

UNIVERSITE DE BLIDA 1

Faculté des Sciences
Département de Physique

THESE DE DOCTORAT

En physique

Spécialité : Physique

**ETUDE DE LA MODIFICATION DES NANOFILS DE
SILICIUM PAR DES METAUX NOBLES : APPLICATION
A LA FABRICATION DE CAPTEURS DE GAZ
D'HYDROGENE**

Par

BABA AHMED née ROSTANE Lateffa

Devant le jury composé de :

M. BENTAIBA	Professeur, Université Blida 1	Président
T. HADJERSI	Directeur de Recherche CRTSE–Alger	Rapporteur
M. E. A. BENAMAR	Professeur, Université Blida 1	Co- Rapporteur
A. AISSAT	Professeur, Université Blida 1	Examineur
D. BOUHAFS	Directeur de Recherche CRTSE–Alger	Examineur
D. OUADJAOUT	Directeur de Recherche CRTSE–Alger	Examineur
N. BOUCHENAFI	Professeur, Université Blida 1	Invitée

Blida, Jeudi 10 Décembre 2015

RESUME

Dans ce travail, nous avons montré que les nanofils de silicium décorés par des métaux nobles peuvent être utilisés pour fabriquer un capteur de gaz d'hydrogène efficaces.

La fabrication et la décoration des nanofils de silicium (NFSi) ont été réalisées par des méthodes chimiques simples. La morphologie des nanofils de silicium non décorés et décorés par des nanoparticules de platine (Pt), de palladium (Pd), d'argent (Ag) et d'or (Au) a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). La composition chimique de nanofils de silicium a été établie par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) et par l'analyse dispersive des rayons X (EDX). Les structures de type Al / NFSi / p-Si / Al ont été fabriquées. Les caractérisations électriques I(V) et I(t) ont été effectuées dans l'obscurité à température ambiante, sous vide primaire et à différentes concentrations du gaz H₂.

Il a été constaté que le métal utilisé pour la décoration des nanofils de silicium influe fortement sur la réponse du courant en fonction de la tension I(V). Ainsi, les caractéristiques et les performances de détection des capteurs de gaz H₂ ont été étudiées en fonction des différentes décorations

ملخص

في هذا العمل قد أظهرنا أن أسلاك السيليسيوم المزينة بالمعادن النبيلة يمكن أن تستخدم في إنجاز جهاز إستشعار غاز الهيدروجين. قمنا بإنجاز و تزيين أسلاك السيليسيوم من خلال أساليب كيميائية بسيطة.

تمت دراسة الخصائص المورفولوجية و البصرية لأسلاك السيليسيوم المتناهية الصغر الغير المزينة و المزينة بالجسيمات المعدنية النانوية من البلاتين (Pt) و البلاديوم (Pd) و الفضة (Ag) و الذهب (Au)، بإستعمال المجهر الإلكتروني (MEB). التركيب الكيميائي لأسلاك السيليسيوم تم عن طريق قياس الطيف الكتلي للأيونات النانوية (SIMS) و بتحليل أشعة X (EDX).

إنجاز هياكل Al/NFSi/P-Si/Al بالأوصاف الكهربائية $I(v)$ و $I(t)$ المنشودة، أجريت في الظلام تحت درجة حرارة المحيط بإستعمال فراغ أولي و بتركيزات مختلفة من غاز الهيدروجان H_2 . و قد تبين أن المعادن التي تستخدم لتزيين أسلاك السيليسيوم لها تأثير قوي بالنسبة لإستجابة التيار بدلالة الكمون $I(v)$.

و قد تمت دراسة هذه الخصائص و كذا فعالية جهاز إستشعار غاز H_2 وفقا لمختلف التزينات المعدنية.

ABSTRACT

It has been found that the silicon nanowires modified with noble metals can be used to fabricate an effective H₂ gas sensor in the present study. The preparation and surface modification of silicon nanowires (SiNWs) were carried out by chemical methods. The morphology of the silicon nanowires unmodified and modified with nanoparticles of platinum, palladium, silver and gold was investigated using scanning electron microscopy (SEM). The chemical composition of the silicon nanowire layers was studied by secondary ion mass spectroscopy (SIMS) and energy dispersive X-ray analysis (EDX). The structures of type metal/SiNWs/p-Si/Al were fabricated. The electrical characterization I(V) was performed in primary vacuum and H₂ at different concentrations.

It was found that the metal type used to modify the SiNWs has strongly influenced the I(V) characteristics. The response of these structures toward H₂ gas was studied as a function of the metal type. Finally, the sensing characteristics and performance of the sensors were investigate.

Dédicaces

À mon pays l'Algérie

À la mémoire de mes parents

À ma petite famille avec toute ma reconnaissance

*« Le plus beau sentiment du monde, c'est le sens du mystère.
Celui qui n'a jamais connu cette émotion, ses yeux sont fermés »*

Albert Einstein

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans sa totalité en Algérie au Centre de Recherche en Technologie des Semiconducteurs pour l'Energétique CRTSE (ex- UDTS) et bien sûr il restera incomplet si je ne remerciais pas tous ceux qui y ont pris part, quelle que soit leur implication. Si j'ai écrit l'essentiel de ces pages, nombreux sont ceux qui y ont apporté leurs corrections.

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse, Toufik HADJERSI, directeur de recherches au CRTSE, pour son aide au long de ces six années de travail commun. Ses conseils avertis dans bien des domaines m'ont permis de progresser, et d'élargir mon champ de vision du travail de chercheur.

Ma reconnaissance va à mon Co-directeur de thèse, Mohamed El Amine BENAMAR, professeur à l'université de Blida et directeur du laboratoire de recherche FUNDALEP, pour l'aide et le soutien qu'il n'a cessé de m'apporter et pour sa forte implication tout au long de ces 6 années qui a été déterminante dans l'aboutissement de ce travail.

Je remercie Mr le professeur Mustapha BENTAIBA, Doyen de la faculté des sciences de l'université de Blida, d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse de doctorat.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Messieurs Djoudi BOUHAFS et Djamel OUADJAOUT directeurs de recherches au CRTSE et à Monsieur Abdelkader AISSAT professeur à l'université de Blida pour leurs participations au jury de thèse et leur intérêt manifeste pour ce travail. Je remercie aussi, le professeur Naima BOUCHENAFI vice-rectrice de la post graduation de l'université de Blida, d'avoir accepté de participer comme membre invitée dans ce jury.

Mes remerciements s'adressent particulièrement à Mr Abdelhamid MELLAH directeur général du CRNA et Mr Mohamed BELAMRI directeur de la division techniques nucléaires (DTN/CRNA) qui, régulièrement, s'enquéraient de l'avancement de mes travaux et s'efforçaient le cas échéant, de m'apporter leur aide. Qu'ils trouvent ici l'expression de toute ma gratitude.

Un grand merci au Commandant Ashraf BOUDIAF et à ses supérieurs, le Général Mohamed Nadjib AMARA, Commandant de l'Ecole Militaire Polytechnique, au Colonel Kamel NECIB, Chef de l'UER Mécanique Appliquée, au Colonel Abdelmalek BRITAH, Chef du Laboratoire Génie des Matériaux de l'école militaire polytechnique EMP de Bordj el Bahri (Alger) et au colonel Ali YOUSNADJ, pour m'avoir fait bénéficier de leurs compétences et pour m'avoir permis de faire des analyses sur leur microscope électronique sur toute une partie de mon travail.

Pour leur compétence et leur grande gentillesse, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont donné accès aux techniques d'analyse et ont mis en valeur les différents volets de ma thèse: Nassim SOUAMI du CNRA pour le MEB et l'EDX, Youcef BELKACEM du CRTSE pour le SIMS, Abdelhamid MELLAH pour la DRX de BERRINE et Lakhdar GUERBOUS du CNRA pour la PL.

Pour leur disponibilité et leur diligence, j'exprimerai ici aussi ma gratitude au directeur Noureddine GABOUZE, aux chercheurs et Techniciens du CRTSE sans qui l'avancement

des travaux ne serait pas aussi aisé: Mr Hamid MENARI pour les impeccables dépôts métalliques, Salim KERMADI pour le recuit des échantillons, Yacine BOUKENNOUS pour toute les soudures qu'il a réalisé sur nos diodes, Aissa KEFFOUS pour son support technique sans oublier Mme Sabrina NAAMA pour m'avoir boosté a rédiger cette thèse en un temps record.

Je tiens à exprimer ma gratitude à toutes les personnes qui ont contribué d'une façon ou d'une autre à la réussite de ce travail : les chercheurs permanents du CRTSE que je n'ai pas encore cités et qui tous, à un moment ou à un autre, m'ont donné un coup de main ou un conseil : O. FELLAHI, O. MANSERI , MOUGAS, Syhame, Fathi, Amel, sabrina... ainsi qu'à mes collègues et amies, Mme A.ALI MESSAOUDE, Mm S.OUIR de l'université SAAD DAHLAB Blidal.

Mes derniers remerciements, mais non les moindres, iront à ma famille et tout particulièrement à mon époux, à mon fils et à ma famille ; qui sans eux je n'aurais pas eu le courage de continuer.

A tous, un grand merci.

PS : J'espère n'avoir oublié personne. Si c'est le cas, je m'en excuse auprès des personnes concernées.

TABLE DES MATIERES

RESUMÉS	
REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
INTRODUCTION	12
1. SILICIUM : ETAT DE L'ART ET APPLICATIONS	
1.1. Introduction	18
1.2. Généralités sur le Silicium	19
1.2.1. Propriétés du Silicium	19
1.2.2. Silicium cristallin	20
1.3. Techniques d'élaboration des nanostructures de silicium	21
1.3.1. Etat de l'art du silicium	21
1.3.2. Approche Bottom-up (ascendante)	22
1.3.3. Approche Top-down (descendante)	24
1.4. Etude comparative entre l'Approche Bottom-up et l'Approche Top-down	39
1.5. Application des nanofils de Silicium	40
1.5.1. Activité photocatalytique	40
1.5.2. Batterie au Lithium	41
1.5.3. Capteurs	41
1.6. Conclusion	42
2. CAPTEUR DE GAZ A BASE D'UN CONTACT METAL-SILICIUM	43
2.1. Introduction	43
2.2. Contact métal-Semiconducteur	43
2.2.1. Introduction	43
2.2.2. Travail de sortie et affinité électronique	45
2.2.3. Diagramme d'énergie du contact métal-semiconducteur	46
2.2.4. Potentiel de diffusion	50
2.2.5. Zone de charge d'espace	50
2.3. Caractéristiques électrique d'une diode Schottky	50
2.3.1. Courant Schottky	50
2.3.2. Polarisation de la diode Schottky	51
2.3.3. Diode Schottky formé à base de nanofils de Silicium	52
2.4. Théorie d'interaction solide-gaz	55
2.4.1. Phénomène d'adsorption	55
2.4.2. Modèles théorique d'adsorption	57
2.5. Caractéristiques d'un capteur de gaz	59
2.5.1. Sensibilité	59
2.5.2. Temps de réponse et temps de recouvrement	60
2.6. Conclusion	61
3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	62
3.1. Introduction	62
3.2. Technique d'élaboration des nanofils de silicium	62
3.2.1. Nettoyage organique	62
3.2.2. Elaboration des nanofils de silicium par gravure chimique	63
3.2.3. Décoration des nanofils par des nanoparticules de métaux nobles	64
3.3. Techniques de caractérisation utilisées	64

3.3.1. Introduction	64
3.3.2. Microscope électronique à balayage (MEB)	65
3.3.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	68
3.3.4. Spectroscopie de Masse à Ions Secondaire (SIMS)	69
3.3.5. Photoluminescence (PL)	72
3.4. Dispositif expérimental pour les mesures des caractéristiques électrique	73
3.5. Conclusion	75
4. ELABORATION ET CARACTERISATION DES NANOFILS DE SILICIUM DECORES PAR DES METAUX NOBLES	76
4.1. Introduction	76
4.2. Elaboration des nanofils	77
4.2.1. Nettoyage du substrat	77
4.2.2. Elaboration des nanofils de silicium	77
4.3. Décoration de nanofils de silicium par des nanoparticules métalliques	81
4.3.1. Décoration de nanofils de silicium par des nanoparticules d'argent	81
4.3.2. Décoration de nanofils de silicium par des nanoparticules de palladium	92
4.3.3. Décoration de nanofils de silicium par des nanoparticules d'or	100
4.3.4. Décoration de nanofils de silicium par des nanoparticules de platine	103
4.4. Caractérisation chimique et structurale des nanofils de silicium décorés par les nanoparticules d'Ag, de Pd, d' Au et de Pt	115
4.4.1. Analyse par spectrométrie de masse (SIMS)	115
4.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)	122
4.5. Analyse par photoluminescence	125
4.6. Conclusion	125
5. APPLICATION DES NANOFILS DECORES PAR L'AG, LE PD, L'AU ET LE PT A LA REALISATION DES CAPTEURS DE GAZ	127
5.1. Introduction	127
5.2. Elaboration des capteurs de gaz	128
5.2.1. Nettoyage du substrat	129
5.2.2. Réalisation du contact ohmique	129
5.2.3. Elaboration des nanofils	130
5.2.4. Décoration des nanofils	131
5.2.5. Réalisation du contact avant	131
5.2.6. Réalisation des connexions du capteur	132
5.3. Caractérisation électrique courant-tension (I-V) des capteurs de gaz H ₂ réalisés	133
5.3.1. Dispositif expérimental	133
5.3.2. Résultats de la caractérisation courant-tension I(V) pour les différentes structures	134
5.3.3. Sensibilité des différentes structures	141
5.3.4. Caractérisation courant-temps I(t) pour les différentes structures	144
5.3.5. Temps de réponse et temps de recouvrement	146
5.4. Discussion et interprétation des résultats expérimentaux	147
5.5. Conclusion	150
CONCLUSION	152
APPENDICES	
REFERENCES	

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Comparaison des structures de bandes électronique des métaux, semi-conducteurs et isolants	19
Figure 1.2	Représentation d'une maille cristalline de silicium $a = 0,543 \text{ nm}$	21
Figure 1.3	Schéma explicatif de la croissance d'un nanofil par CVD catalytique	23
Figure 1.4	Schéma des étapes utilisées lors du processus MBE	25
Figure 1.5	Nanofils de silicium élaboré par ablation laser	26
Figure 1.6	Nanofils de silicium obtenus à partir d'un catalyseur d'or	27
Figure 1.7	Catalyseur Or après la croissance de nanofils	27
Figure 1.8	(a) Principe de la photolithographie, (b) Elaboration des nanofils de silicium par la combinaison de la technique de la photolithographie et d'autres techniques de gravure et de dépôt	29
Figure 1.9	Principe d'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape dans une solution aqueuse d' HF/AgNO_3	33
Figure 1.10	Images MEB de nanofils de silicium réalisés par gravure chimique HF/AgNO_3	34
Figure 1.11	Principe d'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes en utilisant H_2O_2 comme oxydant	37
Figure 1.12	Image MEB en plan d'un film de nanoparticules d'Ag déposé sur du Si	38
Figure.2.1	Caractéristique $I(V)$ d'un contact ohmique(a) et d'un contact Schottky(b).	44
Figure 2.2	Travail de sortie d'un métal $q \Phi_m = E_0 - E_{Fm}$	45
Figure 2.3	Affinité électronique d'un semiconducteur	45
Figure 2.4	Contact métal-semiconducteur avec $q \Phi_m = q \Phi_s$	46
Figure 2.5	Diagramme énergétique SC type N (contact Schottky) pour $q \Phi_m > q \Phi_s$	48
Figure.2.6	Diagramme énergétique SC type n (contact Schottky) pour $q \Phi_m < q \Phi_s$	49
Figure.2.7	Schéma d'une diode Schottky métal/NF/Si/métal	53

Figure.2.8	Diagramme d'énergie de l'interaction gaz-surface	56
Figure.2.9	Schéma représentatif du potentiel existant entre deux pores.	58
Figure.2.10	Courbe I(t) pour une tension et une pression déterminées	60
Figure 3.1	Dispositif expérimental utilisé pour l'attaque chimique	63
Figure 3.2	Différents sortes de signaux émis par les interactions entre les électrons incidents et l'échantillon	66
Figure 3.3	Vue schématique de la pulvérisation de la surface et des émissions secondaires résultantes d'un échantillon soumis à un bombardement d'ions primaires incidents	69
Figure 3.4	Schéma de principe du SIMS.	71
Figure 3.5	Profils SIMS avant et après calibrations des signaux bruts	71
Figure 3.6	Montage utilisé pour l'acquisition des spectres de luminescence	73
Figure 3.7	Photo réelle du dispositif d'acquisition de la caractéristique I(V).	74
Figure 4.1	Images MEB en plan (a et b) et en section (c) de nanofils de silicium réalisés par gravure chimique HF- AgNO ₃	78
Figure 4.2	Spectres d'analyse EDX de nanofils de silicium de l'échantillon de référence.	79
Figure 4.3	Profil en profondeur à l'intérieur de la couche des nanofils dans l'échantillon de référence obtenu par EDX.	80
Figure 4.4	Images MEB en plan à différents grossissements de nanofils	82
Figure 4.5	Images MEB en section de nanofils de Si décorés avec des nanoparticules d'argent	83
Figure 4.6	Images MEB en plan (a et b) et en section (c et d) à différents grossissements de nanofils décorés avec des nanoparticules d'argent.	84
Figure 4.7	Images MEB en plan de Si Si (100)P de résistivité (7,7-8,66) Ω .cm.	85
Figure 4.8	Image MEB en section de nanofils décorés avec des nanoparticules d'argent	86
Figure 4.9	Spectre d'analyse EDX de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules d'argent.	87
Figure 4.10	Cartographie des nanofils de silicium décorés par des nanoparticules d'argent obtenu par EDX	88
Figure 4.11	Profil en profondeur du dépôt d'argent sur la surface des nanofils.	88

Figure 4.12	Mécanisme de dépôt des nanoparticules d'argent	89
Figure 4.13	Images MEB en plan (a) et en section (b) de nanofils décorés avec des nanoparticules de Palladium	93
Figure 4.14	Images MEB en plan de nanofils décorés avec des nanoparticules de Palladium dans une solution 0.15M HF-1 mM PdCl ₂	94
Figure 4.15	Images MEB en section de nanofils décorés avec des nanoparticules de Palladium dans une solution 0.15M HF-1 mM PdCl ₂	94
Figure 4.16	Images MEB en plan en électrons secondaires de nanofils décorés avec des nanoparticules de Palladium dans une solution 0.15M HF-1 mM PdCl ₂	95
Figure 4.17	Images MEB en section en électrons rétrodiffusés de nanofils décorés avec des nanoparticules de Palladium dans une solution 0.15M HF-1 mM PdCl ₂	96
Figure 4.18	Spectres d'analyse EDX de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules de Palladium	96
Figure 4.19	Graphes EDX donnant le profil en profondeur du dépôt de palladium sur la surface des nanofils de silicium	97
Figure 4.20	Images MEB en plan, en électrons secondaire, de nanofils décorés avec des nanoparticules de Palladium dans une solution 0.15M HF- 1 mM PdCl ₂	98
Figure 4.21	Image MEB en section de nanofils décorés avec des nanoparticules de Palladium dans une solution 0.15M HF-1 mM PdCl ₂	99
Figure 4.22	Images MEB en plan à différents grossissements de nanofils décorés avec des nanoparticules d'Or	100
Figure 4.23	Images MEB à fort grossissement des nanoparticules d'Or déposées sur la surface de l'échantillon décoré dans une solution 0.15M HF- 1mM AuCl ₃	101
Figure 4.24	Images MEB en électrons rétrodiffusés en section de nanofils décorés avec des nanoparticules d'Or dans une solution 0.15M HF/0.001M AuCl ₃	101
Figure 4.25	Spectres d'analyse EDX de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules d'Or	102
Figure 4.26	Analyse cartographique EDX de nanofils de silicium décorés par des	102

	nanoparticules d'Or	
Figure 4.27	Profil en profondeur du dépôt des nanoparticules d'Or à l'intérieur de la couche des nanofils obtenu par EDX	103
Figure 4.28	Images MEB en plan à différents grossissements en électrons secondaires de nanofils décorés avec des nanoparticules de Platine	105
Figure 4.29	Image MEB en électrons rétrodiffusés en section de nanofils décorés avec des nanoparticules de Platine	106
Figure 4.30	Spectre d'analyse EDX de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules de Platine.	106
Figure 4.31	Images MEB en plan à différents grossissements de nanofils décorés avec des nanoparticules de Platine	107
Figure 4.32	Images MEB en section en électrons secondaires à différents grossissements de nanofils décorés avec des nanoparticules de Platine	108
Figure 4.33	Images MEB en plan de nanofils décorés avec des nanoparticules de Platine dans une solution 0.15M HF-3 mM PtO ₂	108
Figure 4.34	Image MEB en section de nanofils décorés avec des nanoparticules de Platine dans une solution 0.15M HF-3 mM PtO ₂	109
Figure 4.35	Images MEB en plan en électron rétrodiffusés de nanofils décorés avec des nanoparticules de Platine dans une solution 0.15M HF- 3 mM PtO ₂	110
Figure 4.36	Images MEB en section à différents grossissements de nanofils décorés avec des nanoparticules de Platine dans une solution 0.15M HF- 3 mM PtO ₂	111
Figure 4.37	Images MEB en plan de nanofils décorés avec des nanoparticules de Platine dans une solution 0.15M HF- 3 mM PtO ₂	112
Figure 4.38	Images MEB en section à différents grossissements de nanofils décorés avec des nanoparticules de Platine dans une solution 0.15M HF- 3 mM PtO ₂	112
Figure 4.39	Spectre d'analyse EDX de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules de platine	113
Figure 4.40	Analyse cartographique EDX de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules de platine	114
Figure 4.41	Profil en profondeur du dépôt de platine sur la surface des nanofils de silicium	114

Figure 4.42	Profil SIMS de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules d'argent pour différentes concentrations	119
Figure 4.43	Profil SIMS de nanofils de silicium décoré par des nanoparticules	120
Figure 4.44	Spectre d'analyse SIMS récapitulatif de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules d'Argent, Palladium, Or et Platine	121
Figure 4.45	Spectre de diffraction des rayons X de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules d'Argent	122
Figure 4.46	Spectre de diffraction des rayons X de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules de Palladium	123
Figure 4.47	Spectre de diffraction des rayons X de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules d'Or	123
Figure 4.48	Spectre de diffraction des rayons X de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules de Platine	124
Figure 5.1	Photo d'un échantillon de silicium avec résine	130
Figure 5.2	Structure du capteur de gaz à base Nanofils de Si, type Schottky	132
Figure 5.3	Photo du capteur, à l'échelle, réalisé à base de nanofils de Si	132
Figure 5.4	Schéma du dispositif de mesure du capteur de gaz	133
Figure 5.5	Représentation des courbes I(V) en absence de gaz, des décorations Ag, Pt, Au et Pd par rapport à l'échantillon de références	135
Figure 5.6	Caractéristiques courant-tension I(V) en polarisation directe et inverse sous vide primaire et pour les trois pressions	138
Figure 5.7	Sensibilité par rapport au vide primaire pour les trois pressions du gaz H ₂	143
Figure 5.8	Courbes I(t) pour les trois pressions du gaz H ₂	145
Tableau 1.1	Comparaison entre deux techniques de fabrication des nanofils de silicium	39
Tableau 4.1	Solutions de décoration et temps de dépôt pour les quatre décorations argent réalisées à température ambiante	117
Tableau 5.1	Résistance série R _s et facteur d'idéalité n	140
Tableau 5.2	Résistance série R _s déterminé à partir des caractéristiques I-V mesurés sous vide et à différentes concentration de H ₂ des structures décorées avec le Pd et l'Au	141
Tableau 5.3	Temps de réponse et temps de recouvrement pour les structures décorées Pd, Pt, Au et Ag	147

INTRODUCTION

L'évolution Depuis une vingtaine d'années, un monde nouveau est né et ne cesse de se développer ... Il nous propose chaque jour des produits nouveaux, plus petits, plus légers et moins chers. Il nous procure des ordinateurs plus performants, des moyens de communications plus rapides, des traitements médicaux plus efficaces, un environnement plus propre et un cadre de vie plus agréable. C'est l'avènement du nano monde : le monde des nanosciences et des nanotechnologies qui est à l'origine de la naissance d'une véritable révolution [1].

Les nanotechnologies et les nanosciences s'imposent aujourd'hui comme l'un des champs majeurs de recherches des années à venir. Un grand défi technologique s'impose aujourd'hui aux industriels pour la création et l'élaboration de dispositifs variés aux performances toujours meilleures. En effet, la maîtrise de l'échelle nanométrique aura des implications dans des domaines aussi variés comme le magnétisme, le stockage de l'information, la biologie, ou encore l'électronique. De nouvelles architectures sont également en cours d'études avec le développement de composants organiques et inorganiques totalement nouveaux [2].

La microtechnologie n'a cessé d'avancer dans la miniaturisation des composants microélectroniques afin d'améliorer les performances des circuits et d'en réduire les coûts de fabrication. On peut résumer quelques étapes importantes de cette évolution : le début des années 70 a vu la naissance du premier microprocesseur (Intel 4004) qui comptait quelques milliers de transistors pour une surface de 10 mm^2 (Large Integration Scale LSI) ; au début des années 2000, le nombre de transistors est passé à 5 millions pour la même surface (Ultra Large Scale Integration ULSI). Ce chiffre a atteint les 400 millions durant les années 2010.

A ce titre, à l'aide de cette même technologie de miniaturisation, la puissance de calcul sur un Smartphone de 2015 équivaut à la puissance d'un micro-ordinateur des années 2000.

La technologie de ces dispositifs repose sur les propriétés des matériaux semi-conducteurs, en particulier le silicium, en raison de sa forte disponibilité, son faible coût de

production et de fabrication et de sa caractéristique d'être un oxyde très stable. En effet, actuellement la quasi-totalité des circuits intégrés sont à base de silicium ; le transistor étant le composant de base [3].

Devant la limite d'élaboration de microprocesseurs plus compacts, les voies de recherche se sont diversifiées. L'une des voies prometteuses consiste en l'élaboration de structures à base de nanofils qui sont étudiés de manière intensive ces dernières années afin de pouvoir les utiliser comme dispositifs dans plusieurs applications industrielles ; plusieurs domaines sont concernés comme l'optoélectronique, l'environnement, l'énergie solaire, les batteries, les capteurs...

L'apparition de nouvelles techniques de manipulation comme la lithographie, la gravure etc... et d'observation comme le Microscope à effet Tunnel, le Microscope à balayage électronique, le Microscope à force atomique, le Microscope optique à champ proche etc... ont contribué de façon importante au développement des nanosciences et ils ont permis de mettre à jour de nouveaux phénomènes et de nouvelles propriétés physiques à la base de nombreux défis techniques et scientifiques qui s'étalent dans des champs d'applications de plus en plus variés allant de la nanoélectronique à la nanomédecine en passant par la conversion d'énergie [4-20].

Les nanofils semiconducteurs représentent des systèmes uniques pour explorer les phénomènes physiques à l'échelle nanométrique et sont préconisés pour jouer un rôle important dans la course à la miniaturisation de futurs composants, notamment en électronique.

Les nanofils de silicium constituent un des composants de bases des nanotechnologies. L'intérêt de ces nanostructures réside en une réduction de la taille et une augmentation du rapport surface/volume permettant de leur attribuer de nouvelles propriétés électronique, optique, optoélectronique ou magnétique par rapport au matériau massif. Leurs morphologies unidimensionnelles leur confèrent des propriétés optiques et électroniques nouvelles qui ont attiré l'attention de nombreux scientifiques [21-24]. Leur surface spécifique élevée et leur forte activité chimique font d'eux un candidat intéressant pour la détection de gaz dans la surveillance et la protection de l'environnement.

En effet, ces propriétés permettent aux nanofils de silicium de réagir efficacement avec des composés gazeux. L'adsorption des molécules de gaz sur la surface du nanofil implique une modification de sa conductivité, qui sert de base à la détection de gaz

moléculaires [25]. La sensibilité du capteur dépend fortement de sa surface spécifique. D'autre part, les couches de nanofils de silicium montrent un faible facteur de réflexion de la lumière par rapport aux couches minces dans une large plage du spectre électromagnétique; ce qui permet la fabrication de cellules solaires sans l'utilisation de revêtements antireflet. Cette propriété les rend plus adaptés aux applications photovoltaïques de la nouvelle génération [26].

Des techniques expérimentales de plus en plus élaborées ont fait leur apparition pour aller toujours plus loin dans la fabrication de nanofils de tailles de plus en plus réduites avec une précision de plus en plus accrue.

Les nanofils de semiconducteurs peuvent être préparés par des méthodes de synthèses directes, de mieux en mieux maîtrisés, ils reproduisent à l'échelle nanométrique la plus part des fonctions dont sont capables les semi-conducteurs. Il est possible de synthétiser différentes formes de nanostructures de silicium. Le choix de la méthode de synthèse est fonction des applications ou études envisagées.

Les capteurs à base de semiconducteurs sont parmi les plus communément utilisés dans différents domaines. Ils se regroupent en deux familles. Les capteurs physico-chimiques [27-31] et les capteurs optiques. Dans toute cette variété de capteurs, le principe de détection reste le même, il est basé sur la variation des propriétés physico-chimiques et en particulier des propriétés électriques du capteur en présence du gaz ou des rayons lumineux suivant l'application. Toutes ces variations sont converties en grandeurs électriques pour actionner une alarme auditive ou un afficheur.

Les différents gaz, selon leur électronégativité et leur énergie d'ionisation, se conduisent différemment quand ils sont adsorbés sur la surface du matériau semiconducteur. Le phénomène d'adsorption met en jeu des transferts d'électrons du solide vers le gaz ou du gaz vers le solide [27]. L'augmentation de la surface spécifique (surface/volume) augmente l'activité de la surface, affectant leurs propriétés catalytiques, électroniques, optiques et magnétiques.

Depuis le début des années 2000, les capteurs étudiés ont été réalisés essentiellement avec du silicium poreux [32] ou à base de semi-conducteurs d'oxyde de métaux [33-39]. Pour le premier type, le silicium poreux est élaboré par anodisation électrochimique; procédé compliqué et incompatible avec la technologie d'intégration. De plus, le capteur de gaz à base de silicium poreux possède une résistance en série élevée

conduisant à une haute consommation d'énergie [40]. Pour le second type à base de semi-conducteurs d'oxyde de métaux, la température de fonctionnement élevée, pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de degrés Celsius, constitue sa limitation majeure [37-39].

Le travail que nous présenterons est constitué de deux parties. La première consiste en l'élaboration et la décoration de nanofils de silicium par des métaux nobles comme l'argent, le palladium, l'or ou le platine.

La deuxième partie consiste en la fabrication et la caractérisation de capteurs de gaz à base de nanofils de silicium de type diodes Schottky. L'effet Schottky confère à la diode la faculté de commuter à des vitesses très élevées et avec un seuil de tension directe bas ; qui sont deux propriétés intéressantes pour un capteur.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés essentiellement au capteur de gaz H_2 . L'hydrogène est un élément à faible coût, propre et non polluant ; il peut être un carburant de remplacement idéal pour l'avenir. Ce gaz incolore et inodore est explosif et meurtrier dans l'environnement ambiant, ce qui fait de lui un gaz très dangereux. Par conséquent, il est d'un grand intérêt de développer des capteurs d'hydrogène efficaces et économiquement sensibles pour la détection des fuites d'hydrogène dans le domaine spatial et dans l'air ambiant.

Ce travail a été réalisé au niveau du Centre de Recherche en Technologie des Semiconducteurs pour l'Energétique **CRTSE** (ex- UDTS).

Dans le chapitre 1, nous passerons en revue les différents procédés de fabrication qui se présentent sous deux approches; l'approche ascendante (Bottom-Up) qui consiste à assembler les atomes et les molécules un à un pour former les nano objets et l'approche descendante (Top Down) qui consiste en un découpage toujours plus fin de la matière. Une comparaison entre les deux techniques permettra de résumer leurs avantages et leurs inconvénients et d'expliquer notre choix pour la gravure chimique assistée par un métal. C'est une méthode qui peut être réalisée dans un laboratoire de chimie classique. Elle permet d'obtenir des nanofils de silicium droits de longueurs et de densités appréciables nécessaires pour l'application aux capteurs de gaz que nous réaliserons par la suite.

Les capteurs de gaz que nous allons fabriquer sont à base de diodes Schottky constituées par la structure **métal/nanofils/Silicium/métal**. A cet effet, dans le chapitre 2, nous présenterons une étude théorique concernant le contact métal-semiconducteur. Nous définirons les caractéristiques électriques d'une diode Schottky et donnerons un aperçu sur

le mécanisme d'interaction solide - gaz qui se produit au niveau de la surface du capteur afin d'analyser les performances des capteurs de gaz.

Le chapitre 3 sera consacré aux techniques expérimentales. On décrira le procédé utilisé pour l'élaboration des nanofils de silicium ainsi que les différentes solutions et conditions expérimentales que nous avons mises au point pour réaliser la décoration des nanofils de silicium par des nanoparticules de métaux nobles.

Nous présenterons aussi les différentes techniques d'analyses et de caractérisations auxquelles nous avons fait appel ; qui sont disponibles au **CRTSE**, à la division des techniques nucléaires **CRNA** ainsi qu'à l'université de BLIDA1 au niveau du laboratoire de Physique Fondamentale et Appliquée (**FUNDAPL**) et qui nous ont permis d'étudier la morphologie, la composition chimique ainsi que les propriétés optiques et électriques de nos échantillons et ceci dans le but de réaliser des capteurs de gaz.

L'élaboration et la caractérisation de nanofils de silicium décorés par des métaux nobles seront détaillées dans le chapitre 4. Ce dernier sera consacré à l'élaboration de nanofils par gravure chimique assistée par l'argent. Cette méthode est employée intensivement au sein de notre équipe **CMA13** en collaboration avec l'institut de recherche international-IRI de Lille en FRANCE; elle a été développée et optimisée pour plusieurs orientations et plusieurs résistivités du silicium [40-43]. C'est une technique simple, rapide et efficace pour la formation de nanofils. Nous nous proposons de décorer les nanofils obtenus par des métaux nobles tels que l'argent, l'or, le palladium et le platine. Nous procéderont à l'optimisation des paramètres expérimentaux afin de trouver la meilleure décoration pour l'élaboration d'un capteur de gaz efficace.

Les échantillons ainsi formés seront caractérisés par microscope électronique à balayage (MEB) couplé à un EDX (dispersion en énergie des rayons X); une analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaire SIMS confortera les résultats obtenus.

Les nanofils de Silicium sont formés par gravure chimique assistée par un métal et décorés avec les métaux nobles Ag, Pd, Au et Pt en utilisant le procédé de dépôt métallique auto catalytique (EMD) . Les nanofils ainsi obtenus serviront pour l'élaboration des diodes Schottky de structure Al/NFSi/p-Si/Al et Al/NP-NFSi/p-Si/Al qui sont à la base du capteur de gaz que nous allons fabriquer et caractériser dans le chapitre 5.

