situ de la croissance homoépitaxiale latérale des grains de Si quand l'orientation des cristaux est maintenue. En revanche, cet appareil ne permet pas de vérifier notre hypothèse de fautes d'empilements 3D, en raison de la perte de l'axe de zone lors de la désorientation supposée.

2.2.3 Qualité cristalline du Si et défauts

L'observation au STEM haute-résolution d'un échantillon sur membrane très bien orienté met en évidence l'existence d'une périodicité supplémentaire au réseau cristallin attendu (**Fig. 2.2 9 (*a*)**). Cette périodicité peut être observée sur tout l'échantillon, mais avec des intensités variables : absente, comme sur la **Fig. 2.2 9 (*b*)**, ou très présente, comme sur la **Fig. 2.2 9 (*c*)**. Cette périodicité peut également



(Fig. 2.2 8)

Figure 2.2 8 Analyse de la taille des grains monocristallins par TEM en champ sombre (sélection d'une tache intense Si {220}) pour un échantillon sans oxyde à l'interface Al/a-Si, et doté de l'oxyde optimal respectivement. (***a***) et (***e***) Image TEM en champ clair (des trous en gris clair homogène sont visibles). (***b***) et (***f***) Diffraction électronique correspondant à la zone entourée. (***c***) et (***g***) Image TEM en champ sombre (les cristaux qui diffractent selon l'orientation choisie apparaissent en blanc). (***d***) et (***h***) Schéma résumant les résultats obtenus.

être observée dans les clichés de diffraction électronique, et se caractérise par des taches d'intensité variables, alignées avec les taches Si {422}, et situées au tiers de leur distance au centre (c'est-à-dire avec une distance inter-réticulaire de 3,33 Å) (**Fig. 2.2 9 (*f*)**), notées $^1/_3$ Si {422}.

Ces taches inhabituelles permettent d'expliquer les pics observés en GID et jusqu'ici non-attribués à 26,9° (**Fig. 2.2 4 (*b*)**). Dans la littérature, la présence de telles taches est attribuée à de nombreux types de structures : à des fautes d'empilement,[164] à des plans de macles,[165, 166] à des polytypes (fautes d'empilement ordonnées),[167] à des phases hexagonales,[168, 169] et aussi à des cristaux interpénétrés.[170]

(Fig. 2.2 9)

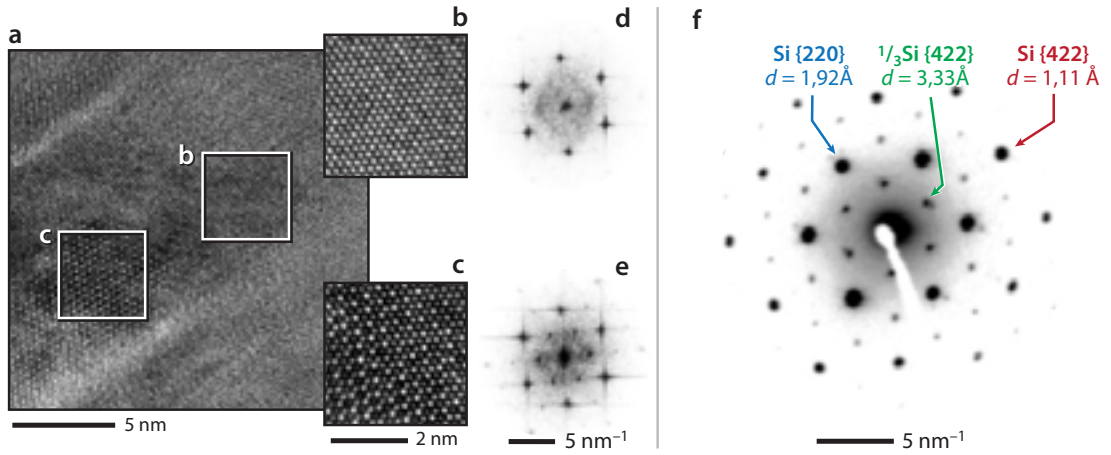


Figure 2.2 9 (***a***) Image TEM haute-résolution montrant les variations d'intensité de la périodicité supplémentaire. (***b***) et (***c***) Comparaison de deux positions, et leurs transformées de Fourier respectives (***d***) et (***e***). (***f***) Cliché de diffraction électronique d'une zone présentant la périodicité supplémentaire évoquée.

Afin de mieux comprendre cette périodicité supplémentaire inattendue, nous avons fabriqué un échantillon identique sur un substrat de Si(001) oxydé, afin d'en réaliser facilement une tranche. L'observation au STEM haute-résolution en champ sombre annulaire de cet échantillon (**Fig. 3.2 10**) révèle que des grains de Si cristallisés présentent un nombre variable de plans de macles qui sont presqu'exclusivement parallèles au substrat. On peut trouver des zones sans aucun plan de macle, d'autres avec quelques macles espacées (**Fig. 2.2 10 (*a*)**), et enfin d'autres où la densité de macles est très élevée et où elles sont organisées (**Fig. 2.2 10 (*b*)**). L'organisation des plans de macle de la **Fig. 2.2 10 (*b*)** est démontrée par les taches supplémentaires $^1/_3$ Si {111} pointées dans le cliché de diffraction électronique (***c***).

Les taches $^1/_3$ Si {422} selon l'axe de zone [111] et $^1/_3$ Si {111} selon l'axe de zone [110] sont donc dues à des plans de macles dont le nombre dans l'épaisseur varie en fonction de la position sur l'échantillon. Dans les zones les plus concentrées en plans de macles, et où elles sont organisées, le cristal de Si peut

(Fig. 2.2 10)

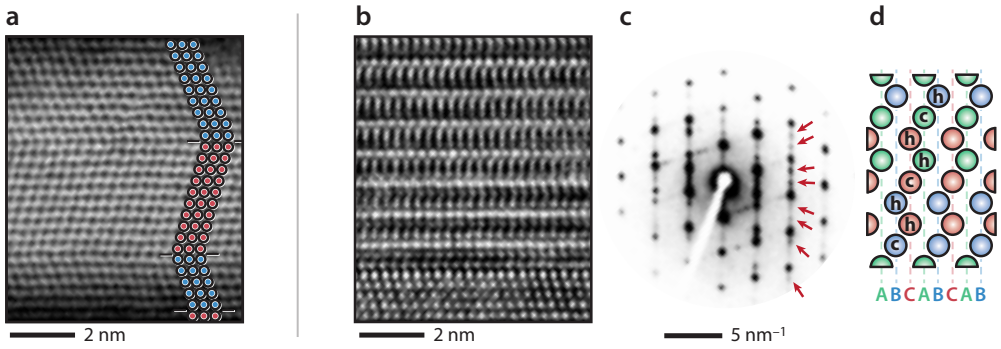


Figure 2.2 10 (***a***) Image STEM HAADF d'une partie de la couche de Si montrant 3 plans de macles dans l'épaisseur du film. (***b***) Image STEM HAADF d'une organisation périodique de plans de macle. (***c***) Cliché de diffraction électronique associé. (***d***) Polytype 9R du Si.

même être considéré comme le polytype 9R, dont une coupe de la maille élémentaire est donnée dans la **Fig. 2.2 10 (*d*)**. Le polytype Si-9R a déjà été observé dans le cas de couches de Si cristallin obtenues par AIC, mais à des plus grandes épaisseurs, et sans orientation déterminée.[171]

De notre point de vue, ces fautes d'empilement dans le volume des cristaux de Si ne sont pas nuisibles à nos objectifs de croissance épitaxiale de nanostructures à leur surface. En effet, seuls les quelques dernières monocouches du Si sont réellement utiles à l'épitaxie. Nos observations ont pu montrer que l'immense majorité de ces macles est parallèle au substrat et confinée dans le volume ; elles ne provoquent donc aucune modification de la surface du cristal.

2.2.4 Conclusion sur l'orientation [111] des cristaux de Si et leur qualité

Au cours de ce chapitre, nous avons mis au point un procédé de dépôt optimal (**§ 2.2.1**, p. 47) pour obtenir des couches très minces (moins de 10 nm) de Si dotées de la texture de fibre [111] requise par le cahier des charges (**§ 2.1.1.2**, p. 41). Les études précises en diffraction X et en microscopie électronique ont pu montrer que :

- la *texture de fibre* peut facilement être quantifiée par le rapport des pics d'un diffractogramme GID (qui ne nécessite qu'une intégration de 30 min) (**Fig. 2.2 4**, **§ 2.2.2.1**, p. 52) ;
- les *cristaux de Si sont très bien cristallisés* (les figures de diffraction électronique sont intenses) (**Fig. 2.2 7**, **§ 2.2.2.2**, p. 55) ;
- pour certaines les conditions d'oxydation de l'interface Al/a-Si, la texture de fibre est excellente, et présente un *écart type de seulement 3° de désorientation autour de la normale* au substrat (**Fig. 2.2 5**, **§ 2.2.2.1**, p. 52) ;
- les *monocristaux* formant la couche de Si ont un très fort rapport d'aspect : *10 nm d'épaisseur pour plusieurs micromètres d'extension latérale* (**Fig. 2.2 8**, **§ 2.2.2.2** , p. 55).

Le procédé de dépôt que nous avons élaboré présente les avantages d'être :

- **REPRODUCTIBLE** Nous sommes en mesure de répéter les dépôts optimaux d'oxyde et donc la texture de fibre [111] recherchée.
- **CONTRÔLABLE** Les conditions optimales de cristallisation peuvent être retrouvées grâce à leur position dans la courbe du potentiel de la cible de Si en fonction du flux d'O_2.

- **RAPIDE** Il n'est plus nécessaire d'attendre 48 h pour que la couche d'Al s'oxyde naturellement à l'air libre ; notre méthode permet des dépôts sans rupture du vide. Ainsi, la durée totale du dépôt (préparation des cibles incluse) est évaluée à moins de 10 min par échantillon.

En revanche, cette méthode présente aussi quelques inconvénients et défauts :

- **TRAITEMENT PAR LOTS** Il n'est possible de déposer qu'un échantillon à la fois, la cible de Si devant être préparée avant tout nouveau dépôt. Notre procédé est en particulier incapable d'être réalisé en dépôt continu.
- **SENSIBILITÉ AU BÂTI DE DÉPÔT** Cette variable n'a pas été étudiée. Toutefois, il est probable que la durée de désoxydation de la cible de Si soit principalement due à la puissance de dépôt et à la pression de travail, qui sont toutes deux des valeurs ajustables de tout bâti. La variation de la puissance des aimants du magnétron peut également induire des modifications.
- **DÉFAUTS DANS LA COUCHE** La microscopie électronique en transmission en tranche a révélé la présence d'une densité variable de macles au sein de la couche mince. Ces macles peuvent être absentes à certains endroits, et denses et organisés (polytype) à d'autres. Selon nous, ce défaut est sans conséquence pour nos objectifs : seule la surface présente un intérêt important pour l'épitaxie ultérieure.

Les cristaux de Si formés au cours de notre procédé de cristallisation induite par l'Al ont un très fort rapport d'aspect (moins de 10 nm d'épaisseur pour plusieurs micromètres de large). Dans le chapitre suivant nous allons étudier précisément la raison des dimensions latérales adoptées par les grains ainsi que leur mode de croissance. Les autres points du cahier des charges seront par la suite analysés : avec notamment la rugosité et possibilité de croissance épitaxiale de nanostructures.

2.3 Cristallisation du Silicium amorphe : cinétique, thermodynamique, et mécanisme

INTRODUCTION Dans le but d'établir des recettes de fabrication des substrats couche-mince, nous devons donc étudier la cinétique de cristallisation du Si par AIC, au travers de la couche d'oxyde. Dans ce chapitre, nous allons donc analyser l'influence de la température sur la vitesse de cristallisation (nucléation et croissance des germes). Dans un second temps, et grâce à une expérience in-situ développée au laboratoire, nous pourrons observer la cristallisation du Si en temps réel à l'échelle microscopique, au TEM.

2.3.1 Cinétique de cristallisation de couches infinies

Dans le but de mesurer les constantes cinétiques de la cristallisation du a-Si (taux de nucléation et vitesse de croissance des germes), des échantillons ont été recuits pendant des durées variables à de multiples températures. Afin de minimiser les variations dues aux lots d'échantillons, toutes ces expériences ont été réalisées à partir d'un même échantillon.

RÉSUMÉ DU CHAPITRE

La mesure du nombre de germe par unité de surface, ainsi que de la fraction de surface occupée, permettent de déterminer les grandeurs thermodynamiques régissant la cristallisation, ainsi que le rayon de déplétion autour des grains (**§ 2.3.1**, p. 61).

Dans un second temps, grâce à une expérience de recuit *in-situ* au TEM (**§ 2.3.2**, p. 69), nous parvenons à mieux décrire le mécanisme microscopique de la cristallisation (**§ 2.3.2.3**, p. 70).

2.3.1.1 Densité surfacique des grains et rayon équivalent moyen

a) Protocole expérimental et grandeurs mesurées

Un seul et même échantillon de deux pouces de diamètre, d'un empilement Al (10 nm)/SiO_x/a-Si (15 nm) déposé dans les conditions donnant une texture de fibre optimale (**§ 2.2.1.2**, p. 49) a été clivé en de nombreux morceaux d'environ 5 mm par 5 mm de côté. Chacun de ces échantillons a été recuit pendant une durée déterminée (de quelques minutes à plusieurs dizaines d'heures), à une température de 200, 225, 250, 275, ou 300 °C. Une fois recuits dans les conditions désirées, les échantillons ont été gravés dans l'eau régale. Cette gravure a pour effets, d'une part, de dissoudre l'aluminium ; et d'autre part, de supprimer le a-Si n'ayant pas réagi, puisque celui-ci se trouve au-dessus d'une couche d'Al (il subit un *lift-off*).

L'analyse au MEB des surfaces permet alors d'observer l'état d'avancement de la cristallisation, comme exposé dans la **Fig. 2.3 1**. Un traitement élémentaire des images permet d'obtenir :

- la densité surfacique de germes, c'est-à-dire leur nombre par unité de surface, noté d_S (t, T) et exprimée en μm^{-2} ;
- la fraction de surface occupée par les cristaux, notée f_S.

À partir de ces deux grandeurs, il est alors possible de calculer l'aire moyenne occupée par un grain A (**Éq. 2.3 1**) :

(Éq. 2.3 1)
$$A = \frac{f_S}{d_S}$$

et le rayon R équivalent à la surface A (**Éq. 2.3 2**) :

(Éq. 2.3 2)
$$R = \sqrt{\frac{A}{\pi}} = \sqrt{\frac{f_S}{\pi d_S}}$$

(Fig. 2.3 1)

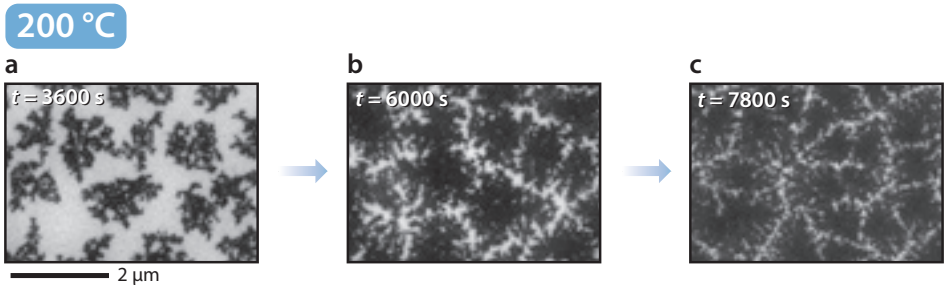
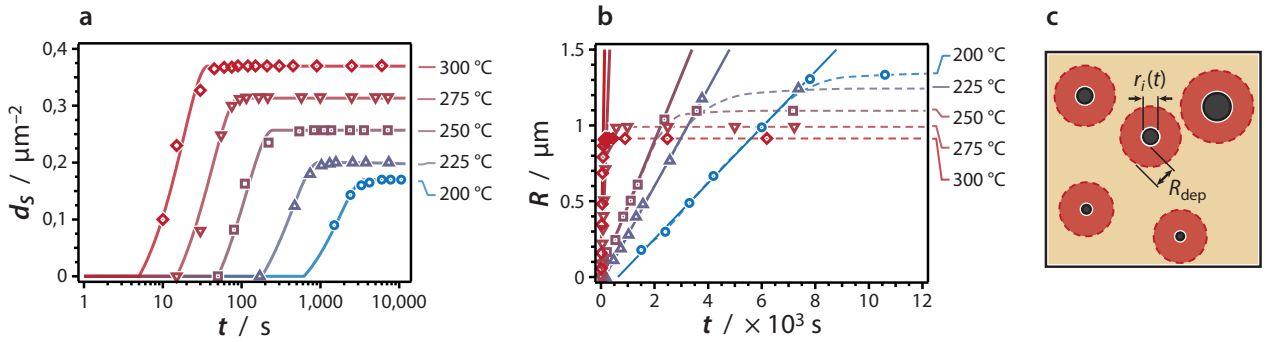


Figure 2.3 1 Avancement de la cristallisation d'un échantillon recuit à 200 °C pendant (***a***) 3 600 s, (***b***) 6 000 s, et (***c***) 7 800 s.



(Fig. 2.3 2)

Figure 2.3 2 (***a***) Evolution de la densité surfacique de grains en fonction du temps, à diverses températures (les courbes en trait plein sont issues du modèle, **§ 2.3.1.2**, p. 64). (***b***) Evolution du rayon équivalent des grains en fonction du temps, à diverses températures. La portion linéaire des courbes permet de définir la vitesse de croissance radiale. (***c***) Schéma du modèle utilisé dans **§ 2.3.1.2** (p. 64).

b) Résultats

Les deux grandeurs d_S et R sont tracées en fonction de la durée de recuit et de la température (**Fig. 2.3 2 (*a*)** et **(*b*)**) (NB : les courbes en traits pleins de la représentation de d_S sont issues d'un modèle présenté dans ce qui suit ; **§ 2.3.1.2**, p. 64).

La densité surfacique de germes, et leur vitesse de nucléation (dérivée de la densité surfacique d_S par rapport au temps de recuit) sont des fonctions croissantes de la température. Ainsi, un recuit à haute température provoque-t-il une nucléation rapide des germes, et ces germes sont en plus grande quantité. En conséquence, en régime statique, c'est-à-dire lorsque la cristallisation est complète, plus la température du recuit est élevée, et plus la densité surfacique de grains est grande. Ce résultat est également retrouvé dans la taille finale des grains de Si ; en effet, R (t_∞) est une fonction décroissante de la température.

D'un point de vue cinétique, deux phénomènes décrits dans la littérature peuvent être observés :

- si la phase de nucléation est achevée après un temps t_1 et la croissance au bout d'un temps t_2, on remarque sur les courbes que $t_2 \sim 3\ t_1$;
- la croissance du rayon équivalent R des grains est une fonction linéaire du temps (matérialisé par les droites de la **Fig. 2.3 2 (*b*)**), à toute température de recuit, tant que les grains n'arrivent pas au contact les uns des autres. Il est donc possible de définir la vitesse de croissance radiale v_r comme la dérivée du rayon équivalent par rapport à la durée de recuit, dans sa phase d'évolution linéaire.

2.3.1.2 Modélisation : prise en compte du rayon de déplétion

Bien que nucléation et croissance aient lieu simultanément (un grain croît dès qu'il a nucléé), ces deux phénomènes possèdent des temps caractéristiques bien distincts. Il ne faut pas voir cela comme un retard de la croissance des grains, mais plutôt comme un arrêt anticipé de la nucléation de nouveaux germes. En effet, sur l'image MEB de la **Fig. 2.3 1 (a)**, une aire importante est toujours libre de cristaux ; néanmoins, ce point expérimental se situe après la fin de la nucléation (**Fig. 2.3 2 (*a*)**).

Ce phénomène est trouvé dans la littérature sous le terme de « *suppression de nucléation*[142] » et est dû à l'existence d'une zone de déplétion autour des germes (**§ 1.2.3**, p. 30). En-deçà d'une distance R_{dep}, la concentration en atomes de Si dans la couche d'Al est insuffisante pour donner lieu à une nucléation à proximité d'un grain existant. Cette zone déplétée se déplace avec la croissance des germes, et il arrive donc un instant où tout point de la surface de l'échantillon se trouve soit occupé par un germe, soit déplété en Si. À partir de cet instant, toute nouvelle nucléation devient impossible.

Il est donc possible de définir deux rayons caractéristiques pour les germes de Si :

- leur rayon équivalent R, observable très simplement au MEB ou au microscope optique dans certains cas ;
- leur rayon total de déplétion $R + R_{dep}$, définissant leur zone d'influence vis-à-vis de la nucléation, et ne pouvant malheureusement pas être directement observé ou mesuré par des méthodes simples.

a) Modèle

La présence de ces deux grandeurs rend impossible la modélisation des cinétiques de nucléation et de croissance grâce à la théorie Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK)[172, 173] en raison de la difficulté à décrire la zone non cristallisée de la surface (qui doit prendre en compte les germes *et* les zones déplétées). Nous avons donc mis au point un modèle de la nucléation-croissance à partir du modèle classique.

Si l'on considère que la probabilité de nucléation par unité d'aire et de temps α ($m^{-2}\ s^{-1}$) est constante, on peut écrire qu'un nombre dN de nouveaux germes apparaissent sur la surface S dans un intervalle de temps dt (**Éq. 2.3 3**) :

(Éq. 2.3 3)
$$\mathrm{d}N = \alpha S \mathrm{d}t$$

Avec S la surface laissée libre par les grains pour la nucléation. Si l'on considère à présent que $N(t)$ grains ont nucléé à la surface de l'échantillon (**Fig. 2.3 2 (*c*)**), d'aire totale S_0, après un temps t ; et que

ces grains ont un rayon moyen $R\,(t)$, et un rayon de déplétion constant R_{dep}, alors la surface libre $S\,(t)$ est (**Éq. 2.3 4**) :

$$S(t) = S_0 - \pi\left(R_{dep} + R(t)\right)^2 \qquad \text{(Éq. 2.3 4)}$$

Or, nous avons précédemment pu voir que $R\,(t)$ est une fonction linéaire du temps, et peut donc être remplacé par $R\,(t) = v_r(t - t_0)$, où t_0 est un délai observé expérimentalement. Et en remplaçant $S\,(t)$ par son expression dans l'équation différentielle **Éq. 2.3 3**, et en se rappelant que $N\,(t)/S_0 = d_S\,(t)$, on obtient l'équation **Éq. 2.3 5** suivante :

$$\frac{\mathrm{d}d_S}{\mathrm{d}t}(t) = \alpha\left(1 - \pi\left(R_{dep} + v_r(t - t_0)\right)^2 d_S(t)\right) \qquad \text{(Éq. 2.3 5)}$$

b) Détermination des grandeurs physiques à partir des points expérimentaux

L'équation différentielle **Éq. 2.3 5** ne peut malheureusement pas être résolue de manière algébrique. Afin d'ajuster les paramètres α, R_{dep}, v_r, et t_0, nous avons procédé en deux temps :

- les paramètres de croissance linéaire v_r et t_0 sont tout d'abord ajustés grâce aux points expérimentaux $R\,(t)$ (**Fig. 2.3 2 (*b*)**) ;
- enfin, les paramètres de la nucléation α et R_{dep} sont ajustés par minimisation de l'erreur entre les données expérimentales de $d_S\,(t)$ (**Fig. 2.3 2 (*a*)**) et la densité surfacique, calculée à partir d'une méthode de Runge-Kutta appliquée à l'équation différentielle **Éq. 2.3 5**.

Le tableau **Tab. 2.3 1** rassemble tous les résultats issus des ajustements, aux différentes températures utilisées.

Température	Densité surf. finale	Vitesse de croissance radiale	Probabilité de nucléation	Rayon de déplétion
T (°C)	d_∞ (µm^{-2})	v_r (µm s^{-1})	α (µm^{-2} s^{-1})	R_{dep} (µm)
200	0,17 (± 0,02)	$1{,}82 \times 10^{-4}$ ($\pm\, 0{,}06 \times 10^{-4}$)	$1{,}1 \times 10^{-4}$ ($\pm\, 0{,}1 \times 10^{-3}$)	0,82 (± 0,05)
225	0,20 (± 0,02)	$5{,}62 \times 10^{-4}$ ($\pm\, 0{,}08 \times 10^{-4}$)	$5{,}4 \times 10^{-4}$ ($\pm\, 0{,}1 \times 10^{-3}$)	0,83 (± 0,05)
250	0,26 (± 0,02)	$1{,}8 \times 10^{-3}$ ($\pm\, 0{,}2 \times 10^{-3}$)	2.7×10^{-3} ($\pm\, 0.2 \times 10^{-3}$)	0,75 (± 0,05)
275	0,31 (± 0,02)	$4{,}5 \times 10^{-3}$ ($\pm\, 0{,}1 \times 10^{-3}$)	$8{,}5 \times 10^{-3}$ ($\pm\, 0{,}1 \times 10^{-3}$)	0,66 (± 0,05)
300	0,37 (± 0.02)	$1{,}2 \times 10^{-2}$ ($\pm\, 0{,}1 \times 10^{-2}$)	$2{,}2 \times 10^{-2}$ ($\pm\, 0{,}2 \times 10^{-3}$)	0,54 (± 0,05)

(Tab. 2.3 1)

Table 2.3 1 Densité surfacique finale d_S, vitesse de croissance radiale v_r, probabilité de nucléation α, et rayon de déplétion R_{dep} obtenu à partir de l'ajustement du modèle avec les données expérimentales à différentes T.

2.3.1.3 Modèle de cinétique de cristallisation : discussion

Des ensembles de paramètres sont aisément trouvés lors de l'ajustement du modèle avec les points expérimentaux, avec un excellent accord (voir courbes en traits pleins de la **Fig. 2.3 2 (*a*)**) Ces paramètres semblent avoir le bon ordre de grandeur, et leurs variations avec la température sont en adéquation avec nos observations précédentes.

La probabilité de nucléation α et la vitesse de croissance radiale v_r sont tracés dans deux diagrammes d'Arrhénius (**Fig. 2.3 3**) : leurs points représentatifs s'alignent selon des droites. Nous pouvons donc dire que ces deux paramètres suivent des lois d'Arrhénius : leurs processus peuvent être décrits par une énergie d'activation de nucléation et de croissance, notés $E_a^{\text{nucl.}}$ et $E_a^{\text{croiss.}}$ respectivement :

(Éq. 2.3 6)
$$\alpha(T) = \alpha_0 \exp\left(-E_a^{\text{nucl.}} \Big/ k_B T\right) \quad \text{et} \quad v_r(T) = v_{r0} \exp\left(-E_a^{\text{croiss.}} \Big/ k_B T\right)$$

Les énergies d'activations obtenues, et exprimées en eV sont : $E_a^{\text{nucl.}}$ = 1,1 (± 0,1) eV et $E_a^{\text{croiss.}}$ = 0,9 (± 0,1) eV. Ces deux valeurs sont très proches de celles trouvées par d'autres auteurs dans la littérature.[130] En outre, elles sont très proches l'une de l'autre (nous ne pouvons exclure qu'elles soient égales). La proximité de ces deux valeurs indique donc que dans les processus de nucléation et croissance lors du procédé MIC, il est aussi favorable de joindre des atomes pour créer un nouveau cristal (nucléation), que de les additionner à un cristal existant (croissance). Il est toutefois possible que d'autres phénomènes soient masqués par ces énergies d'activation, comme par exemple la diffusion des matériaux, et notamment celle des atomes de Si, au travers de la couche d'oxyde. Pour faire la part des choses, il est nécessaire de s'intéresser à la nucléation des germes et à leur croissance, à une échelle microscopique : cette étude sera effectuée grâce à des expériences in-situ au TEM (**§ 2.3.2**, p. 69).

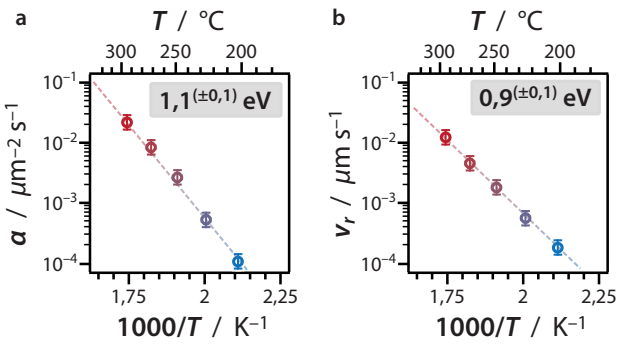
(Fig. 2.3 3)


Figure 2.3 3 Diagrammes d'Arrhénius du taux de nucléation α et la vitesse de croissance radiale v_r.

Les valeurs du rayon de déplétion (**Tab. 2.3 1**), obtenues au cours de l'ajustement des paramètres, sont proches de celles rapportées dans de précédentes observations expérimentales.[142, 143] Bien que ces valeurs ne soient pas données avec une précision très importante, elles mettent toutefois en lumière l'évolution de la taille des cristaux en fonction de la température. En effet, le rayon de déplétion est un paramètre critique dans la taille finale des grains (puisqu'il fixe la densité surfacique finale atteinte lors d'un recuit) (**§ 1.2.3**, p. 30).

Si l'on compare les expériences réalisées à 300 et à 200 °C, on peut voir que (**Tab. 2.3 1**) :

- le rayon de déplétion est *multiplié* par un facteur 1,5 entre ces deux températures et la densité surfacique est divisée par un facteur 2,2 : les grains sont donc légèrement *plus grands* à basse température ;
- dans le même temps, la vitesse de croissance radiale des grains est *divisée* par un facteur 66 ;
- le taux de nucléation est lui *divisé* par un facteur 210.

Ainsi, une baisse de seulement 100 °C implique une augmentation d'un facteur environ 2 de la taille moyenne des grains ; elle a aussi pour effet de ralentir la cinétique de cristallisation d'un facteur proche de 100 ! Il n'est donc pas réaliste d'agir exclusivement sur la thermique pour augmenter la taille des grains de manière efficace, en conservant une durée raisonnable de procédé. Une méthode que nous avons envisagée est de diminuer localement l'épaisseur de la barrière de diffusion à l'interface entre les couches d'Al et de a-Si ; cette étude, qui vise le contrôle des sites de nucléation est l'objet du **Chapitre 3.5** (p. 157).

2.3.1.4 Rayon de déplétion : mise en évidence expérimentale

À notre connaissance, le rayon de déplétion autour des germes a uniquement été mis en évidence par ses conséquences sur la nucléation des grains :

- la fin précoce de toute nouvelle nucléation, comme vu précédemment ;
- mais aussi lorsqu'un échantillon est brutalement ramené à température ambiante : le Si dissout précipite partout sous la forme de nombreux petits grains à l'exception d'une zone autour des germes pré-existants.

Nous avons mis au point une méthode permettant de mesurer le rayon de déplétion en tirant avantage de ses effets sur la consommation de la couche de a-Si. En effet, la couche de a-Si peut être vue comme un réservoir, dont les atomes diffusent depuis celui-ci vers la couche d'Al. Nous avons pu vérifier que le rapport des épaisseur des couches de a-Si et d'Al n'a pas d'influence sur la cinétique ou la thermodynamique de la cristallisation.

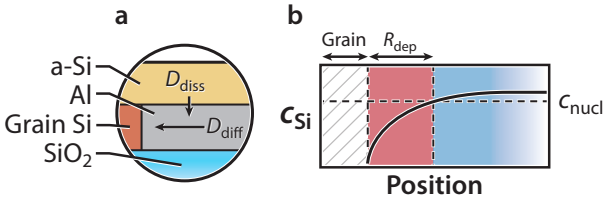


Figure 2.3 4 (***a***) Schéma de l'empilement en présence d'un grain cristallisé. (***b***) Profil schématisé de la concentration en Si dans l'Al en fonction de la distance au bord d'un grain.

Ainsi, à une température donnée, le flux local J_{diss} de dissolution du a-Si dans l'Al ne va dépendre que de la concentration en Si au même point dans la couche d'Al,[114, 142] tant que $c_{\text{sat}} \geq c_{\text{Si}}$: (Fig. 2.3 4)

$$J_{\text{diss}}(x, y, t) = D_{\text{diss}}(c_{\text{sat}} - c(x, y, t)) \qquad \text{(Éq. 2.3 7)}$$

(Fig. 2.3 5)

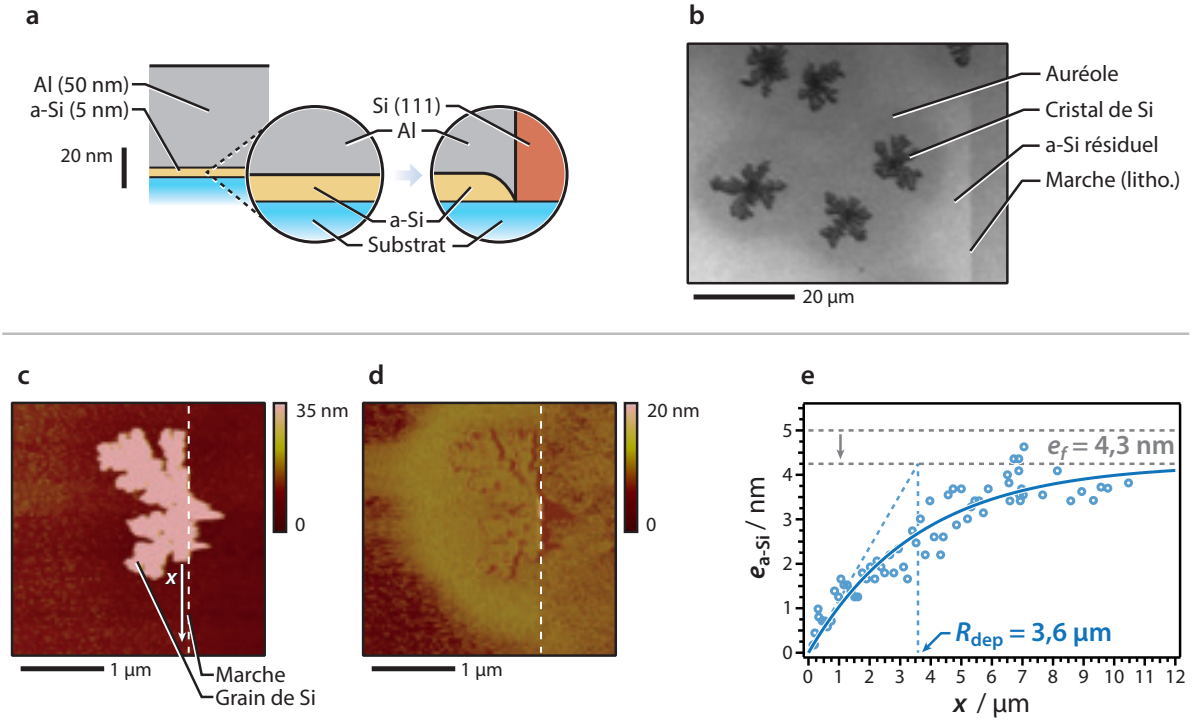


Figure 2.3 5 **(*a*)** Schéma de l'empilement avant et après recuit. La couche résiduelle de a-Si est révélée par gravure sélective de la couche d'Al. **(*b*)** Image de microscopie optique montrant les grains de Si obtenus après recuit, ainsi que des auréoles autour de ces derniers. **(*c*)** et **(*d*)** Images AFM de hauteur et de phase respectivement, d'un grain obtenu sur le bord de la marche obtenue par lithographie. **(*e*)** Profil de l'épaisseur de la couche de a-Si en fonction de la distance au bord du grain cristallisé.

avec D_{diss} le coefficient de dissolution du a-Si dans l'Al, c_{sat} la concentration de saturation en Si dans la couche d'Al, et c_{Si} (x, y, t) sa concentration locale.

Or la concentration en Si , c_{Si} (x, y, t), décroît à proximité d'un grain (c'est la zone de déplétion) : l'écart à la saturation est donc grand proche d'un grain, et faible plus loin. En conséquence, le flux de dissolution est aussi très important à proximité du front de croissance, et très faible à longue distance. Le a-Si devrait donc être consommé plus rapidement à proximité du front de croissance, et plus lentement à plus longue distance.

Afin de cartographier la quantité restante de a-Si en fonction de la distance au bord d'un grain (**Fig. 2.3 5 (*a*)**), nous réalisons un échantillon a-Si (5 nm)/SiO_x/Al (50 nm) (empilement inverse comparé à nos empilements habituels afin de facilement révéler la couche d'a-Si restante par gravure de l'Al). Une marche a été pratiquée par lithographie pour observer le bord de la couche de a-Si. Une fois recuit 2 h 30 min à 250 °C, les échantillons ont été gravés par une solution d'eau régale pendant 15 min afin de dissoudre la couche superficielle d'Al ; ainsi que par une solution diluée de HF à 5 wt% pour supprimer tout oxyde en surface.

L'échantillon, observé au microscope optique, montre des grains de Si dendritiques de grande taille (ce qui était attendu en raison du faible rapport a-Si/Al, ainsi que de l'épaisseur importante d'Al) (**Fig. 2.3 5 (*b*)**). Cette image montre également des auréoles plus foncées autour des grains de Si, d'environ 5 µm de large. Ces auréoles passent de la teinte du a-Si sur les bords, à la teinte du substrat au centre. Cette observation semble donc mettre en évidence la décroissance de la hauteur résiduelle de a-Si proche des grains de Si.

Le voisinage d'un grain de Si situé proche de la marche lithographiée a été balayé au microscope à force atomique (AFM), en mode *Tapping* (**Fig. 2.3 5 (*c*)**). Le signal de phase (**Fig. 2.3 5 (*d*)**) montre une évolution importante à l'approche du grain, passant progressivement de sa valeur sur le a-Si (en rouge) à celle sur le substrat (en jaune). D'autre part, en mesurant l'épaisseur de a-Si restante à sur le bord de la marche lithographiée, et en la traçant en fonction de la distance au bord du grain, on obtient les points du graphe de la **Fig. 2.3 5 (*e*)**.

On remarque que les points de la **Fig. 2.3 5 (*e*)** peuvent être décrits par une exponentielle ; et si le lien entre flux et concentration en Si dans la couche d'Al est bien donné par l'**Éq. 2.3 7**, on peut écrire que :

$$e_{\text{a-Si}}(x) = (e_i - e_{\text{diss}})\left[1 - \exp\left(-\frac{x}{R_{\text{dep}}}\right)\right] \qquad \text{(Éq. 2.3 8)}$$

Avec $e_{\text{a-Si}}(x)$ la hauteur restante de a-Si, e_i l'épaisseur initiale, *ediss* l'épaisseur dissoute de manière homogène, et x la distance au bord du grain. L'ajustement donne une épaisseur dissoute de 0,7 nm, et un rayon de déplétion de 3,6 µm, qui semble en adéquation avec les auréoles visibles en microscopie optique et à l'AFM en signal de phase (**Fig. 2.3 5 (*b*)** et **(*d*)**).

Cette méthode originale permet de mettre en évidence la zone de déplétion en Si qui s'établit dans la couche d'Al, grâce à la dissolution accélérée du a-Si qu'elle impose.

2.3.2 Observation *in-situ* au TEM de l'homoépitaxie latérale du Si

Le TEM en champ sombre (**§ B.2.1**, p. 189) permet de filtrer les informations en ne conservant que ls électrons diffractés par une orientation cristalline bien précise. L'étude de la taille caractéristique des monocristaux (**§ 2.2.2.2**, p. 55) a par ailleurs montré que l'orientation initiale des grains était maintenue sur des distances supérieures au micromètre.

Nous avons donc combiné un recuit de cristallisation *in-situ* dans le TEM, et des observations en champ sombre, pour visualiser en temps réel la progression de la cristallisation à très petite échelle.

(Fig. 2.3 6)

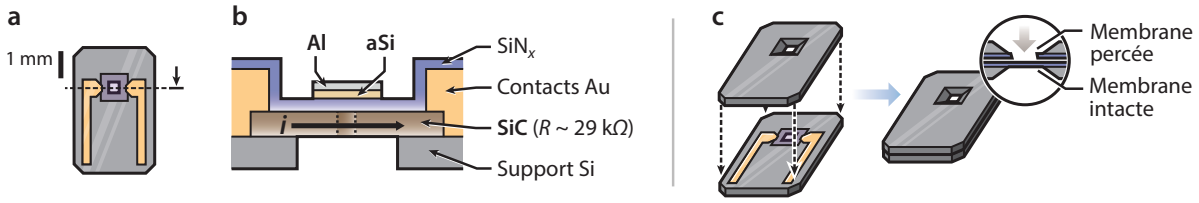


Figure 2.3 6 (***a***) Aspect d'une membrane Aduro de Protochips. (***b***) Coupe montrant la membrane chauffante de SiC, le revêtement de SiNx, les contacts d'Au, et l'empilement Al/a-Si. (***c***) Méthode de expérimentale pour empêcher tout dépôt de métaux sur les contacts d'Au.

2.3.2.1 Matériel utilisé

La plupart des dispositifs de chauffage *in-situ* pour TEM utilisent des membranes telles celles présentées précédemment (**§ 2.2.2.2**, p. 55) : le chauffage est alors effectué sur la totalité de la membrane, support de Si compris. Le chauffage est donc lent, avec une forte inertie, et une dérive importante lors des observations.

Le LPN s'est récemment équipé d'un système de chauffage *in-situ Aduro* de la marque Protochips (**Fig. 2.3 6 (*a*)**). Ce système consiste principalement en une membrane (opaque) de SiC régulièrement percée, et couverte d'une membrane de SiN_x continue (50 nm d'épaisseur) (**Fig. 2.3 6 (*b*)**). Des contacts d'or permettent d'imposer un courant dans la fine membrane de SiC, dont la résistance électrique est calibrée et bien supérieure à la résistance équivalente du reste du circuit : il en résulte alors une dissipation thermique confinée dans la membrane. Ce système permet un chauffage quasi exclusif de la membrane, sans chauffage du support de la membrane, c'est-à-dire sans thermalisation. Ce système permet des chauffages et des trempes quasi-instantanés (10^6 K s^{-1} dans le catalogue).

La difficulté d'utilisation de ce type de membrane réside dans le fait qu'elles sont « *actives* », et que dans notre cas, le dépôt de matériaux conducteurs, comme l'Al, peut modifier la résistance globale du système s'il est effectué directement sur les contacts d'or, et ainsi de réduire fortement l'échauffement de la membrane, contrôlé par le courant imposé. Nous avons donc mis au point un protocole de dépôt, utilisant un masque. Ceci a permis de déposer l'empilement Al/a-Si uniquement à l'endroit adéquat (**Fig. 2.3 6 (*c*)**), sans court-circuiter les contacts.

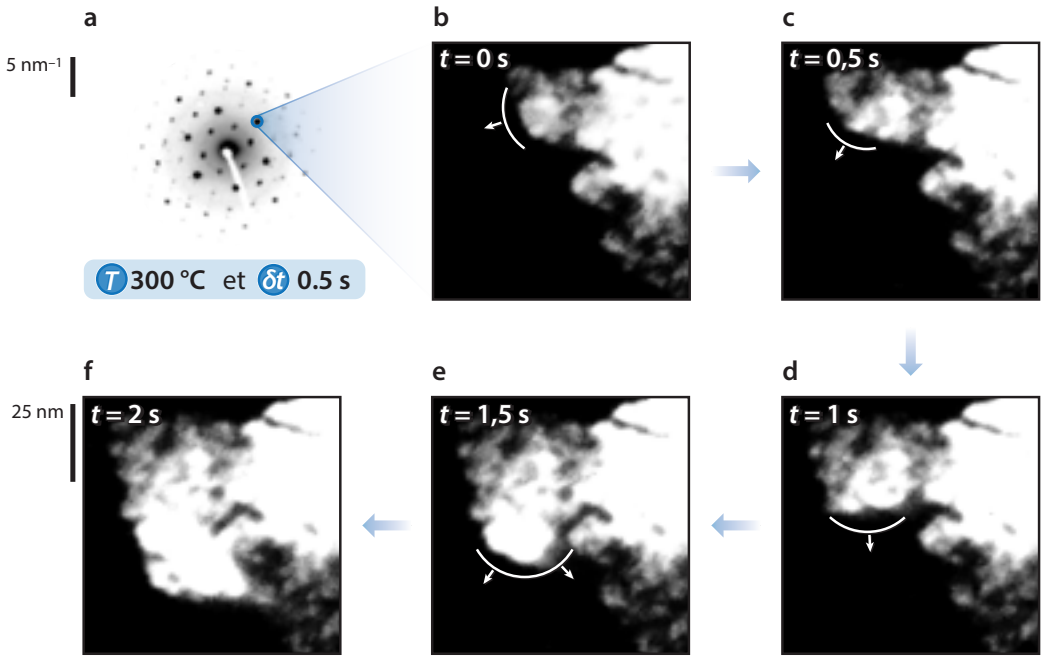
Le contrôle du dépôt sur la membrane peut alors s'effectuer très simplement par mesure de la résistance électrique entre les bornes des contacts d'or, en utilisant directement l'électronique fournie par Protochips : la valeur mesurée avant dépôt ne doit pas changer.

2.3.2.2 Résultats

L'échantillon est chauffé par des impulsions de 0,5 s. On considère qu'il passe instantanément de la température ambiante à 300 °C, et de même dans le sens inverse.

La température et la durée des impulsions (300 °C pendant 0,5 s) ont été choisies à partir des valeurs déterminées précédemment de taux de nucléation, et de vitesse de croissance radiale : les valeurs choisies permettent de mettre en œuvre des expériences suffisamment précises et brèves, limitant ainsi les dérives thermiques.

Au début des expériences, nous observons en continu l'échantillon en TEM-BF, et nous vérifions les clichés de diffraction de différentes zones de sa surface, en nous rappelant que la distance inter-grains est de l'ordre du micromètre. Nous appliquons un premier créneau de température de 300 °C pendant 2 s (nucléation), nous observons alors que certaines zones de l'échantillon diffractent (**Fig. 2.3 7 (*a*)**). Ces figures de diffraction correspondent à du Si en axe de zone [111]. À l'aide d'un diaphragme, nous sélectionnons une tache Si {220} de la figure, afin de nous placer en champ sombre. Ce procédé rend également invisible tous les grains d'Al d'orientation aléatoire, car les paramètres de maille de l'Al et du Si sont distincts. Nous pouvons alors voir que les 2 s de chauffage ont suffi à former des grains de Si d'environ 100 nm d'extension latérale : la **Fig. 2.3 7 (*b*)** présente une extrémité d'un tel grain, l'origine des temps de la **Fig. 2.3 7** est prise à cet instant.



(Fig. 2.3 7)

Figure 2.3 7 Résultats d'une expérience de recuit in-situ au TEM. **(*a*)** Cliché de diffraction électronique d'un grain de Si orienté selon [111]. **(*b*)** à **(*f*)** Pas successifs de la croissance du cristal (chauffage à 300 °C par pas de 0,5 s).

Nous réalisons donc une série de créneaux de température de recuit à 300 °C, de 0,5 s de durée. Entre chaque créneau, nous attendons que l'échantillon se stabilise, et nous enregistrons une image en champ sombre, prise toujours à la même position, afin d'observer l'évolution du bord du cristal (**Fig. 2.3 7 (*b*)** à **(*f*)**).

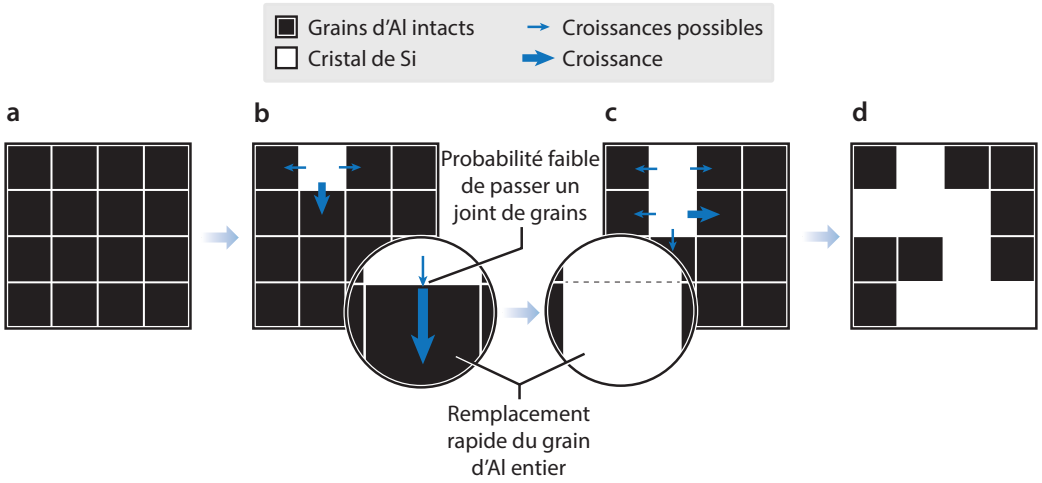
Lors des courtes phases de chauffage de 0,5 s, nous pouvons observer l'apparition de nouvelles petites zones claires (c'est-à-dire du Si cristallin de même orientation que celle du cristal filtré par le champ sombre) : ces extensions du cristal apparaissent successivement, de manière ponctuelle. Ainsi, lors de certaines étapes de chauffage, il peut ne rien se produire, comme il peut apparaître une série de nouvelles extensions, qui apparaissent successivement. De cette façon, la surface du grain augmente au cours du recuit, tout en conservant exactement la même orientation cristalline : nous observons donc bien un monocristal de Si en phase de croissance.

La caractéristique la plus remarquable de cette croissance du grain de Si initial est l'avancée du front de croissance par « *sauts élémentaires* » successifs. Ces pas élémentaires ont des dimensions caractéristiques de l'ordre de 10 à 15 nm de côté.

Si l'on se réfère à la littérature (**§ 1.2.1**, p. 22), le processus gouvernant la cristallisation AIC est principalement lié à la diffusion du Si aux joints de grains de la couche d'Al. En effet, aux températures auxquelles nous travaillons, il n'existe quasiment pas de solubilité du Si dans l'Al massif. Ces éléments étant rappelés, il est intéressant de remarquer que la taille caractéristique des sauts de cristallisation est très similaire à la taille latérale des grains d'Al dans l'empilement.

Nous pouvons donc proposer la description suivante de la cristallisation, dont le mécanisme gouvernerait la cinétique du procédé AIC (**Fig. 2.3 8**) :

- les atomes de Si diffusent dans les joints de grains de la couche d'Al : leur concentration croît progressivement (**Fig. 2.3 8 (*a*)**) ;
- au delà de la concentration d'équilibre, un germe orienté de Si peut nucléer (**Fig. 2.3 8 (*b*)**) ;
- une fois formé, le germe s'étend quasi instantanément jusqu'à prendre la place d'un grain d'Al, qui est alors déplacé (processus d'échange ALILE) ;
- l'extension du grain de Si est momentanément stoppée lorqu'elle bute sur les grains d'Al voisins ;
- elle progresse à nouveau dès que la barrière d'énergie pour déplacer un nouveau grain est franchie ;
- le petit cristal de Si (représenté en blanc dans la matrice noire de grains d'Al, **Fig. 2.3 8 (*b*)**) reste ainsi pendant une durée variable : il a alors pour possibilités de croître dans diverses directions (symbolisées par des flèches) ;



(Fig. 2.3 8)

Figure 2.3 8 Étapes élémentaires du processus de cristallisation du a-Si induite par l'Al. Chaque carré noir représente schématiquement un grain d'Al.

- le cristal croit dans la direction ayant la barrière de potentiel la plus faible : le remplacement du grain d'Al est alors extrêmement rapide (saut élémentaire vu expérimentalement) (**Fig. 2.3 8 (*b*)** à **(*c*)**) ;
- à nouveau, le cristal de Si a de nombreuses possibilités pour croître latéralement : il reste piégé aux joints de grain de la couche d'Al. Le chemin de remplacement ayant les barrières de potentiel les moins hautes est plus rapide, expliquant le schéma dendritique emprunté par la cristallisation (**Fig. 2.3 8 (*d*)**).

L'aspect macroscopiquement dendritique des grains de Si serait alors dû à un mécanisme microscopique de remplacement des grains d'Al. De son côté, la cinétique de croissance semble donc être principalement due à la cinétique de passage d'un grain d'Al à un autre : le remplacement d'un grain étant instantané, une fois débuté.

La raison du piégeage aux joints de grains de l'Al pourrait être dû à :

- des impuretés ;
- un agencement cristal de Si/cristal d'Al ;
- des contraintes mécaniques au niveau des grains d'Al, favorisant ou défavorisant leur remplacement.

Des expériences complémentaires sont nécessaires pour conclure. Nous proposons notamment :

- l'observation en haute résolution d'un pas élémentaire : difficile en raison de la légère dérive de la position de l'échantillon au chauffage, et du caractère parfaitement imprévisible du lieu de progression du cristal ;

- l'utilisation de couches d'Al de caractéristique différente : nous pouvons moduler la taille moyenne des grains dans la couche (modification des conditions de dépôt, pré-recuit, etc.). Une modification identique de la taille des sauts élémentaires de cristallisation validerait complètement nos hypothèses.
- le ralentissement de la cinétique par l'utilisation d'une température plus faible : les sauts élémentaires sont-ils toujours instantanés ?
- tirer de ces expériences des énergies d'activation, et les relier à la cinétique macroscopique de croissance des grains.

2.3.3 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu montrer que les couches telles que nous les avons déposées ont des constantes cinétiques équivalentes à celles démontrées dans la littérature[130] ; et ce, même après un traitement différent des données, tenant compte d'un rayon de déplétion autour des grains. Ce rayon de déplétion influe donc non seulement grandement sur la cinétique de nucléation, mais aussi sur la taille caractéristique des grains une fois la cristallisation complète.

Les tailles de grains accessibles lors d'un recuit de notre empilement sont plus faibles que celles décrites dans la littérature. Ceci peut s'expliquer par l'extrême finesse des couches que nous cristallisons, contre plusieurs centaines de nanomètres à plusieurs micromètres dans la littérature. En revanche, nous avons pu voir qu'un simple traitement thermique ne peut pas prétendre augmenter drastiquement la taille de nos grains : nous devrons donc envisager d'autres moyens. Dans le **Chapitre 3.5** (p. 157), nous présentons donc une méthode originale, dont nous avons démontré le concept : l'emploi d'une barrière de diffusion lithographiée, à l'interface Al/a-Si.

Nous avons d'autre part amélioré la compréhension du mécanisme de croissance des grains de Si à l'aide d'expériences de recuit in-situ dans le TEM. Ces expériences ont prouvé l'existence de pas élémentaires lors de la croissance des germes de Si par homoépitaxie latérale.

Dans le chapitre suivant, nous terminerons de démontrer que les couches que nous pouvons former sont en tous points en conformité avec notre cahier des charges (rugosité, occupation de la surface, morphologie des grains, et tolérance au substrat) ; avant d'utiliser ces couches comme des substrats efficaces pour la croissance de nanostructures de semiconducteurs III–V de haute qualité.

2.4 Caractéristiques des cristaux de Si et conformité au cahier des charges

INTRODUCTION Avant de tenter d'utiliser les couches minces de Si (111) pour la croissance épitaxiale de nanofils, nous devons vérifier la conformité de celles-ci avec le cahier des charges que nous avons formulé plus tôt (**§ 2.1.1**, p. 40). En effet, le taux de couverture des cristaux à la surface du substrat et leur rugosité, notamment, sont des grandeurs critiques pour les croissances ultérieures de matériaux.

2.4.1 Taux de couverture à la surface du substrat

En raison du rayon déplétion et du phénomène de suppression de nucléation (**§ 2.3.1.2**, p. 64), les grains de Si obtenus par AIC sont bien plus larges qu'épais (plusieurs micromètres pour 10 nm d'épaisseur dans notre cas). Ainsi, lorsqu'un germe de Si croît dans les joints de grains de la couche d'Al, il occupe très rapidement toute l'épaisseur : il croit alors latéralement. Et si les atomes de Si issus de la couche de a-Si viennent à manquer, la croissance s'arrête d'elle-même dans un état intermédiaire, dans lequel, après gravure de l'Al, les grains de Si recouvrent partiellement la surface du substrat.[115] Le rapport des épaisseurs initiales de a-Si et d'Al influe donc, après cristallisation, sur le taux de couverture de la surface par les cristaux de Si.

