

Jonction triple et anisotropie de surface : leurs rôles dans la croissance des nanofils

Dans le monde naturel et technologique qui nous entoure, les structures cristallines complexes et auto-organisées abondent. Ces systèmes qui obéissent à des lois physiques relativement simples sélectionnent, pendant la croissance, une structure particulière souvent auto-organisée et complexe. C'est particulièrement évident dans la fabrication des matériaux, et plus récemment des nanomatériaux, poussés loin de l'équilibre thermodynamique. La structuration des matériaux, leur morphogénèse, sont très dépendantes de la physique des surfaces. Par exemple, on attribue un rôle primordial aux interfaces, à leurs anisotropies et aux facettes dans la croissance des structures cristallines.

Si la physique des surfaces est à considérer, il est apparu récemment que les objets de plus faible dimension jouent un rôle plus important qu'anticipé. Ces objets sont les jonctions triples, où trois phases coexistent : un point pour les systèmes bidimensionnels, une ligne pour les systèmes tridimensionnels, et contrôlent la formation de structures cristallines telles que les nanofils dont la croissance est par exemple pilotée par le mécanisme vapeur-liquide-solide (VLS), une méthode très largement utilisée pour la croissance des nanofils.

Manipuler la matière à l'échelle de l'atome a conduit à une révolution dans le domaine des nanotechnologies au travers de la miniaturisation des composants électroniques et optiques utilisés pour le stockage mémoire, les lasers ou le photovoltaïque. La perpétuelle réduction des échelles a conduit au développement de structures quantiques nanocristallines possédant des propriétés sans précédents, la matière ayant un comportement quantique à cette échelle. La recherche, agressive, dans les différents domaines impliquant des nanotechnologies a convergé, presque simultanément, vers des systèmes quantiques avec nanofils.

Les technologies à nanofils sont très prometteuses pour un grand nombre d'applications, citons les transistors à haute mobilité, les circuits intégrés (IC), les technologies CMOS, les composants optiques, les diodes électroluminescentes (LED), les cellules photovoltaïques (PV), le thermoélectrique, ou les batteries au lithium, etc. Si l'on veut aboutir à des technologies performantes reposant sur l'intégration de nanofils, il est primordial de contrôler leur nano-structuration ce qui requiert une compréhension affinée de la physique impliquée dans la croissance de ces nano-objets.

Le mécanisme VLS a été proposé par Wagner et Ellis [1] dans les années 60 pour croître des nanofils de silicium. On dépose de l'or sur un substrat de Si chauffé vers 630K (voir Fig.1) et une goutte liquide Au-Si se forme à la surface du substrat. Le système est exposé au gaz, SiCl_4 ou SiH_4 , et alors que des molécules de précurseurs se dissocient à la surface de la goutte liquide, le Si est incorporé au liquide, qui sursature en Si et cristallise sur le substrat.

Aussi pendant le processus le Si passe par trois états différents, vapeur, liquide puis solide, d'où son nom. Pour les nanofils III-V, la goutte liquide peut être un constituant du nanofil.

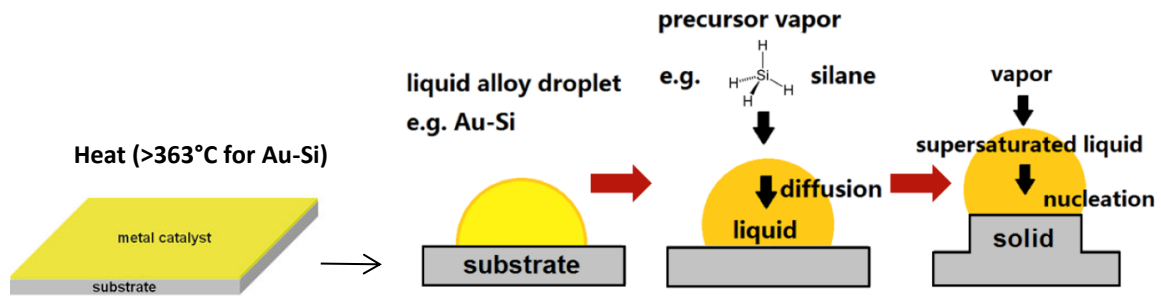


Fig.1. Mécanisme vapeur-liquide-solide (VLS)