L'analyse de la réponse électrique de ces capteurs nous permettra d'expliquer l'influence de la décoration de l'Ag, le Pd, l'Au et le Pt sur la réponse des capteurs de gaz

H₂ et ceci en mesurant leurs caractéristiques électriques $I(v)$ et $I(t)$ à partir desquelles nous déterminerons les paramètres électriques tels que le facteur d'idéalité, la résistance série, la sensibilité, les temps de réponse et de recouvrement qui sont des grandeurs essentielles pour définir les performances d'un capteur de gaz.

L'analyse de ces résultats nous permettra de voir l'impact des nanofils de silicium et de leurs décorations par ces métaux sur la réponse du capteur de gaz H₂.

Une synthèse des différents résultats obtenus dans cette thèse sera présentée, commentée et discutée dans la conclusion générale.

CHAPITRE 1

SILICIUM : ÉTAT DE L'ART ET APPLICATIONS

1.1. Introduction

Une nouvelle révolution est en marche avec l'avènement des nanotechnologies et l'intérêt grandissant pour les systèmes unidimensionnels comme les nanofils. Tout l'intérêt de ces nanostructures réside en une réduction de taille et une augmentation du rapport surface/volume permettant de leur attribuer de nouvelles propriétés électronique, optique, optoélectronique ou magnétique par rapport au matériau massif. Les nanofils offrent en effet des avantages en termes de compatibilité et d'intégration avec la nanoélectronique conventionnelle [44]. Par ailleurs ces nanostructures ouvrent des voies prometteuses vers des applications très diverses, aussi bien en optoélectronique que pour la fabrication de nano capteurs [45-46].

La technologie de ces dispositifs repose actuellement sur les propriétés des matériaux semi-conducteurs ; en particulier le silicium ; en raison de sa forte disponibilité, son faible coût de production et de fabrication et de sa caractéristique d'être un oxyde très stable. En effet, actuellement la quasi-totalité des circuits intégrés sont en silicium, le transistor étant le composant de base. La microélectronique comme l'optoélectronique se caractérise par une évolution vers une miniaturisation constante des composants et ceci pour des raisons techniques, économiques et scientifiques.

La maîtrise des nanosciences commence à partir de l'étude théorique des boîtes quantiques jusqu'à l'élaboration des matériaux à l'échelle nanométrique. Ceci nécessite un effort considérable pour surmonter de nombreux défis sur les plans scientifiques et techniques.

Dans le cadre de ce travail nous nous sommes intéressés à la fabrication des nanostructures et tout spécialement aux nanofils de silicium obtenus par gravure chimique assistée par un métal. A cet effet, nous passerons en revue succinctement les différents procédés de fabrication qui se présentent sous deux approches, l'approche ascendante « Bottom-Up » qui consiste à assembler les atomes et les molécules un à un pour former les nano systèmes et l'approche descendante « Top Down » qui repose sur le découpage toujours plus fin de la matière. Une comparaison entre les deux techniques permettra de

résumer leurs avantages et leurs inconvénients et d'expliquer notre choix pour la gravure chimique assistée par un métal. C'est une méthode simple, rapide, efficace qui peut être réalisée dans un laboratoire de chimie classique sans avoir besoin de matériel coûteux. De plus elle permet d'obtenir des nanofils de silicium droits de longueur et de densité appréciable nécessaire pour l'application aux capteurs de gaz.

1.2. Généralités sur le Silicium

1.2.1. Propriétés du Silicium

Le silicium est le matériau semi-conducteur le plus utilisé commercialement du fait de ses propriétés et de son abondance naturelle. Le comportement des semi-conducteurs, comme celui des métaux et isolants, est décrit par la théorie des bandes.

La bande de valence est riche en électrons mais ne participe pas aux phénomènes de conduction. La bande de conduction est soit vide d'électrons soit à moitié remplie comme pour le cas des métaux et c'est cette bande de conduction qui permet aux électrons de se déplacer dans le solide.

Dans les conducteurs, en particulier les métaux, la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent (Figure 1.1). Les électrons peuvent passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circuler plus facilement dans tout le solide.

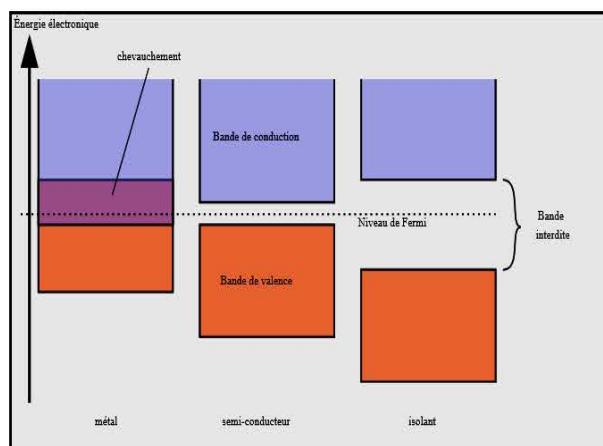


Figure 1.1 : Comparaison des structures de bandes électronique des métaux, semi-conducteurs et isolants

Dans un semi-conducteur, comme dans un isolant, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite. La différence entre ces deux composés réside dans la largeur de cette bande interdite appelée gap, largeur qui donne à chaque type de composé ses propriétés respectives.

Dans un isolant la valeur du Gap est autour de 6 eV pour le diamant. Pour les semi-conducteurs cette valeur est plus petite : 0.66 eV pour le germanium ; 1.12 eV pour le silicium et 2.26 eV pour le phosphore de gallium. Si on fournit cette énergie aux électrons ils seront capables de passer de la bande de valence à la bande de conduction et de circuler dans le matériau.

Dans le cristal, ces électrons se situent sur des niveaux d'énergie appelés bande de valence. Les électrons qui peuvent participer à la conduction possèdent des niveaux d'énergie appartenant à la bande de conduction. Pour franchir la bande interdite l'électron doit acquérir de l'énergie ; ceci peut se faire de plusieurs manières : par effet thermique, par absorption de photons...La conductivité intrinsèque d'un cristal semi-conducteur est liée à son nombre de porteurs de charge intrinsèque (électrons et trous).

1.2.2. Silicium cristallin

Le silicium, semi-conducteur le plus utilisé en électronique, est situé dans la quatrième colonne de la classification périodique des éléments de Mendeleïev ; de numéro atomique 14; il est inséré entre le carbone, de numéro atomique 6 et le germanium de numéro atomique 32. Il est électropositif dans son comportement chimique. Le silicium cristallise ; comme le carbone dans le réseau diamant ; par des liaisons covalentes [48,49]. Cette structure correspond à deux réseaux cubiques à faces centrées, translatés l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale du cube (Figure 1.2). La longueur du côté du cube, noté **a**, s'appelle le **paramètre de maille** ou paramètre cristallin du silicium. Chaque atome de silicium est entouré de quatre premiers voisins qui forment un tétraèdre (hybridations sp^3) par des liaisons covalentes.

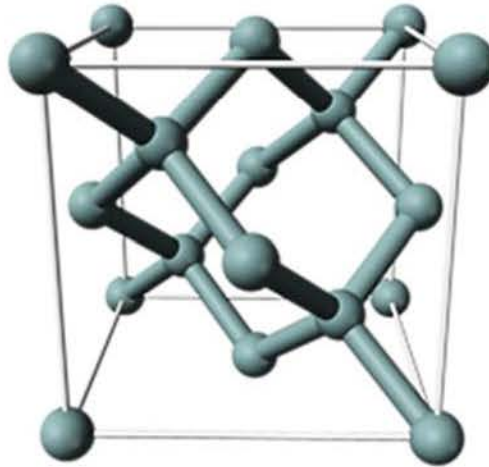


Figure 1.2 : Représentation d'une maille cristalline de silicium $a = 0,357 \text{ nm}$ [50].

Lors de la formation du cristal de silicium il suffit d'introduire une infime quantité d'impuretés sous la forme d'atomes dopants tels que le bore, ayant 3 électrons sur sa couche externe ; il augmente le nombre de trous dans le cristal. Ce dernier est dit dopé et comme les porteurs de charges majoritaires sont des trous, positifs, le cristal est de type *p*. Si un électron est arraché d'un atome voisin et vient combler le trou, tout se passe comme si c'était le trou qui s'était déplacé. On peut également doper le cristal avec des impuretés pentavalentes, comme l'arsenic ou le phosphore. On se retrouve alors avec un électron supplémentaire, donc libre. Les porteurs de charges majoritaires sont alors de polarité négative, le cristal est de type *n*.

La conductivité électrique du silicium peut être contrôlée par dopage, en introduisant dans la matrice cristalline des atomes dopants ; ce qui lui confère d'excellentes propriétés électroniques, qui en font un matériau de premier choix pour l'intégration dans les composants à semi-conducteurs.

1.3. Techniques d'élaboration des nanostructures de silicium:

1.3.1. Etat de l'art du silicium.

L'une des premières formes de nanostructures du silicium mis en évidence est le silicium poreux, il a été découvert en 1956 par Uhlir et Turner [51, 52] dans les laboratoires Bell [50]. Depuis, plusieurs méthodes de synthèse ont été mises au point. Il a été démontré que différentes formes de nanostructures peuvent être obtenues selon le choix de la méthode d'élaboration et l'application désirée. En 1964, Wagner et Ellis [53]

réalisent la synthèse de nanofils de silicium. Dans les années 80 T. Unagami [54] a tiré la première fonctionnalité concernant les effets de confinement quantique, suivi de la découverte de Canham des propriétés de photoluminescence du Silicium poreux en 1990 [55].

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des nanofils de silicium. Les principales méthodes utilisées pour réaliser ces nanostructures se regroupent en deux approches de fabrication: une approche par le haut dite « Top-Down » ;le nanofil est fabriqué par Lithographie puis masquage ou gravure à partir de matériaux "massifs", ou bien une approche par le bas « Bottom-Up » ; la synthèse du nanofil intervient par croissance à partir de constituants élémentaires par réaction chimique comme la polymérisation ou l'assemblage physico-chimique tel que la croissance cristalline, croissance dans une matrice servant de moule ou guidage sur un gabarit.

Nous donnerons ci-après le principe de ces deux méthodes, décriront leur mécanisme de formation et souligneront quelques-uns de leurs avantages et leurs inconvénients.

1.3.2. Approche Bottom-up(ascendante)

L'approche bottom-up est une technique dite constructive. Elle se caractérise par une suite de processus qui passent par la manipulation d'atomes individuels par synthèse ou par auto-assemblage pour la fabrication d'objets de tailles moléculaires ou nanométriques, avec de nouvelles propriétés physico-chimiques.

Les techniques d'élaboration ascendante : "par le bas", sont des techniques physico-chimiques basées sur un dépôt chimique ou physique suivit d'un mécanisme de croissance. Nous décrirons différentes méthodes de dépôt : Dépôt chimique en phase vapeur CVD, le Recuit en atmosphère réactive, évaporation de SiO, Epitaxie par jet moléculaires, Ablation laser....Nous allons ainsi présenter quelques exemples de ces techniques appliquées à la fabrication de nanofils dans les paragraphes suivants.

1.3.2.1. Croissance par CVD :(Chemical Vapor Deposition)

La CVD (Chemical Vapor Deposition) dépôt chimique en phase vapeur repose sur la croissance d'une phase solide sur une surface chauffée à l'aide de réactions chimiques en phase vapeur. Ce procédé met en jeu un gaz contenant l'espèce que l'on souhaite

déposer, un gaz précurseur contenant des atomes de silicium, le silane SiH_4 , tétrachlorure de silicium SiCl_4 , le dichlorosilane SiH_2Cl_2 Le gaz précurseur entre en réaction chimique et se décompose en espèces intermédiaires par l'action de la température ou d'un plasma (Figure 1.3). Les molécules gazeuses formées diffusent sur la surface jusqu'à un site où se produit la réaction chimique de l'échantillon ; elles sont ensuite adsorbées. Une réaction chimique se produit avec les atomes qui constituent la surface de l'échantillon [56].

La CVD permet une croissance épitaxiale des nanofils de silicium qui dépend de la température et du gaz précurseur utilisé avec des vitesses de croissance qui varient de 10^{-2} à 10^{-3} nm/min. En contrôlant les paramètres de croissances : le temps, la température, la pression et le substrat ; elle permet d'obtenir une longueur de nanofils appréciable. Cependant, par cette méthode, les nanofils croissent suivant différentes directions avec un diamètre inférieur à 5 nm [57].

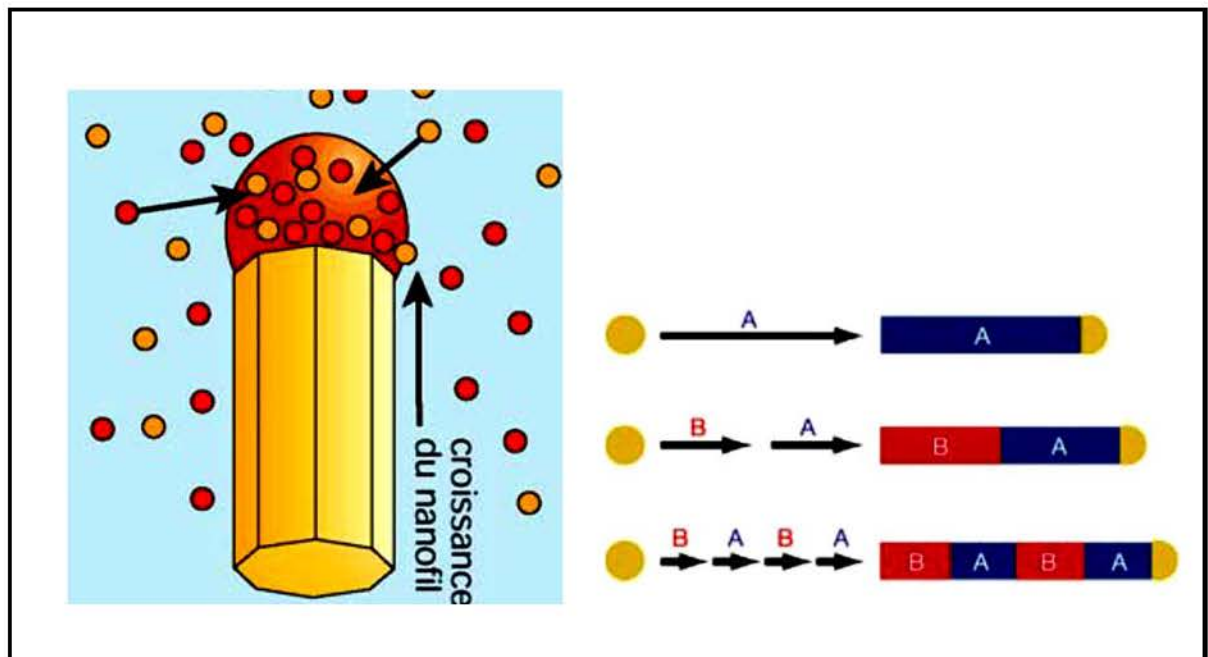


Figure 1.3 : Schéma explicatif de la croissance d'un nanofil par CVD catalytique : en haut les espèces chimiques (composés III-V) se dissolvent dans la nanoparticule métallique, ce qui détermine le diamètre du nanofil. En bas une variation périodique des espèces gazeuses

dans l'enceinte CVD permet la réalisation d'hétéro-structures unidimensionnelles constituées d'une alternance de matériaux semiconducteurs à différents gaps [58].

1.3.2.2. Recuit en atmosphère réactive (Annealing in reactive atmosphere)

La croissance des nanofils de silicium se fait autour d'impuretés métalliques présentes sur le substrat de silicium, en présence de gaz comme H_2 , I_2 ou Br_2 qui, injectés dans un four à haute température ($\approx 900^\circ C$), vont réagir avec le silicium massif et former des gaz précurseurs comme le SiH_4 , SiI_2 et $SiBr_2$. La contamination du métal dopé agit comme catalyseur et la croissance est similaire à celle de la méthode CVD. L'avantage de cette méthode est sa simplicité comparée aux autres méthodes de croissances.

1.3.2.3. Evaporation de SiO :

Les nanofils de silicium sont obtenus par évaporation du monoxyde de silicium SiO solide. Un petit grain de SiO est placé dans un four à une température variant entre 900 et $1350^\circ C$; ainsi le gaz SiO est dirigé vers un refroidisseur où il subit une réaction avec Si et SiO_2 formant ainsi des nanofils de silicium. Deux modes de croissances sont possibles : croissance avec ou sans catalyseur.

1.3.2.4. Epitaxie par jet moléculaire MBE

Cette technique nécessite une source de Si d'une grande pureté qui est placée perpendiculairement au substrat. La croissance des nanofils est commandée par deux flux de silicium, le premier venant du substrat et le second de la vapeur de silicium, ils interagissent dans un vide poussé, en présence d'un catalyseur métallique et à une température supérieur à $500^\circ C$ (Figure 1.4). Dans la méthode MBE, le dopage et la structure hétérogène des nanofils peuvent être contrôlés assez bien par l'évaporation séquentielle. Cependant, le diamètre des nanofils de silicium obtenu par cette méthode est supérieur à 40 nm et la vitesse de croissance des nanofils est assez lente, elle ne dépasse pas quelque nanomètre par minute.

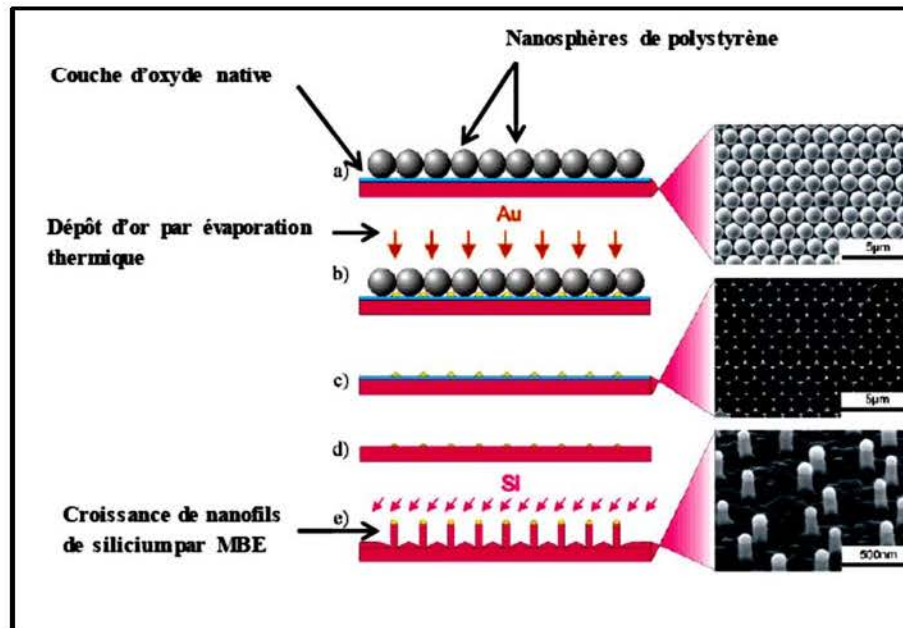


Figure 1.4 : Schéma des étapes utilisées lors du processus MBE, et les images MEB correspondantes, (a) : Des nanosphères de polystyrène sont déposées par lithographie sur le substrat de silicium couvert par une couche d'oxyde d'une épaisseur de 2 nm. (b) : Dépôt de l'or par évaporation dans les creux laissés entre les nanosphères. (c) : Retrait des sphères. (d) : Recuit thermique et nettoyage pour enlever la couche d'oxyde. (e) : Dépôt de silicium par MBE, en mode de croissance VLS catalysé par l'or [59].

1.3.2.5. Ablation laser (PLD)

La PLD (Pulsed Laser Deposition) est une méthode de dépôt par évaporation et pulvérisation cathodique. Elle utilise un faisceau laser impulsionnel dont la longueur d'onde appartient à l'ultraviolet, pour empêcher la surchauffe du matériau, sur une cible rotative dans une enceinte soumise à un vide poussé. La vaporisation de Si sous forme de plasma appelé *panache* est injecté perpendiculairement au substrat. La croissance du nanofil commence quand le liquide de la gouttelette devient saturé de silicium. Le diamètre des nanofils est irrégulier, et dépend du catalyseur utilisé et du gaz injecté dans le four comme (H_2 , He ou N_2). La longueur des nanofils ne dépasse pas quelques centaines de nanomètres (Figure 1.5). Cependant leur vitesse de croissance est plus grande que celle obtenue par la MBE.

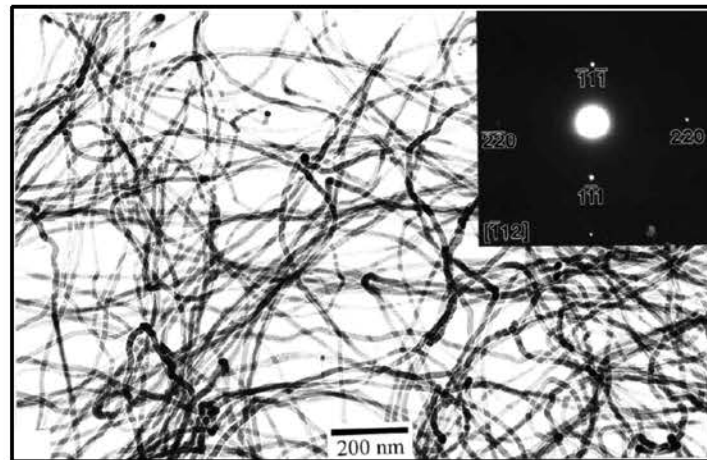


Figure 1.5: Nanofils de silicium élaboré par ablation laser [60]

1.3.2.6. Mécanisme de croissance VLS

Ce mécanisme dépend de la phase où évolue la réaction, il existe plusieurs concepts du mécanisme de croissance : VLS, VSS, et SLS le plus utilisé est le VLS.

Ce procédé de dépôt chimique a été mis au point en 1964 par Wagner et al. [61] Il est couramment appelé "Vapeur-Liquide-Solide" (VLS), un terme qui illustre parfaitement les trois étapes du mécanisme de croissance décrites précédemment : la phase gazeuse source de matière, la particule liquide servant à "focaliser" l'apport de matière, le fil solide résultant de la croissance. Wagner et Ellis ont déduit de ces observations le mécanisme de croissance VLS qu'ils décrivent selon la séquence suivante : La croissance VLS nécessite des particules métalliques (de l'or par exemple) qui vont former un alliage avec le silicium au-delà de la température eutectique 363°C [62] (Figure 1.6). Ces particules agissent comme catalyseurs de la croissance en tant que site énergétiquement favorable à l'adsorption et à la décomposition des réactifs en phase gazeuse ; à savoir le silane SiH_4 dans le cas du silicium. Le silicium s'incorpore en phase liquide à la goutte d'or et diffuse vers l'interface liquide-solide sous l'effet d'un gradient de concentration. La concentration du silicium dans la goutte augmente jusqu'à atteindre un seuil de solubilité imposé par le diagramme des phases du mélange binaire du couple Au/Si [63]. Une fois ce seuil atteint, le silicium précipite à l'interface goutte - substrat, et se dépose à la base de la gouttelette, menant ainsi à la croissance par épitaxie d'un fil de silicium qui supporte la goutte liquide

d'or [64] (Figure 1.7). La section des fils obtenus dépend donc directement du rayon du catalyseur d'or utilisé lors de la croissance.

Dans le cas où l'alliage métallique (le catalyseur) est sous la forme solide pendant la croissance, on parle de croissance VSS [65].

La croissance Solide Liquide Solide SLS est similaire à la croissance VLS excepté que le silicium de la goutte métallique ne provient pas du gaz silane mais du substrat (donc du solide)

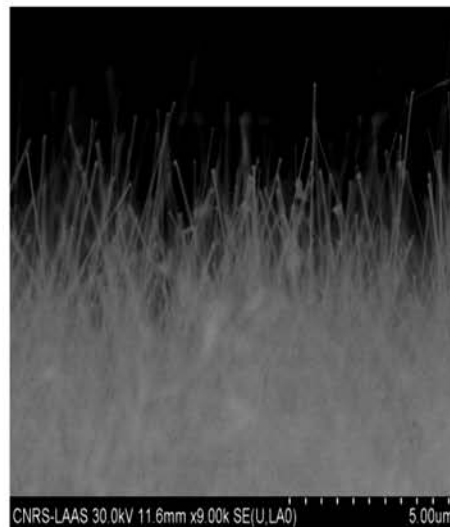


Figure 1.6 : Nanofils de silicium obtenus à partir d'un catalyseur d'or [66]

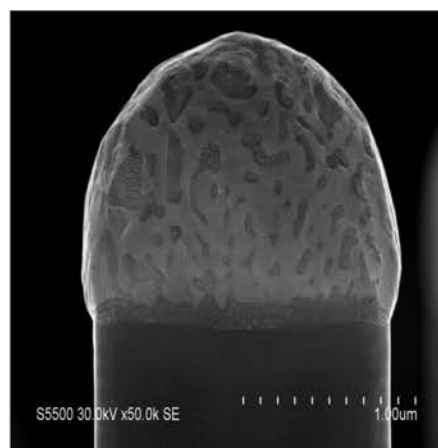


Figure 1.7 : Catalyseur Or après la croissance de nanofils. On distingue deux phases, l'une plus claire contient du silicium et l'autre majoritairement de l'or [59]

Les nanofils obtenus par la méthode VLS et VSS sont monocristallins. Il est donc possible de réaliser des croissances épitaxiales en utilisant un substrat de silicium monocristallin [67-69].

Dans le processus VLS, le matériau semiconducteur formant le nanofil peut être généré soit à partir de la décomposition de précurseurs par un procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) comme dans l'exemple, soit par des méthodes de transferts d'énergie comme l'ablation laser pulsé ou encore par l'épitaxie par jets moléculaires (MBE). Par la technique VLS, on peut moduler la composition du nanofil en changeant le gaz réactif, au cours de la synthèse, le long de son axe de croissance ou dans la direction perpendiculaire (radiale) qui correspond à des structures cœur/coquille ou cœur/multi-coquilles. Les hétéro structures peuvent être obtenues si la dissociation des réactifs est favorisée sur la surface du nanofil de façon analogue à une croissance couche par couche d'hétéro structures planaires. On peut alors répéter le processus et avoir des multicouches.

1.3.3. Approche Top-down (descendante)

L'approche Top-down est une technique « descendante » qui utilise découpages toujours plus fins de la matière. Pour fabriquer les nanofils on utilise des techniques de lithographie et de gravure

1.3.3.1. Lithographie

Au début des années 80, Petroff et col. [68] ont proposé de fabriquer des nanostructures en utilisant des procédés de lithographie. Cette technique est intensivement étudiée car elle est compatible avec une production de masse à l'échelle industrielle. La procédure s'effectue en trois étapes : la première étape implique la fabrication d'un masque qui est une image des nanostructures à fabriquer. La finesse du masque constitue déjà une limitation pour la taille des nanostructures à réaliser. Ensuite, le masque sert à transférer l'image des nanostructures vers une résine déposée sur la surface à graver. Pour ce faire, la résine subit une attaque chimique sélective, pour ensuite pouvoir attaquer le substrat au niveau des zones qui auraient été exposées ou non à un rayonnement UV (Figure 1.8a) [69-71]. La troisième étape consiste à transférer le motif, imprimé dans la résine, au semi-conducteur par une gravure ionique (Figure 1.8b).

Les principaux inconvénients de ces techniques sont liés à la taille réduite des nanostructures qui atteignent difficilement les dimensions de 20-30 nm. Pour atteindre des dimensions encore plus petites, plusieurs voies de recherche ont été développées.

- La lithographie utilisant les rayons X
- La lithographie utilisant des faisceaux d'électrons [72]
- La lithographie avec des faisceaux d'ions.

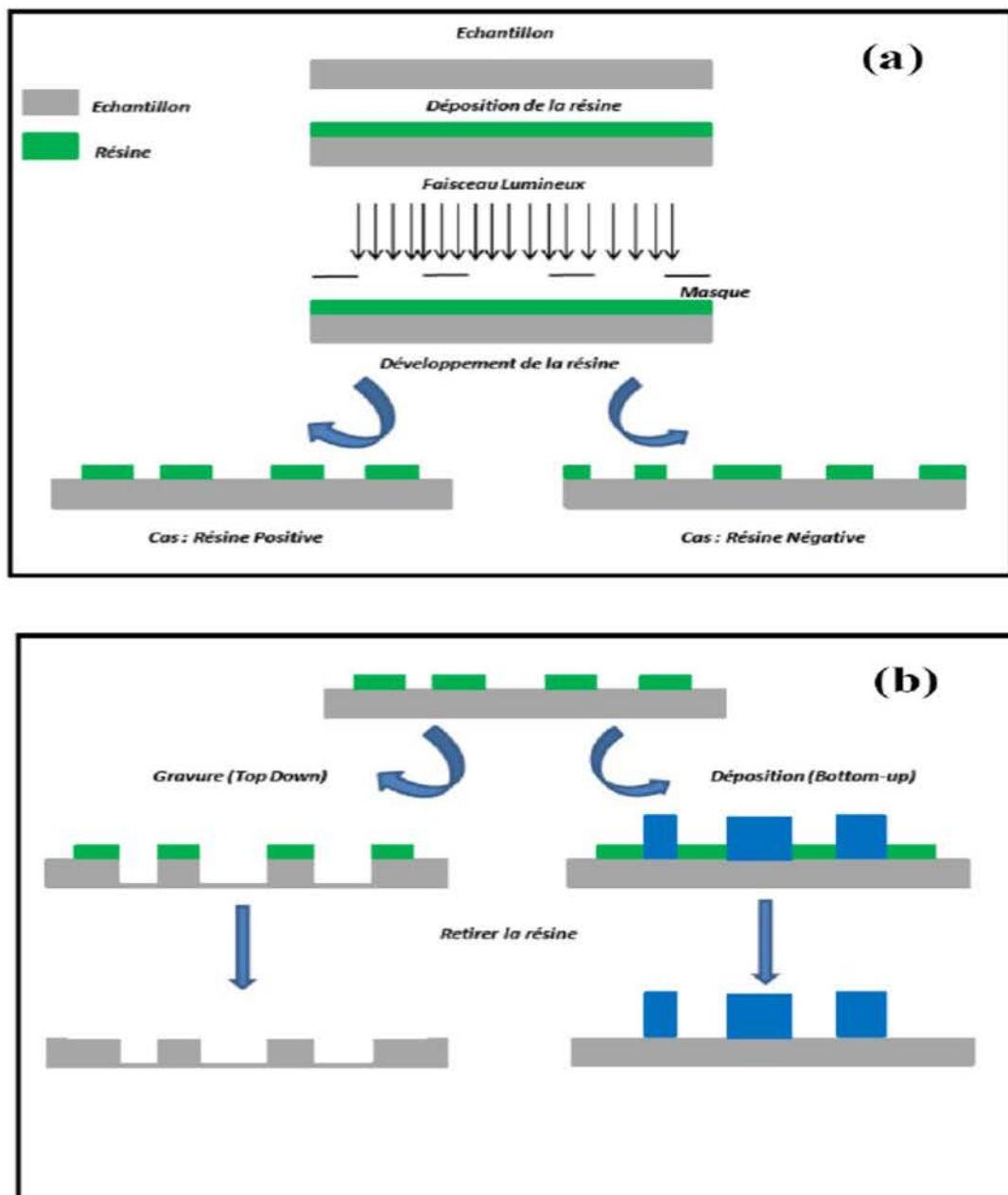


Figure 1.8: (a) Principe de la photolithographie, (b) Elaboration des nanofils de silicium par la combinaison de la technique de la photolithographie et d'autres techniques de gravure et de dépôt [70].

Les techniques de lithographie sont utilisées pour la création de motifs sur les substrats afin d'obtenir des surfaces structurées de silicium. Pour arriver à la fabrication des nanofils, ces motifs doivent être gravés. Dans la méthode Top-down, ceci peut être réalisé soit par gravure sèche ou par gravure humide.

1.3.3.2. Technique de gravure

L'étape de gravure qui suit la lithographie consiste à éliminer les zones non protégées par la résine. La qualité des nanofils dépend de la qualité de la gravure qui doit être précise, sélective et directive. Pour ce faire, deux techniques sont utilisées : la gravure sèche et la gravure humide [70].

- Gravure sèche : La gravure sèche est un processus de gravure par plasma qui combine les effets de bombardement par les ions et la réaction chimique. Suivant l'énergie des ions, la pression et le gaz utilisés, la gravure peut être soit isotrope soit anisotrope [71- 74].
- Gravure humide : La gravure humide est réalisée à l'aide de solution liquide par attaque chimique. Pour les matériaux cristallins comme le silicium, si la vitesse de gravure est homogène dans toutes les directions, la gravure sera isotrope ; dans le cas contraire la gravure est anisotrope, ce qui permet d'obtenir des profils spécifiques. Celle-ci est effectuée par l'hydroxyde de potassium (KOH), l'hydroxyde de tetramethylammonium (TMAH) ou dans une solution aqueuse d'éthylène diamine et pyrocatechol (EDP). Ces solutions permettent une gravure préférentielle du silicium selon les différents plans cristallographiques. Le silicium est rapidement attaqué selon les orientations cristallographiques (100) et (110) et lentement attaqué selon la direction (111).

1.3.3.2.1. Gravure électrochimique

La gravure électrochimique est utilisée pour fabriquer du silicium poreux. Elle se produit dans des solutions à base de fluorure telles que: HF, NH₄F, NaBF₄... ; le modèle qui explique ce processus a été proposé par Allonge et col.[75-77]. La technique consiste en une attaque du substrat par une solution d'acide fluorhydrique (HF) en appliquant un courant électrique. Le courant électrique est appliqué entre l'anode constituée par la face arrière du substrat de silicium et la cathode en platine. Les trous sont générés à l'interface

silicium/électrolyte. Durant le processus d'anodisation, cette interface se déplace en profondeur donnant lieu à la formation d'une couche poreuse. Nous pouvons agir sur la morphologie des couches du silicium poreux en agissant sur les paramètres expérimentaux tels que la concentration, le temps et le courant d'anodisation [75].

La maîtrise des paramètres morphologiques est très utile pour optimiser les dispositifs qui utilisent du silicium poreux ; que ce soit dans le domaine des capteurs où la taille des pores doit être adaptée aux molécules à détecter, ou dans le domaine de la photoluminescence du silicium poreux où la longueur d'onde émise dépend de la morphologie du matériau.

1.3.3.2.2. Gravure sans l'application de courant (electroless etching):

C'est une gravure qui ne nécessite pas l'application d'une source d'alimentation électrique. Le courant circulant entre l'anode : le silicium oxydé Si^+ et la cathode : l'oxydant réducteur $(\text{ox})^-$, est un courant local [76]. Dans ce cadre, Il existe trois types de gravures, la gravure du Stain etching, la gravure chimique en phase vapeur et la gravure assistée par un métal :

1.3.3.2.2.1. Techniques de gravure du Stainetching et de gravure chimique en phase vapeur

Les techniques de gravure du Stain etching et de gravure chimique en phase vapeur sont deux techniques utilisées pour la fabrication des couches minces de silicium poreux [74,76], la première par immersion de l'échantillon dans une solution contenant des ions fluorure (HF , HBF_4 , HSbF_6 , NH_4F ...) et des agents oxydants (HNO_3 , NaNO_2 , KMnO_4 , KBrO_3 ,...). La seconde se fait par la vapeur dégagée d'un concentré d' HF et HNO_3 sur la surface de l'échantillon qui est maintenu au-dessus de la solution [77].