Nous souhaitons pouvoir fabriquer des surfaces intégralement recouvertes par des cristaux de Si : nous devons donc déterminer l'épaisseur de a-Si, minimale et adéquate, à déposer. Pour ce faire, nous

RÉSUMÉ DU CHAPITRE

La rugosité de la couche finale de Si est due à deux facteurs : la rugosité initiale de la couche d'Al (**§ 2.4.2.1**, p. 77), et la formation d'ilôts (**§ 2.4.2.2**, p. 79). Une stratégie peut être menée pour réduire cette rugosité (**§ 2.4.2.3**, p. 80). On démontre enfin que le Si (111) peut être formé à la surface d'un wafer de Si(100) en n'utilisant que quelques monocouches d'oxyde comme couche séparatrice (**§ 2.4.2.4**, p. 82).

(Fig. 2.4 1)

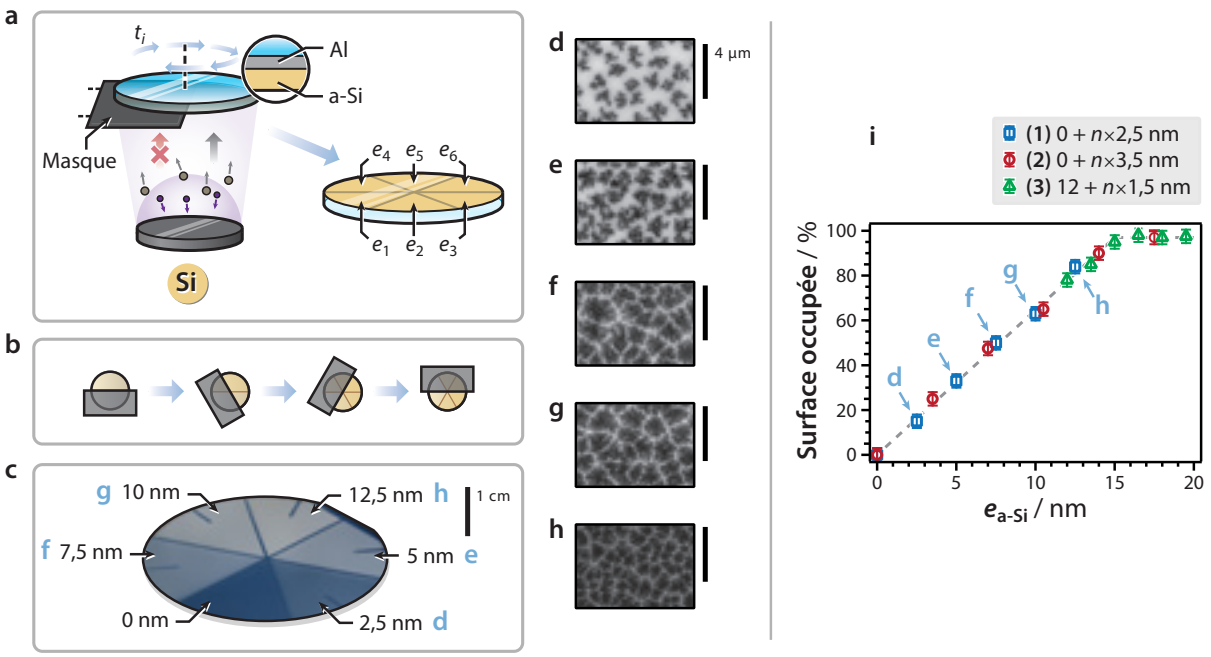


Figure 2.3 4 Dépôts masqués (*a*) Schéma de réalisation du dépôt masqué en six segments. (*b*) Mouvement du masque dans le référentiel de l'échantillon. (*c*) Photographie de l'échantillon revêtu de la séquence d'épaisseurs 0 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 ; 10 ; et 12,5 nm. (*d*) à (*h*) Images MEB correspondantes. (*i*) Évolution de la fraction de surface occupée en fonction de l'épaisseur de a-Si déposée sur 10 nm d'Al.

avons employé un masque mobile, dont notre bâti ultravide de dépôt magnétron est équipé, afin de segmenter les échantillons en secteurs de diverses épaisseurs.

Dans un premier temps, une couche d'Al de 10 nm d'épaisseur est déposée de manière uniforme à la surface d'un substrat de Si(100), lui-même couvert d'une couche de 100 nm d'oxyde thermique. Le masque (une plaque métallique rectangulaire) est déplacée jusqu'au centre de l'échantillon (**Fig. 2.4 1 (*a*)**). Le dépôt du a-Si est initié, et l'échantillon est tourné périodiquement d'un sixième de tour à des instants déterminés, masquant une partie de l'échantillon (un sixième de sa surface) et exposant un nouveau secteur initialement caché derrière le masque (la **Fig. 2.4 1 (*b*)** montre la rotation du masque dans le référentiel de l'échantillon). Connaissant la vitesse de dépôt, une séquence prédéterminée de durées entre les rotations permet de déposer six épaisseurs différentes avec précision. Les échantillons ont par la suite été recuits pendant 12 h à 250 °C, et l'Al a été supprimé par gravure humide dans une solution d'eau régale pendant 15 min à température ambiante. Après traitement, l'échantillon présente bien six segments de teintes différentes, comme illustré sur la **Fig. 2.4 1 (*c*)**.

Les échantillons cristallisés et gravés été ont été observés au MEB (**Fig. 2.4 1 (*d*)** à **(*h*)**). Ces images montrent l'évolution du taux de couverture de la surface en fonction de l'épaisseur de a-Si déposée (et donc du rapport a-Si/Al). Trois expériences similaires ont été menées, en adaptant la séquence de dépôt afin obtenir trois ensembles d'épaisseurs (**Fig. 2.4 1 (*i*)**), partiellement redondants :

– **(1)** de 0 à 12,5 nm, par pas de 2,5 nm ;

- **(2)** de 0 à 17,5 nm, par pas de 3,5 nm ;
- **(3)** et de 12 à 19 nm, par pas de 1,5 nm (grâce à un dépôt homogène de 12 nm d'a-Si avant utilisation du masque).

La fraction de surface occupée évolue tout d'abord linéairement avec l'épaisseur de a-Si. Elle atteint 97% lorsque le a-Si initial mesure 15 nm d'épaisseur : la surface est alors quasi complètement couverte par les cristaux de Si. Passé cette valeur, le taux de couverture stagne ou augmente lentement, laissant toujours des petits espaces entre les cristaux.

Si le dépôt de a-Si est plus épais, nous allons voir qu'il se forme en réalité plusieurs niveaux de cristallisation, augmentant fortement la rugosité de la surface (**§ 2.4.1.1**). Il existe alors un compromis à trouver entre le taux de couverture de la surface et sa rugosité.

2.4.2 Rugosité de la surface du Si : rôle des caractéristique des dépôts initiaux

À notre connaissance, la rugosité des couches de Si ne fait pas l'objet de nombreuses publications[115] : en général, les couches formées sont très épaisses (plusieurs centaines de nanomètres à plusieurs micromètres), et la rugosité n'est pas critique pour les applications visées (photovoltaïque de Si cristallin en couches minces). Dans cette section, nous étudions la rugosité de nos couches très minces, et pour ce faire, nous dissocions la rugosité propre à la couche de Si, et celle issue de la cristallisation d'une couche trop épaisse de a-Si, qui dans ce cas ajoute des marches à la rugosité initiale.

2.4.2.1 Rugosité de la surface

Un empilement Al (10 nm)/SiO_x/a-Si (10 nm) a été recuit dans les mêmes conditions que précédemment, puis soigneusement gravé à l'eau régale, avant d'être désoxydé (30 s dans une solution de HF à 1 wt%). La couche formée est constituée de monocristaux de Si (111) isolés les uns des autres, comme exposés dans la section (**§ 2.2.2.2**, p. 55). Cet échantillon est observé à l'AFM (de la manière présentée en annexe **§ B.3**, p. 192) (**Fig. 2.4 2 (*a*)**). Compte tenu du faible rapport d'épaisseurs Al/a-Si qui a été employé, les monocristaux de Si sont bien séparés, et on peut aisément les distinguer. On dénombre cinq monocristaux sur l'image AFM de la **Fig. 2.4 2 (*a*)**, schématisés en différentes teintes sur la **Fig. 2.4 2 (*b*)**. Il est par ailleurs évident, au vu de cette image AFM, que les monocristaux de Si sont légèrement rugueux : ainsi, sans tenir compte des marches à leurs contours, leur rugosité est évaluée à R_q = 0,8 nm (NB : cette rugosité pouvait déjà être observée sur les images TEM en champ sombre, en raison du contraste observé, **Fig. 2.2 8 (g)**, p. 50).

(Fig. 2.4 2)

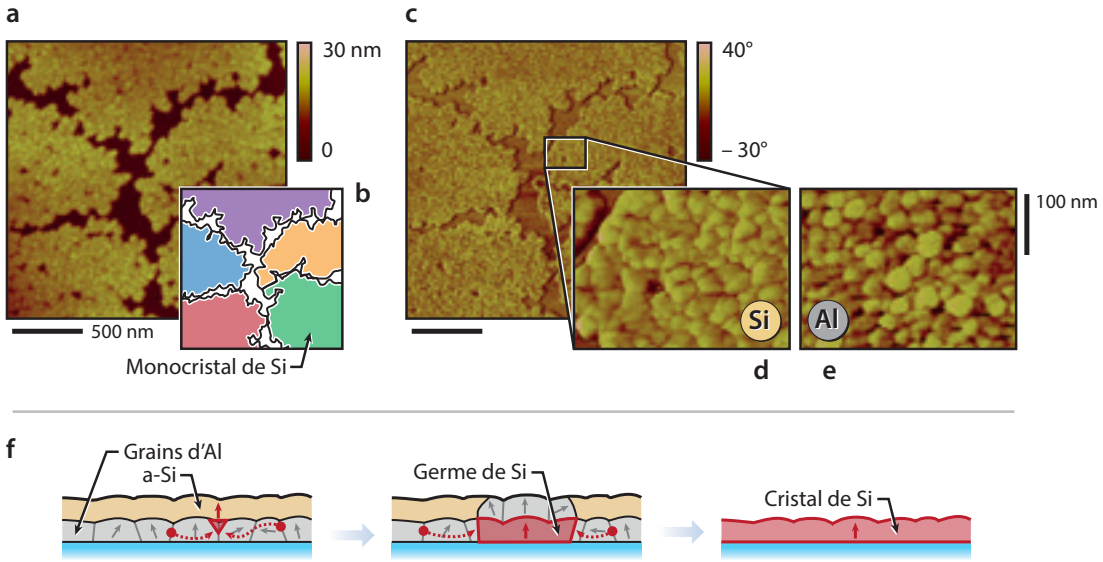


Figure 2.4 2 Étude de la rugosité des monocristaux de Si (*a*) Image AFM de quelques monocristaux de Si. (*b*) Schéma des différents monocristaux isolés. (*c*) Image de phase correspondant à l'image (*a*). (*d*) Détail de l'image (*c*). (*e*) Image AFM (phase) des grains d'Al déposés initialement. (*f*) Mécanisme de cristallisation appliqué au cas de couches très minces (un seul grain d'Al dans l'épaisseur de la couche).

En s'intéressant au signal de phase (mode *Tapping*) (**Fig. 2.4 2 (*c*)**) et en imageant une surface plus restreinte (**Fig. 2.4 2 (*d*)**), on remarque que les détails de cette rugosité ressemblent aux grains d'un polycristal. Pour comprendre l'origine de cette rugosité à la surface des monocristaux de Si, nous devons adapter à l'échelle de nos couches le mécanisme de cristallisation décrit dans la littérature. En effet, nos couches d'Al ne sont en fait composées que d'un grain dans leur épaisseur.

Nous savons que lors de la cristallisation du a-Si, les grains d'Al sont déplacés les uns après les autres (comme mis en évidence par les expériences *in-situ*, **§ 2.3.2**, p. 69) par le cristal de Si en croissance. Or, ce processus se fait exclusivement en phase solide (d'après nos expériences la cristallisation se produit dès 150 °C) : il est donc vraisemblable que le Si remplisse le volume qu'occupait initialement chaque grain d'Al déplacé. Nous devons donc comparer les dimensions typiques des rugosités des monocristaux de Si et de la couche d'Al initiale (**Fig. 2.4 2 (*e*)**). Les deux rugosités sont quasi identiques : avec un R_q = 0,8 nm et une taille latérale moyenne d'environ 24 nm (analyse des images AFM). Nous pouvons donc envisager que la rugosité des cristaux de Si est héritée de la taille des grains de la couche d'Al.

Toute méthode permettant de limiter la rugosité de la couche polycristalline d'Al initiale pourrait donc potentiellement diminuer la rugosité des monocristaux de Si. On peut notamment penser à :

PUISSANCE DU MAGNÉTRON Nous avons multiplié par deux la puissance de pulvérisation (portée donc à 200 W) : la taille latérale des grains a alors diminué d'un facteur deux, et la rugosité est passée

de R_q = 0,8 à R_q = 0,5 nm. En revanche, l'augmentation de la puissance induit une diminution équivalente de la durée de dépôt, ce qui rend difficile la reproduction de dépôts de faible épaisseur.

POTENTIEL DE L'ÉCHANTILLON Utiliser un *bias* (potentiel électrique), sans modifier la puissance de dépôt, permet de jouer sur l'énergie déposée en plaçant l'échantillon à un potentiel électrique négatif (il est aussi bombardé par les ions Ar^+), en utilisant un potentiel de 100 V, nous pouvons décroître la rugosité de 30%.

AUTRE MÉTHODES DE DÉPÔT Une autre méthode pourrait induire des tailles caractéristiques de grains différentes : CVD, MBE, etc.

COUCHE DE MOUILLAGE Les couches de Ge amorphe (a-Ge) sont connues pour leur propriété de mouillage par les métaux (dont Ag par exemple[176]). Nous avons donc déposé un empilement a-Ge (1 nm)/Al (10 nm)/SiO_x/a-Si (15 nm), qui a été cristallisé lors d'un recuit d'1 h à 500 °C. Les mesures des couches d'Al initiale et de Si finale ont montré que leur rugosité avait décru d'un facteur cinq, avec R_q = 0,17 nm !

En revanche, puisque le a-Ge peut être cristallisé par le mécanisme AIC, et qu'il diffuse très bien dans les joints de grains de l'Al, les cristaux obtenus en fin de procédé ne sont pas du Si pur : il s'agit d'un alliage SiGe orienté [111], comme prouvé par diffraction des rayons X (déplacement du pic {220} vers les plus grands paramètres de maille). On estime sa teneur en Ge à environ 7%.

2.4.2.2 Formation de marches pour les rapports d'épaisseurs a-Si/Al élevés

La faible rugosité de *Rq* = 0,5 à 0,8 nm (3 monocouches de Si au maximum) observée précédemment n'est valable que si le rapport des épaisseurs des couches d'a-Si et d'Al déposées initialement reste modéré. En effet, lorsque ce rapport est trop important, une rugosité supérieure est mesurée. Ainsi, si l'on observe à l'AFM (**Fig. 2.4 3 (*a*)**) la surface d'un échantillon cristallisé et gravé, issu du recuit d'un empilement Al (10 nm)/SiO_x/a-Si (20 nm), on mesure des marches de 10 nm (**Fig. 2.4 3 (*b*)**), en plus de la granulosité observée précédemment (**§ 2.4.2.1**, p. 77).

Cette rugosité de surface est décrite dans la littérature en termes de formation « d'îlots » (*hillocks*) à la surface du cristal de Si.[130, 174–178] Ces îlots sont issus de la cristallisation du a-Si encore présent à l'aide de grains d'Al ayant déjà été déplacés au dessus d'un cristal de Si formé. Ce second niveau de cristallisation, qui utilise le a-Si encore non consommé, se fait en épitaxie sur le premier.[174]

Compte-tenu des travaux de P. I. WIDENBORG et de ses collègues,[115] qui ont montré que la formation d'îlot se faisait avec une énergie d'activation de 2,4 eV (soit le double de l'énergie d'activation de nucléation–croissance, **§ 2.3.1**, p. 61), il est avantageux d'utiliser une température modérée afin de limiter leur formation. Il faut néanmoins aussi limiter le rapport d'épaisseurs a-Si/Al, afin qu'il ne reste pas de a-Si non consommé pouvant conduire à un second niveau de cristallisation. (Fig. 2.4 3)

Il existe donc un compromis à trouver pour obtenir un taux de couverture de la surface élevé, tout en limitant la rugosité des cristaux de Si à leur minimum. Nos essais ont montré que le meilleur compromis correspond à un rapport a-Si/Al de 1,5 (15 nm d'a-Si pour 10 nm d'Al) et une température de recuit la plus faible possible, comme démontré dans ce qui suit (**§ 2.4.2.3**).

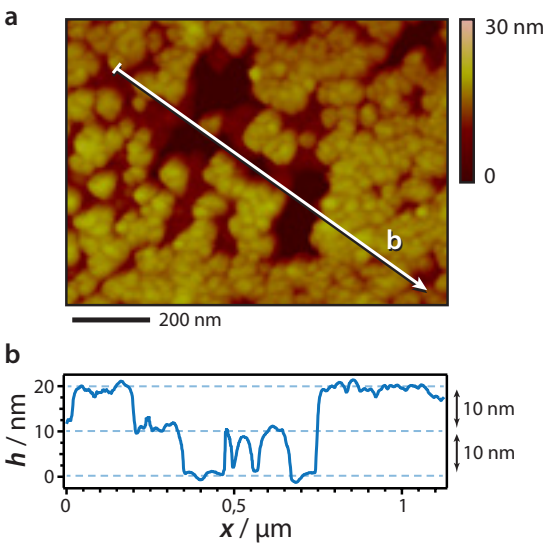


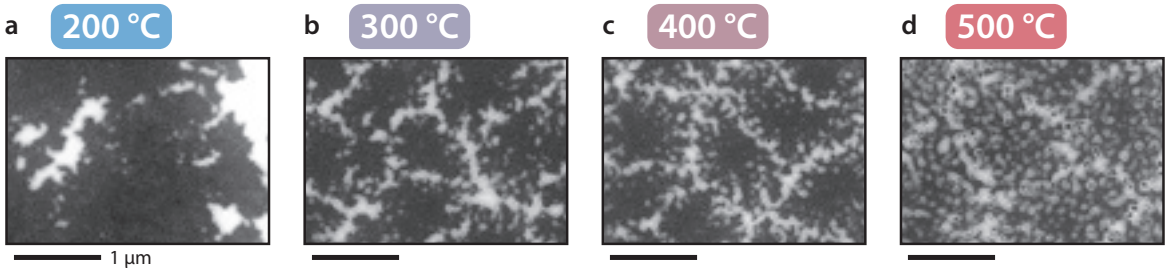
Figure 2.4 3 (***a***) Image AFM de la surface d'un cristal de Si obtenu par cristallisation d'un empilement Al (10 nm)/SiO_x/a-Si (20 nm). (***b***) Profile de hauteur suivant la ligne indiquée.

2.4.2.3 Influence de la température sur la morphologie des grains et sur le défaut de couverture de la surface

Dans le **Chapitre 2.3** (p. 61), nous avons étudié, de manière complète, l'influence de la température de recuit sur la cinétique de cristallisation par AIC ; en revanche, nous ne nous sommes pas intéressés à la morphologie des grains obtenus à diverses températures. Nous avons vu par ailleurs que les cristaux de Si peuvent être plus rugueux lorsqu'ils ont été obtenus à relativement haute température[130] : le recuit a donc une très grande importance dans l'obtention d'une couche de Si la moins rugueuse et la plus complète possible.

Afin de visualiser facilement les bords des cristaux de Si, l'étude de l'influence de la température de recuit sur la morphologie des grains a été menée sur des empilements Al (10 nm)/SiO_x/a-Si (10 nm), qui donnent des cristaux isolés (**Fig. 2.4 1 (*i*)**). Des fragments du même échantillon ont été recuits à 200, 300, 400, et 500 °C, avant d'être gravés et désoxydés pour une observation plus facile au MEB (**Fig. 2.4 4**).

En termes de morphologie, les images MEB de la **Fig. 2.4 4** sont éloquentes : plus la température est élevée, plus l'aspect des cristaux est dendritique. Les cristaux obtenus à haute température présentent



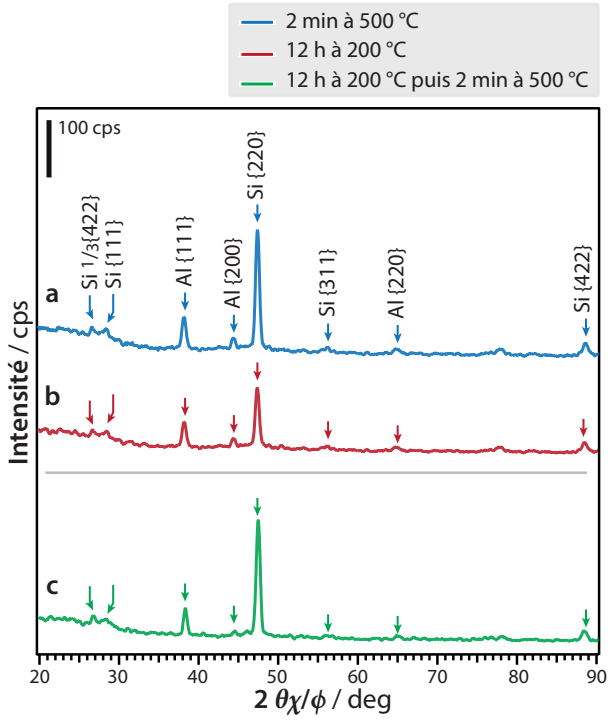
(Fig. 2.4 4)

Figure 2.4 4 Images MEB du recuit de fragments d'un même échantillon à (***a***) 200, (***b***) 300, (***c***) 400, et (***d***) 500 °C.

également une grande quantité d'îlots, réduisant légèrement le taux de couverture de la surface du substrat.

Ainsi, plus la cristallisation du a-Si par AIC est faite à basse température, meilleure est la morphologie des grains (plus grande surface occupée et plus faible rugosité). En revanche, les diffractogrammes des échantillons à 200 °C (**Fig. 2.4 5 (*a*)**, rouge) et 500 °C ((***b***), bleu) montrent qu'un recuit à haute température (même très court) donne accès à des grains mieux cristallisés (l'intensité des pics caractéristiques de la texture de fibre est plus que doublée).

Contrairement au compromis qui doit être trouvé entre taux de couverture et rugosité, il est ici possible de bénéficier de la bonne morphologie obtenue à basse température, et de la bonne cristallinité obtenue à haute température, en adoptant un recuit en deux étapes (**Fig. 2.4 5 (*c*)**, vert) :



(Fig. 2.4 5)

Figure 2.4 5 Diffractogrammes de fragments d'échantillons recuits à (***a***) 500 °C pendant 2 min, (***b***) 200 °C pendant 12 h, et (***c***) 12 h à 200 °C puis 2 min à 500 °C.

- recuit à 200 °C pendant 4 h (minimum pour une cristallisation complète) pour obtenir le meilleur taux de couverture et la plus faible rugosité possible ;
- recuit bref à 500 °C de 2 min (par exemple dans un four à lampes) permettant d'améliorer la qualité cristalline des grains de Si en un temps minimal.

La réactivité à l'oxygène de l'Al et du a-Si à 200 °C n'est pas critique : nous procédons donc, sans effets néfastes, à des recuit à l'air. Le recuit à 500 °C est, lui, effectué sous atmosphère de N_2, ou d'Ar/H_2.

2.4.2.4 Forte tolérance au substrat

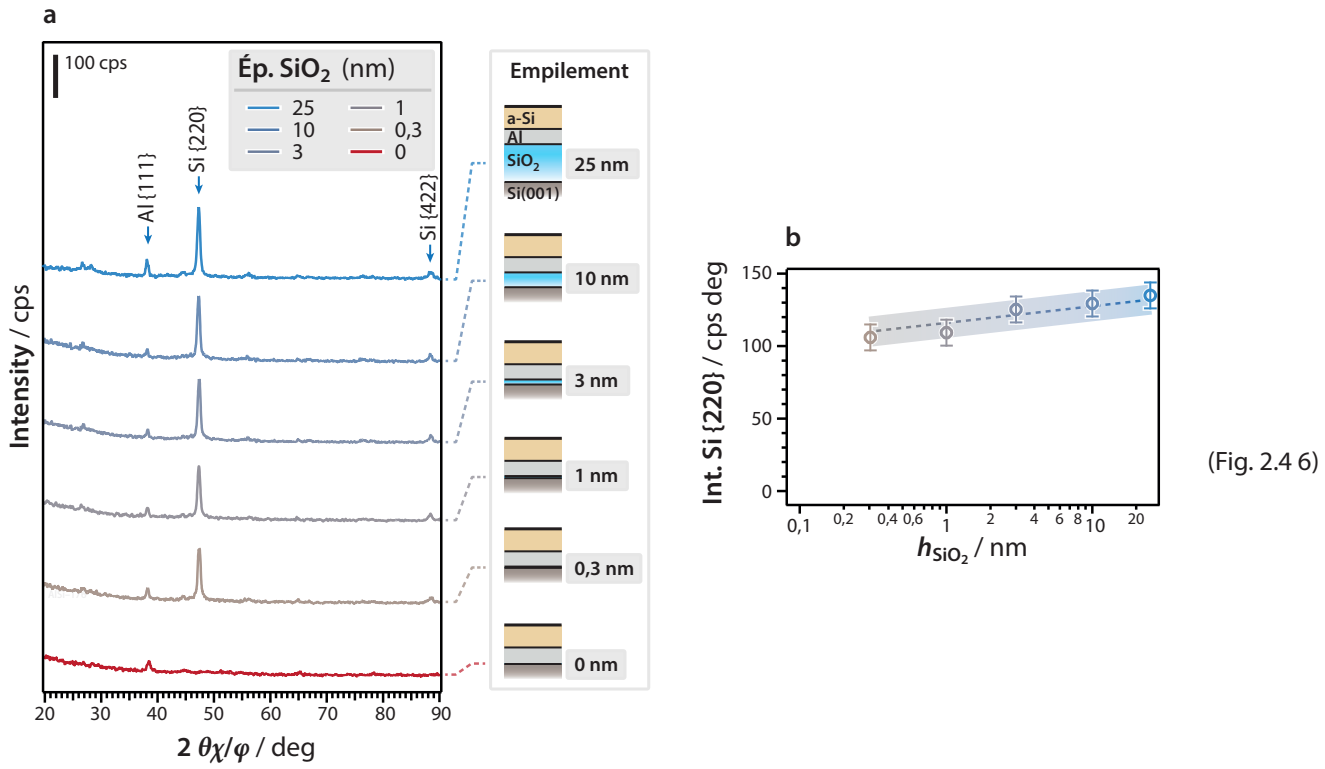
Jusqu'ici, nous avons utilisé avec succès trois types de substrats :

- la *silice fondue* (amorphe) ;
- des *verres sodo-calciques* : de différentes composition. Il faut néanmoins faire attention à choisir un verre compatible avec le recuit à 500 °C. La présence d'ions Na^+ et Ca^{2+} ne semble pas induire de modification dans le procédé AIC ;
- des *substrats de Si(100) couverts d'une couche épaisse de 100 nm de silice thermique* (obtenue par oxydation humide des substrats) : ce substrat est équivalent à un substrat de silice fondue, du point de vue de sa surface.

Nous avons également démontré la cristallisation du a-Si par AIC sur différentes couches minces : AlN, SiN_x, TiN, et même sur des monocristaux de saphir (le **Chapitre 2.6** présente l'intégration de couches de Si (111) obtenues par AIC sur une sous-couche de métal très conductrice, p. 97).

La technologie CMOS est construite sur des substrats de Si(100). En raison de leur orientation, ces substrats ne permettent pas l'intégration de nanofils verticaux, qui nécessitent une orientation [111]. Nous souhaitons donc cristalliser une très mince de couche de Si (111) à la surface d'un substrat de Si(100). Afin « *d'oublier* » l'orientation [100], nous souhaitons utiliser une couche de SiO_2 la plus fine possible. Dans ce qui suit, nous allons vérifier s'il est possible de cristalliser le a-Si par AIC sur des couches très minces de SiO_2 sur Si(100).

Dans un premier temps, des wafers de Si(100) ont été désoxydés grâce à une solution concentrée d'HF. Nous y avons ensuite déposé des empilement SiO_2/Al (10 nm)/SiO_x/a-Si (15 nm). La couche de SiO_2 séparatrice a été déposée par pulvérisation cathodique réactive, à partir de la cible de Si, à des épaisseurs de 0,3 ; 1 ; 3 ; 10 ; et 25 nm. Un échantillon a également été préparé sans SiO_2 séparateur. Les échantillons ont été simultanément recuits à 200 °C pendant 5 h, et caractérisés par diffraction X en incidence rasante (**Fig. 2.4 6 (*a*)**). Ces diffractogrammes ont été mesurés après rotation de 10° par rapport à l'orientation cristalline du substrat de Si(100) : ce décalage en phi permet d'éteindre toute diffraction provenant du substrat. Ainsi les diffractogrammes de la **Fig. 2.4 6 (*a*)** correspondent uniquement aux couches minces d'Al et de Si.



(Fig. 2.4 6)

Figure 2.4 4 (***a***) Diffractogrammes après cristallisation, en fonction de l'épaisseur de couche d'oxyde séparatrice, sur Si(100). (***b***) Intensité du pic Si {220} en fonction de l'épaisseur de SiO_2.

Les intensités des pics Si {220} des diffractogrammes de la **Fig. 2.4 6 (*a*)** sont comparées dans la **Fig. 2.4 6 (*b*)**. Compte-tenu des variations de dimensions d'échantillons, on ne peut conclure sur la variation de l'intensité des pics en fonction de l'épaisseur de SiO_2. Quelle que soit l'épaisseur de cette couche séparatrice, on observe une bonne cristallisation du a-Si avec la texture de fibre [111].

En revanche, on peut remarquer que lorsqu'aucune couche d'oxyde n'est déposée, on n'oberve plus aucun pic de diffraction provenant du Si. Une analyse complémentaire de l'échantillon permet de vérifier que le a-Si n'est plus présent à la surface de l'échantillon. Il a donc été cristallisé en épitaxie avec le wafer avec l'aide de l'Al et selon le mécanisme d'épitaxie en phase solide (SPE).[179–181] Ce mode de cristallisation est presqu'identique à l'AIC, avec pour différence le fait qu'aucune nucléation n'est nécessaire puisque le substrat de Si(100) joue le rôle de germe. Ce substrat a donc épaissi de 15 nm par la cristallisation du a-Si. L'absence de pic de diffraction Si {220} s'explique par l'épitaxie entre la couche cristallisée et le wafer, et par l'extinction volontaire des pics de diffraction du substrat par rotation de 10° de l'échantillon.

En conséquence, cette étude a montré qu'il suffit de quelques monocouches de SiO_2 (1 monocouche semble suffire) pour basculer du mécanisme SPE à celui d'AIC. Le procédé AIC permet donc de fabriquer des couches de Si (111) sur un substrat de Si(100) avec une couche séparatrice ultimement mince, et ce, à une température modérée : il pourrait donc être compatible avec la technologie CMOS.

2.4.3 Conclusions sur la conformité au cahier des charges et recettes

Nous avons précédemment démontré qu'il est possible de fabriquer des couches de Si à la fois très fines (10 nm), très bien cristallisées et orientées (3° de dispersion angulaire, **§ 2.2.2.1**, p. 52). Afin d'établir la recette optimale pour obtenir de telles couches, nous avons commencé par étudier la thermodynamique et le mécanisme de la cristallisation AIC (**Chapitre 2.3**, p. 61). D'autres caractéristiques ont été évaluées, telles que la rugosité, le taux de couverture, la morphologie des grains, et enfin la tolérance au substrat.

Nous avons pu mettre en évidence le lien entre la rugosité et deux aspects du mécanisme de cristallisation AIC :

- la cristallisation en phase solide impose une rugosité des monocristaux de Si similaire à celle des grains composant la couche initiale d'Al polycristalline : la rugosité est comprise dans une fourchette allant de 0,4 à 0,8 nm ;
- une quantité trop importante de a-Si provoque, la création de marches multiples de Si cristallisé, formant une rugosité à deux niveaux.

De nombreuses solutions permettent d'améliorer la rugosité de la surface des cristaux de Si : le dépôt d'une couche lisse d'Al (par exemple par utilisation d'une couche infime de Ge pour un meilleur mouillage de l'Al[176]) et un rapport d'épaisseurs a-Si/Al approprié (optimal pour 10 nm d'Al et 15 nm de a-Si). En outre, nous avons pu voir, en accord avec les travaux de C. Jaeger, qu'une faible température de recuit permet de limiter drastiquement la formation d'îlots à la surface du Si cristallisé, ainsi que l'aspect dendritique des grains, optimisant simultanément la rugosité et le taux de couverture.

Nous avons également montré qu'un recuit en deux temps permet d'obtenir des cristaux dotés à la fois d'une très bonne morphologie (recuit basse température), et d'une excellente cristallinité (recuit bref à haute température).

En tenant compte de tous ces résultats, nous disposons donc de recettes fiables, reproductibles, et efficaces pour obtenir des substrats couche-mince vérifiant l'ensemble du cahier des charges défini au **Chapitre 2.1** (p. 39) de ce manuscrit. Ces couches sont très probablement aptes à servir de substrats pour l'épitaxie de nanostructures telles que les nanofils de semiconducteurs III–V. En complément, nous tenons à préciser que toutes les méthodes utilisées, du dépôt au recuit (possible à l'air), sont immédiatement compatibles avec les installations industrielles à grande échelle (les magnétrons industriels peuvent opérer en flux continu sur des largeurs de 3 m).

2.5
Utilisation du substrat couche-mince pour la croissance épitaxiale de nanofils de GaAs

INTRODUCTION Nous disposons à présent de couches très minces cristallisées de Si, et dotées d'une texture de fibre [111] (**§ 2.2.2.1**, p. 52). Ces couches de Si sont constituées de grains à très grand rapport d'aspect (supérieur à 100 : 10 nm d'épaisseur pour plusieurs micromètres de diamètre, **§ 2.2.2.2**, p. 55) et peu rugueux (**§ 2.4.2.1**, p. 77). Nous allons à présent vérifier la compatibilité de ces couches avec une utilisation comme substrat pour la croissance épitaxiale de nanofils de semiconducteurs III–V.

Dans ce chapitre, nous commencerons par démontrer que nos couches minces sont aussi aptes que des substrats massifs de Si à être utilisées comme substrat pour la croissance des nanofils verticaux (**§ 2.5.1**, p. 86). Nous prouverons ensuite la relation d'épitaxie entre les nanostructures et les cristaux de Si (**§ 2.5.2**, p. 87). Enfin, nous quantifierons la qualité des nanofils, tant en terme du matériau qui les constitue (à l'aide d'une expérience de photoluminescence, **§ 2.5.3.2**, p. 91), qu'en terme de direction de croissance (**§ 2.5.3.1**, p. 89)

RÉSUMÉ DU CHAPITRE

Nous démontrons la croissance verticale de nanofils de GaAs sur une couche-mince de Si (111) obtenue précédemment (**§ 2.5.1**, p. 86). La relation d'épitaxie entre le film de Si et les structures est démontré au TEM (**§ 2.5.2**, p. 87), et la qualité des matériaux (**§ 2.5.3.2**, p. 91), et de l'orientation des fils (**§ 2.5.3.1**, p. 89) sont analysés.

2.5.1 Croissance de nanofils de GaAs sur les couches minces orientées de Si

2.5.1.1 Croissances MBE

a) Préparation de l'échantillon et dépôt du catalyseur

La première étape de la croissance des nanofils de GaAs auto-catalysés consiste à déposer les gouttes de catalyseur de Ga.

Un morceau d'un échantillon à couche mince de Si à texture de fibre, ainsi qu'un morceau de Si(111) témoin sont collés à l'In sur un porte échantillon de 3" (*Molybloc*). Ils sont ensuite dégazés à 450 °C pendant 30 min. Une fois déplacé dans la chambre de croissance, les échantillon sont porté à 610 °C. Le Ga est déposé pendant une durée de 90 s, à un flux de 4,8 10^{-7} mbar : conditions équivalentes, à un film de 7,6 nm d'épaisseur (calculé à partir du taux de croissance du GaAs planaire de 2 Å s^{-1}), soit de 28,5 monocouches de Ga liquide.

Après ce dépôt souhaitée terminée, le flux de Ga est coupé. L'échantillon est laissé à 610 °C pendant 1 min afin de favoriser la formation de gouttelettes.

b) Croissance des nanofils

À la même température d'échantillon (610 °C), le Ga (4,8 10^{-7} mbar) et l'As_4 (6,4 10^{-6} mbar) sont émis vers l'échantillon, pendant une durée de 10 min. En temps réel, l'état de la croissance est caractérisé au RHEED (**§ A.2.2**, p. 180). Grâce à cette méthode, la nucléation des nanofils est rapidement observée (moins de 30 s après l'ouverture des flux).

Le substrat couche-mince montre des réflexions RHEED légèrement moins intenses que celles d'un substrat massif, mais sans aucune variation en fonction de l'azimut. Toutes les taches représentatives de la croissance des nanofils sont visibles simultanément. Cette invariance des réflexions RHEED avec l'orientation de l'échantillon indique une croissance verticale reproduisant la texture de fibre [111] : l'orientation dans le plan des nanofils est isotrope et pour tout angle de rotation, une partie des nanofils est dans un axe permettant la diffraction.

2.5.1.2 Preuve de concept

Les échantillons, une fois sortis du bâti de croissance, sont observés au MEB. Les images montrent que notre objectif de *croissance verticale* des nanofils a été rempli, puisque les structures le sont prin-

cipalement (**Fig. 2.5 1**), et ce, malgré la légère rugosité du substrat qui est visible à fort grossisement (**Fig. 2.5 1 (*c*)**). Si les conditions de température et de flux d'As sont bien choisies, peu de croissance parasite est observée (**Fig. 2.5 1 (*b*)**).

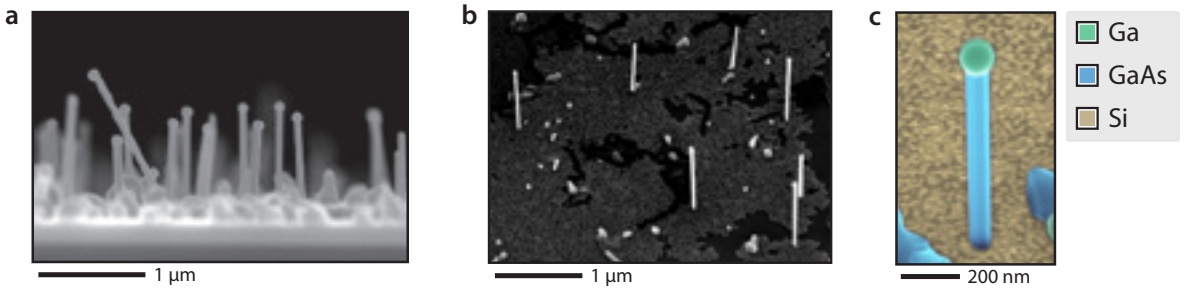
L'image de la **Fig. 2.5 1 (*b*)** illustre également la sélectivité de la croissance des nanofils de GaAs entre les cristaux minces de Si, et le substrat de SiO_2. En effet, sur cette image, deux types de zones sont observables : les cristaux de Si, légèrement rugueux, en gris moyen, et le substrat de SiO_2, en noir. Nous remarquons que les cristaux ont cru exclusivement sur les zones couvertes par le Si cristallisé, et non sur la silice.

Nous avons donc rempli notre objectif de croissance de nanofils verticaux sur les plaquettes de Si. En revanche, nous devons vérifier les points suivants :

- *la croissance s'est-elle bien passée en épitaxie avec le substrat de Si ?*
- *le cristal de Si que nous avons fabriqué n'a-t-il pas dégradé la qualité du semiconducteur dont sont constitués les nanofils ?*
- *et pour quelle raison certains fils poussent en oblique par rapport à la normale au substrat ?* Cela pourrait être dû à la rugosité du substrat, ou à la croissance des fils (ce phénomène est aussi observé sur substrat monocristallin massif).[182]

2.5.2 Mise en évidence de la relation d'épitaxie

À la seule vue des images MEB de la **Fig. 2.5 1**, nous ne pouvons pas déterminer si les nanofils ont bien cru en épitaxie avec les cristaux de Si à texture de fibre [111], ou s'ils ont, par exemple, orienté l'une de leurs facettes face à la couche d'oxyde, pour en minimiser l'énergie.



(Fig. 2.5 1)

Figure 2.5 1 Croissance de nanofils verticaux sur les cristaux de Si (111) **(*a*)** Image MEB en tranche. **(*b*)** Image à 45° mettant en évidence la sélectivité de la croissance. **(*c*)** Image en fausses couleurs d'un nanofil vertical dont la croissance s'est effectuée sur le substrat couche mince de Si (111).

(Fig. 2.5 2)

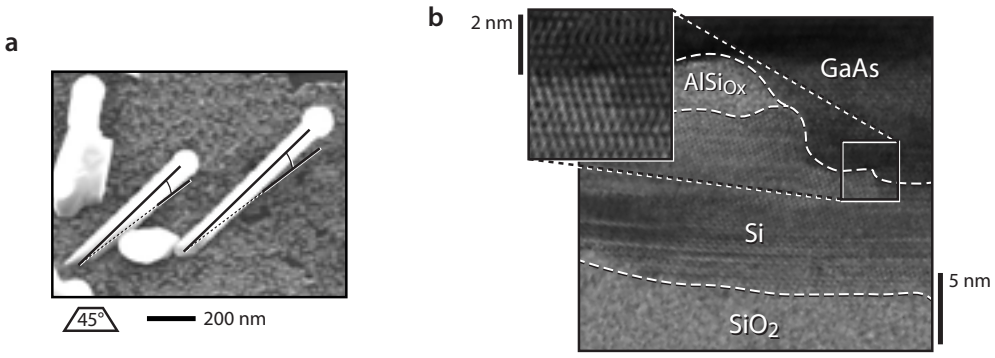


Figure 2.5 2 (***a***) Image MEB prise à 45° de la normale au substrat montrant deux fils obliques parallèles. (***b***) Image STEM-BF en tranche prouvent la relation d'épitaxie entre les cristaux de Si orientés [111] et une nanostructure de GaAs.

En observant plus en détail la surface des échantillons, nous pouvons facilement trouver des couples de nanofils à la fois obliques et parallèles (**Fig. 2.5 2 (*a*)**). Une étude plus précise de la surface permet d'affirmer que ces deux nanofils ont cru sur un même monocristal de Si : un des bords du cristal est notamment visible tout en haut à droite de cette image. L'orientation qu'ils partagent semble donc imposée par le grain de Si, ce qui confirme l'hypothèse de la croissance épitaxiale.

Afin de vérifier si les structures de GaAs et le substrat couche mince de Si (111) sont bien en relation d'épitaxie, nous avons réalisé un amincissement mécanique puis ionique de l'échantillon dans le but de l'observer en tranche au TEM. L'image de la **Fig. 2.5 2 (*b*)** reproduit les observations faites au STEM-BF.

Nous pouvons conclure qu'il existe bien un lien d'épitaxie entre les nanostructures de GaAs et la couche de Si orientée [111], comme mis en évidence par l'insert de la **Fig. 2.5 2 (*b*)**. En outre, cette image fournit d'autres informations importantes :

- le GaAs, pour être en épitaxie avec la couche de Si, a eu deux possibilités : profiter d'un trou dans la couche d'oxyde mixte $AlSiO_x$ (peu probable puisqu'elle mesure de 3 à 4 nm d'épaisseur, et qu'aucun trou n'avait précédemment été observé) : cette couche n'avait volontairement pas été décapée avant croissance ; ou le Ga liquide a creusé lui-même un trou par dissolution de l'oxyde. Ce second mécanisme semble très probable. En effet, le Ga servant de catalyseur liquide est plus réducteur que le Si et l'Al, et son oxyde, Ga_2O_3, est très volatile : il peut donc favorablement percer la couche d'oxyde par réduction et sublimation ;
- la couche de Si semble avoir été elle-même superficiellement dissoute dans le Ga, au vu du contraste observé dans l'insert de la **Fig. 2.5 2 (*b*)**.

(NB : le substrat utilisé, qui provenait d'un mauvais lot, est ici particulièrement rugueux).

Nous retrouvons ici les mêmes résultats que lors de la croissance de nanofils de GaAs sur des substrats massifs monocristallins : une couche d'oxyde, même épaisse de plusieurs nanomètres, interagit avec le Ga pour donner lieu à des nano-cratères. Ces petits orifices dans la couche amorphe d'oxyde permettent de faire nucléer les nanofils en épitaxie locale avec le substrat.[32]

Nos substrats couche mince de Si (111) sont donc bien compatibles avec la croissance de nanofils verticaux de GaAs. En outre, nous avons pu démontrer que cette orientation verticale des fils est due à la croissance épitaxiale de ces derniers sur les minces cristaux orientés formant le substrat. En revanche, la présence de nanofils obliques reste à élucider (**§ 2.5.3.1**, p. 89).

2.5.3 Qualité des nanofils : orientation et matériau

Dans cette section, le terme de « *qualité* » est relatif à deux aspects tout aussi importants l'un que l'autre :

QUALITÉ D'ORIENTATION DES NANOFILS Nous avons précédemment vu que certains nanofils croissent de manière oblique par rapport au substrat, et nous devons comprendre d'où provient cette mauvaise orientation (orientation du substrat ? défauts ? défauts lors de la croissance ?).

QUALITÉ OPTIQUE DU MATÉRIAU SEMICONDUCTEUR Cet aspect est capital. En effet, nous devons déterminer si l'utilisation d'un substrat fabriqué selon notre méthode a une incidence sur la qualité intrinsèque des nanostructures épitaxiés par dessus. Une mauvaise qualité du semiconducteur remettrait en cause l'utilisation de nos substrats.

2.5.3.1 Dispersion de l'orientation des nanofils : caractérisation

Lors de l'étude exposée plus haut, nous avons pu démontrer que les nanofils croissent en épitaxie avec les cristaux de Si, et ce a priori, quelle que soit leur orientation (illustré par l'exemple des nanofils obliques et parallèles, **Fig. 2.5 2 (*a*)**).

Dans le cahier des charges présenté en introduction de ce **Chapitre 2** du manuscrit (**§ 2.1.1.2**, p. 41), le rôle de la rugosité avait été souligné : en effet, si la surface des cristaux de Si est trop rugueuse, elle risque de présenter des facettes suffisamment obliques pour que des nanofils puisse croître dans une autre direction [111] que la verticale. Nous nous demandons donc si l'obtention de nanofils obliques peut être imputée à cette rugosité, ou si d'autres explications doivent être avancées.

Lors des croissances de nanofils, nous observons toujours une petite quantité de cristaux parasites à la surface des substrats. Ces cristaux, même en faible quantité par rapport aux nanofils, peuvent

contribuer aux intensités d'une figure de pôle en diffraction X. Nous préférons donc utiliser une méthode d'analyse d'image afin de déterminer l'orientation d'un ensemble de nanofils individuels. Cette méthode se fonde sur l'analyse conjointe de deux images MEB d'une même zone, prise selon deux inclinaisons différentes (normale au substrat et inclinaison de 45°) (**Fig. 2.5 3 (*a*)** et **(*b*)**). Une utilisation simple de formules de trigonométrie permet de remonter aux paramètres d'orientation des fils (longueur, et orientations dans le plan et hors du plan), à partir de la mesure de leur angle et leur longueur apparents sur chacune des deux images.

Cette analyse a été réalisée sur un ensemble de plus de 450 nanofils (sic). L'information qui nous intéresse de façon majeure est l'angle d'orientation hors du plan, noté ψ. La **Fig. 2.5 4** représente l'histogramme de la distribution de l'angle ψ. L'origine de l'orientation est prise comme suit : $\psi = 0°$ pour un nanofil parallèle au substrat (rampant), et $\psi = 90°$ pour un nanofil orthogonal au substrat (vertical).

L'histogramme semble être la somme de quatre distributions bien séparées qu'il est possible d'ajuster par la somme de quatre gaussiennes, avec un très bon accord. Ces quatre gaussiennes partagent le même écart type $\sigma = 5{,}2°$ (± 0,2°), et, sont centrées (à ± 0,5° près), dans l'ordre d'importance de leur poids, sur : 90,0° (verticale, 77,1%), 19,5° (10,5%), 34,0° (8,5%), et 51,0° (3,9%).

La rugosité de la surface des cristaux de Si peut basculer la croissance d'un nanofil vers un autre axe [111], qui aurait donc une orientation de 19,5° (il existe un angle de 70,5° entre deux axes <111> d'un même cristal, par exemple entre les axes $[\bar{1}11]$ et $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$). En revanche, elle ne justifie en rien l'obtention des deux autres familles d'orientation, à 34 et 51°. La solution à ce problème est trouvée dans la littérature de la croissance des nanofils de semiconducteurs III–V

Au tout début de leur croissance, le germe du nanofil peut donner lieu à des plans de macles.[182] Seuls quelques types de ces macles permettent de conserver la polarité du fil. Des macles successives peuvent permettre au fil de poursuivre sa croissance selon une direction [111] oblique, différente de celles du substrat (19,5 ou 90°). L'orientation des nanofils est alors liée à la quantité de macles successives réalisées (0, 1, 2...). Les calculs géométriques menés par E. Uccelli et ses collègues[182] ont montré qu'au premier ordre, les nanofils peuvent s'orienter selon les angles de 19,47° et 90° ; et au 2ème : 19,47°, 33,75°, et 51,06°.

(Fig. 2.5 3)

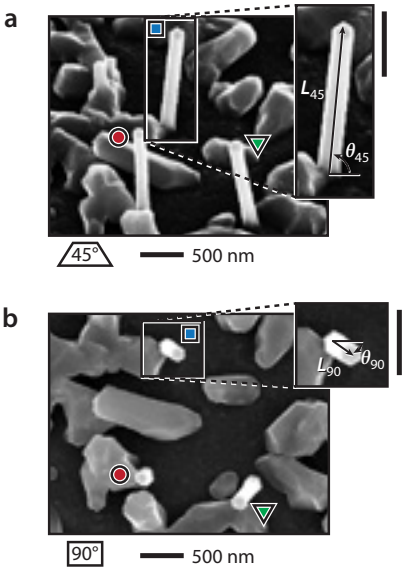
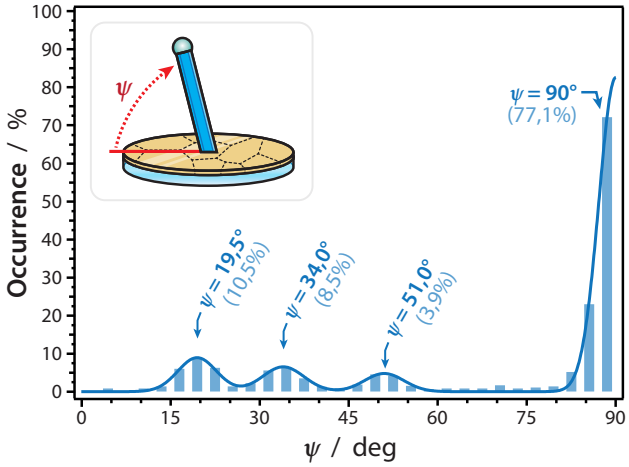


Figure 2.5 3 Méthode de détermination de coordonnées des nanofils. Images **(*a*)** à 45° et **(*b*)** à 90° d'une même zone de la surface d'un échantillon permettant de déterminer l'orientation absolue des nanofils.



(Fig. 2.5 4)

Figure 2.5 4 Histogramme de l'orientation des nanofils crus sur un substrat couche mince de Si (111). Une orientation de 90° signifie que le nanofil est perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

Les différentes orientations possibles par formations d'une ou deux macles (cas les plus probables) à la base des nanofils coïncident exactement avec les différentes populations d'orientation observée sur l'histogramme de la **Fig. 2.5 4**. Nous pouvons donc raisonnablement envisager que la raison principale de l'obtention de nanofils obliques est l'utilisation de conditions de croissance non optimales. D'après nos mesures de la rugosité (de l'ordre de R_q = 0,8 nm), nous trouvons que les pentes maximales mesurées en surface sont de l'ordre de 6° : cela nous semble insuffisant pour induire un basculement de 70,5° de l'orientation des fils (passage d'un axe [111] d'un cristal de Si à un autre de ce même cristal).

La même équipe de chercheurs que précédemment citée a pu montrer que la suppression des macles 3D à la base des nanofils peut être faite par augmentation du flux d'As et de la température de croissance.[183] Des conditions similaires ont été testées sur nos échantillons : nous obtenons environ 86% de nanofils verticaux (décompte rapide). L'optimisation complète du système reste toutefois à faire.

On peut également remarquer que chacune des sous-distributions de l'orientation des nanofils a une dispersion angulaire modeste et très proche de celle mesurée pour les cristaux de Si (**Fig. 2.2 3**, p. 50). Nous pouvons donc conclure que l'orientation des fils est très majoritairement due à des défauts de croissance, et non au substrat mince en lui-même.

2.5.3.2 Qualité des nanofils

La qualité du semiconducteur (GaAs) composant les nanofils est critique pour leur utilisation dans des dispositifs efficaces. Afin de déterminer si la croissance de ces nanostructures sur notre Si à texture de fibre [111] présente des différences avec celle sur Si(111) monocristallin massif, nous avons réalisé des expériences de photoluminescence (PL) (**§ B.4.1**, p. 194).

Des nanofils simples de GaAs sont difficiles à évaluer par photoluminescence. En effet, l'oxydation progressive de leur surface exposée à l'air crée une quantité de site de recombinaison pour les porteurs qui sont générés sous l'éclairage du laser d'excitation (en plus des sites de recombinaison déjà existants à la surface du GaAs). Une solution consiste à les protéger par une coquille d'AlGaAs (**Fig. 2.5 5 (*a*)**). Cette coquille, entourant le cœur de GaAs, peut s'oxyder, sans que le cristal de GaAs n'en soit impacté.

Un échantillon de couche mince de Si (111), ainsi qu'un morceau de wafer de Si(111) ont été collés sur un porte échantillon de croissance. Une croissance, identique à celle présentée en **2.5.1** (p. 86) a été réalisée (**Fig. 2.5 5 (*a*)**) (1). Plutôt que d'arrêter simultanément l'émission de Ga et d'As_4, seul le Ga a été arrêté : les gouttes de Ga présentes au sommet des nanofils sont alors consommées, formant un sommet en pointe (2) : les nanofils ne sont alors plus aptes à une croissance axiale selon le mécanisme VLS. La température de l'échantillon est descendue à 400 °C (température favorable à une croissance 2D), et la température du cracker d'As est montée à 900 °C (passage d'As_4 à As_2). Les flux de Ga (4,5 10^{-7} mbar), d'Al (1,37 10^{-10} mbar), et d'As_2 (7,5 10^{-6} mbar) sont émis simultanément pour former un film d'AlGaAs (3) (la composition du film n'a pas été déterminée).

Les nanofils cœur-coquille ont été observés au MEB en tranche (**Fig. 2.5 5 (*b*)**) : ils mettent bien en évidence la consommation des gouttes de Ga. En outre, la présence d'une quantité importante de cristaux parasites semble bien prouver la croissance bidimensionnelle de l'AlGaAs. L'image MEB de la **Fig. 2.5 5 (*b*)** présente des nanofils dont la croissance a été effectuée sur une couche mince — ils sont parfaitement verticaux —, ceux dont la croissance a eu lieu sur le wafer de Si(111) présentent exactement le même aspect, avec une densité surfacique 40% supérieure environ.

Les spectres de PL à température ambiante ont été enregistrés pour les deux échantillons (couche mince cristallisée et monocristal massif de Si(111)), sous l'excitation d'un laser émettant 1 mW de puissance à λ = 630 nm (vert) (**Fig. 2.5 5 (*c*)**). Les deux spectres de PL sont très similaires : ils présentent tous deux un maximum unique à environ 872 nm (± 3 nm), qui est conforme à l'énergie du gap du

(Fig. 2.5 5)

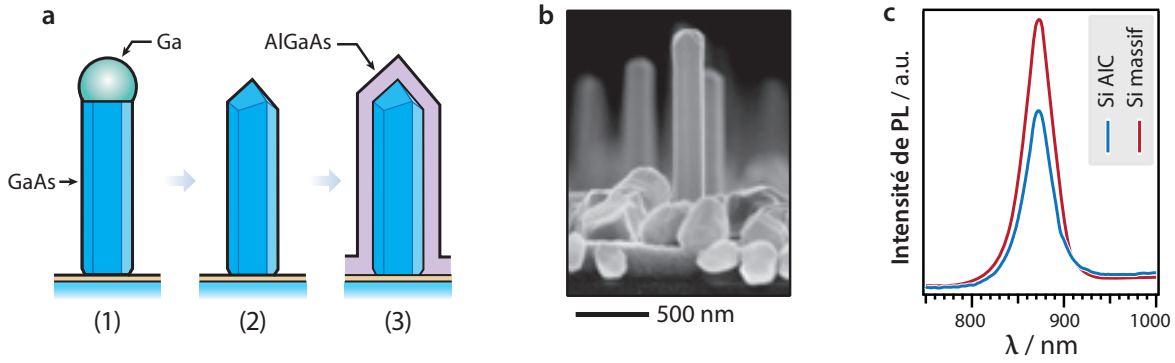


Figure 2.5 2 **(*a*)** Schéma de croissance multi-étapes de nanofils cœur-coquille GaAs/AlGaAs. **(*b*)** Image MEB en tranche de nanofils cœur-coquille GaAs/AlGaAs. **(*c*)** Spectres de PL à t. a. de l'échantillon sur cristaux de Si (111) (bleu) et sur substrat massif de Si(111) (rouge).