En dépit de l'apparente simplicité du mécanisme de croissance, de nombreuses questions restent sans réponse. Comment se forme la prochaine couche cristalline ? Où ? Quel est le rôle des jonctions triples ? Cela dépend-il de la direction de croissance ? Par exemple, des anomalies ont été observées pendant la croissance de nanofils, telles que le branchage et les changements de direction pendant la croissance (Fig.2). Comprendre l'origine de telles anomalies est primordial et critique pour avoir un meilleur contrôle sur l'orientation, la morphologie et la qualité des nanofils. Les méthodes expérimentales étant limitées en termes de résolution spatiale ou temporelle, il faut compléter cette recherche par des études théoriques et des simulations numériques.

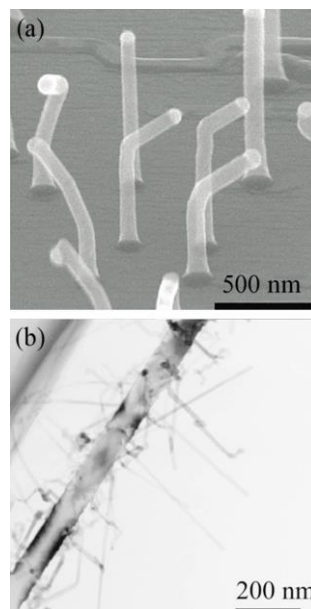


Fig.2. (a) Nanofils de Si catalysés par gouttes d'or liquides présentant des changements de direction dans la direction de croissance. (b) Croissance simultanée de ramifications, branchage [2].

On s'attache à développer les modèles champ de phase [3] pour la simulation numérique de la croissance des nanofils. La méthode champ de phase est largement utilisée pour modéliser des processus hors-équilibre. La force de l'approche est qu'elle opère sur l'échelle de temps de la diffusion et reproduit naturellement les effets de capillarité (Gibbs-Thomson)

et permet l'implémentation des anisotropies des énergies interfaciales; les phénomènes physiques contrôlant, via la dynamique des tri-jonctions, la forme et la croissance des fils.

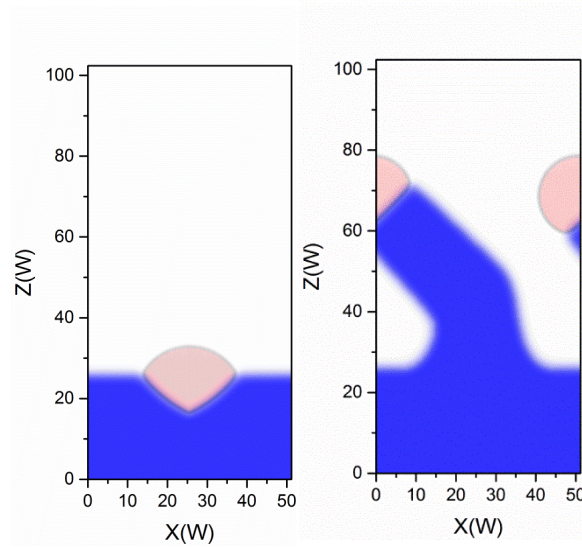


Fig.3. Simulation champ de phase en deux dimensions de la croissance d'un nanofil, pour une énergie de surface liquide-solide anisotrope, à gauche la goutte liquide est à l'équilibre avec le substrat solide et la phase vapeur, à droite la croissance intervient en raison d'une différence de potentiel chimique entre les phases liquide et solide. En cours de croissance, un changement de direction est observé. W est la largeur de l'interface dans le modèle champ de phase (de l'ordre du nanomètre ici).

Nos résultats préliminaires portant sur une modélisation avancée de la croissance par la méthode champ de phase nous permettent de reproduire une riche variété de morphologies telles que des changements de direction pendant la croissance (fig.3) provoquée par une minimisation des énergies de surface liquide-solide par exemple. On cherche maintenant à comprendre le rôle des jonctions triples dans les différents processus et on vise aussi à reproduire certaines caractéristiques tridimensionnelles des nanofils, comme la croissance facettée et en dents de scie, presque systématiquement observée dans les expériences et toujours incomprise.

Thomas PHILIPPE