1.3.3.2.2.2. Technique de gravure assistée par un métal

Dans cette partie nous allons étudier le mécanisme de gravure chimique assisté par un métal que nous allons utiliser dans notre travail, pour l'élaboration des nanofils de silicium.

La gravure chimique assistée par un métal a été décrite pour la première fois par Peng et col. [79] et a été détaillée dans de différents articles [80-85]. Dans notre groupe de recherche plusieurs expériences ont été faites pour optimiser les différents paramètres afin de produire des nanostructures de silicium [86, 87, 71]

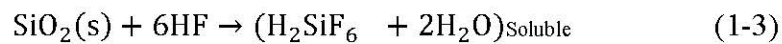
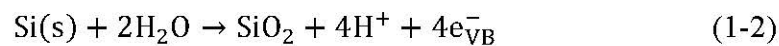
A. Gravure chimique assistée par un métal en une seule étape

Peng et coll. ont montré que le mélange chimique HF/AgNO₃ permet en même temps de réaliser un dépôt d'argent sur la surface du silicium et une gravure du silicium formant ainsi des nanofils [88]. Les atomes d'argent déposés serviront de cathodes locales ; les zones de silicium qui se trouvent en dessous seront des anodes.

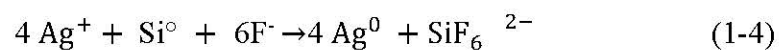
Deux réactions locales se déroulent simultanément, l'ion Ag⁺ capture un électron de la bande de valence du silicium et se dépose sous forme d'atome Ag⁰ selon la réaction cathodique :



L'oxydation anodique locale se déroule au niveau du silicium qui se trouve en dessous de l'atome d'argent déposé. L'oxyde de silicium ainsi formé réagit avec l'AgNO₃ HF pour donner le complexe H₂SiF₆ qui est soluble dans l'eau selon les réactions anodiques :



La réaction résultante:



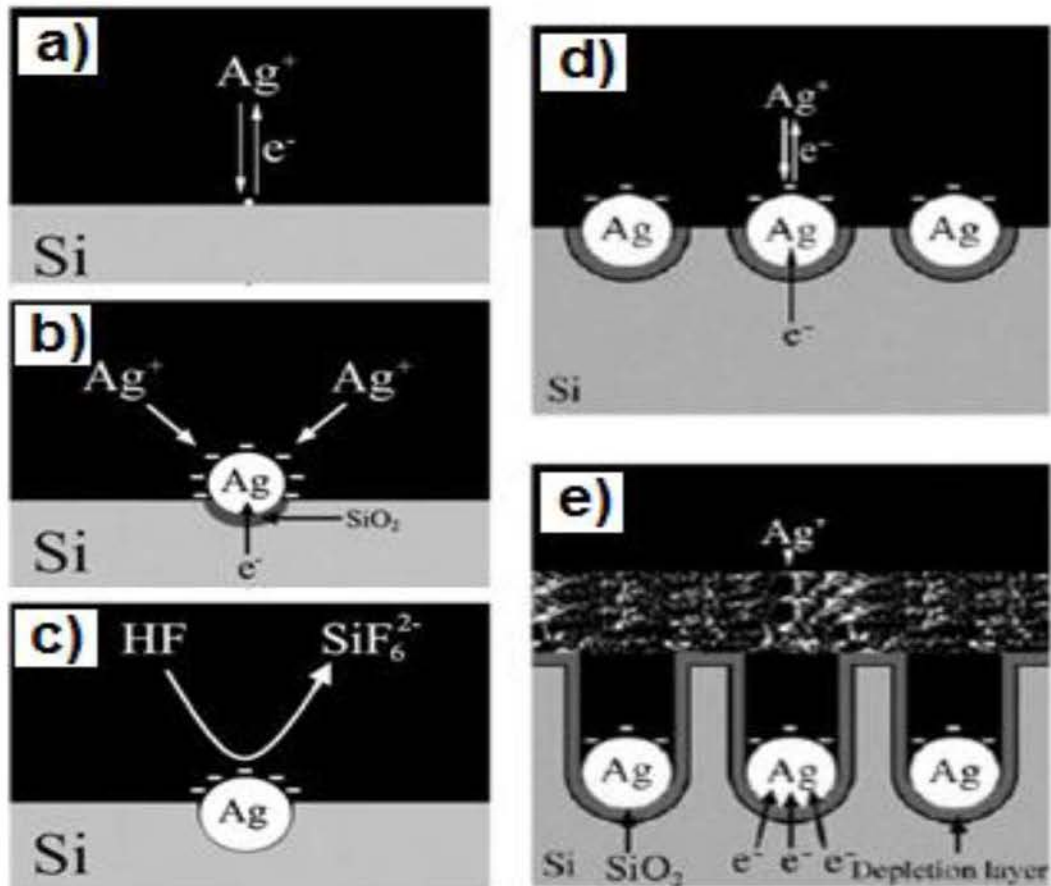


Figure 1.9 : Principe d'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape dans une solution aqueuse d' HF/AgNO_3 [89].

Le mécanisme d'élaboration des nanofils en une seule étape a été expliqué par Peng, Mitsugi et leur col. [90-95]. Les atomes d'Ag étant plus électronégatifs que le silicium, vont attirer les électrons du silicium et les nucleus déposés deviennent négativement chargés (Figure 1.9a et 1.9b) ; ainsi ils vont servir à réduire d'autres ions Ag^+ qui se déposent sous forme métallique (Figure 1.9d). Ceci crée un entassement de nucleus sous forme de nanoparticules d'argent qui assurent le transfert localisé des électrons de la bande de valence du silicium vers les ions Ag^+ conduisant à une oxydation locale. Le SiO_2 ainsi formé sous ces nanoparticules d'Ag est immédiatement gravé par HF présent dans la solution (Figure 1.9c), ce qui conduit à la formation de trous où la particule d'Ag se trouve piégée ; elle commence ainsi à creuser et se déplacer vers le bas (Figure 1.9e).

Entre deux pits se crée un nanofil. Expérimentalement, on remarque que les particules d'argent de taille supérieure aux trous restent à la surface de l'échantillon, un dépôt épais d'argent se forme et des structures dendritiques apparaissent [94,95] (Figures 1.10a).

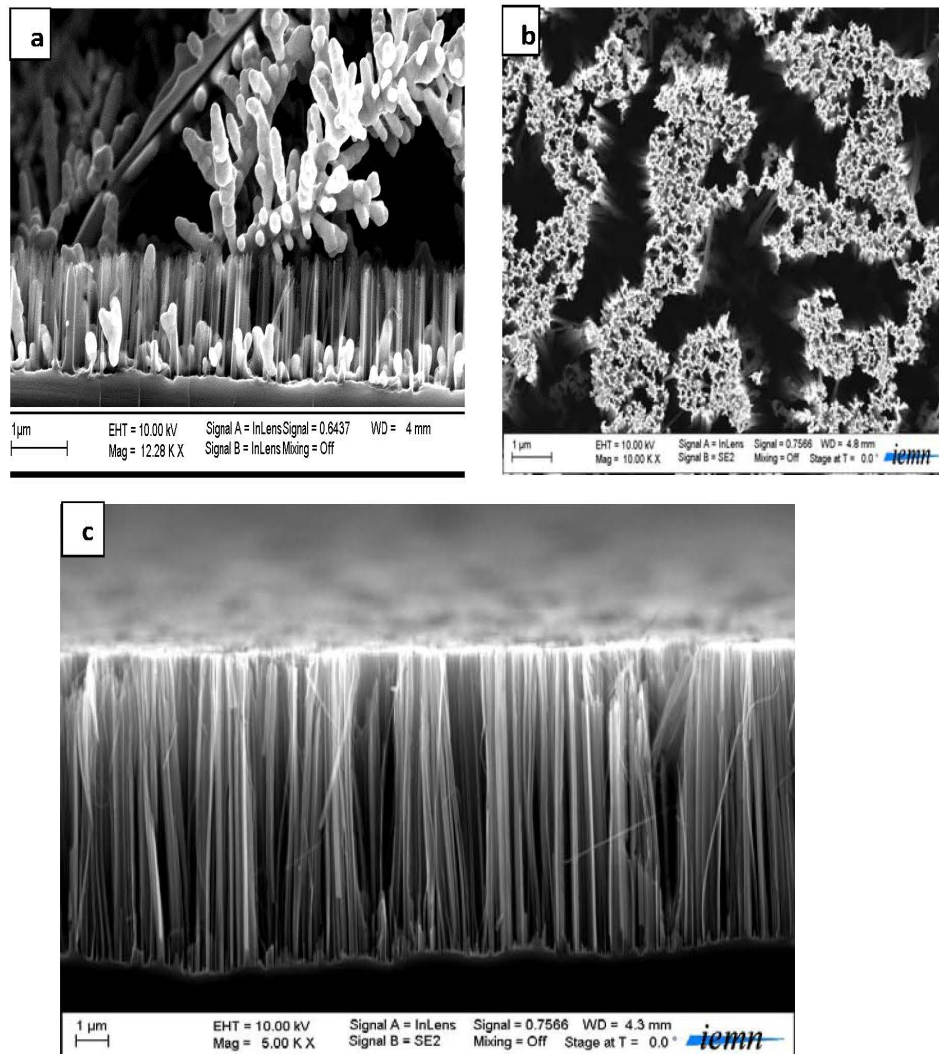


Figure 1.10 : Images MEB de nanofils de silicium réalisés par gravure chimique HF/AgNO₃ : (a) section avant dissolution de l'argent [94], (b) Vue de dessus après dissolution de l'argent, (c) section après dissolution des dendrites d'argent.

Les études précédemment faites montrent que la gravure chimique assistée par un métal à une seule étape ne dépend ni du dopage ni de l'orientation cristallographique du substrat de silicium utilisé [95]. Cependant, la morphologie des nanofils obtenue dépend fortement des paramètres expérimentaux de gravure tels que : le temps d'attaque, la

concentration de la solution, la température de gravure ainsi que les espèces métalliques ajoutées dans la solution d'HF [96,97].

Cette technique permet d'obtenir facilement et de manière reproductible des nanofils à moindre coût comme reporté par Peng et col. [97, 98, 99, 100-103]. Son inconvénient majeur réside dans la difficulté de contrôler la densité et le diamètre des nanofils.

B. Gravure chimique assistée par un métal en deux étapes.

Comme son nom l'indique, cette technique de gravure se fait en deux temps :

Un dépôt en surface de métaux noble tel que : Ag, Au, Pd ou Pt soit en un film mince soit sous forme de particules. Plusieurs méthodes de dépôts peuvent être utilisées : ablation laser, évaporation thermique, pulvérisation cathodique ...

- Suit d'une attaque chimique dans une solution aqueuse contenant du HF et un agent oxydant tel que : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, H_2O_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMO_4 ,

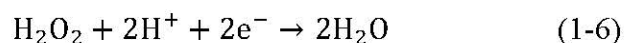
Pour expliquer le mécanisme de formation des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes nous avons choisi la technique qui utilise le H_2O_2 comme agent oxydant car c'est la technique que nous avons utilisée au cours de ce travail.

La première étape de cette méthode repose sur le dépôt de nanoparticules d'argent sur le substrat de silicium par voie chimique dans une solution HF/ AgNO_3 selon la réaction :

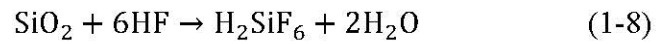


Les nanoparticules présentes sur la surface du silicium agissent comme catalyseur sur lequel la réduction de l'oxydant se produit (Figure 1.11a). Le transfert de charges est nécessaire autant pour l'oxydation que pour la dissolution du silicium.

La deuxième étape consiste à immerger l'échantillon dans une solution HF/ H_2O_2 (Figure 1.11b). Une explication du processus a été donnée par Peng et col. [100] ; ils suggèrent que les particules d'Ag agissent comme des microcathodes pour réduire le H_2O_2 en consommant des protons H^+ et des électrons suivant la réaction :

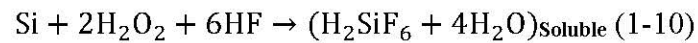


Sous la particule d'argent qui se trouve en contact directe avec le silicium se produisent les réactions anodiques suivantes :



Un courant local d'oxydation circule du site cathodique vers le site anodique tandis que les protons H^+ migrent du site anodique vers le site cathodique.

La réaction globale qui se passe pendant la gravure chimique :



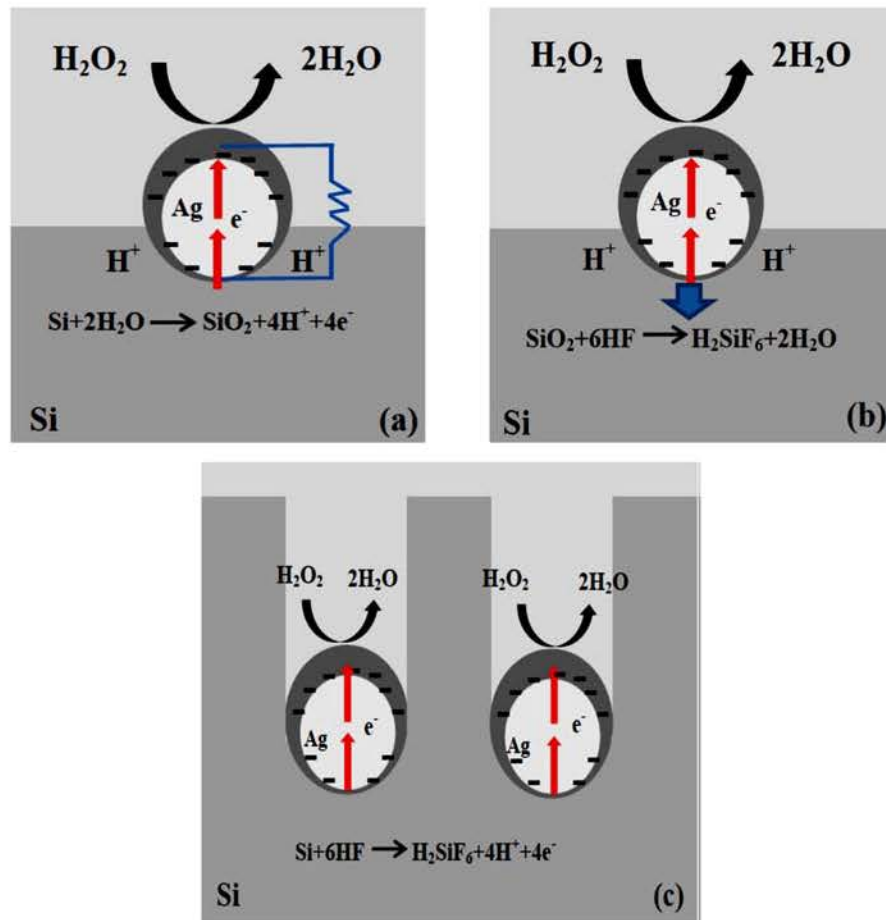


Figure 1.11 : Principe d'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes en utilisant H_2O_2 comme oxydant [71].

Comme le montre la Figure 1.11 c ; les réactions sont localisées dans les régions où se trouvent les particules d'Ag qui continueront à s'enfoncer dans le silicium et ainsi former des nanofils mais avec une vitesse décroissante en raison de l'épuisement progressif de H_2O_2 en solution.

Toutefois la gravure chimique à deux étapes présente une particularité : suivant l'orientation cristallographique l'attaque est différente. L'explication proposée par différents chercheurs [9,10] est qu'étant donné qu'il existe des directions privilégiées dans un cristal, la dissolution du silicium dans les solutions acide ou alcaline est anisotrope. Ceci est attribué à la rupture des liaisons internes en anglais *back-bond breaking* [72,80]. L'oxydation et la dissolution d'un atome de silicium en surface nécessite de rompre ses liaisons internes qui sont déterminées par l'orientation cristallographique du substrat [95]. Un atome de surface d'une orientation cristallographique (100) a deux liaisons avec le substrat, tandis qu'un atome qui appartient à l'orientation (111) et (110) en a trois [81,95].

Par conséquent la gravure chimique est anisotrope et change de direction vers les plans de faible stabilité chimique. Toutefois, Huang et al [83], ont constaté qu'on pouvait agir sur l'anisotropie en intervenant sur la concentration de l'agent oxydant.

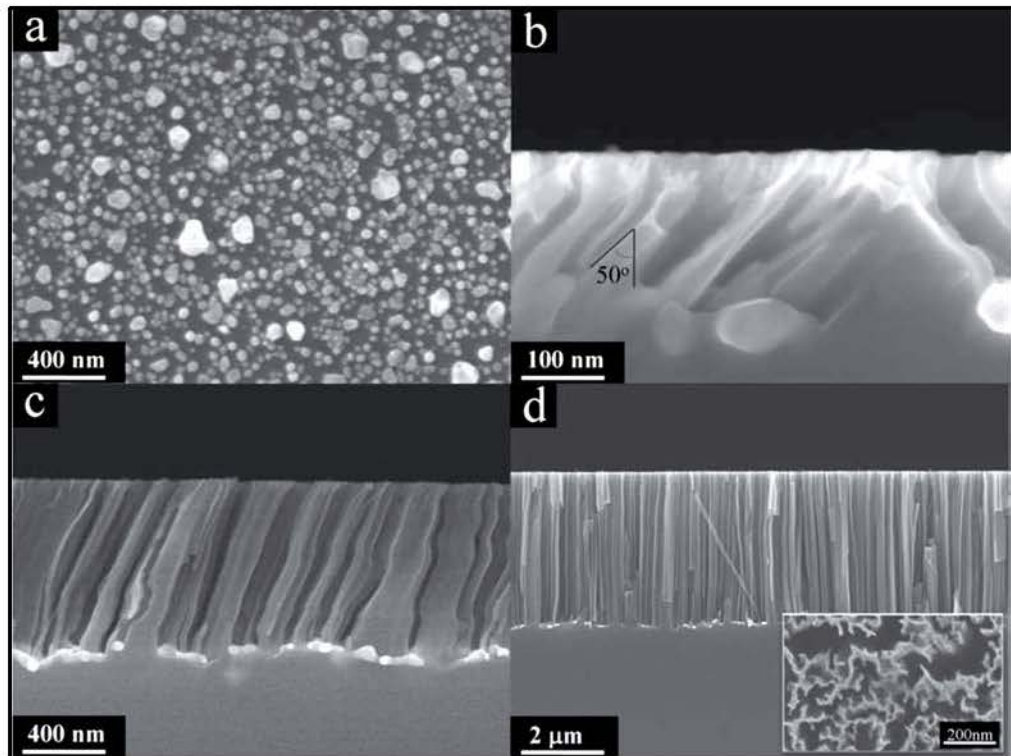


Figure 1.12 : (a) Image MEB en plan d'un film de nanoparticules d'Ag déposé sur du Si (111). Images MEB en coupe transversale après processus de gravure chimique dans une solution de (5.6M) HF et : (b) 2mM H_2O_2 , (c) 20 mM H_2O_2 et (d) 100 mM H_2O_2 [104].

La figure 2.14 montre les Images MEB en plan et en coupe transversale après processus de gravure chimique dans une solution HF/ H_2O_2 à différentes concentrations de H_2O_2 . Nous pouvons remarquer que la direction change suivant la concentration de H_2O_2 , les nanofils obtenus sont inclinés pour la concentration de 20 mM et droit pour la concentration de H_2O_2 de 100 mM.

1.4. Etude comparative entre l'Approche Bottom-up et l'Approche Top-down

Dans les paragraphes précédents nous avons essayé de présenter les deux approches de fabrication des nanofils les plus utilisées. Chaque méthode possède des avantages et des

inconvenients, nous allons résumer dans le tableau 1.1 leurs différentes caractéristiques [105]

Dans ce travail, pour la fabrication des nanofils de silicium, nous avons utilisé la gravure chimique assistée par un métal à une étape. C'est une méthode simple, rapide, efficace, peu coûteuse et facile à manipuler vu que l'on peut contrôler divers paramètres comme : la longueur, l'orientation, le type de dopage et le niveau de dopage. Toutes les procédures peuvent être accomplies au niveau du laboratoire de chimie sans avoir besoin de matériel coûteux. De plus la gravure chimique assistée par un métal à une étape permet d'obtenir des nanofils perpendiculaires à la surface du silicium indépendamment de l'orientation cristallographique, leurs longueurs sont appréciables et avec une surface spécifique importante. Ces caractéristiques sont nécessaires pour l'application aux capteurs de gaz.

Tableau 1.1 : comparaison entre deux techniques de fabrication des nanofils de silicium

	Approche Bottom-up (VLS)	Approche Top-down
Agent chimique	Gaz précurseur SiH_4	Solution aqueuse HF/AgNO_3
Equipement	Sophistiqué, couteux et onéreux	Simple et pas cher
Budget	Important	Faible coût
processus	Complicé	Simple
Forme des Nanofils	Fils cylindriques et enchevêtrés	Faisceaux de Nanofils alignés verticalement
Diamètres	Hétérogènes entre 80 et 150 nm	Difficile à contrôler
Doping	Difficile à contrôler	Identique au matériau de base
Reproductibilité	Bonne	Bonne
Substrat	Quel que soit	Plaquette de Silicium
Orientation	Divers	Divers
Longueur	Pas de limite	En fonction du temps de gravure

1.5. Applications des nanofils de silicium

A partir des différentes études bibliographiques réalisées, nous constatons que la morphologie des nanostructures du silicium dépend de la technique utilisée, des paramètres

expérimentaux, du substrat...suivant leur taille, leur diamètres, leurs longueurs, leur densité...

Il est donc possible de synthétiser différentes formes de nanostructures de silicium ; le choix de la méthode de synthèse est fonction des applications ou études envisagées. Les nanofils offrent des avantages en termes de compatibilité et d'intégration aisées avec la nanoélectronique conventionnelle. Par ailleurs ces nanostructures ouvrent des voies prometteuses vers des applications très diverses, aussi bien en optoélectronique que pour la fabrication de nano capteurs biologiques [106-108]. Nous citerons ci-dessous quelques une d'entre elles dans les paragraphes suivants.

1.5.1. Activité photocatalytique

Les photocatalyseurs à base de semiconducteurs ont largement été employés pour la décomposition des polluants toxiques non biodégradables présents dans l'air et dans l'eau. L'activité photocatalytique dans le domaine de la photocatalyse est limitée par deux facteurs caractéristiques des semiconducteurs ; leur bande interdite et le fait que les paires électrons-trous générés par irradiation UV, se recombinent facilement ce qui rend ces semiconducteurs moins efficaces vis-à-vis de la photo dégradation des polluants organiques dans le visible. Cependant le dépôt de métaux nobles tels que le Pt, Au et Ag en surface permet de réduire la recombinaison électrons-trous et ainsi augmenter l'activité photocatalytique dans le visible [109].

Le silicium massif est considéré comme un mauvais catalyseur dans la dépollution de l'environnement à cause de sa bande de valence qui n'est pas suffisamment positif pour oxyder les polluants organiques [110,112]. Cependant les nanostructures de silicium, leurs structures et leurs surfaces spécifiques importantes leurs permettent de piéger les paires électrons-trous à la surface par adsorption; ce qui leur confère une meilleure efficacité photocatalytique conduisant à la dégradation d'un certain nombre de molécules et notamment les colorants [111-113]. Utilisant ces résultats, plusieurs chercheurs s'intéressent actuellement à améliorer l'activité photocatalytique en introduisant les nanofils de silicium décorés des particules métalliques [80].

1.5.2. Batterie au Lithium

Les accumulateurs au Lithium à base d'anode de Silicium présentent deux inconvénients majeurs : leur temps de rechargement long et leur faible autonomie. Le remplacement de l'anode classique en graphite par le Silicium cristallin a permis d'augmenter par dix la capacité de rechargement de la batterie. Toutefois une forte dégradation du film de silicium est constatée. Des travaux récents ont montré que des améliorations intéressantes peuvent être apportées à ces batteries en utilisant des nanofils de Silicium pour l'anode à la place des matériaux massifs [108, 109].

1.5.3. Capteurs

L'importante surface spécifique des nanostructures de silicium rend leur application intéressante dans le domaine des capteurs [100]. Leurs propriétés physiques les classent en deux familles de capteurs : les biocapteurs et les capteurs physico-chimiques. Les premiers détectent des composés biochimiques et biologiques, ils sont généralement réalisés à base de nanofils d'or. Les capteurs physico-chimiques sont essentiellement destinés à la détection de gaz ; l'adsorption, la sensibilité et la sélectivité dépendent de la surface du matériau utilisé [105-107]. Jusqu'à présent les nanostructures utilisées dans ce domaine sont les couches poreuses, les résultats de ces travaux montrent que les capteurs obtenus se caractérisent par un temps de réponse assez long. Dans ce travail nous allons réaliser un capteur à base de nanofils de silicium et étudier l'impact de la décoration des nanofils de silicium par des métaux nobles sur la réponse électrique des capteurs.

1.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les propriétés du silicium, matériau de base des nanofils que nous allons élaborer. Nous avons exposé les deux approches actuelles pour l'élaboration des nanofils. L'approche Bottom-up, qui est une approche constructive, utilise un gaz précurseur de Silicium. A partir d'une molécule on arrive à construire un objet à l'échelle nanométrique. La seconde, l'approche Top-down, qui consiste à démarrer d'un matériau massif et le creuser pour obtenir un objet de plus petite taille. Nous avons comparé les deux méthodes pour justifier le choix de la technique que nous avons utilisée, à savoir la gravure chimique assistée par un métal en une seule étape dans une solution aqueuse d' HF/AgNO_3 qui nous a permis d'obtenir des nanofils de Silicium bien structurés

avec un rapport : surface / volume élevé et une manipulation des paramètres expérimentaux faciles à maîtriser et avec un coût très réduit.

Nous avons terminé notre chapitre en présentant quelques applications émergentes des nanofils de silicium: les photocatalyseurs utilisés pour la décomposition des polluants toxiques et non biodégradables. Les batteries au Lithium où l'utilisation des nanofils de silicium comme anode permet de diminuer le temps de rechargement et d'augmenter son autonomie. Le progrès réalisé dans l'élaboration des nanostructures et l'appui des technologies de pointe ont largement contribué au développement de différents types de capteurs surtout à base de silicium poreux. Dans notre travail nous utiliserons les nanofils pour l'élaboration d'un capteur de gaz et étudierons l'impact des propriétés spécifiques des nanofils de silicium sur les qualités du capteur.

CHAPITRE 2

CAPTEUR DE GAZ A BASE D'UN CONTACT METAL-SILICIUM

2.1. Introduction

Les capteurs à base de semiconducteurs sont parmi le type de capteurs les plus communément utilisés dans différents domaines de l'environnement, chimique et biologique ainsi que dans le domaine spatial. La variété des capteurs est très grande et elle a tendance à s'étendre à d'autres domaines. Dans ce travail nous allons réaliser des capteurs de gaz à base de diodes Schottky constituée par la structure **métal/nanofils/Silicium/métal**. A cet effet nous allons nous intéresser au contact métal-semiconducteur, définir les caractéristiques électriques d'une diode Schottky et donner un aperçu sur le mécanisme d'interaction solide -gaz qui se produit au niveau de la surface du capteur afin de comprendre les performances d'un capteur de gaz.

2.2. Contact Métal-Semiconducteur(M-SC)

2.2.1. Introduction

Une diode Schottky utilise une jonction métal semi-conducteur au lieu d'une jonction p-n dans les diodes conventionnelles. Le contact Métal-Semi-conducteur (M-SC) est très utilisé dans les dispositifs microélectroniques [114]. Suivant la nature du métal et du semi-conducteur, l'application d'une tension sur une telle structure produit une caractéristique $I(V)$ soit symétrique pour un contacte ohmique (Figure 2.1a) soit non symétrique (Figure 2.1b) et dans ce cas la structure se comporte comme un redresseur : c'est une diode Schottky.

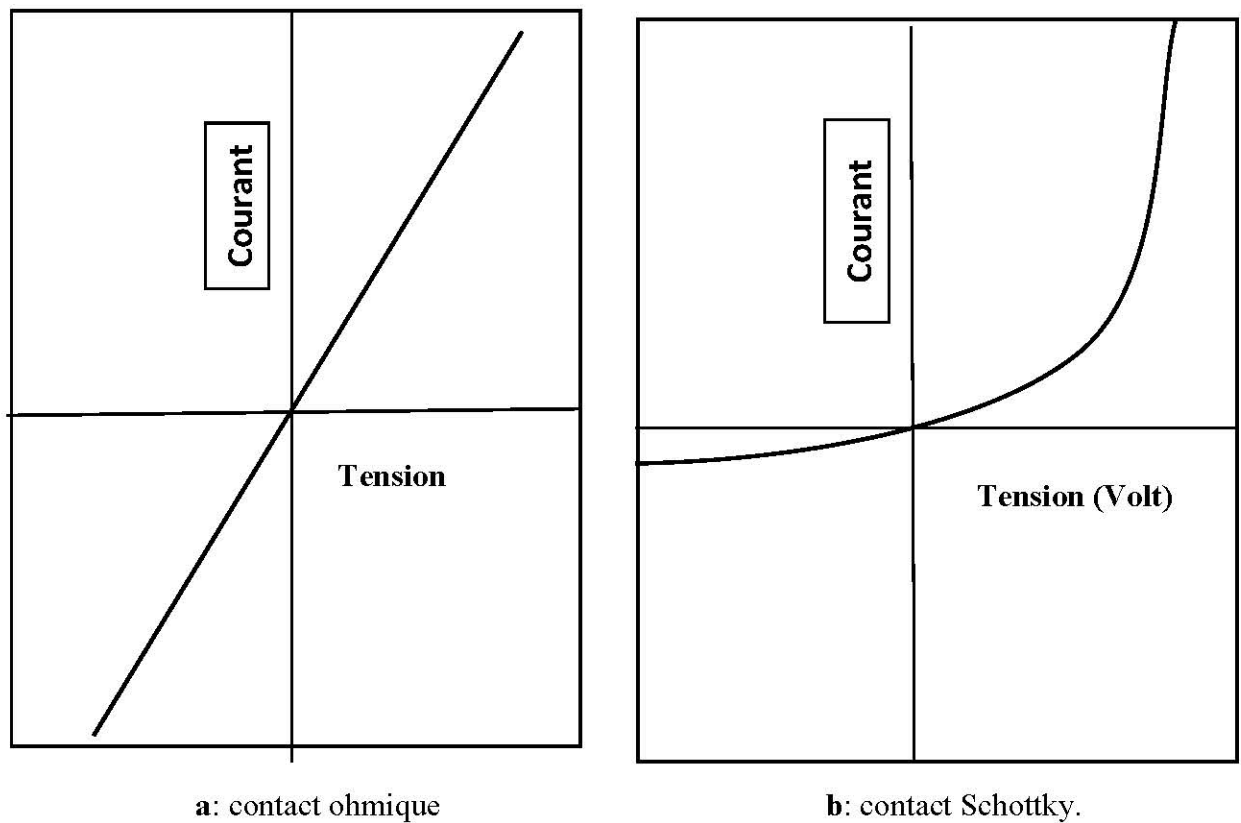


Figure 2.1 : Caractéristique $I(V)$ d'un contact ohmique(a) et d'un contact Schottky(b).

Les structures (M-SC) sont particulièrement bien adaptées à la technologie du silicium, car il est aisé de modifier les propriétés électriques du silicium en introduisant dans la matrice cristalline des dopants tels que le Bore induisant un dopage de type p ou le phosphore induisant un dopage du type n (chapitre 1).

Toute structure M-SC est caractérisée par le travail de sortie du métal et l'affinité électronique du semiconducteur. La différence entre ces deux grandeurs définit la structure des bandes d'énergie de l'interface M-SC [115] et c'est ce qui introduit la hauteur de la barrière Schottky [116-118].

2.2.2. Travail de sortie et Affinité électronique

Le travail de sortie est défini comme l'énergie minimale qu'il faut fournir pour extraire un électron du matériau. Le travail de sortie d'un métal est noté $q \Phi_m$ et correspond à la distance énergétique entre le niveau de fermi E_{Fm} et le niveau du vide E_0 (Figure 2.2).

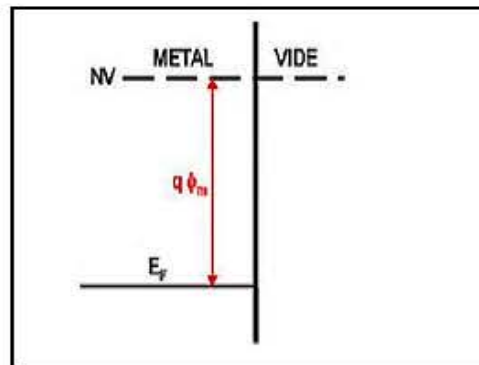


Figure 2.2 : Travail de sortie d'un métal [6] $q \Phi_m = E_0 - E_{Fm}$ (2-1)

Le travail de sortie d'un métal est une constante physique du métal considéré. Cependant pour les semi-conducteurs, la position du niveau de fermi dépend du dopage et par conséquent le travail de sortie $q \Phi_s$ n'est plus une constante physique du matériau. Dans ce cas on utilise une constante physique du semiconducteur : l'affinité électronique $q \chi_s$ qui est définie comme l'énergie nécessaire qu'il faut fournir à un électron situé au bas de la bande de conduction pour l'amener au vide [114].

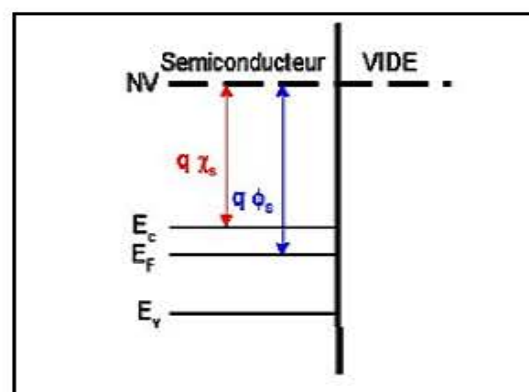


Figure 2.3 : Affinité électronique d'un semiconducteur [119]

$$q\chi_s = E_0 - E_c \quad (2-2)$$

Le travail de sortie du semiconducteur :

$$q\Phi_s = E_0 - E_{Fs} \quad (2-3)$$

Pour comprendre le diagramme de bandes des jonctions métal-semiconducteur il faut tracer le diagramme des deux matériaux pris séparément (figures 2.4-5-6) et les mettre en contact, ce qui nous permettra de comprendre les différentes courbures qui se produisent à l'interface métal-semiconducteur.

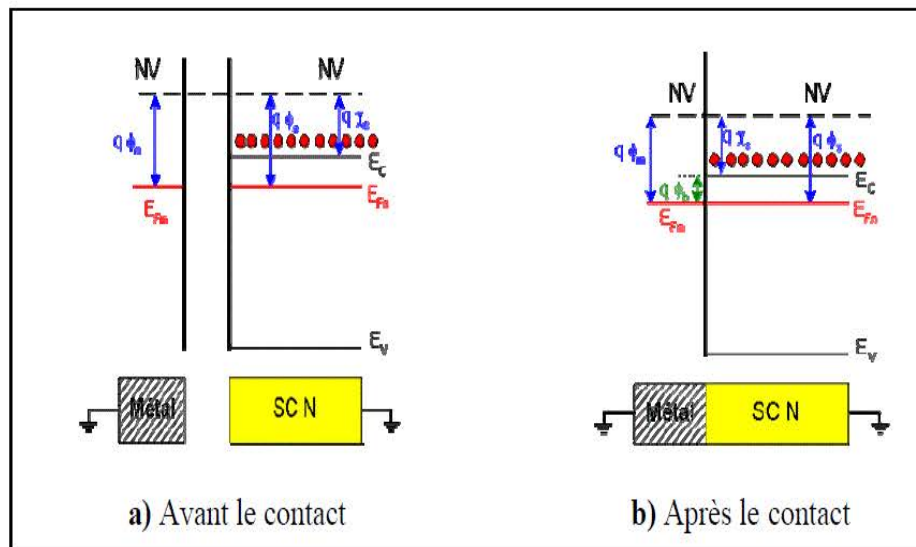


Figure 2.4: Contact métal-semiconducteur avec $q\Phi_m = q\Phi_s$.