GaAs (1,424 eV). Le spectre de PL de l'échantillon sur substrat massif est un peu plus intense que celui sur couche mince à texture de fibre : cette différence peut être attribuée aux densités surfaciques respectives de nanofils sur chacun de ces échantillons (plus importante sur le substrat massif).

Cette mesure prouve donc la très bonne qualité des semiconducteurs que nous avons épitaxiés, et ce, quel que soit le substrat. Nous pouvons donc conclure que les croissances effectuées sur nos substrats de Si à texture de fibre [111] sont de qualité comparable à celle que l'on peut effectuer sur un substrat monocristallin massif.

2.5.4 Conclusion, limites, analyse critique, et perspectives

2.5.4.1 Conclusion générale

Le cheminement de ce **Chapitre 2** suit la résolution du cahier des charges présenté plus tôt (**§ 2.1.1.2**, p. 41). D'un chapitre à l'autre, la validation des étapes de ce cahier des charges nous donc a permis d'élaborer un substrat en couche mince fonctionnel, compatible avec la croissance épitaxiale de nanofils de semiconducteurs III–V. Ces couches de Si démontrent les propriétés suivantes :

- leur procédé de fabrication est reproductible (**§ 2.2.1**, p. 47), simple, et réalisé à basse température (**§ 2.3.1**, p. 61). Il est aussi compatible avec des lignes industrielles de dépôt de couches ;
- les couches sont constituées de monocristaux très fins (10 nm) et extrêmement larges (plusieurs micromètres), qui permettent la croissance de nombreux nanofils sur un même grain ;
- la surface de ces monocristaux peut également présenter une rugosité très faible.

La croissance des nanofils est réalisée en épitaxie avec le réseau cristallin du Si (**§ 2.5.2**, p. 87) : ils sont donc verticaux, comme souhaité (avec une dispersion angulaire de moins de 5°, **§ 2.2.2.1**, p. 52). Toutes nos constatations expérimentales vont dans le sens d'une très forte similitude entre nos substrats couche mince et des monocristaux massifs : les recettes de croissance fonctionnent identiquement sur chacun d'eux ; et le matériau dont sont faits les nanofils ne présente de défauts apparents pour aucun d'eux (**§ 2.5.3.2**, p. 91).

Nous sommes persuadé que la croissance de tout autre type de nanofils est possible sur nos substrats, avec pour seule nécessité qu'elle soit possible sur Si massif. Ainsi, nous avons notamment pu réaliser au laboratoire des croissances d'InP catalysés par l'or, ainsi que de GaN (mécanisme VSS, donc sans catalyseur), avec le même succès. La couche mince à texture de fibre [111] leur permet d'être verticaux.

2.5.4.2 Limites et analyse critique

Nos substrats sont avant tout polycristallins avec des grains de dimensions latérale non infinie, et une dispersion de quelques degrés de leur orientation hors du plan. Mais puisque les différentes nucléations des grains de Si sont complètement décorrélées les unes des autres, aucun ordre n'existe dans le plan. En d'autres termes, si l'on arrivait à épitaxier un matériau de haute qualité sur les cristaux de Si, celui-ci serait lui-même divisé en grains d'extension latérale comparable à celle des grains de Si. Pour résoudre ce problème, nous devons envisager d'augmenter drastiquement la taille des grains de Si, limitant d'autant la densité de joints de grains entre monocristaux (une stratégie est présentée dans le **Chapitre 2.5**, p. 157)

Actuellement, aucune texture dans le plan n'a cependant été observée (anneau de diffraction dans les figures de pôle, **Fig. 2.2.2.1**, p. 52).

D'autre part, puisque ce cahier des charges tient compte de la tolérance que peuvent avoir les nanofils envers certains paramètres physiques (tels que la rugosité ou la taille latérale du substrat), nous pensons que cette couche n'est pas utilisable, en l'état, pour tout type d'épitaxie et en particulier pour celle de films de haute qualité. Nous ne doutons pas que la reprise d'épitaxie d'une couche de Si soit possible (cela a déjà été démontré dans la littérature),[144, 184–186] en revanche la croissance de matériaux polaire, tels GaAs, GaN, ou tout autre III–V, risque d'être difficile en raison de la rugosité non maîtrisée de la surface des cristaux de Si.

Pour progresser vers l'épitaxie 2D de matériaux polaires, il nous faudra trouver un moyen de réduire la rugosité de la couche de Si. On peut envisager deux méthodes, qui peuvent d'ailleurs être combinées :

- la réduction directe de la rugosité du film de Si, qui est liée à la rugosité du film d'Al, peut être faite par réduction de l'épaisseur des films (une plus fine épaisseur pourrait impliquer des grains d'Al plus petits, et donc une rugosité plus faible), et l'utilisation d'une couche de mouillage (comme par exemple quelques monocouches de Ge) ;
- la réduction de la rugosité après cristallisation : on peut notamment penser aux traitements thermiques connus en microélectronique, à la reprise d'épitaxie, ou encore au polissage (par exemple après reprise d'épitaxie).

En outre, dans des objectifs d'utilisation de nos couches dans des dispositifs optoélectroniques, la couche de Si que nous utilisons comme substrat de croissance peut se révéler trop absorbante. En effet,

des mesures spectroscopiques ont montré qu'elle a une transmission moyenne dans le spectre visible de l'ordre de 60% : cela peut être insuffisant pour de nombreux dispositifs à haut rendement.

Un moyen pour limiter l'absorbance de nos couches est d'en réduire l'épaisseur. Des expériences annexes ont ainsi montré que nous pouvons réduire leur épaisseur jusqu'à 2 nm (la texture de fibre [111] a été démontrée par diffraction X en incidence rasante). Il est cependant difficile d'aller plus loin, en effet, une couche plus fine d'Al n'est pas entièrement percolée, et sans joints de grains, le mécanisme AIC ne peut exister.

2.5.4.3 Perspectives

Les couches de Si (111) que nous fabricons sont très minces, principalement afin de limiter leur rugosité. Il donc est vraisemblable que leurs propriétés de conduction électrique ne soient pas excellentes. Dans le **Chapitre 2.6**, nous élaborons une sous-couche métallique permettant l'intégration de nanofils sur un substrat très conducteur, tout en valorisant la finesse de nos couches de Si.

Par ailleurs, les nanofils dont nous avons illustré la croissance au cours de ce chapitre sont auto-organisés, en effet, ils se positionnent là où la goutte de catalyseur s'est préalablement formée (aléatoirement, ou bien dans des défauts de la couche d'oxyde). Pour de nombreuses applications, il peut être nécessaire de pouvoir localiser les nanofils de façon déterministe et régulière.

Des méthodes de localisation des catalyseurs métalliques grâce à l'emploi d'un masque ou d'un *lift-off* sont possibles. Nous allons voir que ces deux choix ne sont pas les seules possibilités, et qu'un travail de nano-fabrication sur notre couche de Si, pour la ciseler aux dimensions de notre choix, va nous permettre de fabriquer des monocristaux de Si (**Chapitre 3.2**, p. 111) et d'y faire croître des nanofils verticaux aux positions de notre choix (**Chapitre 3.4**, p. 139).

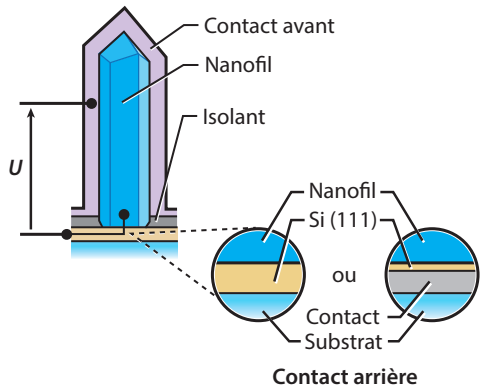
2.6

Fabrication et caractérisation de substrats conducteurs minces à surface de Si (111) pour l'épitaxie

INTRODUCTION La possibilité de connecter électriquement les nanofils est primordiale. Dans toute architecture de dispositif optoélectronique, il est nécessaire de les connecter en deux endroits :

- à leurs base et sommet, s'ils sont une hétérostructure axiale ;
- ou encore par leur cœur (généralement via une extrémité) et leur coquille, s'ils sont des hétérostructure radiale.

Il est donc très intéressant de déterminer si les cristaux de Si que nous fabriquons, grâce au procédé AIC, sont suffisamment conducteurs pour servir de contact électrique pour la base des fils (**Fig. 2.6 1**) : latéralement, pour une couche complète, ou encore dans leur épaisseur, s'il s'agit de nano-substrats déposés sur une couche conductrice.



(Fig. 3.6 1)

Figure 3.6 1 Représentation schématique de la connexion électrique d'un nanofil.

Nous avons donc dans un premier temps réalisé une couche complète (97% de la surface est couverte, grâce à un empilement Al (10 nm)/SiO_x/a-Si (15 nm)), et nous avons mesuré ses propriétés

RÉSUMÉ DU CHAPITRE

Nous démontrons qu'il est possible de cristalliser une couche très mince de Si, d'orientation [111] sur une électrode métallique, grâce à une couche barrière de diffusion de TiN (**§ 2.6.2.2**, p. 101). Les propriétés électriques de l'empilement sont quantifiées par des mesures quatre-pointes et par AFM conducteur (**§ 2.6.2.3**, p. 103).

de conduction (résistivité) grâce à deux méthodes de mesure : l'effet Hall, et la mesure quatre-pointes. Ces deux mesures ont grossièrement donné le même résultat : la couche de Si (111) de 15 nm est très peu conductrice, avec une résistivité ρ_{Si} = 160 mΩ cm (± 10%). Valeur qui revient à une résistance par carré $R_{\square}$ = 1,07 10^3 Ω/□.

Cette valeur de résistance par carré est beaucoup trop élevée pour permettre un transport efficace des charges dans un dispositif. Nous devons donc déterminer un moyen technique pour remédier à celle-ci.

2.6.1 Élaboration des couches métalliques adéquates

Nous envisageons de déposer l'empilement Al/a-Si sur une couche métallique afin de tirer parti de la finesse de la couche finale de Si (111) et de la forte conduction des métaux. Nous devons tout de même respecter certains critères afin de garantir la bonne orientation cristalline du Si.

2.6.1.1 Cahier des charges

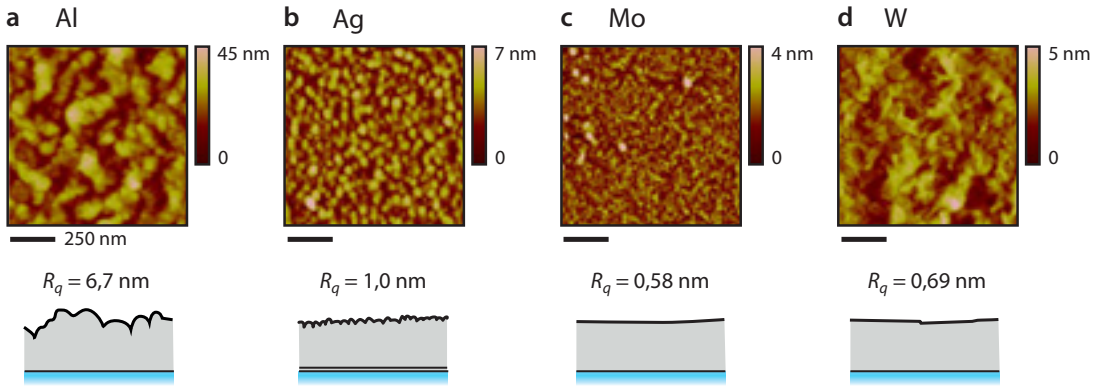
Nous avons vu au **Chapitre 2.1** (p. 39) que pour optimiser la croissance des nanofils de semiconducteurs III–V, le substrat doit être peu rugueux, pour que la cristallisation ne s'oriente pas avec un axe trop distinct de la normale au substrat. Ce critère de faible rugosité se reporte donc sur la sous-couche conductrice, puisque c'est l'interface sous l'Al qui doit être aussi lisse que possible.

Toutefois, la résistance par carré d'une couche évolue comme l'inverse de son épaisseur, tandis que la rugosité augmente généralement avec l'épaisseur. Ainsi, il est fort probable qu'un compromis doive-t-être trouvé entre les propriétés de conduction, et la qualité de l'orientation cristalline du Si.

2.6.1.2 Élaboration de couches métalliques et caractérisation électrique

Nous disposons au laboratoire de cibles de nombreux métaux : Ag, Al, Mo, W, Ti. Nous renonçons à utiliser le Ti, qui a une très forte affinité pour l'oxygène, et dont l'oxydation de sa surface est rapide. Dans un premier temps, nous déposons donc une même épaisseur de 50 nm pour les quatre métaux restants, afin de pouvoir comparer leurs résistivité et rugosité respectives. Ces dépôts ont été effectuées dans les conditions standard (**§ 2.1.1.4**, p. 178), qui ont été modifiées de la manière suivante :

- Ag : pré-dépôt de Ti (2 nm) puis Ag, sans modification des conditions ;
- Al : pas de modification ;



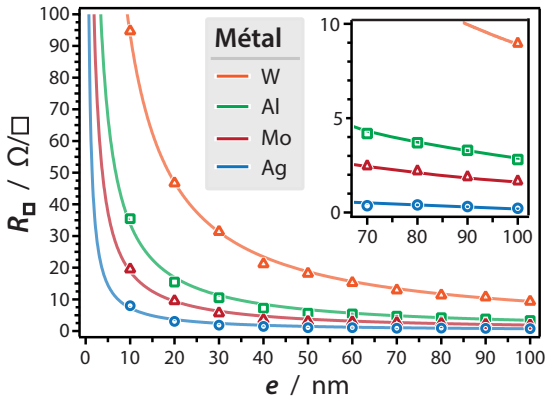
(Fig. 2.6 2)

Figure 2.6 2 Images AFM des couches : **(*a*)** Al (e = 50 nm ; R_q = 6,7 nm), **(*b*)** Ag (e = 50 nm ; R_q = 1,0 nm), **(*c*)** Mo (e = 50 nm ; R_q = 0,58 nm), et **(*d*)** W (e = 50 nm ; R_q = 0,69 nm),

- Mo : 200 W, bias de –75 V ;
- W : 200 W, bias de –75 V ;

Les surfaces de ces couches de 50 nm d'épaisseur ont été analysées à l'AFM (**Fig. 2.6 2**). La couche d'Al se révèle être très rugueuse, avec une rugosité R_q = 6,7 nm. Les trois autre couches sont très peu rugueuses, avec des rugosités R_q = 1,0 ; 0,58 ; et 0,69 nm pour Ag, Mo, et W respectivement. Ces trois derniers candidats nous semblent être de très bons candidats, compte tenu de notre cahier des charges. Il nous faut néanmoins déterminer leur résistivité.

Ces couches ont ensuite été déposées en segments de sixièmes de wafers (**§ 2.4.1**, p. 75) par pas de 10 nm (de 10 à 100 nm d'épaisseur, en deux échantillons par matériaux). Ces différentes zones isolées ont été caractérisées électriquement par une mesure quatre-pointes. Les valeurs de leurs résistance spar carré $R_\square$ sont données dans la **Fig. 2.6 3**.



(Fig. 2.6 3)

Figure 2.6 3 Résistance par carré des différents matériaux en fonction de l'épaisseur déposée.

La résistance par carré de chacune de nos couches suivent bien la loi $R_\square = \rho/e$, où ρ est la résistivité de chacune de ces couches. Leur résistivité ne varie pas en fonction de l'épaisseur : ce n'est pas toujours le cas, en effet, lors de la croissance de la couche, la densité de joint grains peut notamment varier, modifiant ainsi leur résistivité.

En utilisant des couches de 100 nm, il nous est donc possible d'obtenir une $R_\square$ de 0,73 Ω/□ pour l'Ag ; 1,8 Ω/□ pour le Mo ; 3,3 Ω/□ pour l'Al ; et enfin 9,3 Ω/□ pour le W. En outre, nous ne somme

pas limités par l'épaisseur des couches (ce qui permet de diminuer d'autant la résistance par carré, car la rugosité des couches d'Ag, Mo, et W varie peut avec nos conditions de dépôt. Ces trois derniers matériaux semblent idéaux pour nos objectifs d'électrodes sous la couche de Si (111) obtenue par AIC : l'Al est donc éliminé pour la suite de cette étude.

2.6.1.3 Essai de cristallisation AIC et lien avec les diagrammes de phase

Sur des électrodes de 100 nm d'épaisseur d'Ag, de Mo, et de W, nous avons déposé l'empilement standard Al/SiO_x/a-Si. Le recuit est effectué à la température de 250 °C (bas de la gamme de *T* donnant lieu à cristallisation). Deux phénomènes se produisent alors :

- dans le cas de l'électrode d'Ag : les cristaux de Si obtenus occupent toute l'épaisseur Ag/Al, cela pouvait être attendu, la cristallisation du a-Si peut être induite par l'Ag (un autre cas de MIC), les grains occupent alors une fraction infime de la surface (ils ont cristallisé dans une épaisseur de 110 nm au lieu de 10) ;
- dans le cas des électrodes de Mo et de W : aucune cristallisation n'a été observée. Cela peut être expliqué par diffusion de la couche fine d'Al dans ces deux métaux, ainsi que du Si. En effet, Mo et W sont notamment connus pour former des siliciures.

Il n'est donc pas suffisant de disposer d'une couche métallique conductrice et lisse de métal pour disposer d'une bonne électrode pour la cristallisation du a-Si : il est nécessaire d'ajouter le critère de compatibilité des diagrammes de phase au cahier des charges précédent.

2.6.2 Utilisation d'une couche barrière de diffusion conductrice

Pour empêcher la formation d'un alliage, nous envisageons de recourir à une barrière de diffusion, que nous placerions entre l'électrode métallique et l'empilement Al/a-Si. En plus d'isoler les deux sous-systèmes, cette couche, qui est donc en contact avec les couches Al/a-Si, doit donc elle-même valider les différents points du cahier des charges, à savoir : une bonne conduction électrique (pour faire la liaison avec l'électrode métallique), une très bonne planéité, et une excellente compatibilité avec les matériaux adjacents.

2.6.2.1 Dépôt et propriétés électriques des couches de TiN

Le TiN semble être le parfait candidat pour jouer le rôle de barrière de diffusion entre l'électrode métallique et l'empilement Al/aSi. En effet, c'est un matériau couramment déjà utilisé pour ce type d'objectifs, et notamment afin d'isoler Cu et Si,[187]Ag et Si,[188]ainsi qu'Al et Si.[189]

La stoechiométrie est recherchée au magnétron par la mesure du potentiel de cathode (**§ 2.1.1.2**, p. 175). Les conditions de dépôt sont les suivantes : 100 W, 30 sccm d'Ar et 14 sccm de N_2, échantillon au potentiel flottant ; donnant une vitesse de dépôt de 0,043 nm s^{-1}. Sur un premier dépôt homogène de 100 nm d'Ag, Mo, et W, nous déposons six secteurs de TiN de 2 à 20 nm d'épaisseur. Ces secteurs prennent une couleur caractéristique de plus en plus dorée avec l'épaisseur du TiN (**Fig. 2.6 4**).

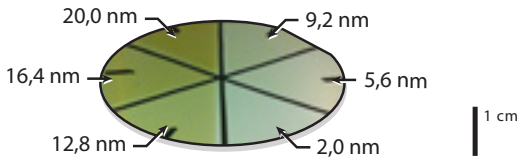


Figure 2.6 4 Couche uniforme de 100 nm de W, couverte de secteurs de TiN de 2 à 20 nm.

(Fig. 2.6 4)

La mesure de la résistance par carré de ces secteurs montre qu'elle ne varie quasiment pas en fonction de l'épaisseur de TiN déposée dans la gamme 2–20 nm, et qu'elle est meilleure que sans dépôt (de l'ordre de 10%).

Nous pouvons à présent déposer l'empilement Al/a-Si sur ces échantillons sectorisés, afin de caractériser l'influence de l'épaisseur de la couche barrière sur la séparation des couches de l'empilement.

2.6.2.2 Cristallisation du Si par AIC et caractérisation structurale

L'empilement (Ag, Mo, ou W)/TiN/Al/SiO_x/a-Si est recuit 1 h à 500 °C. La cristallisation semble avoir bien lieu, quelque soit l'épaisseur de la couche de TiN, prise entre 2 et 20 nm. La couche d'Al superficielle est retirée par gravure de 15 s dans une solution diluée de HF à 5wt% (**Fig. 2.6 5 (*a*)**).

Les empilements recuits sont analysés au MEB en tranche (**Fig. 2.6 5 (*b*)**), dans le mode électrons secondaires (**Fig. 2.6 5 (b_1)**) donnant un contraste principalement topologique ; et dans le mode électrons rétrodiffusés (**Fig. 2.6 5 (b_2)**) donnant, lui, un contraste principalement chimique. On peut facilement voir sur ces deux images que les couches sont bien présentes dans l'ordre attendu, et avec les épaisseurs attendues. En vue plane, les cristaux de Si montrent une extension latérale similaire à ceux obtenus sur un autre substrat (**§ 2.1.2.1**, p. 42).

Les empilements avec Si cristallisé ont été analysés en diffraction X en incidence rasante. Le diffractogramme de la **Fig. 2.6 5 (*c*)** est celui de l'empilement avec une couche initiale de TiN de 9,2 nm d'épaisseur, et une électrode de W. Trois systèmes de pics sont visibles : ceux du Si, qui démontrent l'orientation en texture de fibre [111] ; ceux de l'électrode de W (peu intenses, car en incidence rasante, elle reçoit et émet peu de rayonnement) ; et enfin, ceux du TiN qui a cristallisé.

(Fig. 2.6 5)

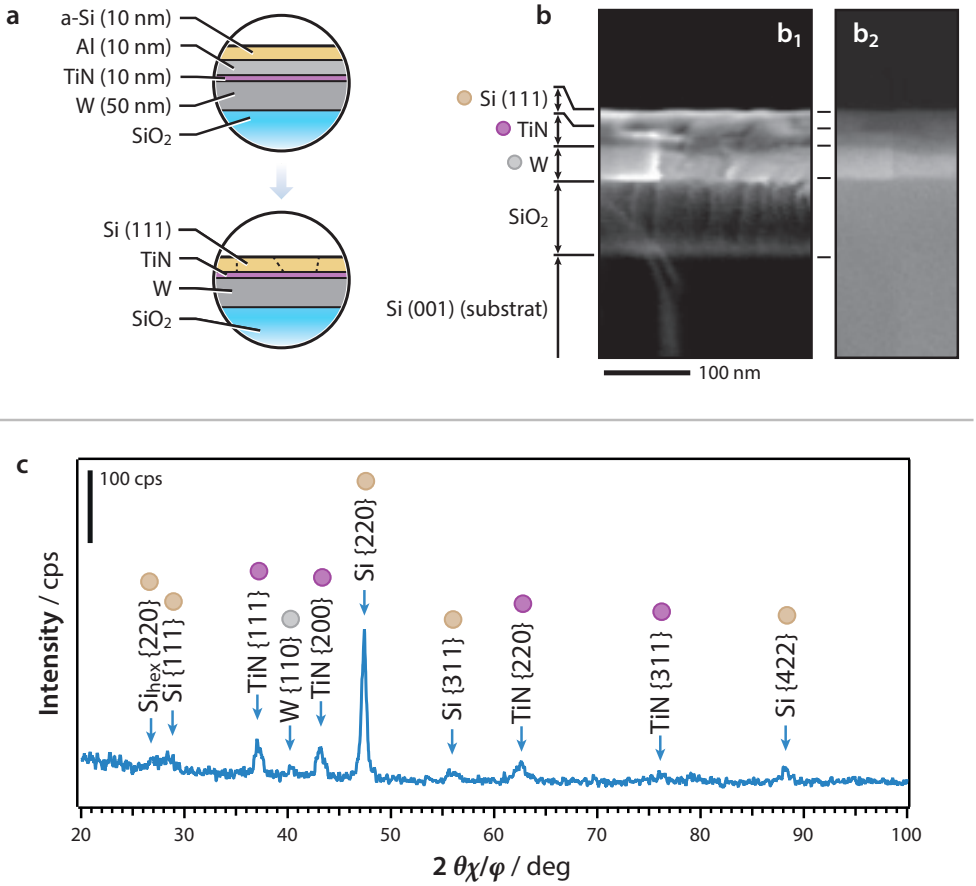


Figure 2.6 5 (***a***) Schéma de l'empilement avant et après recuit et gravure. (***b***) Image MEB ((***b*$_1$**) électrons secondaires et (***b*$_2$**) électrons rétrodiffusés) de l'empilement après recuit et gravure (***c***) Diffractogramme GID obtenu dans le cas d'une barrière de TiN de 9,2 nm.

Les mêmes résultats ont été obtenus avec les électrodes d'Ag et de Mo. Une épaisseur d'au moins 9 nm de TiN nous semble toutefois nécessaire. En effet, en-dessous de cette épaisseur, nous observons :

- pour l'électrode d'Ag : la formation de grands grains de Si dans la couche d'Ag, qui prouvent la diffusion du Si au travers du TiN, pour des épaisseurs trop faibles ;
- pour les électrodes de Mo et de W : la formation de siliciures Mo_3Si_7 et WSi_2, détectable en diffraction des rayons X.

Ainsi, nous avons démontré qu'il est possible de faire cristalliser du a-Si par le procédé AIC, à la surface d'une électrode métallique, grâce à l'utilisation d'une barrière de diffusion efficace et conductrice.

3.6.2.3 Performances électriques des empilements Électrode/TiN/Si (111)

a) Mesure quatre-pointes

Les empilements Électrode/TiN/Si (111) ont été caractérisés électriquement grâce à la mesure quatre-pointes. Les valeurs de résistance par carré, des empilements Électrode/TiN, et Électrode/TiN/Si (111) sont récapitulées dans le **Tab. 2.6 1**.

Électrode	Électrode/TiN	Électrode/TiN/Si
Métal	$R_{\square}$ (Ω/□)	$R_{\square}$ (Ω/□)
Ag	1,1	0,19
Mo	5,0	0,67
W	8,5	1,2

(Tab. 2.6 1)

Table 2.6 1 Valeurs de résistance par carré des empilement avant et après dépôt et cristallisation du Si.

On observe une amélioration d'un facteur 10 environ de la résistance par carré pour chaque empilement. Nous ne pouvons mettre cela que sur le compte du recuit d'une heure à 500 °C, qui a permis de réduire les défauts des couches.

En outre, nous ne pouvons pas savoir si la résistance mesurée est bien celle traversant la couche de Si. En effet, la mesure quatre-pointes est connue pour percer certaines couches aisément. La couche de TiN n'est a priori pas percée par le pointes de l'appareil : c'est une couche très dure. Ainsi, il nous est impossible de conclure sur la résistance que ressentirait un nanofil dont la croissance serait effectuée sur la couche de Si (111). D'autres mesures sont donc nécessaires.

b) AFM en configuration « ResiScope »

Pour comprendre quelle résistance électrique rencontrerait un nanofil dont la croissance aurait été effectuée sur la couche de Si (111) de l'empilement Électrode/TiN/Si (111), nous avons réalisé une mesure d'AFM en mode « *ResiScope* » (contact) : l'échantillon (l'électrode) est connectée à un circuit électrique, dont l'autre extrémité est la pointe d'un AFM. En appliquant une tension fixée, et en mesurant le courant traversant la pointe, il est alors possible de remontrer à la résistance électrique traversée (**Fig. 2.6 6 (*a*)**). Ce dispositif a été élaboré par Pascal Chrétien, et d'autres chercheurs du Laboratoire de Génie Électrique de Paris (LGEP, à Orsay), avec qui nous avons réalisé cette mesure.[190, 191]

Pour réaliser cette mesure au *ResiScope*, nous avons fabriqué un échantillon sur verre (isolant) W (100 nm)/TiN (10 nm)/Si (111) (15 nm environ). Le Si ne recouvre volontairement pas toute la surface de l'échantillon, afin de permettre la prise de contact.

(Fig. 2.6 6)

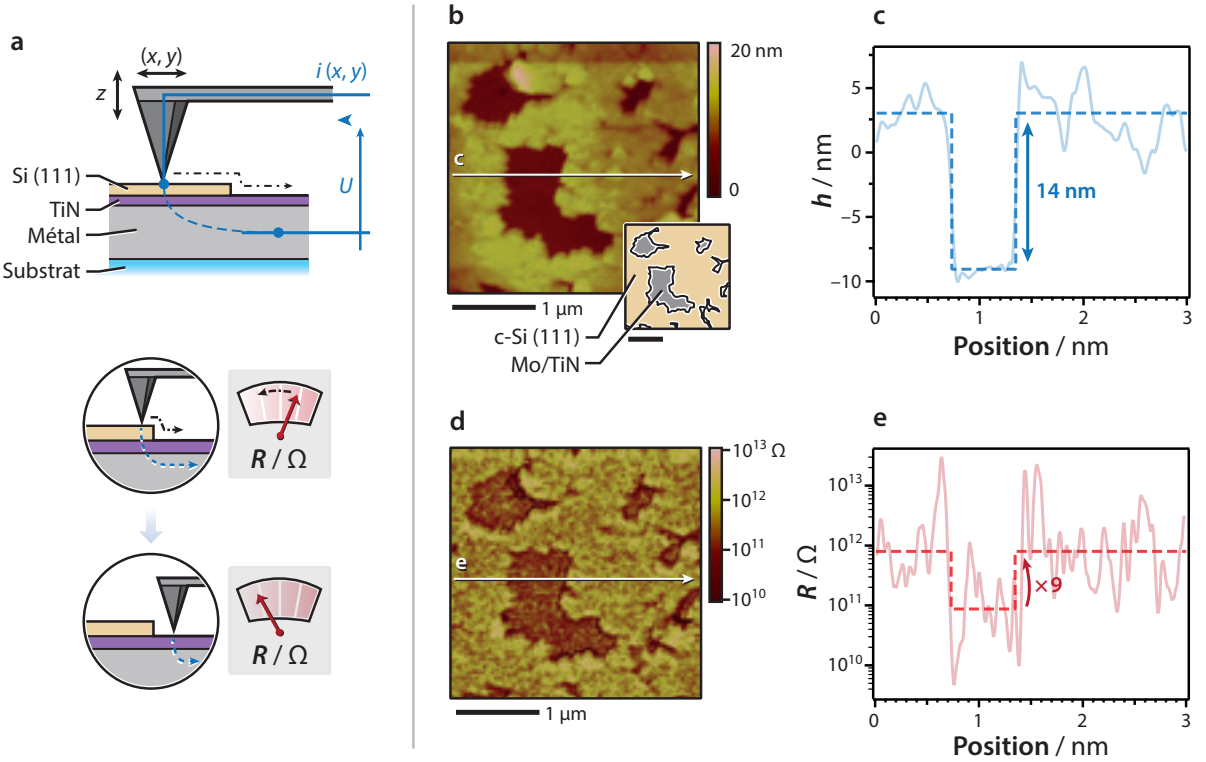


Figure 2.6 6 (***a***) Représentation schématique du principe du ResiScope appliqué à nos empilements. (***b***) et (***d***) Images AFM de hauteur et de résistance, respectivement. (***c***) et (***e***) Profils associés.

Les **Fig. 2.6 6** (***b***) et (***d***), ainsi que les profils correspondants (***c***) et (***e***), montrent que lorsque la pointe de l'AFM (en mode contact, et protégée par une couche de diamant) passe sur le Si (111), la résistance mesurée est multipliée par un facteur 9.

Ce résultat confirme la grande résistance électrique des couches de Si, mise en évidence plus tôt. En revanche, il nous est impossible de conclure sur la résistance « hors du plan » de cette couche de Si, pour deux raisons :

- il peut exister une tension de contact différente entre la couche de Si, et l'Électrode/TiN ;
- en raison de la grande résistivité de la couche de Si, et de ses joints de grains, nous ne pouvons déterminer quelle surface considérer dans le calcul de la résistivité de la couche de Si hors du plan.

Des expériences supplémentaires devront donc être entreprises, comme l'ajout d'une étape de lithographie sur la couche de Si, afin de délimiter des zones de surface connue, et déterminer la résistance de contact. En revanche, nous pouvons d'ores et déjà conclure sur la résistivité supérieure de la couche de Si, même pour des épaisseurs de 15 nm.

3.6.3 Conclusion

En conclusion, comme nous l'avons démontré, il est possible de faire croître des cristaux de grande taille de Si, de texture de fibre [111], sur une sous-couche de métal, très conductrice. Pour obtenir une orientation cristalline de qualité (peu de dispersion angulaire), il est nécessaire de fabriquer des couches très peu rugueuses. Nous avons montré qu'il est possible de déposer de telles couches, avec des épaisseurs suffisantes pour obtenir une conductivité électrique suffisante.

Les empilements dont nous avons démontré la stabilité sont les ceux à base d'Ag, de Mo, et de W. L'Ag a néanmoins un problème de vieillissement : les couches de Si et de TiN ne sont pas suffisantes pour isoler l'Ag de l'oxygène et du soufre atmosphériques, des piqûres d'oxydation apparaissent au bout de quelques jours. Les électrodes à base de Mo et de W sont à la fois de bonne conductivité (le Mo est supérieur au W), et très lisses. Ce sont en outre des matériaux réfractaires, ce sont même des matériaux déjà présents dans les bâtis ultravides : leur utilisation pour des croissances à très haute température est possible. De tels empilements pourront donc se révéler utiles à l'intégration de nanofils dans des dispositifs optoélectroniques tels que les cellules solaires photovoltaïques, ou encore les diodes électroluminescentes.

Au cours de ces travaux, F. Delachat a publié un article sur la cristallisation du a-Si par le procédé AIC, sur une plaque d'acier, isolée du mécanisme de cristallisation par une couche épaisse de TiN.[192] Ses travaux confirment bien notre stratégie. En outre, leur acier étant très rugueux, la couche de TiN permet de rattraper autant que possible cette rugosité. En outre, leurs conditions étant différentes, leur Si n'a pas l'orientation que nous désirons.

NOTE

- Ce chapitre est en partie fondée sur les résultats obtenus au cours du stage de Nhung Vu, financé par Saint-Gobain Recherche et principalement effectué au LPN de février à juillet 2013 ;
- Ces résultats ont fait l'objet d'un dépôt de brevet de Saint-Gobain Recherche : « *Électrode avec couche de nucléation pour l'épitaxie* ».

CHAPITRE 3

Croissance de nanofils de semiconducteurs III–V sur des nano-substrats de Si (111) :

du concept à l'utilisation

TABLE DES MATIÈRES

3.1 **Concept de micro- et nano-substrat pour l'épitaxie** ..... p. 109

3.2 **Cristallisation par le procédé AIC de micro- et nano-substrats lithographiés** ..... p. 111

3.3 **Cinétique de cristallisation des micro- et nano-substrats et influence de leur procédé de fabrication** ..... p. 127

3.4 **Croissance de nanofils uniques et verticaux sur des nano-substrats localisés** ..... p. 139

3.5 **Stratégie d'obtention de grands grains organisés de Si : micro-structuration de l'interface Al/a-Si** ..... p. 157

3.1
Concepts de micro- et nano-substrats pour l'épitaxie

INTRODUCTION L'utilisation de nanostructures de matériaux de qualité dans des dispositifs — telles que les nanofils de semiconducteurs III–V — pourrait leur apporter de nouvelles fonctionnalités. La détection et l'émission de lumière par des structures intégrée à des circuits électroniques sont en effet un objectif stratégique qui permettrait notamment la communication optique entre les puces. Cet objectif est accessible en intégrant de telles nanostructures III–V sur Si. Cependant, il nécessite également l'organisation des nanostructures qui permet d'apporter une grande homogénéité et une forte reproductibilité aux échantillons ; le contrôle des sites de croissance des nanostructures est également nécessaire pour de nombreux dispositifs, tels que les cellules solaires,[45, 47] ou encore les diodes luminescentes.[61, 193] La taille des nanostructures et la distance les séparant peuvent alors être décidées à l'avance, permettant d'agir sur le comportement optique d'une assemblée de nanofils.[194, 195]

Actuellement, la croissance localisée de nanofils III–V verticaux peut être menée par épitaxie sélective, grâce à l'emploi d'une couche diélectrique lithographié masquant le substrat monocristallin, sauf aux endroits souhaités, ce qui permet la localisation des gouttes de catalyseur et donc des fils (ce procédé est connu sous le terme anglais de « *selected area epitaxy* »[196]) ; ou par dépôt localisé du catalyseur métallique par *lift-off* ; ou encore par dépôt localisé du catalyseur par divers moyens : nano-impression,[197] dépôt localisé,[198] etc. Ces modes de fabrication souffrent des mêmes inconvénients que les substrats monocristallins qu'ils utilisent. Ces substrats :

- doivent être d'orientation [111] pour obtenir des nanofils verticaux (dans la majeure partie des cas) ;
- sont bien souvent rigides et opaques ;
- également couteux ;
- et inutilement vastes, si la zone dédiée à la croissance est limitée.

(Fig. 3.1 1)

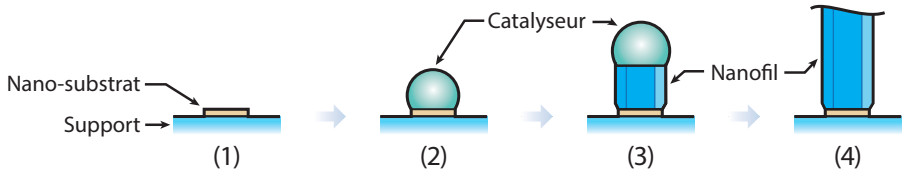


Figure 3.1 1 **Concept de nano-substrat :** schéma de principe du mode de réalisation envisagé.

Nous avons précédemment démontré au **Chapitre 2.2** (p. 47) qu'il est possible d'utiliser une couche très mince de Si cristallisé avec une texture de fibre [111] comme substrat pour la croissance épitaxiale de nanofils de GaAs. Dans ce C**hapitre 3**, nous allons montrer qu'il est également possible, par le même procédé physique, de fabriquer des monocristaux de Si, d'orientation [111], mais également de taille, de forme, et de position prédéterminées. Nous allons donc disposer de tous les ingrédients nécessaires à la fabrication d'une assemblée de nano-substrats pour la croissance localisée de nanofils III–V (**Fig. 3.1 1**), sur de nombreux types de substrats : verre (**§ 2.1.2.1**, p. 42), Si(100) (**§ 2.4.2.4**, p. 82), sous-couches métalliques (**Chapitre 2.6**, p. 97), ou encore plastiques, profitant de leurs propriétés spécifiques, telles que la transparence, la flexibilité, ou encore la conductivité électrique, dont on peut tirer profit dans de nombreux dispositifs.

Nous démontrerons enfin, au **Chapitre 3.4** (p. 139), que ces nano-substrats sont aptes à donner lieu à la croissance épitaxiale et verticale de nanofils de semiconducteurs III–V, prouvant par là-même le concept de nano-substrat pour l'épitaxie.

3.2
Cristallisation par le procédé AIC de micro- et nano-substrats lithographiés

INTRODUCTION Pour répondre à notre objectif de fabrication de monocristaux de Si, à la fois orientés, isolés les uns des autres, et localisés, un premier procédé simple de fabrication peut être envisagé (**Fig. 3.2 1 (*a*)**). Celui-ci consiste à former par le procédé AIC une couche polycristalline de Si dotée d'une texture de fibre [111], puis à la diviser en motifs isolés les uns des autres, par lithographie et gravure. Cette succession d'étapes présente toutefois un inconvénient. En effet, puisqu'il n'est pas possible de prévoir à l'avance la position des frontières entre les monocristaux de Si, les domaines obtenus par lithographie pourraient tout à fait intercepter des joints de grains, et donc être, pour certains, polycristallins.

Afin de résoudre ce problème, nous pouvons imaginer réaliser la succession inverse d'étapes (**Fig. 3.2 1 (*b*)**). Dans ce cas, nous appliquons tout d'abord l'étape de lithographie à l'empilement Al/a-Si, ce qui se traduit par l'obtention de motifs isolés et localisés de bicouches Al/a-Si de tailles et de formes prédéterminées. Un traitement thermique est alors mené afin d'initier leur cristallisation.

Une question importante se pose alors :

– *La cristallisation du a-Si induite par l'Al est-elle toujours apte à cristalliser de tels domaines isolés, qui diffèrent des couches semi-infinies habituellement utilisées ?*

RÉSUMÉ DU CHAPITRE

Dans ce chapitre, nous démontrons qu'il est possible de cristalliser par AIC des motifs bicouches Al/a-Si lithographiés (**§ 3.2.1.1**, p. 112). Selon leur taille, il peut s'agir de monocristaux ou de polycristaux (**§ 3.2.1.3**, p. 114) : ces résultats sont retrouvés par des simulations numériques (**§ 3.2.1.4**, p. 116). Les monocristaux de Si lithographiés ont une très bonne orientation [111] (**§ 3.2.2.2**, p. 124), ainsi qu'une rugosité de surface modérée (**§ 3.2.2.1**, p. 123).

(Fig. 3.2 1)

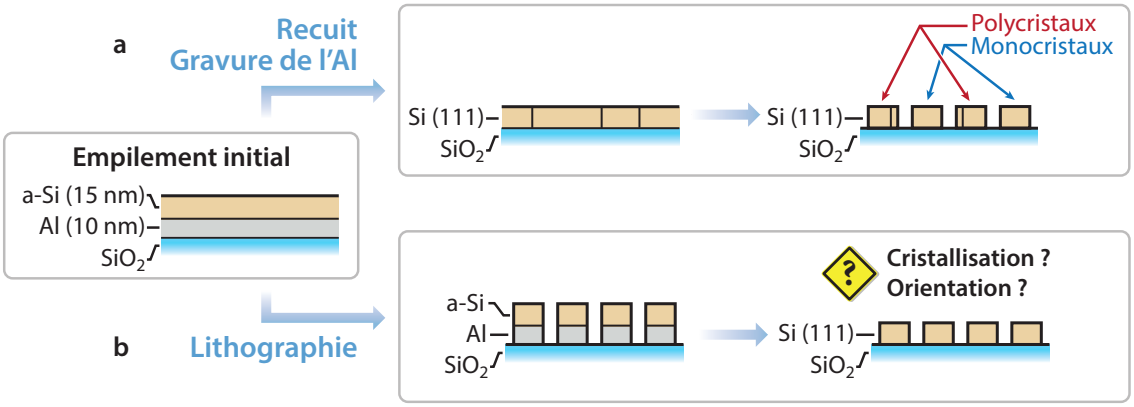


Figure 3.2 1 Représentation schématique des deux combinaisons des étapes de cristallisation et de lithographie.

Et si la cristallisation est bien observée :

- *Dans quelles mesures peut-elle donner lieu à une seule nucléation par domaine, et donc à la fabrication exclusive de monocristaux ?*
- *La texture de fibre [111] des cristaux est-elle conservée ?*

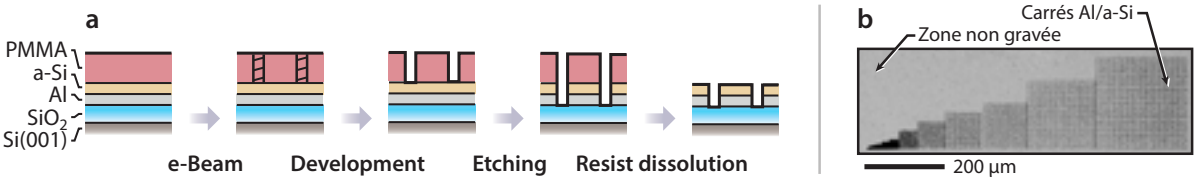
Dans ce chapitre, nous allons démontrer qu'il est possible de fabriquer, par le procédé AIC, des ensembles de monocristaux de Si non seulement de forme et de position déterminées, mais aussi dotés d'une texture de fibre [111]. Nous montrerons également que le paramètre clé pour obtenir de tels monocristaux est la taille latérale des motifs.

3.2.1 Influence de la taille des motifs sur la densité surfacique de nucléation des cristaux

3.2.1.1 Fabrication des échantillons par lithographie électronique et gravure ionique réactive

La fabrication de motifs bicouches Al/a-Si peut être envisagée de façon très simple par deux méthodes de nano-fabrication : l'une basée sur une étape de *lift-off* (par dépôt des matériaux après lithographie d'une couche de polymère, et dissolution de cette résine) ; l'autre utilisant une étape de gravure (détaillée ci-après). C'est cette seconde méthode (**Fig. 3.2 2 (*a*)**) que nous avons mis en œuvre : elle permet fabriquer des motifs Al/a-Si très proches (*lift-off* est moins adapté à cet objectif), qui sont nécessaires afin de disposer d'échantillons à fort taux de couverture pour les analyses en diffraction X ultérieures.

Les empilements Al/a-Si ont donc subi une étape de gravure ionique en vue de les diviser en petits motifs carrés physiquement complètement les uns des autres (les tranchées creusées par ce procédé



(Fig. 3.2 2)

Figure 3.2 2 (***a***) Procédé de fabrication des échantillons. (***b***) Vue au microscope optique d'un échantillon.

mesurent ici 50 nm de large environ). Treize différentes tailles latérales de motifs ont été prévues, et vont de 170 nm à 10 µm. Ces carrés ont été systématiquement répétés 400 fois sous la forme de matrices de 20 colonnes et 20 lignes (**Fig. 3.2 2 (*b*)**). Les échantillons présentent également des zones n'ayant subi aucune gravure ionique ; ils portent donc des zones identiques au cas habituel de l'empilement d'extension infinie (déposé en pleine plaque).

3.2.1.2 Aspect des cristaux et méthode de dénombrement

Pour rappel (**Chapitre 2.3**, p. 61), dans le cas d'un empilement homogène d'extension infinie, la cristallisation du Si peut être décrite très simplement de la manière suivante :

- une étape rapide de nucléation, où tous les germes apparaissent avec un temps caractéristique t_1, dépendant des matériaux, de la température du traitement thermique, etc. ;
- une seconde étape de croissance des germes, qui débute dès leur nucléation, et qui s'étend sur une durée t_2 de l'ordre de 3 fois la durée t_1. Cette croissance a lieu par homoépitaxie latérale du Si, et passé l'instant t_1, aucun nouveau germe supplémentaire n'apparaît (il y a suppression de la nucléation, **§ 2.3.1.2**, p. 64).

Compte-tenu de cela, il est possible d'observer l'espace inter-grains se réduire lors de leur croissance. La **Fig. 3.2 3** reproduit quatre images SEM obtenues après arrêt de la cristallisation, et gravure de l'Al, ce qui révèle les cristaux de Si (en sombre) et le substrat de silice (en clair). Puisque les grains croissent par homoépitaxie, l'orientation du germe est maintenue jusqu'à la fin de la croissance, et chaque îlot est donc un monocristal.

Lorsque deux grains croissent en direction l'un de l'autre, ils puisent leur Si dans le même réservoir. En raison de la nucléation d'îlots (**§ 2.4.2.2**, p. 79), une partie du a-Si peut avoir été utilisé pour la croissance d'un second niveau vertical, plutôt que pour la croissance latérale. Ainsi, nous observons en général un défaut de a-Si lors de la jonction de deux cristaux de Si : des grains d'Al, entre les deux cristaux, ne participent donc pas à la cristallisation ; et leur gravure humide révèle alors des petits trous (points clairs de la **Fig. 3.2 3 (*d*)**). Le tracé de ces trous révèle la séparation entre les grains mono-

(Fig. 3.2 3)

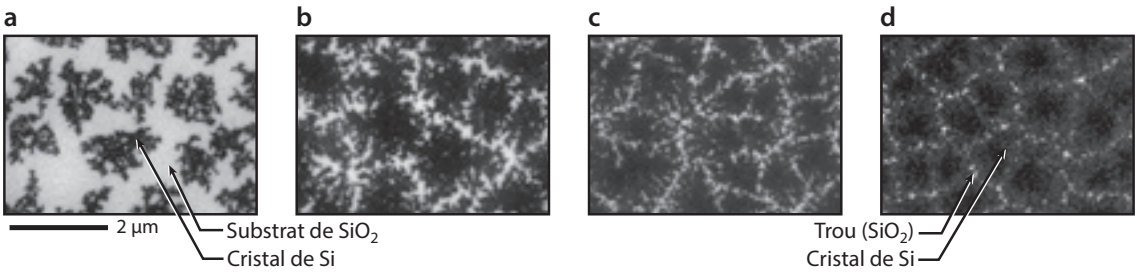


Figure 3.2 1 Images MEB de quatre morceaux d'un même échantillon, recuit à 250 °C pendant (***a***) 10 min, (***b***) 20 min, (***c***) 30 min, et (***d***) 2 h. Il facilement possible de suivre le rapprochement des contours des grains. Même lorsque la cristallisation est achevée, de petites zones non cristallisées (clair) sont visibles à la jonction des grains.

cristallins de Si : leur décompte est ainsi possible (il donne accès, ici dans le cas de couches d'extension infinie, à la densité surfacique de grains).

Les premiers essais de recuit des échantillons à motifs isolés les uns des autres (tels que celui de la **Fig. 3.2 2 (*b*)**) ont montré que la cristallisation par le procédé AIC a bien lieu : les couches s'inversent, et la surface des carrés prend un aspect très similaire à celui des grains de la **Fig. 3.2 3**. Si l'on observe plus en détail des carrés pris au hasard au sein des différentes matrices (la **Fig. 3 2 4** représente quatre carrés isolés pris parmi ceux de 6 µm de côté), on peut aisément déceler les mêmes frontières de grains que celles de la **Fig. 3.2 3 (*d*)**, caractérisées par des petits trous (qui sont révélés après gravure humide de la couche supérieure d'Al).

En appliquant à cette image MEB (**Fig. 3.2 4**) un seuil (binarisation) (1), puis en érodant l'image obtenue (2), il est possible d'automatiser le dénombrement des grains portés par chaque motif (3). Ainsi, chaque carré représenté dans la **Fig. 3.2 4** est en moyenne constitué de 4 monocristaux (moyenne de {4 ; 3 ; 5 ; 4}).

3.2.1.3 Nombre de nucléations par motif : influence de leur taille latérale

(Fig. 3.2 4)

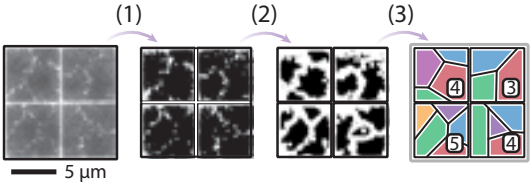


Figure 3.2 4 Méthode de dénombrement du nombre moyen de monocristaux de Si constituant chaque carré, après procédé AIC, basée sur l'analyse automatisée d'images MEB.

Quatre échantillons, issus d'une même plaque et tels que représentés dans la **Fig. 3.2 2 (*b*)** ont été recuits 20 h à 250, 300, 350, et 500 °C. La méthode de dénombrement décrite précédemment a été appliquée aux 13 ensembles de carrés de tailles latérales différentes fabriqués sur chaque échantillon, à partir d'images MEB haute résolution des matrices 20 × 20. La **Fig. 3.2 5** rassemble les résultats de ces dénombrements sous la

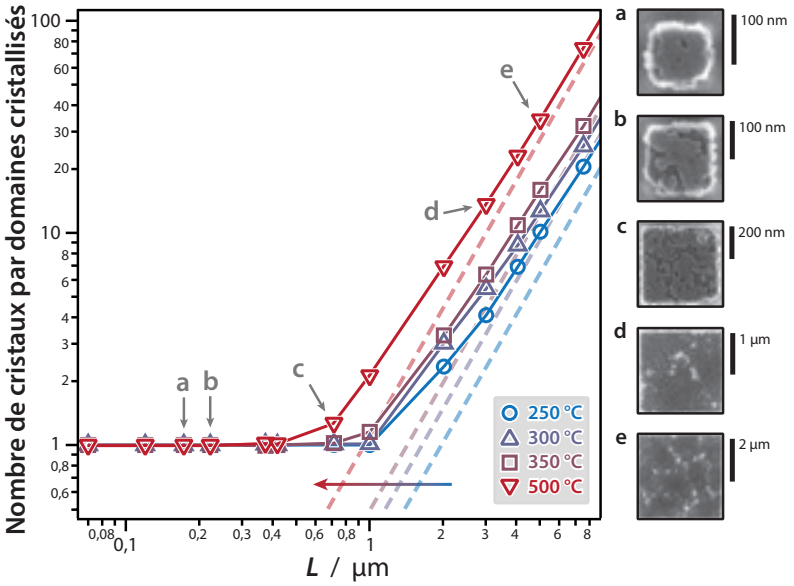
forme d'un graphe donnant le nombre moyen de monocristaux par carré en fonction de la longueur de leur côté.

Le nombre moyen de monocristaux par carré en fonction de la longueur du côté desdits carrés évolue selon deux régimes:

- lorsque la dimension latérale des motifs est suffisamment faible (moins de 1 µm pour les recuits à une température inférieure à 350 °C, et moins de 750 nm pour 500 °C), on dénombre un monocristal unique par carré, comme illustré par les **Fig. 3.2 5 (*a*)** à **(*c*)** (aucune frontière inter-grain n'est décelable) ;
- lorsque la taille des carrés et supérieure à 1 µm, le nombre moyen de monocristaux par carré augmente. Chaque carré est alors constitué d'un polycristal (**Fig. 3.2 5 (*d*)** et **(*e*)**), et le nombre de cristaux qui le compose est une fonction croissante de la taille du carré.

Pour toute température, l'intersection entre la droite horizontale des monocristaux (nombre moyen égal à 1) et la droite oblique du nombre de cristaux équivalents à la densité surfacique $d_\infty(T)$ pour les couches d'extension infinie, se trouve à des tailles de carrés plus grands que la transition monocristal/polycristal (points expérimentaux). Cette différence peut s'expliquer dans le cadre de la théorie de la zone de déplétion à l'aide d'un simple raisonnement géométrique, et sera analysée dans la **Section 3.2.1.4**.

Concernant les carrés suffisamment grand pour donner lieu à plusieurs nucléations, et donc à plusieurs cristaux, on peut remarquer que le nombre de monocristaux par motif tend, pour les motifs les plus



(Fig. 3.2 5)

Figure 3.2 5 Nombre moyen de monocristaux de Si par carré. **(*a*)** à **(*e*)** Images MEB d'exemples des différents cas de monocristaux et polycristaux.

grands, vers d_∞ (**Fig. 3.2 5**). Ce résultat n'est pas surprenant. En effet, quand un motif est suffisamment grand, il est possible de le considérer comme ayant une extension presqu'infinie, et en toute logique, il devrait alors présenter une densité surfacique proche de d_∞.

Le simple dénombrement des cristaux nous a permis de montrer :

- d'une part que le procédé AIC est compatible avec des empilements taillés en petits motifs isolés. Ces motifs peuvent être de taille très inférieure à la taille caractéristique d'un cristal de Si observé dans le cas des empilements déposés en pleine plaque ;
- et d'autre part que nous pouvons, à volonté, fabriquer des ensembles de monocristaux de Si de forme et de position prédéterminées, à conditions que la taille du motif soit inférieure à la dimension caractéristique d'un monocristal dans le cas d'une couche d'extension infinie.

3.2.1.4 Influence de la taille latérale des motifs sur le nombre de germes : simulation numérique

Dans le but de comprendre les raisons du décalage entre, d'une part, l'intersection de la droite horizontale des monocristaux et la droite oblique correspondant à $d_\infty(T)$, et d'autre part la position de la transition entre les monocristaux et les polycristaux, nous avons réalisé des simulations numériques selon un modèle simple, fondé sur la zone déplétée lors de la nucléation des germes et en oubliant la cinétique de croissance des germes.

