

Recuits de nano-fils de silicium *in situ* dans le microscope électronique en transmission

Jean-Luc Maurice^{1*}, Soumyadeep Misra¹, Wanghua Chen¹, Zheng Fan¹, Jian Tang¹, Alienor Togonal¹, Martin Foldyna¹, Linwei Yu^{1,2}, Erik Johnson¹ and Pere Roca i Cabarrocas¹

¹ LPICM, CNRS, Ecole polytechnique, 91128 Palaiseau, France

² School of Electronics Science and Engineering/National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, 210093, Nanjing, China

*.jean-luc.maurice@polytechnique.edu; Téléphone : 0169334344;

1. INTRODUCTION

Les nano-objets fonctionnels présentent un grand intérêt à la fois aux plans fondamental et appliqué. De ce dernier point de vue, on peut citer par exemple les nanotubes de carbone monoparois pour transistors à bas prix¹, les nanotubes de carbone multiparois pour cathodes à émission de champ² ou les nanofils de silicium pour cellules solaires à bas coût³.

Au plan fondamental, ces objets ont des propriétés physiques qui peuvent différer de manière assez significative de celles du même matériau pris en masse, essentiellement parce que la proportion d'atomes en surface est bien plus élevée que dans le massif. Lorsqu'on utilise un porte-objet chauffant, le microscope électronique en transmission⁴ permet d'aborder expérimentalement et à une échelle quasi atomique la thermodynamique spécifique à ce rapport très favorable aux surfaces.

Pendant l'irradiation électronique intervient dans les processus observés, essentiellement de deux manières : 1) par un effet purement mécanique de transfert d'impulsion – lequel se divise ensuite en échauffement (où les atomes restent en place) et « knock-on damage » (où les atomes sont éjectés) – et 2) par le craquage de liaisons chimiques (radiolyse). Ces effets ne sont pas forcément des inconvénients, par exemple quand les atomes de carbone éjectés d'un nanotube s'implantent dans une particule de catalyseur et fournissent une source de matière pour une croissance catalytique sans gaz^{5,6}. Dans un autre ordre d'idée, la combinaison de l'irradiation et du recuit peut apporter des effets surprenants comme le fluage et la nano-soudure de nanofils de silicium à des températures aussi basses que 620°C, objets du présent papier.

2. RESULTATS

2.1 Conditions expérimentales

Les expériences ont été menées dans un Jeol 2010F à 200 kV, avec un porte-objets chauffant Protochips Aduro. Les nanofils ont été déposés sur la membrane du porte-objet après grattage et prélèvement avec une micropipette contenant de l'éthanol. Les nanofils ont été préparés essentiellement par « plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) » en utilisant des mélanges SiH₄/H₂ et In ou Sn comme catalyseurs^a/ précurseurs de croissance^{7,8}. Des nanofils préparés par attaque chimique de substrats monocristallins ont également été soumis au traitement pour comparaison. Le protocole de traitement comprenait une montée en température par palier de 100°C jusqu'à 800°C et quelques essais à 1000°C et 1100°C. La première idée était de tester la baisse du point de fusion du silicium dans des nano-volumes⁹ sur des nanofils coniques de moins de 10 nm de diamètre à leur extrémité (Fig. 1).

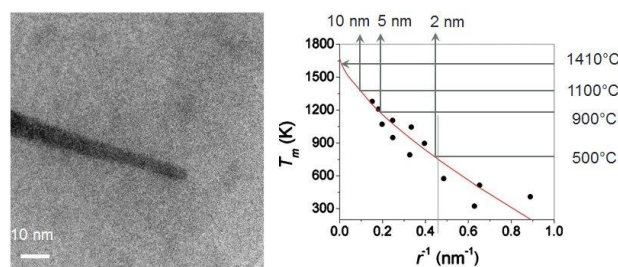


Figure 1. À gauche : pointe de nanofil de silicium produit à 500°C avec Sn pour catalyseur de la croissance ; à droite : évolution du point de fusion en fonction du rayon r de nano-particules de silicium⁹.

^a En PECVD, il s'agit de la catalyse de la cristallisation et non du craquage de la molécule porteuse

2.2 Fusion des nanofils de silicium

La figure 2 montre une expérience de fusion *in situ* d'un nanofil de silicium. On voit changer la structure du nanofil à partir de 800°C et on le voit « fondre » à partir de 1000°C.

