

Fabrication et caractérisations de nanofils à base de SiGe Cœur/coquille

A.Aissat¹, A. Benkouider², I. Berbezier²

¹ *Laboratory LATSI Faculty of Science University of Blida.1, 09000 Blida, Algeria*

² *IM2NP-CNRS (UMR 7334), Université de Aix-Marseille,
13397 Marseille Cedex 20, France*

Abstract

L'objectif de ce travail est de développer un procédé de fabrication "top-down" basé sur la nano gravure directe par faisceau d'ions focalisés (FIB). Ce procédé devra permettre de contrôler la taille des NFs, les déformations, et leur localisation précise. Ce procédé (descendant), basé sur la gravure de couches 2D de SiGe permettra de fabriquer des réseaux de longues NFs couchés. Les NFs réalisés par ces techniques seront peu denses et de diamètre important. Afin de réduire le diamètre de ces NFs et de créer une structure cœur-coquille, la technique de condensation sera utilisée. Le but est de tirer profit d'une part de la contrainte radiale entre le cœur (SiGe) et la coquille (Ge) et d'autre part du confinement quantique dans le but d'effectuer de l'ingénierie de structure de bande. La fonctionnalisation du substrat sera ajustée (à grande ou petite échelle) et adaptée à la nature du substrat. Le but à long terme est de démontrer les potentialités d'application des NFs contraints SiGe/Ge cœur-coquille dans des dispositifs originaux pour la nano- et l'optoélectronique, en particulier dans le cadre de capteurs de gaz et pour le photovoltaïque.

Keywords: Matériaux, nanofils; solar Cell, Quantum efficiency

1. INTRODUCTION

L'étude des NFs est en constante évolution dans le domaine des nanosciences en matière de nanostructuration et des procédés de fabrication, mais aussi au niveau de leurs applications très prometteuses [1-3]. On trouve parmi les nombreuses applications, une qui concerne la discipline des micros et nano capteurs de gaz. Il existe plusieurs types de matériaux pour détecter les gaz, notamment à base d'oxydes métalliques sous forme de couche mince ou de nanofils (SnO₂, ZnO, TiO₂, WO₃,...) [4-7] ou plus récemment des NFs semiconducteurs (Si ou Ge) [8, 9]. Lors de ce stage, nous nous sommes focalisés, sur les NFs à base de Germanium, plus précisément, grâce aux structures cœur – coquille, Silicium – Germanium. Le travail que je vais vous présenter est mené depuis la conception de nouveaux capteurs de gaz à base de NFs semiconducteurs, leur fabrication, leur caractérisation et l'application en tant que capteur de gaz. Nous commencerons par vous présenter l'Institut et les équipes qui nous ont accueillis avant de vous expliquer notre travail concernant la fabrication de ces NFs en salle blanche. Dans une seconde partie, nous détaillerons les caractérisations structurales et électriques de ces NFs. Nous discuterons des résultats obtenus et on terminera par une conclusion. Récemment, de grands efforts ont été déployés par de nombreux groupes de recherche à la synthèse des NFs de Ge

par ablation laser [11], liquide-liquide-solide (SFLS) synthèse supercritique [12], thermique évaporation [13], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [14] et la méthode de modèle [15]...etc. Les NFs à base de Ge obtenus par ces méthodes sont principalement composés de structure cubique. Durant ce travail, on s'est chargé avec l'aide de l'équipe NSE de la fabrication des échantillons (en différentes exemplaires à chaque fois pour chaque technique de caractérisation), grâce à un procédé de fabrication auquel nous avons contribué avec l'équipe NSE. Ce procédé est basé aussi bien sur l'approche ascendante (dite bottom up) que sur l'approche descendante (dite top down).

2. Procédé d'élaboration des échantillons

Il s'agissait tout d'abord d'élaborer une première nanostructure sur substrat de Si (100). Puis une deuxième sur un substrat SOI. Outre le changement de substrat, le procédé d'élaboration va être modifié au fur et à mesure pour remédier aux différents problèmes rencontrés comme on va le découvrir dans les prochaines parties.