Les résultats issus de ce modèle permettent de comprendre non seulement le décalage observé entre les courbes obtenues à T variable, mais aussi la différence entre le nombre de grains attendu pour les motifs à polycristaux, et celui donné par la droite d_∞.

a) Raisonnement physique et méthodes employées

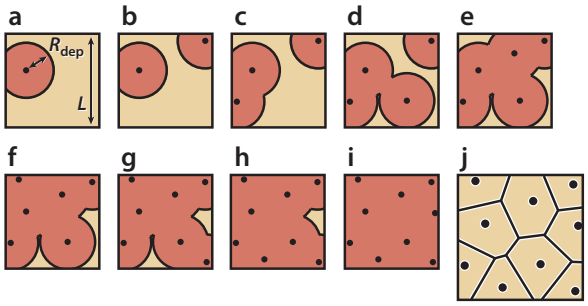
Comme décrit précédemment (**§ 2.3.1.4**, p. 67), lorsqu'un grain de Si nuclée dans la couche d'Al, le Si dissout dans cette couche est drainé à longue portée grâce à un fort coefficient de diffusion. Il en résulte un volume dont la concentration en Si autour du germe est sous-critique. Dans ce volume, de nouvelles nucléations sont impossibles, ce qui explique l'obtention de grains de grande taille.

De nombreuses références[132, 135, 143] démontrent que la nucléation et la croissance des grains se produisent en des temps caractéristiques bien distincts (la croissance est environ trois fois plus lente que la nucléation). Nos premières simulations ne tiennent donc pas compte de la cinétique de croissance des germes. On attribue à ces germes leur position initiale de leur nucléation dans un motif carré et

isolé, et leur disque effectif de depletion, de rayon R_{dep}, que l'on suppose instantanément établi. La surface d'intersection entre ce disque de déplétion et le motif carré n'est alors plus apte à donner une nouvelle nucléation.

Les simulations ont donc été réalisées de la manière suivante, grâce à un programme écrit sous le logiciel *MatLab* :

- le rapport entre la dimension L du carré, et le rayon de déplétion R_{dep} est fixé ;
- un premier germe nuclée à une position tirée au hasard dans le domaine : il supprime toute nucléation dans une surface donnée (qui peut recouvrir toute la surface du domaine carré ou non) (**Fig. 3.2 6 (*a*)**);
- s'il reste une portion de surface apte à nucléer, un nouveau tirage de coordonnées est fait, en se limitant à la surface disponible (**Fig. 3.2 6 (*b*)** à **(*h*)**) : la nouvelle nucléation supprime une nouvelle portion de la surface ;
- les nucléations se poursuivent jusqu'à ce que plus aucune surface ne soit disponible : il suffit alors de compter le nombre d'événements **Fig. 3.2 6 (*i*)** ;
- la procédure est réitérée (jusqu'à 20 000 fois) afin de limiter les erreurs statistiques ;
- en supposant une croissance isotrope et égale pour tous les grains, le schéma des cristaux finaux est établi par une tessellation de Voronoï (**Fig. 3.2 6 (*j*)**).



(Fig. 3.2 6)

Figure 3.2 6 **(*a*)** à **(*i*)** Illustration des simulations de tirage des sites de nucléation et de déplétion de la surface du domaine carré (en rouge). **(*j*)** Schéma de grains en résultant (tessellation de Voronoï).

b) Résultats du modèle statique 2D

Nous avons appliqué cette méthode de calcul afin de dénombrer le nombre de grains se formant statistiquement pour différents rapports L/R_{dep} (nombre sans dimension) allant de 0,25 (rayon de déplétion 4 fois plus grand que le côté du domaine carré) à 25 (côté du carré 25 fois plus grand que le rayon de déplétion).

Les résultats de cette série de simulations sont rassemblés dans la **Fig. 3.2 7**, sous la forme d'un graphe log-log, selon les mêmes axes que précédemment.

(Fig. 3.2 7)

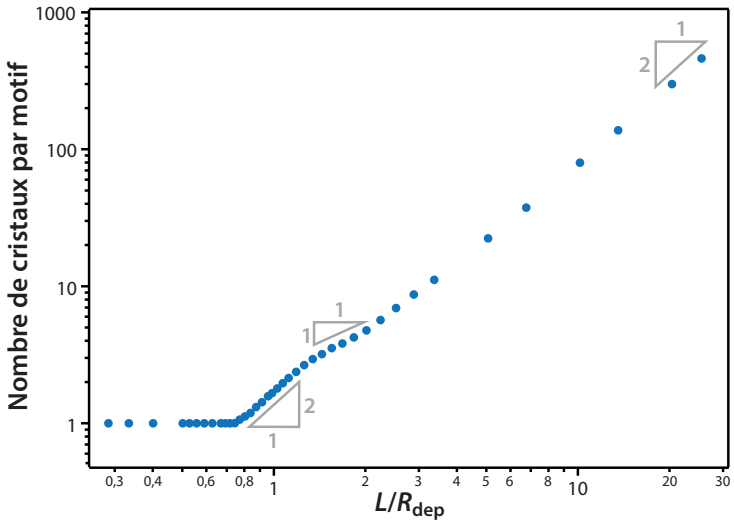


Figure 3.2 7 Simulation : évolution du nombre de cristaux par motif en fonction du rapport adimensionnel L/R_{dep}.

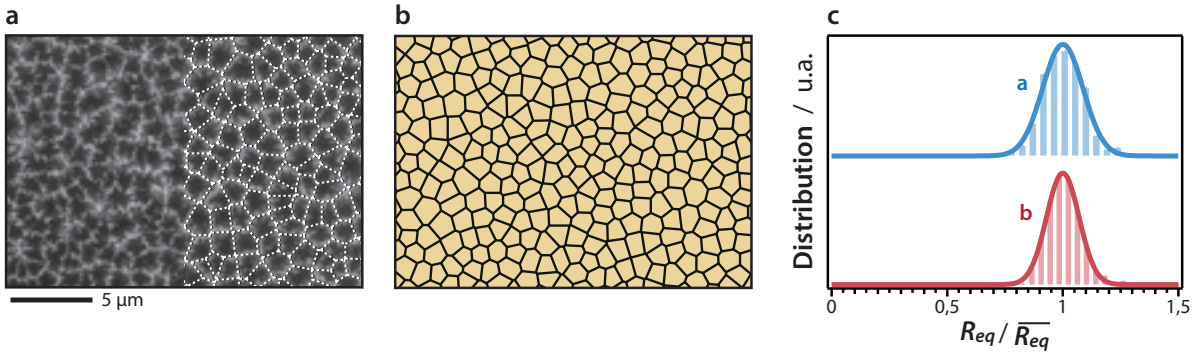
Cette courbe présente trois régimes :

- l'obtention de monocristaux jusqu'à un rapport L/R_{dep} de l'ordre de 0,8 ;
- un régime croissant de transition entre L/R_{dep} = 0,8 et 2, dont la pente dans le graphe log-log évolue de 2 à 1 ;
- et enfin un régime croissant passant lentement d'une pente de 1 à une de 2.

La position de ces régimes est responsable de l'obtention d'un seul ou de plusieurs cristaux : il est donc important de déterminer les raisons qui les expliquent. Ce travail est effectué dans le paragraphe *c*) de cette sous-section.

Nous avons dans un premier temps comparé la distribution simulée des grains aux distributions observées expérimentalement. À partir d'images MEB et comme vu précédemment, il est possible de mettre en évidence les frontières des monocristaux obtenus au cours du procédé AIC. Ce traitement est illustré par la **Fig. 3.2 8 (*a*)**. À partir de ce découpage, la surface occupée par chaque grain a été calculée, ainsi que leur rayon équivalent (en supposant que la surface mesurée est celle d'un disque). La distribution de rayon équivalent R_{eq} normalisé par le rayon équivalent moyen, est représentée dans la **Fig. 3.2 8 (*c*)** (histogramme bleu).

Une simulation d'un très grand domaine isolé a été réalisée afin de décrire la cristallisation d'un empilement d'extension infinie. Un détail du résultat de cette simulation est présenté dans la **Fig. 3.2 8 (*b*)**, l'histogramme des R_{eq} est également tracé dans le graphe de la **Fig. 3.2 8 (*c*)** (rouge).



(Fig. 3.2 8)

Figure 3.2 8 (***a***) Image MEB des cristaux de Si et séparation des monocristaux par analyse d'image (traits pointillés blancs). (***b***) Illustration issue d'une simulation pour un rapport L/Rdep élevé. (***c***) Histogrammes de distribution du rayon équivalent des grains des images (***a***) et (***b***). Les rayons équivalents sont renormalisés par le rayon équivalent moyen calculé.

Les deux histogrammes, qui peuvent être modélisés sous la forme de gaussiennes **Fig. 3.2 8 (*c*)**, présentent des écarts types σ respectifs de 12,3% (image MEB, en bleu) et de 9,7% (simulation, en rouge). Dans les deux cas, les dispersions en taille sont faibles, mais il existe une différence d'environ 20% entre l'expérience et la simulation. Notre modèle est en partie validé, mais l'hypothèse statique devra être rediscutée – voir **Annexe C**. En effet, si l'on considère que tous les germes ne nucléent pas simultanément, le disque de déplétion des premiers germes peut s'étendre en surface. On obtient alors une distribution de R_{dep} qui peut expliquer la plus grande dispersion en taille des grains.

c) Discussion

Les simulations fournissent le nombre de cristaux en fonction de la grandeur sans dimension L/R_{dep}. Afin de comparer la courbe simulée avec les données expérimentales, il est nécessaire de redonner une dimension à cette grandeur. Or, le rayon de déplétion effectif R_{dep} utilisé dans les simulations n'est pas une grandeur connue. Nous utiliserons pour la déterminer l'asymptote valable pour les motifs très grands : en effet, on sait que le nombre de grain pour ces motifs doit tendre vers la densité surfacique obtenues pour des couches d'extension infinie, d_∞. En suivant cette méthode, nous trouvons que $R_{dep}\,(T)$ évolue avec $d_\infty\,(T)$ selon l'équation (**Éq. 3.2 1**) phénoménologique suivante :

$$R_{dep}(T) = {0{,}822}\Big/{\sqrt{d_\infty(T)}} \qquad \text{(Éq. 3.2 1)}$$

La grandeur $d_\infty^{-1}\,(T)$ peut être vue comme la surface caractéristique des grains de Si dans le cas des couches d'extension infinie. Le préfacteur numérique 0,822 permet alors la conversion entre cette taille typique et le rayon de déplétion effectif.

L'accord entre les simulations et les points expérimentaux est très bon (**Fig. 3.2 9 (*a*)**). Le deuxième régime d'évolution du nombre de cristaux en fonction de la taille des carrés est cependant peu visible :

(Fig. 3.2 9)

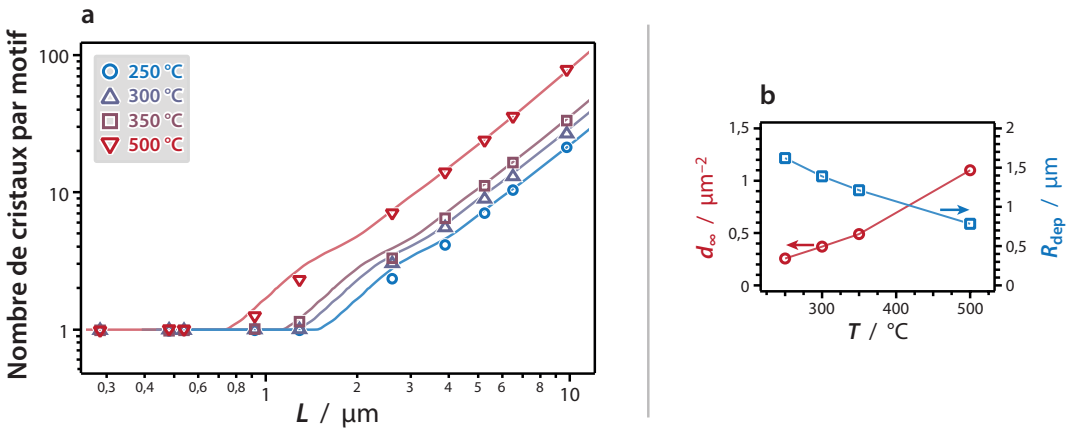


Figure 3.2 9 (***a***) Superposition du nombre moyen de cristaux par motif mesuré expérimentalement (points) et courbes simulées et dimensionnées. (***b***) Rayon de déplétion apparent issu du dimensionnement des courbes simulées, et densité surfacique obtenue par traitement d'images MEB de zones sans motifs..

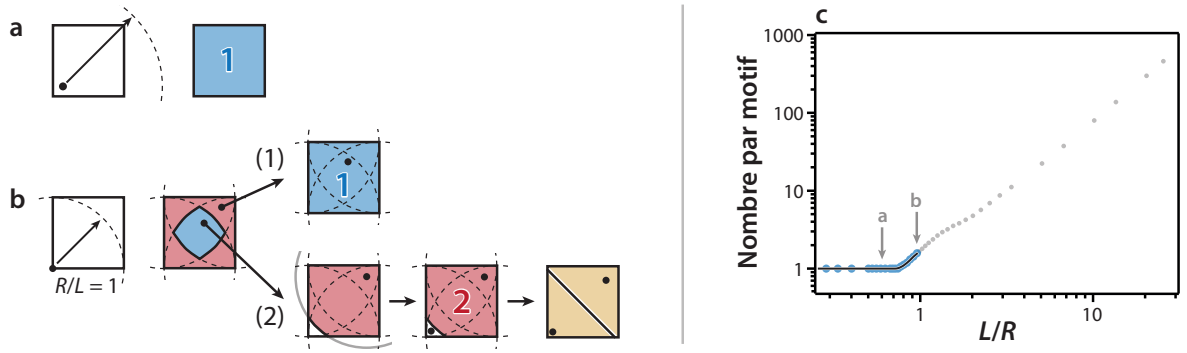
seules les expériences à 500 °C ont donné lieu à un point dans la gamme adéquate (« *bosse* »). Ceci est dû au choix initial de tailles des carrés : les points autour de la transition étaient prévus pour être suffisants.

Le rayon de déplétion évolue naturellement de manière inverse à la racine de la densité surfacique d_∞ (**Fig. 3.2 9 (*b*)**) en fonction de la température. Le rayon de déplétion apparent tracé ici informe sur la taille typique des grains de Si qui peuvent être obtenus, et sur la taille maximale des monocristaux dans les substrats à motifs (une discussion plus complète est présentée dans ce qui suit).

À présent, nous pouvons nous interroger sur la transition entre le monocristal et le polycristal : *dans quelle mesure peut-on être sûr de n'obtenir que des monocristaux, avec une probabilité de 100% ?* Pour répondre à cette question, nous allons expliquer la transition entre les différents régimes de la courbe de la **Fig. 3.2 7**.

Lorsque le rayon de déplétion est du même ordre de grandeur que le côté du domaine carré, deux cas de figure se présentent :

- si R_{dep} est plus grand que la diagonale du carré, même dans le cas le plus extrême (nucléation dans un coin) toute la surface se trouve déplétée, et il n'y aura plus jamais de nucléation (**Fig. 3.2 10 (*a*)**) : c'est le cas d'obtention d'un seul et unique monocristal par motif ;
- si R_{dep} est plus petit que la diagonale du carré, il y a deux possibilités : (1) la première nucléation a lieu proche du centre (zone bleue du schéma de la **Fig. 3.2 10 (*b*)**), tout le motif est



(Fig. 3.2 10)

Figure 3.2 10 (***a***) et (***b***) Influence du rapport de taille entre le rayon de déplétion apparent et la longueur côté du domaine carré sur l'obtention d'un ou deux cristaux. (***c***) Nombre de cristaux par carré : simulation (points), et courbe calculée à partir des rapports d'aires (trait noir plein).

déplété et il s'agit d'un monocristal ; (2) la première nucléation a lieu proche d'un coin (zone rouge) et une petite surface dans le coin opposé se trouve non déplétée et donne lieu à une seconde nucléation donnant in fine deux cristaux se partageant le motif.

Ainsi, quand R_{dep} est plus petit que la diagonale du carré, la probabilité d'obtenir un polycristal cesse d'être nulle. Cette probabilité revient à comparer les surfaces bleue et rouge de la **Fig. 3.2 10 (*b*)** : si la première nucléation a lieu dans la surface bleue, ce sera la seule et il n'y aura qu'un cristal ; si elle a lieu dans la surface rouge, il y en aura deux. Les surfaces bleues et rouges ne sont pas aisément calculables de façon algébrique : elles ont été déterminées numériquement. Le nombre de cristaux a alors été tracé dans un graphe log-log (**Fig. 3.2 10 (*c*)**, courbe noire) : et il modélise exactement l'évolution observée lors des simulations basées sur des tirages aléatoires. Cette courbe se limite aux cas L/R_{dep} inférieur à 1 : passé cette limite, des cas se présentent où 3 ou 4 grains peuvent nucléer, compliquant fortement le problème.

Le troisième régime, évoqué précédemment, se caractérise par le passage lent d'une pente de 1 dans le graphe log-log à une pente de 2. Ce régime s'étale sur plus d'un ordre de grandeur en L/R_{dep} et de plus de 2 ordres de grandeur en nombre de cristaux.

Le problème peut être illustré par quelques résultats de simulations : en observant quelques schémas de grains obtenus au terme de trois expériences pour L/R_{dep} = 3 (**Fig. 3.2 11 (*a*)**), 10 (***b***), et 30 (***c***), on peut remarquer que la proportion de grains en bordure de motif diminue quand L/R_{dep} augmente. En utilisant les simulations présentant le plus grand nombre de grains, il est possible de déterminer une constante donnant le nombre de grains en bordure N_L ; et une autre constante donnant le nombre en surface N_S hors bordures. On peut alors dénombrer les cristaux (**Éq. 3.2 2**), en n'oubliant pas l'épaisseur sans dimension du périmètre *e* de grains le long du bord, qui permet de séparer le bord de la surface :

$$N = 4\frac{L}{R_{dep}}N_L + \left(\frac{L}{R_{dep}} - e\right)^2 N_S \qquad \text{(Éq. 3.2 2)}$$

(Fig. 3.2 11)

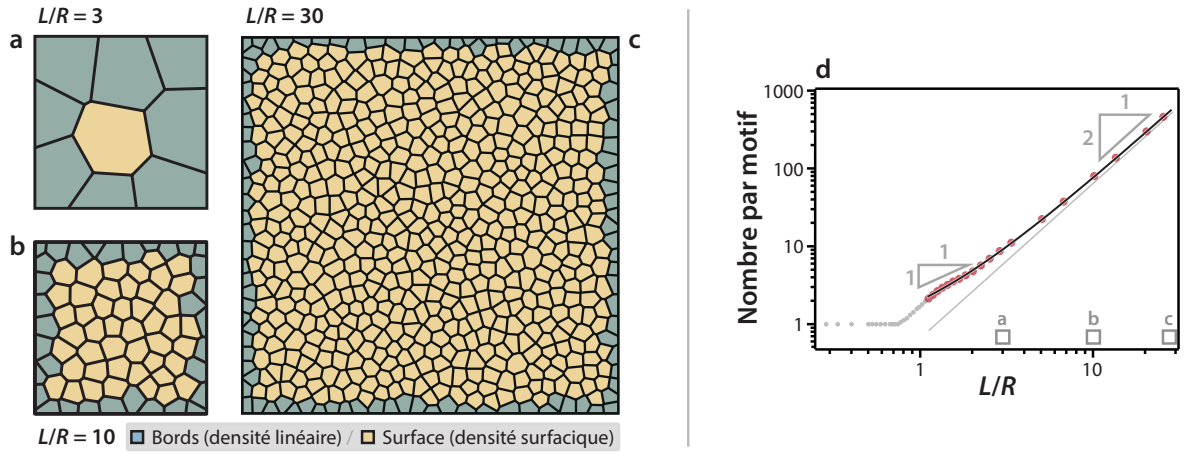


Figure 3.2 11 Illustrations issues de trois simulations à **(*a*)** L/R_{dep} = 3, **(*b*)** L/R_{dep} = 10, et **(*c*)** L/R_{dep} = 30. **(*d*)** Nombre de cristaux par carré : simulation (points), et courbe calculée à partir densités linéaires et surfaciques mesurées à partir des simulations (trait noir plein).

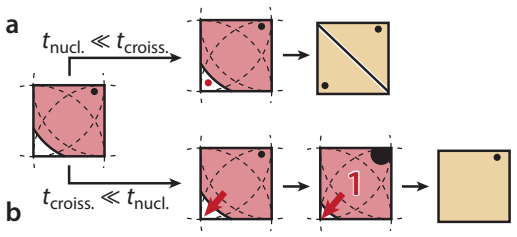
Les deux densités linéaire et surfacique et l'épaisseur du périmètre ont pu être déterminées à partir des simulations : N_S = 0,69 ; N_L = 0,51 ; et e = 0,87.

L'accord est excellent entre la courbe issue du précédent calcul (**Éq. 3.2 2**) (**Fig. 3.2 11 (*d*)**, courbe noire), et les résultats des simulations (points rouges). Ce nouveau regard permet d'expliquer ce troisième régime : le nombre de cristaux par motif passe principalement d'une dépendance linéaire pour les petits motifs (pente de 1 dans le graphe log-log) à une dépendance surfacique pour les plus grands (pente de 2). C'est en raison s petits grains présents sur le bord que le nombre de cristaux par domaine est supérieur à la densité pleine plaque d_∞.

Comme nous avons pu le voir précédemment grâce aux histogrammes de la **Fig. 3.2 8 (*c*)**, notre modèle ne permet pas de reproduire complètement la distribution de grains observée expérimentalement. En outre, il est certain que pour les échantillons réels, le rayon de déplétion effectif est différent de celui que nous avons présenté et utilisé. C'est un paramètre qui évolue avec la croissance radiale des cristaux, et qui est issu de la conjugaison d'un rayon de déplétion réel et de facteurs cinétiques (taux de nucléation, vitesse radiale de croissance des cristaux, etc.). Ainsi, si on considère un motif et un rayon de déplétion réel de tailles semblables, on peut considérer deux cas limites :

- Temps caractéristique de nucléation *très court* devant le temps caractéristique de croissance (**Fig. 3.2 12 (*a*)**) : un germe nuclée et déplète une grande partie du volume du motif. En négligeant la croissance du germe (son temps caractéristique est supposé très long), une deuxième nucléation peut se produire dans le volume laissé libre ; on a alors favorablement *deux cristaux* ;
- Temps caractéristique de nucléation *très grand* devant le temps caractéristique de croissance (**Fig. 3.2 12 (*b*)**) : de la même façon, un premier germe nuclée, déplétant une grande fraction

du volume du motif. Si la croissance est rapide en comparaison de la nucléation, le germe croît : le volume déplété s'accroit donc lui aussi. Rapidement, le petit volume restant disparaît. *Un seul grain* a alors eu le temps de nucléer.



(Fig. 3.2 12)

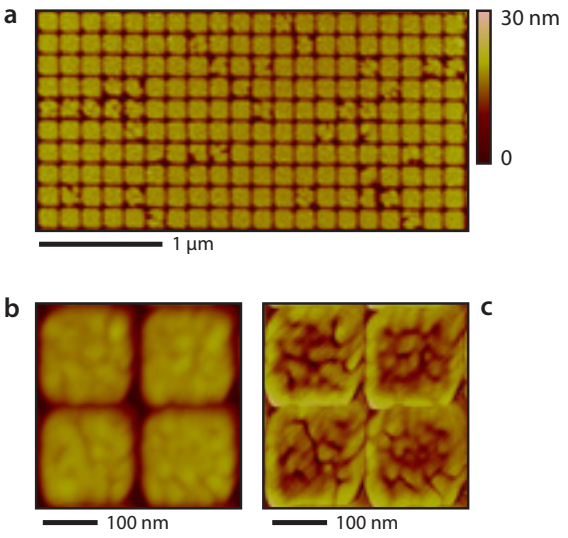
Figure 3.2 12 Schématisation de l'influence du rapport des temps caractéristique de croissance et de nucléation sur la nucléation d'un seul ou de plusieurs cristaux.

Il sera donc important de prendre en compte dans un modèle ultérieur les aspects cinétiques. En effet, le cas représenté dans la **Fig. 3.2 12 (*b*)** montre qu'un monocristal peut être obtenu sans que la surface entière du motif soit déplétée. C'est la conjugaison de la croissance du premier grain d'un motif (et donc de sa zone de déplétion) et de la probabilité de nucléation du second, qui dépend de la surface restante disponible, qui induit un rayon de déplétion effectif au moins supérieur au rayon de déplétion réel. Même dans le cas de la **Fig. 3.2 12 (*b*)**, il existe une probabilité non nulle d'obtenir deux cristaux : c'est cette probabilité qui devra être évaluée, afin de prédire l'obtention ou non d'un tel monocristal. Ce travail est introduit en **Annexe C** (p. 197).

3.2.2 Caractérisations de la morphologie et de l'orientation des nano-substrats monocristallins

3.2.2.1 Morphologie des cristaux de Si lithographiés

La morphologie des cristaux de Si obtenus par le procédé décrit dans la **Fig. 3.2 2 (*a*)** a été étudiée par AFM (en termes d'aspect des motifs et de rugosité de leur surface) (**§ B.3**, p. 192). La présence des tranchées nous force à balayer l'échantillon selon un angle de 45° par rapport à celles-ci : cette méthode permet de minimiser les artefacts de mesure lors des sauts entre les lignes que produit l'AFM quand il balaye une ligne dans une tranchée horizontale. Les images ont été redressées après acquisition, pour pouvoir être présentées (**Fig. 3.2 13**).



(Fig. 3.2 13)

Figure 3.2 13 Images AFM redressées d'un ensemble de carrés de Si monocristallins. **(*a*)** Vue large. **(*b*)** et **(*c*)** Images de hauteur et de phase respectivement montrant les détails de la rugosité de surface des cristaux.

Les **Fig. 3.2 13 (*a*)** et **(*b*)** montrent que la plupart des motifs ont bien une forme carrée, sans mo-

dification de la largeur des tranchées entre eux. Certains cristaux (moins de 10%) montrent cependant un contour plus accidenté. La rugosité de la surface des cristaux se limite à R_q = 0,6 nm dans le cas de l'échantillon présenté dans ce paragraphe. Cette rugosité, comme vu précédemment (**§ 3.4.2**, p. 77), est hérité des grains formant la couche d'Al initiale : l'ancien schéma de grains est visible sur la **Fig. 4.2 13 (*c*)** (signal de phase).

3.2.2.2 Orientation cristalline

Un des points capitaux de la fabrication de micro- et de nano-substrats de Si pour des croissances épitaxiales ultérieures est leur orientation cristalline. Les échantillons étudiés précédemment, et tels que présentés dans la **Fig. 3.2 2 (*b*)**, ne sont malheureusement pas caractérisables par diffraction des rayons X. En effet, la surface occupée par les carrés de Si est extrêmement faible. Nous avons donc fabriqué un échantillon dédié à la diffraction X, d'une surface suffisante de 1 cm^2 intégralement constituée de carrés de Si de 750 nm de côté (taille donnant des monocristaux, comme montré par la **Fig. 3.2 5**).

(Fig. 3.2 14)

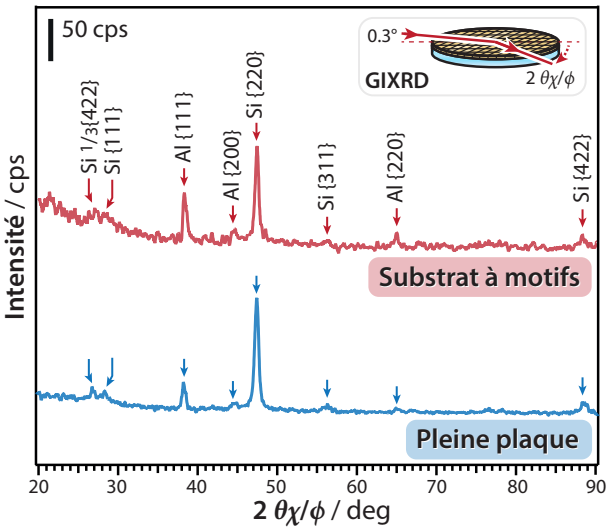


Figure 3.2 13 Diffractogrammes X en incidence rasante (GIXRD) d'un substrat à motifs (rouge), et d'un substrat sans motifs (bleu).

Les diffractogrammes en incidence rasante de l'échantillon à motifs et de l'échantillon pleine-plaque sont similaires (**Fig. 3.2 14**). Ils présentent deux systèmes de pics de diffractions, relatifs aux cristaux d'Al (non gravés pour cette expérience) et aux cristaux de Si. Les diffractogrammes sont dominés par les pics Si {220} et {422} qui sont la signature d'une texture de fibre [111]. Quelques pics mineurs sont également observés : ils sont liés à des défauts et à des macles (principalement dans le plan, d'où le pic Si $^1/_3${422} tire son origine) (**§ 2.2.3**, p. 56).

Le diffractogramme de la **Fig. 3.2 14** prouve donc que les cristaux de Si de l'échantillon à motifs sont orientés avec leurs plans (111) parallèles à la surface du substrat. Cela valide l'objectif d'orientation pour la fabrication des micro- et nano-substrats.

3.2.3 Conclusion

Au fil de ce chapitre, nous avons pu démontrer la fabrication de micro- et de nano-substrats localisés de Si, tels que définis dans le cahier des charges que nous nous étions fixés. Ces petites plaquettes de Si sont : de position, de taille, et de forme prédéterminées (**Fig. 3.2 2**). Elles présentent également une orientation [111], autrement dit, chaque monocristal isolé a ses plans (111) parallèles au substrat (dans notre cas de la silice) (**Fig.3.32 14**).

Nous ne nous sommes pour l'instant pas intéressé à la cinétique de cristallisation des nano-substrats : c'est un point très important sur lequel nous allons devoir nous pencher. En effet, afin de disposer d'une recette minimale de fabrication de ces plaquettes, nous avons nécessairement besoin de connaître le temps nécessaire pour cristalliser la totalité de celles-ci (**Chapitre 3.3**, p. 127). En outre, la méthode de fabrication que nous avons employée, c'est-à-dire par gravure ionique, n'est pas adéquate pour fabriquer des nano-substrats : nous allons privilégier l'emploi d'un *lift-off*, qui va permettre d'obtenir après une insolation minime en lithographie électronique, d'obtenir des plaquettes suffisamment espacées pour les croissances prévues de nanofils (**Chapitre 3.4**, p. 139).

3.3
Cinétique de cristallisation des micro- et nano-substrats et influence de leur procédé de fabrication

INTRODUCTION Le **Chapitre 3.2** a montré qu'il est possible de fabriquer des monocristaux lithographiés d'orientation [111], grâce au procédé AIC, et ce jusqu'à des extensions latérales supérieures à 1 µm. Nous ne nous sommes pour l'instant pas intéressé à la durée nécessaire pour obtenir un état complet de cristallisation (les précédents recuits ont été menés pendant 20 h).

Le présent chapitre a pour objectif d'étudier de manière complète la cinétique de cristallisation des motifs lithographiés afin de permettre la conception d'une recette optimisée pour la fabrication de nano-substrats de taille déterminée. Comme nous le verrons et comme on pouvait s'y attendre, la taille des motifs a une très grande influence sur la cinétique de nucléation des germes de Si (**§ 3.3.1**, p. 128). Nous montrerons également que le mode de fabrication par gravure ionique réactive joue un rôle dans cette cinétique (**§ 3.3.2**, p. 123), et que le modèle de nucléation doit être affiné pour en rendre compte (**§ 3.3.2.2**, p. 129).

Au regard de ces résultats, nous reviendrons sur les simulations de la nucléation afin de les intégrer et de proposer une relation entre le rayon de déplétion réel et le nombre de cristaux par motif (**§ 3.3.2**, p. 129).

RÉSUMÉ DU CHAPITRE

La cinétique de nucléation des motifs lithographiés est très dépendante de leur taille (**§ 3.3.1**, p. 128). Un modèle simple ne permet cependant pas de prédire la fraction de motifs nuclés (**§ 3.3.2.1**, p. 129) : il faut tenir compte d'une distribution gaussienne d'endommagement (**§ 3.3.2.2**, p. 129) pour décrire au mieux l'évolution de celle-ci. Les données thermodynamique obtenues via notre modèle sont en parfaite adéquation avec celles de la cristallisation en pleine plaque (**§ 3.3.2.3**, p. 135).

3.3.1 Dénombrement des motifs cristallisés et comparaison avec les empilements d'extension infinie

En se fondant sur les résultats exposés dans le **Chapitre 2.3**, un échantillon à motifs tel que présenté dans la **Fig. 3.2 2** a été recuit à 250 °C durant 90 min (5 400 s) sous flux d'azote. Cet échantillon a été gravé de la même manière que précédemment, c'est-à-dire à l'aide une solution de HF à 5% en masse, pendant 10 s. Cette gravure permet d'éliminer les grains d'Al ainsi que la couche d'oxyde à l'interface entre l'Al et le Si (améliorant au passage la qualité des images MEB). En observant dans le détail les différentes matrices de motifs, deux populations de carrés sont aisément distinguables (**Fig. 3.3 1 (*a*)**). Les carrés de la première population ont une apparence très lisse, ainsi que des contours rectilignes (**Fig. 3.3 1 (*a*)**, gauche). Ceux de la seconde peuvent facilement être reconnus comme étant des cristaux de Si obtenus par AIC, et déjà observés (**Fig. 3.2 5**).

De par leur aspect et leur épaisseur (mesurée à l'AFM), les premiers motifs sont en réalité des carrés qui n'ont donné lieu à aucune cristallisation pendant la durée du recuit et le a-Si toujours présent en surface a protégé l'Al lors de la gravure au HF dilué (**Fig. 3.3 1 (*b*)**). Si l'on observe une matrice entière de 20 par 20 motifs, il est facile de distinguer les motifs qui ont cristallisé de ceux qui sont restés amorphes, grâce à leur aspect au MEB (**Fig. 3.3 1 (*c*)**) : les premiers apparaissant avec un contraste plus foncé que les seconds.

La taille des motifs a une très grande influence sur la vitesse de nucléation comme le montrent les reproductions de la **Fig. 3.3 1 (*d*)**. Qualitativement, les plus petits motifs (170 nm) sont quasiment tous restés amorphes, tandis que pour la même durée de recuit, les plus grands (1,26 µm) ont cristallisé pour 99% d'entre eux (toutes les tailles de motifs étaient présentes sur la même plaque).

(Fig. 3.3 1)

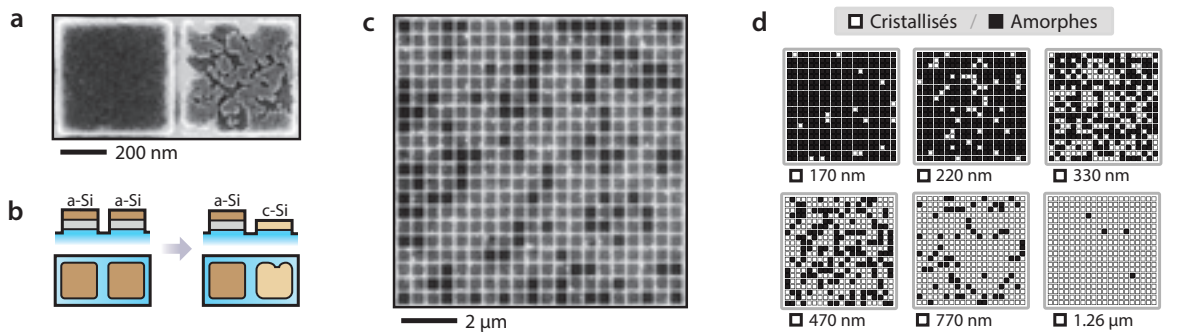


Figure 3.3 1 Après 90 min à 250 °C, tous les motifs n'ont pas cristallisé. **(*a*)** et **(*b*)** Motifs restés amorphes ou ayant cristallisé. **(*c*)** Image MEB d'une matrice de 400 motifs mettant en évidence le contraste entre les motifs cristallisés et restés amorphes. **(*d*)** Reproduction binaire de six matrices de motifs de tailles latérales variables.

Comme nous allons le voir dans la **Section 3.3.2**, le ralentissement de la cinétique de nucléation des motifs les plus petits est un résultat qui est prévisible par les modèles classiques. Dans ce qui suit, nous allons également montrer qu'un modèle élémentaire n'est pas suffisant pour décrire complètement la cinétique de nucléation des motifs que nous avons fabriqués.

3.3.2 Évolution de la fraction de motifs cristallisés en fonction de leur taille et de la durée de recuit

3.3.2.1 Modèle élémentaire pour la cinétique de nucléation et limites aux longues durées de recuit

Le traitement d'images MEB (telles que celle de la **Fig. 3.3 1 (*c*)**) permet de déterminer la fraction nucléée $\varphi\,(t, L)$, en fonction de la durée du recuit t et de la taille latérale des motifs L, est égale au rapport entre le nombre de carrés ayant donné lieu à une cristallisation et le nombre total de motifs. Cette grandeur a été tracée dans deux graphes, l'un en fonction de t (**Fig. 3.3 2 (*a*)**) et l'autre en fonction de L (**Fig. 3.3 2 (*b*)**). Ces deux courbes représentent donc le même jeu de données, mais mettent en évidence les dépendances avec chacune des deux variables.

Les $\varphi\,(t, L)\,|_{L\,=\,\text{cste}}$ (**Fig. 3.3 2 (*a*)**, les lignes pointillées sont pour l'instant données afin d'aider le lecteur à visualiser les variations des grandeurs représentées) sont des fonctions croissantes du temps de recuit, et ce quelle que soit la taille des motifs. Sauf pour les deux tailles de motifs les plus petits (170 et 220 nm), $\varphi\,(t, L)\,|_{L\,=\,\text{cste}}$ tend vers 1 aux temps longs (tous les motifs ont cristallisé). De leur côté, les $\varphi\,(t, L)\,|_{L\,=\,\text{cste}}$ (**Fig. 3.3 2 (*b*)**) sont des fonctions croissantes de la taille des motifs qui présentent un point d'inflexion.

3.3.2.2 Modification du modèle par prise en compte d'un endommagement des motifs

Pour rappel, dans l'intervalle de tailles de motifs que nous considérons dans ce chapitre, un seul cristal peut nucléer par carré. Par ailleurs, si une nucléation a lieu, la cristallisation du motif est complète. Appliquant la théorie classique de la nucléation, on considère que pour un motif non encore cristallisé, la probabilité de cristallisation par unité de temps et par unité d'aire β ($\mu m^{-2}\ s^{-1}$) est constante. Dans ce cas, la probabilité que dans un intervalle dt, ce motif de côté L cristallise, est $dP = \beta L^2 dt$.

(Fig. 3.3 1)

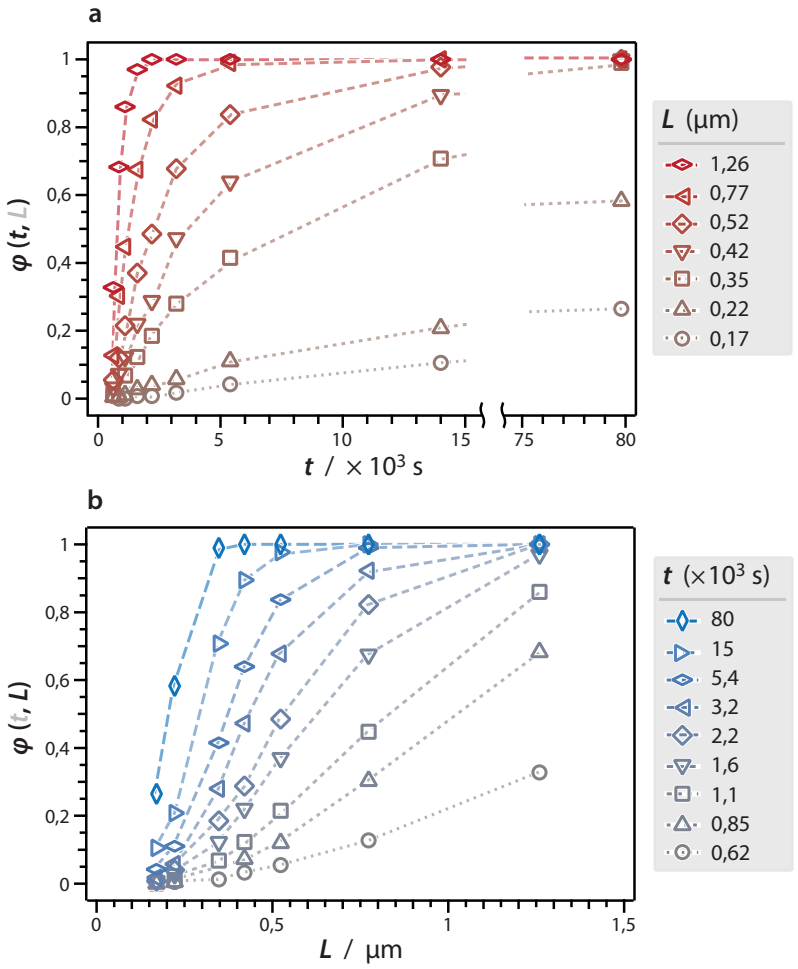


Figure 3.3 2 Fraction de motifs cristallisés : (***a***) en fonction de la durée de recuit, (***b***) et de la taille latérale des motifs. Les lignes en pointillés sont données pour aider le regard.

Soit $N\,(t, L)$ le nombre de motifs cristallisés sur un ensemble de N_0 motifs, au temps t et pour une taille de motif L. La cristallisation ne peut maintenant survenir que pour les $(N_0 - N)$ motifs restants. Donc :

(Éq. 3.3 1)
$$\mathrm{d}N = (N_0 - N)\beta L^2 \mathrm{d}t$$

En réécrivant l'**Éq. 3.3 1** et en substituant N par $\varphi = N/N_0$, on obtient :

(Éq. 3.3 2)
$$\left.\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t}\right|_L (t, L) = (1 - \varphi)\beta L^2$$

La résolution de cette équation différentielle (**Éq. 3.3 2**), en tenant compte d'un délai t_0 avant lequel aucune nucléation n'est observée (**Fig. 3.3 2 (*a*)**) donne φ :

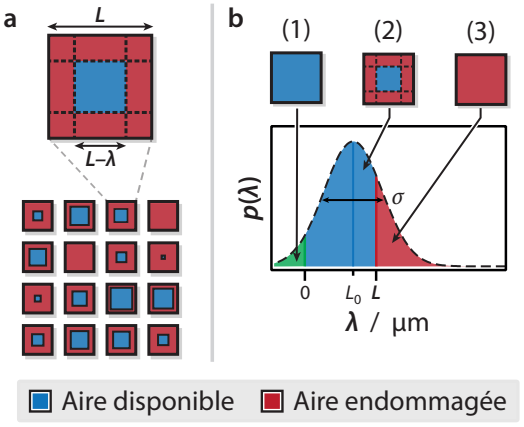
(Éq. 3.3 3)
$$\varphi(t, L) = 1 - e^{-\beta(t - t_0)L^2}$$

Une analyse rapide des limites de cette fonction permet de déceler une incompatibilité avec les résultats présentés dans la **Fig. 3.3 2**. En effet, aux temps de recuit longs, la fraction cristallisée devrait tendre vers 1, quelle que soit la taille des motifs considérés (pour un motif petit, un temps de recuit plus long est certes nécessaire). L'équation régissant l'évolution de φ doit donc être modifiée afin de rendre compte des données expérimentales, qui ne vérifient visiblement pas cette tendance.

Pour les expliquer, il est possible d'envisager un endommagement des bords des motifs (réduisant d'autant la surface apte à donner lieu à une nucléation) provoqué par la gravure ionique lors de leur fabrication (qui pourrait amorphiser la couche d'Al notamment). Si l'on considère une bordure endommagée de largeur L_0 pour tous les motifs, l'expression de φ devient $\varphi\,(t, L) = 1 - \exp(-\beta(t - t_0)(L - L_0)^2)$ pour $L > L_0$ et $\varphi\,(t, L) = 0$ quand $L \leq L_0$.

On peut rapidement voir que, dans ce cas, la situation n'a pas réellement changé en termes de limite aux temps longs : soit $L \leq L_0$ et aucune cristallisation n'a lieu ; soit $L \geq L_0$ et aux temps suffisamment longs, φ tend vers 1. Il est donc nécessaire d'apporter des modifications supplémentaires au modèle.

L'étude des limites de la fraction nucléée a montré que, dans le cas des deux séries de plus petits motifs (170 et 220 nm), une partie des motifs n'est pas apte à nucléer. L'ajout d'une largeur d'endommagement unique n'apporte par ailleurs pas de solution au problème puisque l'expression modifiée ne permet pas de rendre compte des motifs inaptes à nucléer.



(Fig. 3.3 3)

Figure 3.3 3 Illustrations du modèle d'endommagement gaussien. **(*a*)** Représentation d'un ensemble de motifs présentant diverses intensités d'endommagement. **(*b*)** Surface disponible (bleu) en fonction de l'endommagement.

Si un endommagement des motifs a bien eu lieu, il n'a pas de raison d'être identique pour tous les motifs d'une même matrice. Nous considérons donc dans la suite que la périphérie de chaque motif a été endommagée sur une largeur variable, et que cet endommagement exclut dans la partie partie correspondante des motifs toute nucléation (**Fig. 3.3 3 (*a*)**). Pour simplifier le modèle, nous postulons que cet endommagement suit une distribution gaussienne. Cette distribution de paramètre d'endommagement λ, centrée autour d'une largeur moyenne L_0 du bord du germe et de largeur σ, conduit à trois degrés d'endommagement possibles (**Fig. 3.3 3 (*b*)**) :

i. l'endommagement λ est nul et le motif a une surface efficace égale à son aire géométrique ;

ii. λ est compris entre 0 et la taille latérale d'un motif : alors la surface efficace du motif est réduite, et vaut $(L–\lambda)^2$;

iii. λ est plus grand que la taille latérale des motifs : ils sont complètement endommagés et ne pourront jamais donner lieu à une nucléation.

Dans ce modèle, chaque carré possède donc une surface efficace pour la cristallisation qui lui est propre, modifiant donc sa cinétique de cristallisation. La statistique de nucléation d'un ensemble de motif se décrit donc par la somme des probabilités de nucléation pour chacun d'eux, pondérées par la probabilité associée au paramètre de la gaussienne d'endommagement λ. Si l'on généralise à une infinité de motifs, φ peut s'exprimer à l'aide d'une intégrale, et prend alors la forme suivante (**Éq. 3.3 3**) :

(Éq. 3.3 4) $$\varphi(t,L)=\int_0^L \frac{\exp\left(-\frac{(\lambda-\mathrm{L_0})^2}{2\sigma^2}\right)}{\sigma\sqrt{2\pi}}\left(1-e^{-\beta(t-t_0)(\lambda-L)^2}\right)\mathrm{d}\lambda+\int_{-\infty}^0 \frac{\exp\left(-\frac{(\lambda-\mathrm{L_0})^2}{2\sigma^2}\right)}{\sigma\sqrt{2\pi}}\mathrm{d}\lambda\left(1-e^{-\beta(t-t_0)L^2}\right)$$

Le premier membre décrit la fraction nucléée des motifs endommagés entre une valeur λ = 0 et L, et le second, celle des motifs non endommagés. Cette fonction intégrale n'est pas d'utilisation facile pour déterminer les paramètres de l'endommagement gaussien qui optimise l'accord avec les données expérimentales. Pour en simplifier l'écriture, φ peut se réécrire :

(Éq. 3.3 5) $$\varphi(t,L)=A(L)-B(t,L)+C(t,L)$$

Avec :

(Éq. 3.3 6) $$A(L)=\int_0^L \frac{\exp\left(-\frac{(\lambda-\mathrm{L_0})^2}{2\sigma^2}\right)}{\sigma\sqrt{2\pi}}\mathrm{d}\lambda=\frac{1}{2}\left[\mathrm{erf}\left(\frac{L-L_0}{\sqrt{2\sigma^2}}\right)-\mathrm{erf}\left(\frac{-L_0}{\sqrt{2\sigma^2}}\right)\right]$$

(Éq. 3.3 7) $$B(t,L)=\int_0^L \frac{\exp\left(-\frac{(\lambda-L_0)^2}{2\sigma^2}\right)}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-\beta(t-t_0)(\lambda-L)^2}\mathrm{d}\lambda$$

(Éq. 3.3 8) $$C(t,L)=\frac{1}{2}\left[1+\mathrm{erf}\left(\frac{-L_0}{\sqrt{2\sigma^2}}\right)\right]\left(1-e^{-\beta(t-t_0)L^2}\right)$$

$B\,(t, L)$ (**Éq. 3.3 7**) peut se réécrire :

(Éq. 3.3 9) $$B(t,L)=\int_0^L \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2}[(\lambda-L_0)^2+G(t)(\lambda-L)^2]\right)\mathrm{d}\lambda \quad \text{avec } G(t)=2\sigma^2\beta(t-t_0)$$

Et puisque :

(Éq. 3.3 10) $$\begin{aligned}[(\lambda-L_0)^2+G(\lambda-L)^2] &= \left[\lambda^2-2\lambda L_0+{L_0}^2+G\lambda^2-2G\lambda L+GL^2\right]\\ &= (1+G)\left[\left(\lambda-\frac{L_0+GL}{1+G}\right)^2+\frac{G}{(1+G)^2}(L-L_0)^2\right]\end{aligned}$$

$B\,(t, L)$ peut se réécrire sous la forme suivante :

$$B(t,L) = \exp\left(-\frac{G}{2(1+G)\sigma^2}(L-L_0)^2\right)\int_0^L \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{(1+G)}{2\sigma^2}\left(\lambda - \frac{L_0+GL}{1+G}\right)^2\right)\mathrm{d}\lambda \qquad \text{(Éq. 3.3 11)}$$

Et finalement :

$$B(t,L) = \frac{\exp\left(-\frac{G}{2(1+G)\sigma^2}(L-L_0)^2\right)}{\sqrt{1+G}}\int_0^L \frac{1}{\frac{\sigma}{\sqrt{1+G}}\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{\left(\lambda - \frac{L_0+GL}{1+G}\right)^2}{2\left(\frac{\sigma}{\sqrt{1+G}}\right)^2}\right)\mathrm{d}\lambda \qquad \text{(Éq. 3.3 12)}$$

Dont une expression algébrique peut être donnée :

$$B(t,L) = \frac{\exp\left(-\frac{G}{2(1+G)\sigma^2}(L-L_0)^2\right)}{2\sqrt{1+G}}\left[\mathrm{erf}\left(\frac{L-L_0}{\sqrt{2(1+G)\sigma^2}}\right) - \mathrm{erf}\left(\frac{GL-L_0}{\sqrt{2(1+G)\sigma^2}}\right)\right] \qquad \text{(Éq. 3.3 13)}$$

En conclusion, l'expression complète de φ est la suivante :

$$\begin{aligned}\varphi(t,L) = \frac{1}{2}\Bigg(&\left[\mathrm{erf}\left(\frac{L-L_0}{\sqrt{2\sigma^2}}\right) - \mathrm{erf}\left(\frac{-L_0}{\sqrt{2\sigma^2}}\right)\right] \\ &- \frac{\exp\left(-\frac{G}{2(1+G)\sigma^2}(L-L_0)^2\right)}{\sqrt{1+G}}\left[\mathrm{erf}\left(\frac{L-L_0}{\sqrt{2(1+G)\sigma^2}}\right) - \mathrm{erf}\left(\frac{GL-L_0}{\sqrt{2(1+G)\sigma^2}}\right)\right] \\ &+ \left[1 + \mathrm{erf}\left(\frac{-L_0}{\sqrt{2\sigma^2}}\right)\right]\left(1 - e^{-\beta(t-t_0)L^2}\right)\Bigg)\end{aligned} \qquad \text{(Éq. 3.3 14)}$$

Cette équation prend en compte: les variables de l'expérience, t et L, le taux de nucléation β, mais aussi les paramètres physiques du modèle d'endommagement gaussien, L_0, et σ, et le délai t_0,. Elle devrait donc pouvoir décrire, si le modèle est satisfaisant, tous les faisceaux de courbes à partir d'un seul quadruplet (β, t_0, L_0, σ). En outre, cette expression de φ n'étant constituée que de fonctions algébriques, il est très facile de l'implémenter dans un programme d'optimisation de paramètres afin qu'elle s'ajuste au mieux aux données expérimentales.

(Fig. 3.3 5)

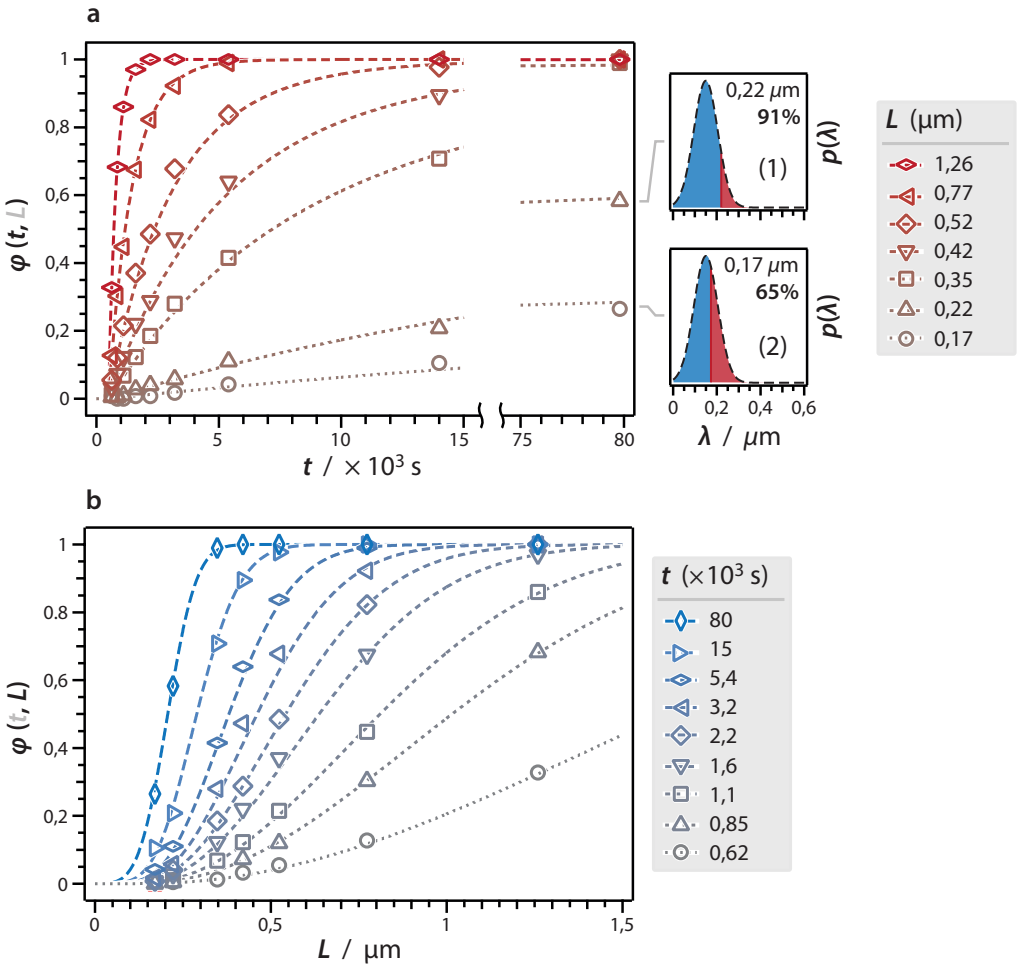
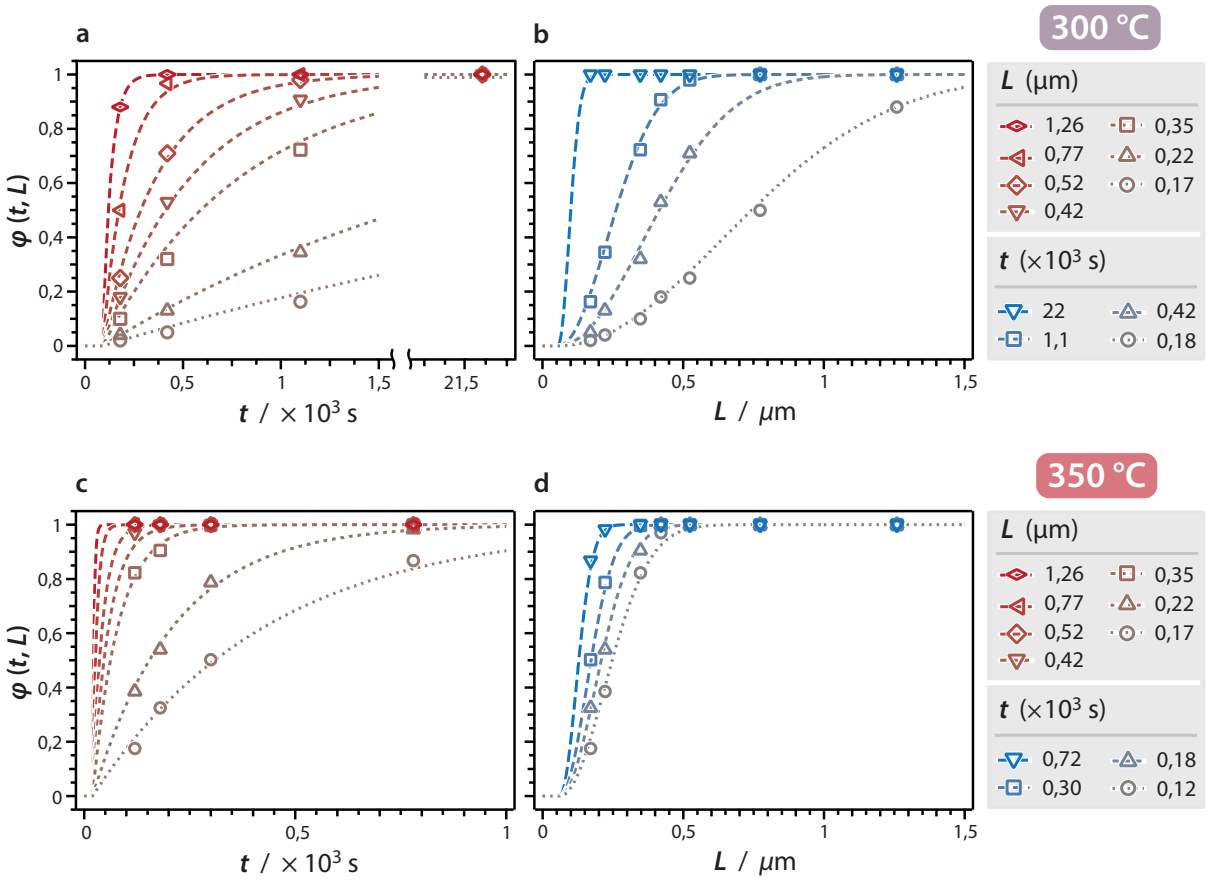


Figure 3.3 4 Comparaison des points expérimentaux et des courbes ajustées grâce au modèle d'endommagement gaussien. **(*a*)** En fonction de la durée de recuit, et **(*b*)** en fonction de la taille des motifs.