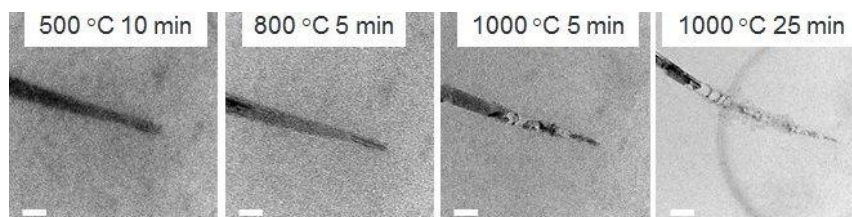


Figure 2. La pointe du nanofil de silicium entre 500°C et 1000°C. La barre d'échelle vaut 10 nm.

2.3 Fluage et nano-soudure

Cependant, l'expérience montrée au dessus a également révélé une interaction chimique avec la membrane en carbone ; nous avons donc essayé ensuite sur membrane de nitrure de silicium. Dans ce cas, nous avons obtenu dès 620°C des modifications très significatives de la forme des nanofils sous irradiation, jusqu'à leur section, suivie dans un cas (fig. 3) d'une nano-soudure. Les nanofils non-irradiés sont également modifiés, mais au-delà de 900°C comme en fig. 2. Sur des fils ne comprenant pas d'étain, les effets existent également, mais à partir de 700°C et avec perte significative de matière.

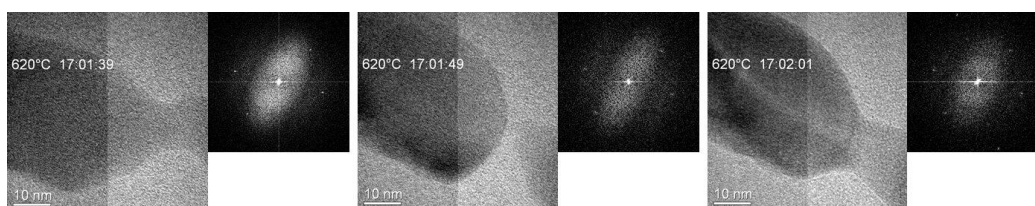


Figure 3. Section et soudure d'un nanofil à 620°C. Le réseau cristallin du silicium, bien qu'invisible ici, reste bien présent comme le montrent les transformées de Fourier des images.

3. CONCLUSION

Nous mettons en évidence différents effets du chauffage *in situ* et de l'irradiation électronique sur des nanofils de silicium crûs avec le catalyseur/précurseur Sn. La nano-soudure rendue possible par la combinaison de ces effets était connue dans le domaine des nanotubes de carbone¹⁰ ; nous montrons ici, pour la première fois à notre connaissance, son efficacité sur un nanofil de silicium à la température relativement faible de 620°C.

REFERENCES

- [1] Bouanis, F. Z., *et al.*, *Direct synthesis and integration of individual, diameter-controlled single-walled nanotubes (SWNTs)*, Chem. Mater. **26**, 5074-5082 (2014).
- [2] Andrianiazy, F., *et al.*, *Quantitative characterization of planar field emission cathodes: application to carbon nanotubes/nanofibers*, J. Vac. Sci. Technol., B, To be published (2015).
- [3] Misra, S., *et al.*, *High efficiency and stable hydrogenated amorphous silicon radial junction solar cells built on VLS-grown silicon nanowires*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **118**, 90-95 (2013).
- [4] López, G. A. and Mittemeijer, E. J., *The solubility of C in solid Cu*, Scripta Mater. **51**, 1-5 (2004).
- [5] Rodriguez-Manzo, J. A., *et al.*, *In situ nucleation of carbon nanotubes by the injection of carbon atoms into metal particles*, Nature Nanotechnol. **2**, 307-311 (2007).
- [6] Maurice, J. L., *et al.*, *Catalyst faceting during graphene layer crystallization in the course of carbon nanofiber growth*, Carbon **79**, 93-102 (2014).
- [7] Misra, S., *et al.*, *Wetting layer: The key player in plasma-assisted silicon nanowire growth mediated by tin*, J. Phys. Chem. C **117**, 17786-17790 (2013).
- [8] Chen, W., *et al.*, *Incorporation and redistribution of impurities into silicon nanowires during metal-particle-assisted growth*, Nat Commun **5**, 4134 (2014).
- [9] Nanda, K. K., *On the paradoxical relation between the melting temperature and forbidden energy gap of nanoparticles*, J. Chem. Phys. **133**, 054502 (2010).
- [10] Jin, C., *et al.*, *Plumbing carbon nanotubes*, Nature Nanotech. **3**, 17-21 (2008).