2.1 Oxydation par four à recuit rapide (RTA)

Le but de cette étape est de former la coquille. Pour cela on effectue un recuit à 750°C pendant 30min, ce qui permet de former une couche de SiO₂ de quelques dizaines de nanomètres. Le four RTA sert aux traitements thermiques rapides principalement pour des cristallisations de matériaux amorphes, des diffusions de dopants ou des oxydations. Ce système permet d'atteindre 1400 °C avec des vitesses allant de 1 °C/s à 400 °C/s. Il est muni d'un thermocouple pour le contrôle des températures. Un procédé d'oxydation est choisi avec des paramètres de températures et de temps déterminés, variant suivant l'épaisseur d'oxyde que l'on veut obtenir.

2.2 Echantillons sur substrat Si (100)

Ces premiers échantillons ont été élaborés sur substrat vierges Si présentant l'orientation cristallographique standard (100). Avant de subir l'étape du nettoyage, les wafers de 2 pouces sont clivés avec une pointe diamant, 2x2 cm² de façon à obtenir 4 échantillons de 1cm par 1cm, par équipe. Ensuite, on applique le nettoyage chimique ainsi que le reste du procédé cité dans le paragraphe précédent, voir figure.1.

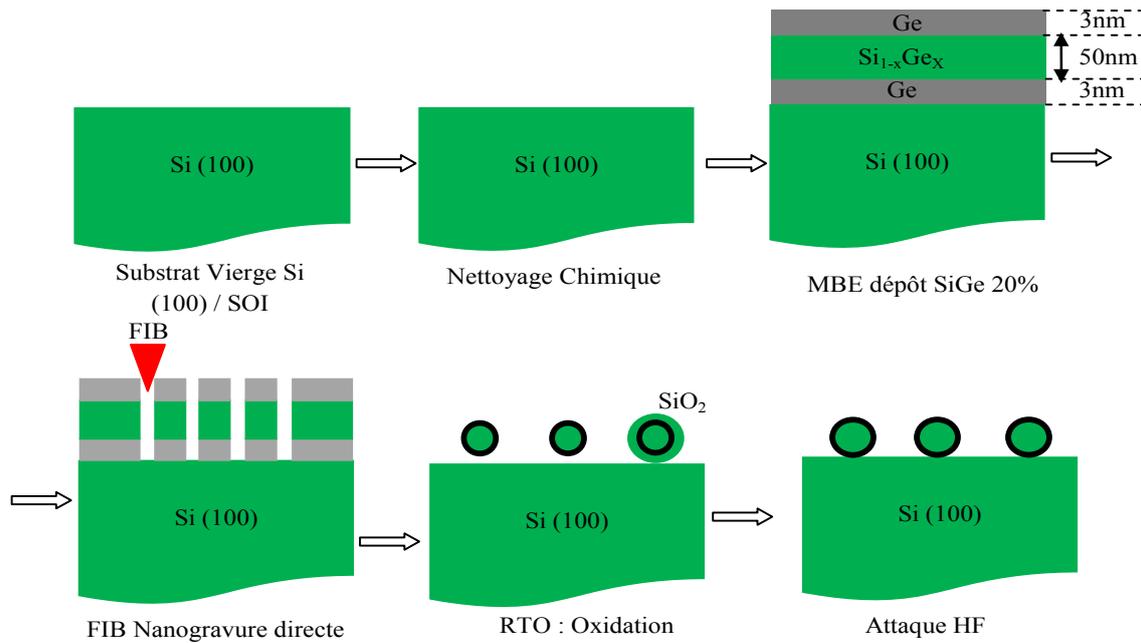


Figure. 1 – Etapes du procédé d'élaboration des échantillons

2.1 Oxydation par four à recuit rapide (RTA)

Le but de cette étape est de former la coquille. Pour cela on effectue un recuit à 750°C pendant 30min, ce qui permet de former une couche de SiO₂ de quelques dizaines de nanomètres. Le four RTA sert aux traitements thermiques rapides principalement pour des cristallisations de matériaux amorphes, des diffusions de dopants ou des oxydations. Ce système permet d'atteindre 1400 °C avec des vitesses allant de 1 °C/s à 400 °C/s. Il est muni d'un thermocouple pour le contrôle des températures. Un procédé d'oxydation est choisi avec des paramètres de températures et de temps déterminés, variant suivant l'épaisseur d'oxyde que l'on veut obtenir.

