

Croissance et caractérisations de nanofils Si, Si/SiGe pour la thermoélectricité

Laurence LATU-ROMAIN^{a,*}, Céline MOUCHET^a, Cyril CAYRON^b, Emmanuelle ROUVIERE^a, Jean-Pierre SIMONATO^a

^a Laboratoire des Composants Hybrides/DTNM/CEA Grenoble
17, rue des martyrs
38054 Grenoble Cedex 9

^b LCPEM/ DTH/ CEA Grenoble
17, rue des martyrs
38054 Grenoble Cedex 9

Résumé – La croissance par VLS (Vapeur-Liquide-Solide) de nanofils de silicium et d'hétérostructures Si/SiGe est présentée avec les caractérisations structurales des fils. Les influences de la température, de la nature chimique du précurseur gazeux et de la pression sont étudiées et permettent d'en déduire une partie des mécanismes de croissance. Cette étude est conduite parallèlement à l'étude structurale des nanofils par MET et MEB principalement. La caractérisation structurale des fils met en évidence tantôt des fils monocristallins tantôt polycristallins. Les fils peuvent changer de direction de croissance et contenir des défauts structuraux. Des nanofils hétérostructurés Si/SiGe ont également été obtenus. Ces structures monocristallines unidimensionnelles sont très prometteuses pour des applications en nano-électronique et en thermoélectricité.

1. Introduction

Les nanofils de silicium offrent des nouvelles applications en nano- et en opto- électronique [1] ; mais également en thermoélectricité. Le facteur de mérite ZT qui caractérise un thermoélément se définit comme (eq (1)) :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma_{el} T}{K_{th}} \quad (1)$$

Où S désigne le coefficient de Seebeck,
 σ_{el} , la conductivité électronique ;
 κ_{th} la conductivité thermique et
 T , la température.

Ainsi, avec des structures unidimensionnelles comme les nanofils de silicium, on s'attend à diminuer considérablement la conductivité thermique tout en conservant une bonne conductivité électronique. Par ailleurs, des nanofils hétérostructurés tels que Si/SiGe devraient permettre d'augmenter encore ZT grâce aux interfaces Si/SiGe qui bloquent les phonons sans bloquer les électrons. Des nano-générateurs ou nano-refroidisseurs pourraient être synthétisés à partir de ce type de nanofils.

Les nanofils de Si (ou Ge, SiGe) sont généralement obtenus par un mécanisme appelé VLS pour Vapeur Liquide Solide [2]. La phase liquide intercalée entre la phase gazeuse et la phase solide sert de catalyseur à la croissance de Si qui a lieu à l'interface liquide/solide. Le catalyseur utilisé est essentiellement l'or, car le diagramme d'équilibre de phase Au-Si (et Au-Ge) présente un simple eutectique à « basse » température (environ 365°C pour l'Au et le Si comme pour l'Au et le Ge). Dans cette technique, la taille des gouttes d'Au obtenues sur le substrat détermine la taille des nanofils. En optimisant, la phase de démouillage d'Au ou de dépôt de colloïdes d'Au (qui présentent l'avantage d'être calibrés), des nanofils de Si de 1 à 100 nm de diamètre peuvent être obtenus.

La croissance et les caractérisations structurales, conduites principalement par MET et MEB, de ces nanofils sont présentées.

2. Elaboration des nanofils

Les nanofils de silicium sont élaborés par VLS sur des substrats de Si (111). L'or est déposé par pulvérisation, suivi d'un recuit pour obtenir des gouttes calibrées puis d'un dépôt chimique en phase vapeur avec le silane ou le dichlorosilane dilués dans du dihydrogène comme précurseur gazeux. Le diagramme d'Arrhenius tracé avec ces deux précurseurs gazeux est indiqué dans la figure 1. Sur cette figure est mis en évidence la présence de deux régimes : - l'un à haute température limité par la diffusion des espèces gazeuses

- l'autre à plus basse température qui correspond à un régime chimique. L'essentiel des expériences de croissance est conduit dans ce régime.

* Auteur à contacter : laurence.latu-romain@cea.fr – Tel : 04 38 78 43 45

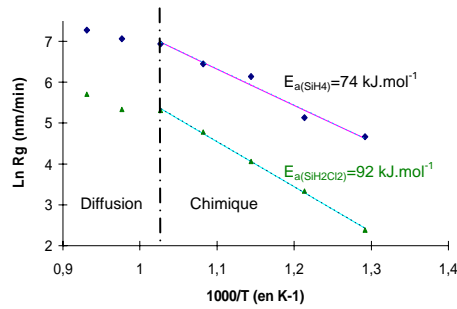


Figure 1- Diagramme d'Arrhenius de la croissance des nanofils de silicium obtenus à partir de SiH_4 ou de SiH_2Cl_2 .