Lorsqu'un métal et un semiconducteur sont au contact, il existe à l'interface une barrière de potentiel $q\Phi_B$ qui dépend de la différence des travaux de sortie du métal et du semiconducteur [120].

2.2.3. Diagramme d'énergie du contact métal semiconducteur

2.2.3.1. Structure idéale.

La structure est idéale s'il n'existe aucune perturbation au niveau des liaisons chimiques métal-semiconducteur.

$$q\Phi_m = q\Phi_s \quad (2-4)$$

Le contact réalisé (Figure 2.4) est appelé jonction métallurgique, du côté semiconducteur, les niveaux de bandes de valence, de conduction et du vide, $E_V, E_C, E_{\text{vide}}$ conservent leurs positions respectives par rapport au niveau de fermi E_F ; si les niveaux de départ du métal et du semiconducteur sont différents, soit si les travaux respectifs $q\Phi_m$ et $q\Phi_s$ sont différents, ce qui est le cas général; une courbure de bande apparaît essentiellement dans le semiconducteur, près de la zone de contact [114].

En fonction de la différence des travaux de sortie, deux situations peuvent se présenter :

- Soit le travail de sortie du métal est supérieur à celui du semiconducteur
 $q\Phi_m > q\Phi_s$ (2-5)
- Soit le travail de sortie du métal est inférieur à celui du semiconducteur
 $q\Phi_m < q\Phi_s$ (2-6)

2.2.3.2. Cas où $q\Phi_m > q\Phi_s$.

Lorsque les deux matériaux sont mis en contact, le travail de sortie du semiconducteur étant inférieur à celui du métal, les électrons passent du semiconducteur vers le métal. Le système se stabilise à un régime d'équilibre défini par l'alignement des niveaux de Fermi. Le diagramme énergétique résultant est différent suivant le type de semiconducteur.

2.2.3.2.1. Semiconducteur de type n

Les électrons qui passent du semiconducteur vers le métal entraînent des modifications énergétiques dans chacun des matériaux.

Dans le semiconducteur, une **zone de déplétion** se crée ; les ions donneurs ionisés N_d^+ ne sont plus compensés par les électrons et il apparaît une charge d'espace positive. D'autre part la distance bande de conduction-niveau de Fermi, qui traduit la population électronique, est plus grande au voisinage de l'interface que dans la région neutre du semiconducteur $\Phi'_F > \Phi_F$. Le niveau de fermi étant horizontal, il en résulte une courbure de bande vers le haut (Figure.2.5) ; dans le métal il apparaît une accumulation d'électrons à l'interface [121].

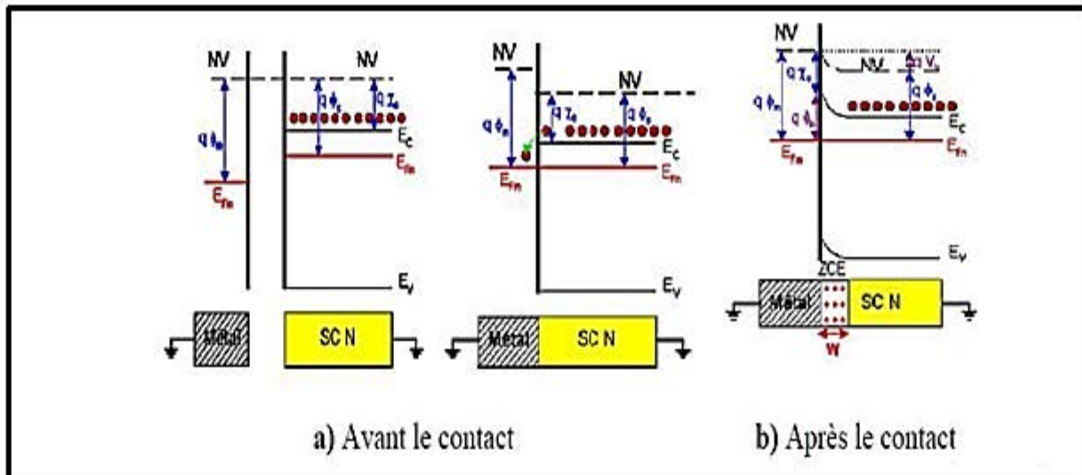


Figure 2.5 : Diagramme énergétique SC type N (contact Schottky) pour $q \Phi_m > q \Phi_s$

2.2.3.2.2. Semiconducteur de type p

Lorsque les deux matériaux sont mis en contact les électrons diffusent du semiconducteur vers le métal jusqu'à l'alignement des niveaux de Fermi. Il apparaît une zone de charge d'espace négative dans le métal et positive dans le semiconducteur [122]. Comme dans le premier cas, cette charge d'espace est accompagnée d'une courbure vers le haut des bandes de valence et de conduction.

2.2.3.3. Cas où $q \Phi_m < q \Phi_s$

Lorsque les deux matériaux sont mis en contact, le travail de sortie du métal étant inférieur à celui du semiconducteur, les électrons sortent du métal pour entrer dans le semiconducteur. Le système évolue jusqu'à alignement des niveaux de Fermi. Le diagramme énergétique est différent suivant le type de semiconducteur.

2.2.3.3.1. Semiconducteur de type n

Dans ce cas, les électrons qui passent du métal dans le semiconducteur font apparaître dans le métal un déficit d'électron localisé à la surface et dans le semiconducteur une **zone d'accumulation** très peu étalée. Il en résulte alors une courbure vers le bas des bandes de valence et de conduction (Figure 2.6).

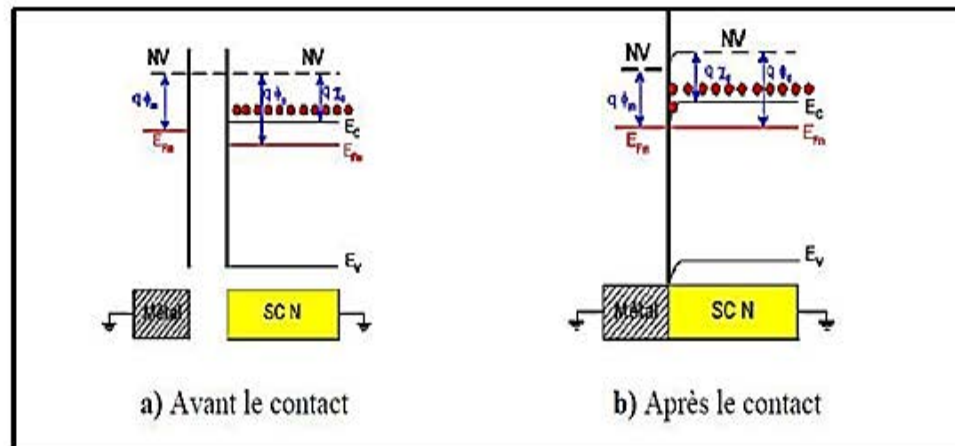


Figure 2.6 : Diagramme énergétique SC type n (contact Schottky) pour $q \Phi_m < q \Phi_s$

2.2.3.3.2. Semiconducteur de type p

Les électrons passent du métal dans le semi-conducteur. Il apparaît un déficit d'électrons à la surface du métal. Dans le semi-conducteur, les électrons qui viennent du métal se recombinent avec les trous créant une zone de déplétion due à la présence des ions N_{α}^{-} qui ne sont plus compensés par les trous. Il apparaît ainsi une zone de charge d'espace étalée dans le semi-conducteur. Le système évolue jusqu'au moment où le champ et la tension de diffusion résultants, arrêtent la diffusion d'électrons.

En résumé, le contact métal-semi-conducteur est ohmique ou redresseur suivant la différence des travaux de sortie et le type du semi-conducteur. Par conséquent il peut y avoir soit une zone d'accumulation qui provoquera une conduction et le contact sera **ohmique**, soit il y'a une zone de déplétion, donc pas de porteur de charges, et dans ce cas le contact sera **redresseur**.

- $q \Phi_m > q \Phi_s$ le contact métal-semi-conducteur (n) est redresseur

le contact métal-semi-conducteur (p) est ohmique

- $q \Phi_m < q \Phi_s$ le contact métal-semi-conducteur (n) est ohmique

le contact métal-semi-conducteur (p) est redresseur

2.2.4. Potentiel de diffusion

Par analogie avec la jonction p-n, nous pouvons exprimer la hauteur de la barrière de potentiel de diffusion V_d par :

$$qV_d = q \Phi_B - (E_C - E_{Fs}) \quad (2-7)$$

où la barrière de Schottky $q \Phi_B$ représente la barrière de potentiel que doivent franchir les électrons pour passer du métal au semiconducteur.

Le potentiel de diffusion peut être exprimé par la différence des travaux de sortie du métal et du semi-conducteur :

$$qV_d = q \Phi_m - q \Phi_s \quad (2-8)$$

Ce potentiel correspond à la différence de potentiel entre la surface du semiconducteur et le volume ; c'est à dire aux bornes de la zone de charges d'espace du semiconducteur [122].

2.2.5. Zone de charge d'espace

Les charges non compensées de part et d'autre de la jonction métal-semiconducteur créent deux régions spatialement chargées, et simultanément un champ électrique est créé dans cette zone de transition ou zone de charge d'espace. L'expression de la largeur de la zone de charge d'espace W à l'équilibre est donnée par la relation:

$$W = \left[\frac{\epsilon_{sc}}{qN_d} V_d \right]^{1/2} = \left[\frac{\epsilon_{sc}}{qN_d} (\Phi_m - \Phi_s) \right]^{1/2} \quad (\mu\text{m}) \quad (2-9)$$

Où ϵ_{sc} : Permittivité du semiconducteur ($\epsilon_{st}=11.7$)

2.3. Caractéristiques électrique d'une diode Schottky

2.3.1. Courant Schottky

La diode Schottky exploite l'effet redresseur que peut présenter une structure M-SC. Pour un matériau normalement dopé, le courant à travers la jonction est dû à un effet thermoïonique [123-124]. Il est donné par l'expression:

$$I = I_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right] \quad \text{où} \quad I_0 = A A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{KT}\right) \quad (2-10)$$

I_0 : Courant de saturation de la diode.

V : Tension de polarisation (Volt).

q : Charge de l'électron ($1.602 \cdot 10^{-19}$ C)

k : Constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J/mole/°K).

T : Température de travail (°K).

A^* : La constante de Richardson effective ($A / ^\circ K^2 / \text{cm}^2$).

n : Facteur d'idéalité.

A : surface de la diode.

Φ_b : Hauteur de barrière

Pour une diode Schottky idéale $n = 1$ et sa tension de polarisation est la même que la tension du circuit.

2.3.2. Polarisation de la diode Schottky

En l'absence de toute polarisation, le courant résultant est nul, de sorte que le courant d'émission du métal vers le semiconducteur est compensé par un courant de diffusion du semiconducteur vers le métal qui est dû aux électrons de la bande de conduction qui ont réussi à traverser la barrière de potentiel $q \Phi_B$ créée par la zone de déplétion [125-126].

Dans le cas où $\Phi_m < \Phi_s$, en polarisant la structure, la tension de polarisation se localise au niveau de la zone de déplétion, isolante. Si la tension de polarisation semiconducteur-métal est négative, les bandes de conduction et de valence s'élèvent et la courbure des bandes augmente. La barrière de potentiel est augmentée, le courant ne circule pas et la structure est polarisée en inverse. Dans le cas où la tension de polarisation du semi-conducteur est positive, les bandes sont abaissées et la barrière de potentiel que doivent franchir les trous pour passer dans le métal est réduite ; le courant circule librement, la structure est polarisée dans le sens direct.

Dans le cas où $\Phi_m > \Phi_s$, les électrons passent du métal au semiconducteur et font apparaître dans le métal un déficit d'électrons localisé à la surface et dans le semiconducteur une zone d'accumulation très peu étalée. Il en résulte une courbure vers le bas des bandes de valence et de conduction. Comme dans le cas précédent, si on polarise la structure, tout électron qui arrive à l'interface dans le semiconducteur passe librement dans le métal et vice versa et le contact est ohmique.

2.3.3. Diode Schottky formé à base de nanofils de Silicium

2.3.3.1. Résistance de la structure métal/nanofils/Si/métal

En ce qui concerne la structure que nous allons utiliser, **métal/nanofils / Si /métal**, en tant que structure Schottky, elle s'est avérée une assez bonne approximation, mais il est toutefois nécessaire de préciser l'influence des contacts sur de telles structures. Nous devons distinguer dans ce cas deux contacts de natures différentes ; les contacts alliés et les contacts non alliés [119].

Le contact dit non allié est fondé sur le fait que les trois couches qui sont totalement distinctes, métal / nanofils/ semiconducteur, constituent le **contact**.

Le contact allié est obtenu par recuit à haute température ou par diffusion de contact. Dans ce cas les deux couches métal-semiconducteur s'interpénètrent et le contact se présentera sous la forme d'une unique couche.

L'expérience montre que l'accès à une région semiconductrice via un contact métallique présente généralement une résistance plus importante à ce que l'on pouvait s'y attendre pour un contact Schottky idéal. A cet effet une résistance série R_s doit être introduite ; cette résistance doit tenir compte de :

- la morphologie de la structure,
- la discontinuité du contact Schottky : la couche de métal a été déposée sur une surface rugueuse constituée de nano fils (Figure 2.7)

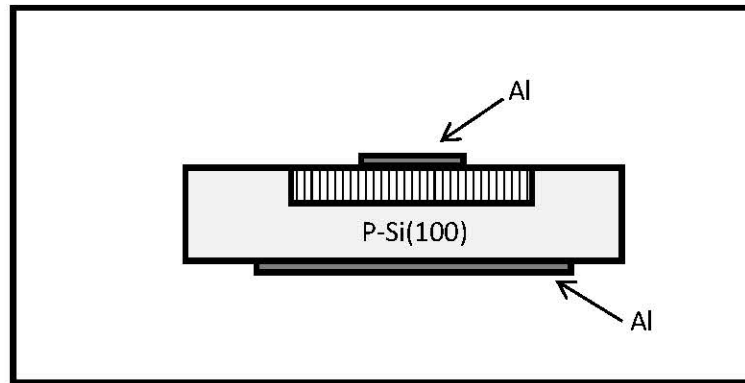


Figure 2.7 : Schéma d'une diode Schottky métal/NF/Si/métal

- De la résistance due au contact ohmique métal-semiconducteur: sous le contact de la couche métal-semiconducteur, la densité des porteurs de charge diffère de celle du substrat nous aurons donc soit une couche de déplétion ou d'accumulation suivant la différence des travaux de sortie du métal et du semiconducteur.
- Des couches d'éléments étrangers empêchent le contact rigoureux entre le métal et le semiconducteur.

2.3.3.2. Courant de diffusion dans la structure métal/NF/Si/métal

Le courant de diffusion est principalement dû au franchissement de la barrière d'énergie par les électrons de conduction du semiconducteur ; il dépend essentiellement de la hauteur de barrière. Nous pouvons abaisser cette barrière en polarisant positivement le métal par rapport au semiconducteur, ceci revient à diminuer le champ électrique dans la zone de charge d'espace. Le déplacement des électrons peut être décrit soit par la théorie thermoionique ou par la théorie de diffusion suivant les propriétés du semiconducteur.

La théorie thermoïonique situe la limitation du transport à l'interface métal-semiconducteur, par contre la théorie de la diffusion situe la limitation du transport dans la zone de charges d'espace de la structure. De façon pratique la théorie thermoïonique s'applique au cas où les électrons ont une forte mobilité dans le semiconducteur et la théorie de diffusion est utilisée dans le cas où les électrons ont une faible mobilité dans le semiconducteur [114-126].

Le grand rapport surface sur volume dans les nanofils implique que les effets de surface auront de grandes influences sur les propriétés de transport de charges [127]. Expérimentalement, il a été démontré [128-129] que la mobilité des charges augmente après la passivation des défauts de surface. La présence d'états de surface entraîne une modification de la barrière de potentiel métal-semiconducteur, pour cela nous introduiront dans l'équation du courant circulant dans la structure un facteur d'idéalité ($n \neq 1$) et une résistance série R_s [130]

$$\text{Soit: } I = I_0 \left[\exp \frac{q(V-R_s I)}{nkT} - 1 \right] \quad \text{avec} \quad I_0 = AA^* T^2 \exp \left(\frac{-q\phi_b}{kT} \right) \quad (2-11)$$

Pour une tension appliquée $(V-R_s I) > 0$ et telle que $q(V-R_s I) \gg n kT$ soit respectée, le courant circulant dans la diode Schottky sera donné par :

$$I = I_0 \left[\exp \frac{q(V-R_s I)}{nkT} \right] \quad (2-12)$$

Généralement, les structures métal/nanofils/Si/métal présentent des résistances séries très importantes [131]. Par conséquent, les méthodes classiques pour extraire les paramètres des diodes (n , R_s ...) ne sont pas applicables [132]. Dans notre travail nous avons utilisé une méthode plus adaptée à ce type de structure qui est celle de Werner [133].

Le tracé de l'inverse de la dérivée logarithmique de I en fonction de V est une droite:

$$\frac{dV}{d \ln(I)} = R_s I + n \frac{kT}{q} \quad (2-13)$$

Le facteur d'idéalité et la résistance série peuvent être déterminés respectivement à partir des intersections de cette droite ; où I est le courant mesuré à partir de la caractéristique

directe $I(V)$. Les caractéristiques courant-tension $I(V)$ sont donc un outil communément utilisé pour déterminer la hauteur de barrière Schottky à travers l'interface métal-semiconducteur. Les résultats obtenus dépendent de la diode et de la nature du gaz auquel elle est exposée.

Les nanofils de semi-conducteurs gardent la plupart des propriétés physico-chimiques des semiconducteurs [119] ; cependant, ils présentent un important rapport **surface / volume**. Ce paramètre leur permet d'avoir une forte interaction avec le milieu environnant comparé aux semiconducteurs qui ne sont pas nanostructurés. Aussi, il est nécessaire d'étudier les concepts liés à la surface et aux interfaces ; ces nanostructures sont responsables de plusieurs propriétés physico-chimiques. A cet effet, dans le paragraphe suivant nous allons-nous intéresser à l'interaction solide-gaz afin de comprendre les phénomènes qui se produisent à la surface des nanofils de semi-conducteurs décorés de nanoparticules pour pouvoir interpréter les résultats de nos capteurs.

2.4. Théorie d'interaction solide-gaz

L'adsorption à la surface des solides est un processus complexe, nous pouvons le définir comme étant une augmentation ou une diminution de concentration de gaz à la surface de séparation des deux phases. Il existe une couche de passage où se produisent des variations brusques des propriétés du gaz, son épaisseur est faible, de quelques nanomètres qui est de l'ordre de grandeurs des dimensions des molécules. Les différents gaz, selon leur électronégativité et leur énergie d'ionisation, se conduisent différemment quand ils s'adsorbent sur la surface du matériau semiconducteur. Le phénomène d'adsorption met en jeu des transferts d'électrons du solide vers le gaz ou du gaz vers le solide [120].

2.4.1. Phénomène d'adsorption

Le phénomène de l'adsorption peut être considéré comme une interaction à courte distance entre la particule et la surface. Le solide est généralement qualifié d'adsorbant ; les particules du gaz adsorbées forment l'adsorbât. Des forces de diverses origines interviennent. Selon leur nature et leur intensité, on distingue deux modes d'adsorption [121-135] :

- L'adsorption physique qui correspond à la **physisorption**.
- L'adsorption chimique qui représente la **chimisorption**.

Dans la physisorption les forces engagées sont de faible intensité. Elles peuvent être de type Van Der Waal ou polarisation électrostatique. Pour la chimisorption, les forces engagées sont d'intensité nettement plus élevées et peuvent provoquer un échange de charges électriques. La liaison de la particule à la surface prend un caractère chimique.

Les deux modes d'adsorption, physique et chimique, sont souvent décrits à travers le diagramme énergétique au voisinage de la surface. La molécule du gaz quitte le milieu gazeux pour se trouver physisorbée à l'état (P) (Figure 2.8). La distance adsorbât-adsorbant (R_{op}) est plus grande que le rayon de la molécule et l'énergie de liaison est faible. Lorsque la molécule passe de l'état (P) à l'état (C), elle perd de l'énergie et elle est chimisorbée. La distance adsorbât-adsorbant (R_{oc}) est de l'ordre des distances interatomiques. La liaison peut prendre un aspect chimique dans lequel on peut avoir un chevauchement des orbitales moléculaires.

La dissociation de la molécule peut avoir lieu après la physisorption ou lors de la chimisorption

L'intensité des forces suggère que les particules physisorbées se placent à des distances plus éloignées que dans le cas de la chimisorption. Les énergies à l'équilibre sont plus grandes dans le cas de la chimisorption. On peut voir cette différence schématisée sur la Figure 2.8

Cette distinction entre les deux modes reste la base de toute description du phénomène de l'adsorption et la désorption.

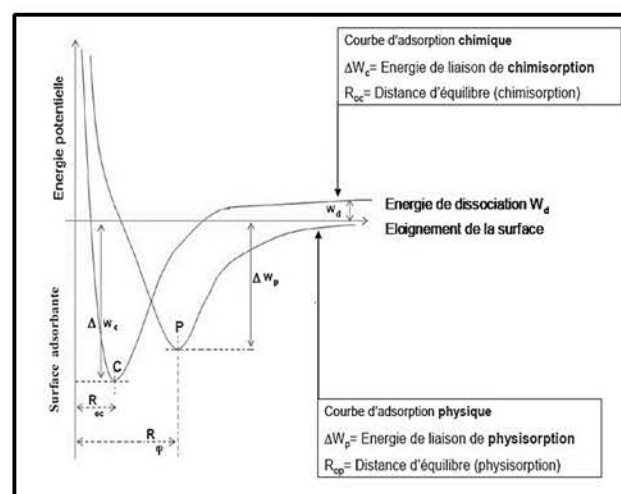


Figure 2.8: Diagramme d'énergie de l'interaction gaz-surface

2.4.2. Modèles théoriques d'adsorption

Plusieurs modèles théoriques [135-137] sont utilisés pour étudier le phénomène d'adsorption, parmi eux le modèle de Langmuir [138-139] basé sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption se fait sur des sites bien déterminés.
- Les particules adsorbées n'interagissent pas entre elles
- Le nombre de sites d'adsorption N_{adso} est constant et caractéristique de la surface.
- La nature de liaison adsorbât-adsorbant est la même pour toutes les molécules de gaz.

Langmuir suppose un équilibre à la surface adsorbante qui, d'après les hypothèses posées, n'est que partiellement couverte par les molécules adsorbées ; soit σ la fraction couverte de l'unité de surface, le nombre de molécules qui quittent la surface est proportionnel à σ ; et le nombre de molécules qui arrivent sur cette même surface est donc proportionnel à $(1 - \sigma)$, fraction de l'unité de surface restée libre, à la pression p ou à la concentration du gaz adsorbé ; on a donc la relation suivante :

$$(1 - \sigma) \cdot p \cdot k = \sigma \quad (2-14)$$

Avec les cas limites :

- σ très petit on a : $\sigma = k p$ ou encore $\sigma = k p^1$
- σ voisin de 1, σ est constant ou $\sigma = k p^0$
- Cas intermédiaire : $\sigma = k p^n$ avec $0 < n < 1$

La théorie de Langmuir prévoit donc que l'adsorption est proportionnelle à la pression du gaz et à la surface spécifique.

D. Stievenard [140] a mis au point un modèle afin d'expliquer le piégeage des particules par la surface du silicium poreux. Cette interprétation est représentée sur la figure (2.9).

La partie centrale du schéma représente une cristallite de silicium entre deux pores adjacents qui peut être assimilée à un nanofil. A l'interface entre Si et le pore existe une

fine couche d'oxyde avec des états d'interface associés de densité superficielle de charge σ / cm^2

Le champ électrique correspondant E est donné par :

$$E = \sigma / \epsilon_r \epsilon_0 \quad (2-15)$$

Où ϵ_0 est la constante diélectrique du vide et ϵ_r constante relative du silicium.

Le piégeage des charges par les états de surface va créer une zone de déplétion de largeur W dans le silicium ; ce qui crée un canal central de largeur $(d-2W)$ et ce en supposant une symétrie parfaite.

L'application d'une tension V à la jonction, met les porteurs en mouvement dans ce canal. Autrement dit, le courant sera modulé par la valeur de W .

La relation entre la densité de charge σ et la concentration des dopants N_A est donnée par :

$$W = \sigma / N_A \quad (2-16)$$

Le courant qui passe dans le canal $C = d - 2W$, dépend par conséquent de la densité σ .

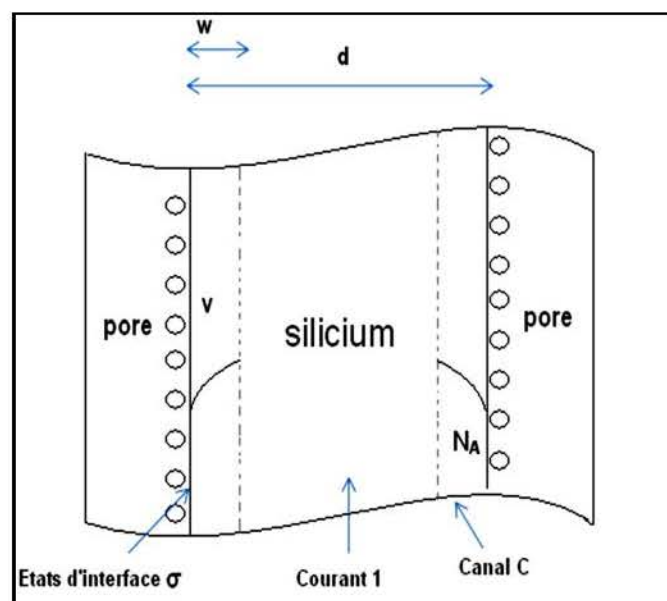


Figure 2.9: Schéma représentatif du potentiel existant entre deux pores.

Le rôle des molécules du gaz condensé dans les nanofils est la passivation des liaisons pendantes, probablement par l'intermédiaire d'un mécanisme d'écrantage électrostatique des pièges [141], diminue la densité effective σ et donc réduit l'épaisseur de la zone de déplétion W et augmente la largeur du canal C .

Etant donné qu'un nanofil peut être considéré comme une cristallite de silicium, le modèle de D. Stievenard peut être étendu à une couche de nanofils.

Le mécanisme responsable dans la détection des gaz est donc décrit par le phénomène d'adsorption.

L'exposition du capteur au gaz induit un shift réversible dans la caractéristique $I(V)$ en entraînant une augmentation ou une diminution du courant.

Un autre modèle est proposé dans la littérature, basé sur la création d'un dipôle entraînant un shift ou un changement de la hauteur de barrière [142-143], les atomes de gaz adsorbés sont piégés au niveau de l'interface métal-semiconducteur où une couche polarisée est formée; ce qui induit une diminution de la hauteur de barrière et de l'épaisseur de la zone de déplétion de porteurs de charges qui entraînent une variation du courant.

2.5. Caractéristiques d'un capteur de gaz

La réponse d'un capteur est évalué à partir de ses caractéristiques, un bon capteur de gaz est résumé par la règle des six « S » des capteurs:

Sensibilité (Sensibility), Sélectivité (Selectivity), vitesse de réponse (Speed of response), Stabilité (Stability), la taille/forme (Size/Shape) et le coût (\$/cost).

2.5.1. Sensibilité

La détection d'un gaz est basée sur le changement de l'allure des courbes $I(V)$ des diodes en présence d'un gaz donné, déterminée en présence de l'air ou dans le vide. La sensibilité est défini comme étant le rapport de la variation relative du courant des capteurs [144-145] elle s'exprime par la relation suivante:

$$S = \frac{\Delta I}{I_0} = \frac{|I_{\text{gaz}} - I_0|}{I_0} \quad (2-17)$$

Où $\Delta I = |I_{\text{gaz}} - I_0|$ est la différence des courants avant et après l'introduction du gaz.

- I_{gaz} est le courant mesuré en présence du gaz.
- I_0 est le courant mesuré dans le vide.

La sensibilité du capteur est déterminée pour différentes pressions du gaz, par rapport à l'air ou par rapport au vide, pour chaque tension de polarisation. Ce qui permet de tracer la courbe de S en fonction de V et d'en déduire la tension qui correspond à la sensibilité maximale. La tension correspondante sera utilisée pour la caractérisation $I(t)$ du capteur. Le tracé du courant en fonction du temps permet de déterminer le temps de réponse et le temps de recouvrement du capteur de gaz.

2.5.2. Temps de réponse et temps de recouvrement

Le temps de réponse et de recouvrement sont deux grandeurs essentielles pour définir les performances du capteur de gaz. Ils sont obtenus grâce au tracé du courant en fonction du temps pour une tension de polarisation où la sensibilité est maximale.

La tension ainsi fixée, le capteur est soumis à une pression bien déterminée du gaz par cadence (vide-gaz) pendant plusieurs cycles à la température ambiante. On obtient l'allure de la figure 2.10

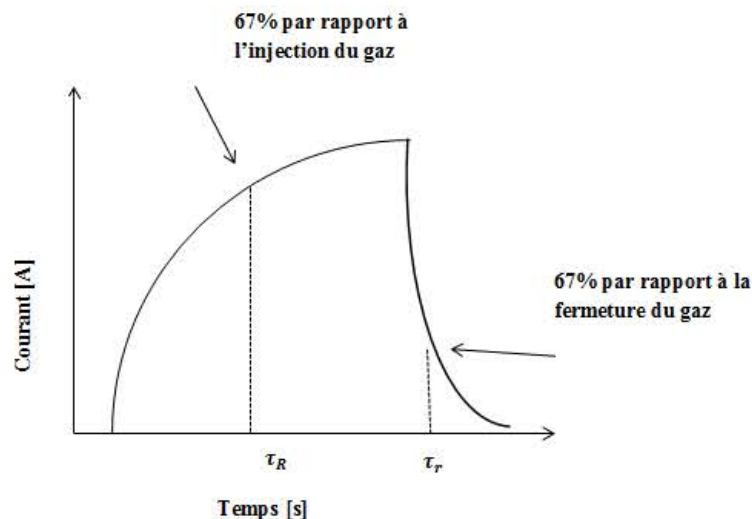


Figure 2.10: Courbe $I(t)$ pour une tension et une pression déterminées

Le temps de réponse exprime le temps nécessaire à la stabilisation du capteur lorsque les conditions de mesure varient brutalement d'un état à un autre. Selon la bibliographie il est

pris entre 10% et 90% de la valeur stabilisée [146-156]. Ce temps est généralement difficile à mesurer car il est souvent le reflet de la méthode de mesure utilisée. En effet le temps de réponse dépend du volume de gaz mesuré, de son débit et de la configuration de l'enceinte de mesure.

En ce qui concerne nos travaux, nous avons défini le temps de réponse τ_R comme le temps nécessaire pour que $I(t)$ du capteur atteigne 67 % de la variation du courant à partir de l'ouverture du gaz et le temps de recouvrement τ_r est défini comme le temps nécessaire pour arriver à 67 % de la variation du courant à partir de la fermeture du gaz.

2.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les notions théoriques sur le contact Métal-Semi-conducteur (M-SC) qui est particulièrement adapté à la technologie du silicium et ceci afin de définir les caractéristiques des diodes Schottky qui sont à la base des capteurs de gaz que nous allons réaliser.

Nous avons souligné les différences entre la diode Schottky idéale et une diode Schottky formée à base de nanofils de Silicium.

Nous avons présenté la théorie d'interaction solide-gaz afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption qui se produit lors du contact gaz - nanofils de Silicium.

En dernier lieu, nous avons défini les différentes caractéristiques d'un bon capteur de gaz, comme la sensibilité, le temps de réponse et le temps de recouvrement.

Cette étude théorique nous permettra d'interpréter les résultats expérimentaux que nous avons obtenus avec les capteurs de gaz réalisés à base de la structure métal/nanofils/Si/métal.

CHAPITRE 3

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

3.1. Introduction

Dans ce chapitre on décrira le procédé expérimental utilisé pour l'élaboration des nanofils de silicium ainsi que les différentes solutions et conditions expérimentales que nous avons élaborées pour réaliser la décoration des nanofils de silicium par des nanoparticules de métaux nobles comme l'argent, l'or, le platine et le palladium.

Nous présenterons, aussi les différentes techniques d'analyses et de caractérisations auxquelles nous avons fait appels ; qui sont disponibles au **CRTSE**, au **CRNA** ainsi qu'à l'université de BLIDA 1 au niveau du laboratoire **FUNDAPL** et qui nous ont permis d'étudier la morphologie, la composition chimique ainsi que les propriétés optiques et électriques de nos échantillons et ceci dans le but de réaliser un capteur de gaz.

3.2. Technique d'élaboration des nanofils de silicium

3.2. 1. Nettoyage organique

Au cours de cette thèse les substrats utilisés sont des échantillons de silicium monocristallin de caractéristiques :

- $\langle 100 \rangle$ de type n de résistivité $0,5-2 \Omega.cm$ et d'épaisseur $355 - 405\mu m$
- $\langle 111 \rangle$ de type n ou p de résistivité $5 - 8 \Omega.cm$
- $\langle 100 \rangle$ de type p de résistivité $7,7 - 8,66 \Omega.cm$

Les échantillons sont découpés par un stylo diamanté en petits carrés de taille $(1 \times 1) cm^2$. La qualité et la reproductibilité des nanofils dépendent particulièrement de l'état de la surface des échantillons ; un nettoyage minutieux est essentiel. Les échantillons sont donc dégraissés et nettoyés dans les solutions suivantes :

- 15 minutes dans du trichloréthylène à une température de $50^\circ C$.
- 5 minutes dans de l'acétone à une température de $50^\circ C$.
- Rinçage abondant à l'eau désionisée.
- Séchage par jet d'azote sec.

Toutes ces opérations de nettoyage sont effectuées en salle propre sous hotte.

3.2. 2. Elaboration des nanofils de silicium par gravure chimique

Pour l'élaboration des nanofils de silicium nous avons utilisé les techniques chimiques développées au sein de notre équipe **CMA 13** du **CRTSE** où j'ai réalisé la totalité des expériences qui constituent ce travail.

Le choix de la solution et le type de silicium utilisé a été fixé après plusieurs essais et après une synthèse de plusieurs travaux [157-162].

L'élaboration des nanofils de silicium, par gravure chimique assistée par un métal, est une technique simple, réalisable dans un laboratoire qui ne nécessite pas un investissement important [157-160]. De plus elle ne présente pas de dépendance significative concernant le type de dopage et l'orientation cristallographique du substrat de silicium utilisé [163].