2.2 Echantillons sur substrat Si (100)

Ces premiers échantillons ont été élaborés sur substrat vierges Si présentant l'orientation cristallographique standard (100). Avant de subir l'étape du nettoyage, les wafers de 2 pouces sont clivés avec une pointe diamant, 2x2 cm² de façon à obtenir 4 échantillons de 1cm par 1cm, par équipe. Ensuite, on applique le nettoyage chimique ainsi que le reste du procédé cité dans le paragraphe précédent, voir figure.1.

2.3 Echantillons sur SOI

Ces échantillons ont été élaborés sur substrat SOI. Avant de subir l'étape du nettoyage, les wafers de 2 pouces sont clivés avec une pointe diamant, 2x2 cm² de façon à obtenir 4 échantillons de 1cm par 1cm, par équipe. On applique ensuite le procédé précédent (figure.1) avec l'enlèvement de l'étape attaque HF car, en effectuant les mesures électriques, on s'est rendu compte que l'échantillon présente une conductivité sur toute la surface, et donc les NFs ne sont pas isolés et sont en contact directe avec la surface.

3. Characterisations et propriétés physiques

L'étude des propriétés de transport électrique dans les NFs est importante pour la caractérisation des NFs et les applications électroniques de ce dispositif. Les phénomènes de transport résultent des effets quantiques unidimensionnels. Les facteurs importants qui déterminent les propriétés de transport des NFs comprennent le diamètre du fil (important pour la taille à la fois classique et effets quantiques), la composition du matériau, les conditions de surface, la qualité du cristal, l'orientation cristallographique le long de l'axe du fil pour des matériaux dont les paramètres de matériau anisotrope, comme la masse effective, le niveau de Fermi, la mobilité des porteurs.



Figure. 2 -Microscope binoculaire optique Lieca DFC280

Dans cette partie, on commencera par l'étude structurale des NFs avant de s'intéresser au transport électrique à température ambiante ou en fonction de la température en abordant en premier lieu l'étape délicate de la connexion des NFs. Grâce au microscope optique Lieca DFC280 (figure 2) et micro manipulateur manuel, on a effectué un dépôt d'époxy d'argent sur les zones de contact creusées. Les images sur les figures 3 (a,b) montrent les échantillons après avoir été connectés.