Une optimisation simultanée des paramètres (β, t_0, L_0, σ) a été menée sur la série de données expérimentales (t, L, φ_{exp}) (**Fig. 3.3 4** et voir le **Tab. 3.3 1** de paramètres optimaux). Elle a consisté à utiliser une méthode des moindres carrés, afin de minimiser l'erreur globale entre le modèle et les données. L'accord obtenu entre les courbes simulées et les données expérimentales est alors excellent, et l'utilisation de seulement quatre paramètres pour ajuster 63 points expérimentaux dans deux dimensions apporte du crédit à cette modélisation.

L'ajustement des paramètres pour les expériences à 250 °C fournit une gaussienne large d'endommagement, centrée sur L_0 = 146 (± 6) nm et de largeur σ = 56 (± 5) nm. C'est cet endommagement large qui permet d'expliquer l'absence de cristallisation pour une partie des plus petits motifs. En effet, comme représenté à droite dans la **Fig. 3.3 4 (*a*)**, une partie des motifs de 170 (1) et 220 nm (2) de large sont complètement endommagés (zones rouges des distributions p (λ)).

Dans le cas des motifs de 170 nm, le modèle d'endommagement gaussien montre que seuls 65% de ceux-ci peuvent cristalliser ; pour ceux de 220 nm, cette proportion passe à 91%. Prévoir cette quantité



(Fig. 3.3 5)

Figure 3.3 4 Points expérimentaux et courbes obtenues pour des expériences à (***a***) et (***b***) 300, et (***c***) et (***d***) 350 °C.

limite de motifs « cristallisables » nécessite l'emploi du modèle d'endommagement gaussien : en effet, les courbes d'évolution temporelle de la fraction cristallisée ne sont pas de simples exponentielles (Fig. 4.3 4), mais sont en fait la somme d'une infinité d'exponentielles de temps caractéristiques $1/\beta(L - \lambda)^2$ où λ est pris dans une distribution gaussienne. Ainsi, pour les motifs les plus endommagés (c'est-à-dire avec λ proche de L), la surface efficace est extrêmement réduite, ce qui augmente le temps caractéristique de nucléation, et ralentit donc leur cristallisation.

Les mêmes expériences ont été réalisées à deux autres températures de 300 et 350 °C (**Fig. 3.3 5**). Les courbes issues du modèle d'endommagement gaussien s'ajustent aussi bien que pour le cas à 250 °C. Le **Tab. 3.3 1** rassemble les résultats issus des trois ajustements.

3.3.2.3 Discussion

Les ajustements exposés précédemment ont donné accès aux principaux paramètres de la cristallisation des motifs, c'est-à-dire le taux de nucléation β, le retard t_0, et la gaussienne d'endommagement (L_0, σ), et ce en fonction de la température (250, 300, et 350 °C).

(Tab. 3.3 1)

Température	Taux de nucléation	Endommagement gaussien	
T (°C)	β (µm–2 s–1)	L_0 (nm)	σ (nm)
250	2.6×10^{-3} ($\pm$ 0,05 $\times 10^{-3}$)	146 ($\pm$ 6)	56 ($\pm$ 5)
300	1.6×10^{-2} ($\pm$ 0,05 $\times 10^{-2}$)	56 ($\pm$ 6)	4 ($\pm$ 2)
350	2.1×10^{-1} ($\pm$ 0,05 $\times 10^{-1}$)	61 ($\pm$ 6)	4 ($\pm$ 2)

Table 3.3 1 Paramètres du modèle, ajustés pour les expériences à 250, 300, et 350 °C.

a) Taux de nucléation

Au **Chapitre 2.3** (p. 61), nous avons pu déterminer le taux de nucléation (noté α dans ce manuscrit) des grains de Si dans le cas d'un empilement d'extension infinie. Nous pouvons donc à présent tracer dans le même graphe d'Arrhénius α et β (**Fig. 3.3 5**).

(Fig. 3.3 6)

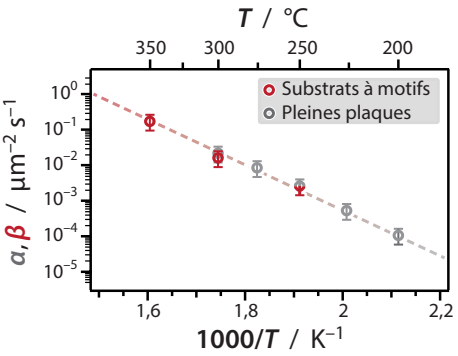


Figure 3.3 6 Graphe d'Arrhénius des taux de nucléation des expériences en pleines plaques, et des substrats à motifs.

La **Fig. 3.3 5** montre que α et β suivent la même loi d'Arrhénius, les points étant alignés dans le graphe. Il n'existe donc pas de différence entre le taux de nucléation dans le cas d'un empilement d'extension infinie, et dans celui d'un motif nano- ou micrométrique. L'énergie d'activation de la nucléation est donc la même que celle établie précédemment (**§ 2.3.1**, p. 61), c'est-à-dire E_{nucl} = 1,1 ($\pm$ 0,1) eV, valeur qui concorde avec les résultats de la littérature.

L'utilisation de motifs de dimension réduite ralentit la cinétique de nucléation (mais a priori pas celle de croissance). Ainsi, nous avons pu mesurer des paramètres cinétiques à 350 °C, ce qui n'était pas réalisable pour les empilements d'extension infinie, en raison de leur cinétique rapide. Le graphe de la **Fig. 3.3 6** permet d'extrapoler le taux de nucléation de nos échantillons à toute température :

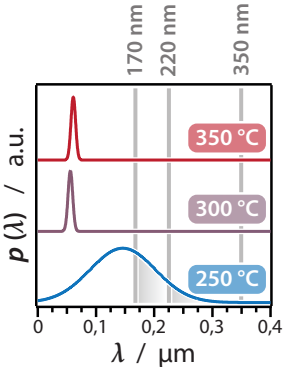
(Éq. 3.3 15)

$$\beta_{\pm 10\%}\ [\mu m^{-2}\ s^{-1}] = 2{,}7\ 10^{9} \times e^{1{,}1\ eV/k_B T}$$

Pour déterminer la durée minimale de recuit pour obtenir une cristallisation complète, connaître β n'est pas suffisant. En effet, comme nous l'avons précédemment vu, l'endommagement des motifs influence grandement leur cinétique de nucléation.

b) Endommagement gaussien

La **Fig. 3.3 7** représente les trois gaussiennes d'endommagement des motifs, tirées des ajustements de notre modèle avec les données expérimentales aux différentes températures. Comme décrit précédemment, la gaussienne d'endommagement à 250 °C est large, et elle intercepte deux tailles de motifs (170 et 220 nm), provoquant l'absence de cristallisation pour une fraction non négligeable de ces motifs.



(Fig. 3.3 7)

Figure 3.3 7 Représentation des gaussiennes obtenues par ajustement du modèle avec les points expérimentaux pour les trois températures : 250, 300, et 350 °C.

En revanche, pour les deux températures supérieures (300 et 350 °C), l'endommagement est faible (entre 50 et 60 nm), et piqué avec moins de 10% de dispersion. Ce faible endommagement provoque alors un faible ralentissement de la cinétique de cristallisation des motifs, et surtout, il aboutit à la cristallisation de tous les carré. Cette propriété est nettement observable sur les courbes des **Fig. 3.3 5 (*a*)** et **(*c*)**, puisque la fraction nucléée tend vers 1 quelle que soit la taille des motifs considérée.

Notre empilement est constitué d'une couche d'Al polycristalline recouverte par une couche de a-Si. Puisque ce sont les joints de grains de la couche d'Al dans lesquels ont lieu la diffusion des atomes et la nucléation des germes de Si, toute la surface des motifs devrait potentiellement participer à la diffusion des atomes et à la nucléation des germes.

Lors de la fabrication des échantillons, nous avons cependant utilisé une étape de gravure ionique réactive. Cette étape est notoirement connue pour induire une amorphisation des matériaux. Celle-ci n'est pas un problème pour la couche de a-Si, mais elle est critique pour la couche d'Al ; l'amorphisation d'une partie de l'Al peut conduire à rendre inopérant le procédé AIC sur une partie de la surface des motifs. Cette amorphisation peut correspondre à l'endommagement considéré dans notre modèle.

La **Fig. 3.3 7** montre que l'endommagement disparait presque totalement lors de l'augmentation de la température de recuit. Ce résultat va dans le sens d'une amorphisation de la couche d'Al : en effet, celle-ci serait conservée à 250 °C, mais des températures supérieures, conduiraient à une recristallisation de la couche très mince d'Al.

Ainsi, même si l'endommagement des structures peut être un problème pour la cristallisation des motifs les plus petits (si l'endommagement s'étend sur plus de 100 nm, on ne pourra pas fabriquer

de cristaux sous cette taille), nous venons de voir qu'un simple recuit à une température légèrement supérieure permet (**Tab. 3.3 1**) :

- de faire pratiquement disparaître tout endommagement (passant de 146 nm à 250 °C, à 56 nm à 300 °C) ;
- et de cristalliser des motifs plus petits.

3.3.3 Conclusion

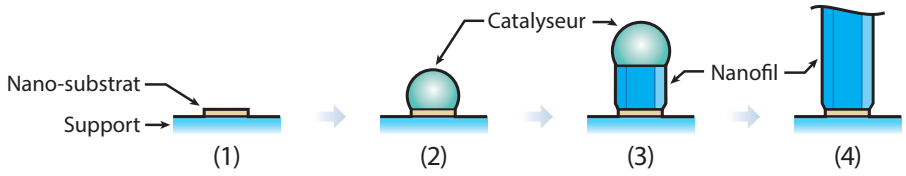
Dans ce chapitre, nous avons montré que la cinétique de cristallisation d'un motif lithographié de bicouche Al/a-Si est très dépendante de son aire (**§ 3.3.1**, p. 128). Le mode de fabrication, notamment la gravure ionique réactive, peut induire un endommagement des motifs, et donc la réduction de leur surface disponible pour la nucléation (**§ 3.3.2.2**, p. 129). Leur cinétique est alors ralentie, voire empêchée.

Grâce à l'étude cinétique complète que nous venons de réaliser, il est possible de définir des recettes optimales pour cristalliser tous les motifs d'un ensemble, en tenant compte de leurs dimensions. Dans la suite, nous allons donc pouvoir utiliser des modes de fabrication différents, qui permettent d'accéder à des ensembles de motifs variés (**§ 3.4.1**, p. 140). Les nano-substrats de Si seront ensuite utilisés pour la croissance localisée de nanofils de semiconducteurs III–V (**§ 3.4.2**, p. 148).

3.4
Croissance de nanofils uniques et verticaux sur des nano-substrats localisés

NTRODUCTION Au cours des précédents chapitres de ce **Chapitre 3**, nous avons montré qu'il est possible de fabriquer des monocristaux de Si, d'orientation [111], mais également de taille, de forme, et de position prédéterminées. Nous disposons donc a priori de tous les ingrédients nécessaires à la fabrication d'une assemblée de nano-substrats pour la croissance localisée de nanofils III–V (**Fig. 3.4 1**).

Dans ce chapitre, nous allons montrer qu'il est possible de fabriquer des nano-substrats de Si de tailles inférieures à celles précédemment réalisés (de dimension latérale plus petite que le diamètre typique d'un nanofil : c'est-à-dire de moins de 100 nm) (**§ 3.4.1**, p. 140). Nous aurons par la suite à modifier le schéma de fabrication de la **Fig. 3.4 1** afin d'optimiser la localisation des gouttes de catalyseur sur les nano-substrats (**§ 3.4.1** également). Enfin, nous établirons la preuve de concept de la croissance de



(Fig. 3.4 1)

Figure 3.4 1 Schéma de principe du mode de réalisation envisagé.

RÉSUMÉ DU CHAPITRE

Nous montrons qu'une conception naïve d'un nano-substrat à la surface d'un substrat lisse ne permet pas de positionner correctement les gouttes de Ga nécessaires à la croissance des nanofils, en raison de la capillarité (**§ 3.4.1.1**, p. 140). Un pré-enterrement des plaquettes de Si, sous la surface du substrat, permet le positionnement efficace des gouttes de Ga sur celles-ci (**§ 3.4.1.2**, p. 143), ainsi que la croissance localisée de nanofils verticaux (**§ 3.4.2**, p. 148).

nanofils uniques et verticaux, localisés sur les nano-substrats de Si (**§ 3.4.2**, p. 148), en analysant de manière critique les résultats obtenus, en revenant sur les réussites et en identifiant précisément les axes d'amélioration (**§ 3.4.2.2**, p. 152 ; et **§ 3.4.3**, p. 153).

3.4.1 Fabrication de nano-substrats et localisation du catalyseur métallique

Aux chapitres précédents, nous avons montré qu'il est possible de fabriquer, par lithographie et gravure ionique (**Fig. 3.2.2**), des monocristaux de Si isolés, de taille, forme, et position déterminées (**§ 3.2.1.3**, p. 114), dotés d'une orientation cristalline [111] (**§ 3.2.2.1**, p. 123). Si on souhaite écarter ces motifs les uns des autres en un temps d'insolation minimal en lithographie électronique, nous devons repenser le procédé de fabrication et nous tourner vers des méthodes de *lift-off*.

3.4.1.1 Tentative de localisation des catalyseurs métalliques sur des nano-plaquettes en surface d'un substrat

a) Fabrication des substrats

Dans un premier temps, c'est une solution simple utilisant une étape de lithographie et un lift-off que nous envisageons. Sur un substrat arbitraire (verre, substrats cristallins avec sous-couche de SiO_2 ou d'un métal avec barrière de diffusion) est déposée une couche mince de résine (PMMA) insolée au masqueur électronique afin d'y développer un motif de trous (**Fig. 3.4 2** (1)). L'empilement optimisé Al/a-Si (**Chapitre 2.2**, p. 47) est déposé sur la résine lithographiée, couvrant aussi bien la résine que les trous (2). Un lift-off de la résine permet de ne conserver que des pastilles isolées Al/a-Si (3) aux endroits prédéterminés lors de l'étape de lithographie. Enfin, un recuit (4) et une gravure humide (5) sont réalisées sur ces pastilles afin de former des motifs organisés de monocristaux orientés de Si.

Ce procédé doit toutefois été légèrement modifié, en effet, l'utilisation d'une résine simple provoque la création de collerettes, autrement dit, l'adhésion du matériau déposé sur les parois latérales de la résine (**Fig. 3.4 3 (*a*)**). Nous utilisons donc une lithographie à deux résines (PMMA/MAA), permettant une meilleure définition des motifs (diminution des collerettes à l'issue du *lift-off*) grâce à un profil dit «

(Fig. 3.4 2)

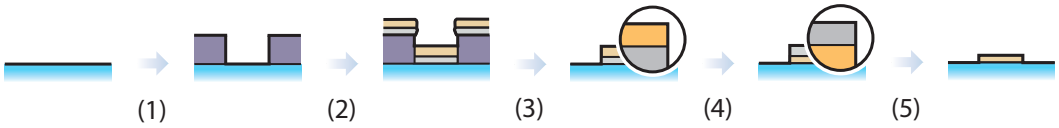
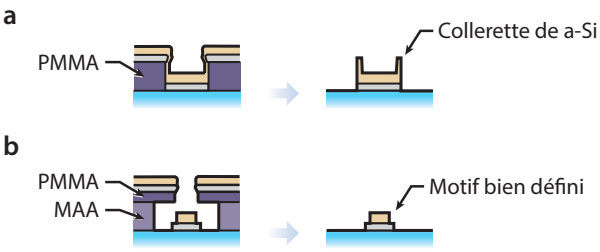


Figure 3.4 2 Fabrication de monocristaux organisés à la surface d'un substrat diélectrique.

en casquette » du couple de résines (**Fig. 3.4 3 (*b*)**) (le PMMA en surface est moins sensible à l'insolation que le MAA, il en résulte une cavité, avec une ouverture plus resserrée en surface).

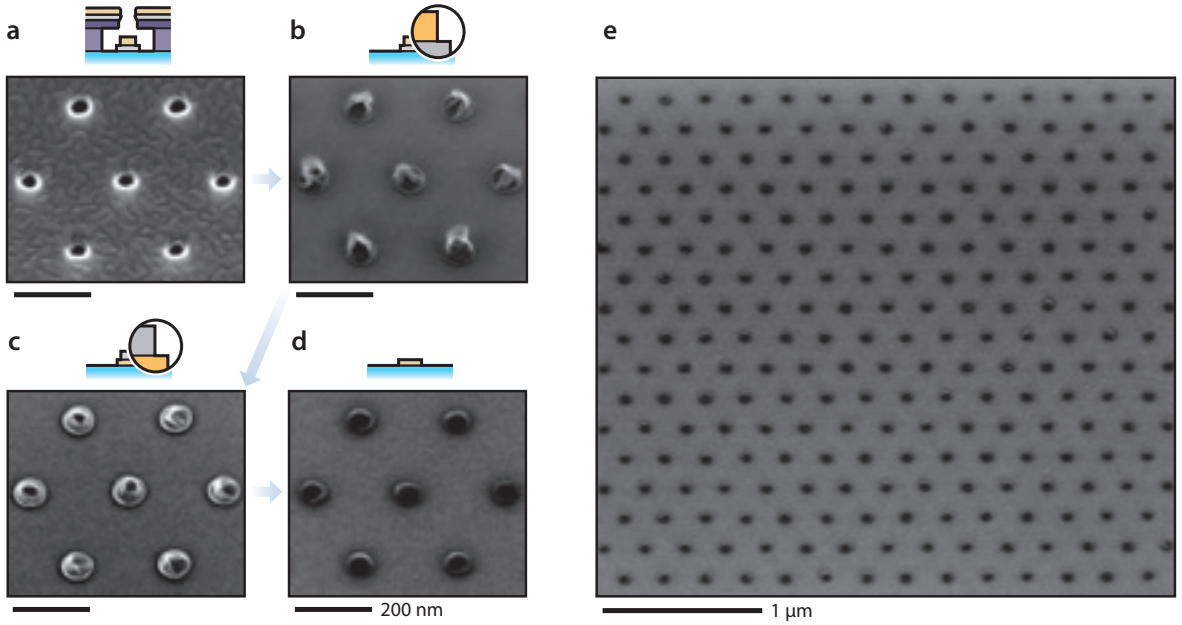


(Fig. 3.4 3)

Figure 3.4 3 **Collerettes** (***a***) Obtention de collerettes lors du lift-off en cas d'utilisation d'une seule résine. (***b***) L'utilisation de deux résines permet de supprimer les collerettes.

Le suivi de la fabrication a été réalisé au MEB (**Fig. 3.4 4**). Malgré cette lithographie à deux résines (**Fig. 3.4 4 (*a*)**), le lift-off révèle des collerettes qui se replient à la surface des pastilles bicouches Al/a-Si (**Fig. 3.4 4 (*b*)**). Celles-ci sont probablement dues au mode de dépôt des couches par pulvérisation cathodique. Ce procédé peut, dans le cas de certains matériaux, tapisser l'intérieur des cavités, et former des collerettes au moment du *lift-off*.

Après un recuit de 5 h à 500 °C (**Fig. 3.4 4 (c)**), les motifs ont radicalement changé d'aspect : les collerettes, certes toujours apparentes, se sont ramassées et épaissies, et adoptent à présent un contraste plus clair au MEB. Compte tenu d'observations précédentes de la cristallisation d'empilements d'extension infinie, ce changement d'aspect n'est pas surprenant, il est même caractéristique de l'inversion entre l'Al et le Si. Les couches d'Al, à présent en surface, ont ensuite été gravées à l'aide d'une solution diluée de HF (5 wt% pendant 10 s), révélant les nano-substrats de Si (d'aspect foncé, comme prévu) (**Fig. 3.4 4 (*d*)**).



(Fig. 3.4 4)

Figure 3.4 4 Suivi de la fabrication au MEB : (***a***) après dépôt de l'empilement Al/a-Si sur la résine, (***b***) après *lift-off*, (***c***) après recuit et cristallisation, (***d***) et (***e***) après gravure.

L'inversion des couches et l'aspect (contraste au MEB) des structures obtenues confirment la possibilité de fabriquer des nano-substrats de Si aux dimensions très réduites (jusqu'à 15 nm de diamètre) par une méthode de *lift-off*. Ces assemblées de nano-substrats sont de bons candidats pour la croissance localisée de nanofils ; il reste toutefois à vérifier qu'il est possible d'y localiser les gouttes de catalyseur métallique.

b) Localisation du catalyseur métallique et capillarité

L'échantillon, une fois mis sous vide et dégazé pendant 30 min à 450 °C, est amené dans la chambre de croissance et chauffé à 610 °C. Il subit alors un dépôt de 90 s de Ga. La source de Ga étant calibrée pour donner une croissance de GaAs au taux de 0,2 nm s^{-1}, ce dépôt est équivalent à une épaisseur de Ga liquide de 7,6 nm. Dès les 90 s écoulées, l'échantillon est sorti de la chambre de croissance et ramené à température ambiante.

Les observations MEB de l'échantillon (**Fig. 3.4 5 (*a*)** et **(*b*)**) montrent que les gouttes de Ga sont de taille comparable avec celles des nano-substrats de Si. Cependant, elles ne sont pas montées sur ces derniers. Les gouttes sont invariablement trouvées au contact des nano-substrats, plus ou moins à cheval entre le substrat de SiO_2 et les plaquettes. Dans certains cas deux gouttes coexistent en contact avec le même nano-substrat, sans donc avoir coalescé.

L'impossibilité de localiser les gouttes de Ga exclusivement à la surface des nano-substrats de Si pouvait être attendue, et ce, bien qu'énergétiquement, il soit plus favorable de recouvrir la surface de Si que celle du SiO_2. Il existe en effet une marche importante au pied des nano-substrats : les gouttes s'y accumulent par capillarité. Cette marche a, qui plus est, été accentuée par le procédé de fabrication, et surtout par l'étape de désoxydation de la surface des nano-substrats : l'utilisation d'une solution diluée de HF peut conduire à une sous-gravure de ces petites structures, comme illustré par les images MEB de la **Fig. 3.4 5 (*b*)** et les schémas de la **Fig. 3.4 5 (*c*)**.

(Fig. 3.4 5)

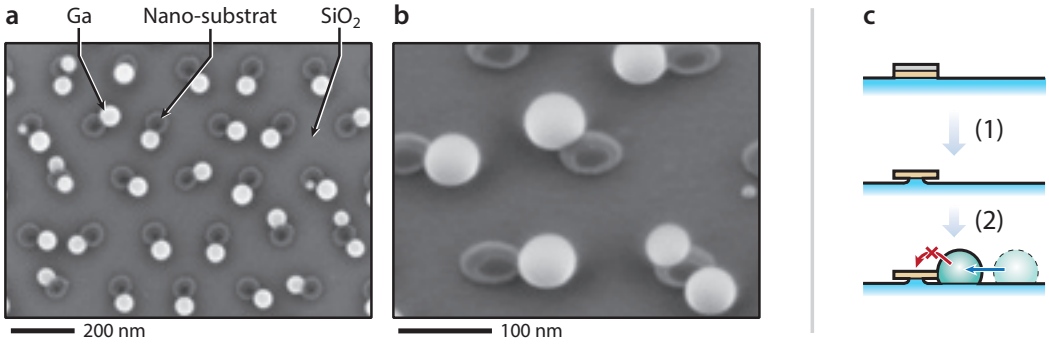


Figure 3.4 5 **(*a*)** et **(*b*)** Images MEB de la localisation des gouttes de Ga à la surface d'un échantillon portant un ensemble organisé de nano-substrats de Si. **(*c*)** Schéma expliquant le positionnement des gouttes, dû à un phénomène de sous-gravure.

Même en utilisant une quantité de HF moins importante, et donc en minimisant la sous-gravure, il existera toujours une marche non favorable au positionnement des gouttes au sommet des nano-substrats. Nous avons donc envisagé un autre procédé de fabrication afin d'optimiser la localisation du catalyseur.

3.4.1.2 Localisation des catalyseurs métalliques par enterrement des nano-substrats

Afin de ne plus rencontrer le problème de piégeage des gouttes de catalyseurs en bordure de nano-substrats, nous devons limiter l'effet de la marche formée par ces derniers. Trois stratégies peuvent être envisagées :

- utiliser un substrat moins sensible que la silice à la désoxydation (HF) : par exemple une sous-couche de SiN_x, qui est gravée environ 40 fois plus lentement ;
- utiliser des nano-substrats encore moins épais ;
- ou encore enterrer plus ou moins partiellement le nano-substrat dans le support.

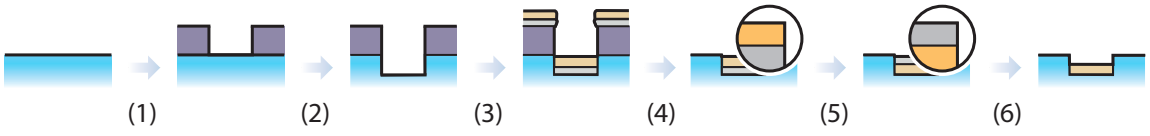
Nous avons opté pour la combinaison du premier et du troisième point : l'enterrement des nano-substrats dans une couche de masque diélectrique de SiN_x.

a) Seconde méthode de fabrication

Cette solution au problème de localisation des gouttes, pour laquelle nous avons opté, consiste simplement en l'ajout d'une étape intermédiaire de gravure ionique (**Fig. 3.4 6** (2)) par rapport à la méthode développée précédemment (**§ 3.4.1.1** *a*), p.). Afin de profiter d'une marche descendante qui devrait aider à la localisation des gouttes de Ga, la gravure ionique a conduit à une profondeur de 30 nm (la couche de SiN_x faisait, elle, 50 nm d'épaisseur).

La solution précédente, qui utilise une double résine lors de l'étape de lithographie, a été remplacée par une solution à une seule couche de résine (PMMA) ; en effet, la bicouche à géométrie en « casquette » résiste mal à la gravure ionique et s'effondre.

La fabrication des échantillons a été suivie par observation au MEB (**Fig. 3.4 7**). Comme attendu, l'utilisation d'une seule couche de résine n'a pas empêché la formation de collerettes pour la couche de



(Fig. 3.4 6)

Figure 3.4 6 Fabrication de monocristaux organisés et enterrés dans une couche diélectrique.

(Fig. 3.4 7)

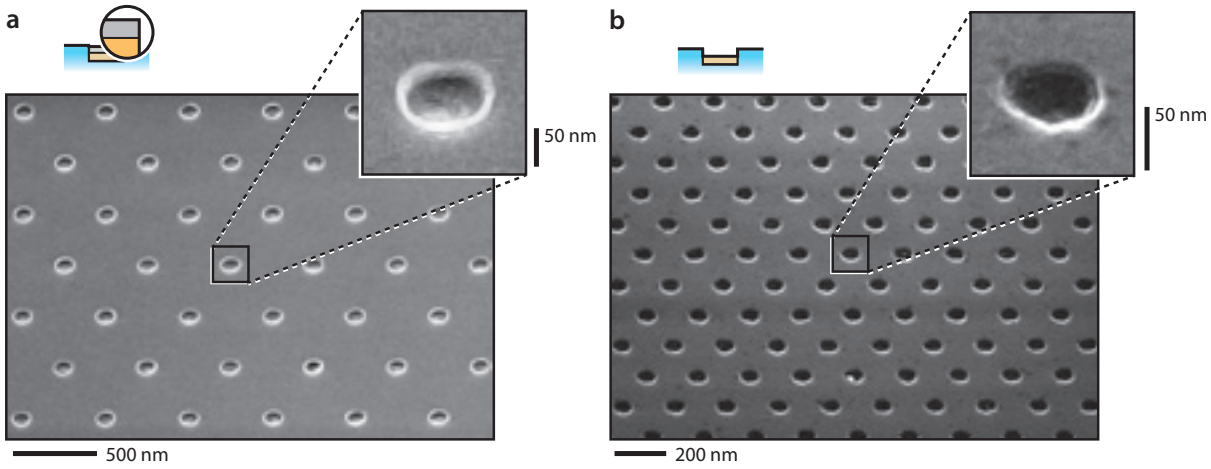


Figure 3.4 7 Suivi de la fabrication au MEB : (***a***) après dépôt, lift-off, et cristallisation ; (***b***) aspect final après gravure et désoxydation.

a-Si. Celles-ci sont transférées au dépôt d'Al, lors du recuit de cristallisation et d'inversion des couches (**Fig. 3.4 7 (*a*)**). Gravés durant 10 s dans une solution de HF à 5 wt%, la couche d'Al disparait parfaitement, laissant visible les nano-substrats de Si (111) légèrement enterrés (**Fig. 3.4 7 (*b*)**).

Un contrôle de la morphologie et de la rugosité des ensembles de nano-substrats a été mené à l'AFM (**Fig. 3.4 8**). L'image d'origine du signal de hauteur (**Fig. 3.4 8 (*a*)**) a été séparée en deux images distinctes, chacune dotée de sa propre échelle de teinte, afin de mettre en évidence la rugosité de la surface globale de l'échantillon (**Fig. 3.4 8 (*b*)**), et celle du cristal de Si formant chaque nano-substrat (**Fig. 3.4 8 (*c*)**).

L'étude de la surface de l'échantillon montre que les trous qui y ont été pratiqués sont très peu dispersés (moins de 2% d'écart type en diamètre) (**Fig. 3.4 8 (*b*)**), mais qu'ils sont partiellement entourés

(Fig. 3.4 8)

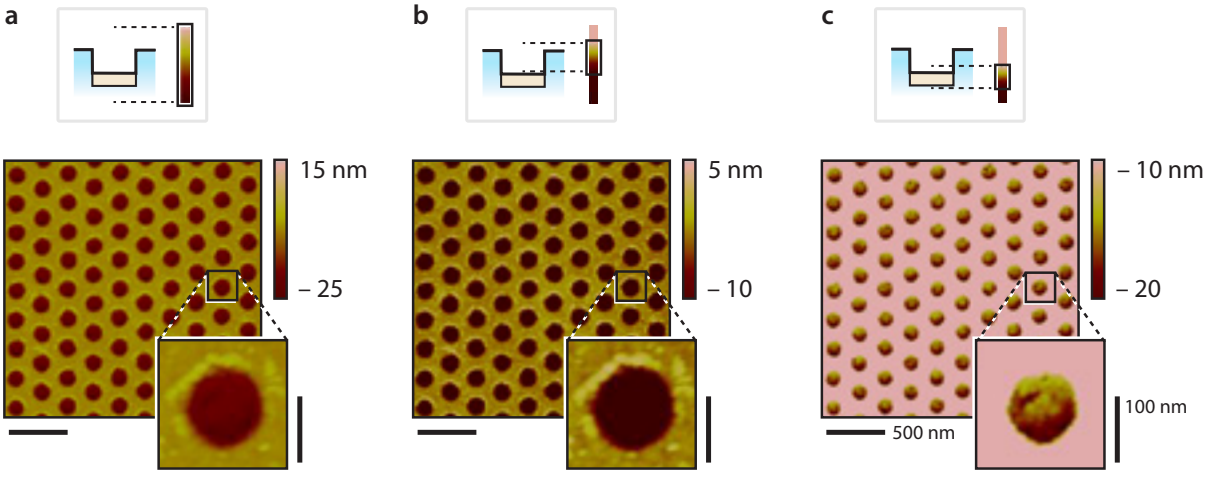


Figure 3.4 8 Morphologie et rugosité des nano-substrats de Si : analyse à l'AFM, selon trois échelles de teintes différentes : (***a***) globale, (***b***) centrée sur la surface de l'échantillon, et (***c***) centrée sur les plaquettes enterrées.

par une collerette de matière (environ 60% de leur périmètre). Cette collerette est cependant très peu épaisse, puisqu'elle ne mesure que de 2 à 3 nm d'épaisseur. Elle est toujours observée du même côté des trous : on peut raisonnablement l'expliquer par un défaut dans l'étape de *lift-off*.

La surface des nano-substrats, quant à elle, peut être visualisée sur la **Fig. 3.4 8 (*c*)** : elle a un aspect similaire à ce que nous avons précédemment observé lors de la cristallisation AIC du a-Si, avec une rugosité faible, de l'ordre de R_q = 0,5 nm. Ce type de rugosité a déjà prouvé qu'il était compatible avec la croissance épitaxiale de nanofils verticaux (**§ 2.5.1**, p. 86).

Nous disposons à présent d'assemblées organisées de nano-substrats monocristallins de Si (111), légèrement encaissés dans la couche de SiN_x : sont-ils plus aptes à localiser les gouttes de Ga servant de catalyseurs aux croissances de nanofils que ceux précédemment fabriqués par simple dépôt ?

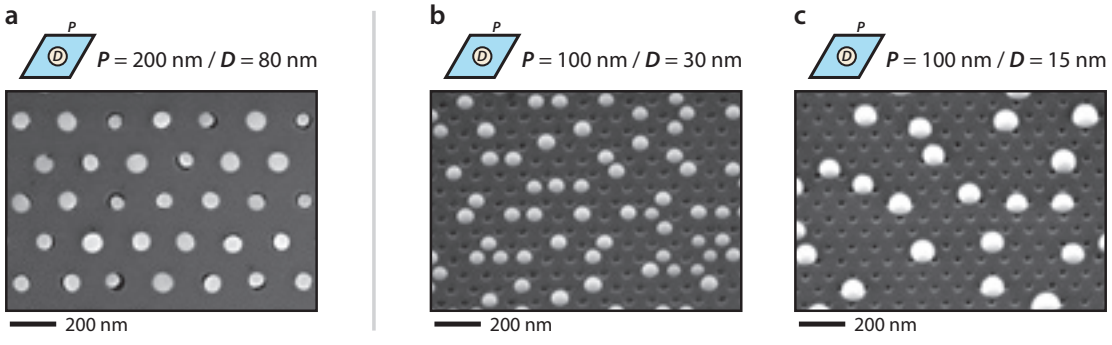
b) Localisation des catalyseurs métalliques

Le dépôt de Ga a été effectué dans les mêmes conditions que précédemment (**§ 3.4.1.1** *b*), p. 142) :

- dépôt de Ga de l'ordre de 7,6 nm (calculé à partir du taux de croissance du GaAs planaire) ;
- équivalent de 28,5 ML de Ga liquide ;
- température du substrat identique à lors d'une croissance de nanofils : de l'ordre de 600 °C ;
- l'échantillon est ramené à température ambiante et sorti du bâti de croissance dès que le flux de Ga est coupé.

Sorti du bâti de croissance, l'échantillon est observé au MEB (**Fig. 3.4 9**). En fonction du diamètre *D* et du pas *P* des motifs, deux comportements sont observés ; mais dans tous les cas, la position des gouttes de Ga n'est jamais complètement aléatoire.

Quand la taille des gouttes est en adéquation avec le diamètre des motifs (**Fig. 3.4 9 (*a*)**), elles se positionnent exactement sur les nano-substrats. Une dispersion de l'ordre de 15% dans le diamètre des gouttes est mesurée lorsqu'elles sont localisées sur les plaquettes de Si (**Fig. 3.4 9 (*a*)**). Cette dispersion



(Fig. 3.4 9)

Figure 3.4 9 Localisation des catalyseurs de Ga. **(*a*)**, **(*b*)**, et **(*c*)** Images MEB pour différents couples diamètre–pas.

pourrait être due à la présence des collerettes mises en évidence précédemment, et qui pourraient modifier les propriétés de diffusion du Ga à la surface du substrat, induisant un déficit en Ga en certains endroits moins atteignables (collerettes plus épaisses localement par exemple).

En revanche, lorsque le diamètre des gouttes est plus grand que celui des nano-substrats, les gouttes sont amenées à coalescer (**Fig. 3.4 9 (*b*)** et **(*c*)**). Leur position est alors déterminée par la capillarité. Si leur diamètre est toujours proche de celui des nano-substrats, elles vont alors pouvoir rester positionnées dans les trous (**Fig. 3.4 9 (*b*)**). Par contre, si la différence de taille entre les gouttes de Ga et les nano-substrats est plus importante, les gouttes vont plus favorablement se placer entre les nano-substrats : la **Fig. 3.4 9 (*c*)** illustre ce phénomène, avec le positionnement presque systématique des gouttes au centre de trois motifs adjacents.

Comme nous venons de le voir, la localisation des gouttes de Ga sur les nano-substrats enterrés est possible, montrant que cette question est fortement liée à la capillarité. Les résultats résumés par la **Fig. 3.4 9** mettent en évidence que la quantité de Ga déposée est également un paramètre capital à maîtriser. Or dans le cas de nos échantillons à multiples couples diamètre–pas, une quantité de Ga adéquate pour l'un deux, ne l'est pas nécessairement pour les autres. C'est le rapport en le Ga déposé et le taux de couverture de la surface par les nano-substrats qui est le paramètre pertinent.

Dans la suite, nous allons déterminer les relations à vérifier pour permettre une optimisation globale de tous les couples (D, P), avec pour objectif de prédire la quantité de Ga à déposer pour chacun de ces couples.

3.4.1.3 Optimisation des quantités de catalyseur déposé et lien avec les dimensions des nano-substrats

Lorsque le dépôt de Ga est effectué à la surface d'un substrat masqué (comme c'est le cas pour nos ensembles de nano-substrats), les atomes de Ga s'adsorbent à la surface et forment des gouttes par agglomération. La différence d'énergie surfacique entre les goutte de Ga et les différentes natures de surface (Si et SiN_x) ainsi que les effets de capillarité (marches) provoquent la localisation de ces gouttes.

Pour les calculs qui suivent, on suppose le dépôt d'un film de Ga uniforme et consécutivement son démouillage en gouttes localisées. Ainsi, toute la surface du substrat (**Fig. 3.4 10 (*a*)**) reçoit-elle un dépôt de Ga, qui est ensuite transformé en un ensemble de gouttes identiques et localisées (**Fig. 3.4 10 (*b*)**).

(Fig. 3.4 10)

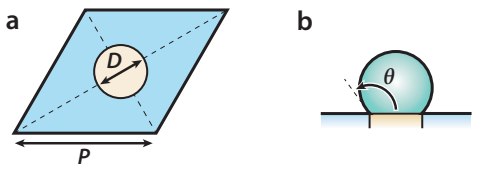


Figure 3.4 10 **(*a*)** et **(*b*)** Représentations d'une cellule élémentaire d'un substrat lithographié, et dimensions des éléments la constituant.

On considère à présent que la juste quantité de Ga a été déposée, autrement dit, les gouttes forment l'angle de mouillage θ avec le bord de chaque nano-substrat (**Fig. 3.4 10 (*b*)**). Il est possible de calculer géométriquement tant le volume déposé, que celui des gouttes obtenues.

Le volume de Ga V_{sub} déposé sur une maille du réseau de motifs de la surface de l'échantillon est (**Éq. 3.4 1**) :

$$V_{sub} = \frac{\sqrt{3}}{2} P^2 e \qquad \text{(Éq. 3.4 1)}$$

Où l'épaisseur déposée e peut être déterminée aisément, comme vu précédemment. Et en prenant compte l'angle de mouillage et le diamètre d'un nano-substrat, le volume V_{Ga} d'une goutte tronquée de Ga est (**Éq. 3.4 2**) :

$$V_{Ga} = \frac{\pi D^3}{8} \frac{(1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta)}{3 \sin^3\theta} \qquad \text{(Éq. 3.4 2)}$$

Par conservation de la matière, on peut écrire que $V_{sub} = V_{Ga}$, et déterminer l'épaisseur e à déposer permettant d'obtenir des gouttes exactement adaptées aux nano-substrats (**Éq. 3.4 3**) :

$$e = \left(\frac{\pi\sqrt{3}(1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta)}{36 \sin^3\theta} \right) \frac{D^3}{P^2} = C(\theta) \frac{D^3}{P^2} \qquad \text{(Éq. 3.4 3)}$$

Avec $C(\theta)$ une constante liée exclusivement à la géométrie de l'ensemble de nano-substrat (ici hexagonale), et à l'angle de mouillage des gouttes de Ga avec la surface. Cette formule donne donc l'épaisseur à déposer afin d'obtenir un ensemble de gouttes adéquates, quelque soit le diamètre D et le pas P des nano-substrats visés.

À présent, si l'on souhaite utiliser des échantillons présentant de multiples couples (D, P), il est nécessaire qu'une même épaisseur e de Ga soit en accord avec tous ces derniers. Compte-tenu de l'équation précédente (**Éq. 3.4 3**), cela revient à concevoir des motifs où le rapport D^3/P^2 est constant.

Au regard de ces équations, nous pouvons revenir sur les résultats présentés dans la **Fig. 3.4 9** et expliquer leur aspect. Si l'on calcule le rapport D^3/P^2 pour les différents couples, on trouve : **(*a*)** 12,8 nm ; **(*b*)** 2,7 nm ; et **(*c*)** 0,34 nm. Or tous ces motifs ont reçu la même épaisseur de dépôt de Ga semblent bien adaptée pour **(*a*)**. Ainsi, la quantité déposée est 4,7 fois trop élevée pour le réseau **(*b*)**, et 38 trop élevée pour le réseau **(*c*)**. Ce résultat va bien dans le sens de ce que nous évoquions précédemment : la coalescence des gouttes, qui provoque leur mauvaise localisation est due à un excès de Ga déposé.

D'autres informations utiles peuvent être déterminées à partir des résultats de la **Fig. 3.4 9 (*a*)** : il nous est possible de déterminer la constante donnant l'épaisseur à déposer en fonction du rapport D^3/P^2, mais aussi d'avancer un ordre de grandeur pour l'angle de mouillage θ des gouttes. En effet, puisque

nous savons que le dépôt de Ga de 90 s correspond à un film d'épaisseur e = 7,6 nm pour l'échantillon à D^3/P^2 = 12,8 nm, on peut en déduire que $C(\theta)$ = 7,6/12,8 = 0,59. En traçant enfin la fonction $C(\theta)$, nous pouvons remonter à l'angle de contact θ vérifiant l'égalité précédente ; il s'agit de θ = 112,5°.

La connaissance de ces paramètres permet de fabriquer des échantillons à multiples couples (D, P) faciles à optimiser simultanément. Nous pouvons en outre noter que l'addition d'un volume de Ga à une goutte ayant un angle de mouillage supérieur à 90° induit un accroissement infime de l'angle de mouillage. Ainsi, il semble que les conditions de dépôt soient relativement souples.

3.4.2 Croissance de nanofils de GaAs sur des nano-substrats de Si

Comme nous l'avons précédemment démontré, il est possible de fabriquer des nano-substrats monocristallins de Si dotés d'une orientation [111] (direction propice à la croissance verticale de nanofils de semiconducteurs III–V). Grâce à un léger enterrement de ces plaquettes, nous pouvons optimiser la localisation des gouttes de catalyseurs de Ga sur celles-ci. Nous avons par ailleurs aussi démontré qu'il est possible de faire croître des nanofils de GaAs sur les couches de Si pleine plaque. À présent, nous allons étudier leur utilisation pratique en tant que substrat de croissance pour des nanofils de GaAs autocatalysés.

3.4.2.1 Premières croissances

Lors des précédentes campagnes de croissances sur les substrats couche-mince, nous avons remarqué que le dépôt préalable de gouttes de Ga est facultatif : les mêmes résultats étaient dans tous les cas. Lors des croissances sur nano-substrats lithographiés, nous avons toujours utilisé un pré-dépôt de Ga, dans les conditions décrites précédemment. Comme nous venons de le voir, nos échantillons, tels qu'ils étaient conçus, ne permettaient toutefois pas une optimisation globale du dépôt de Ga. Nous allons également montrer que le diamètre et le pas des motifs lithographiés influent grandement sur les quantités de matériaux accumulées à la surface de l'échantillon lors de la croissance.

a) Conditions de croissance

L'échantillon à nano-substrats lithographiés est collé à l'In sur un wafer de Si(100) de 2”, lui-même monté dans un porte échantillon de 3” (*Molybloc*). Il est ensuite dégazé à 450 °C pendant 30 min. Une

fois déplacé dans la chambre de croissance, l'échantillon est porté à 610 °C. Le Ga puis le Ga et l'As sont successivement évaporés :

iv. **Ga** : le Ga est déposé à la surface pendant une durée de 90 s, équivalente, dans nos conditions, à un film de 7,6 nm d'épaisseur (calculé à partir du taux de croissance du GaAs planaire de 2 Å s^{-1}), équivalent de 28,5 ML de Ga liquide (pression équivalente au flux, mesurée grâce à la jauge de flux : de l'ordre de 4,8 10^{-7} mbar) ;

v. **GaAs** : le shutter d'As (conditions thermiques donnant la forme As4) est alors ouvert, donnant un flux d'As_4 équivalent à une pression de 1,4 10^{-5} mbar. Le flux d'As_4 est 30 fois plus important que celui de Ga, si on le ramène au calcul du rapport des pressions mesurées sur la jauge de flux. La croissance est maintenue pendant 10 min, à la même température.

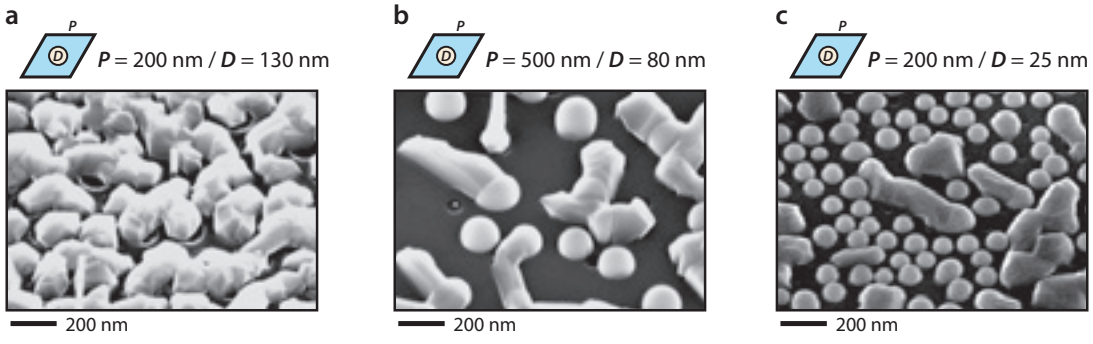
La croissance est arrêtée par arrêt simultanément des flux de Ga et d'As_4 au bout des 10 min : le chauffage de l'échantillon est arrêté, et ce dernier est extrait de la chambre de croissance pour observations MEB.

b) Influence du diamètre et du pas des motifs sur l'accumulation des matériaux

L'observation MEB des zones de différents couples diamètre-pas des nano-substrats met en évidence un comportement très différent de ces zones, vis-à-vis de la croissance du GaAs, et de l'accumulation de Ga à la surface de l'échantillon (**Fig. 3.4 11**). Ces résultats sont partiels, en raison du temps que nous avons pu y consacrer ; ils sont néanmoins riches en enseignement.

Trois comportements peuvent être décrits :

– la formation d'une très grande quantité de cristaux de GaAs à la surface, accompagnée de l'absence de goutte de Ga à la surface des motifs (**Fig. 3.4 11 (*a*)**). La croissance semble avoir lieu à partir des nano-substrats de Si (111) ;



(Fig. 3.4 11)

Figure 3.4 11 Croissance de GaAs ou accumulation de Ga, en fonction du couple (*D*, *P*).

- la croissance d'une petite quantité de cristaux de GaAs à partir des nano-substrats, et l'accumulation de quelques gouttes de Ga à la surface (**Fig. 3.4 11 (*b*)**) ;
- et enfin, l'absence quasiment complète de cristaux de GaAs, et une très importante accumulation de Ga à la surface (également obtenu sur les surfaces de SiO_2 sans nano-substrats de Si) (**Fig. 3.4 11 (*c*)**).

Pour le différents couples (D, P) exposés (**Fig. 3.4 11 (a)** à **(*c*)**), on peut calculer la fraction de surface occupée par le Si et par le SiN_x : 77% pour **(*a*)** , 4,6% pour **(*b*)**, et enfin 1,8% pour **(*c*)**.

Nous pouvons formuler deux modèles pour expliquer l'absence de formation de cristaux de GaAs et l'accumulation de Ga pour les motifs à faible taux d'occupation de la surface :

i. En première approche, si l'on suppose que le coefficient de collage de l'As sur la surface de SiN_x est faible, la quantité d'As disponible pour former des cristaux avec le Ga est très limitée. Le Ga s'accumule alors au cours du dépôt. En revanche, selon cette hypothèse, les gouttes de Ga occupent rapidement une forte proportion de la surface du substrat : or nous savons que l'As peut directement se dissoudre dans le Ga. Cette simple hypothèse semble donc insuffisante.

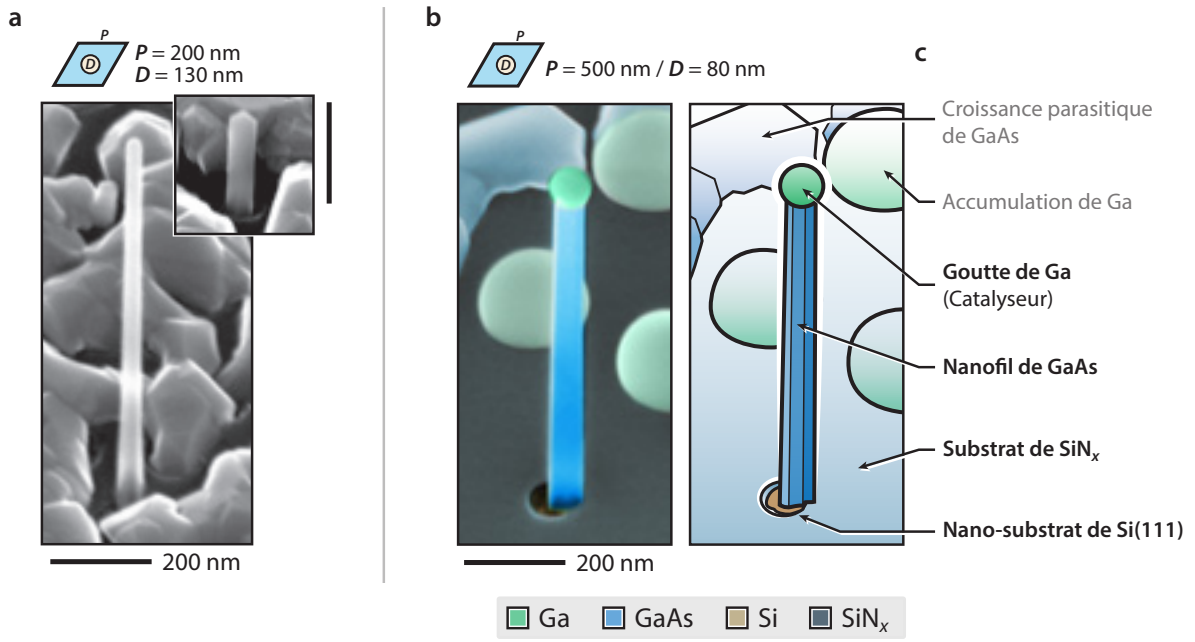
ii. Mais si l'on suppose qu'à 610 °C, les cristaux de GaAs sont incapables de nucléer à la surface du SiN_x, et que leur nucléation n'est possible qu'à la surface du Si cristallin, il est logique qu'un très faible taux de couverture en cristaux de Si provoque une très faible probabilité de nucléation pour le GaAs. Ainsi, en présence d'une surface de nano-substrats en inadéquation avec les flux de Ga et d'As incidents, on s'attend bien à observer une accumulation de Ga. En effet, ces gouttes se satureraient rapidement en As sans possibilité de nucléer des cristaux. L'As excédentaire aurait alors un séjour court à la surface du substrat avant désorption.

Ce second modèle, qui nous semble en meilleur accord avec les expériences, nécessite toutefois des vérifications poussées. Si l'on utilise des substrats dont les couples (D, P) peuvent être optimisés simultanément (c'est-à-dire avec un rapport D^3/P^2 constant), on dispose d'une grande quantité de taux de couverture différents (puisque le rapport des surfaces D^2/P^2 est alors nécessairement variable).

c) Nanofils verticaux

Ces premières expériences élémentaires ont tout de même donné lieu à la croissance de multiples nanofils (**Fig. 3.4 12**), faisant la preuve du concept de nano-substrat pour l'épitaxie. Les nanofils, certes en quantité limitée (quelques pourcents des nano-substrats) sont en revanche verticaux.

En fonction du motif sur lequel ils ont cru, les nanofils adoptent des aspects variés :



(Fig. 3.4 12)

Figure 3.4 12 Exemples de nanofils verticaux sur les nano-substrats de Si. Cas de croissances de nanofils sur des nano-substrats de **(*a*)** 130 nm de diamètre pour 200 nm de pas, et **(*b*)** 80 nm de diamètre pour 500 nm de pas. **(*c*)** Schématisation de l'image **(*b*)**.

- sur les nano-substrats donnant une très grande quantité de cristaux de GaAs (**Fig. 3.4 10 (*a*)**), les nanofils sont relativement longs et fins. Les gouttes de Ga sont de petite dimension, ou ont même été consommées, arrêtant prématurément la croissance des nanofils.
- sur les nano-substrats tels que ceux de la **Fig. 3.4 11 (*b*)**, les nanofils ont un aspect habituel (**Fig. 3.4 12 (*b*)**) ;
- en revanche, aucune croissance de nanofils n'a été observée dans les cas d'accumulation très importante de Ga (**Fig. 3.4 11 (*c*)**).

Quelle que soit la taille des plaquettes de Si sur lesquelles les nanofils ont cru, les fils se situent sur le bord de celles-ci, souvent à cheval avec le substrat de SiN_x. Ce résultat n'est pas surprenant. En effet, comme nous l'avons vu dans le cas des nano-substrats de Si surélevés en raison d'une sous-gravure, il existe ici une marche descendante, dans laquelle les gouttes vont préférentiellement se positionner.