Les nanofils de silicium que l'on a élaboré pour la réalisation des capteurs de gaz ont été obtenus par gravure chimique assistée par l'argent, en immergeant un substrat de silicium $< 100 >$ de type p de résistivité (7,7 - 8,66) $\Omega.cm$ dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique et de nitrate d'argent (**HF/AgNO₃**):

9,65M HF - 0,033 AgNO₃ chauffée à une température de 50°C pendant 10 minutes (Figure 3.1)

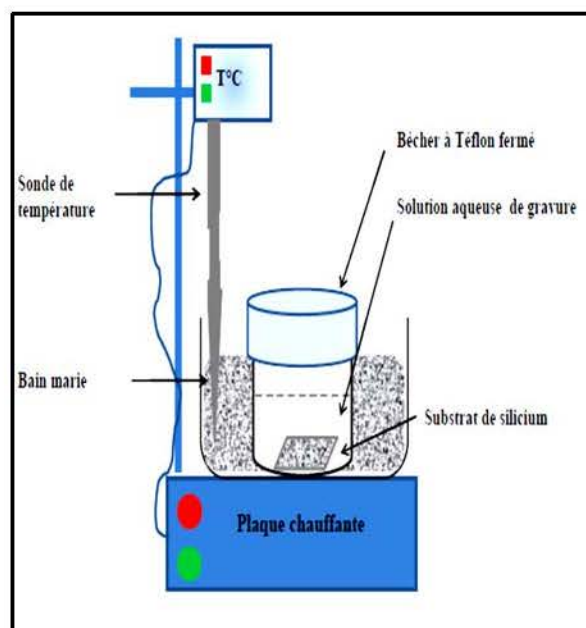


Figure 3.1 : Dispositif expérimental utilisé pour l'attaque chimique.

Pour enlever les dendrites d'argent déposé sur la surface, l'échantillon est immergé dans une solution de HNO_3 pure pendant 5 minutes suivi d'un rinçage à l'eau désionisée et d'un séchage à l'azote sec.

3.2.3. Décoration des nanofils par des nanoparticules de métaux nobles

La décoration des nanofils de silicium par des nanoparticules est réalisée par voie chimique. La solution de dépôt contient de l'acide fluorhydrique (**HF**) et l'agent oxydant du métal à déposer. Dans ce travail, quatre types de métaux ont été déposés : l'argent (**Ag**), l'or (**Au**), le palladium (**Pd**) et le platine (**Pt**).

Le choix des solutions et les conditions de dépôt : concentration, temps de dépôt et températures ont été fixées après plusieurs essais et modifications de paramètres afin d'arriver à la meilleur décoration possible des nanofils.

Quatre solutions chimiques de dépôt métallique sont proposées :

- Pour la décoration **Argent** : AgNO_3 (0.01 M)/HF (0.5 M) pendant 1 min à la température ambiante.
- Pour la décoration **Or** : AuCl_3 (1mM)/HF (0.15 M) pendant 10 min à la température ambiante.
- Pour la décoration **Palladium** : PdCl_2 (1mM)/HF (0.15 M) pendant 40 min à la température ambiante.
- Pour la décoration **Platine** : PtO_2 (3 mM)/HF (0.15 M) pendant 60 min à la température de 50°C.

Pour les deux dernières solutions, de l'acide chlorhydrique a été ajouté pour faciliter la dissolution du palladium et du platine.

3.3. Techniques de caractérisation utilisées

3.3.1. Introduction

La caractérisation morphologique et microstructurale des nanofils de silicium a été effectuée par plusieurs techniques d'analyse : la microscopie électronique à balayage (**MEB**) ; l'analyse (**EDX**) a été utilisée pour l'analyse élémentaire qualitative des

nanoparticules métalliques déposées sur le silicium ; l'analyse quantitative de ces nanoparticules a été réalisée par spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire (SIMS). La présence de siliciure de palladium a pu être mise en évidence par diffraction des rayons X la (DRX) à angle rasant. Les résultats de la photoluminescence (PL) nous permettront de vérifier les propriétés optiques de nos échantillons.

3.3.2. Microscope électronique à balayage (MEB)

3.3.2.1. Généralités

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse et de caractérisation reposant sur l'interaction des électrons avec le matériau étudié. C'est une technique invasive non destructive qui repose sur l'imagerie ; elle est capable de sonder non seulement la surface mais aussi la section d'un échantillon. Elle permet d'accéder à des informations sur la morphologie et la composition chimique du matériau à étudier ; ce qui fait du MEB un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique en général et des couches minces en particulier.

Pour observer nos échantillons, nous avons utilisé en premier lieu, le microscope électronique MEB : le PHILIPS XL30 FEG ESEM doté d'un analyseur de rayons X par dispersion d'énergie [163-164] de la division des techniques nucléaires du CRNA. Nous avons complété cette étude à l'université de BLIDA 1 au laboratoire de Physique Fondamentale et Appliquée (FUNDAPL) par le MEB environnemental Quanta 650 associé à l'EDX : BRUKER Xflash 6I10.

Le principe du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par la cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon [165]. La figure (3.2) illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

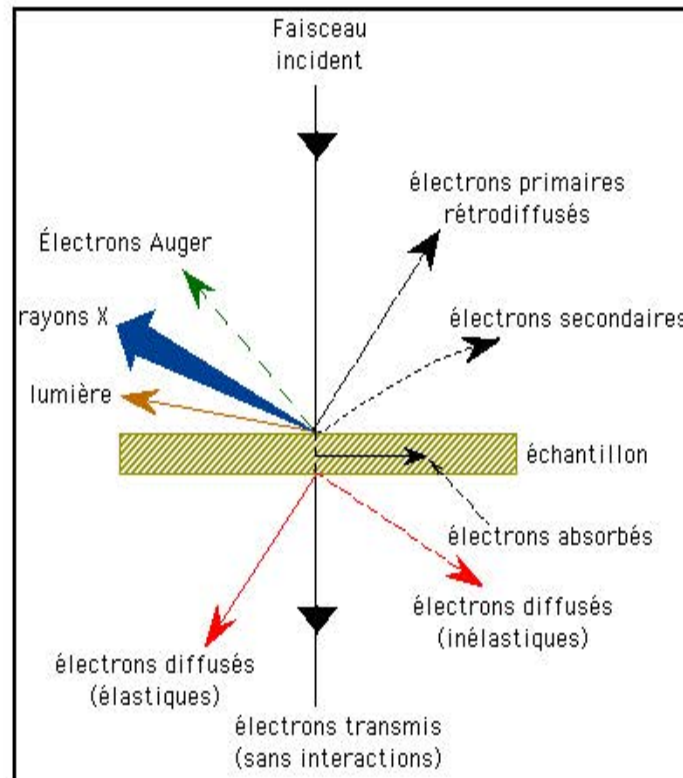


Figure 3.2 : Différents sortes de signaux émis par les interactions entre les électrons incidents et l'échantillon [165]

Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un échantillon choisi ; dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'émission d'électrons secondaires et rétrodiffusés ainsi qu'à l'émission des rayons X.

3.3.2.2. Emission d'électrons secondaires

Les électrons secondaires proviennent de l'ionisation des atomes de l'échantillon par les électrons du faisceau primaire ; ces électrons sont alors faiblement énergétiques, ce qui fait qu'ils donnent des renseignements topographiques de la surface avec une profondeur variant de 5 à 30 nm suivant la tension d'accélération utilisée [165].

3.3.2.3. Emission d'électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons primaires qui ressortent réfléchis par cible avec un changement de trajectoire sans avoir produit d'effets sur les atomes. Ces électrons

ont donc une énergie voisine de celle du faisceau primaire (faisceau incident). Ils sont donc plus énergétiques que les électrons secondaires et ont un pouvoir de pénétration plus important, soit de 50 à 200 nm suivant la tension d'accélération utilisée; de ce fait le faisceau s'élargit dans le matériau par diffusion et les électrons ainsi rétrodiffusés sont très sensibles au numéro atomique Z de la cible d'où leur principale utilisation; ils vont ainsi contribuer à la création de contraste chimique qui permet de détecter la présence de différents éléments chimiques qui constituent l'échantillon.

3.3.2.4. Emission de rayon X (EDX)

La spectroscopie dispersive des rayons X en énergie est une technique de microanalyse qui utilise les rayons X émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau d'électrons et permet de déterminer la composition élémentaire du volume irradié [168].

Le choc d'un électron incident avec un électron des couches internes d'un atome peut provoquer l'ionisation de cet atome ; cela entraîne la transition d'un électron d'une couche supérieure vers la couche plus profonde ionisée [169]. Cette transition s'accompagne par l'apparition d'un photon X d'énergie égale à la différence d'énergie entre ces deux couches. Concrètement cette transition est obtenue par une émission en cascade jusqu'au remplacement des électrons des couches les plus profondes. Le rayonnement induit est une caractéristique de l'atome et l'analyse de ces rayons X permet de déterminer la composition chimique. Du point de vue qualitatif nous obtenons des spectres dont les pics bien visibles montrent la présence d'atomes identifiables grâce à leurs énergies caractéristiques.

En ce qui concerne nos échantillons de silicium nous pouvons voir le pic du silicium ainsi que les pics des métaux avec lesquels nous avons décoré les nanofils, tels que l'argent (Ag), le palladium (Pd), l'or (Au) et le platine (Pt). Les analyses quantitatives correspondantes sont déterminées par la méthode ZAF (logiciel incorporé dans le MEB) en utilisant les standards pour chaque élément à analyser.

3.3.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

3.3.3.1. Généralités :

La diffraction des rayons X permet de déterminer la nature des phases cristallisées présentes dans un échantillon. La comparaison des diagrammes expérimentaux avec ceux des références répertoriés dans les bases de données. Dans ce travail nous avons utilisé le fichier JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, de la littérature, qui permet de confirmer ou d'infirmer la formation de telle ou telle phase [170].

Les diffractogrammes ont été enregistrés au centre de recherche nucléaire de BERINE (CRNB), grâce un diffractomètre X de type X'Pert Pro MtdPanalytical, équipé d'un monochromateur en graphite placé entre l'échantillon et le détecteur : montage arrière. Ce diffractomètre offre deux configurations d'enregistrement dans lesquelles l'échantillon plan est immobile en position horizontale.

3.3.3.2. DRX à angle θ

Configuration thêta/thêta (θ - θ) : les bras de la source et du détecteur se déplacent l'un vers l'autre, en tournant du même angle par rapport à la surface de l'échantillon. Cette configuration est utilisée pour des dépôts suffisamment épais où la pénétration du faisceau est importante. Elle permet ainsi, de repérer l'éventuelle orientation préférentielle d'une famille de plans réticulaires parallèlement à la surface du dépôt.

3.3.3.3. DRX à angle rasant

Incidence rasante : le faisceau incident reste fixe en faisant un angle très petit, de quelques dixièmes de degrés à quelques degrés, avec la surface de l'échantillon. Seul le détecteur se déplace pour balayer angulairement les cônes de diffraction. Cette configuration est utilisée pour des films peu épais, car elle permet au faisceau incident de parcourir un chemin important dans le dépôt et minimise sa pénétration dans le substrat.

La source de rayons X est une anticathode de cuivre,

$$\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA} \qquad \lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}.$$

La divergence du faisceau est limitée à $0,4^\circ$. Les diffractogrammes ont été enregistrés en θ , entre 10° et 50° voire 90° dans certains cas, en utilisant une incidence $\Omega = 2^\circ$ pour les montages en incidence rasante.

3.3.4. Spectroscopie de Masse à Ions Secondaire (SIMS)

3.3.4.1. Généralités

La Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire (SIMS) ou « Secondary Ion Mass Spectrometry » est la méthode la plus adaptée et la plus précise pour l'analyse chimique des matériaux utilisés en microélectronique.

L'analyse SIMS est une méthode de caractérisation chimique destructive. Elle consiste à bombarder la surface d'une cible de l'échantillon à analyser, placé sous vide, par un faisceau d'ions dits primaires à faible énergie de quelques keV, émis par une source [171-172]

Le SIMS permet de quantifier la composition chimique d'une couche mince. C'est une mesure résolue spatialement. Un faisceau d'ions, généralement de césium, est focalisé sur l'échantillon. L'énergie de ces ions est suffisamment grande pour arracher les atomes du matériau. L'échantillon est ainsi pulvérisé et une partie de ces atomes sont ionisés (Figure 2.3)

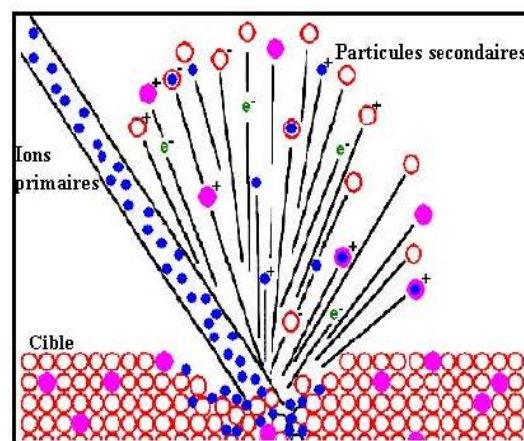


Figure 3.3 : Vue schématique de la pulvérisation de la surface et des émissions secondaires résultantes d'un échantillon soumis à un bombardement d'ions primaires incidents [173].

Un spectromètre de masse analyse les atomes arrachés à la surface, ce qui permet de connaître la composition chimique du matériau. Le bombardement ionique et la détection des ions émis sont réalisés en même temps ; ainsi l'analyse de la couche en fonction de la profondeur peut être réalisée. Le faisceau d'ions peut aussi balayer la surface de l'échantillon point par point afin d'avoir une cartographie en deux dimensions des éléments chimiques. Pour remonter à la profondeur abrasée, on mesure la profondeur de la zone bombardée, généralement par un profilomètre ; ce qui permet de faire correspondre le temps d'abrasion avec la profondeur sondée.

La technique d'analyse SIMS est très sensible et permet de remonter à des concentrations d'atomes faibles. Cette technique permet de mesurer des concentrations de l'ordre du ppm; ainsi elle permet de détecter les atomes dopants dans le silicium jusqu'à des valeurs de l'ordre de 10^{16} atome /cm³. Le SIMS est donc l'appareil idéal pour la mesure d'atomes dopants ou de contamination [174-176].

Nous avons utilisé cette technique pour mesurer l'incorporation des atomes d'argent, d'or, de platine et de palladium dans les nanofils. Le principe de fonctionnement du SIMS est schématisé sur la figure (3.3).

3.3.4.2. Appareillage utilisé

Les analyses SIMS conduites au cours de la présente étude ont été effectuées au Centre de Recherche en Technologie des Semiconducteurs pour l'Energétique (CRTSE) sur un appareil SIMS IMS 4FE7 (SIMS 4F équipé de l'électronique d'un SIMS 7F) fabriqué par la société CAMECA (Figure 2.4).

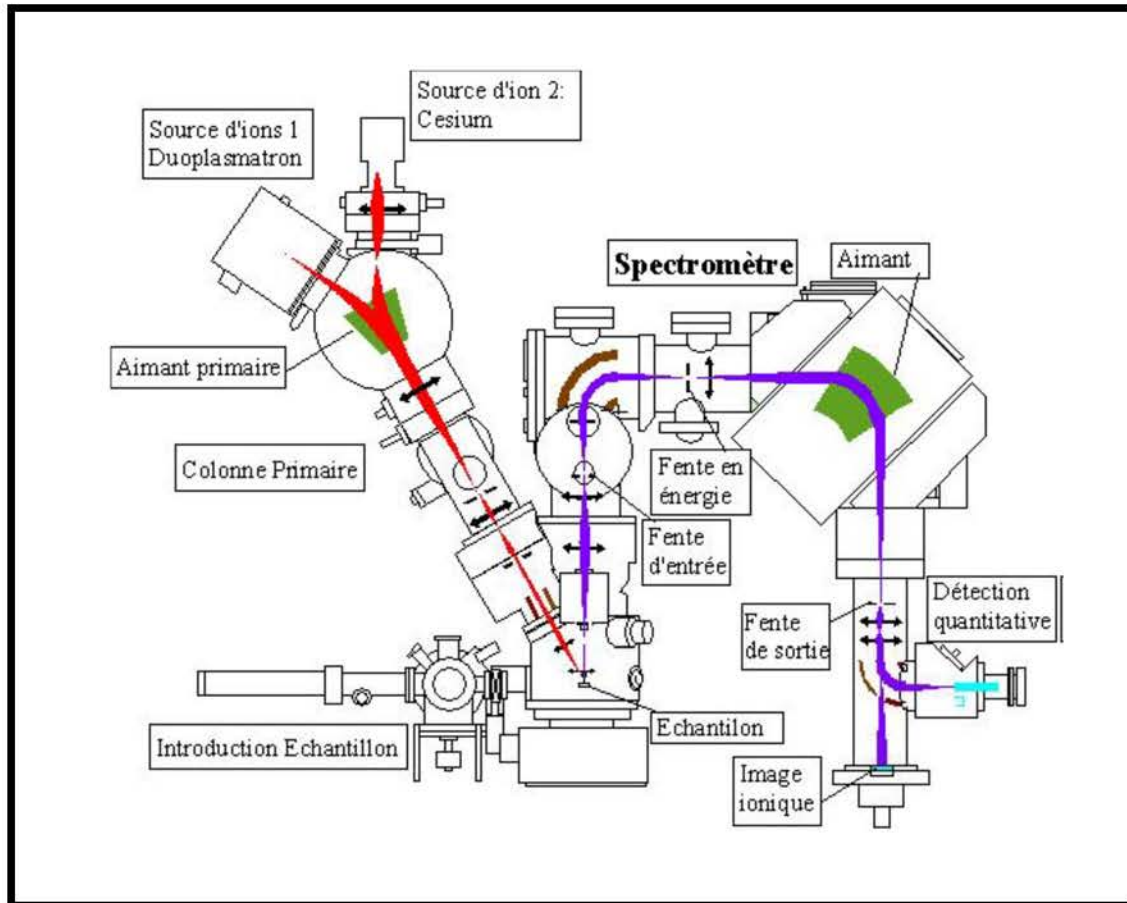


Figure 3.4 : Schéma de principe du SIMS. Source : Cameca, modèle IMS 6f [175]

3.3.4.3. Conditions de l'analyse SIMS

L'analyse SIMS des échantillons élaborés a été faite en utilisant la source d'ions primaires Cs^+ d'énergie + 10 keV avec une polarisation négative de l'échantillon à -5 kV (secondaire négatif) et un courant primaire $I_p = 50$ nA pour les éléments Silicium (^{28}Si) et (^{197}Au); ainsi qu'une source O_2^+ (Duoplasmatron) d'énergie +15 keV avec une polarisation positive de l'échantillon à +5kV (secondaire positif) et un courant primaire $I_p = 400$ nA pour les éléments ^{28}Si , ^{106}Pd et ^{107}Ag .

Une fois l'analyse terminée, la transformation temps en profondeur peut se faire de deux manières :

- par la mesure précise de la profondeur du cratère à l'aide d'un profilomètre.
- Par l'utilisation du profil en profondeur de l'élément dans un échantillon standard.

La conversion intensité ionique en concentration se fait par calcul des facteurs relatifs de sensibilité RSF « Relative Sensitivity Factors » pour un standard et on

l'applique pour chaque point du profil relevé de l'échantillon (Figure 2.5). C'est cette dernière méthode que nous avons utilisé.

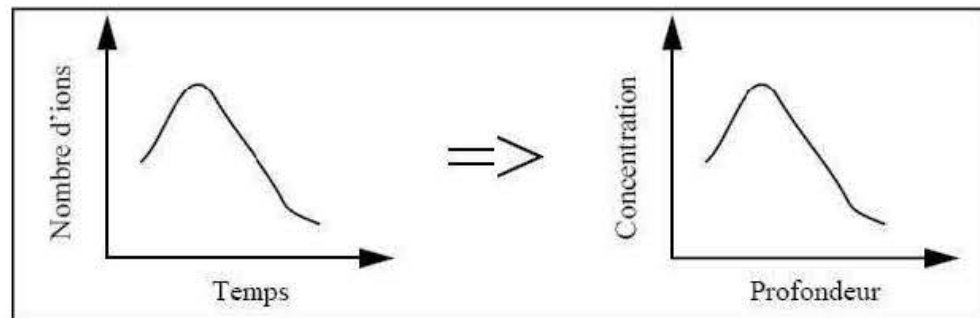


Figure 3.5 : Profils SIMS avant et après calibrations des signaux bruts [176].

3.3.5. Photoluminescence (PL)

3.3.5.1. Généralités sur la (PL)

La photoluminescence (PL) est une technique non destructive de caractérisation des semiconducteurs. Le principe général de cette analyse consiste à mesurer la lumière émise par un échantillon après excitation à une longueur d'onde donnée. Le phénomène de luminescence se décompose en deux phases : l'excitation et la désexcitation du système électronique du matériau.

On distingue deux types d'émission lumineuse ; lorsque l'émission suit instantanément l'absorption ($\tau = 10^{-8}$ s) c'est la fluorescence et quand l'émission persiste au bout d'un temps plus long, de l'ordre de la fraction de seconde à plusieurs jours, c'est la phosphorescence [177].

3.3.5.2. Appareillage utilisé

Le spectre d'émission est mesuré à l'aide d'un spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS-50B fig. (3.6). L'appareil est entièrement automatisé et se compose de deux parties interdépendantes :

- L'unité optique qui utilise une lampe à Xénon de puissance (20Kw/8 μ s), deux monochromateurs, des miroirs, des fentes d'entrée/sortie et un détecteur photomultiplicateur.
- L'unité de contrôle par micro-ordinateur qui permet le pilotage du monochromateur, l'acquisition du signal de mesure et le traitement des données.

3.3.5.3. Conditions d'analyse de la (PL).

Pour l'excitation de l'échantillon, seule la longueur d'onde de 325nm (3.8eV) a été utilisée. Le faisceau d'excitation est focalisé de manière à illuminer l'échantillon sur toute sa surface géométrique, sous une incidence proche de la verticale.

La longueur d'onde d'excitation est sélectionnée grâce à un monochromateur. La détection se fait à l'aide d'un autre monochromateur couplé à un photomultiplicateur. Ce monochromateur de détection est réglé sur le maximum de la PL de l'échantillon à étudier.

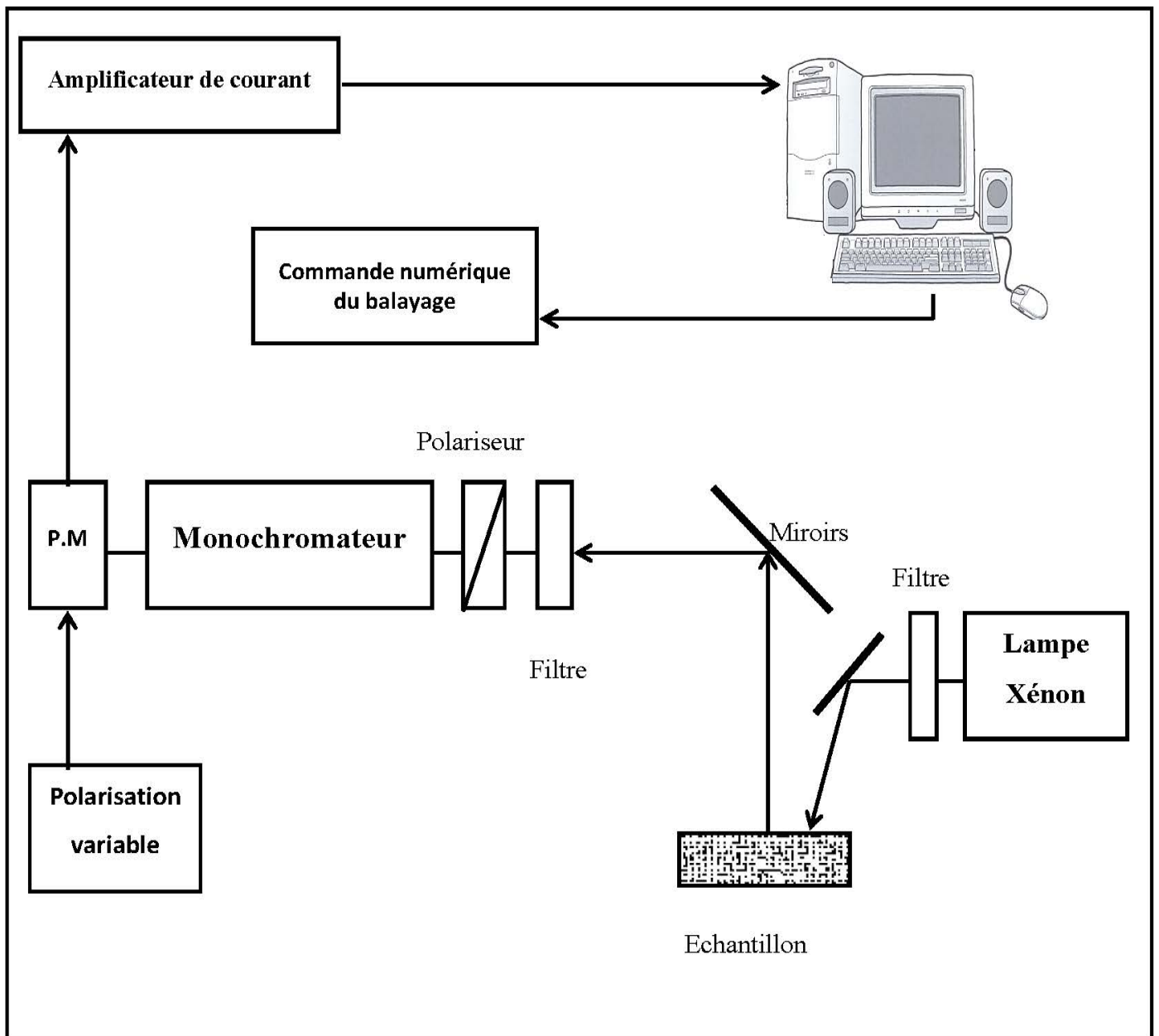


Figure 3.6 : Montage utilisé pour l'acquisition des spectres de luminescence [178]

3.4. Dispositif expérimental pour les mesures des caractéristiques électrique

Pour notre étude, nous avons utilisé un dispositif de mesure qui permet d'enregistrer les réponses électriques des capteurs (figure 3.7).

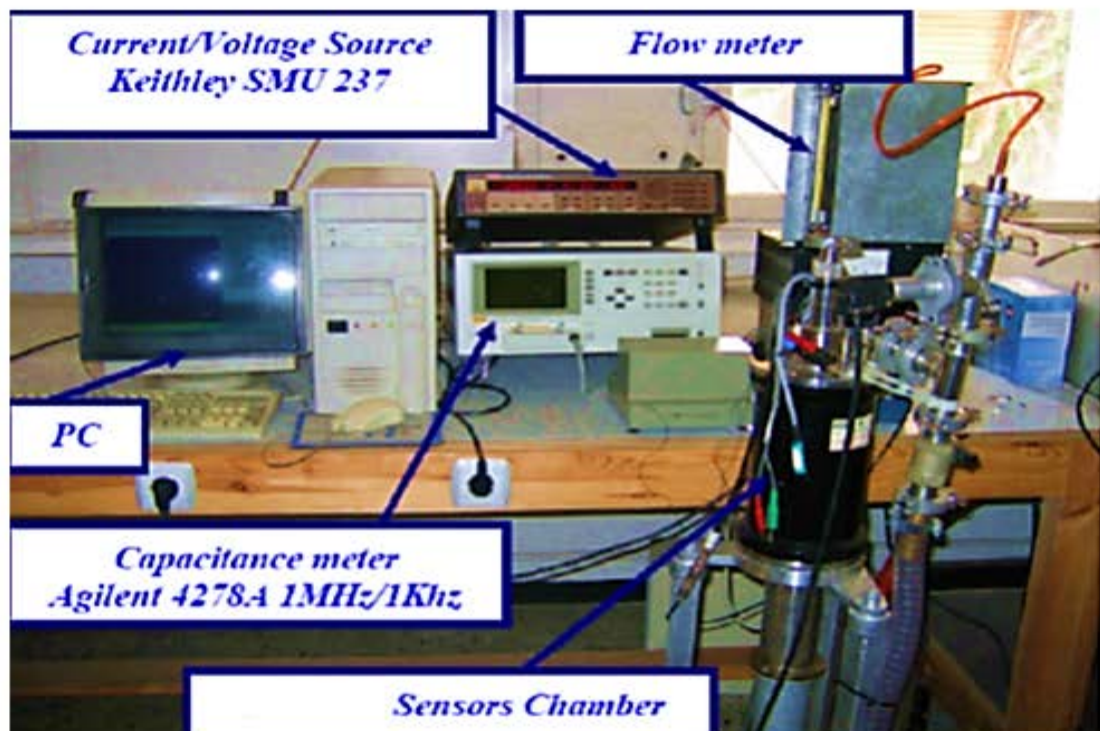


Figure 3.7 : Photo réelle du dispositif d'acquisition de la caractéristique I(V) [180]

Ce dispositif comprend une source de tension modèle ITECH 6121 qui permettra de faire varier la tension de $-2V$ à $+2V$ aux bornes du capteur. Un picoampèremètre de type KEITHLEY 6485 permet de mesurer le courant circulant entre ses bornes. La pompe à vide primaire (ALCATEL) fixe le débit du gaz, une jauge PIRANI est utilisée pour la lecture du vide primaire, un Manodétendeur de gaz sert à fixer la pression du gaz par rapport au vide à l'intérieur de la chambre de mesure. Les variations courant-tension sont pilotées par micro-ordinateur à l'aide d'un programme écrit en Visual basic.

Le capteur est branché sur un porte échantillon à l'intérieur d'une cloche en inox, la chambre de mesure. La gestion de la pression gazeuse est réalisée à l'aide de vannes reliées au circuit gazeux de bouteilles et permettent d'injecter le gaz à l'intérieur de l'enceinte de mesure. La pression du gaz est contrôlée à l'aide d'une jauge de pression reliée à l'enceinte. Une seconde vanne est reliée au groupe de pompage et régule l'éjection du gaz.

Les différentes diodes testées sont de type Schottky Al/NFSi/p-Si/Al et Al/NP- NFSi /p-Si/Al . Les mesures ont été effectuées à température ambiante, à l'air libre ensuite sous un

vide primaire de 3.10^{-2} mbar et pour trois pressions différentes du gaz H_2 et CO_2 : soit 0.1 ; 0.5 et 1 mbar soit respectivement en concentration 15 ; 85 et 174 ppm

3.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes étapes utilisées dans la préparation des échantillons, de la solution d'attaque et des solutions de dépôts chimiques. Les nanofils de silicium NFSi ont été obtenus par gravure chimique assistée par l'argent en une seule étape. La décoration des nanofils par les nanoparticules de métaux nobles s'est faite par dépôt auto catalytique, nous avons optimisé plusieurs paramètres afin de trouver les meilleures conditions de décoration des nanofils par l'argent, le palladium, l'or et le platine. Une solution pour chaque décoration a été proposée.

Nous avons consacré toute une partie pour présenter les différentes techniques d'analyse et de caractérisation mises à notre disposition.

Nous avons commencé par présenter le microscope électronique à balayage (**MEB**), outil nécessaire à la caractérisation morphologique et microstructurale des échantillons. L'analyse (**EDX**) permettra l'analyse qualitative des éléments et la spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire (**SIMS**) méthode de caractérisation chimique sera utilisée pour l'analyse quantitative.

L'analyse par diffraction des rayons X (**DRX**) à angle rasant permettra de déterminer la nature des phases cristallisées présentes dans nos échantillons, information importante qui définira le type d'alliage obtenu pour les différents types de décorations.

La dernière technique sera la photoluminescence (**PL**), elle nous permettra de vérifier les propriétés optiques de nos échantillons.

Enfin, la photoluminescence (**PL**) sera utilisée pour vérifier les propriétés optiques de nos échantillons.

Dans le dernier paragraphe nous avons présenté le dispositif de caractérisation électrique courant-tension, conçu par les chercheurs de l'équipe **CMA** du **CRTSE**, dispositif qui nous permettra de tester les différentes diodes Schottky réalisées à base de nos échantillons et ceci à l'air libre, sous vide primaire et pour différentes pressions du gaz H_2 . Ce système servira à déterminer les différentes caractéristiques du capteur de gaz que nous allons réaliser.

CHAPITRE 4

ELABORATION ET CARACTERISATION DES NANOFILS DE SILICIUM DECORES PAR DES METAUX NOBLES

4.1. Introduction

Les nanofils de silicium attirent de plus en plus d'intérêt pour leurs applications en nanosciences et en nanotechnologies. La particularité des nanofils est leur géométrie avec un diamètre dans la gamme de quelques nanomètres et une longueur de l'ordre d'une dizaine de micromètres. Cette géométrie nanométrique leur confère des propriétés électroniques, optiques, chimiques, et thermiques intéressantes. En effet, les nanofils offrent des avantages en termes de compatibilité et d'intégration avec la nanoélectronique conventionnelle. Ainsi, ces nanostructures ouvrent des voies prometteuses vers des applications très diverses, aussi bien en optoélectronique que pour la fabrication de nano capteurs [181-183].

Dans le chapitre I nous avons présenté différents procédés de fabrication, nous avons vu qu'il est possible de synthétiser différentes formes de nanostructures de silicium et le choix de la méthode de synthèse est fonction des applications ou études envisagées.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'élaboration de nanofils par gravure chimique assistée par l'argent ; c'est une méthode qui est employée intensivement au sein de notre laboratoire, elle a été développée et optimisée pour plusieurs orientations cristallographiques et plusieurs résistivités du silicium [184-187]. C'est une technique simple, rapide et efficace pour la formation de nanofils. Dans la seconde partie, nous nous proposons de décorer les nanofils obtenus par des métaux nobles tels que l'argent, l'or, le palladium et le platine. Nous allons également optimiser les paramètres de dépôt afin de trouver la meilleure décoration pour l'élaboration d'un capteur de gaz. Les échantillons ainsi obtenus seront caractérisés par microscope électronique à balayage (MEB) couplé à un EDX (dispersion d'énergie des rayons X) ; une analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaire SIMS accompagnera les résultats obtenus.

4.2. Elaboration des nanofils

Nous avons élaboré des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape en utilisant l'argent comme catalyseur. Les substrats de silicium utilisés sont des plaquettes de silicium monocristallin de type p, d'une orientation cristallographique (100) et d'une résistivité égale à (7.7- 8.66) Ω .cm. Les plaquettes sont découpées en échantillons de dimensions 1cm x 1cm. Le nettoyage des échantillons se fait juste avant l'attaque chimique et s'articule en plusieurs étapes :

4.2.1. Nettoyage du substrat

- Dégraissage : on élimine la graisse, les résidus de cire et les particules de poussières déposées sur la surface de l'échantillon en utilisant un bain d'acétone puis d'éthanol pendant 10 minutes sous ultrasons.
- Décontamination : ce nettoyage est appelé "attaque piranha". L'échantillon est laissé une quinzaine de minutes à température ambiante dans une solution de piranha, constituée de trois volumes d'acide sulfurique à 96 % et d'un volume d'eau oxygénée à 30 %. Ce traitement énergétique élimine les impuretés organiques et métalliques en surface en faisant croître une fine couche d'oxyde qui va piéger ces impuretés.
- L'échantillon est ensuite désoxydé dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) puis rincé à l'eau désionisée de très haute résistivité (18 M Ω) et séché sous flux d'azote sec.