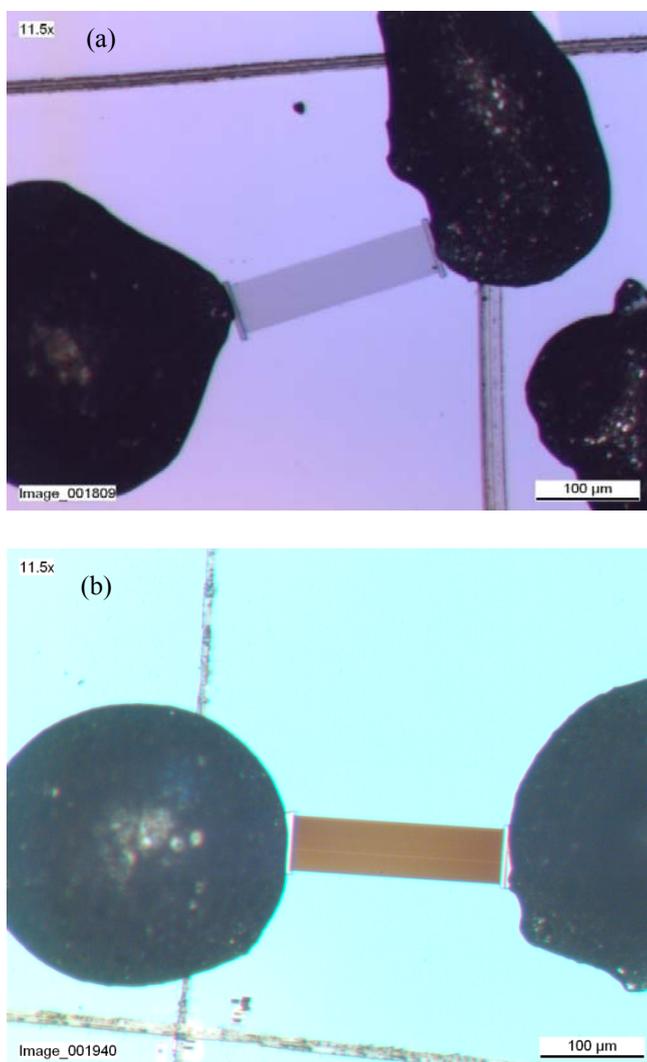


Figure. 3 (a, b) -Images des échantillon 1 et 2 par microscope Lieca DFC280

Après avoir effectué des mesures électriques sur l'échantillon 1, il s'est avéré que la conduction se mettait partout. Raison pour laquelle on a supprimé l'étape de l'attaque HF du procédé d'élaboration. En plus de la suppression de l'étape attaque HF, il a fallu aussi creuser les zones de contact après avoir oxyder pour former la coquille, car autrement, les NFs resteront isolé et n'auront aucun contact avec l'époxy d'argent. 11 NFs seulement sont connectés sur l'échantillon comme le montre la figure 4 (a,b,c et d) :

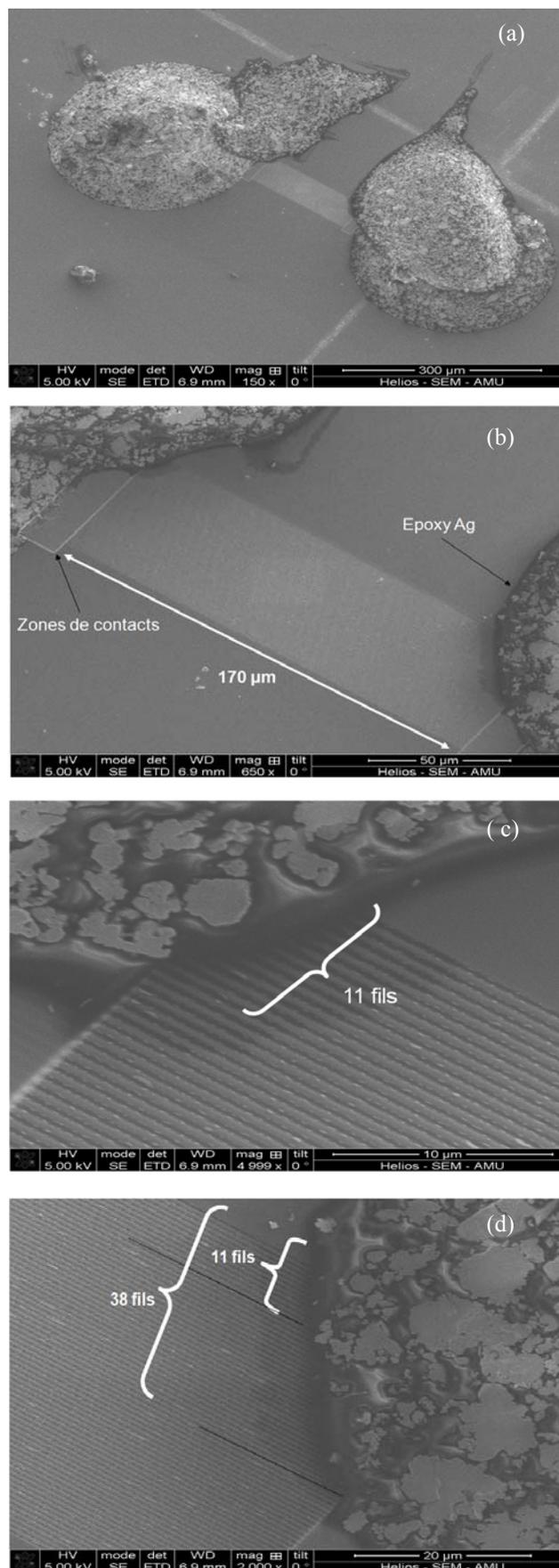


Figure. 4 (a,b,c,d)–Images HR SEM montrant les 11 NFs connectés

3.1 Caractérisation électrique I(V)

Les mécanismes de conduction et plus particulièrement de transport de charges sont connus dans le cas des solides ordonnés. Les propriétés électriques découlent de la répartition des électrons dans les bandes d'énergie. Dans les semi-conducteurs, la hauteur de la bande interdite E_g est comprise 1 et 3 eV. La conduction reste faible et augmente significativement avec la température. Les matériaux conducteurs possèdent une conductivité liée à la mobilité et au nombre de porteurs de charge.