En observant plus en détails les cristallites concurrençant les nanofils, on peut remarquer qu'elles semblent toutes avoir démarré leur croissance sur les nano-substrats de Si, possiblement à partir d'une goutte de Ga. Il est possible que la présence d'une marche élevée impose un piégeage de la goutte dans celle-ci : la croissance d'un nanofil pourrait donc être arrêtée ou rabattue à la surface du substrat (nanofil rampant). Nous devons donc poursuivre les expériences afin de mieux comprendre les limites de nos substrats, et les points à améliorer, tant pour la fabrication des nano-substrats que pour la croissance des nanofils.

3.4.2.2 Analyse critique des résultats, limites, et perspectives

a) Fabrication des nano-substrats

DIMENSIONS Le premier axe d'amélioration concerne le dépôt des gouttes de Ga : nous devons fabriquer des échantillons conservant un rapport D^3/P^2 constant. Ce travail demande donc une calibration fine du masqueur électronique afin que la dose déposée soit conforme avec le rayon souhaité. Les expériences matricielles où plusieurs diamètres sont disponibles pour chaque pas sont donc en réalité peu utiles pour étudier le dépôt de Ga.

Avec de tels échantillons, l'analyse après dépôt de gouttes de Ga sera aisée. En revanche, on a pu voir précédemment que lorsque l'on augmente le volume d'une goutte de Ga, il lui suffit d'augmenter très faiblement son angle de mouillage pour s'adapter à ce nouveau volume, puisque cet angle est supérieur à 90°. Nous pensons donc que la taille des gouttes de Ga n'est pas nécessairement un facteur critique, et que, grâce à la rugosité des nano-substrats de Si, de nombreux angles de contacts, autour des 112° trouvés, peuvent être adéquats pour le système.

ENTERREMENT Afin d'améliorer la localisation des gouttes de Ga, nous avons enterré de 20 nm la surface des nano-substrats de Si. Nous n'avons, à ce jour, pas essayé d'utiliser d'autres valeurs de profondeur. Il est possible qu'une profondeur trop importante des nano-substrats puisse induire une « intolérance » aux gouttes légèrement trop grandes : celles-ci pourraient avoir tendance à sortir des trous et à se placer sur la surface supérieure de SiN_x (**Fig. 3.4 9 (*c*)**).

Il est vraisemblable que nous ne puissions pas obtenir une surface réellement lisse, où les nano-substrats affleurent le niveau de la couche diélectrique : il existera toujours un petit creux sur les bords des nano-substrats, qui aura une influence sur le mouillage des gouttes de catalyseur.

b) Nanofils

LOCALISATION Nous avions précédemment pu observer que les nanofils de GaAs dont la croissance avait été effectuée sur les substrats couches-minces de Si (111) avaient une tendance non négligeable à croître proche des défauts de couverture des cristaux (**§ 2.5.2**, p. 87). Nous retrouvons cette tendance avec les nano-substrats, sur lesquels les nanofils poussent à cheval avec le masque diélectrique (**Fig. 3.4 12 (*a*)** et **(*b*)**).

DIMENSION DES NANO-SUBSTRATS ET CROISSANCES En raison de cette croissance sur le bord des nano-substrats, il nous semble logique de limiter la surface des nano-substrats au strict nécessaire : en ne concevant des ensembles de nano-substrats qu'avec un diamètre inférieur ou égal au diamètre d'un nanofil.

Les croissances de nanofils ont, à ce jour, pas pu être optimisées. Une fois le dépôt de Ga idéal déterminé avec précision, il nous faudra choisir des dimensions de motifs afin de ne pas chercher des conditions optimales générales qui peuvent ne pas exister. En effet, comme nous l'avons vu à de nombreuses reprises, le rapport D^3/P^2 doit être maintenu constant pour que les gouttes de Ga s'adaptent simultanément aux nano-substrats. En revanche, nos expériences de croissance laissent penser que c'est le rapport des surfaces, D^2/P^2 , qui permet une distribution équitable de l'As lors de la croissance. Ces deux grandeurs ne peuvent pas être conservées simultanément.

Il est toutefois possible que le système se révèle très souples : des études ont déjà montré des croissances d'ensembles de nanofils sur des substrats présentant à leur surface des ensembles de diamètres et pas bien distincts les uns des autres (diamètre constant et pas variable, notamment).[199]

b) Perspectives

Le travail d'optimisation des croissances de nanofils de GaAs n'a pas pu être mené au cours de cette thèse en raison de problèmes matériels. En revanche, nombreuses sont les idées pour y arriver, avec notamment :

- utilisation de séries d'échantillons à motifs respectant les prescriptions de la **Section 3.4.1.3** (p. 146) : c'est-à-dire avec un rapport D^3/P^2 constant, permettant d'analyser l'influence du diamètre des nano-substrats ;
- fabrication de larges échantillons sur des quarts ou des sixièmes de wafers, afin d'éviter les aléas des collages à l'In, qui modifient les conditions thermiques réelles des échantillons ;
- déterminer le flux de Ga et d'As à appliquer sur chaque section des échantillons lithographiés pour obtenir des croissances optimales de fils ;
- déterminer les raisons des échecs de croissance de nanofils, qui semblent donner des nanofils rampants : il pourrait s'agir d'une température insuffisante.

Nous pensons que d'autres structures pourraient être épitaxiées à partir de nos nano-substrats de Si. À titre d'exemple, les nanofils de GaN, qui croissent selon le mécanisme VSS, n'ont pas besoin d'un catalyseur liquide : ils devraient donc facilement croître sur des substrats de Si (111) non enterrés. La présence des trous pourrait toutefois leur être également bénéfique, en empêchant toute croissance oblique à partir des bords des plaquettes.

3.4.3 Conclusion et perspectives

À notre connaissance, la cristallisation induite par l'Al du a-Si n'a jamais été conduite auparavant, sur des échantillons lithographiés. Dans ce manuscrit, nous avons pu démontrer que ce procédé fonctionne

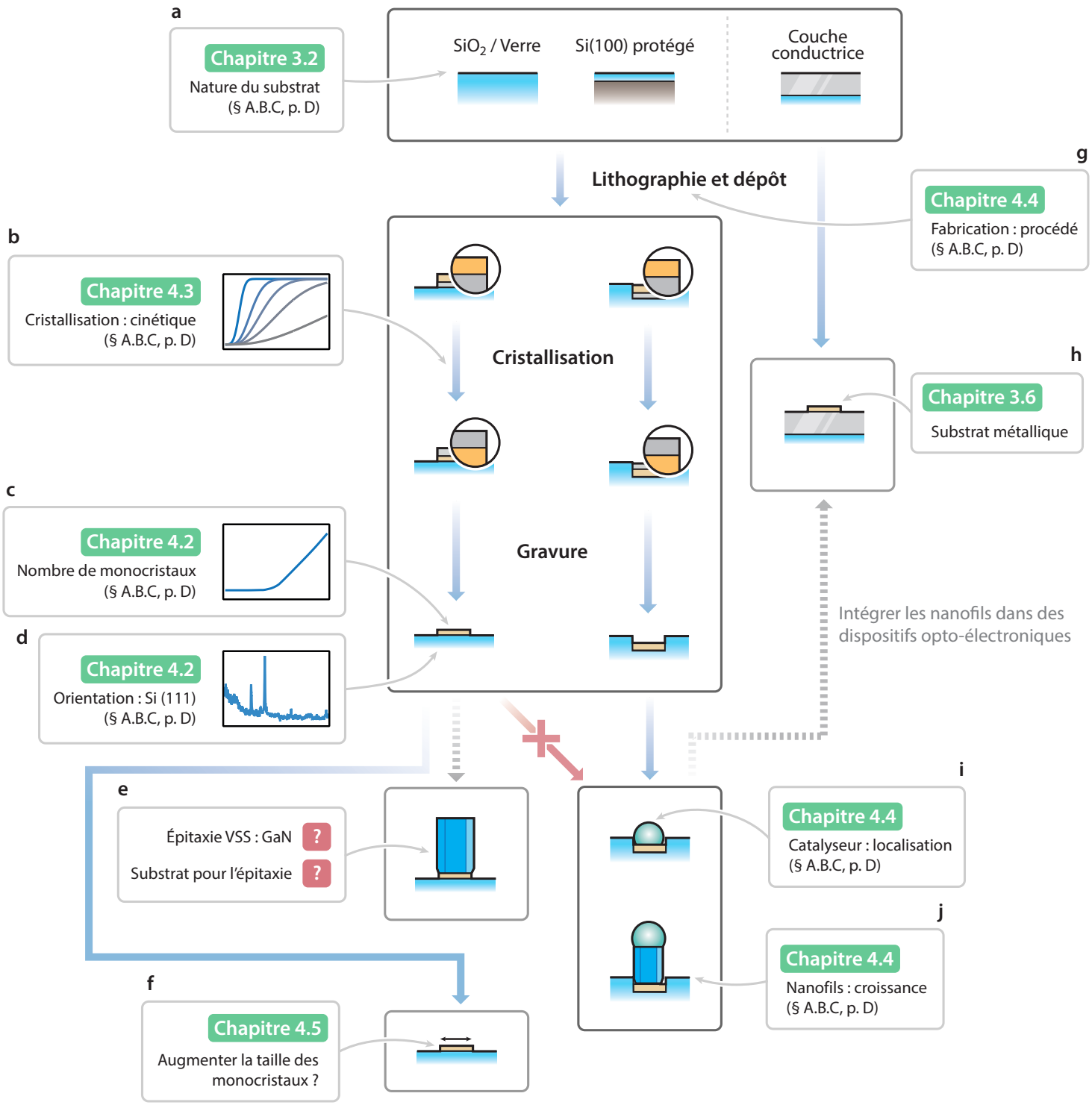
extrêmement bien, même lorsque les empilements de couches sont réduits à quelques nanomètres d'épaisseur, et quelques dizaines de nanomètres d'extension latérale (**Chapitre 2.2**, p. 47). Dans ces conditions, les cristaux formés sont des monocristaux isolés de forme, de taille, et de position prédéterminées. Ils présentent également une orientation [111] (**§ 3.2.2.2**, p. 123), qui est nécessaire à la croissance verticale des nanofils, de même qu'une rugosité de surface très limitée (**§ 3.2.2.1**, p. 123).

En revanche, la division d'un empilement d'extension infinie en une grande quantité de petits motifs va fortement influencer leur cinétique de cristallisation (principalement celle de nucléation), qui va s'en trouver radicalement ralentie. L'étude complète de cette cinétique de nucléation (**Chapitre 3.3**, p. 127) a été menée afin de déterminer le temps minimal de recuit à utiliser pour obtenir une cristallisation de tous les motifs de Si. Celle-ci a aussi permis de mettre en lumière des effets indésirables du procédé de fabrication par gravure ionique (**§ 3.3.2.2**, p. 129). À cette occasion, nous avons aussi pu démontrer que sur tous les substrats, lithographiés ou non, le taux de nucléation par unités de temps et de surface suivent exactement la même loi d'Arrhénius (**§ 3.3.2.3**, p. 135) avec la température du recuit, ce qui illustre leur similarité. La divisision d'un empilement d'extension infinie en de multiples motifs de petite surface a pour effet principal de ralentir la cinétique de nucléation de chacun des motifs.

D'autres modes de fabrication ont par la suite été utilisés avec succès (**§ 3.4.1**, p. 140), afin de former des monocristaux ordonnés de Si. Dans le cadre de la croissance VLS de nanofils, il nous a été nécessaire les enterrer partiellement, afin de faciliter la localisation des gouttes de catalyseur métallique (**§ 3.4.1.2**, p. 143). Les nano-substrats enterrés ont alors prouvé leur efficacité dans la localisation de ces gouttes de Ga.

Enfin, la croissance de nanofils de GaAs sur ces nano-substrats a été démontrée (**§ 3.4.2**, p. 148). Leur rendement d'obtention est pour le moment relativement faible, mais nous ne doutons pas que des essais d'optimisation pourront grandement l'améliorer.

En outre, notre objectif étant la croissance des fils, nous avons principalement cherché à réduire la taille des monocristaux que nous pouvions former. En parallèle, et dans l'optique d'épitaxier toutes sortes d'autres matériaux actifs, nous avons mis en œuvre des solutions originales (**Chapitre 3.5**) pour accroître la taille des monocristaux de Si, tout en conservant leur finesse, leur faible rugosité, et leur orientation [111].



(Fig. 3.4 13)

Figure 3.4 13 Résumé graphique des étapes de conception des nano-substrats de Si.

3.5

Stratégie d'obtention de grands grains organisés de Si : micro-structuration de l'interface Al/a-Si

INTRODUCTION La taille latérale des cristaux de Si a finalement peu d'impact sur la croissance des nanofils. Comme nous l'avons montré, que l'on utilise des grains de plusieurs micromètres, comme dans le cas des couches continues (**Chapitre 2.5**, p. 85), ou bien de seulement quelques dizaines de nanomètres de diamètre, appelées nano-substrats (**Chapitre 3.4**, p. 139) dans ce manuscrit, il est possible de faire croître des nanofils verticaux de très bonne qualité.

En revanche, pour de nombreuses applications, telles que les LED à base de GaN, nous souhaiterions pouvoir disposer de plaquettes monocristallines de plusieurs dizaines de micromètres de large, voire de plusieurs centaines. Dans la littérature, on peut voir qu'un tel objectif peut être rempli grâce à l'emploi d'un empilement plus épais (**§ 1.2.3**, p. 30). Cependant, en augmentant l'épaisseur des couches, on rencontre deux problèmes majeurs pour les croissances épitaxiales ultérieures :

- les couches épaisses sont rugueuses : il s'agit de plusieurs dizaines de marches atomiques ;
- les empilement épais ne donnent pas du tout la bonne texture de fibre[136] (**§ 1.2.2**, p. 27) ;

Il nous faut donc trouver d'autres stratégies pour augmenter la taille latérale des grains.

RÉSUMÉ DU CHAPITRE

Nous présentons une méthode originale de fabrication de grains de Si de très grande extension latérale, basée sur la modulation du rayon de déplétion (**§ 3.5.1**,p. 158). Cette méthode consiste en l'ajout d'une couche barrière de diffusion lithographie à l'interface entre l'Al et le a-Si. Les premiers résultats démontrent le concept de cette couche barrière lithographiée (**§ 3.5.2**, p. 160).

3.5.1 Stratégie et micro-fabrication

STRATÉGIE Comme nous l'avons précédemment vu, c'est le rayon de déplétion qui règle la taille latérale des grains de Si : si l'on arrive à augmenter la valeur de R_{dep}, il nous serait en pratique possible d'accroître la dimensions des grains. On peut trouver dans la littérature que les dépendances de R_{dep} sont les suivantes[200] (**Éq. 3.5 1**) :

(Éq. 3.5 1)

$$R_{dep} = \sqrt{\frac{eD_{diff}}{D_{diss}}}$$

Les grandeurs du numérateur, à savoir l'épaisseur e (m) de la couche d'Al et le coefficient de diffusion D_{diff} ($m^2\ s^{-1}$) du Si dans la couche d'Al, ne sont pas des grandeurs sur lesquelles nous pouvons agir, en effet :

- augmenter e permettrait, certes, d'augmenter R_{dep}, mais cela augmenterait par la même occasion la rugosité des cristaux de Si, et affaiblirait sa texture de fibre [111] ;
- D_{diff} pourrait être modifié en changeant la taille latérale des grains : et donc en modifiant la taille des grains. La taille des grains ne peut cependant pas être augmentée de plus d'un facteur 2 lors du dépôt.

En revanche, il nous semble possible de réduire le terme du dénominateur, à savoir le coefficient de dissolution D_{diss} ($m\ s^{-1}$) du Si dans l'Al, grâce à l'ajout d'une couche barrière de diffusion à l'interface Al/a-Si. Si nous perçons de trous périodiques cette couche barrière de diffusion, nous devrions également pouvoir fixer les lieux de nucléation des germes cristallins.

Nous allons donc chercher à déposer, sur la couche d'Al (**Fig. 3.5 1 (*a*)**) une couche barrière de diffusion percée de trous organisés (**Fig. 3.5 1 (*b*)**), avant d'y déposer la couche habituelle de a-Si (**Fig. 3.5 1 (*c*)**).

(Fig. 3.5 1)

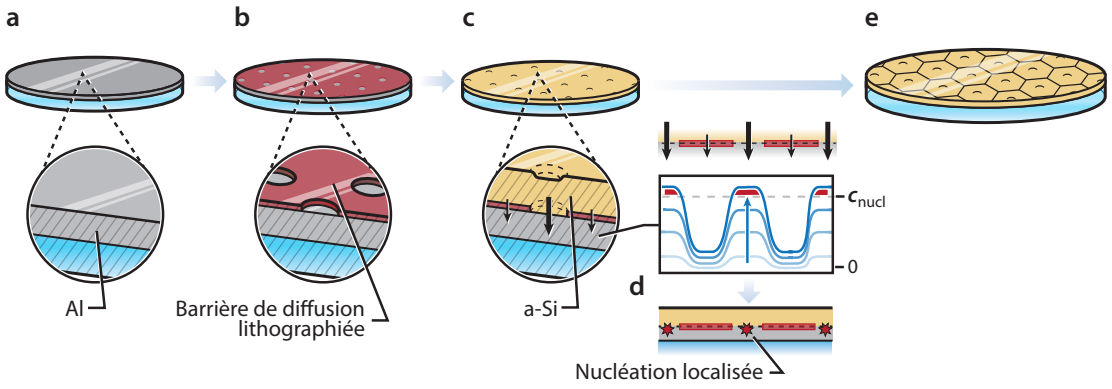


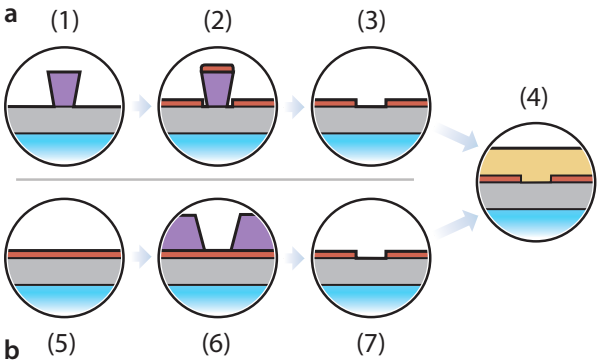
Figure 3.5 1 **(*a*)** à **(*c*)** et **(*e*)** Stratégie de localisation de grains de Si par l'ajout d'une barrière de diffusion entre les couches d'Al et de a-Si. **(*d*)** Évolution de la concentration en Si dans la couche d'Al en fonction du lieu (trou ou couche barrière).

Lors du recuit, la concentration en Si dans la couche d'Al devrait croître de manière importante dans les trous, autrement dit là où la dissolution n'est pas ralentie par la barrière de diffusion (**Fig. 3.5 1 (*d*)**). Au bout d'une certaine durée de recuit, la saturation en Si pourrait être obtenue de manière localisée sous ces ouvertures : la nucléation aurait alors lieu en ces points.

Si nous parvenons à faire nucléer de manière suffisamment synchronisée tous les germes dans les trous, et à empêcher toute nucléation parasite hors de ces ouvertures : nous pourrions alors, après croissance, obtenir des grains de Si de grande dimension, et de taille et positions prédéterminées par les ouvertures opérées dans la couche barrière de diffusion (**Fig. 3.5 3 (*e*)**).

Pour que cette organisation des grains puisse-t-être entreprise, nous devons nous assurer que la barrière de diffusion joue bien son rôle, mais qu'elle permette toutefois la croissance des grains de Si. En effet, si la barrière de diffusion est parfaitement imperméable, il y a un risque que la croissance des cristaux s'arrête dès le bord des trous passé.

FABRICATION Plusieurs méthodes de lithographie sont envisageables pour moduler la couche barrière de diffusion. D'une part grâce à un lift-off (**Fig. 3.5 2 (*a*)**) : des plots de résine sont déposés sur la couche d'Al (1), le dépôt de la couche barrière de diffusion est effectué (2), puis la résine est dissoute afin de révéler les trous (3) : on peut alors déposer la couche de a-Si (4). Ou d'autre part, à l'aide d'une gravure : la couche barrière de diffusion est déposée de manière uniforme sur la couche d'Al (5), la résine est déposée et insolée de sorte à former des trous localisés (6), une gravure ionique ou chimique permet de propager les trous de la résine vers la couche barrière (7) : le dépôt de a-Si est réalisé de la même manière (4).



(Fig. 3.5 2)

Figure 3.5 2 **(*a*)** Fabrication de la couche barrière de diffusion lithographiée par lithographie et *lift-off*. **(*b*)** Fabrication de la même couche par gravure sélective et localisée de la couche barrière de diffusion.

Nous avons réalisé des essais de lithographies des deux manières décrites précédemment, et en utilisant quatre types de couches barrière de diffusion : SiO_2, SiN_x, AlN, et Al_2O_3. Trois principaux résultats sont à retenir :

– aucune méthode de lithographie n'a fonctionné sur lacouche d'Al (trop sensible) ;

(Fig. 3.5 3)

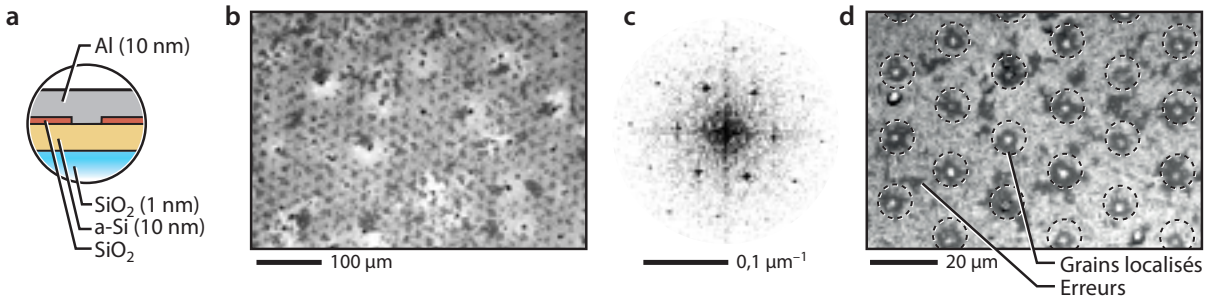


Figure 3.5 3 (***a***) Schéma de l'empilement utilisé. (***b***) Image de microscopie optique d'un échantillon après recuit. (***c***) Transformée de Fourier de l'image (***b***). (***d***) Image à plus fort grossissement : les zones avec trous sont marquées d'un cercle (les trous ne mesurent que 2 µm de diamètre).

- nous avons donc travaillé sur l'empilement inverse : avec le a-Si comme première couche, et l'Al comme dernière (c'est-à-dire inversées par rapport à la **Fig. 3.5 2**) ;
- seule la couche barrière de diffusion de SiO_2 a permis une fabrication simple et une cristallisation ultérieure.

3.5.2 Résultats et discussion

Nous disposons à présent d'un empilement à couche barrière de diffusion lithographiée : nos différents essais ont montré qu'une épaisseur de 1 nm de SiO_2 suffit à induire un effet sur la dissolution du a-Si dans la couche d'Al. Nous avons donc recuit à 500 °C pendant 5 h l'empilement présenté dans la **Fig. 3.5 3** (***a***).

Une fois recuit, l'échantillon présente de nombreux cristaux de Si, comme attesté par les images prises au microscope optique (ici dans le cas de trous de 2 µm de diamètre, répartis selon un motif hexagonal, de 20 µm de pas). Nous observons bien la cristallisation préférentielle dans les trous lithographiés (**Fig. 3.5 3** (***b***)). La transformée de Fourier de l'image (**Fig. 3.5 3** (***c***)) met bien en évidence l'ordre des cristaux (de contraste sombre).

Quelques nucléations parasites sont toutefois visibles en dehors des trous du motif (**Fig. 3.5 3** (***d***)). L'image à plus fort grossissement permet également de noter la présence d'un fond « *grisâtre* » : les 5 h à 500 °C n'ont en effet pas suffi à cristalliser tout le a-Si. Lors du refroidissement, le Si toujours dissout dans la couche d'Al a précipité en de très nombreux et petits grains,[142] donnant la teinte grise et bruitée du fond de l'image.

Ces images (**Fig. 3.5 3**) établissent la démonstration de la preuve de concept de l'utilisation d'une couche barrière de diffusion lithographiée, pour localiser la nucléation des grains de Si. La dimension des trous

(2 µm) semble être adéquate pour initier la nucléation d'un seul cristal par trou (nous n'observons pas de frontière entre grains comme c'était le cas dans la section **§ 3.2.1.2**, p. 113).

En revanche, des points restent à investiguer :

- *Comment dimensionner la couche de barrière de diffusion pour interdire les nouvelles nucléations entre les trous, tout en ne ralentissant pas trop la croissance des grains ?*
- *Quel pas maximal de motif peut-on utiliser pour augmenter la dimension des grains ?*
- *Peut-on réussir à lithographier une couche barrière de diffusion dans un empilement Al/a-Si plutôt que a-Si/Al ?*

3.5.3 Conclusion

Nous avons démontré le concept de localisation des grains de Si par modulation d'une couche barrière de diffusion à l'interface entre les couches d'Al et de a-Si. Cette couche, percée de trous périodiques de diamètre et de pas prédéterminés permet de maîtriser le profil de concentration du Si dans la couche d'Al, et ainsi, de déterminer les lieux de nucléation des cristaux de Si.

Les propriétés de la couche barrière de diffusion sont cruciales : elle doit être suffisamment imperméable pour empêcher des nucléations parasites, mais suffisamment perméable pour ne pas bloquer la croissance des cristaux de Si.

De nombreuses expériences sont à entreprendre pour démontrer tout le potentiel de cette stratégie de fabrication.

NOTE

Ce chapitre est en partie fondée sur les résultats obtenus au cours du stage de Thomas Barrès, financé par Saint-Gobain Recherche, et principalement effectué au LPN de février à juillet 2014.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

RAPPEL DES OBJECTIFS Cette thèse avait pour objectif principal d'investiguer les possibilités d'utiliser des cristaux à la fois très minces et obtenus par des méthodes industrielles de dépôt de matériaux, comme substrats pour la croissance épitaxiale d'ensembles de nanofils de semiconducteurs III–V. Cet objectif principal peut se scinder en trois interrogations majeures :

- *Quelles caractéristiques ces cristaux devraient-ils posséder pour pouvoir être considérés comme de probables substrats pour la croissance verticale des nanofils ?*
- *Si ces critères sont vérifiés par une couche mince, le résultat attendu de croissance verticale de nanofils est-il obtenu ; et est-il simple à obtenir et reproductible ?*
- *Est-il alors possible de diviser ce substrat couche-mince en de nombreux nano-substrats, qui permettraient alors la croissance de nanofils uniques, verticaux, et localisés, sur de nombreux types de supports ?*

CONCLUSION Dans ce manuscrit, nous avons montré que le procédé AIC permet d'obtenir des couches minces cristallines de Si, grâce à des dépôts par pulvérisation cathodique magnétron, et un traitement thermique à basse température (typiquement 250 °C), à l'air. Le procédé que nous avons élaboré (**Chapitre 2.2**, p. 47) nous permet de fabriquer des couches dotées d'une texture de fibre [111] avec une dispersion angulaire très faible (de l'ordre de 3° d'écart-type) (**§ 2.2.1.1**, p. 52). L'étude de la cinétique et thermodynamique de la cristallisation (**§ 2.3.1**, p. 61), ainsi que de son mécanisme microscopique (**§ 2.3.2**, p. 69) nous a permis de développer des recettes de fabrication reproductibles et validant le cahier des charges (**Chapitre 2.4**, p. 75) que nous nous étions fixé (**Chapitre 2.1**, p. 39).

Nous avons par la suite démontré la croissance verticale de nanofils de GaAs (**§ 2.5.1**, p. 86), en épitaxie avec les cristaux de Si (111) (**§ 2.5.2**, p. 87). Une petite quantité des nanofils restent, certes,

non verticaux ; mais nous avons pu montrer par une détermination statistique de leur orientation (**§ 2.5.3.1**, p. 89), que ces nanofils obliques sont dus à l'emploi de conditions de croissance non optimales, donnant lieu à la formation de macles tridimensionnelles à la base des nanofils. Cette étude statistique a également montré que la dispersion angulaire des fils autour de la verticale est du même ordre que celle des cristaux de Si (de l'ordre de 5°).

Il est connu que le procédé AIC permet la fabrication de couches cristallines de Si sur de nombreux substrats, tels que le verre et les plastiques. Nous avons en outre montré qu'il est possible de faire croître des cristaux de Si (111) à la surface d'un substrat usuel de Si (100) grâce à l'utilisation d'une couche séparatrice extrêmement fine (par exemple de SiO_x), de l'ordre de quelques monocouches d'épaisseur (**§ 2.4.2.4**, p. 82). Ce résultat démontre qu'il est alors possible de faire croître des nanofils verticaux de semiconducteurs III–V sur un substrat de Si(100), grâce à l'utilisation d'une très fine couche de Si (111).

L'obtention aisée de nanofils verticaux sur ce substrat couche mince non conventionnel valide donc la série de caractéristiques que nous avions fixé (**Chapitre 2.1**, p. 39). La couche mince, pour permettre la croissance des nanofils, doit être très bien orientée, très peu rugueuse (pour ne pas exhiber de facettes latérales), et composée des grains d'extension latérale plus grande que le diamètre des nanofils.

Maintenant que nous avons démontré la croissance de nanofils verticaux localisés sur des nano-substrats de Si (111), nous pouvons envisager l'intégration de ces fils dans des dispositifs. Dans tout dispositif optoélectronique, il est nécessaire de connecter électriquement les structures actives et donc de s'assurer que les substrats minces de Si sont suffisamment conducteurs pour permettre leur connexion de manière efficace. Nous avons travaillé sur l'élaboration d'une électrode métallique revêtue d'une très mince couche de Si (111) : en utilisant une couche barrière de diffusion adéquate, il est possible de revêtir une couche métallique d'une « *peau* » de Si (111) (**Chapitre 2.6**, p. 97)

La croissance localisée des nanofils est importante pour leur intégration dans des dispositifs : elle permet de positionner les fils selon la géométrie nécessaire et/ou optimale, afin qu'ils effectuent la fonction qui leur est dévolue. Dans un second temps (**Chapitre 3**, p. 107), nous avons par conséquent développé le concept de « *nano-substrat* » (**Chapitre 3.1**, p. 109), autrement dit l'utilisation comme substrat local de croissance d'ensembles de cristaux plans de forme et position, mais aussi d'orientation cristalline prédéterminées.

Dans cette optique, nous avons démontré qu'il est possible de fabriquer des monocristaux de Si validant tous ces objectifs, à l'aide d'empilements Al/a-Si finement divisés. Nous avons réussi à fabriquer des monocristaux de Si de diverses formes, jusqu'à des tailles de 1 µm (**§ 3.2.2**, p. 123). Ces mono-

cristaux sont également toujours orientés avec leur axe [111] perpendiculaire au substrat (**§ 3.2.2.2**, p. 124). L'étude complète de la cinétique de cristallisation des pastilles d'empilement Al/a-Si, menée dans le but de définir des recettes optimales de fabrication des ensembles de nano-substrats, a montré que leur cinétique de cristallisation est identique à celle des empilements d'extension latérale infini (**§ 2.3.1**, p. 61), avec toutefois une forte contribution de leur taille (**§ 3.3.2**, p. 129).

La croissance de nanofils de semiconducteurs III–V auto-catalysés (croissance VLS) nécessite toutefois un ajustement de la position verticale des nano-substrats. En effet, nous avons montré qu'il n'est pas aisé de positionner les catalyseurs métalliques sur ceux-ci, s'ils sont simplement déposés à la surface d'un substrat (**§ 3.4.1.1**, p. 140). En revanche, un simple enterrement partiel des nano-substrats permet de rendre l'étape de localisation des catalyseurs très simple (**§ 3.4.1.2**, p. 143). La preuve de concept de l'utilisation de nano-substrats pour la croissance verticale de nanofils de semiconducteurs a ainsi été faite (**§ 3.4.2**, p. 148).

PERSPECTIVES Pour de nombreuses applications, telles que les LEDs à base de GaN, il serait intéressant de disposer de monocristaux de taille bien plus grande que quelques micromètres (de l'ordre de 100 µm de diamètre, idéalement). L'élaboration de couches très mince de Si, faites de grains de très grande dimension latérale est donc d'un grand intérêt. Ces couches seraient bien plus fines que les matériaux épitaxiés, subissant alors toutes les contraintes. Si l'on arrive à désolidariser suffisamment les cristaux de Si du substrat sous-jacent, nous pourrions avoir un substrat compliant idéal. En revanche, pour la croissance 2D de semiconducteurs, nous savons d'ores et déjà qu'un important travail sur la rugosité de la surface du Si devra être effectué, afin de limiter au maximum l'apparition de domaines d'antiphase. Le **Chapitre 3.5** (p. 157) introduit une stratégie d'augmentation de la taille des cristaux de Si. Nous montrons notamment qu'il est possible de localiser des grains de Si bien plus grand qu'à l'accoutumée, par la conception d'une couche barrière de diffusion lithographiée, placée à l'interface des couches Al/a-Si.

La croissance sous forme de nanofils de certains semiconducteurs IV ou III–V sont plus faciles à réaliser que d'autres.Nous avons uniquement démontré la croissance verticale de nanofils autocatalysés de GaAs. L'équipe du Pr. Joan Redwing (*Pennsylvania State University*) a récemment démontré la possibilité de faire croître des nanofils de Si sur des couches minces de Si obtenues par AIC.[201] Mais de nombreux matériaux restent encore être tester. On peut par exemple penser au cas des nanofils dont la croissance s'effectue selon le mécanisme VSS (sans catalyseur), tels que le GaN. L'absence de goutte de catalyseur facilite grandement la conception des nano-substrats.

& ANNEXES, BIBLIOGRAPHIE, COMMUNICATION

TABLE DES MATIÈRES

Annexe A : Dépôt de couches minces, épitaxie, et nano-fabrication ..... p. 171

Annexe B : Dispositifs et méthodes de caractérisation des échantillons ..... p. 183

Annexe C : Programme des simulations et résultats associés ..... p. 197

Références bibliographiques ..... p. 205

Liste des publications, brevets, et communications ..... p. 215

Annexe A

Dépôt de couches minces, épitaxie, et nano-fabrication

INTRODUCTION Lors des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit, la pulvérisation cathodique magnétron a été utilisée de manière originale, en tirant partie du mécanisme qu'elle met en jeu, et ce, afin d'obtenir de nouvelles structures. Cette annexe a donc tout d'abord pour objectif de rappeler le fonctionnement de cet outil de dépôt, pour aider le lecteur dans la compréhension des chapitres du corps de ce manuscrit. Les **Sections A.2** et **A.3** présentent succintement l'épitaxie par jets moléculaires et la lithographie électronique, respectivement.

Dans chacune des sections suivantes, nous détaillerons avec soin les réglages expérimentaux que nous avons généralement utilisés. Ainsi, dans la suite de ce manuscrit, et sauf avis contraire, on se réfèrera à la présente annexe pour connaître les conditions expérimentales utilisées.

A.1 Pulvérisation cathodique magnétron DC

La pulvérisation cathodique magnétron est une méthode de dépôt de choix pour le revêtement de surfaces par des films fonctionnels amorphes ou polycristallins, tels que des films durs, anti-frottements, résistants à la corrosion, ou plus également recherchés pour leurs qualités optiques ou électriques. Cette méthode de dépôt est versatile ; en effet, de nombreuses possibilités sont offertes, telles que le dépôt de métaux, d'oxydes, de nitrures, ou même de tous types d'alliages à partir de cibles stœchiométriques ou par des pulvérisations multiples simultanées.



(Fig. A 1)

Figure A 1 Photographie de la ligne de cathodes du site de production Saint-Gobain Glass d'Eggborough (Royaume-Uni) (© Saint-Gobain Glass, disponible sur *saint-gobain-glass.com*).

La pulvérisation par magnétron est couramment utilisée dans les sites de production de nombreuses compagnies : elle permet des dépôts de très grandes dimensions. Ainsi, une grande partie des produits de vitrages pour le contrôle thermique de Saint-Gobain Glass (par exemple le verre bas-émissif pour l'habitat) sont directement déposés en sortie de production verrière par cette technique. Les surfaces de verre passent sous les nombreux magnétrons (la **Fig. A 1** montre des cathodes à perte de vue) : elles peuvent mesurer jusqu'à 3 m de large, et avancent à une vitesse de 10 m min^{-1}. Autrement dit, chaque minute, des empilements complexes sont déposés sur une surface de 30 m^2 (il s'agit parfois de plusieurs dizaines de couches différentes).

A.1.1 De la pulvérisation cathodique au magnétron

a) Principe de la pulvérisation cathodique

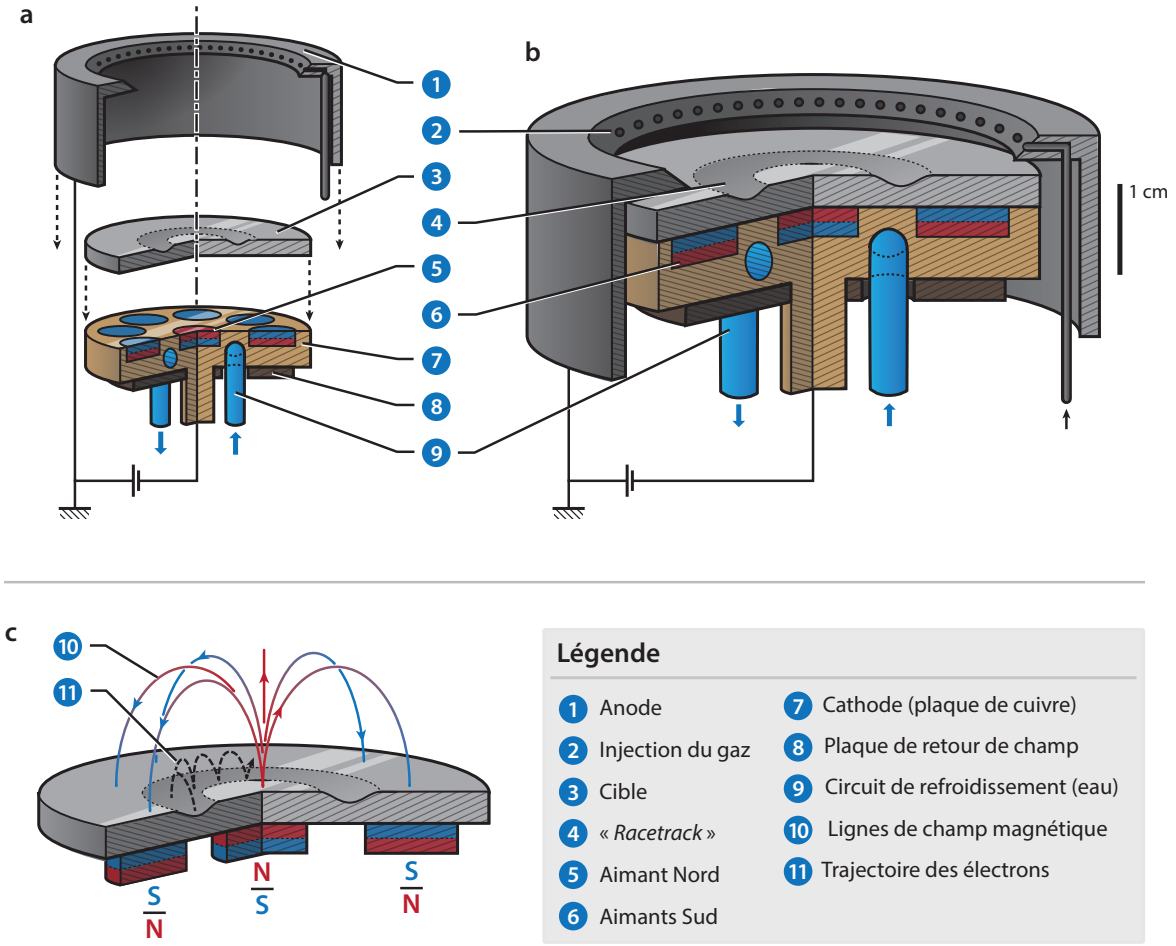
Dans une chambre à vide, au sein de laquelle règne une atmosphère raréfiée (par exemple de l'Ar), on applique une différence de potentiel entre une cathode et les parois du bâti. Cette différence de potentiel génère un plasma dont les espèces positives (Ar^+) sont attirées par la cathode, faite du matériau pur que l'on souhaite déposer (métal, semiconducteur, ou même oxyde transparent conducteur), que l'on nomme alors « *cible* ». En heurtant la surface de la cible, les espèces positives du plasma vont transmettre une partie de leur quantité de mouvement pour éjecter des atomes de la surface : c'est la pulvérisation. Ces atomes, généralement électriquement neutres, vont se diriger en ligne droite au travers de la chambre de dépôt, et se déposer sur les surfaces qu'ils rencontrent : en particulier sur le substrat pouvant être placé en face de la cathode.

Lors du choc entre un ion Ar^+ et la cible, des électrons secondaires sont émis : ils peuvent alors interagir avec des atomes d'Ar du gaz raréfié, formant de nouveaux ions Ar^+ qui entretiennent la décharge plasma.

Il est par ailleurs possible d'ajouter un gaz réactif dans l'atmosphère de la chambre de dépôt, ce qui rend possible le dépôt de nombreux composés (oxydes, nitrures, etc.) à partir de cibles métalliques simples (ce point sera discuté au paragraphe **§ A.1.2**, p. 175, concernant la pulvérisation cathodique magnétron DC réactive). En revanche, la pulvérisation cathodique présente l'inconvénient d'être lente : ce désavantage peut être réglé par l'ajout d'un magnétron sous la cathode.

b) Apport du magnétron et configuration d'une cathode planaire

La pulvérisation cathodique simple présente les inconvénients de nécessiter une tension élevée afin d'initier la décharge plasma ; elle induit également des vitesses de dépôt faibles, en raison du faible



(Fig. A 2)

Figure A 2 Cathode magnétron (***a***) Vue éclatée et (***b***) Coupe d'une cathode. (***c***) Lignes de champ magnétique et électrons secondaires.

taux d'ionisation de l'Ar. Une solution technique a été apportée en accolant un « magnétron » sous la cathode. Les aimants du magnétron induisent le déplacement des électrons du plasma selon une trajectoire hélicoïdale, démultipliant leur trajet et les possibilités d'interactions avec l'Ar : son taux d'ionisation est alors plus important.

Techniquement, un magnétron de petite taille, tels que ceux que nous avons utilisés sont constitués des éléments dessinés dans la **Fig. A 2** :

- une cible de matériau pur est mise en contact (électrique et thermique) (3) avec la cathode (7) ;
- cette cathode comprend des aimants de polarités opposées entre le centre et la périphérie : (5) et (6) ;

- en raison de l'échauffement lors de la pulvérisation, la cathode doit être refroidie, en général par de l'eau (9) ;
- en face arrière de la cathode (à l'opposé de la cible), est ajoutée une plaque magnétique (8), qui permet le retour des lignes de champs, sous le dispositif ;
- enfin, le tout est couvert par l'anode (1), qui dispose souvent d'orifices d'injection des gaz qui permettent d'apporter les gaz réactifs au plus près de la cathode (2).

La présence des aimants induit les lignes de champs magnétique telles que présentées dans la **Fig. A 2 (c)**. Ces-dernières confinent les électrons secondaires à proximité de la cible, permettant la production efficace d'ions Ar^+, en raison de la distance accrue qu'ils parcourent. Le plasma nécessite donc une différence de potentiel moins importante pour maintenir la décharge, la tension de travail peut donc être limitée (plus les aimants sont puissants, et plus cet effet est prononcé).

Lors de la pulvérisation de la cible par ces ions Ar^+, la charge de l'ion est transmise à la cible (dès lors, elle doit donc être suffisamment conductrice). En revanche, les espèces atomiques ou moléculaires pulvérisées sont très généralement neutres (faible taux d'ionisation, de l'ordre de quelques fractions de pourcents) : le piège magnétique n'a donc aucun effet sur elles. Elles continuent donc leur trajectoire en ligne droite (si la pression est suffisamment faible pour que leur libre parcours moyen soit supérieur à la distance cible–substrat), et peuvent alors se déposer à la surface du substrat. Il existe une zone d'abrasion préférentielle, nommée « *racetrack* », située dans l'entrefer des aimants (**Fig. A 2 (b)**).

Si le matériau de départ composant la cible est constitué d'un seul types d'atomes, ces atomes vont être pulvérisés et se déposeront à la surface du substrat. La vitesse du dépôt dépend alors des paramètres du magnétron (puissance, tension, pression du gaz, etc), mais également du taux de pulvérisation propre au matériau considéré. Ce taux de pulvérisation correspond au nombre d'atomes éjecté par ion Ar^+ incident (dont l'énergie est fixée, par exemple à 1 keV). Ainsi, à titre d'exemple, un ion Ar^+ à 1 keV arrivant selon une incidence normale sur une cible d'Ag ou de Ti, arrachera respectivement : environ 3,7 atomes d'Ag et seulement 0,7 atomes de Ti[202]. Ce taux de pulvérisation dépend de la masse des atomes, de leur énergie de liaison à la surface de la cible (et également des propriétés de l'ion incident : masse, énergie, et angle d'incidence).

À présent, si la cible est constituée d'un mélange d'atomes dans une stoechiométrie déterminée, comme par exemple d'Ag et de Ti, quel matériau obtient-on sur le substrat ? Souvent, les cibles à plusieurs composants sont de simples galettes obtenues par pressage de poudres des deux matériaux voulus, ce qui permet un dosage précis des quantités souhaitées.

Comme nous l'avons vu précédemment, les atomes de Ti ont une probabilité 5,3 fois plus faible d'être pulvérisés que les atomes d'Ag. Ainsi, dans une première phase de pulvérisation, de très nombreux atomes d'Ag vont être pulvérisé et donc supprimés de la surface de la cible ; en conséquence, le ratio de surface de la cible occupé par l'Ag va diminuer. La probabilité de pulvériser des atomes d'argent va ainsi mécaniquement baisser, au profit des atomes de Ti. Ainsi, le ratio des taux de pulvérisation va être compensé automatiquement par le ratio des surfaces exposées.

La pulvérisation cathodique (magnétron ou non) permet donc le dépôt de films composé de plusieurs éléments dont la stoechiométrie est strictement égale à la stoechiométrie nominale de la cible. Mais pour obtenir cette égalité, il est nécessaire de pulvériser la surface pendant un temps suffisant, afin que les aires respectives des différents matériaux trouvent leur équilibre. Cette étape est appelée pré-pulvérisation.

La cathode que nous avons schématisée (**Fig. A 2 (*a*)** et **(*b*)**) utilise des cibles de 2" de diamètre, qui permettent donc des dépôts homogènes sur des substrats de taille similaire. Dans l'industrie, ces cathodes prennent d'autres formes, mais sont toutes basées sur le même mode de fonctionnement. Elles peuvent notamment être rectangulaires (plusieurs mètres de longs pour une dizaine de cm de large), ou encore cylindriques (mises en rotation selon leur axe, l'usure préférentielle observée est partagée sur toute la surface). Elles permettent alors d'effectuer des dépôts rapides sur de très grandes surfaces.

A.1.2 Pulvérisation réactive DC

Nous avons précédemment détaillé les principes de base du dépôt par pulvérisation cathodique par magnétron, à partir de cibles conductrices. Le dépôt de céramiques est néanmoins également possible, selon deux méthodes :

- l'utilisation d'une cible non conductrice de ladite céramique, et d'un potentiel de cathode alternatif (radiofréquences) (non détaillé dans ce manuscrit) ;
- l'utilisation d'une cible métallique pure et l'ajout d'un gaz réactif, tel que l'O_2 ou le N_2, afin de déposer l'oxyde ou le nitrure correspondant.

a) Principe

Lors de la pulvérisation d'une cible en présence de l'ajout d'un gaz réactif, la surface de la cible participe à une réaction qui peut être totale ou partielle en fonction du flux du gaz. En ajustant la quantité de gaz, il est possible de déposer des films de stoechiométrie et de composition déterminées avec des forts taux de dépôts. Les réactions entre gaz et espèces ont exclusivement lieu aux surfaces de la cible

(Fig. A 3)

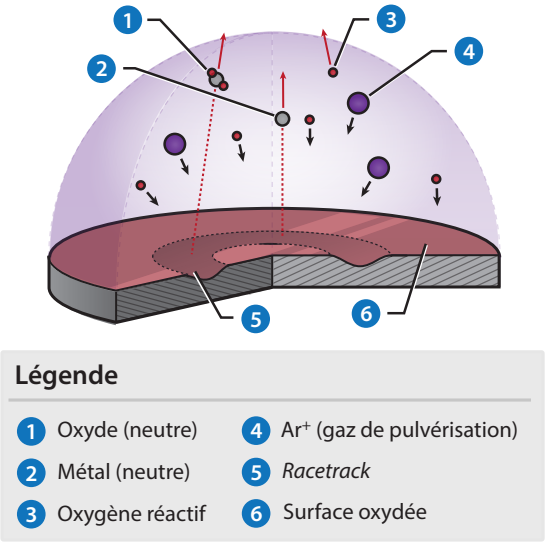


Figure A 3 Pulvérisation cathodique réactive.

(Fig. A 4)

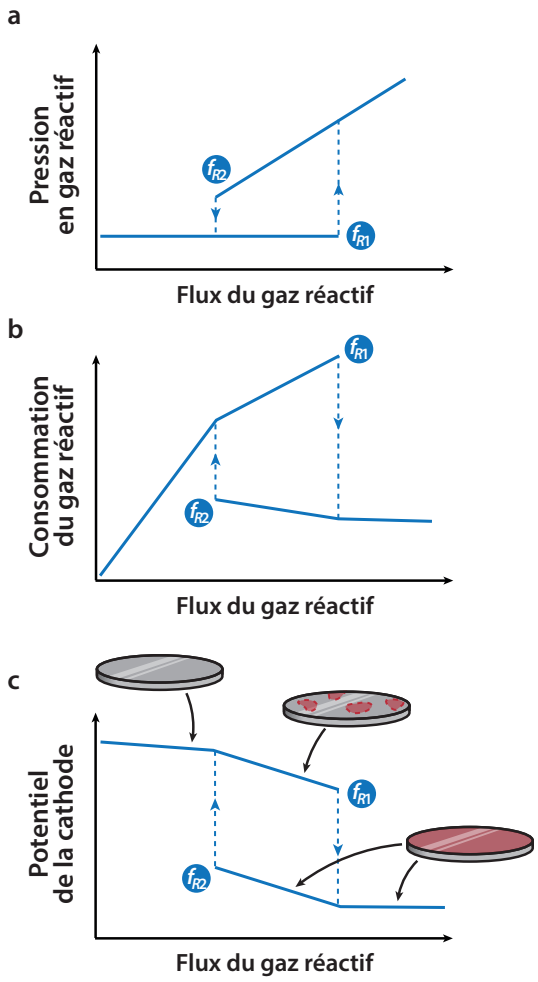


Figure A 4 Pression partielle du gaz réactif, consommation de ce dernier, et potentiel de la cathode, en fonction du flux de gaz réactif (gris : cible, rouge : zones ayant réagi).

et/ou de l'échantillon : en fonction des paramètres utilisés, les composés émis peuvent avoir réagi ou non (**Fig. 2.1 3**), ils peuvent également réagir sur le substrat pour former des composés gaz-espèce déposée.

Comme dans le cas d'une cible faite d'un alliage, si la cible a une surface partiellement oxydée, nous effectuons un dépôt multi-espèces : le réglage des gaz réactifs permet donc d'obtenir la stoechiométrie souhaitée.

b) Stoechiométrie, relation avec la surface de la cible, et instabilité

Les réactions se produisant à la surface de la cible sont très importantes pour l'obtention d'un dépôt de composition voulue.[203] Dans la plupart des dispositifs expérimentaux, la pression partielle du gaz réactif est obtenue par le contrôle du flux. Avec ce contrôle, la pression partielle du gaz réactif suit une courbe en hystérèse (**Fig. 2.1 4 (*a*)**).

Pour les valeurs faibles de flux de gaz réactif, la quasi-totalité de celui-ci est fixé par des sites de condensation. Ainsi, sa pression partielle n'évolue que très peu de son niveau de base : le matériau déposé est alors très principalement métallique. Cette situation est valable tant que le flux n'a pas dépassé la valeur f_{R1}. Lorsque le flux dépasse cette valeur, le gaz réagit avec la surface de la cible pour former une couche d'un composé gaz-métal. Or le taux de pulvérisation de ce composé est en général 10 à 20 fois plus faible que celui du métal seul (notamment parce que ce type de composé émet bien plus d'électrons secondaires que le métal, ce qui dissipe une grande part de l'énergie sans que le composé soit

vaporisé) ; donc une quantité moindre de métal est pulvérisée, et moins de gaz réactif est consommé. Il en résulte une augmentation brutale de la pression partielle de gaz réactif : les composés pulvérisés sont alors très riches en l'espèce gazeuse.

À présent, lorsque le flux de gaz réactif est diminué, la trajectoire suivie n'est plus du tout la même. Dans un premier temps, la surface de la cible est toujours couverte d'une couche du produit de la réaction gaz-métal, son taux de pulvérisation est donc très faible, et la pression en gaz ne peut que reste élevée. Une décroissance brutale de la pression en gaz se produit lorsque le flux est suffisamment faible (f_{R2}) pour permettre la pulvérisation de toute la couche du composé gaz-métal : la surface redevient alors métallique, augmentant donc le taux de pulvérisation, et par là même, la quantité de gaz consommée par la réaction gaz-cible. La consommation du gaz réactif est donnée dans la **Fig. 2.1 4 (*b*)**.

Cette courbe en hystérèse peut rendre le dépôt instable (un saut d'un régime à l'autre est possible, en raison d'un défaut en gaz réactif). Le magnétron permet de réduire considérablement ce défaut : l'abrasion préférentielle dans la racetrack permet d'observer simultanément des zones métalliques, des zones entièrement constituées du composé gaz-métal, et enfin des zones partiellement constituées du composé gaz-métal.[204, 205]

Dans le cas de la chambre à vide que nous utilisons, l'hystérèse est quasiment non détectable : le balayage en flux de gaz réactif, avec la plupart des cibles dont nous disposons ne montre un décalage entre les deux branches que d'une fraction d'unité de flux.

À puissance de dépôt constante, la mesure du potentiel de la cathode permet de rendre compte du taux de réaction qui se produit. Il évolue donc rapidement lors d'un changement de régime (**Fig. 2.1 4 (*c*)**) : il varie en fait avec l'émission d'électrons secondaires depuis la surface, c'est-à-dire avec l'état même de la surface de la cible. Ainsi, quand des composés gaz-métal sont formés à la surface de la cible, son potentiel est modifié : le contrôle de ce potentiel permet donc d'ajuster leur taux de formation et ainsi leur taux de pulvérisation.[206, 207]

Cette méthode de réglage ne peut fonctionner que si les potentiels de la cible métallique et de la cible couverte du composé gaz-métal sont suffisamment différents. Dans le cas de nos expériences, à 100 W, la cible de Si métallique prend le potentiel de 474 V, tandis qu'elle prend celui de 293 V sous la forme SiO_2 : cette différence est tout à fait suffisante pour ajuster finement la stoechiométrie émise par la cible. Nous nous servirons de ce procédé pour élaborer une méthode de dépôt reproductible pour des empilements Al/SiO_x/a-Si (**Chapitre 3.2**, p. 47).

On peut également noter l'exemple des cibles métalliques utilisées pour le dépôt d'ITO (oxyde d'indium dopé étain), qui est un oxyde transparent conducteur très usité pour les électrodes des dispositifs d'affichage (tous types d'écrans). Les cibles employées sont généralement de composition 90% d'In et

10% de Sn. Le potentiel de cathode à l'état métallique est de l'ordre de 385 V, tandis que celui de l'oxyde est d'environ 360 V : cette différence minime rend impossible tout réglage fin de la stoechiométrie $In_{0,9}Sn_{0,1}Ox$.

A.1.4 Cas pratique d'un dépôt de couche à Saint-Gobain Recherche

La chambre de dépôt utilisée lors de cette thèse est un modèle *SMP 300X* de la société Méca2000, qui propose un contrôle sur de nombreux réglages. Ce bâti permet notamment le chauffage des échantillons durant le dépôt, l'application d'un bias, et dispose de trois lignes de gaz : Ar et deux gaz réactifs (O_2 et N_2). Ses trois cathodes peuvent aussi être montées en configuration de dépôts sucessifs ou bien de co-dépôt (elles convergent alors vers un point).

a) Protocole expérimental et pré-pulvérisation

Tout dépôt doit être précédé d'une étape de pré-pulvérisation. Sa durée dépend de l'histoire récente de la cible : en effet, une même cible ayant pu être utilisée pour un dépôt réactif différent, ou encore avoir été à l'air (notamment après sa mise en place dans la chambre), sa surface peut être polluée, ou de stoechiométrie non souhaitée. La pulvérisation de la cible dans les conditions voulues permet de donner à sa surface les propriétés nécessaire au dépôt (métal pur, partiellement ou complètement oxydée, nitrurée, etc.). La pré-pulvérisation consiste simplement en une pulvérisation avant d'introduire le de substrat dans la chambre.