4.2.2. Elaboration des nanofils de silicium

Les nanofils de silicium NFSi ont été obtenus par gravure chimique assistée par l'argent, en immergeant l'échantillon ainsi nettoyé dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique et de nitrate d'argent (HF/AgNO₃): **9.65M HF - 0.033 M AgNO₃-H₂O** chauffée à une température de **50°C** pendant **10 minutes** comme mentionné dans le chapitre « techniques expérimentales ». La surface obtenue est rincée abondamment à l'eau désionisée puis plongée dans une solution d'acide nitrique HNO₃ à 70% pendant 5 minutes à température

ambiante pour éliminer les dendrites d'argent qui se sont déposées sur la surface lors de la gravure chimique (Figure 4.1a). Le mécanisme d'élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape a été bien expliqué par Peng et coll. [188-192]. Les équations qui décrivent ce processus sont données dans le chapitre I (Equations 1.1 - 1.4).

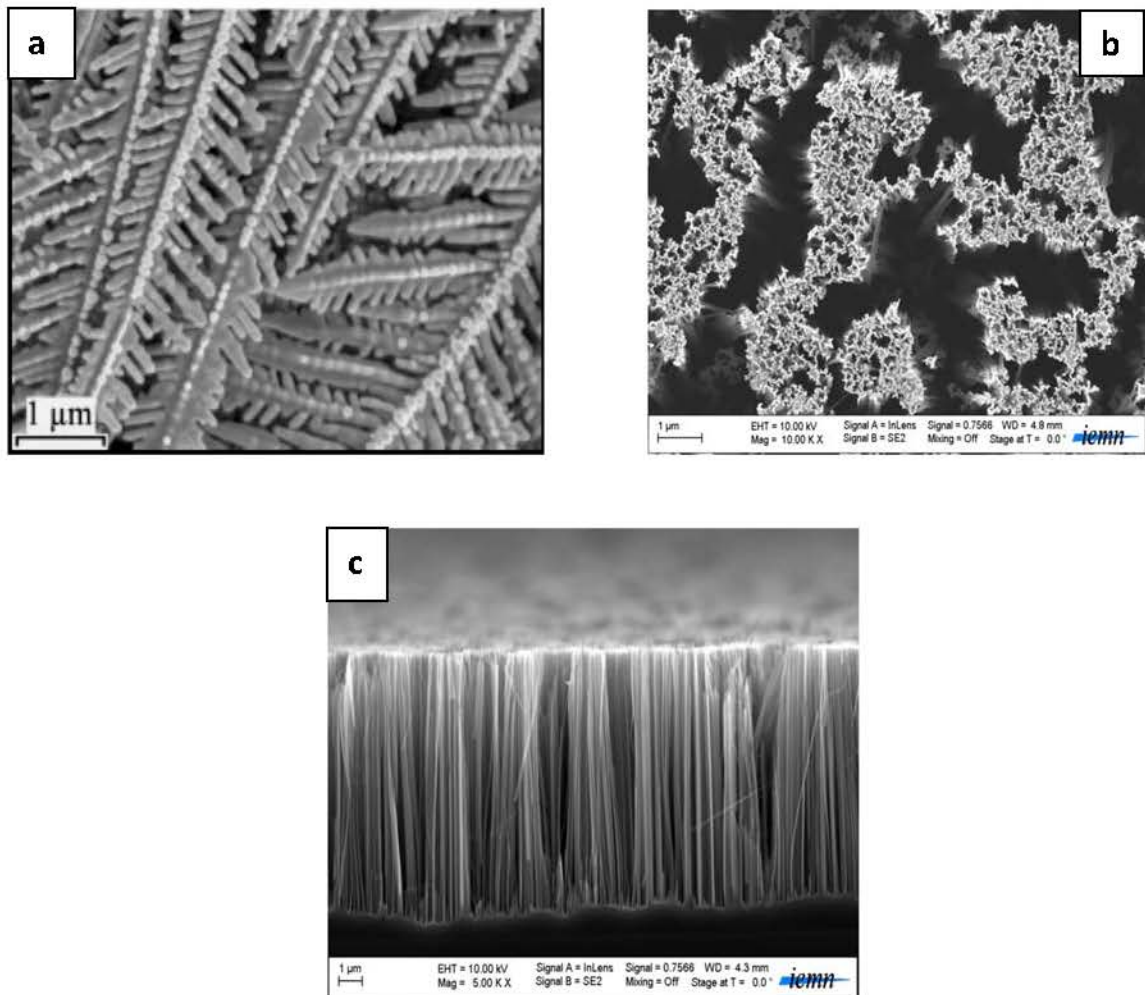


Figure 4.1 : Images MEB en plan (a et b) et en section (c) de nanofils de silicium réalisés par gravure chimique HF- AgNO₃ : a) avant dissolution de dendrites d'argent, (b et c) après dissolution de l'argent.

La Figure 4.1 montre des images MEB d'une couche de nanofils élaborée sur le substrat de silicium. L'image 4.1a montre les dendrites formées sur la surface de l'échantillon lors de l'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique en utilisant comme catalyseur

l'argent. Après élimination des dendrites on peut voir que la surface est uniformément recouverte de nanofils (Figure 4.1b).

On peut également observer que les nanofils obtenus sont « liés » entre eux au niveau de leurs extrémités par des forces de Van Der Waals : ce sont des forces d'interactions faibles en énergie qui font intervenir des interactions entre dipôles [193-195]. Ceci permet d'expliquer la forme en bouquets qui apparaît à la surface des échantillons. Le diamètre du nanofil est dans l'intervalle de 20 à 100 nm. La Figure 4.1c représente une coupe transversale de l'échantillon, elle montre que les nanofils de silicium ainsi formés, sont uniformes sur toute la surface ; ils sont orientés dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Leur longueur est de l'ordre de 13 μm .

L'analyse EDX (Figure 4.2) ainsi que le profil en profondeur à l'intérieur de la couche des nanofils dans l'échantillon de référence (Figure 4.3) montrent que les nanofils obtenus sont constitués uniquement de silicium sur toute leur longueur étudiée, aucun autre élément n'apparaît ; cela prouve d'une part que les solutions chimiques utilisées pour le nettoyage sont efficaces et que la méthode choisie pour l'élaboration des nanofils par gravure chimique assistée par l'argent a permis d'obtenir des nanofils de silicium sans aucune contamination du catalyseur. Nous remarquons deux pics de très faibles intensités d'oxygène et d'aluminium ; l'oxygène est dû à la formation d'une couche mince d'oxyde native après exposition de l'échantillon à l'air libre et l'aluminium correspondant au porte échantillon.

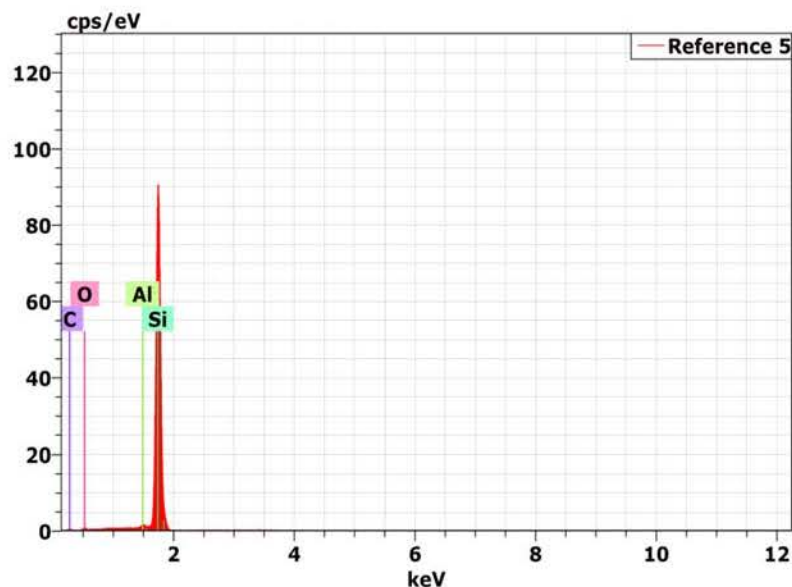


Figure 4.2 : Spectres d'analyse EDX de nanofils de silicium de l'échantillon de référence.

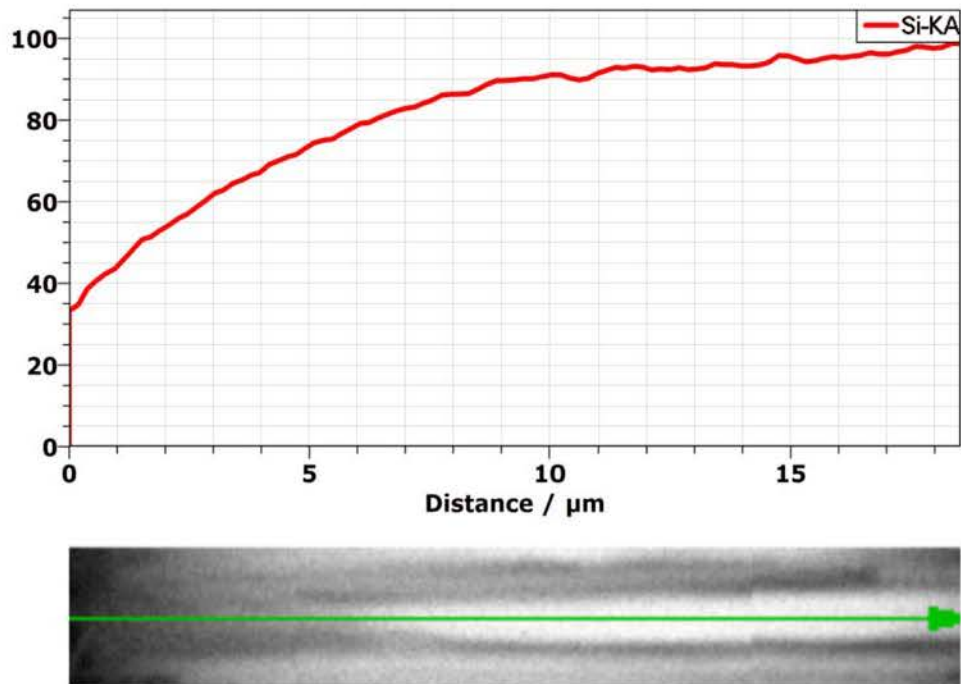


Figure 4.3 : Profil en profondeur à l'intérieur de la couche des nanofils dans l'échantillon de référence obtenu par EDX.

Après cette première partie réservée à l'élaboration des nanofils, nous allons procéder à la décoration des nanofils par des métaux nobles, pour cela nous devons optimiser les conditions expérimentales qui permettent d'obtenir une répartition des nanoparticules métalliques la plus homogène et la plus profonde possible sur les nanofils de silicium et ceci dans le but de réaliser un capteur de gaz.

4.3. Décoration de nanofils de silicium par des nanoparticules métalliques

Le dépôt métallique est réalisé par voie chimique juste après l'élaboration des nanofils et ceci afin d'éviter toute contamination ou oxydation de la surface des nanofils. Les solutions sont à base d'acide fluorhydrique et de l'agent oxydant du métal à déposer. Dans ce travail nous nous sommes intéressés tout spécialement au dépôt d'Ag, de Pd, d'Au et de Pt.

4.3.1. Décoration de nanofils de silicium par des nanoparticules d'argent

La décoration des nanofils de silicium par les nanoparticules d'argent s'est faite à température ambiante en faisant varier la concentration de l'acide fluorhydrique HF, la concentration de nitrate d'argent AgNO_3 et le temps de dépôt ; ceci dans le souci de trouver la meilleure combinaison pour décorer les nanofils de silicium par des nanoparticules d'argent. L'échantillon est placé dans la solution HF / AgNO_3 en présence d'un agitateur pour permettre aux ions d'argent de pénétrer entre les nanofils pour qu'ils puissent s'y déposer.

4.3.1.2. Décoration par la solution aqueuse 2,31 M HF - 10 mM AgNO_3

La première décoration par l'argent a été réalisée dans la solution aqueuse **2,31 M HF - 10 mM AgNO_3** à la température **ambiante** avec une agitation permanente. Deux échantillons ont été préparés par cette solution. Pour le premier, le dépôt a été réalisé en une 1 minute et pour le second en 2 minute (Figure 4.4a et b). La Figure 4.4 (a, b, d et e) montre les images MEB en plan de nos échantillons ; un dépôt d'argent homogène est visible.

Au fort grossissement (Figure 4.4 c et f), on peut voir que les nanoparticules d'argent de diamètre de l'ordre de 100 nm sont déposés sur les bouquets des nanofils de silicium. On remarque aussi la présence de dendrites sur les surfaces des deux échantillons qui se trouve plus importante dans l'échantillon 2 dont le temps de dépôt est le plus grand (Figure 4.4 c et f).

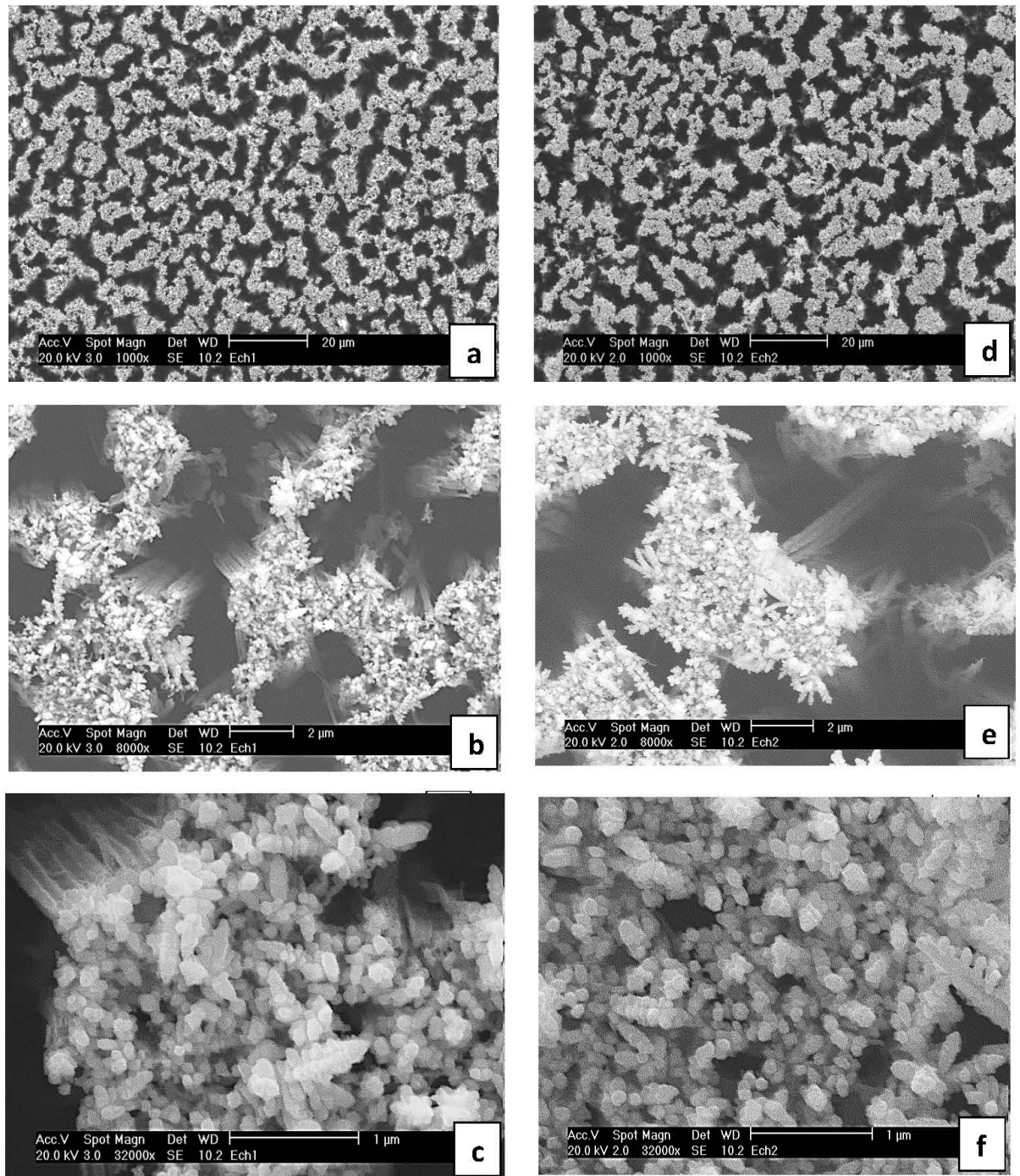


Figure 4.4 : Images MEB en plan à différents grossissements de nanofils obtenus sur du p-Si de résistivité $(7,7 - ,66)\Omega\cdot\text{cm}$ par gravure chimique dans une solution de 9,65 M HF - 0,033 M AgNO_3 à 50°C pendant 10 min, décorés avec des nanoparticules d'argent dans une solution 2,31M HF -10 mM AgNO_3 à la température ambiante. $t = 1\text{min}$ (a, b et c) et 2min (d, e et f).

La Figure 4.5 montre les vues en section de nos échantillons, un dépôt de nanoparticules d'argent au niveau des extrémités et sur la surface des nanofils est bien visible sur les images MEB de l'échantillon 1 (Figure 4.5 a et b). En ce qui concerne l'échantillon 2, le dépôt d'argent aux extrémités des nanofils est plus important comparé à l'échantillon 1 ; les dendrites sont plus importantes (Figure 4.5 c et d). Si nous comparons les images MEB des nanofils des deux échantillons 1 et 2 (Figure 4.5 a et b) nous remarquons que le dépôt des nanoparticules d'argent sur les nanofils de l'échantillon 1 est plus profond que pour l'échantillon 2, l'explication plausible est que les dendrites d'argent formées en surface en fonction du temps ont empêché la pénétration des ions d'argent.

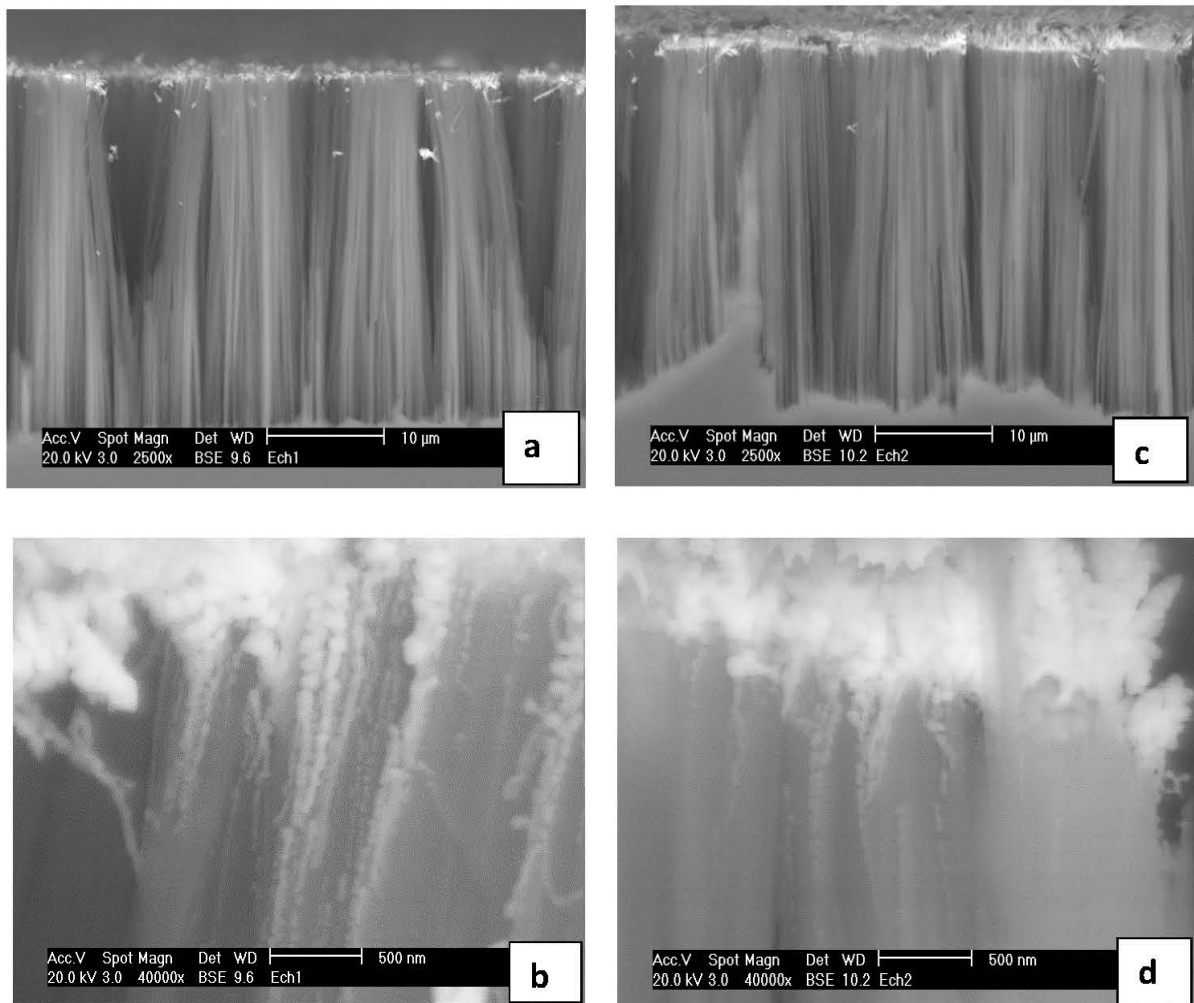


Figure 4.5 : Images MEB en section de nanofils de Si décorés avec des nanoparticules d'argent dans une solution 2,31M HF - 0,01M AgNO₃ à la température ambiante : t = 1min (a et b) et 2min (c et d).

4.3.1.2. Décoration par la solution aqueuse 0.01 M HF - 2,31 M AgNO₃.

Le troisième échantillon est décoré par les nanoparticules d'argent dans la solution **0,01M HF et 2,31M AgNO₃** à la température ambiante, pendant $t = 1$ minute ; par rapport aux échantillons précédents nous avons diminué la concentration de l'acide fluorydrique HF et augmenté celle du nitrate d'argent AgNO₃ dans le but d'augmenter la densité des particules métalliques déposées sur les nanofils en profondeur.

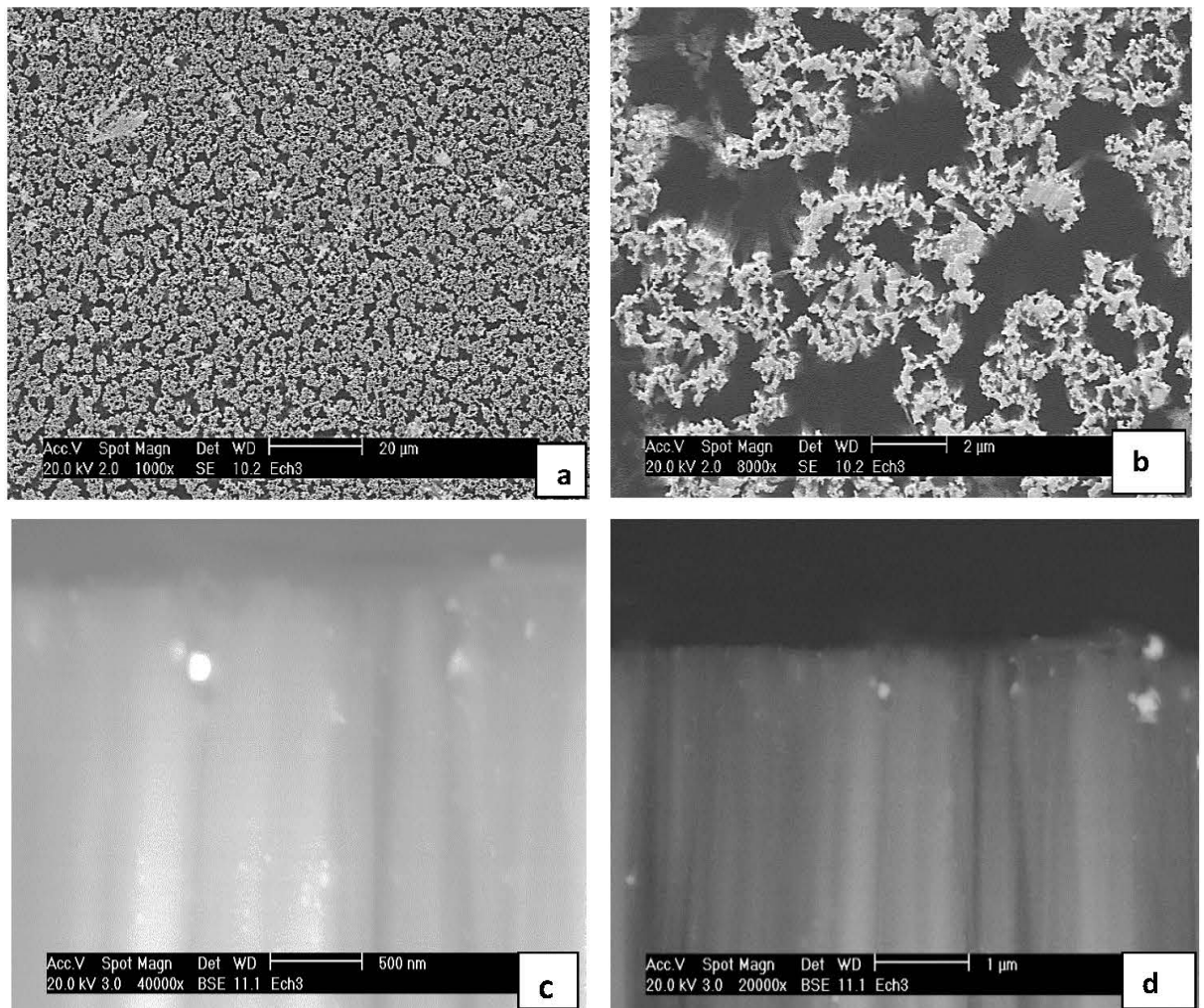


Figure 4.6 : Images MEB en plan (a et b) et en section (c et d) à différents grossissements de nanofils décorés avec des nanoparticules d'argent dans une solution 0.01M HF-2.31M AgNO₃ à la température ambiante ; $t = 1$ min.

La figure 4.6 (a et b) montre les images MEB en plan de l'échantillon 3 ; la surface est homogène, mais on voit clairement que le dépôt en nanoparticules d'argent est très faible par rapport à la première solution, celle des échantillons 1 et 2.

Les images en électrons rétrodiffusés donne un contraste chimique (Figure 4.6 c et d), on peut voir la présence des nanoparticules d'Ag sur les nanofils avec une faible densité comparée aux cas précédents et ceci malgré la grande concentration d' AgNO_3 (2.31M) dans la solution utilisée.

La spectrometrie de masse SIMS, que l'on présentera ultérieurement, confirme la présence de l'argent en surface, et la faible concentration des nanoparticules d'argent en profondeur.

4.3.1.2. Décoration par la solution aqueuse 0.5 M HF – 0.01 M AgNO_3

Pour cet échantillon nous avons diminué la concentration de l'argent afin de réduire la présence de dendrites au profit des nanoparticules et augmenter la concentration de l'acide fluorhydrique HF pour faciliter le dépôt des nanoparticules d'argent.

Nous avons utilisé une solution de dépôt 0.5 M HF- 0.01M AgNO_3 à la température ambiante pendant 1min avec une agitation permanente.

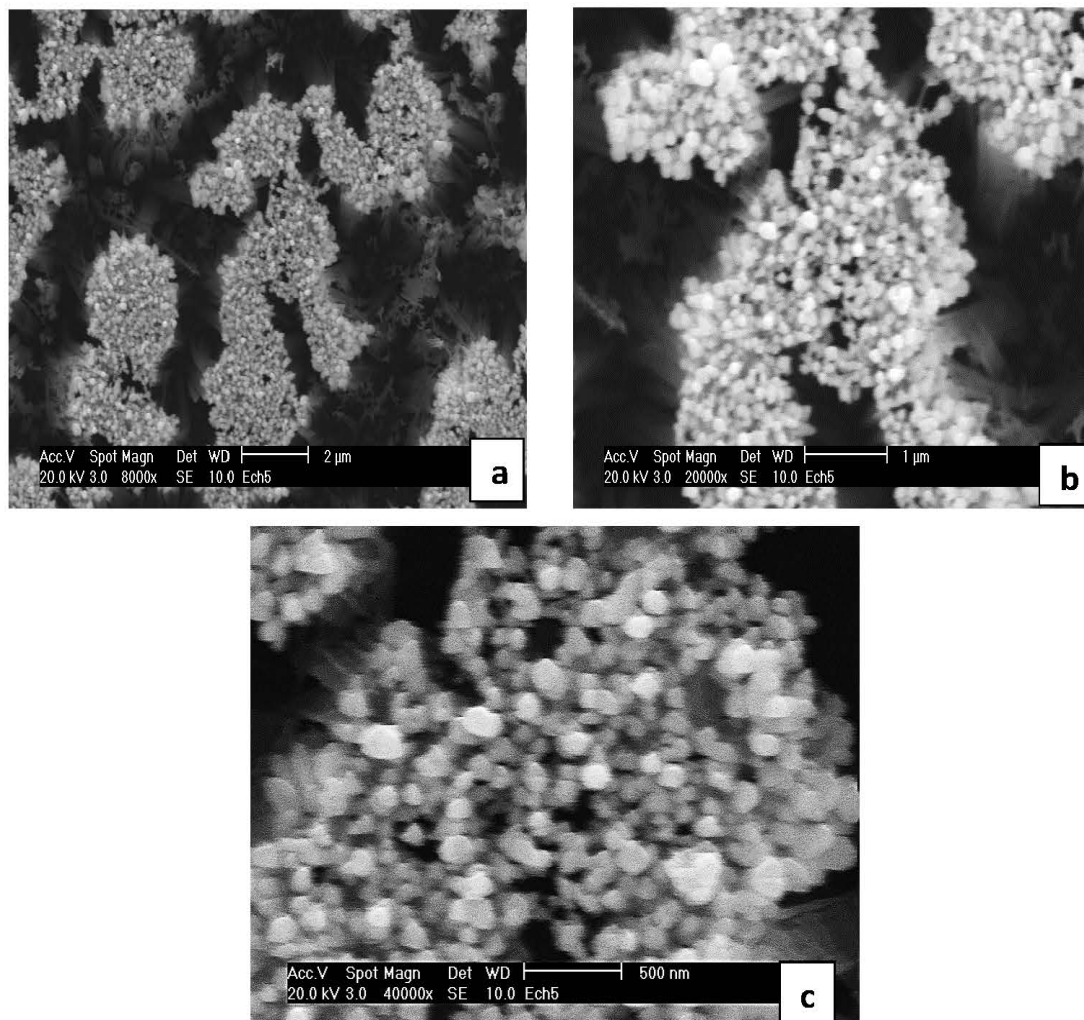


Figure 4.7 : Images MEB en plan de Si (100)P de résistivité $(7,7-8,66)\Omega\cdot\text{cm}$ obtenus par gravure chimique dans une solution de 9,65M HF - 0,033 M AgNO_3 à 50°C pendant 10

min, décorés avec des nanoparticules d'argent dans une solution 0.5 M HF- 0.01M

AgNO₃ à la température ambiante pendant 1min. Pour différents grossissements L'image MEB en plan (Figure 4.7 a), avec un grossissement de 8000, montre le dépôt de nanoparticules sur les extrémités des nanofils de silicium avec une bonne homogénéité. En zoomant sur le dépôt, avec le grossissement 20 000 (Figure 4.7 b) nous remarquons que les particules métalliques déposées en surface sont de forme sphérique avec une densité et une distribution homogènes. Nous pouvons constater l'absence de dendrites d'argent au grossissement 40 000 (Figure 4.7 c).

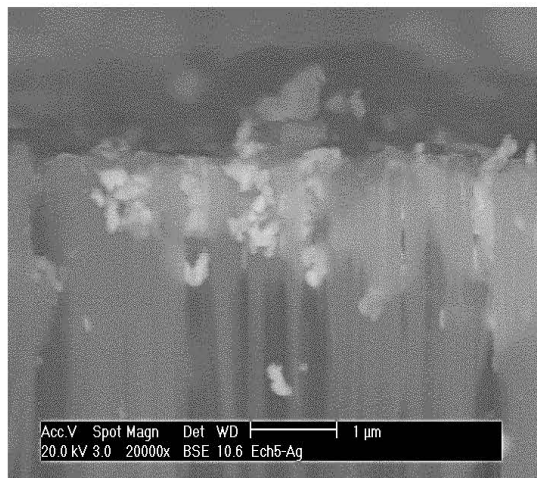


Figure 4.8 : Image MEB en section de nanofils décorés avec des nanoparticules d'argent dans une solution 0.5 M HF- 0.01M AgNO₃ à la température ambiante.

La Figure 4.8 représente une image au MEB en coupe transversale de l'échantillon 5 laquelle montre la formation de nanofils de silicium de longueur uniforme, bien alignés et perpendiculaires à la surface. Nous pouvons voir clairement des nanoparticules d'argent sur les nanofils de silicium, ils sont mis en évidence par effet de contraste chimique en détectant les électrons rétrodiffusés.

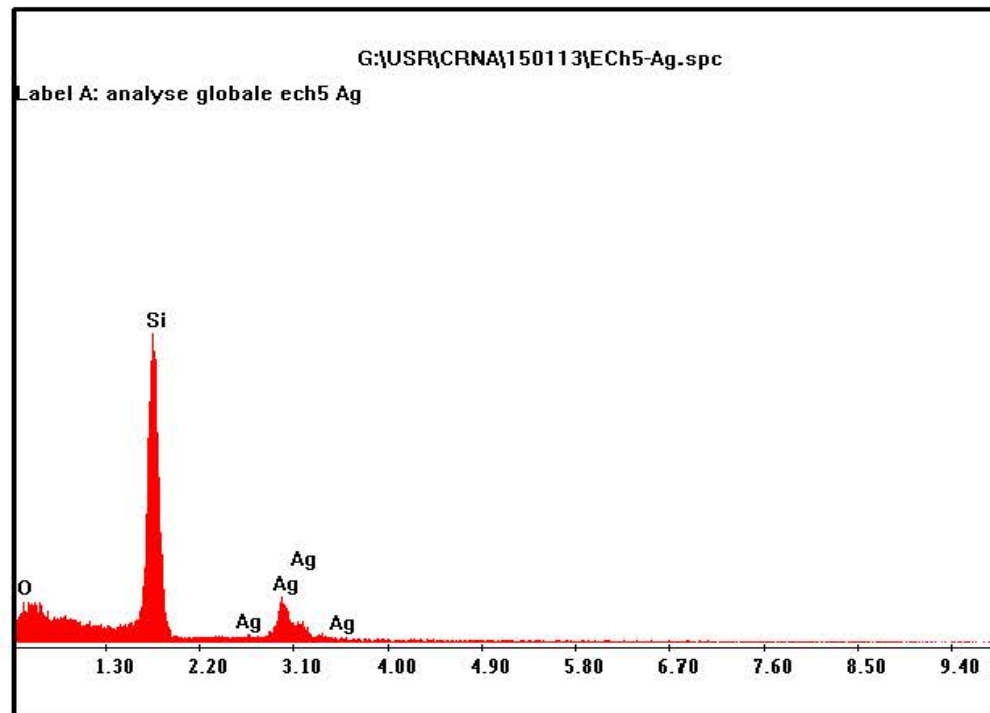


Figure 4.9 : Spectre d'analyse EDX de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules d'argent.