$$\sigma = n q \mu \quad (1)$$

où n représente la densité de porteurs de charge, q la charge élémentaire et μ la mobilité des porteurs. Un des problèmes majeurs auxquels on était confronté est la présence de résistances de contacts ou de barrières de potentiels suivant la position des pointes sur les gouttes d'époxy d'argent. Nous avons pu obtenir des réponses linéaires permettant d'extraire la résistance des fils connectés par la loi d'Ohm. D'après la courbe, on observe que la variation du courant en fonction de la tension suit une droite dont la pente permet d'en déduire la résistance $R=V/I$. Suivant le côté où la mesure est effectuée, on observe une résistance variant entre $1.75 \cdot 10^7 \Omega$ et $2,33 \cdot 10^7 \Omega$ (figure 5). Soit une résistivité variant entre 50 et $70 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. Cette variation est due aux résistances de contact car les gouttes d'époxy d'argent ne sont pas identiques en termes d'épaisseur et de surface. Mais après un premier chauffage jusqu'à 100°C situé en dessous du substrat, les réponses I(V) obtenues ont été celle d'une la jonction de type Schottky c'est-à-dire avec une barrière de potentiel entre le métal et le semi-conducteur.

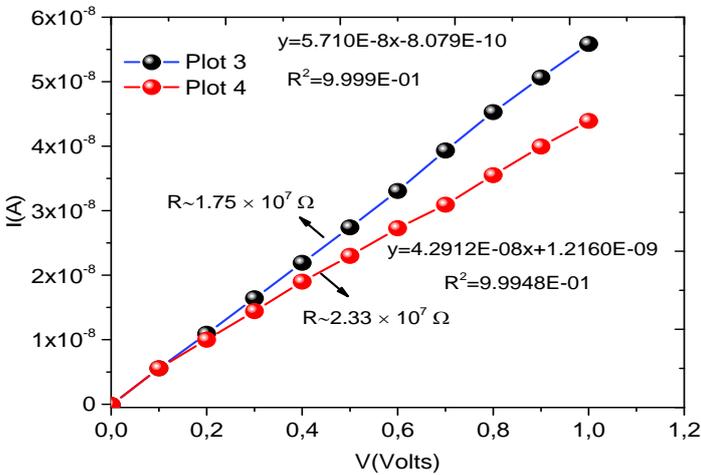


Figure. 5 – I(V) à 25°C sous obscurité, polarisation sur les deux sens

3.2 Caractérisation thermique R(T)

La figure 6 montre l'évolution de la résistance en fonction de la température. Les NFs sont prévus contenir de grandes promesses pour les applications thermoélectriques. Comme les miens sont connectés des deux extrémités par un métal, cela introduit, des deux côtés, des structures Métal / Semi-conducteur à prendre en compte. Dans un métal, les états électroniques sont délocalisés sur l'ensemble de la structure

cristalline. Le transport de charges y est limité par les vibrations du réseau qui augmentent avec la température, provoquant la diffusion des porteurs de charge. Dans un semi-conducteur, on observe le phénomène contraire. Les seuls porteurs de charge libres existants proviennent de l'excitation thermique d'électrons avec une énergie supérieure à celle de l'énergie du gap. Leur nombre croît exponentiellement à haute températures et la conductivité croit donc de manière exponentielle avec la croissance de la température.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{E_g}{2k_b T}\right) \quad (2)$$