Après montage d'une cible dans la chambre, il convient de les pré-pulvériser pendant des durées suffisantes pour pouvoir considérer que leurs états précédents ont été complètement éliminés de sa surface (cette durée peut s'étaler d'1 min à 15 min, en général, et en fonction de la puissance utilisée). Entre deux dépôts identiques, il n'est toutefois pas nécessaire d'intercaler une étape de pré-pulvérisation.

Une fois la cible dans l'état approprié, le substrat peut être présenté en face de celle-ci. La pulvérisation est alors effectuée (voir réglages usuels, **§ A.1.4** *c*)).

b) Paramètres par défaut employés dans la suite du manuscrit

Dans ce manuscrit, nous considérons que les dépôts ont été effectués dans les conditions suivantes, sauf indication contraire :

- **pression de base** : environ $7\ 10^{-7}$ mbar ;
- **pression de travail** : $1{,}2\ 10^{-3}$ mbar d'Ar (obtenue avec un flux de 30 sccm) ;
- mise en place des échantillons : échantillons collés sur les porte-échantillons à l'aide de bande adhésive 3M Kapton® ;

- **puissance des dépôt**s : 100 W ;
- **potentiel** du porte-échantillon (*bias*) : laissé flottant (soit entre – 22 et – 23 V) ;
- **rotation de l'échantillon** autour de son axe ;
- **vitesses de dépôt** de l'Al et du a-Si : 0,435 nm s^{-1} et 0,208 nm s^{-1} respectivement ;
- **épaisseurs** (durées) d'Al et de a-Si : 10 nm (23 s) et 15 nm (72 s) respectivement ;
- **température** ambiante ;
- **pré-pulvérisations** (dépollution) : en début de journée 15 min à 100 W pour le Si, et 5 min à 100 W pour l'Al ; et environ 1 min pour chacune des cibles, entre chaque dépôt.

A.2 Epitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaires (ou MBE dans la suite, pour « *Molecular Beam Epitaxy* ») a uniquement été utilisée pour la croissance des nanofils de semiconducteurs III–V (presqu'exclusivement de GaAs). Nous rappelons dans cette section les principes de base de cette méthode de croissance, sans rentrer dans les détails.

A.2.1 Bâti de croissance et généralités

Le bâti MBE utilisé pour les croissances de nanofils de III–V est un bâti de type *Riber-32*, de la société Riber. Ce bâti est constitué de 4 chambres successives :

- un sas d'introduction, disposant d'un chariot à 8 positions, et débouchant dans une hotte à flux laminaire ;
- une chambre de préparation disposant d'un four, dans laquelle les substrats sont dégazés avant stockage et croissance (typiquement 30 min à 450 °C afin de désorber toute trace d'eau) ;
- une chambre de transfert qui dispose également d'un chariot à 8 positions (c'est dans cette chambre que sont stockés les substrats dégazés, avant qu'ils ne soient utilisés pour des croissances) ;
- une chambre principale de croissance (schématisée sur la **Fig. A 5**).

La chambre de croissance est équipée d'un manipulateur porte-échantillon doté d'un four, permettant de chauffer les substrats. La température du substrat est contrôlée de trois manières différentes : un thermocouple placé sous le substrat, un pyromètre placé en face de ce dernier (opérant à une longueur d'onde de 0,8 μm), et également un spectromètre *kSA BandiT*.

(Fig. A 5)

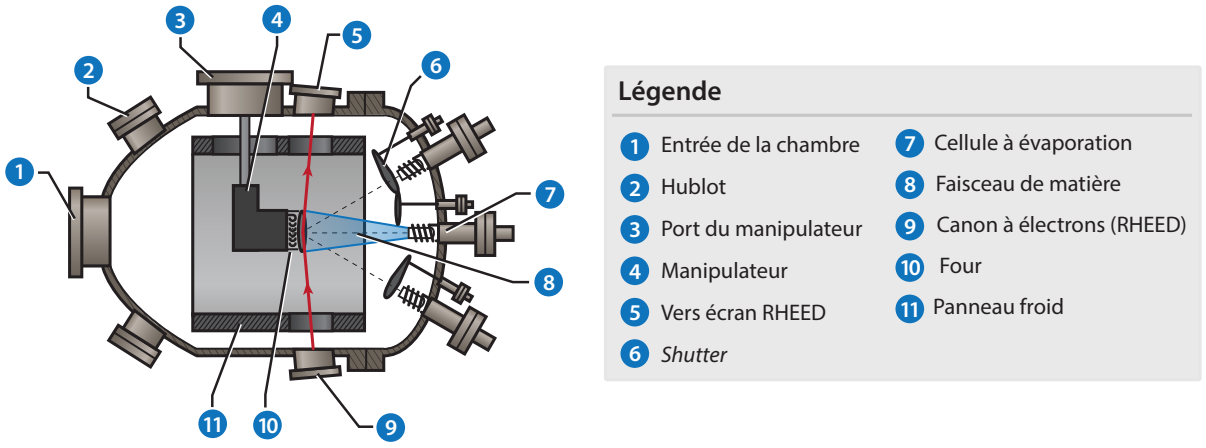


Figure A 5 Représentation schématique de la chambre de croissance d'un bâti MBE.

Le vide dans la chambre de croissance est maintenu à une pression de base inférieure à 1 10^{-10} mbar grâce à une pompe cryogénique, une pompe ionique, et à deux panneaux froids (doubles parois remplies de N_2 liquide ; le panneau froid des cellules n'est pas représenté sur la **Fig. A 5**). Sous ce vide, les atomes évaporés des cellules à évaporation (le bâti de croissance en dispose de sept : Ga, In, Al, As, P, Be, et Si) ont un libre parcours moyen nettement supérieur à la distance creuset–substrat : ainsi, ils arrivent sur le substrat de manière balistique, et les réactions entre eux n'ont lieu qu'à la surface de celui-ci.

Le contrôle in-situ des croissances est réalisé à l'aide d'un dispositif de diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED, pour « *Reflection High Energy Electron Diffraction* »), dont les principes sont donnés dans le paragraphe suivant.

2.1.2.2 Caractérisation in-situ des croissances par RHEED

(Fig. A 6)

Un faisceau d'électrons, d'une énergie déterminée, est dirigé sur la surface de l'échantillon avec un faible angle d'incidence, ce qui limite la profondeur de pénétration de ceux-ci : le RHEED n'est alors sensible qu'aux premiers plans atomiques. Les électrons, diffractés par la surface de l'échantillon, sont interceptés par un écran phosphorescent (**Fig. A 6**).

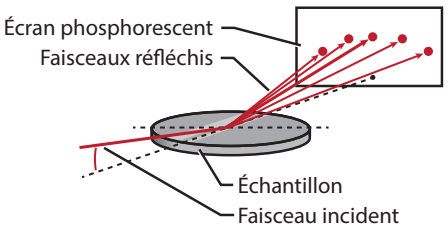


Figure A 6 Représentation schématique du RHEED.

Très sensible aux dernières couches atomiques de l'échantillon, le RHEED permet notamment d'observer la désoxydation, les reconstructions de surfaces, ou l'apparition de structures tridimensionnelles en surface. Il permet donc en particulier de déterminer au cours de la croissance si des nanofils ont

nucléé ou pas. Lors de la nucléation des nanofils, le diagramme RHEED de l'échantillon passe de lignes (surface peu rugueuse et reconstruite) à des points (structures tridimensionnelles).

2.1.3 Lithographie électronique

La lithographie électronique est un outil très souple pour la définition de motifs à très petite échelle (précision de l'ordre de quelques nanomètres). L'exposition par faisceau électronique d'une fine couche de résine suit un tracé prédéfini : le schéma d'exposition peut donc être modifié à volonté.

Au cours de cette thèse, la lithographie électronique a été utilisée dans deux procédés de nanofabrication :

- la gravure de motifs dans un empilement déjà existant : la lithographie d'une couche de résine est effectuée au dessus d'un empilement. Les motifs définis par le masqueur électronique sont transférés dans l'empilement grâce à une gravure ionique ;
- le dépôt d'un empilement est effectué sur une résine auparavant lithographiée : la dissolution de la résine permet de ne conserver que les dépôts dans ses ouvertures.

C'est un masqueur Vistec EBPG 5+ qui est utilisé à une tension de 100 kV et un courant de 5 nA. Les doses émises sont de l'ordre de 1200 $\mu C\ cm^{-2}$. Ces conditions permettent d'insoler une couche de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) A5, déposé par enduction centrifuge (vitesse de rotation de 5 000 rpm et accélération de 2 000 rpm s^{-1}) et d'une épaisseur approximative de 50 nm. Après exposition au faisceau d'électrons, le développement de la résine est réalisé à l'aide d'un mélange isopentanone:isopropanol (3:1) pendant 40 s. L'échantillon est ensuite rincé à l'isopropanol et séché sous flux de N_2.

Dans le cas du premier procédé décrit ci-avant, nous utilisons une gravure ionique réactive avec une torche à plasma. L'utilisation de BCl_3/HBr permet d'optimiser l'anisotropie de la gravure de nos matériaux (Al et a-Si) et la sélectivité de celle-ci par rapport au PMMA.

Après gravure (ou après dépôt, dans le cas du second procédé), le PMMA est dissout dans le trichloroéthylène à 90 °C pendant 5 min, parfois sous sonication. Les échantillons sont ensuite rincés au trichloroéthylène, à l'acétone, et enfin à l'isopropanol.

Annexe B

Dispositifs et méthodes de caractérisation des échantillons

INTRODUCTION La diffraction des rayons X (DRX) (**§ B.1**, p. 183) et la microscopie électronique en transmission (TEM) (**§ B.2**, p. 189) sont des techniques qui ont été extensivement utilisées au cours de cette thèse. Ce chapitre a donc pour vocation de rappeler leurs principes, et de définir les méthodes expérimentales nécessaires à la compréhension de la suite de ce manuscrit. En deuxième partie de chapitre, nous rappellerons brièvement les principes de la microscopie à force atomique (AFM) (**§ B.3**, p. 192), de la photoluminescence (PL) (**§ B.4.1**, p. 194), et de la spectrométrie photoélectronique X (XPS) (**§ B.4.2**, p. 195) qui ont également été utilisées dans la suite.

B.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode puissante de caractérisation structurale des matériaux cristallins. Dans le cas des couches très minces, les configurations de diffraction usuelles aux grands angles ne sont pas adaptées (**§ B.1.1**, p. 183). Nous utilisons la configuration de diffraction en incidence rasante (**§ B.1.2**, p. 185) qui permet de mesurer l'intensité diffractée ces plans perpendiculaires à la surface (**§ B.1.3**, p. 186). Nous avons également acquis des figures de pôle pour déterminer la qualité des textures cristallines.

B.1.1 Principe

Si l'on considère une couche mince polycristalline isotrope, similaire à une poudre, autrement dit formée par de petites cristallites aléatoirement orientées. La direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg (**Fig. B 1 (*a*)**), désignés par leurs indices de Miller (h, k, l).

(Fig. B 1)

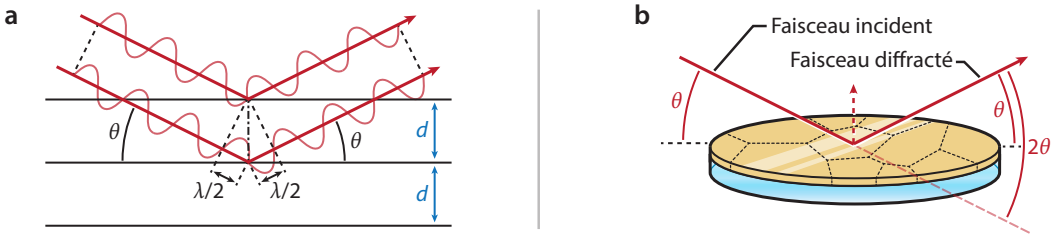


Figure B 8 ***(a)*** Représentation schématique de la reflexion des rayons X sur des plans interéticulaires. ***(a)*** Schéma de la configuration de diffraction de Bragg-Brentano.

Les angles de diffraction dépendent des dimensions du réseau cristallin ; par exemple, pour un cristal cubique de paramètre a, la distance interréticulaire est égale à (**Éq. B 1**) :

(Éq. B 1)

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Chaque plan atomique caractérisé par sa distance interréticulaire est associé à un angle de diffraction unique pour une longueur d'once donnée. L'équation de BRAGG donnant cet angle, s'écrit pour un système cubique :

(Éq. B 2)

$$n\lambda = \frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin\theta$$

(Fig. B 2)

Une configuration de mesure classique est celle de BRAGG-BRENTANO (**Fig. B 1 *(b)***). Dans cette configuration, le faisceau parvient à l'échantillon sous une incidence θ par rapport à l'horizontal ; le détecteur, lui, est orienté dans le plan comprenant le faisceau incident et la normale à l'échantillon, avec le même angle θ par rapport à la surface. De cette façon, la direction de mesure dans l'espace réciproque est orthogonale à la surface. Le balayage θ-2θ permet de mesurer l'intensité diffractée par les plans cristallins parallèles à la surface. Cette mesure revient donc à scanner les distances interréticulaires des plans parallèles à la surface.

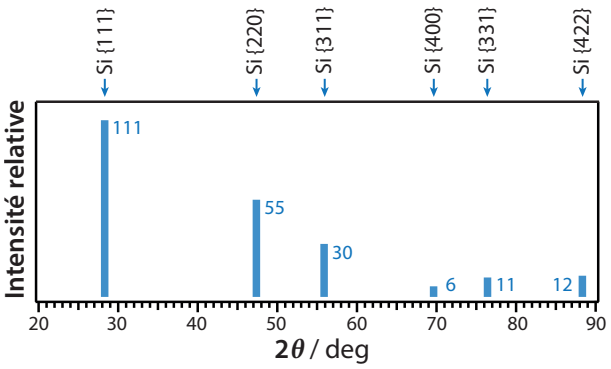


Figure B 2 Diffractogramme schématique d'une poudre isotrope de Si cubique.

L'intensité des raies diffractées dépend des plans atomiques considérés (définis par leurs indices de Miller (h, k, l)), via leur facteur de structure F_{hkl}, calculé à partir de la position des atomes. Ainsi, dans

le cas d'une couche mince de Si polycristalline et parfaitement isotrope, les intensités des raies et leurs positions sont telles que schématisées dans le diffractogramme de la **Fig. B 2**.

Bien que chaque orientation cristalline, mesurée dans la configuration de BRAGG-BRENTANO (pour laquelle seuls les plans parallèles à la surface peuvent diffracter), soit équiprobable, l'intensité des raies varie d'un pic à un autre.

2.2.1.2 Configuration de diffraction en incidence rasante non complanaire (GID)

La configuration symétrique de BRAGG-BRENTANO, la plus classique en diffraction des rayons X, permet uniquement de caractériser les plans parallèles à la surface. En effet, dans le cas d'une couche très mince déposée sur un substrat monocristallin, seule la diffraction des plans parallèles à la surface du substrat est visible.

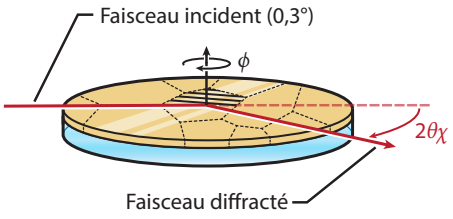
a) Configuration de diffraction en incidence rasante non coplanaire

Le faisceau incident pénètre la surface de l'échantillon avec un angle d'incidence très faible (0,3° dans notre cas). Les faisceaux diffractés sont acquis dans le plan de l'échantillon (comme représenté sur la **Fig. B 3**). Le plan anode-détecteur est donc quasi parallèle à la surface de l'échantillon : ainsi, seuls les plans cristallins orthogonaux à la surface peuvent se trouver en condition de diffraction.

Dans cette configuration, deux modes de balayage sont possibles :

- $2\theta\chi/\phi$: analogie du mode de diffraction symétrique précédemment introduit : on balaye les plans parallèles entre eux, dans une direction donnée. Cette méthode est adaptée à l'analyse de couches minces épitaxiées sur un substrat monocristallin.
- $2\theta\chi$: cette méthode est adaptée à l'analyse des plans orthogonaux à la surface, aléatoirement répartis.

Si la couche est parfaitement isotrope, ces deux méthodes sont équivalentes. En revanche, si la couche possède une texture dans le plan (autrement dit, les grains qui la composent ont une orientation dominante parallèle à la surface de l'échantillon), seule le mode d'acquisition $2\theta\chi/\phi$ permet de suivre celle-ci.



(Fig. B 3)

Figure B 3 Configuration de diffraction dans le plan.

b) Détermination d'une texture de fibre dans un cristal simple en GID non-coplanaire

Dans la configuration de BRAGG-BRENTANO, il est aisé de déterminer la texture d'un film épais si celle-ci est orthogonale à la surface du substrat (autrement dit parallèle à la direction de mesure). Par exemple, si le film a une texture de fibre [111] parfaite, alors seuls ses plans (111) diffractent. Dans le cas d'un film mince, en incidence rasante, puisque la direction de mesure est parallèle au plan de l'échantillon, l'axe de la texture n'est pas observé : ce sont les plans orthogonaux à celle-ci qui le sont.

Si l'on considère un film polycristallin de Si (structure diamant), comme ce sera le cas dans la suite de ce manuscrit, les plans cristallins donnant lieu à une diffraction entre 2θ = 20 et 90° sont les plans {111}, {220}, {311}, {400}, {331}, et {422}. Si ce film possède une texture de fibre orthogonale à sa surface, seuls certains de ces familles de plans seront en mesure de diffracter en incidence rasante. Les diffractogrammes attendus pour les textures de fibre [100], [110], et [111] sont représentés schématiquement dans la **Fig. B 4** (seuls les plans orthogonaux à l'axe de la texture considérée sont visibles). Par exemple, pour la texture [111], seuls les plans des familles {220} et {422} sont orthogonaux à cet axe, le diffractogramme correspondant présente donc uniquement deux pics.

(Fig. B 4)

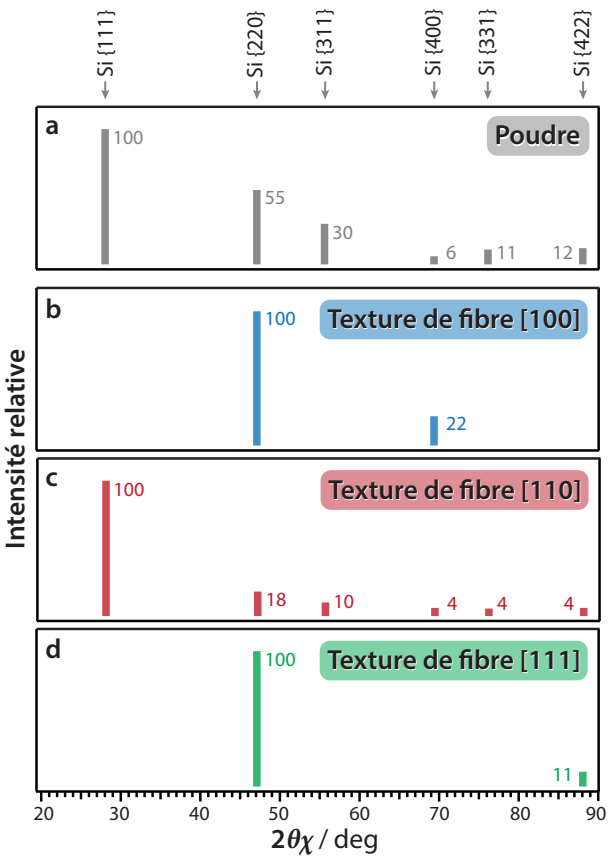


Figure B 4 Diffractogrammes en incidence rasante non coplanaire représentatifs de quelques textures de fibre (les pics sont relatifs à des plans perpendiculaires à la surface de l'échantillon).

Pour s'assurer de la texture d'un échantillon, une mesure en incidence rasante peut être avantageusement complétée par une figure de pôle.

B.1.3 Figures de pôle

La diffraction en incidence rasante permet de détecter les plans orthogonaux au substrat, et de déterminer leur paramètre de maille (composition, contraintes dans le film). Pour apprécier la qualité d'une texture de fibre (la dispersion de l'orientation autour de son axe). Pour déterminer cette dispersion,

nous déterminons l'intensité de diffraction d'un axe cristallographique donné selon toutes les directions de l'espace : la cartographie en résultant est appelée figure de pôle.

a) Principe

Une figure de pôle est acquise pour une condition de diffraction 2θ donnée : par exemple, dans le cas des couches que nous décrirons dans la suite de ce manuscrit, nous rechercherons les plans {111} de polycristaux de Si. Pour ces plans, le détecteur est écarté d'un angle $2\theta = 28{,}44°$ du faisceau incident.

Par un système complexe de rotation de l'échantillon et/ou du couple émetteur–détecteur, toutes les directions de l'hémisphère nord de l'échantillons sont balayés, en maintenant toujours l'écart angulaire 2θ entre émetteur et détecteur (deux méthodes d'acquisitions sont présentées dans le paragraphe suivant) (**Fig. B 5**). Pour chaque direction de mesure (bissectrice émetteur–détecteur), l'intensité diffractée est enregistrée. La cartographie de ces intensités décrit alors l'intensité diffractée dans toutes les directions d'un hémisphère.

b) Configurations d'acquisition

Deux méthodes d'acquisition sont possibles, et elles dépendent principalement des possibilités mécaniques des diffractomètres (degrés de liberté) : la figure de pôle classique (« *Pole Figure* »), et la figure de pôle dans le plan (« *In-Plane Pole Figure* ») (**Fig. B 6**).

POLE FIGURE (**Fig. B 6 (*b*)**) Le faisceau incident et le détecteur sont fixes : ils sont réglés à un angle 2θ déterminé, avec une direction de mesure initiale dans l'espace réciproque orthogonale à la surface du substrat (1) (ce réglage donne le centre de la figure de pole) ; l'échantillon est basculé d'un incrément d'angle α (2) (**Fig. B 5**), la direction de mesure est alors orientée avec un angle α de la normale à l'échantillon, et la rotation de l'échantillon par incréments d'angle β permet d'obtenir tous les points d'un périmètre donné ; la figure de pôle est intégralement déterminée par incrément d'angle α et rotation complète d'angle β. Cette configuration nécessite un moyen de fixation de l'échantillon, qui, sans cela, glisserait du porte-échantillon.

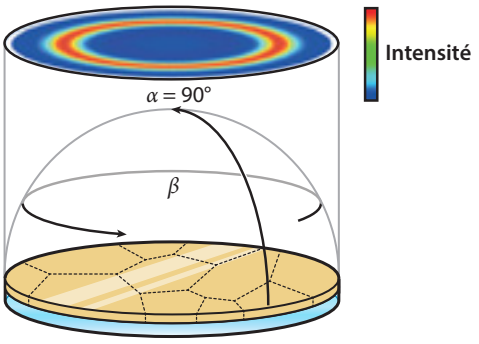


Figure B 5 Figure de pôle : principe et angles.

(Fig. B 5)

(Fig. B 6)

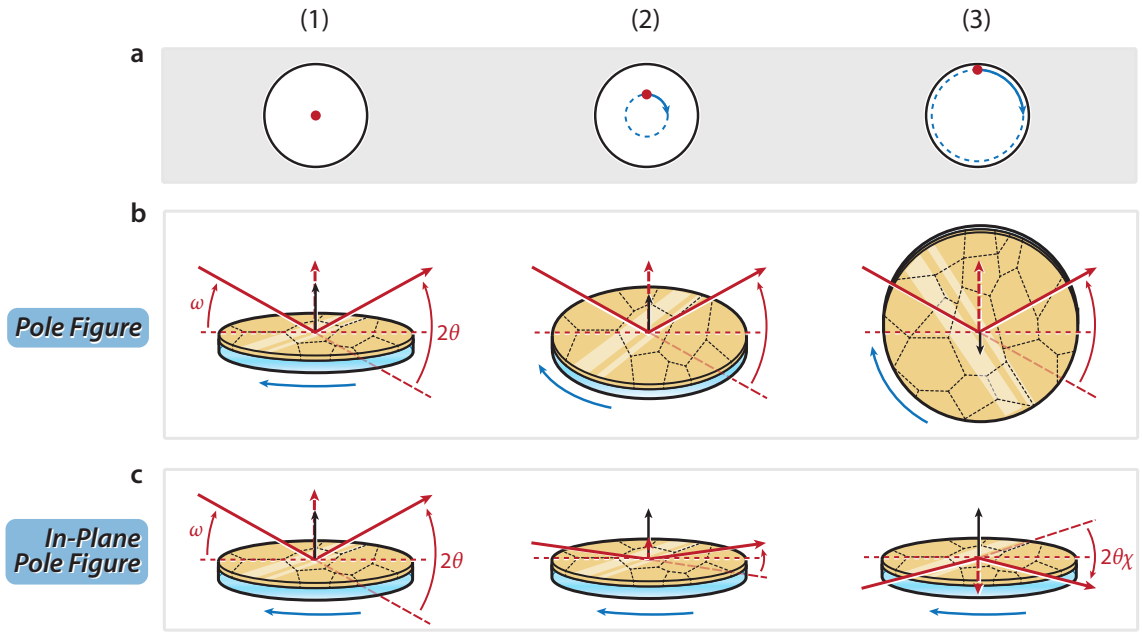


Figure B 6 Méthodes d'acquisition des figures de pole.

IN-PLANE POLE FIGURE (**Fig. B 6 (*c*)**) Dans cette configuration, le même point de départ (centre de la figure de pôle) est nécessaire ; c'est ensuite le basculement du couple émetteur–détecteur qui permet la mesure pour chaque incrément d'angle α, la rotation d'angle β de l'échantillon permet de reconstruire chaque périmètre. Cette configuration, pour sa part, maintient l'échantillon à l'horizontal, ce qui ne nécessite aucune fixation (et n'induit alors aucune contrainte de déformation). En outre, ce mode d'acquisition nécessite un grand nombre de degrés de liberté pour le couple émetteur–détecteur.

Le diffractomètre que nous utilisons au laboratoire permet d'utiliser les deux configuration : l'utilisation d'optiques adéquates permet d'obtenir des taches de diffraction ponctuelles à partir de l'anode tournante (la description de l'appareil est donnée au paragraphe suivant, **§ B.1.4**). La configuration d'*In-Plane Pole Figure* permet de ne pas fixer l'échantillon, et donc notamment de ne générer aucune ombre en incidence rasante.

B.1.4 Au laboratoire

Les diffractogrammes et les figures de pôles présentées dans ce manuscrit ont été obtenues grâce à un diffractomètre *SmartLab* haute résolution de Rigaku (**Fig. B 7**). Cet appareil dispose d'un générateur de rayon X à anode tournante de 9 kW. Le goniomètre dispose de 5 axes de rotation et d'un axe de translation (représentés sur la **Fig. B 7**), permettant de nombreuses configurations de mesure.

L'alignement vertical est réalisé par coupure du faisceau direct à $I_0/2$. L'alignement horizontal (critique pour la mesure en incidence rasante) est réalisé à l'aide de la réflexion totale des X par la surface pour

différentes valeurs de rotation de l'échantillon. Le logiciel de contrôle du diffractomèttre permet de définir précisément la meilleure correction « d'assiette ». L'alignement complet est effectué en autonomie totale en environ 17 min.

Sauf mention contraire, chacun des diffractogrammes présentés dans ce manuscrit a été acquis selon la configuration $2\theta\chi/\phi$. La plage angulaire balayée va de 20 à 90°, avec un pas de 0,02°, et une durée d'intégration de 0,6 s par incrément, donnant un diffractogramme complet haute avec un rapport signal à bruit satisfaisant en 35 min.

B.2 Microscopie électronique en transmission (TEM)

Le microscope électronique en transmission, auquel nous ferons ultérieurement référence par son sigle anglo-saxon TEM (« *Transmission Electron Microscopy* ») est un outil unique d'observation et d'analyse à l'échelle nanométrique. Un même appareil peut par exemple être capable d'observer des colonnes d'atomes et de quantifier leur état chimique (champ sombre annulaire, spectroscopie de diffraction électronique ou de perte d'énergie).

Dans cette section, nous ne détaillerons pas les fondements théoriques de cette technique : nous nous limiterons à présenter les différents modes d'observation utilisés dans la suite de ce manuscrit. Pour analyser la structure de nos cristaux de Si, nous avons d'une part utilisé le mode TEM (faisceau parallèle) pour la diffraction électronique des échantillons, ainsi que leur observation en champs clair et sombre ; nous avons d'autre part utilisé le mode STEM (pour « *Scanning Transmission Electron Microscopy* » : la sonde électronique est focalisée sur l'échantillon, et un balayage de la surface est effectué).

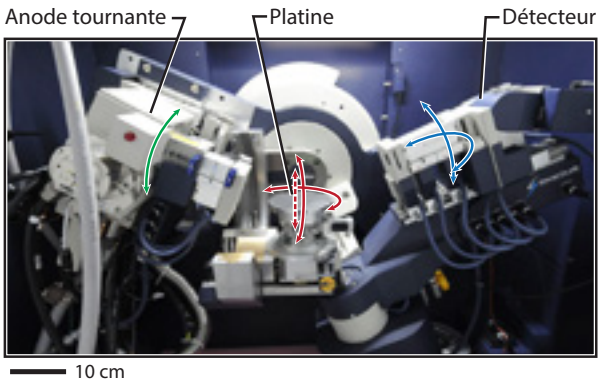


Figure B 7 Photographie du diffractomètre *SmartLab* de Rigaku dont est équipé le LPN.

(Fig. B 7)

B.2.1 TEM

Dans le mode TEM, les condenseurs situés après la pointe émettrice d'électrons sont ajustés de telle sorte que l'échantillon est éclairé par un faisceau parallèle d'électrons (**Fig. B 8**, en haut). Le faisceau est en réalité quasi parallèle (l'angle de convergence est extrêmement faible : de l'ordre de 0,0057°).

(Fig. B 8)

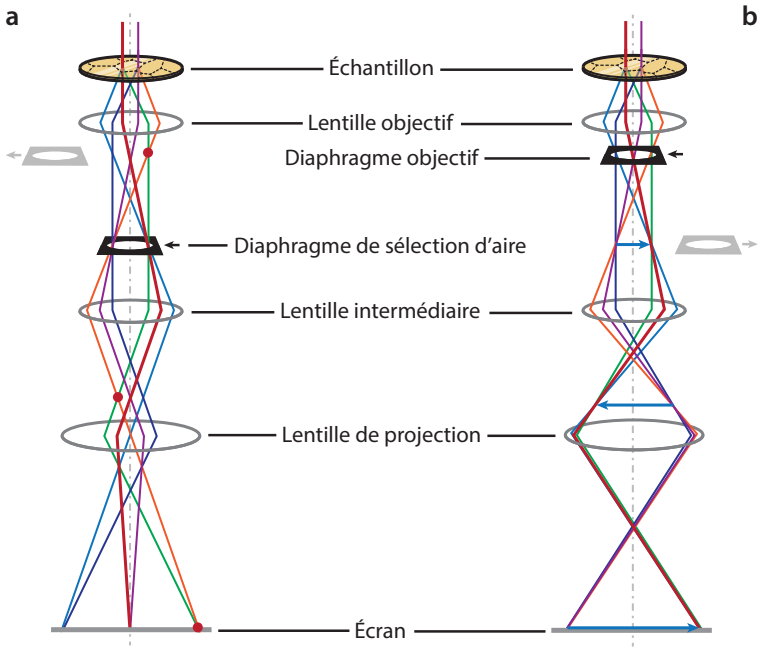


Figure B 8 Schéma simplifié des deux modes basiques du TEM. **(*a*)** Diffraction : projection de la figure de diffraction électronique sur l'écran (ou la caméra). **(*b*)** Image : projection de l'image de l'échantillon sur l'écran. Pour simplifier, seules trois lentilles ont été représentées : les colonnes de TEM modernes en utilisent bien plus. (Schéma reproduit d'après D. B. Williams et C. B. Carter[208]).

a) Mode image et mode diffraction

Grâce à l'ajustement des lentilles électromagnétiques, les faisceaux d'électrons ayant traversé l'échantillon peuvent être déviés de différentes manières. Nous pouvons par exemple projeter sur l'écran (ou caméra CCD) le cliché de diffraction (**Fig. B 8 (*a*)**), ou bien l'image de l'échantillon (**Fig. B 8 (*b*)**).

Dans le mode *diffraction*, les lentilles sont ajustées afin que le plan focal image de la lentille objectif soit le plan focal objet de la lentille intermédiaire. La lentille de projection permet alors de former la figure de diffraction sur l'écran. Un diaphragme de sélection d'aire permet de moduler l'intensité du faisceau diffracté et de le limiter à une portion de l'échantillon. En effet, si le diaphragme est positionné dans un plan en relation de conjugaison avec le plan de l'échantillon, il est équivalent à un diaphragme placé sur l'échantillon.

Pour qu'un grain diffracte sous le faisceau parallèle d'électrons du TEM, il est nécessaire qu'il soit en « axe de zone », autrement dit, qu'une direction cristallographique soit dans l'axe du faisceau (les plus simples : <100>, <110>, <111>...). La figure de diffraction ne présente alors des taches correspondantes aux plans cristallins orthogonaux à l'axe de zone.

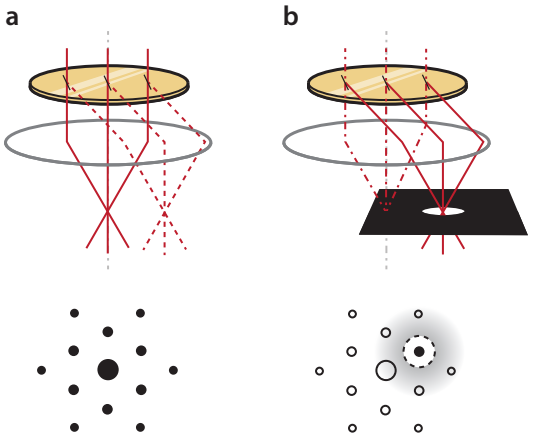
En mode *imagerie* (champ clair), les lentilles sont ajustées afin que le plan focal objet de la lentille intermédiaire soit situé dans le plan focal image de la lentille objectif. C'est alors une image de l'échan-

tillon qui est projetée sur l'écran. Le diaphragme objectif permet de moduler l'angle de collection des électrons.

b) Champ sombre

Une procédure expérimentale efficace pour observer des grains cristallins de même orientation est d'utiliser un champ sombre. On commence par se placer en mode diffraction : on peut alors visualiser la figure de diffraction électronique de l'échantillon (**Fig. B 9 (*a*)**). En utilisant un diaphragme objectif de petite taille, et en le positionnant convenablement, on peut filtrer les taches de diffraction, et ne conserver que celle que l'on souhaite (**Fig. B 9 (*b*)**).

Si à présent, on rebascule en mode imagerie, en maintenant tous les réglages de diaphragmes déjà établis, seuls les électrons diffractés selon la tache sélectionnée peuvent atteindre l'écran (les autres sont bloqués par le diaphragme objectif intelligemment positionné). L'image obtenue est formée par les électrons ayant traversé le diaphragme, c'est-à-dire ceux diffractés par des plans réticulaires d'orientation et d'indices (*hkl*) donnés.

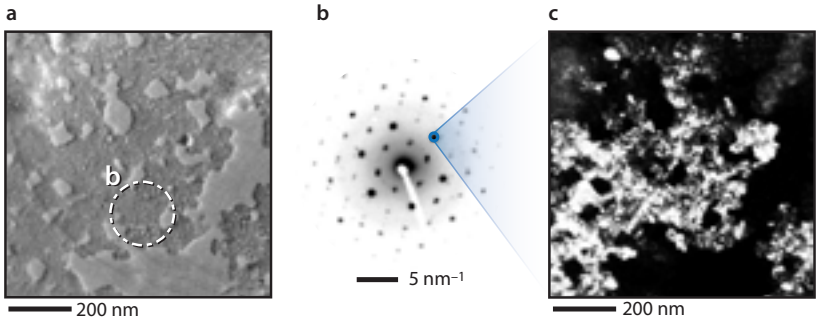


(Fig. B 9)

Figure B 9 Principe du champ sombre par utilisation d'un diaphragme dans le plan de diffraction. **(*a*)** Avant et **(*b*)** après filtrage.

B.2.2 STEM

Les observations à haute résolution des échantillons ont été réalisées grâce au mode STEM. Dans ce mode, les condenseurs sont ajustés de sorte à former un faisceau convergent sur l'échantillon. La sonde électronique (la largeur du faisceau en son point de convergence) est alors d'une taille extrêmement faible : de l'ordre de 0,5 Å dans le cas du microscope Jeol 2200 FS (fonctionnant à 200 kV)



(Fig. B 10)

Figure B 10 **(*a*)** Exemple d'image en champ clair. **(*b*)** Figure de diffraction électronique associée à l'aire sélectionnée sur **(*a*)**. **(*c*)** Image en champ sombre après sélection d'une tache de diffraction.

(Fig. B 11)

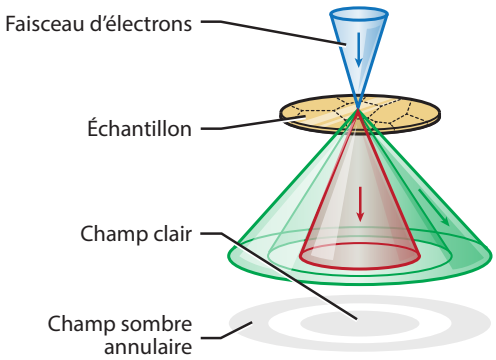


Figure B 11 Détecteurs à champ clair et à champ sombre annulaire du mode STEM.

utilisé pour les travaux de cette thèse. Le balayage de l'échantillon est réalisé afin d'en analyser chaque point.

Les électrons diffusés sont recueillis par deux détecteurs, qui sont utilisés simultanément :

- un détecteur situé dans l'axe optique (champ clair), recevant un flux d'électron dont l'intensité est principalement liée à l'épaisseur de matériau traversé ;
- un détecteur annulaire à grand angle qui collecte essentiellement les électrons déviés par diffusion RAYLEIGH (déflexion par les noyaux atomiques). Le contraste obtenu est alors un contraste lié au numéro atomique des atomes diffusants.

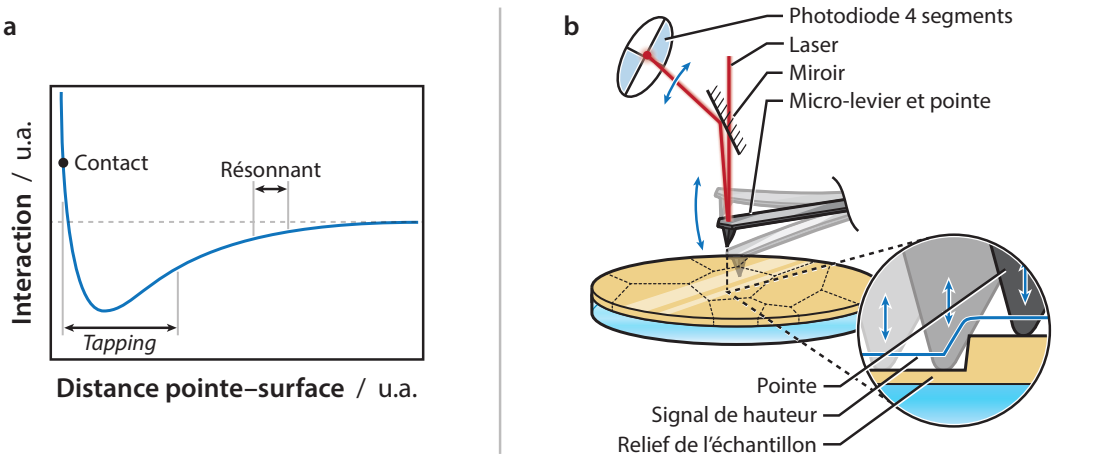
B.3 Microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (AFM) est un outil puissant pour analyser quantitativement la topographie des surfaces. L'utilisation du mode *Tapping* (contact intermittent), que nous allons brièvement décrire, donne accès à une résolution verticale de l'ordre de la fraction de nanomètre, et à une résolution latérale de l'ordre du nanomètre.

B.3.1 Mode *Tapping*

Dans le mode *Tapping*, le contact est intermittent : la pointe arrive très proche de la surface. À chaque cycle d'oscillation, elle vient effleurer le mur répulsif de la surface (**Fig. B 12 (*a*)**).

Pour obtenir ces oscillations de la pointe, on excite le micro-levier proche de sa fréquence de résonnance mécanique. L'amplitude de l'oscillation est alors suivie par la réflexion d'un laser sur celui-ci, grâce à une photodiode à quatre segments (**Fig. B 12 (*b*)**). Au fur et à mesure de la progression du balayage de la surface, la distance pointe–surface est maintenue constante grâce à une rétroaction fondée sur



(Fig. B 12)

Figure B 12 (***a***) Potentiel d'interaction entre la pointe AFM et la surface de l'échantillon : modes d'imagerie de l'AFM. (***b***) Schéma de principe de l'AFM.

la mesure de l'amplitude de l'oscillation du micro-levier. Le relevé de cette distance en chaque point parcouru permet d'obtenir la carte du relief de la surface de l'échantillon.

B.3.2 Au laboratoire

a) Matériel utilisé

Saint-Gobain Recherche dispose d'un AFM *Dimension Icon* de Bruker. Cet AFM, très facile de réglage (changement de pointe en quelques minutes), permet de scanner des échantillons de toutes dimensions grâce à sa platine motorisée : de quelques mm^2 à 30 × 30 cm^2 (et jusqu'à plusieurs cm d'épaisseur). Sa fenêtre de mesure peut aller jusqu'à 90 µm par 90 µm (soit plus de 8 000 μm^2 au maximum), pour des reliefs d'extensions verticales maximales de 6 µm.

Nous utilisons des pointes de Si dotées d'un revêtement réfléchissant d'Al sur la face supérieure (sur le micro-levier notamment) de modèle *Tap-300G* de BudgetSensor. Ces pointes AFM résonnent à 300 kHz et ont une constante de force de 40 N m^{-1} ; elles ont une forme de pyramide triangulaire avec un angle au sommet maximal de 30°.

b) Acquisition d'une image et traitement

Après sélection de la zone d'observation, et réglage de la force d'appui (accrue de 5% par rapport aux réglages de l'approche automatique de la pointe), les balayages ont été effectués à une fréquence de 1 Hz (balayage en aller-retour d'une ligne en 1 s). Les images mesurent 512 ou 1 024 pixels de large en fonction de la qualité désirée, et prennent donc respectivement 8 min 32 s et 17 min 4 s à être acquises.

Les images brutes, issues du balayage des échantillons, peuvent présenter des courbures principalement dues aux translateurs piézoélectriques et qui ne correspondent à aucune réalité physique de la surface des échantillons : nous annulons ces courbures par soustraction de surfaces de 1er, 2ème ou 3ème ordre en fonction de la nécessité. En aucun cas un traitement ligne-à-ligne n'a été utilisé.

c) Grandeurs usuelles

Dans ce manuscrit, nous allons être amenés à mesurer la rugosité de la surface de plusieurs échantillons, ainsi que des épaisseurs de couches grâce à des marches lithographiées dans ces dernières.

RUGOSITÉ De nombreuses normes et méthodes peuvent être utilisées pour quantifier une rugosité. Pour une image de M par N points, nous définissons donc la rugosité R_q comme la valeur de l'écart type quadratique par rapport à la hauteur moyenne $\bar{z}$ (parfois noté R_{RMS}) :

(Éq. B 3)
$$R_q = \sqrt{\frac{1}{M \times N} \sum_{i=1}^{M} \sum_{j=1}^{N} (z(i,j) - \bar{z})^2}$$

Définie sous cette forme, R_q ne fournit aucune information sur la fréquence spatiale de la rugosité : l'information est purement verticale. Pour toute surface de grande dimension, R_q sera mesuré pour une surface minimale de 1 µm^2. Pour des motifs lithographiés, nous nous contenterons de la rugosité de la surface du motif, en détourant légèrement ses bords.

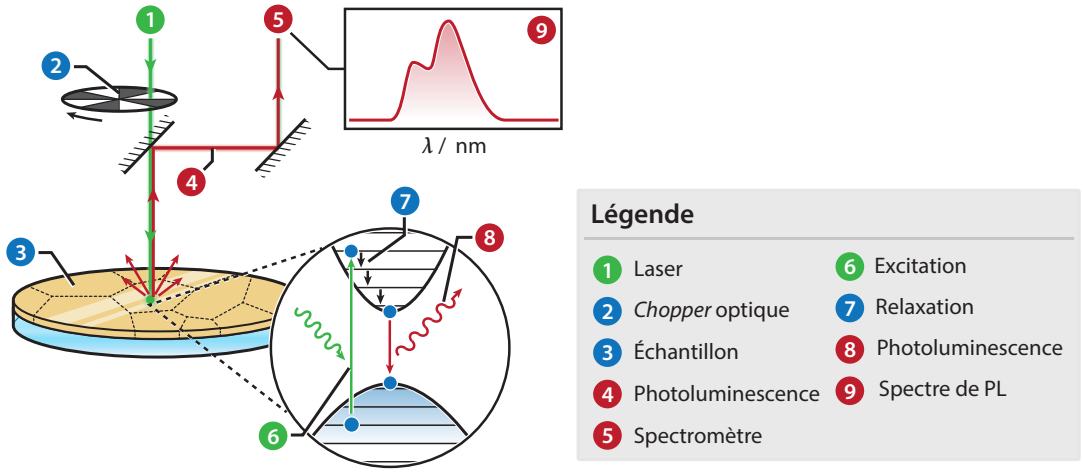
ÉPAISSEUR DE COUCHE L'épaisseur d'une couche est déterminée par balayage d'une marche obtenue par lithographie lors du dépôt. Le balayage des lignes doit être effectué perpendiculairement à la marche. Après traitement de l'image, l'épaisseur de la couche est déterminée en intégrant toutes les sections perpendiculaires à la marche.

B.4 Autres dispositifs et méthodes employés

D'autres méthodes et dispositifs de caractérisation ont été également employés. Dans cette section, nous en présenterons celles dont la connaissance des conditions utilisées peut être utile à la lecture des **Chapitres 2** et **3** de ce manuscrit : c'est-à-dire la photoluminescence (PL), ainsi que la spectrométrie photoélectronique X (XPS).

B.4.1 Photoluminescence (PL)

Le principe de la spectroscopie de photoluminescence est d'exciter un électron de la bande de valence grâce à un photon d'énergie supérieure à la bande interdite du matériau considéré (**Fig. B 13**). Lors de



(Fig. B 13)

Figure B 13 Principe de fonctionnemment de la spectroscopie de photoluminescence.

l'absorption du photon, un électron est excité dans la bande de conduction (6). L'électron relaxe vers le bas de la bande de conduction par émission de phonons (7) ; il se recombine ensuite avec un trou de la bande de valence, en émettant un photon d'énergie égale à celle de la bande interdite du matériau (8). Un système optique et un spectromètre permettent de caractériser les photons émis.

La PL permet de détecter les défauts d'un matériau semiconducteur (défauts dans la bande interdite, surfaces recombinantes, présence d'accepteurs ou de donneurs, etc.). Nous avons donc utilisé cette analyse spectroscopique afin nous donner une idée qualitative de la qualité optique des nanofils de semiconducteurs dont la croissance a été effectuée sur nos substrats couche mince de Si (111).

Le LPN est équipé d'un banc optique dédié à la spectroscopie de PL à température ambiante. Le laser d'excitation émet à une longueur d'onde de 520 nm (vert), à une puissance maximale de 200 mW. L'excitation et l'émission passent par un chopper optique : la détection synchrone permet d'optimiser le rapport signal sur bruit. Les photons émis sont triés par un monochromateur avant d'être détectés par une photodiode en germanium refroidie à l'azote liquide.

B.4.2 Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

La spectrométrie photoélectronique X (XPS, de « *X-ray Photoelectron Spectroscopy* ») est une technique d'analyse chimique de la surface des matériaux (composition de leurs dernières couches atomiques).

L'échantillon est irradié par un faisceau X monochromatique (1,56 keV dans le cas des anodes d'Al que nous utilisons) (**Fig. B 14**). L'interaction entre les rayons X et le matériau provoque l'excitation des électrons de cœur des atomes qui le composent. Les électrons photo-émis ont alors une énergie égale à l'énergie des photons X incidents retranchée de leur énergie de liaison. L'énergie des électrons émis dépend donc des atomes desquels ils ont été arrachés. Le spectre de leur énergie est mesuré en

(Fig. B 14)

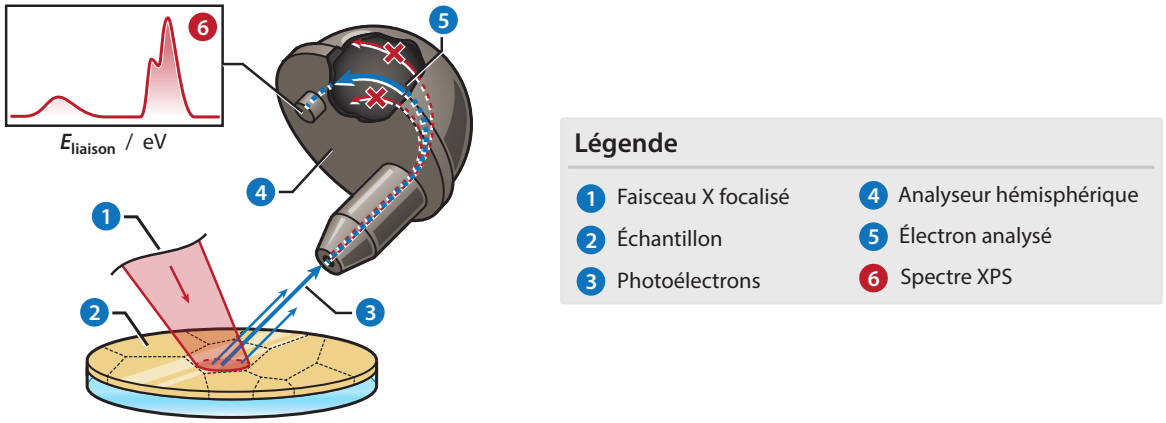


Figure B 14 Principe de fonctionnemment de la spectrométrie photoélectrique X..

général à l'aide d'un analyseur hémisphérique, qui est constitué de deux plaques portées à des potentiels différents. Ces potentiels infléchissent la trajectoire des électrons, qui sont alors filtrés par des diaphragmes. La variation des potentiels des plaques permet alors de balayer l'ensemble des énergies des électrons photo-émis.

Seuls les électrons arrachés à des atomes proches de la surface peuvent s'extraire du matériau ; à l'opposé, les électrons libres générés dans le volume sont rapidement arrêtés : c'est ce phénomène qui fait de l'XPS un outil de caractérisation de la surface. Il est possible de modifier la profondeur sondée en inclinant l'échantillon par rapport au détecteur ; par exemple, en incidence rasante, seule l'extrême surface est caractérisée.

Au laboratoire, le dispositif XPS que nous utilisons est directement connecté au bâti de dépôt sous la forme d'un cluster, ce qui a l'avantage de limiter la pollution de la surface. En revanche, puisque les matériaux analysés ne sont pas nécessairement conducteurs, la photoémission provoque l'apparition d'une charge sur l'échantillon, qui induit alors un décalage en énergie de quelques eV. Usuellement, c'est en utilisant le pic de pollution du signal C 1*s* (très peu sensible à la charge) que la charge est compensée lors du traitement des spectres (nous ne disposons pas de canon à électrons en mesure de compenser la charge durant la mesure) : mais ce pic est absent si l'échantillon n'est pas remis à l'air. Nous utilisons donc le signal de l'Ar 2*p* (résidu provenant de la pulvérisation cathodique des matériaux), qui est une alternative usuelle.

Dans le cas des analyses XPS qui seront présentées ultérieurement, nous avons utilisé une anode d'Al monochromatée à 1486,30 keV. La surface des échantillons était de l'ordre de 1 cm^2, et les mesures ont été effectuées sous une incidence de 57,4° (anode–analyseur symétriques).

Annexe C

Programme des simulations et résultats associés

NTRODUCTION Afin de déterminer le nombre de grains par motif litographié, en fonction de la taille latérale du motif et du rayon de déplétion des germes, nous avons écrit des programmes de tirage aléatoire, en langage MATLAB. Dans la suite, nous commentons ces programmes et nous les illustrons par quelques résultats. Dans un second temps, nous élaborons des programmes tenant compte à la fois du taux de nucléation, et de la vitesse de croissance des germes : nous montrons alors que la conjonction entre croissance et rayon de déplétion induit un rayon de déplétion apparent.

C.1 Programme des simulations de tirages aléatoires

Les simulations du nombre de grain cristallin par motif lithographié ont été obtenues par tirages aléatoires des points de nucléation, en tenant compte du rayon de déplétion de chaque grain. Nous nous sommes placés dans le cas statique : on suppose que l'on peut considérer que les germes ne croissent pas lors de la phase de nucléation.

Nous commençons naturellement par réinitialiser les variables (**Prog. C 1**) :

```
clear all
clc
```

(Prog. C 1)

Les variables et paramètres physiques des motifs et de la nucléation sont alors définis (**Prog. C 2**) :

```
L = 1000 ;                          Taille d'un motif (pixels)
L_sur_Rdep = 5 ;                    Rapport taille sur rayon de déplétion
Rdep = L/L_sur_Rdep ;               Calcul du rayon de déplétion

N_iterations = 1;                   Choix du nombre d'itérations
Compteur = zeros(N_iterations,1);   Préparation du compteur
```

(Prog. C 2)

En augmentant le nombre d'itérations des tirages, on obtient une meilleure précision sur la valeur du nombre de grains obtenus. Le nombre de grains pour chaque itération est stocké dans le tableau « Compteur ».