Le spectre EDX de la figure 4.9 montre que les nanofils de silicium décorés par de nanoparticules d'argent sont constitués de silicium, d'argent et une très faible quantité d'oxygène. La présence d'oxygène est certainement due à une oxydation partielle du silicium dans l'atmosphère.

La cartographie de l'échantillon (Figure 4.10) permet de mettre en évidence la distribution des particules d'argent sur la surface et en profondeur. Les particules d'argent représentées par la couleur verte se trouvent essentiellement en surface du silicium représenté par la couleur rouge ; leurs densité diminue en fonction de la profondeur ; ce qui est confirmé par le graphe donnant le profil en profondeur du dépôt d'argent sur la surface des nanofils de la figure 4.11.

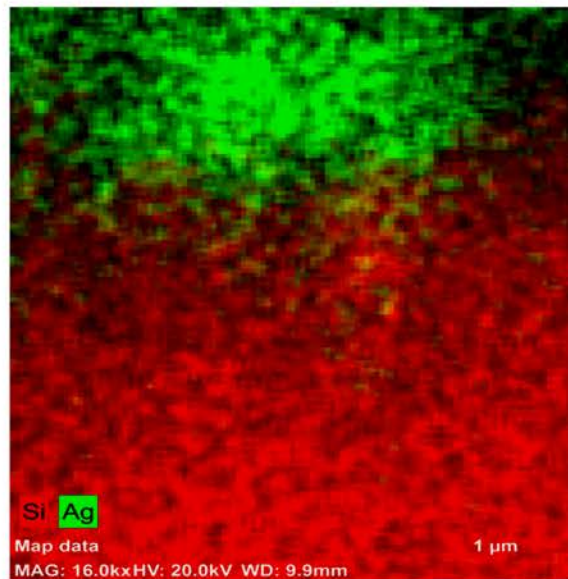


Figure 4.10 : Cartographie des nanofils de silicium décorés par des nanoparticules d'argent obtenu par EDX.

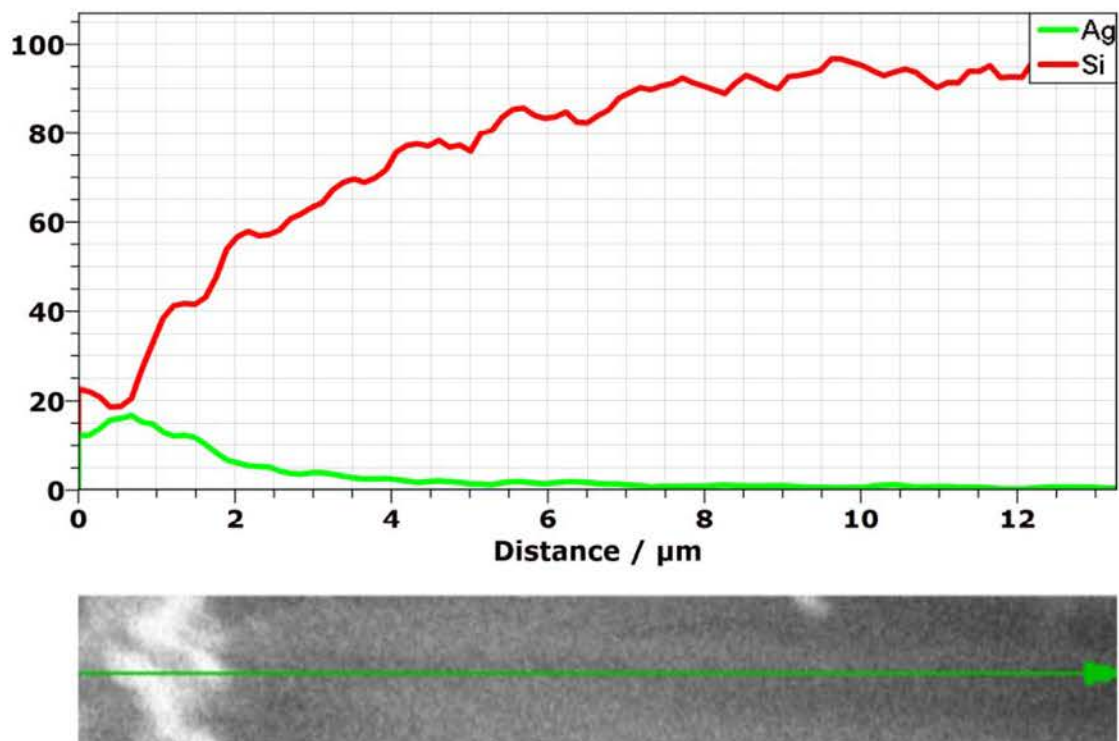
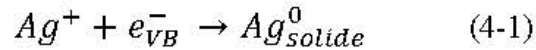


Figure 4.11 : Profil en profondeur du dépôt d'argent sur la surface des nanofils.

La décoration des nanofils de silicium par les métaux nobles, et tous particulièrement par l'argent, suit le même mécanisme de gravure que celui proposé par Peng et col.[188-191] ainsi que d'autres chercheurs [192,196-202] pour la fabrication des nanofils de silicium.

Les nanoparticules d'argent sont déposées sur les nanofils de silicium NFSi par dépôt métallique auto catalytique (EMD). Le nitrate d'argent AgNO_3 se dissocie dans une solution

d'acide fluorhydrique ; les ions métalliques Ag^+ ainsi formés capturent des électrons des nanofils de silicium et sont réduits sous forme de nanoparticules métalliques selon la réaction cathodique suivante :



Le mécanisme de dépôt des nanoparticules d'argent peut être schématisé par la figure 4.12.

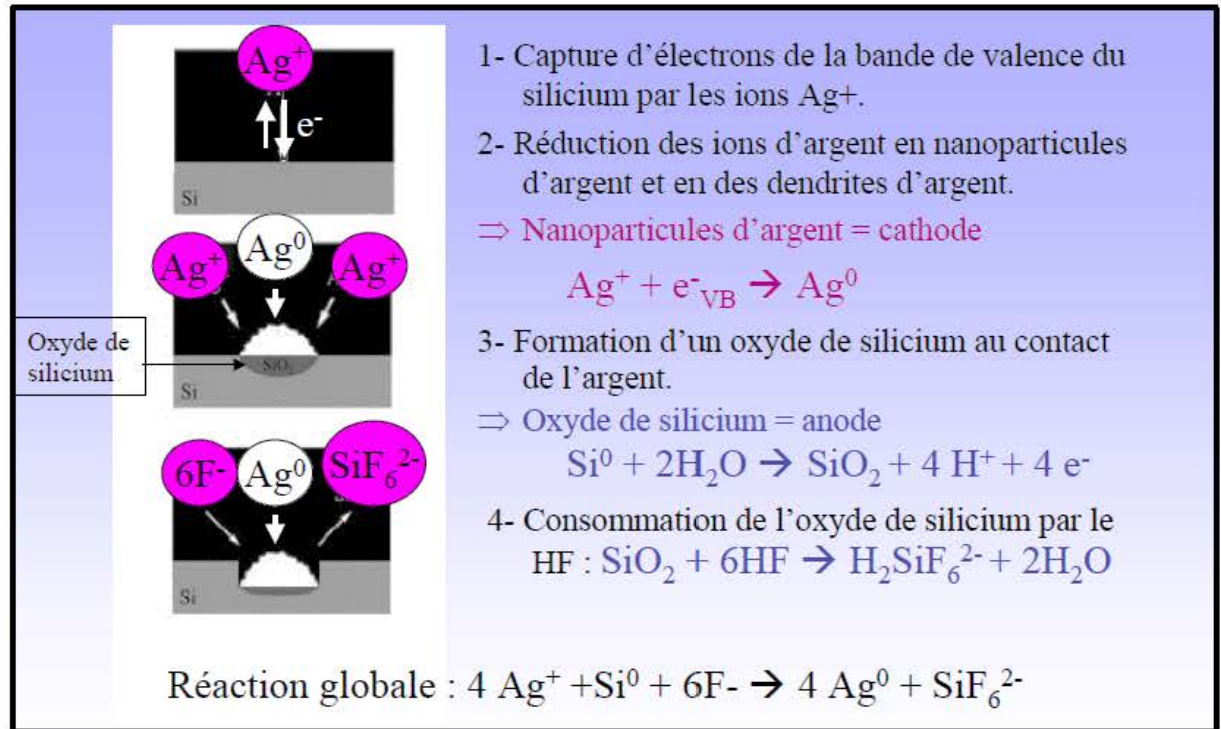
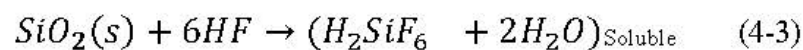
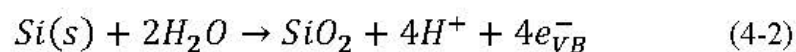
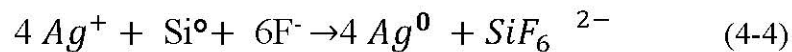


Figure 4.12 : Mécanisme de dépôt des nanoparticules d'argent.

Le silicium qui se trouve sous les particules métalliques s'oxyde sous forme de SiO_2 [21]. L'oxydation anodique locale se déroule au niveau du silicium qui se trouve en dessous du nucleus d'argent déposé. L'oxyde de silicium ainsi formé réagit avec l'acide fluorhydrique HF pour donner le complexe H_2SiF_6 qui est soluble dans l'eau selon les réactions anodiques :



La réaction résultante:



Les atomes d'Ag étant plus électronégatifs que le silicium, vont attirer les électrons à partir du silicium et les nucleus déposés deviennent négativement chargés, ainsi ils vont servir à réduire d'autres ions Ag^+ qui se déposent sous forme métalliques. Ce qui crée un entassement de nucleus sous forme de nanoparticules d'argent qui assurent le transfert localisé des électrons de la bande de valence du silicium vers les ions Ag^+ , ceci conduit à une oxydation locale. Le SiO_2 ainsi formé sous ces nanoparticules d'Ag est immédiatement gravé par HF présent dans la solution, ce qui conduit à la formation de trous où la particule d'Ag se trouve piégé.

Pour les temps de 1min et une concentration de 0.01M de $AgNO_3$ à la température ambiante, les nanoparticules se sont déposées sur les nanofils et surtout sur leurs extrémités sous formes sphériques, réparties uniformément, leur diamètre est compris entre 70 et 170 nm.

On peut le voir respectivement, dans les figures 4.5(b et d). Pour le temps de dépôt de 2 min et une concentration de 2.31 M HF- 0.01M $AgNO_3$ à la température ambiante les nanoparticules se transforment en dendrites qui se concentrent au niveau des extrémités; leurs dimensions empêchent les ions d'argent de pénétrer entre les nanofils.

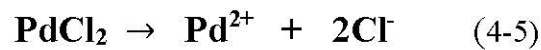
Lorsqu'on augmente la concentration d' $AgNO_3$ toujours à la température ambiante, et on diminue la concentration de HF comme c'est le cas pour la solution de décoration **0.01 M HF - 2,31 M $AgNO_3$** (Figure 4.6); le dépôt d'Ag est très faible comparé à la décoration obtenu dans la solution 2.31 M HF - 0.01M $AgNO_3$ (Figure 4.5). Ce résultat est conforme au mécanisme de dépôt qui prévoit que la vitesse de dépôt est fonction de la vitesse d'oxydation et de la vitesse de dissolution du silicium qui est en fonction de la concentration de l'acide fluorydrique HF. Par conséquent si la concentration de HF est faible, c'est le cas de notre solution, la dissolution du silicium est faible ce qui induit une faible décoration; ce résultat est confirmé par l'analyse SIMS de cet échantillon.

A cet effet, pour l'élaboration du capteur de gaz, nous avons choisi de travailler avec la quatrième décoration soit **l'échantillon 5**, qui correspond à une décoration obtenue avec la

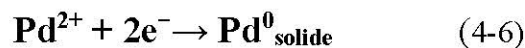
solution **0.5 M HF- 0.01M AgNO₃** à la température ambiante, la concentration en ions métalliques n'est pas très grande, ce qui a permis d'obtenir une décoration homogène en nanoparticules, de dimension ne dépassant pas quelques dizaines de nanomètres et qui pénètrent entre les nanofils à une profondeur appréciable de plus, pour cette solution nous avons constaté l'absence de dendrites d'argent qui comme nous l'avons vu pour les échantillons 1 et 2 empêchent le dépôt profond. Ces résultats sont confirmés par l'analyse SIMS que nous allons présenter ultérieurement dans le paragraphe 3

4.3.2. Décoration de nanofils de silicium par des nanoparticules de palladium

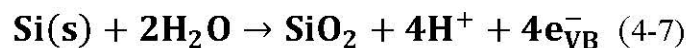
La décoration des nanofils de silicium par les nanoparticules de palladium a été difficile à réaliser, vu que le dichlorure de palladium PdCl_2 n'est pas soluble dans l'acide fluorhydrique qui est l'un des constituants de base de nos solutions aqueuses de décoration. A cet effet, nous avons ajouté dans la solution quelques gouttes de l'acide chlorhydrique pour faciliter sa dissolution. Nous avons réalisé plusieurs décorations, en agissant sur la concentration du sel, le temps et la température de dépôt ainsi que sur l'agitation. De même que pour le dépôt des nanoparticules d'argent, le dépôt du palladium se fait par dépôt métallique auto catalytique (EMD). Le PdCl_2 est dissocié par l'ajout de 10cc de HCl dans une solution 0.15 M de HF.



L'électronégativité du palladium étant plus grande que celle du silicium, les ions métalliques Pd^{2+} arrachent les électrons de la bande de valence du silicium et se déposent sous forme de nanoparticules selon la réaction cathodique suivante:



Le silicium qui se trouve sous les particules métalliques s'oxyde sous forme de SiO_2 [202]. Selon la réaction anodique :



L'oxyde de silicium ainsi obtenu est consommé par l'acide fluorhydrique HF



Ce qui conduit à la formation de trous où la nanoparticule de palladium se trouve emprisonnée. C'est ce qui constitue le principe de la décoration.

Le mélange a été mis sur agitateur pendant 1h à température ambiante pour augmenter la dissolution de PdCl_2 dans la solution aqueuse. Pour cette décoration nous avons utilisé deux concentrations différentes du sel pour différents temps et températures de dépôt.

4.3.2.1 Décoration par la solution aqueuse 0.15M HF-1.7mM PdCl_2

La première opération de décoration a été réalisée dans une solution **0.15M HF-0.0017M PdCl_2** à une température de **50°C** avec une agitation permanente pendant 1h.

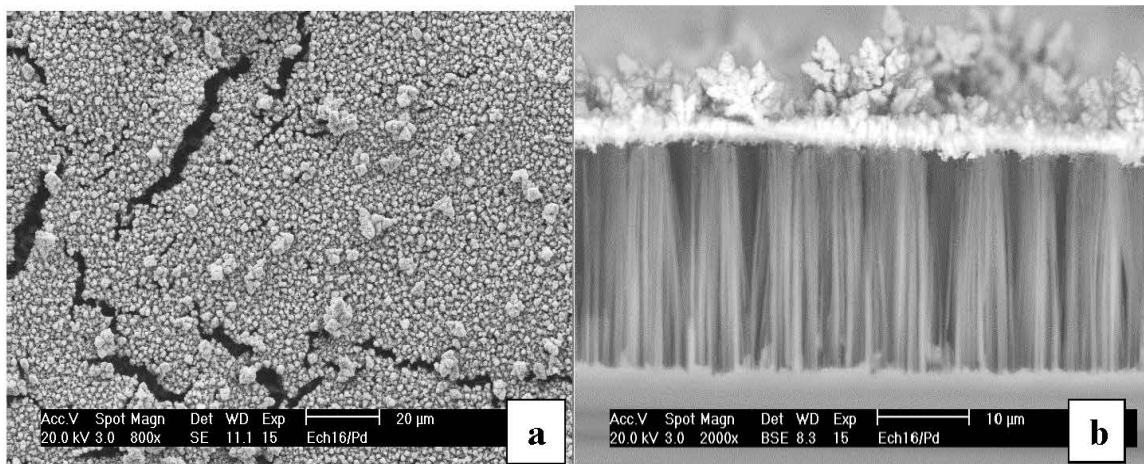


Figure 4.13 : Images MEB en plan (a) et en section (b) de nanofils décorés avec des nanoparticules de Palladium dans une solution 0.15M HF-1.7 mM PdCl₂ avec une température de 50°C, pendant 1h.

La Figure 4.13 (a) montre une image MEB en plan de notre échantillon, nous constatons que la surface de l'échantillon est recouverte entièrement, d'une manière homogène, de nanoparticules de palladium. Les fissures observées sont dues à la présence de l'espace entre les bouquets de nanofils dus aux forces de Van der Waals. la surface apparaît avec un dépôt très important de palladium, tout est recouvert, les extrémités des nanofils ne sont pas apparentes.

Le clivage en section (Figure 4.13 (b)) laisse apparaître des nanofils bien structurés, uniformes et perpendiculaires à la surface de l'échantillon; au niveau de leurs extrémités on voit nettement le palladium qui s'est déposé sous forme de dendrites et de nanoparticules. Sur la surface des nanofils on ne voit pas de nanoparticules, nous pouvons en déduire que le dépôt important de dendrites de palladium en surface a empêché les nanoparticules de Pd de se déposer entre les nanofils. A cet effet nous allons diminuer la concentration de PdCl₂.

4.3.2.2. Décoration par la solution aqueuse 0.15M HF-1mM PdCl₂

Les deux décorations du palladium qui vont suivre sont réalisées dans une solution **0.15M HF-0.001M PdCl₂** avec une température de **50°C** pendant une durée de 1h Figure 4.14 (a et b) et 1h 45min (Figure 4.14 (d, e)).

La Figure 4.14 (a et b) présente des images MEB en plan de l'échantillon 9 : à faible et fort grossissement, la surface est homogène avec un dépôt uniforme sur les bouquets des nanofils de silicium.

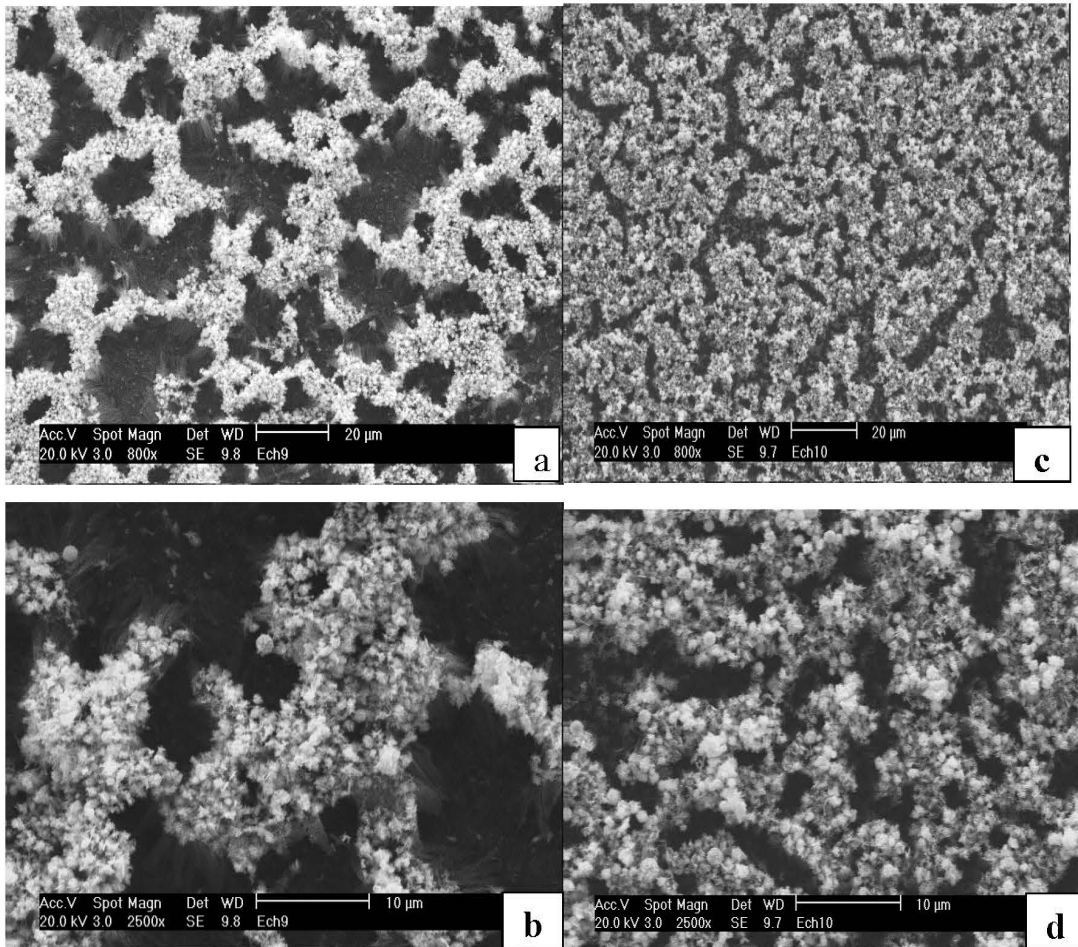


Figure 4.14 : Images MEB en plan de nanofils décorés avec des nanoparticules de Palladium dans une solution 0.15M HF-1 mM PdCl₂ à une température de 50°C pendant 1h(a et b) et 1h 45 min(c et d) sans agitation.

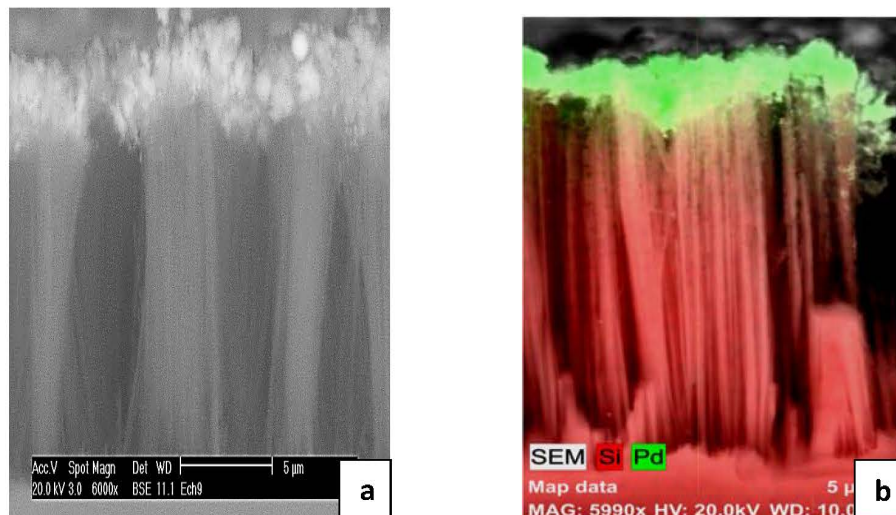


Figure 4.15 : Images MEB en section de nanofils décorés avec des nanoparticules de Palladium dans une solution 0.15M HF-1 mM PdCl₂ à une température de 50°C, pendant 1h sans agitation.

La Figure 4.15a montre un dépôt important de palladium concentré au niveau des extrémités des nanofils. Ceci est confirmé par l'analyse cartographique obtenue par EDX (Figure 4.15b) donnant la distribution du palladium, représenté par la couleur verte sur la surface et la couleur rouge en profondeur des nanofils de silicium. Cette image nous permet de confirmer que très peu de nanoparticules se trouvent en profondeur.

Afin de favoriser la décoration des nanofils en profondeur, nous avons diminué la concentration de PdCl_2 , travaillé à température ambiante et introduit l'agitation pendant l'étape de dépôt ; ce qui permet une meilleure pénétration des ions d'argent entre les nanofils.

4.3.2.3. Décoration par la solution aqueuse 0.15M HF-1mM PdCl₂

Le (Figure 4.16) montre les Images MEB en plan en électrons rétrodiffusés de nanofils décorés avec des nanoparticules de Palladium dans une solution **0.15M HF-0.001M PdCl₂** à température ambiante pendant 40 minutes avec une **agitation permanente**. Pour cet échantillon nous avons diminué la température.

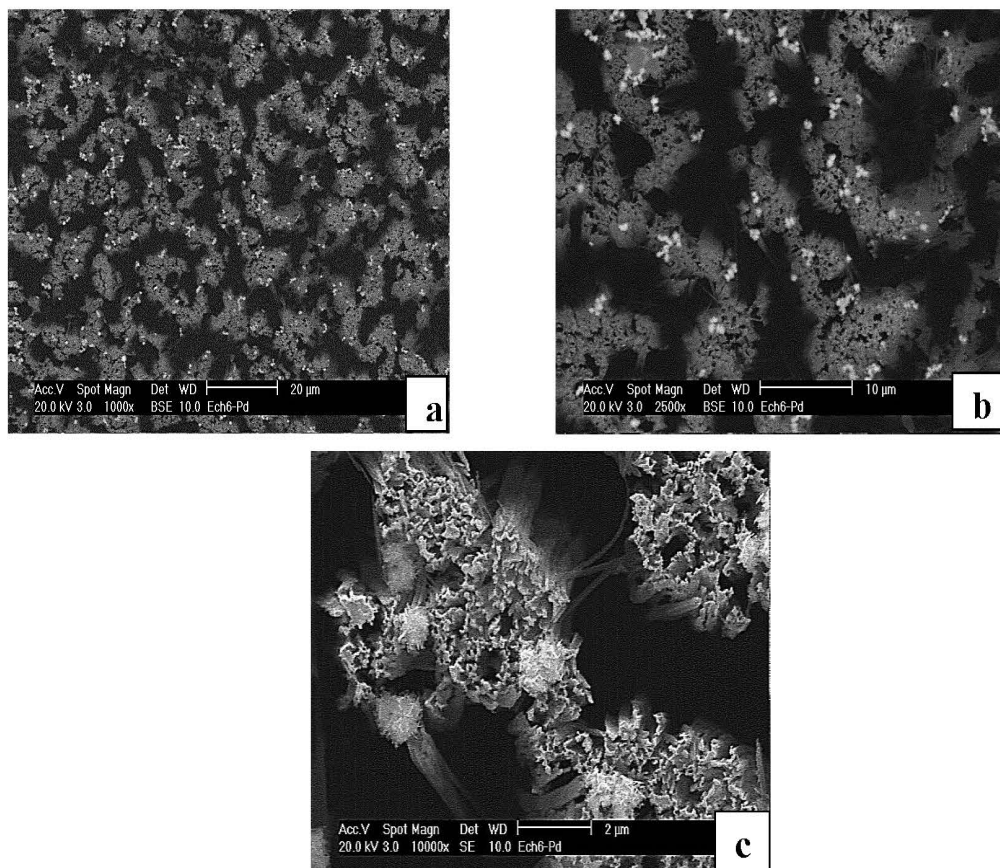


Figure 4.16 : Images MEB en plan en électrons secondaires de nanofils décorés avec des nanoparticules de Palladium dans une solution 0.15M HF-1 mM PdCl₂ à la température ambiante, pendant 40 min avec une agitation permanente.

La Figure 4.16c en électrons secondaires permet de distinguer les nanoparticules de palladium avec une faible densité, de diamètre d'environ 0.6 μm .

La Figure 4.17 montre une vue en section de notre échantillon ; un dépôt de nanoparticules de palladium au niveau des extrémités et sur la surface des nanofils, le dépôt est visiblement plus profond que dans les cas précédents.

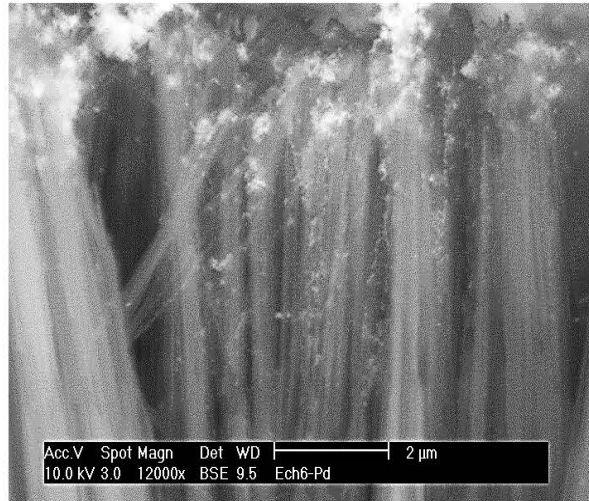


Figure 4.17 : Images MEB en section en électrons rétrodiffusés de nanofils décorés avec des nanoparticules de Palladium dans une solution 0.15M HF-1 mM PdCl₂ à la température ambiante, pendant 40 min avec une agitation permanente.

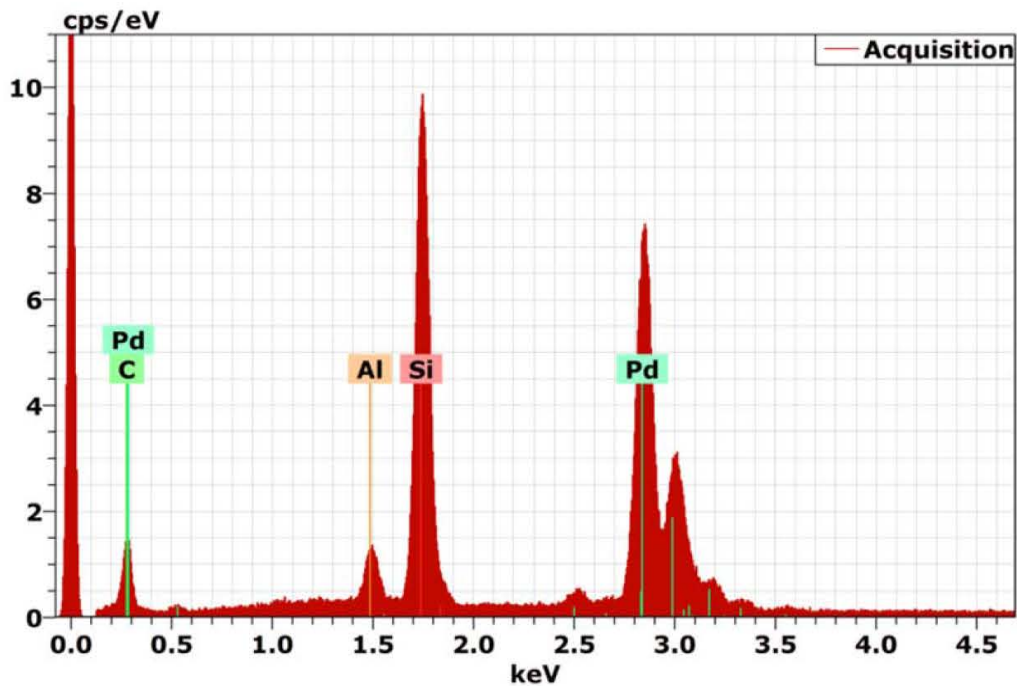


Figure 4.18 : Spectres d'analyse EDX de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules de Palladium.

Le spectre EDX de la figure 4.18 montre que les nanofils de silicium décorés par de nanoparticules de palladium sont constitués de silicium et de palladium. La présence de l'aluminium avec une faible intensité dans le spectre EDX provient du porte échantillon; pendant l'analyse l'échantillon était incliné par rapport au faisceau incident.

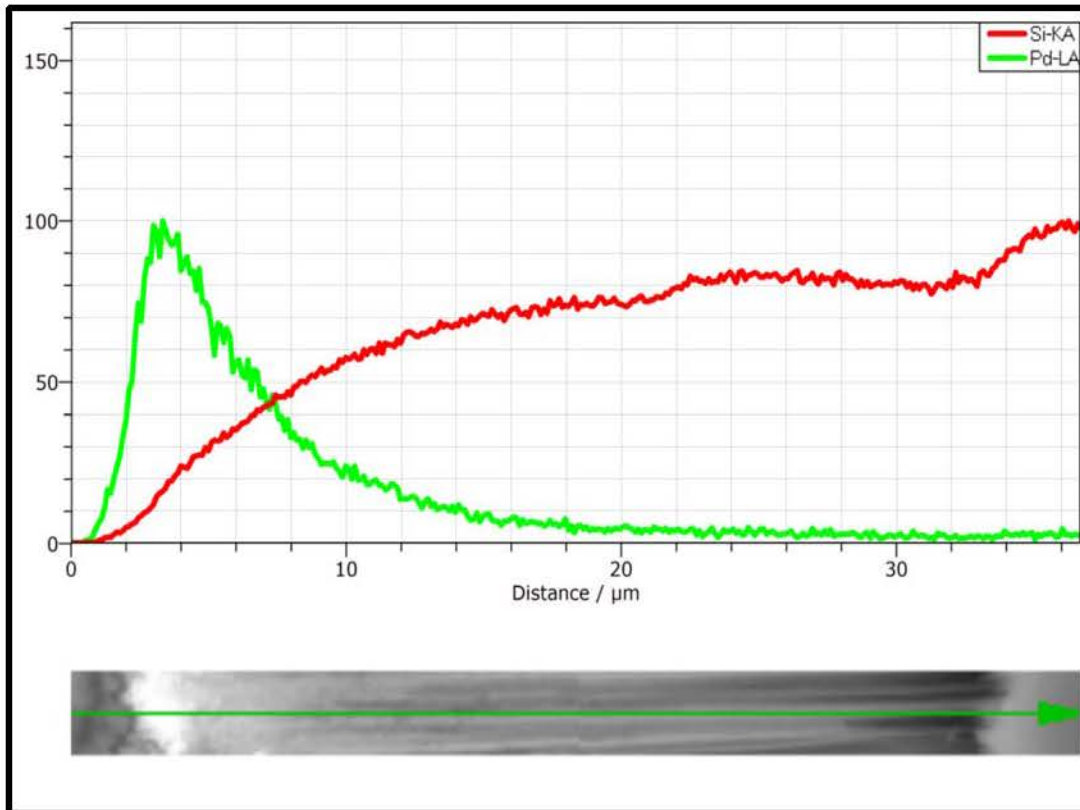


Figure 4.19 : Graphe EDX donnant le profil en profondeur du dépôt de palladium sur la surface des nanofils de silicium.

Le graphe de la Figure 4.19 montre que les nanoparticules de palladium se situent essentiellement sur une distance d'environ 7 μm , le maximum de particules de palladium se situent à 2 μm leur densité diminue en fonction de la profondeur ; on remarque à 16 μm il n'y a pas de dépôt de palladium. Ces résultats sont en accord avec les résultats de l'analyse MEB (Figure 4.17) où il a été observé que le dépôt s'est fait sur la couche superficielle.

4.3.2.4. Décoration par la solution aqueuse 0.15M HF-1mM PdCl₂ à T = 50° C

Afin d'améliorer la décoration des nanofils de silicium par les nanoparticules de palladium nous avons utiliser la même solution de décoration que l'échantillon précédent mais en réalisant le dépôt à une température de 50°C avec une **agitation permanente**.