où : $R = 1/\sigma$ et $R = \rho l/S$

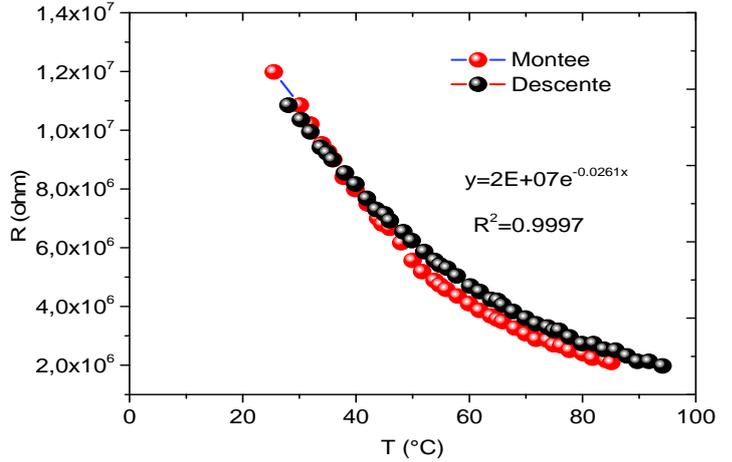


Figure. 6 – Variation de la résistance en fonction de la température R(T°)

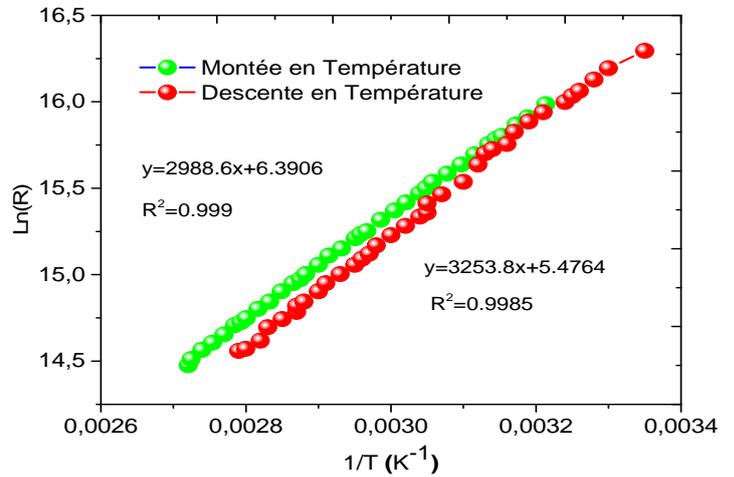


Figure. 7 – Tracé de Ln(R) en fonction de 1/T

On observe que la résistance diminue au cours du temps avec l'augmentation de la température. Autrement dit, la conductivité augmente exponentiellement avec la température. On observe que la loi d'Arrhenius s'applique. Ce mécanisme se produit uniquement dans la zone de température dans lequel l'énergie est insuffisante pour exciter les porteurs de charge à travers l'intervalle de Coulomb entre deux états (figure 7). Il s'agit de la loi classique du transport électronique, dite activation thermique par saut [20].

4. Impacte de la lumière

Une étude de la variation du courant à température ambiante en fonction de la lumière a également été réalisée. D'après ces courbes, nous n'observons pas de différence notable entre les mesures sous lumière blanche, UV ou naturelle (Lumière ambiante) (figure 8). Cependant on note une diminution du courant lorsque l'enceinte est ouverte par rapport aux mesures sous obscurité pendant lesquelles l'enceinte est fermée. Cette diminution peut être due à la présence d'humidité dans l'air qui en cette période de l'année est importante. Des études complémentaires sous humidité contrôlées n'ont pas pu être réalisées durant ce travail mais pourront l'être prochainement sur l'un le banc de mesure de l'équipe micro capteurs dédié aux mesures sous humidité contrôlée.