Le disque de déplétion est préparé dans une matrice carrée de taille $2 \times L + 1$ (**Prog. C 3**) :

(Prog. C 3)

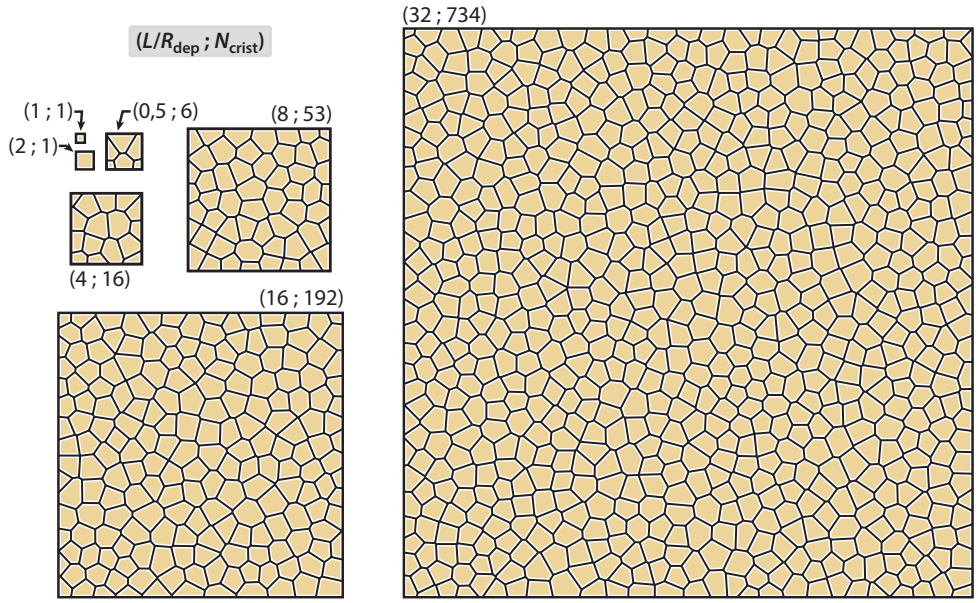
```
Disque = zeros(2*L+1,2*L+1);                    Préparation de la matrice
for i = 1:size(Disque,1)
   for j = 1:size(Disque,2)
      if (i-L-1)^2 + (j-L-1)^2 <= Rdep^2
         Disque(i,j) = 1;                      0 à l'extérieur du disque, 1 à l'intérieur
      end
   end
end
```

Les tirages aléatoires sont alors réalisés (**Prog C 4**) :

(Prog. C 4)

```
for n = 1:N_iterations                          Boucle des itérations
   clear Liste_nucl;                            Réinitialisation
   Motif=ones(L,L);
   i = 0;
   while max(max(Motif)) == 1                   Tant qu'il reste de l'espace libre (libre = 1)
      [r,c,v] = find(Motif == 1);               Liste des (x, y) autorisés
      Liste_Positions=cat(2,r,c);
      Tirage_Pos=randi(size(Liste_Positions,1),1);   Tirage aléatoire dans la liste des (x, y)
      Pos_alea=[Liste_Positions(Tirage_Pos,1),
         Liste_Positions(Tirage_Pos,2)];
      Motif=Motif-Disque(L+1-Pos_alea(1):2*L-Pos_alea(1),   On soustrait le disque centré sur (x, y)
         L+1-Pos_alea(2):2*L-Pos_alea(2));
      Compteur(n)=Compteur(n)+1;                Incrémentation du nombre de germes
      Liste_nucl(i+1,1:2) = Pos_alea;           Sauvegarde de la position du germe
      i=i+1;
   end
end
```

La soustraction des disques à la figure précédente implique que les zones de recouvrement entre zones de déplétion prennent des valeurs négatives (–1 pour deux disques qui se recouvrent, –2 pour trois, et



(Fig. C 1)

Figure C 1 Simulations de carrés de rapports L/R_{dep} allant de 0,5 à 32. Le nombre de grain par motif est indiqué pour chaque taille. L'échelle de chaque simulation est la même (R_{dep} constant).

ainsi de suite). Le programme fournit donc le nombre de germes en fonction du rapport L/R_{dep} et du nombre d'itérations du tirage aléatoire. Il suffit donc d'ajouter les quelques lignes suivantes (**Prog. C 5**) pour afficher l'aspect final des grains (tessellation de Voronoï), et le nombre moyen de germes :

```
31 voronoi(Liste_nucl(:,1),Liste_nucl(:,2))      Tessellation de Voronoï
32    axis image
33    axis([1 L 1 L])
34 Nb_grains=mean(Compteur)                      Affichage du nombre moyen de grains
```

(Prog. C 5)

La **Fig. C 1** montre des exemples de simulation pour des rapports L/R_{dep} de 0,5 à 32 (puissances de 2). Les résultats de ces tirages au hasard sont ceux présentés dans le **Chapitre 3.2** (p. 111).

C.2 Prise en compte de la cinétique de croissance des cristaux

C.2.1 Cas bidimensionnel à une ou deux nucléations

Dans le cas d'un faible nombre de grains (un ou deux), le problème est géométrique. Il peut se résumer par la **Fig. C 2**. On commence par déterminer les coordonnées des points G, H, I, et J. Puisqu'ils se

(Fig. C 2)

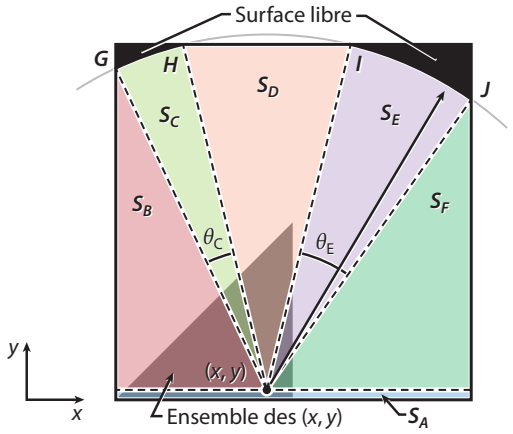


Figure C 2 Géométrie du système et définition des surfaces. Par symétrie, on peut limiter le calcul à la surface triangulaire grisée.

situent à l'intersection entre le carré et le cercle de centre (x, y), on peut écrire les équations **Éq. A 1** à **4** (en tenant compte des bords grâce à des fonctions min et max).

(Éq. C 1 à 4)

$$x_H = \max\left(x - \sqrt{R^2(t) - (L-y)^2}\,;0\right) \qquad x_I = \max\left(x + \sqrt{R^2(t) - (L-y)^2}\,;L\right)$$

$$y_G = \min\left(y + \sqrt{R^2(t) - x^2}\,;L\right) \qquad y_J = \min\left(y + \sqrt{R^2(t) - (L-x)^2}\,;L\right)$$

Grâce à la formule donnant la largeur d'une corde d'un cercle, on détermine aisément les angles θ_C et θ_E :

(Éq. C 5 et 6)

$$\theta_C = 2\arcsin\left(\frac{\sqrt{x_H^2 + (L-y_G)^2}}{2R(t)}\right) \qquad \theta_E = 2\arcsin\left(\frac{\sqrt{(L-x_I)^2 + (L-y_J)^2}}{2R(t)}\right)$$

Connaissant ces angles, et la position des intersections G, H, I, et J, il est à présent possible de déterminer l'aire de chacune des surfaces S_A à S_F :

(Éq. C 7 à 12)

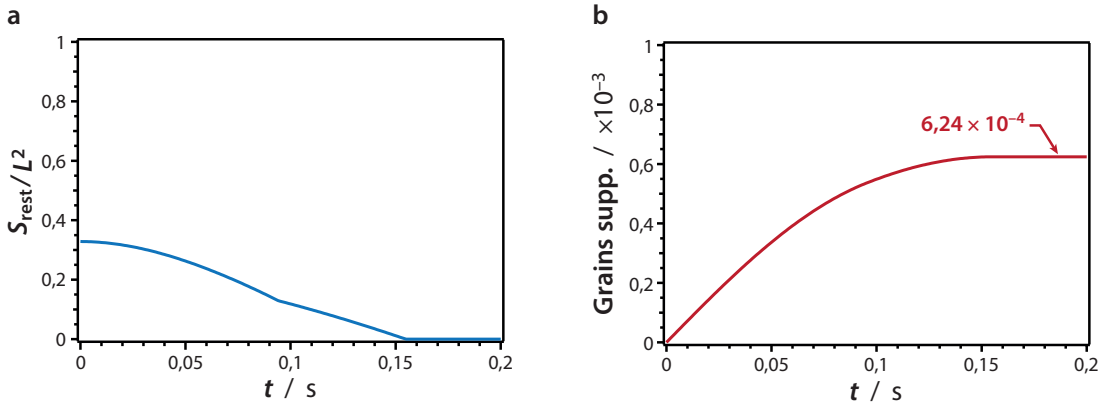
$$S_A = Ly \qquad S_B = \frac{x(y_G - y)}{2} \qquad S_C = \frac{R^2(t)(\theta_C - \sin\,\theta_C)}{2}$$

$$S_D = \frac{(x_I - x_H)(L-y)}{2} \qquad S_E = \frac{R^2(t)(\theta_E - \sin\,\theta_E)}{2} \qquad S_F = \frac{(L-x)(y_J - y)}{2}$$

À partir de là, il est possible de déterminer la surface libre restante $S_{\text{rest}}\,(t)$ (**Éq. C 13**) :

(Éq. C 13)

$$S_{\text{rest}} = L^2 - S_A(t) - S_B(t) - S_C(t) - S_D(t) - S_E(t) - S_F(t)$$



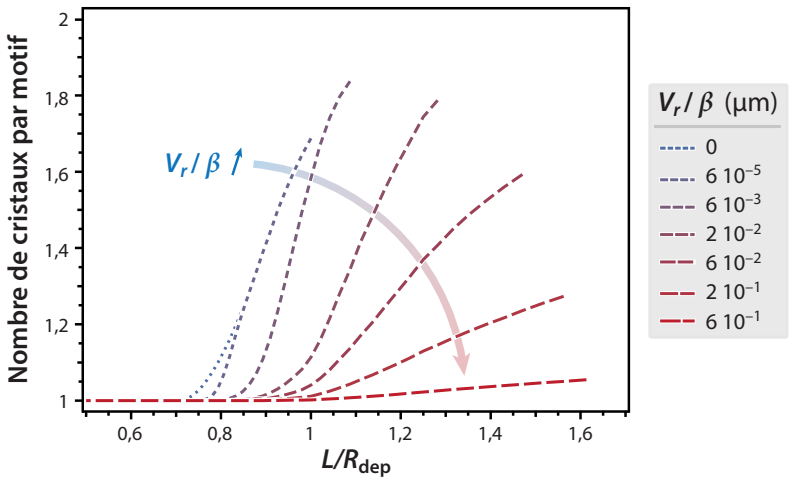
(Fig. A 3)

Figure A 3 (***a***) Courbe de la surface restante en fonction du temps. (***b***) Probabilité de nombre de grain supplémentaire en fonction du temps

Puisque nous avons d'autre part vue (**Chapitre 2.3**, p. 61) que le rayon $R\,(t) = v_r t$, on peut le remplacer dans l'expression de S_{rest}. Connaissant l'évolution temporelle de S_{rest}, nous calculons la probabilité de nucléation d'un second grain, grâce à l'**Éq. C 14** :

$$N_{supp} = \int \beta S_{rest}(t)\mathrm{d}t \qquad \text{(Éq. C 14)}$$

Pour un motif carré de 1 µm^2, un rayon de déplétion initial de 1 µm, une vitesse radiale de croissance de 2,2 10^{-2} µm s^{-1}, et un taux de nucléation de 1,2 10^{-2} µm^{-2} s^{-1} (proche des conditions de nucléation à 300 °C), on obtient les courbes S_{rest} et $N\,(t)$ de la **Fig. C 3** si le point initial de nucléation est exactement comme représenté dans la **Fig. C 2**.



(Fig. C 4)

Figure C 4 Nombre de cristaux par motifs en fonction du rapport L/R_{dep}, et du rapport de la vitesse radiale de croissance v_r, sur le taux de nucléation β.

Les changements de pente observés dans la courbe de $S_{\text{rest}}(t)$ (**Fig. C 3 (*a*)**) sont dus aux disparitions successives des deux portions libres visibles sur la **Fig. C 2**.

Si à présent on considère de nombreuses conditions adimentionnées L/R_{dep}, et plusieurs rapports v_r/β, on obtient le faisceau de courbes de la **Fig. C 4**, en calculant le nombre de grains pouvant nucléer pour chaque point de nucléation du triangle (x, y) de la **Fig. C 2** :

- quand v_r/β est faible (nul par exemple), on retrouve la courbe de la **Fig. 3.2 7** (p. 118) du nombre de grains par motif dans le cas statique ;
- plus v_r/β augmente, plus la courbe s'écrase vers une seule nucléation par motif.

On remarque donc que le rapport v_r/β fait apparaître le rayon de déplétion apparent, qui est issu de la conjugaison entre le rayon de déplétion réel, la vitesse de croissance radiale, et le taux de nucléation. En revanche, ce modèle géométrique ne nous permet pas de déterminer la totalité des L/R_{dep} possibles : le calcul de la surface restante, avec un rayon de déplétion croissant au cours du temps, est extrêment complexe si plusieurs grains sont à considérer.

Nous réalisons donc une série de simulations en considérant un modèle 1D et des « grains » faits de segments.

C.2.2 Cas général unidimensionnel

Si l'on considère le cas unidimensionnel, où les grains et leurs zones de déplétion sont représentés par des segments, il est plus aisé de calculer la longueur restante. Pour simplifier le problème, nous associons tirages aléatoires tant qu'il reste une longueur très importante, et théorie de la nucléation quand moins d'un grain peut nucléer dans la longueur restante. Dans notre modèle, on considère que les nucléations sont instantanées, tant qu'un grain au moins peut nucléer dans la longueur laissée libre : il nous faut donc déterminer cette longueur limite de sélection entre tirages aléatoires et taux de nucléation.

Si l'on considère une longueur initiale L_0 libre de nucléation, la longueur restante (si l'on ne considère qu'un segment libre) rétrécit en raison de la croissance des grains adjacents, à une vitesse linéaire $2\,v_l$ (**Éq. C 15**) :

(Éq. C 15)
$$L_{\text{rest}} = L_0 - 2v_l t$$

Et ainsi, il ne reste plus de de longueur disponible après un temps $L_0 / 2v_l$. En tenant compte de cela, on peut donc calculer le nombre de grains pouvant se former dans ce segment, dans le cadre de la théorie

classique de la nucléation, en considérant un taux de nucléation par unité de longueur et detemps (**Éq. C 16**) :

$$\mathrm{d}N = \beta L_{\mathrm{rest}}\mathrm{d}t = \beta(L_0 - 2v_l t)\mathrm{d}t \qquad \text{(Éq. C 16)}$$

En intégrant l'**Éq. C 15**, on peut exprimer $N\,(t)$ (**Éq. C 16**) :

$$N_{\max} = \int_0^{L_0/2v_l} \beta(L_0 - 2v_l t)\mathrm{d}t = \beta[L_0 t - v_l t^2]_0^{L_0/2v_l} = \frac{\beta L_0^2}{4v_l} \qquad \text{(Éq. C 17)}$$

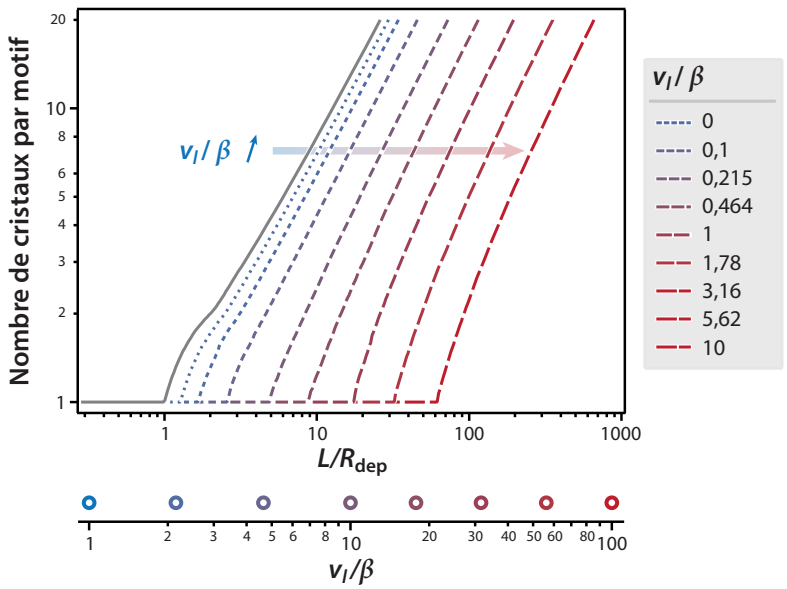
Si l'on cherche la taille limite L_0 qui donne un seul grain (N = 1), on trouve très simplement que (**Éq. C 17**) :

$$L_0 = 2\sqrt{\frac{v_l}{\beta}} \qquad \text{(Éq. C 18)}$$

Les tirages aléatoires ont été associés à la théorie de la nucléation, lorsque les segments laissés libres mesurent moins de L_0 de long. La **Fig. C 5** résume les résultats obtenus.

Dans le cas unidimensionnel, la prise en compte de la vitesse de croissance des grains induit deux phénomènes :

- un décalage des courbes vers les grandes L/R_{dep} : une vitesse rapide de croissance permet de compenser un rayon de déplétion réel plus faible, en exhibant ce que l'on peut appeler un rayon de déplétion apparent ;



(Fig. C 5)

Figure C 5 Variation du nombre de cristaux par motif (cas 1D) en fonction du rapport L/R_{dep}, et du rapport v_l/β.

– la bosse qui était auparavant visible à la transition n'est plus observée quand le rapport v_l/β est important.

C.3 Conclusion

Cette annexe complète les résultats obtenus dans le **Chapitre 3.2** (p. 111) sur l'obtention de monocristaux en grâce à un rayon de déplétion permettant d'interdire toute nouvelle nucléation sur un même motif carré. Au rayon de déplétion *réel*, autrement dit la distance caractéristique en-dessous de laquelle un grain ne peut favorablement pas nucléer, s'ajoute un facteur cinétique. Si la surface restante après une première nucléation disparait trop rapidement pour laisser un temps suffisant à la nucléation, il n'y a pas de nouvelle nucléation, et on peut considérer un rayon de déplétion *apparent* plus grand.

Références bibliographiques

(1) *http://www.avancis.de*

(2) M. Bruel. US 5374564, 1994.

(3) S. M. Sze et K. K. Ng. *Physics of semiconductor devices*, Wiley, **2006**.

(4) C. Soci, A. Zhang, X.-Y. Bao, H. Kim, Y. Lo, et D. Wang. *J. Nanosci. Nanotechnol*. **2010**, 10, 1430.

(5) L. Samuelson. *Mater. Today* **2003**, 6, 22.

(6) J. W. Matthews et A. E. Blakeslee. *J. Cryst. Growth* **1974**, 27, 118.

(7) E. A. Fitzgerald. *Mater. Sci. Rep*. **1991**, 7, 87.

(8) F. Glas. *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 121302.

(9) K. Hiruma, M. Yasawa, T. Katsuyama, K. Ogawa, K. Haraguchi, M. Koguchi, et H. Kakibayashi. *J. Appl. Phys.* **1995**, 77, 447.

(10) M. T. Björk, B. J. Ohlsson, T. Sass, A. I. Persson, C. Thelander, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. R. Wallenberg, et L. Samuelson. *Nano Lett*. **2002**, 2, 87.

(11) C. P. T. Svensson, W. Seifert, M. W. Larsson, L. R. Wallenberg, J. Stangl, G. Bauer, et L. Samuelson. Nanotechnology 2005, 16, 936.

(12) M. A. Verheijen, G. Immink, T. de Smet, M. T. Borgström, and E. P. A. M. Bakkers. *J. Am. Chem. Soc*. **2006**, 128, 1353.

(13) B. Tian, T. J. Kempa, et C. M. Lieber. *Chem. Soc. Rev*. **2009**,38, 16–24.

(14) P. Krogstrup, H. I. Jørgensen, M. Heiss, O. Demichel, J. V. Holm, M. Aagesen, J. Nygard, et A. Fontcuberta i Morral. *Nature Photon.* **2013**, 7, 306–310.

(15) K. A. Dick, S. Kodambaka, M. C. Reuter, K. Deppert, L. Samuelson,W. Seifert, L. R. Wallenberg, et F. M. Ross. *Nano Lett*. **2007**, 7, 1817–1822.

(16) P. Krogstrup, J. Yamasaki, C. B. Sørensen, E. Johnson, J. B. Wagner, R. Pennington, M. Aagesen, N. Tanaka, et J. Nygård. *Nano Lett*. **2009**, 9, 3689–3693.

(17) M. Hocevar, G. Immink, M. Verheijen, N. Akopian, V. Zwiller, L. Kouwenhoven, et E. P. A. M. Bakkers. *Nature Com*. **2012**, 3, 1266.

(18) K. A. Dick, J. Bolinsson, B. M. Borg, et J. Johansson. *Nano Lett*. **2012**, 12, 3200–3206.

(19) L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, D. Wang, et. C. M. Lieber. *Nature* **2002**, 420, 57–61

(20) Y. Li, J. Xiang, F. Qian, S. Gradečak, Y. Wu, H. Yan, D. A. Blom, et C. M. Lieber. *Nano Lett*. **2006**, 6, 1468–1473.

(21) X. Jiang, Q. Xiong,S. Nam, F. Qian, Y. Li, et C. M. Lieber. *Nano Lett*., **2007**, 7, 3214–3218.

(22) R. Yan, D. Gargas, et P. Yang. *Nature Photon*. **2009**, 3, 569–576.

(23) L. Hu et G. Chen. *Nano Lett*. **2007**, 7, 3249–3252.

(24) J. Zhu, Z. Yu, G. F. Burkhard, C.-M. Hsu, S. T. Connor, Y. Xu, Q. Wang, M. McGehee, S. Fan, et Y. Cui. *Nano Lett*. **2009**, 9, 279–282.

(25) S. L. Diedenhofen, O. T. A. Janssen, G. Grzela, E. P. A. M. Bakkers, et J. Gómez Rivas. *ACS Nano* **2011**, 5, 2316–2323.

(26) R. S. Wagner et W. C. Ellis. *Appl. Phys. Lett*. **1964**, 4, 89.

(27) Y. Wu et P. Yang. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3165–3166.

(28) B. A. Wacaser, K. A. Dick, J. Johansson, M. T. Borgström, K. Deppert, et L.Samuelson. *Adv. Mater*. **2009**, 21, 153–165.

(29) J.-C. Harmand, G. Patriarche, N. Péré-Laperne, M-N. Mérat-Combes, L. Travers, et F. Glas. *Appl. Phys. Lett*. **2005**, 87, 203101.

(30) P. Krogstrup, H. I. Jørgensen, E. Johnson, M. H. Madsen, C. B. Sørensen, A. Fontcuberta i Morral, M. Aagesen, J. Nygård, et F. Glas. *J. Phys. D: Appl. Phys*. **2013**, 46, 313001.

(31) V. Schmidt, J. V. Wittemann, S. Senz, et U. Gosele. *Adv. Mater*. **2009**, 21, 2681.

(32) A. Fontcuberta i Morral, C. Colombo, G. Abstreiter, J. Arbiol, et J. R. Morante. *Appl. Phys. Lett*. **2008**, 92, 063112.

(33) V. G. Dubrovskii, N. V. Sibirev, G. E. Cirlin, M. Tchernycheva, J.-C. Harmand, et V. M. Ustinov. *Phys. Rev. E* **2008**, 77, 031606.

(34) W. M. Bullis. *Solid State Electron*. **1966**, 9, 143.

(35) E. P. A. M. Bakkers, J. A. van Dam, S. de Franceschi, L. P. Kouwenhoven, M. Kaiser, M. Verheijen, H. Wondergem, et P. van der Sluis. *Nature Mater*. **2004**, 3, 769–773.

(36) E. P. A. M. Bakkers, M. T. Borgstrom, et M. A. Verheijen. *MRS Bull.* **2007**, 32, 117–122.

(37) S. Plissard, G. Larrieu, X. Wallart, et P. Caroff. *Nanotech*nology **2007**, 22, 275602.

(38) K. Tomioka, J. Motohisa, S. Hara, et T. Fukui. *Nano Lett*. **2008**, 8, 3475–3480.

(39) M. Mattila, T. Hakkarainen, H. Jiang, E. I. Kauppinen, et H. Lipsanen. *Nanotechnology* **2007**, 18, 155301.

(40) J. Johansson, L. S. Karlsson, C. P. T. Svensson, T. Mårtensson, B. A. Wacaser, K. Deppert, L. Samuelson, et W. Seifert. *Nature Mater*. **2006**, 5, 574–580.

(41) L. Vayssières. *Adv. Mater*. **2003**, 15, 464–466.

(42) V. Dhaka, T. Haggren, H. Jussila, H. Jiang, E. Kauppinen, et T. Huhtio. *Nano Lett*. **2012**, 12, 1912–1918.

(43) M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, et P. Yang. *Nature Mater*. **2005**, 4, 455–459.

(44) E. C. Garnett et P. Yang. *J. Am. Chem. Soc*. **2008**, 130, 9224–9225.

(45) J. A. Czaban, D. A. Thompson, et R. R. LaPierre. *Nano Lett*. **2009**, 9, 148–154.

(46) Y. Dong, B. Tian, T. J. Kempa, and C. M. Lieber. *Nano Lett*. **2009**, 9, 2183–2187.

(47) J. Wallentin, N. Anttu, D. Asoli, M. Huffman, I. Åberg, M. H. Magnusson, G. Siefer, P. Fuss-Kailuweit, F. Dimroth, B. Witzigmann, H. Q. Xu, L. Samuelson, K. Deppert, et M. T. Borgström. *Science* **2013**, 339, 1057–1060.

(48) M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, et E. D. Dunlop. *Prog. Photovoltaics* **2013**, 21, 1.

(49) J. Wang, M. S. Gudiksen, X. Duan, Y. Cui, et C. M. Lieber. *Science* **2001**, 293, 1455–1457.

(50) Y. Gu, E.-S. Kwak, J. L. Lensch, J. E. Allen, T. W. Odom, and L. J. Lauhon. *Appl. Phys. Lett*. **2005**, 87, 043111.

(51) H. Pettersson, J. Trägårdh, A. I. Persson, L. Landin, D. Hessman, and L. Samuelson, *Nano Lett*. **2006**, 6, 229–232.

(52) C. J. Barrelet, A. B. Greytak, et C. M. Lieber. *Nano Lett*. **2004**, 4, 1981–1985.

(53) F. Qian, S. Gradecak, Y. Li, C.-Y. Wen, et C. M. Lieber. Nano Lett. 2005, 5, 2287–2291.

(54) E. D. Minot, F. Kelkensberg, M. van Kouwen, J. A. van Dam, L. P. Kouwenhoven, V. Zwiller, M. T. Borgström, O. Wunnicke, M. A. Verheijen, et E. P. A. M.Bakkers. *Nano Lett*. **2007**, 7, 367–371.

(55) M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, et P. Yang. *Science* 2001, 292, 1897–1899.

(56) X. F. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, et C. M. Lieber. *Nature* **2003**, 421, 241–245.

(57) R. Agarwal, C. J. Barrelet, et C. M. Lieber. Nano Lett., vol. 5, no. 5, pp. 917–920, 2005.

(58) A. H. Chin, S. Vaddiraju, A. V. Maslov, C. Z. Ning, M. K. Sunkara, et M. Meyyappan. *Appl. Phys. Lett*. **2006**, 88, 163115.

(59) F. Qian, Y. Li, S. Gradecak, H.-G. Park, Y. Dong, Y. Ding, Z. L. Wang, et C. M. Lieber. *Nature Mater*. **2008**, 7, 701–706.

(60) B. Hua, J. Motohisa, Y. Kobayashi, S. Hara, et T. Fukui. Nano Lett. 2009, 9, 112–116.

(61) F. Limbach, C. Hauswald, J. Lähnemann, M. Wölz, O. Brandt, A. Trampert, M. Hanke, U. Jahn, R. Calarco, L. Geelhaar, et H. Riechert. *Nanotechnology* **2012**, 23, 465301.

(62) P. Avouris. *Nano Lett*. **2010**, 10, 4285.

(63) A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, et C. N. Lau. *Nano Lett*. **2008**, 8 902.

(64) J. H. Seol, I. Jo, A. L. Moore, L. Lindsay, Z. H. Aitken, M. T. Pettes, X. Li, Z. Yao, R. Huang, D. Broido, N. Mino, R. S. Ruoff, et L. Shi. *Science* **2010**, 328, 213.

(65) R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, et A. K. Geim. *Science* **2008**, 320, 1308.

(66) C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, et J. Jone. *Science* **2008**, 321, 385.

(67) K. Yong-Jin, H. Y. Aram, K. Miyoung, Y. Gyu-Chul, et L. Chunli. *Nanotechnology* **2011**, 22, 245603.

(68) B. Kumar, K. Y. Lee, H.-K. Park, S. J. Chae, Y. H. Lee, et S.-W. Kim. *ACS Nano* **2011**, 5, 4197.

(69) J. P. Alper, A. Gutes, C. Carraro, et R. Maboudian. *Nanoscale* **2013**, 5, 4114.

(70) D. H. Lee, J. Yi, J. M. Lee, S. J. Lee, Y.-J. Doh, H. Y. Jeong, Z. Lee, U. Paik, J. A. Rogers, et W. I. Park. *ACS Nano* **2012**, 7, 301.

(71) Y. J. Hong, W. H. Lee, Y. Wu, R. S. Ruoff, et T. Fukui. *Nano Lett*. **2012**, 12, 1431–1436.

(72) Y. J. Hong et T. Fukui. *ACS Nano* **2012**, 5, 7576–7584.

(73) P. K. Mohseni, A. Behnam, J. D. Wood, C. D. English, J. W. Lyding, E. Pop, and X. Li. *Nano Lett*. **2013**, 13, 1153–1161.

(74) A. Mazid Munshi, D. L. Dheeraj, V. T. Fauske, D.-C. Kim, A . T. J. van Helvoort, B.-O. Fimland, et H. Weman. *Nano Lett*. **2012**, 12, 4570.

(75) A. Mazid Munshi et H. Weman. *Phys. Status Solidi RRL* **2013**, 7, 713–726.

(76) M. I. B. Utama, Z. Peng, R. Chen, B. Peng, X. Xu, Y. Dong, L. M. Wong, S. Wang, H. Sun, et Q. Xiong, Q. *Nano Lett*. **2010**, 11, 3051–3057.

(77) R. Chen, M. I. B. Utama, Z. P. Peng, B. Peng, Q. H. Xiong, et H. D. Sun. *Adv. Mater*. **2011**, 23, 1404–1408.

(78) M. I. B. Utama, J. Zhang, R. Chen, X. Xu, D. Li, H. Sun, et Q. Xiong. *Nanoscale* **2012**, 4, 1422–1435.

(79) Q. Zhang, J. Zhang, M. I. B. Utama, B. Peng, M. d. I. Mata, J. Arbiol, et Q. Xiong. *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 085418.

(80) M. I. B. Utama, F. J. Belarre, C. Magen, B. Peng, J. Arbiol, Q. Xiong. *Nano Lett*. **2012**, 12, 2146–2152.

(81) K. Ikejiri, F. Ishizaka, K. Tomioka, et T. Fukui. *Nanotechnology* **2013**, 24, 115304.

(82) J. H. Choi, A. Zoulkarneev, S. I.Kim, C. W. Baik, M. H. Yang, S. S. Park, H. Suh, U. J. Kim, H. B. Son, J. S. Lee, M. Kim, J. M. Kim, et K. Kim. *Nature Photon*. **2011**, 5, 763–769.

(83) H. O. Pierson. *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) — Principles, Technology and Applications (2nd Ed.)*. William Andrew Publishing/Noyes, **1999**.

(84) W. A. P. Claassen, et J. Bloem. *J. Electrochem. Soc*. **1980**, 127, 194–202.

(85) G. Beaucarne. *Thèse de doctorat*, KU Leuven, Belgique, **2000**.

(86) T.I. Kamins, M. M. Mandurah, et K. C. Saraswat. *J. Electrochem. Soc*. **1978**, 12, 927–932.

(87) G. Harbeke, L. Krausbauer, E. F.Steigmeier, A. E. Widmer, H. F.Kappert, et G.Neugebauer. *J. Electrochem. Soc*. **1984**, 131, 675–682.

(88) C. Wild, N. Herres, et P. Koidl. *J. Appl. Phys*. **1990**, 68, 973.

(89) J. W. Mayer, L. Eriksson, et J. A. Davies. *Can. J. Phys*. **1968**, 45, 663.

(90) Y. Masaki, P. G. LeComber, et A. G. Fitzgerald. *J. Appl. Phys*. **1993**, 74, 129–134.

(91) T. Matsuyama, K. Wakisaka, M. Kameda, M. Tanaka, T. Matsuoka, S. Tsuda, S. Nakano, Y. Kishi, et Y. Kuwano. *Jpn. J. Appl. Phys*. **1990**, 29, 2327–2331.

(92) G. Farhi, M. Aoucher, et T. Mohammed-Brahim. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*. **2002**, 72, 551–558.

(93) A. G. Aberle. *J. Cryst. Growth* **2006**, 287, 386–390.

(94) D. Song, D. Inns, A. Straub, M. L. Terry, P. Campbell, A. G. Aberle. *Thin Solid Films* **2006**, 513, 356–363.

(95) I. Gordon, D. Van Gestel, K. Van Nieuwenhuysen, L. Carnel, G. Beaucarne, et J. Poortmans. J. *Thin Solid Films* **2005**, 487, 113-117.

(96) S. Reber, T. Kieliba, et S. Bau. *Crystalline Silicon thin film solar cells on foreign substrates by high temperature deposition and recrystallization*, John Wiley & Sons, **2006**.

(97) J. S. Im, H. J. Kim, et M. O. Thomspon. *Appl. Phys. Lett*. **1993**, 64, 1969–1971.

(98) M. Weizman, C. Klimm, H. Nickel, et B. Rech. *Appl. Phys. Lett*. **2012**, 100, 161906.

(99) S. R. Herd, P. Chaudhari, et M. H. Brodsky. *J. Non-Cryst. Solids* **1972**, 7, 309–327.

(100) W. Knaepen, C. Detavernier, R. L. Van Meirhaeghe, J. Jordan-Sweet, et C. Lavoie. *Thin Solid Films* **2008**, 516, 4946–4952.

(101) L. Hultman, A. Robertsson, H. T. G. Hentzell, I. Engström, et P. A. Psaras. *J. Appl. Phys*. **1987**, 62, 3647.

(102) J.-S. Maa et S.-J. Lin. *Thin Solid Films* **1979**, 64, 63.

(103) B. Bian, J. Yie, B. Li, et Z. Wu. *J. Appl. Phys*. **1993**, 73, 7402.

(104) S. F. Gong, H. T. G. Hentzell, A. E. Robertsson, L. Hultman, S. E. Hörnström, et G. Radnoczi, *J. Appl. Phys*. **1987**, 62, 3726.

(105) S. W. Russell, L. Jian, et J. W. Mayer. *J. Appl. Phys*. **1991**, 70, 5153.

(106) S. W. Lee, Y. C. Jeon, et S. Joo. *Appl. Phys. Lett*. **1995**, 66, 1671-1673.

(107) S. Y. Yoon, K. Ki Hyung, K. Chae Ok, O. Jae Young, et J. Jin. *J. Appl. Phys*. **1997**, 82, 5865.

(108) T. B. Massalski. *Binary alloy phase diagrams, 2nd Ed*. ASM International, Materials Park, Ohio, **1990**.

(109) Z. Jin, G. A. Bhat, M. Yeung, H. S. Kwok, et M. Wong, M. *J. Appl. Phys*. **1998**, 84, 194–200.

(110) H. Kuraseko, N. Orita, H. Koaizawa, et M. Kondo. *Appl. Phys. Express* **2009**, 2, 015501.

(111) C. Spinella, S. Lombardo, et F. Priolo. *J. Appl. Phys*. **1998**, 84, 5383–5414.

(112) U. Köster. *Phys. Stat. Sol*. **1978**, 48, 313.

(113) H. Qingheng, E. S. Yang, et H. Izmirliyan. *Solid State Electron*. **1982**, 25, 1187.

(114) O. Nast. *Thèse de doctorat*, Philipps-Universität Marburg, **2000**.

(115) P. I. Widenborg et A. G. Aberle. *J. Cryst. Growth* **2002**, 242, 270–282.

(116) K. N. Tu. *Appl. Phys. Lett*. **1975**, 27, 221.

(117) A. Hiraki. *J. Electrochem. Soc*. **1980**, 127, 2662.

(118) J. C. Inkson. *Surf. Sci*. **1971**, 28, 69.

(119) A. Hiraki. *Surf. Sci*. **1986**, 168, 74.

(120) M. S. Ashtikar et G. L. Sharma. *J. Appl. Phys.* **1995**, 78, 913.

(121) W. F. Gale, et T. C. Totemeier. *Smithells Metals Reference Book, 8th Ed*. Elsevier, **2004**.

(122) Z. M. Wang, J. Y. Wang, L. P. H. Jeurgens, et E. J. Mittemeijer. *Phys. Rev. Lett*. **2008**, 77, 045424.

(123) G. A. López, E. J. Mittemeijer, et B. B. Straumal. *Acta Mater*. **2004**, 52, 4537.

(124) W. Lojkowski et H. J. Fecht. *Prog. Mater. Sci.* **2000**, 45, 339, 2000.

(125) T. J. Konno et R. Sinclair. *Philos. Mag. B* **1992**, 66, 749.

(126) G . J. van Gurp. *J. Appl. Phys*. **1973**, 44, 2040.

(127) J. Y. Wang, D. He, Y. H. Zhao, et E. J. Mittemeijer. *Appl. Phys. Lett*. **2006**, 88, 061910.

(128) Z. M. Wang, L. Gu, L. P. H. Jeurgens, F. Phillipp, et E. J. Mittemeijer. *Nano Lett*. **2012**, 12, 6126–6132.

(129) B.I. Birajdar, T. Antesberger, B. Butz, M. Stutzmann, E. Spiecker. *Scripta Mater*. **2012**, 66, 550–553.

(130) C. Jaeger, M. Bator, S. Matich, M. Stutzmann. *J. Appl. Phys.* **2010**, 108, 113513.

(131) D. J. Eaglesham, A. E. White, L. C. Feldman, N. Moriya, et D. C. Jacobson, *Phys. Rev. Lett*. **1993**, 70, 1643.

(132) O. Nast et S. Wenham. *J. Appl. Phys*. **2000**, 88, 124.

(133) M. Stöger-Pollach, T. Walter, M. Muske, S. Gall, et P. Schattschneider. *Thin Solid Films* **2007**, 515, 3740–3744.

(134) J. Schneider, A. Sarikov, J. Klein, M. Muske, I. Sieber, T. Quinn, H. S. Reehal, S. Gall, et W. Fuhs. *J. Cryst. Growth* **2006**, 287, 423–427.

(135) A. Sarikov, J. Schneider, J. Berghold, M. Muske, I. Sieber, S. Gall, et W. Fuhs. *J. Appl. Phys*. **2010**, 107, 114318.

(136) M. Kurosawa, K. Toko, N. Kawabata, T. Sadoh, et M. Miyao. *Solid-State Electron*. **2011**, 60, 7–12.

(137) M. Kurosawa, N. Kawabata, T. Sadoh, et M. Miyao. *Appl. Phys. Lett*. **2009**, 95, 132103.

(138) L. P. H. Jeurgens, W. G. Sloof, F. D. Tichelaar, E. J. Mittemeijer. *Thin Solid Films* **2002**, 418, 89–101.

(139) D. Tsukada, Y. Matsumoto, R. Sasaki, M. Takeishi, T. Saito, N. Usami, et T. Suemasu. *J. Cryst. Growth* **2009**, 311, 3581–3586.

(140) R. Numata, K. Toko, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, et T. Suemasu. *Cryst. Growth & Design* **2013**, 13, 1767–1770.

(141) C. Zener. *J. Appl. Phys*. **1949**, 40, 950–953.

(142) J. Schneider. *Thèse de doctorat*, Technischen Universität Berlin, **2005**.

(143) J. Schneider, J. Klein, M. Muske, S. Gall, et W. Fuhs. *Appl. Phys. Lett*. **2005**, 87, 031905.

(144) P. I. Widenborg, A. Straub, et A. G. Aberle. *J. Cryst. Growth* **2005**, 276, 19–28.

(145) D. van Gestel, I. Gordon, et J. Poortmans. *Sol. Energ. Mater. Sol. C*. **2013**, 119, 261–270.

(146) A.G. Aberle et P.I. Widenborg. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Chichester, United Kingdom, **2011**, 452–486.

(147) S. Gall, C. Becker, E. Conrad, P. Dogan, F. Fenske, B. Gorka, K.Y. Lee, B. Rau, F. Ruske, et B. Rech. *Sol. Energ. Mater. Sol. C*. **2009**, 93, 1004–1008.

(148) O. Tuzun, Y Qiu, A. Slaoui, I. Gordon, C. Maurice, S. Venkatachalam, S. Chatterjee, G. Beaucarne, et J. Poortmans. *Sol. Energ. Mater. Sol. C*. **2010**, 94, 1869–1874.

(149) D. Inns. *Thèse de doctorat*. The University of New South Wales, Australia, **2007**.

(150) I. Y. Y. Bu. *Vacuum* **2011**, 86, 106–110.

(151) M. Borg, H. Schmid, K. E. Moselund, G. Signorello, L. Gignac, J. Bruley, C. Breslin, P. Das Kanungo, P. Werner, et H. Riel. *Nano Lett*. **2014**, 14, 1914–1920.

(152) T. Mårtensson, C. P. T. Svensson, B. A. Wacaser, M. W. Larsson, W. Seifert, K. Deppert, A. Gustafsson, L. R. Wallenberg, et L. Samuelson. *Nano Lett*. **2004**, 4, 1987–1990.

(153) R.B. Iverson et R. Reif. *J. Appl. Phys.* **1987**, 62, 1675–1681.

(154) R. Fischer, H. Morkoç, D. A. Neumann, H. Zabel, C. Choi, N. Otsuka, M. Longerbone, et L. P. Erickson. *J. Appl. Phys*. **1986**, 60, 1640–1647.

(155) B. Kunert, I. Németh, S. Reinhard, K. Volz, et W. Stolz. *Thin Solid Films* **2008**, 517, 140–143.

(156) T. Akiyama, K. Sano, K. Nakamura, et T. Ito. *Jpn. J. Appl. Phys*. **2006**, 45, L275.

(157) K. Toko, R. Numata, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, et T. Suemasu. *J. Appl. Phys*. **2014**, 115, 094301.

(158) M. Jung, A. Okada, T. Saito, T. Suemasu, et N. Usami. *Appl. Phys. Express* **2010**, 3, 095803.

(159) É. Pihan, A. Slaoui, C. Maurice. *J. Cryst. Growth* **2007**, 305, 88–98.

(160) A. Okada, K. Toko, K. O. Hara, N. Usami, et T. Suemasu. *J. Cryst. Growth* **2012**, 356, 65–69.

(161) J. Heller. *Thin Solid Films* **1973**, 17, 163–176.

(162) E. Kusano. *J. Appl. Phys.* **1993**, 12, 8565–8574.

(163) M. Zou, H. Wang, et W. Brown. *Mater. Lett*. **2006**, 60, 1379–1382.

(164) A. H. Carim, K. K. Lew, J. M. Redwing. *Adv. Mater*. **2001**, 13, 1489–1491.

(165) V. Germain, J. Li, D. Ingert, Z. L. Wang, M. Pileni. P. J. *Phys. Chem. B* **2003**, 107, 8717–8720.

(166) E. R. Hemesath, D. K. Schreiber, C. F. Kisielowski, A. K. Petford-Long, L. J. Lauhon. *Small* **2012**, 8, 1717–1724.

(167) F. J. Lopez, U. Givan, J. G. Connell, L. J. Lauhon. *ACS Nano* **2011**, 5, 8958–8966.

(168) A. Fontcuberta i Morral, J. Arbiol, J. D. Prades, A. Cirera, J. R. Morante. Adv. Mater. 2007, 19, 1347–1351.

(169) X. H. Liu, D. W. Wang. Nano Res. 2009, 2, 575–582.

(170) C. Cayron, M. Den Hertog, L. Latu-Romain, C. Mouchet, C. Secouard, J. L. Rouvière, E. Rouvière, et J. P. Simonato. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 242–252.

(171) Z. Wang, L. Gu, L. P. H. Jeurgens, F. Phillipp, E. J. Mittemeijer. *Nano Lett*. **2012**, 12, 6126–6132.

(172) J. Christian. *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*, Pergamon, Oxford, UK, **1975**.

(173) S. Hu, et P. C. McIntyre. *J. Appl. Phys.* **2012**, 111, 044908.

(174) A. M. Al-Dhafiri, H. A. El-Jammal, A. Al-Shariah, H. A. Naseem, et W. D. Brown. *Thin Solid Films* **2002**, 422, 14–19.

(175) R. Kishore, A. Shaik, H. A. Naseem,et W. D. Brown. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2003**, 21, 1037–1047.

(176) W. Chen, K. P. Chen, M. D. Thoreson, A. V. Kildishev, et V. M. Shalaev. *Appl. Phys. Lett*. **2010**, 97, 211107.

(177) C.-C. Peng, C.-K. Chung, et J.-F. Lin. *Thin Solid Films* **2010**, 518, 6966–6971.

(178) C.-C. Peng, C.-K. Chung, et J.-F. Lin. *Acta Mater*. **2011**, 59, 6093–6102.

(179) B. Y. Tsaur, G. W. Turner, J. C. C. Fan. *Appl. Phys. Lett*. **1981**, 39, 749–751.

(180) S. R. Wenham, L. M. Koschier, O. Nast, C. B. Honsberg. *IEEE T. Electron. Dev.* **1999**, 46, 2005.

(181) Y. Civale, G. Vastola, L. K. Nanver, R. Mary-Joy, J.-R. Kim. *J. Electron. Mater*. **2009**, 38, 2052–2062.

(182) E. Uccelli, J. Arbiol, C. Magen §, P. Krogstrup , E. Russo-Averchi, M. Heiss, G. Mugny, F. Morier-Genoud , J. Nygård , J. R. Morante, et A. Fontcuberta i Morral. *Nano Lett*. **2011**, 11, 3827–3832.

(183) E. Russo-Averchi, M. Heiss, L. Michelet, P. Krogstrup, J. Nygard, C. Magen, J. R. Morante, E. Uccelli, J. Arbiol, et A. Fontcuberta i Morral. *Nanoscale* **2012**, 4, 1486–1490.

(184) A. G. Aberle, N.-P. Harder, et S. Oelting. J. Cryst. Growth 2001, 226, 209–214.

(185) A. Straub,D. Inns, M. L. Terry, Y. Huang, P. I. Widenborg, et A. G. Aberle. J. Cryst. Growth 2005, 280, 385-400.

(186) S. Gall, J. Schneider, J. Klein, K. Hübener, M. Muske, B. Rau, E. Conrad, I. Sieber, K. Petter, K. Lips, M. Stöger-Pollach, P. Schattschneider, et W. Fuhs. *Thin Solid Films* **2006**, 511-512, 7–14.

(187) S.-Q. Wang, I. Raaijmakers, B. J. Burrow, S. Suthar, S. Redkar, et K.-B. Kim. *J. Appl. Phys*. **1990**, 10, 5176–5187.

(188) L. Gao, J. Gstöttner, R. Emling, M. Balden, Ch. Linsmeier, A. Wiltner, W. Hansch, et D. Schmitt-Landsiedel. *Microelectron. Eng*. **2004**, 76, 76–81.

(189) C. Y. Ting. *J. Vac. Sci. Tech*. **1982**, 21, 14–18.

(190) M. Gadenne, O. Schneegans, F. Houzé, P. Chrétien, C. Desmarest, J. Sztern, et P. Gadenne. *Physica B* **2000**, 279, 94–97.

(191) F. Houzé, P. Chrétien, O. Schneegans, R. Meyer, et L. Boyer. *Appl. Phys. Lett*. **2005**, 86, 123103.

(192) F. Delachat, F. Antoni, P. Prathap, A. Slaoui, C. Cayron, et C. Ducros. *EPJ Photovoltaics* **2013**, 4, 45102.

(193) C. P. Svensson, T. Mårtensson, J. Trägårdh, C. Larsson, M. Rask, D. Hessman, L. Samuelson, et J. Ohlsson. *Nanotechnology* **2008**, 19, 305201.

(194) A. R. Madaria, M. Yao, C.-Y. Chi, N. Huang, C. Lin, R. Li, M. L. Povinelli, P. D. Dapkus, et C. Zhou. *Nano Lett*. **2012**, 12, 2839–2845.

(195) M. Heiss, E. Russo-Averchi, A. Dalmau-Mallorquí, G. Tütüncüoglu, F. Matteini, D. Rüffer, S. Conesa-Boj, O. Demichel, E. Alarcon-Lladó, et A. Fontcuberta i Morra. *Nanotechnology* **2014**, 25, 014015.

(196) S. Plissard, K. A. Fick, G. Larrieu, S. Godey, A. Addad, W. Wallart, et P. Caroff. *Nanotechnology* **2010**, 21, 385602.

(197) A. Pierret, M. Hocevar, S. L. Diedenhofen, R. E. Algra, E. Vlieg, E. C. Timmering, M. A. Verschuuren, G. W. G. Immink, M. A. Verheijen, et E. P. A. M. Bakkers. *Nanotechnology* **2009**, 21, 065305.

(198) M. E. Messing, K. Hillerich, J. Bolinsson, K. Storm, J. Johansson, K. A. Dick, et K. Deppert. *Nano Res*. **2010**, 3, 506–509.

(199) B. Bauer, A. Rudolph, M. Soda, A. Fontcuberta i Morral, J. Zweck, D. Schuh, et E. Reiger. *Nanotechnology* **2010**, 21, 435601.

(200) L. H. Allen, J. W. Mayer, K. N. Tu, et L. C. Feldman. *Phys. Rev. B* **1990**, 41 , 8213.

(201) C. Kendrick, C. Bomberger, N. Dawley, J. Georgiev, H. Shen, et J. M. Redwing. *Cryst. Res. Tech*. **2013**, 48, 658–665.

(202) H. R. Kaufman. *Handbook of ion beam processing technology*, Noyes Publications, **1989**.

(203) I. Safi. *Surf. Coat. Tech*. **2000**, 127, 203–219.

(204) T. Larsson, H.O. Blom, C. Nender, et S. Berg. *J. Vac. Sci. Technol.* **1988**, A6, 1832–1836.

(205) S. Schiller, U. Heisig, K. Goedicke, K. Schade, G. Teschner, et J. Henneberger. *Thin Solid Films* **1979**, 64, 455–467.

(206) H. Czternastek, A. Brudnik, M. Jachimowski, et E. Kolawa. *J. Phys. D: Appl. Phys*. **1992**, 25, 865–870.

(207) J. Affinito, et R. R. Parsons. *J. Vac. Sci. Technol*. **1984**, A2, 1275–1284.

(208) D. B. Williams et C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy: a Textbook for Materials Science, 2nd Ed*. Springer, **2009**.

Liste des publications, brevets, et communications

Publications

- "*Growth of Vertical GaAs Nanowires on an Amorphous Substrate via a Fiber-Textured Si Platform*" Y. Cohin, O. Mauguin, L. Largeau, G. Patriarche, F. Glas, E. Søndergård, et J.-C. Harmand. *Nano Lett*. **2013**, 2743–2747.
- "*Crystallization of Si Templates of Controlled Shape, Size and Orientation: Toward Micro- and Nano-Substrates*" Y. Cohin, F. Glas, A. Cattoni, S. Bouchoule, O.Mauguin, L. Largeau, G. Patriarche, E.Søndergård, et J.-C. Harmand. **2014**, soumis.
- "*Role of Interfacial Oxide and Impact of a Crystalline Substrate in the Al-Induced Crystallization of an Ultra-Thin Amorphous Si Film*" Y. Cohin, O. Mauguin, G. Patriarche, L. Largeau, S. Grachev, F. Glas, E. Søndergård, et J.-C. Harmand. En préparation.

Brevets

- "*Substrat comprenant une couche de silicium et/ou de germanien et un ou plusieurs nanofils d'orientation perpendiculaire à la surface du substrat*" Y. Cohin, E. Søndergård, et J.-C. Harmand. Brevet en co-propriété Saint-Gobain Recherche et CNRS, déposé le 3 juillet 2012.
- "*Électrode avec couche de nucléation pour l'épitaxie*" Y. Cohin, E. Søndergård, et J.-C. Harmand. Brevet en co-propriété Saint-Gobain Recherche et CNRS, déposé le 28 juin 2013.

Présentations orales

- "*Growth of vertical GaAs NWs on amorphous substrates via a fiber-textured Si Platform*" Y. Cohin, O. Mauguin, L. Largeau, G. Patriarche, F. Glas, E. Søndergård, et J.-C. Harmand. *GDR Nanofils, 5th Plenary Workshop*. Montpellier (France), 2 au 5 avril **2013**.

- "*Oriented Crystallization of Si for Nanowire Epitaxy on Abitrary Substrates*" Y. Cohin, A. Cattoni, F. Glas, O. Mauguin, L. Largeau, G. Patriarche, S. Bouchoule, E. Søndergård, et J.-C. Harmand. *Journée de l'École Doctorale 397*. Paris (France), 25 et 26 mars **2014**. Prix de la meilleure présentation (parmi 5 lauréats).
- "*Crystallization of Si Templates of Controlled Shape, Size and Orientation: Toward Micro- and Nano-Substrates*" Y. Cohin, A. Cattoni, F. Glas, O. Mauguin, L. Largeau, G. Patriarche, S. Bouchoule, E. Søndergård, et J.-C. Harmand. *MRS Spring Meeting 2014, Symposium A: Film-Silicon Science and Technology*. San Francisco (USA), 21 au 25 avril **2014**.
- "*Growth of Vertical III–V Nanowires on an Amorphous Substrate via a Fiber-Textured Si Platform*" Y. Cohin, A. Cattoni, F. Glas, O. Mauguin, L. Largeau, G. Patriarche, V. Kumaresan, E. Søndergård, et J.-C. Harmand. *MRS Spring Meeting 2014, Symposium UU: Semiconductor Nanowires*. San Francisco (USA), 21 au 25 avril **2014**.
- "*Growth of High-Quality Materials on Glass: From Thin-Films to Nano-Substrates*" Y. Cohin, F. Glas, A. Cattoni, O. Mauguin, L. Largeau, G. Patriarche, V. Kumaresan, E. Søndergård, et J.-C. Harmand. *9ème Journée Gay-Lussac*, Saint-Gobain. Aubervilliers (France), septembre **2014**.

Posters

- *7ème Journée Gay-Lussac, Saint-Gobain*. Aubervilliers (France), juillet **2012**.
- *Session poster 2012 de Saint-Gobain Recherche*. Aubervilliers (France), décembre **2012**. Prix du Jury.
- *8ème Journée Gay-Lussac 2013*, Saint-Gobain. Aubervilliers (France), juillet **2013**.
- *7th Nanowire Growth Workshop*. EPFL, Lausanne (Suisse), 10 au 12 juin **2013**. Prix du meilleur poster.
- *Session poster 2013 de Saint-Gobain Recherche*. Aubervilliers (France), décembre **2012**. Membre du comité d'organisation.

Comment orienter la croissance de nanofils semiconducteurs sur un support amorphe : *de la couche mince texturée au nano-substrat pour l'épitaxie*

Yann COHIN

RÉSUMÉ Les semiconducteurs III–V sont des matériaux de choix pour la production d'électricité ou pour l'éclairage. En revanche, ce sont des matériaux difficiles à mettre en œuvre sous la forme de couches minces bidimensionnelles par hétéro-épitaxie en raison des forts écarts de paramètres de mailles et de coefficient d'expansion thermique avec les substrats. Il en résulte notamment de nombreuses dislocations très préjudiciables pour les propriétés de ces semiconducteurs. Une manière pour réduire cette quantité de défauts est d'utiliser le semiconducteur sous la forme de nanostructures, telles que les nanofils.

Nous démontrons dans cette thèse de doctorat qu'un film polycristallin de silicium, s'il est doté d'une texture de fibre [111], est un candidat de choix pour jouer le rôle de substrat couche mince pour la croissance épitaxiale de nanofils orientés, sur un support amorphe. Un tel film peut être obtenu à grande échelle par cristallisation du silicium amorphe induite par l'aluminium. L'utilisation d'une couche très mince (moins de 10 nm) permet alors de profiter avantageusement des propriétés optiques du substrat.

Pour de nombreuses applications, il peut être profitable de pouvoir localiser les nanofils selon un schéma prédéfini. Nous démontrons que cet objectif peut être réalisé grâce à l'emploi de plaquettes monocristallines de Si de quelques dizaines de nanomètres de diamètre. La cristallisation de ces véritables nano-substrats est tout d'abord étudiée en détails afin d'élaborer une recette robuste de fabrication. Dans un second temps, nous démontrons le concept de croissance de nanofils sur ces minces cristaux lithographiés.

Mots clés : Croissance cristalline ; Pulvérisation cathodique ; Épitaxie par jets moléculaires ; Cristallisation du silicium amorphe ; Nanofils ; Nano-substrat.

Oriented nanowire growth on an amorphous support: *from fiber-textured thin films to nano-substrates for epitaxy*

Yann COHIN

ABSTRACT III–V semiconductors are materials of interest for energy production and lighting. However, these materials are difficult to grow by heteroepitaxy because of their lattice and thermal expansion coefficient mismatches with substrates. The resulting dislocations are extremely detrimental to their electronic properties. Nanostructures like nanowires relax efficiently the strain, thanks to their lateral free surfaces. Thus, they improve the material quality compared to planar thin films.

In this PhD thesis, we demonstrate that a [111] fiber-textured polycristalline silicon layer film can be an efficient thin film substrate for oriented nanowire growth on an amorphous support. Such a film can be obtained by using the aluminum-induced crystallization of amorphous silicon. The optical and physical properties of the substrate are conserved by using a very thin Si layer (less than 10-nm thick).

For many applications, organizing the nanowires in an array can be favorable. We demonstrate that this goal can be achieved by using small single crystal Si platelets (up to 100 nm in diameter). In a first time, the crystallization of these "nano-substrates" is comprehensively studied in order to define precise fabrication recipes. In a second time, we prove the concept of nanowire growth on these thin lithographed crystals.

Keywords : Crystal growth; Cathodic sputtering; Molecular beam epitaxy; Amorphous silicon crystallization; Nanowire; Nano-substrate.