Il faut noter l'influence de la morphologie des fils lorsque la température est élevée. Les fils sont élargis à la base avec le silane comme précurseur gazeux à cause d'une épitaxie gaz/solide le long du fil alors que les fils sont plus fins à la base avec le SiH_2Cl_2 comme précurseur à cause d'une attaque au HCl le long des fils. La nature de l'étape limitante dans le régime chimique est difficile à déterminer. Toutefois, comme la longueur des fils est indépendante de leurs diamètres, l'étape limitante correspondante est soit l'absorption du précurseur dans la goutte d'or soit la décomposition du précurseur gazeux. L'énergie d'activation existante entre le silane et le dichlorosilane étant différente, l'étape limitante est certainement la décomposition du précurseur du fait de la différence d'énergie de liaison entre Si-H et Si-Cl.

3. Caractérisations structurales des nanofils de Si et Si/SiGe

La majorité des fils sont droits et monocristallins avec une direction de croissance $\langle 111 \rangle$ voir $\langle 112 \rangle$ et plus rarement $\langle 110 \rangle$ même pour des diamètres supérieurs à 30 nm [3]. Cependant, certains fils changent de direction de croissance (Fig 2a)) soit en demeurant monocristallin soit en créant une micro-macle au niveau de changement de direction de croissance. Les fils présentent également des défauts structuraux comme des fautes d'empilement, des macles, et des micro-macles. On montre également que lorsqu'un fil croît selon une direction $\langle 111 \rangle$, s'il se macle, un bi-cristal est créé avec une direction de croissance commune $\langle 112 \rangle$. La croissance est alors stable tant que la goutte d'or reste au sommet du fil. Si la goutte d'or bascule, la croissance peut soit s'arrêter, soit repartir dans une direction perpendiculaire. En cours de croissance, il est également possible que le catalyseur se divise en plusieurs branches. L'interface entre l'or présent à l'extrémité du fil et le silicium sont des plans de type $\{111\}$ côté silicium. Cependant, on trouve également de très fines particules d'or d'un diamètre inférieur à 5 nm le long du nanofil. Enfin, des hétérostructures Si/SiGe ont été obtenues et caractérisées par STEM (Fig 2 b)). Les mesures EDX indiquent 14%at. de germanium dans les zones les plus riches en germanium.

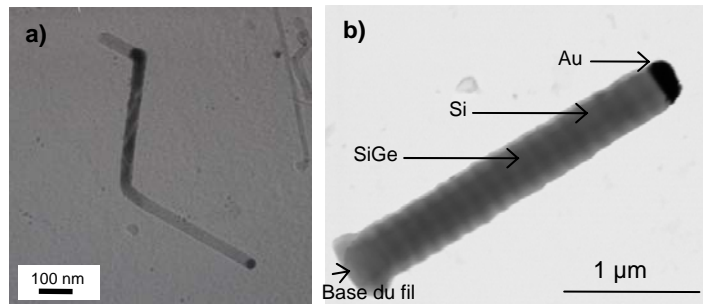


Figure 2- a) Image MET d'un nanofil de Si observé en champ clair contenant des fautes d'empilement - b) Image STEM d'un nanofil hétérostructuré Si/SiGe.

4. Conclusions

Des nanofils de Si et Si/SiGe ont été élaborés et une partie des mécanismes de croissance a été déterminée. La caractérisation de ces fils a permis de mettre en évidence les différents types de défauts (morphologiques, structuraux ou chimiques). L'existence de telles structures est fort prometteuse et devrait permettre d'ouvrir de nouvelles voies d'applications.

5. Références

- [1] Y. Li, F. Qian, J. Xiang and C.M. Lieber, *Nanowire Electronic and Optoelectronic Devices*, Materials Today, **6** (10) (2006), 18-28
- [2] R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Vapor-Liquid-Solid mechanism of Single Crystal Growth*, Applied Physics Letters, **4** (5) (1964), 89-90
- [3] V. Schmidt, S. Senz and U. Gösele, *Diameter-dependent Growth Direction of Epitaxial Silicon Nanowires*, Nanoletters, **5**(5) (2005), 931-935