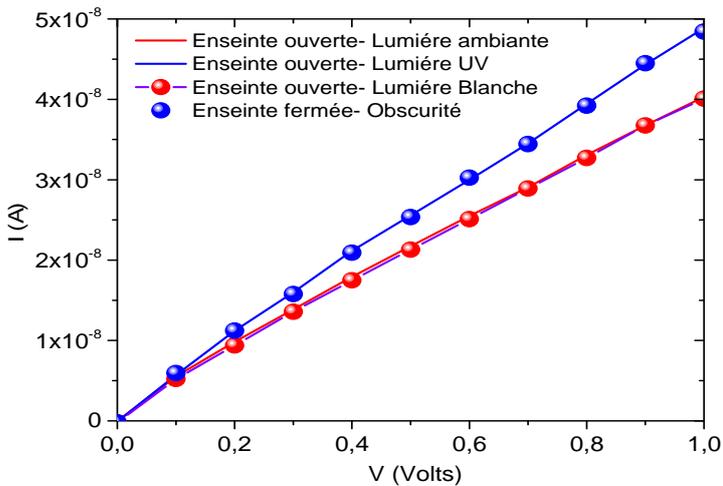


Figure. 8 I(V) à 25°C, comparaison sous obscurité / lumière

De plus, lors du positionnement des pointes pour les mesures nous nous sommes également aperçus qu'une lumière pouvait apparaître juste à l'endroit des NFs. Après avoir positionnée notre lumière blanche sous différentes incidences, nous avons pu obtenir différentes couleurs.

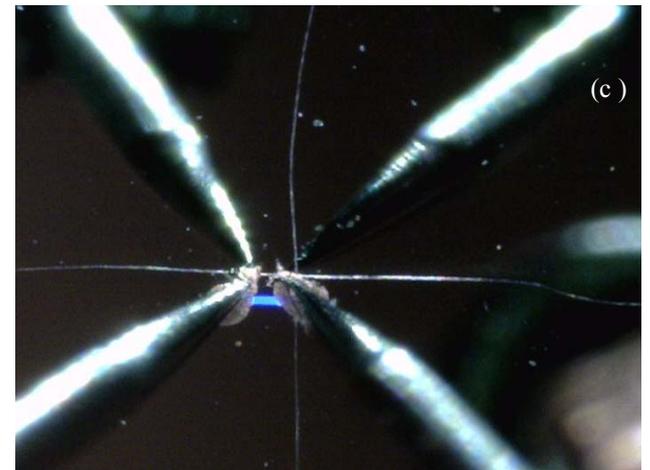
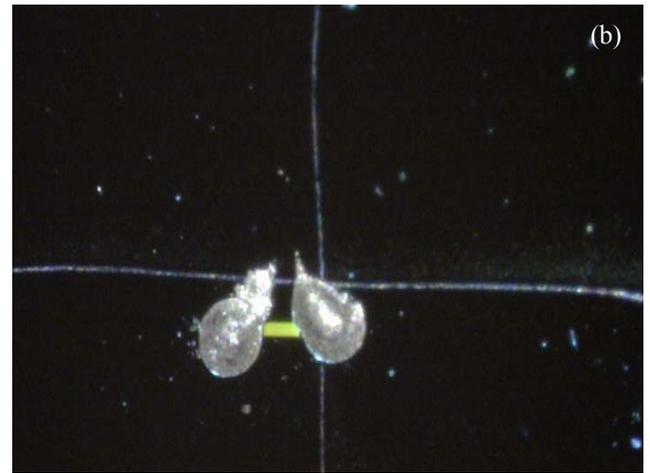
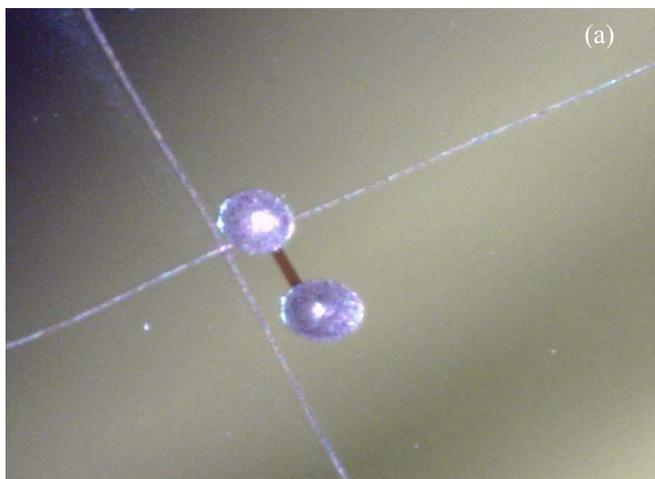


Figure. 9 (a,b,c et d) photos montrant lumière réfractée sous différents angles

Ce phénomène ressemble à de la diffraction de lumière par un réseau (figure 9). Des études complémentaires par photoluminescence ont été programmées prochainement au sein de l'IM2NP, pour étudier les propriétés optiques de ces nano-objets.

5. Conclusion

Dans ce travail, nous avons développé un procédé d'élaboration de NFs cœur-coquille à base de SiGe. Le procédé développé est basé sur deux étapes, la première consiste à réaliser les NFs en utilisant la nano gravure directe via le FIB, alors que la seconde étape consiste à réaliser la structure cœur-coquille en utilisant la technique de condensation. Les NFs réalisés ont été étudiés ensuite à l'aide des mesures électriques par la méthode des deux pointes. Les résultats obtenus ont démontré que les NFs sont conducteurs en suivant la loi d'Arrhenius. Finalement, et comme perspectives pour ce travail, nous avons envisagé de réaliser des mesures électriques sous gaz ou en présence d'humidité, sur des NFs plus connectés.

Références

- [1] Li Z. Pei and Zheng Y. Cai. A Review on Germanium Nanowires. *Recent Patents on Nanotechnology* 6, (2012) pp 44-59.
- [2] Barth, Sven; Hernandez-Ramirez, Francisco; Holmes, Justin D. et al. Synthesis and applications of one-dimensional semiconductors. *Progress In Materials Science* Volume:55 Issue:6 (2010) pp563-627.
- [3] E. Comini, G. Sberveglieri. Metal oxide nanowires as chemical sensors. *Materials Today*. Volume 13, Issues 7–8 (2010) pp 36–44.
- [4] Kolmakov A; Zhang Y; Cheng G; Moskovits M et al. Detection of CO and O₂ using tin oxide nanowire sensors. *Advanced Materials* Volume: 15 Issue: 12 (2003) pp 997-1000.
- [5] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He et al. Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors. *Appl. Phys. Lett.* (2004) pp 84, 3654.
- [6] L. Francioso, A.M. Taurino, A. Forleo, P. Siciliano. TiO₂ nanowires array fabrication and gas sensing properties. *Sensors and Actuators B* 130 (2008) pp 70–76.
- [7] Baobao Cao, Jiajun Chen, Xiaojun Tang and Weilie Zhou. Growth of monoclinic WO₃ nanowire array for highly sensitive NO₂ detection. *J. Mater. Chem.*, 19, (2009) pp 2323–2327.
- [8] Zhou, XT; Hu, JQ; Li, CP; et al. Silicon nanowires as chemical sensors. *Chemical Physics Letters* Volume: 369 Issue: 1-2 (2003) pp 220-224.
- [9] Demami, F.; Ni, L.; Rogel, R.; et al. Silicon nanowires based resistors as gas sensors. *Sensors And Actuators B-Chemical* Volume: 170 Special Issue: SI (2012) pp 158-162.
- [10] Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques and Practice. Springer Press, 2004.
- [11] Morales AM, Lieber CM. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science* (1998); 279: 208-11.
- [12] Heath JR, LeGoues FK. A liquid solution synthesis of single crystal germanium quantum wires. *ChemPhys Lett* 208: (1993) pp 263-8.
- [13] Nguyen P, Ng HT, Meyyappan M. Growth of individual vertical germanium nanowires. *Adv Mater* 17: (2005) pp 549-53.
- [14] Kamins TI. Method of forming nanowires with a narrow diameter distribution. (2008) US7446024.
- [15] Erts D, Polyakov B, Daly B, et al. High density germanium nanowire assemblies: Contact challenges and electrical characterization. *J Phys Chem B* 110: (2006) pp 820-6.
- [19] Y. Martin C. C. Williams and H. K. Wickramasinghe. Atomic force microscope force mapping and profiling on a sub 100 Å scale. Springer Press, (1987) pp 61 – 472.
- [20] H. Kamimura, L. S. Araujo, O. M. Berengue, C. A. Amorim, E. R. Leite. Growth and electrical characterisation of semiconducting Ge nanowires. *Physica* (2012) E 44 1776-1779.