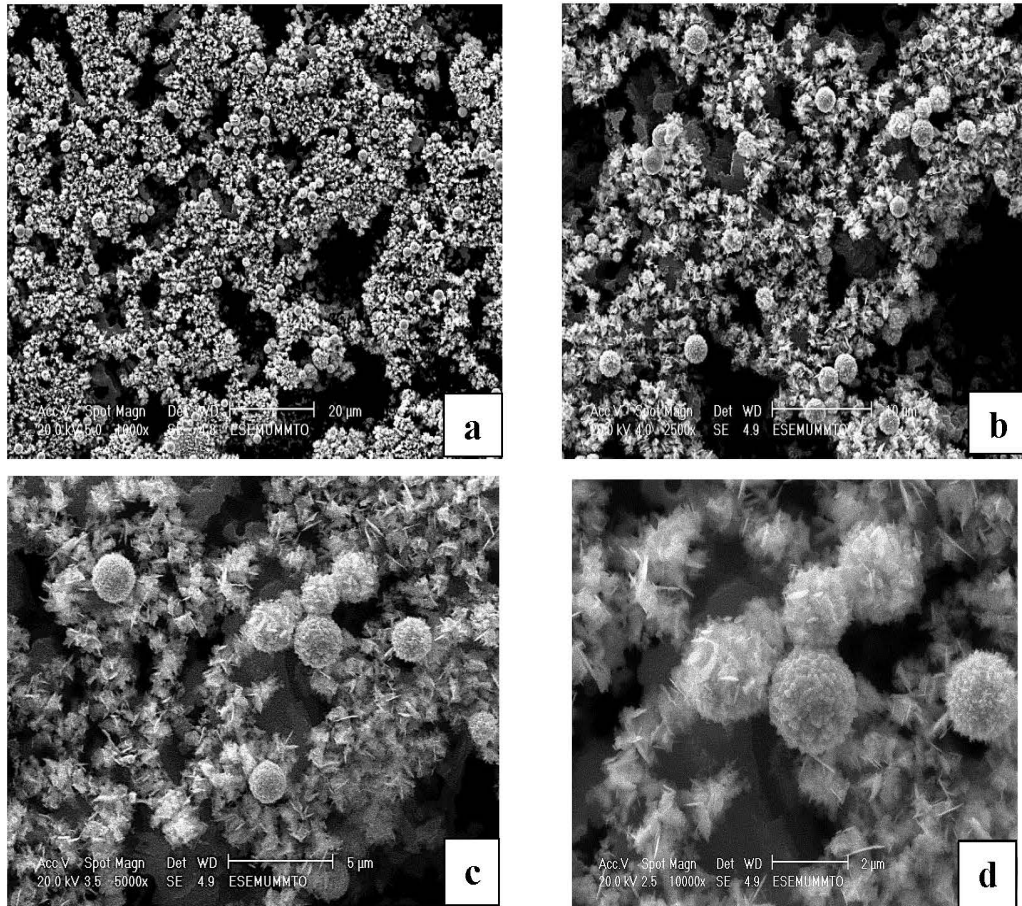


Figure 4.20 : Images MEB en plan, en électrons secondaire, de nanofils décorés avec des nanoparticules de Palladium dans une solution 0.15M HF- 1 mM PdCl₂ à la température de 50°C, pendant 1h (a, b, c, d) pour différents grossissements.

La Figure 4.20 montre les images MEB en plan en électrons secondaires de nanofils décorés avec des nanoparticules de palladium dans une solution 0.15M HF - 1 mM PdCl₂ à température de 50°C pendant 1h avec une agitation permanente. Le dépôt des nanoparticules est apparent en surface (Figure 4.15a et b). A fort grossissement nous pouvons distinguer la forme sphérique des nanoparticules de palladium qui donne l'aspect rugueux à la surface de l'échantillon (Figure 4.20 c et d).

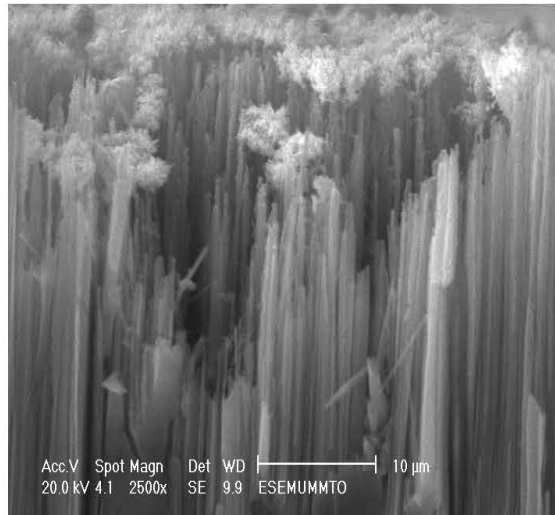


Figure 4.21 : Image MEB en section de nanofils décorés avec des nanoparticules de Palladium dans une solution 0.15M HF-1 mM PdCl₂ à la température de 50°C, pendant 1h.

La Figure 4.21 montre une vue en section de la couche des nanofils ; un dépôt de nanoparticules de palladium au niveau des extrémités et sur la surface des nanofils est bien visible. Les nanoparticules sont concentrées essentiellement sur les extrémités des nanofils. En comparant cette vue en section avec celle de l'échantillon précédent où le dépôt a été réalisé à température ambiante (Figure 4.17), nous pouvons voir clairement que le dépôt à 50 °C entraîne un dépôt important de dendrites sur les extrémités des nanofils de silicium sans pour autant avoir une décoration en profondeur.

En faisant une synthèse de cette décoration avec le palladium, le meilleur dépôt a été obtenu pour la solution : **0.15M HF-1 mM PdCl₂** à la température ambiante, pendant 40 min avec une agitation permanente. En effet, cette solution nous a permis d'obtenir un dépôt homogène en nanoparticules de palladium en surface et une pénétration conséquente en profondeur, avec une bonne densité sur les nanofils qui n'ont pas été abimés et qui ont conservés une belle structure (Figure 4.17).

4.3.3. Décoration de nanofils de silicium par des nanoparticules d'or

La décoration des nanofils de silicium par les nanoparticules d'or a été relativement simple par rapport aux autres décorations. Pour ce faire nous avons utilisé le chlorure d'or (III) AuCl_3 que l'on dissout dans de l'acide fluorhydrique.

De même que pour l'argent et le palladium, l'or se dépose sur les nanofils de silicium EMD selon la réaction cathodique suivante :



L'électronégativité de l'or étant plus grande que celle du silicium, les ions métalliques Au^{3+} arrachent les électrons du silicium et se déposent sous forme de nanoparticules Au. Lesquelles sont piégées dans les trous creusés par la dissolution de l'oxyde de silicium SiO_2 .

La décoration des nanofils de silicium par les nanoparticules d'or s'est faite à température ambiante par une solution de **0,15M HF et 0.001M AuCl_3** que l'on met à agiter jusqu'à la dissolution complète de **AuCl_3** . Le dépôt est réalisé pendant 10 min avec agitation permanente pour favoriser le dépôt en profondeur des nanoparticules d'or. L'échantillon obtenu est homogène de couleur marron –or.

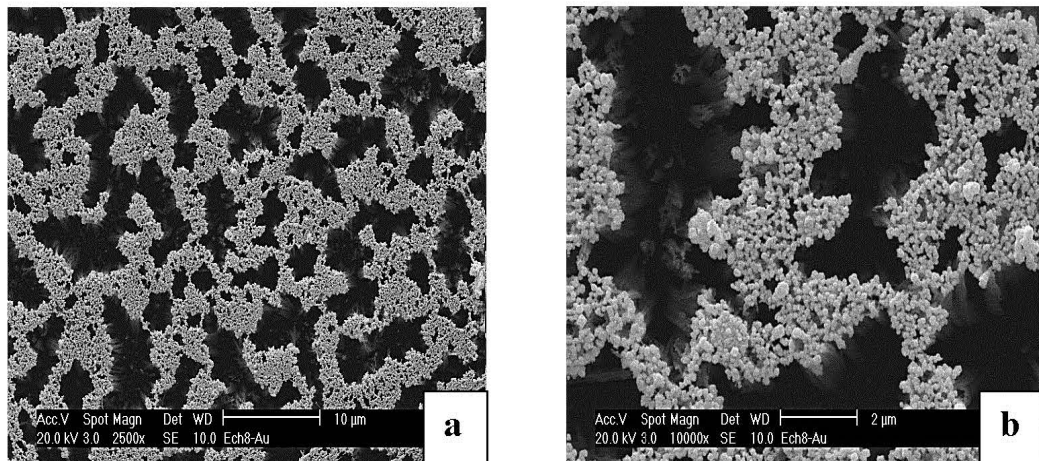


Figure 4.22 : Images MEB en plan à différents grossissements de nanofils décorés avec des nanoparticules d'Or dans une solution 0.15M HF- m1M AuCl_3 à la température ambiante, pendant 10 min,

La Figure 4.22 (a et b) montre l'image MEB en plan, en électrons secondaires. Nous pouvons voir les nanoparticules d'or qui se sont déposées sur la surface de l'échantillon et aux extrémités des nanofils.

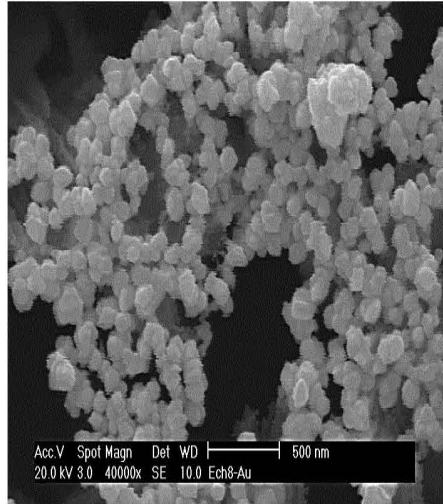


Figure 4.23 : Images MEB à fort grossissement des nanoparticules d'Or déposées sur la surface de l'échantillon décoré dans une solution 0.15M HF- 1mM AuCl₃ à la température ambiante, pendant 10 min.

L'observation au plus fort grossissement (Figure 4.23), permet de voir très distinctement la formation des nanoparticules d'or sous forme de billes de rayon variant entre 50 nm et 100 nm

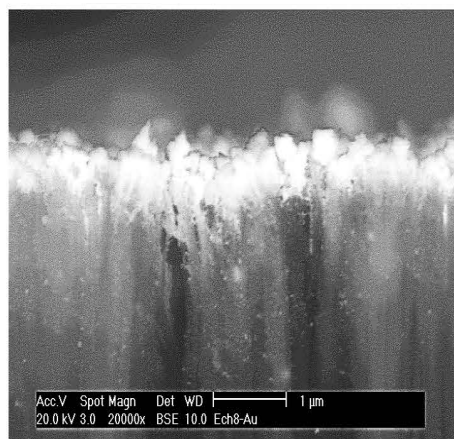


Figure 4.24 : Images MEB en électron rétrodiffusés en section de nanofils décorés avec des nanoparticules d'Or dans une solution 0.15M HF/0.001M AuCl₃ à la température ambiante, pendant 10 min.

La section de notre échantillon (Figure 4.24) laisse apparaître, en électrons rétrodiffusés au niveau des extrémités et sur la surface des nanofils, un dépôt visible et profond des nanoparticules d'or. L'analyse EDX confirme ce résultat ; les pics d'or sont bien visibles.

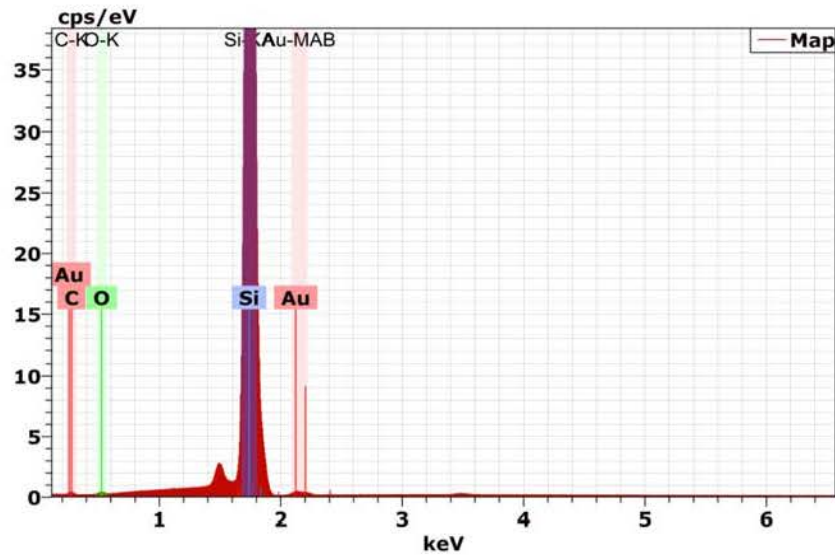


Figure 4.25 : Spectres d'analyse EDX de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules d'Or.

Le spectre EDX de la figure 4.25 montre que les nanofils de silicium décorés par des nanoparticules d'or sont constitués de silicium et d'or, le pic d'or n'est pas très important ce qui implique que la densité en nanoparticules d'or est assez faible ceci est en accord avec l'analyse cartographique de l'échantillon qui donne la distribution des particules d'Or sur les nanofils de silicium (Figure 4.26).

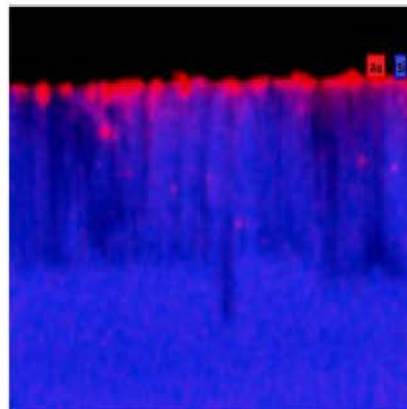


Figure 4.26 : Analyse cartographique EDX de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules d'Or.

La Figure 4.27 montre que la densité maximale des nanoparticules d'or se situe à environ 2 μm ; cette densité chute de 80 % pour la profondeur de 4 μm et à 6 μm il n'y a presque pas de dépôt de nanoparticules d'or. Cela confirme les résultats de l'analyse MEB (Figure 4.24) et de la cartographie (Figure 4.26) qui montre que le dépôt d'or se produit essentiellement sur la partie supérieure des nanofils de silicium. Etant donné que cette solution nous a permis d'obtenir un dépôt homogène et profond en nanoparticules d'or, nous nous sommes limité à cette décoration.

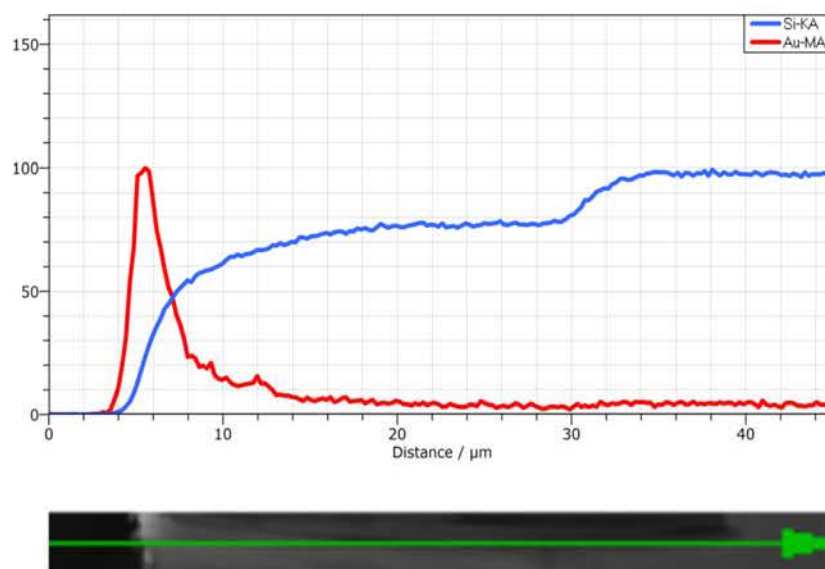


Figure 4.27 : Profil en profondeur du dépôt des nanoparticules d'Or à l'intérieur de la couche des nanofils obtenu par EDX

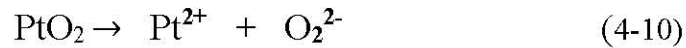
4.3.4. Décoration de nanofils de silicium par des nanoparticules de Platine.

De même que pour le palladium le platine n'est pas soluble dans l'acide fluorhydrique, solution aqueuse que nous utilisons pour la décoration, à cet effet, nous avons ajouté 10cc d'acide chlorhydrique, pour favoriser la dissolution de PtO_2 .

Nous avons réalisé plusieurs décorations en agissant sur la concentration de l'oxyde de platine, le temps de dépôt, la température et l'agitation.

De même que pour les autres métaux déjà déposés, la décoration des nanofils de silicium par les nanoparticules de platine se fait par EMD.

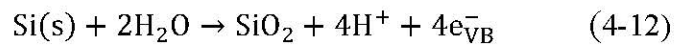
Le PtO_2 est dissocié par l'ajout de 10cc de HCl dans une solution de concentration 0.15 M de HF.



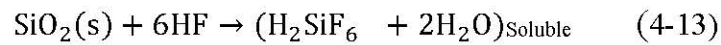
L'électronégativité du platine étant supérieure à celle du silicium, les ions métalliques Pt^{2+} arrachent les électrons du silicium et se déposent sous forme de nanoparticules selon la réaction cathodique suivante:



Le silicium qui se trouve sous les particules métalliques s'oxyde sous forme de SiO_2 [202]. Selon la réaction anodique :



L'oxyde de silicium ainsi obtenu se dissout sous l'action de l'acide fluorhydrique HF



Ce qui conduit à la formation de trous où la nanoparticule de platine se trouve emprisonnée. C'est ce qui constitue le principe de la décoration ou du dépôt.

Toutes les solutions de décoration sont réalisées dans un mélange de PtO_2 et de **0.15M d'HF** auquel nous avons ajouté **10cc de HCl**, la solution est mise sur agitateur pendant 1h à température ambiante, malgré cela, nous remarquons que le sel n'est que partiellement dissous, des grains de PtO_2 restent visibles après plus de deux heures d'agitation.

4.3.4.1. Décoration par la solution aqueuse 0.15M HF- 1 mM PtO₂

Notre premier échantillon est décoré par une solution 0,15M HF-0.001M PtO₂. Le dépôt est réalisé pendant 10min à la température de 50°C avec une agitation permanente. L'échantillon obtenu est de couleur parfaitement noir ce qui laisse présager que le platine s'est déposé.

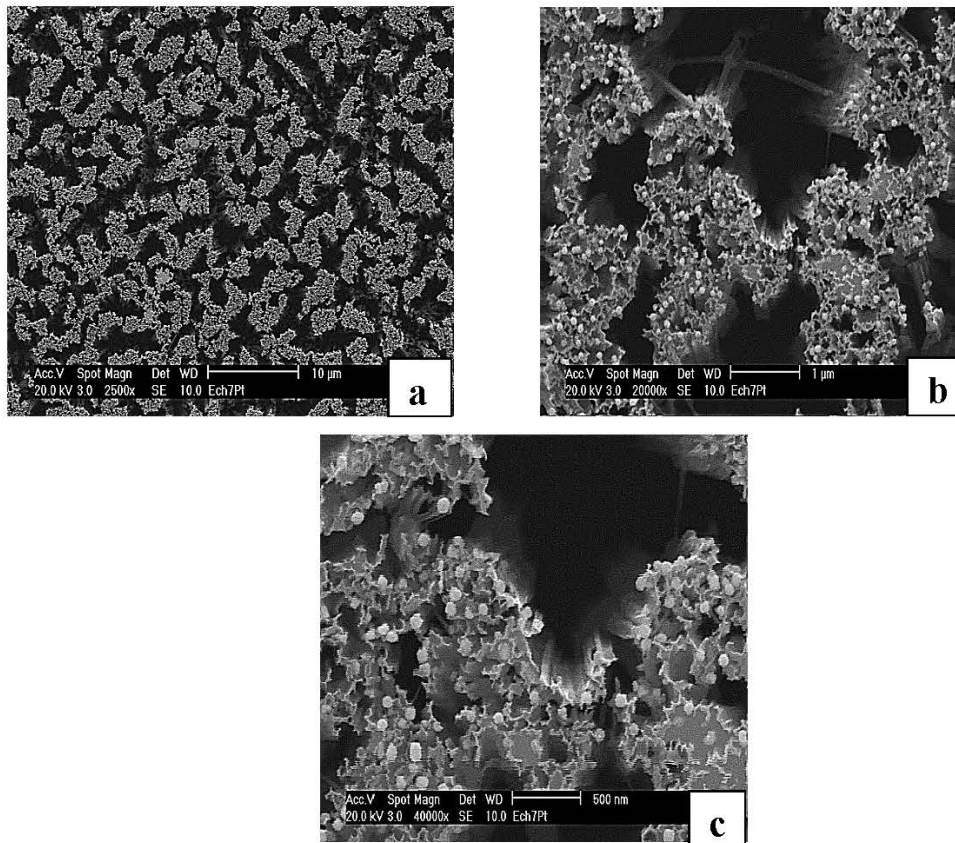


Figure 4.28 : Images MEB en plan à différents grossissements en électrons secondaires de nanofils décorés avec des nanoparticules de Platine dans une solution 0.15M HF- 1mM PtO₂ à la température de 50°C, pendant 10 min.

La figure 4.28 montre un dépôt de platine sur les nanofils de silicium. Le platine est déposé sous forme de nanoparticules de diamètre d'environ 50 nm avec une faible densité.

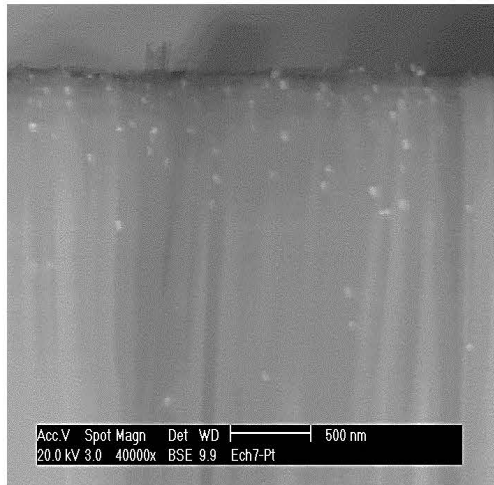


Figure 4.29: Image MEB en électrons rétrodiffusés en section de nanofils décorés avec des nanoparticules de Platine dans une solution 0.15M HF- 1mM PtO₂ à la température de 50°C, pendant 10 min

La Figure 4.29 laisse apparaître un dépôt de platine essentiellement sur les extrémités des nanofils sur une profondeur n'exédant pas 1.56 μm ; l'image MEB montre clairement que la concentration des nanoparticules de platine décroît en profondeur, ce qui est confirmé par l'analyse EDX.

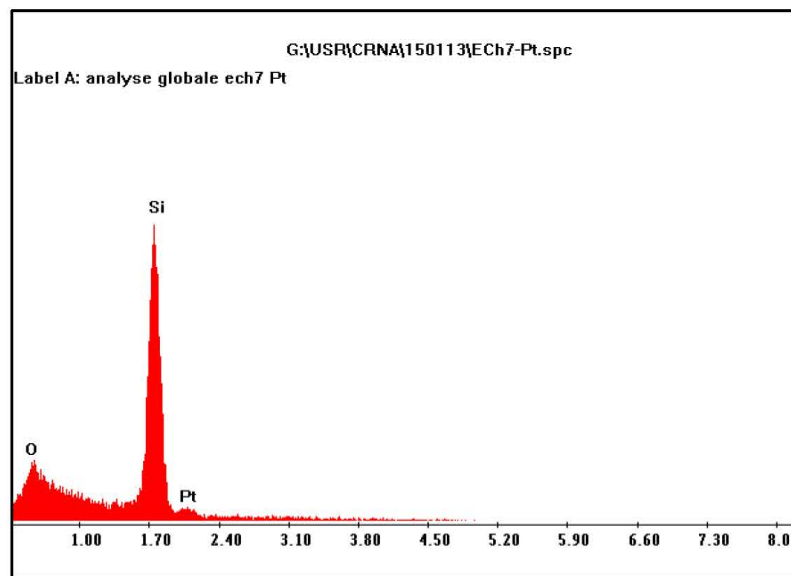


Figure 4.30 : Spectre d'analyse EDX de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules de Platine.

Le spectre EDX de la figure 4.30 montre que les nanofils de silicium décorés par de nanoparticules de platine sont constitués de silicium, de platine et d'une très faible quantité

d'oxygène. La présence d'oxygène est certainement due à l'oxyde natif qui s'est formé à l'air libre. Nous remarquons que le pic du platine n'est pas très important, ceci est en accord avec la Figure 4.29 où les nanoparticules apparaissent avec une faible densité ce qui est confirmé également par l'analyse SIMS.

Afin d'augmenter la densité des nanoparticules nous allons non seulement agir sur la concentration du platine mais aussi sur le temps de dépôt.

4.3.4.2. Décoration par la solution aqueuse 0.15M HF- 3 mM PtO₂ (A)

Dans cette solution nous avons augmenté la concentration de l'oxyde de platine et le temps de dépôt. Nous avons utilisé une solution **0,15M HF et 3mM PtO₂** dans laquelle nous avons ajouté 10 cc de HCl que l'on met à agiter pendant 1h à la température ambiante. Le dépôt est réalisé pendant **1h à la température de 50°C sans agitation**.

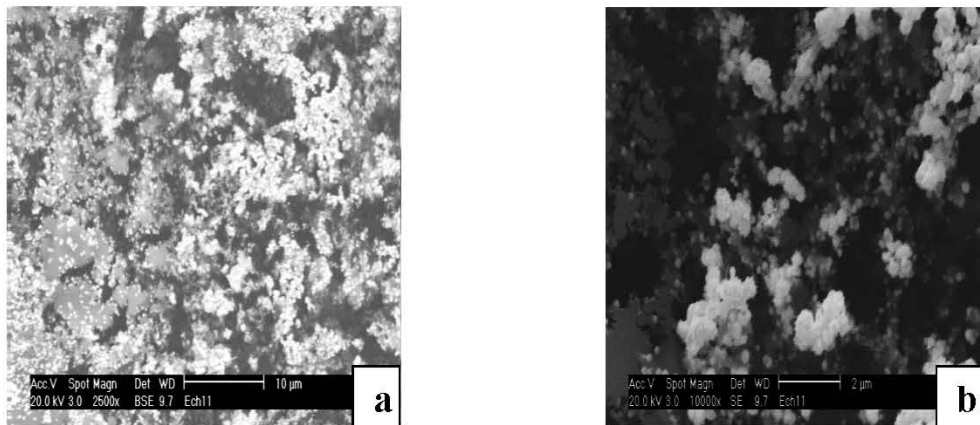


Figure 4.31 : Images MEB en plan à différents grossissements de nanofils décorés avec des nanoparticules de Platine dans une solution 0.15M HF- 3mM PtO₂ à la température de 50°C, pendant 1h.(a) en électron rétrodiffusés ; (b) en électrons secondaires.

La Figure 4.31 (a et b) montre un dépôt de platine avec une densité plus importante que le cas précédent. La Figure 4.31 (b) laisse apparaître des nanoparticules de platine, de formes sphériques.

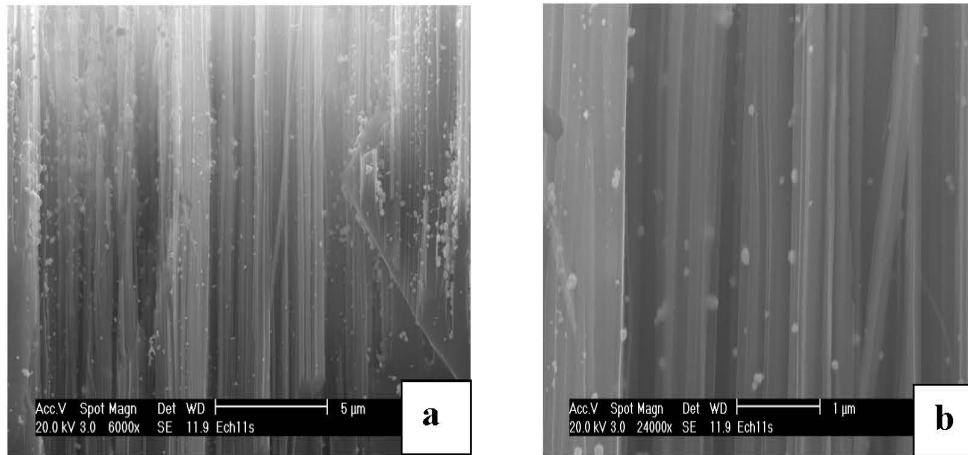


Figure 4.32 : Images MEB en section en électrons secondaires à différents grossissements de nanofils décorés avec des nanoparticules de Platine dans une solution 0.15M HF-3 mM PtO_2 à la température de 50°C , pendant 1h, sans agitation.

La vue en section montre que le dépôt des nanoparticules de platine atteints une profondeur importante, de l'ordre de $15\ \mu\text{m}$ Figure 4.32 (a, b). Par conséquent l'augmentation de la concentration de PtO_2 et du temps de dépôt a permis d'obtenir une décoration bien visible des nanofils de silicium par les nanoparticules de platine et ceci sans agitation.

4.3.4.3. Décoration par la solution aqueuse 0.15M HF-3 mM PtO_2 (B)

Nous avons utilisé la même solution que précédemment, tout en augmentant la durée de dépôt à **1h 45 min à la température de 50°C toujours sans agitation.**

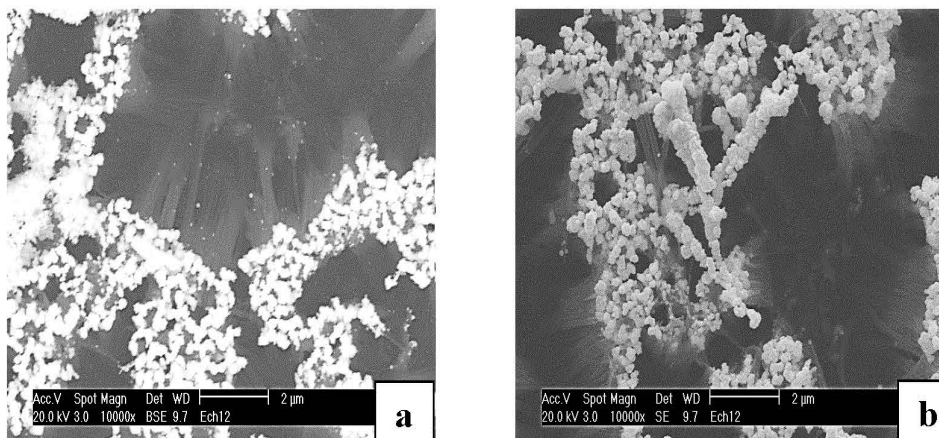


Figure 4.33 : Images MEB en plan de nanofils décorés avec des nanoparticules de Platine dans une solution 0.15M HF-3 mM PtO_2 à la température de 50°C , pendant 1h 45min. (a) en électron rétrodiffusés ; (b) en électrons secondaires.

L'effet de l'augmentation du temps de dépôt est clairement visible sur les images MEB en plan des figures 4.33. Le platine s'est déposé sur les extrémités des nanofils sous forme de sphères de diamètres (~ 200 nm) avec une concentration plus importante par rapport au cas précédent. Nous pouvons remarquer également, que le temps 1h 45 min a permis la création des dendrites de platine (Figure 4.33b).

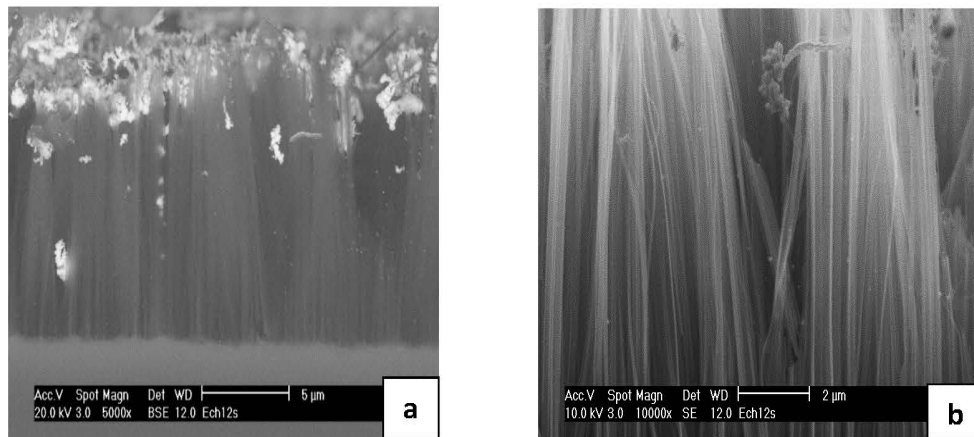


Figure 4.34: Image MEB en section de nanofils décorés avec des nanoparticules de Platine dans une solution 0.15M HF-3 mM PtO₂ à la température de 50°C, pendant 1h 45min sans agitation. (a) en électron rétrodiffusés ; (b) en électrons secondaires.

L'observation au MEB, en section, en électron rétrodiffusés (Figure 4.34a) confirme bien que le dépôt de platine se situe principalement sur les extrémités des nanofils et que très peu de nanoparticules de platine se sont déposées sur les nanofils de silicium en profondeur ($\sim 12\mu\text{m}$).

L'augmentation du temps de dépôt a permis d'augmenter la densité et la dimension des nanoparticules de platine sur les extrémités des nanofils. Cependant, le dépôt en profondeur n'a pas été amélioré.

4.3.4.4. Décoration par la solution aqueuse 0.15M HF- 3 mM PtO₂(C)

Nous allons conserver la même concentration de PtO₂ et faire le dépôt à une température de 50°C en diminuant le temps de dépôt soit pour une durée d'une heure avec une

agitation perpendiculaire à l'échantillon en disposant l'échantillon verticalement dans la solution 0,15M HF et 3mM PtO₂ en présence de 10 cc HCl .

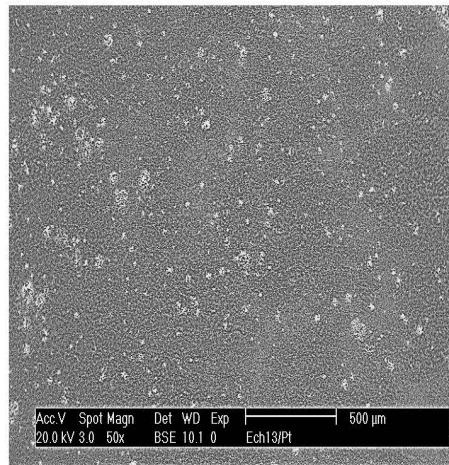


Figure 4.35 : Images MEB en plan en électrons rétrodiffusés de nanofils décorés avec des nanoparticules de Platine dans une solution 0.15M HF- 3 mM PtO₂ à la température de 50°C, pendant 1h avec agitation perpendiculaire.

L'observation au MEB, en plan, en électrons rétrodiffusés de la surface de l'échantillon montre que le dépôt n'est pas uniforme sur la surface, il s'est fait en îlot.

L'observation en section (Figure 4.36) montre que sous les îlots le dépôt est très important et profond. Entre les îlots, le dépôt de platine est faible sur les extrémités des nanofils et en profondeur. Le fort grossissement (Figure 4.36c) montre les nanoparticules de platine de dimension 60 nm bien incrustées sur la surface des nanofils tout le long de la profondeur.

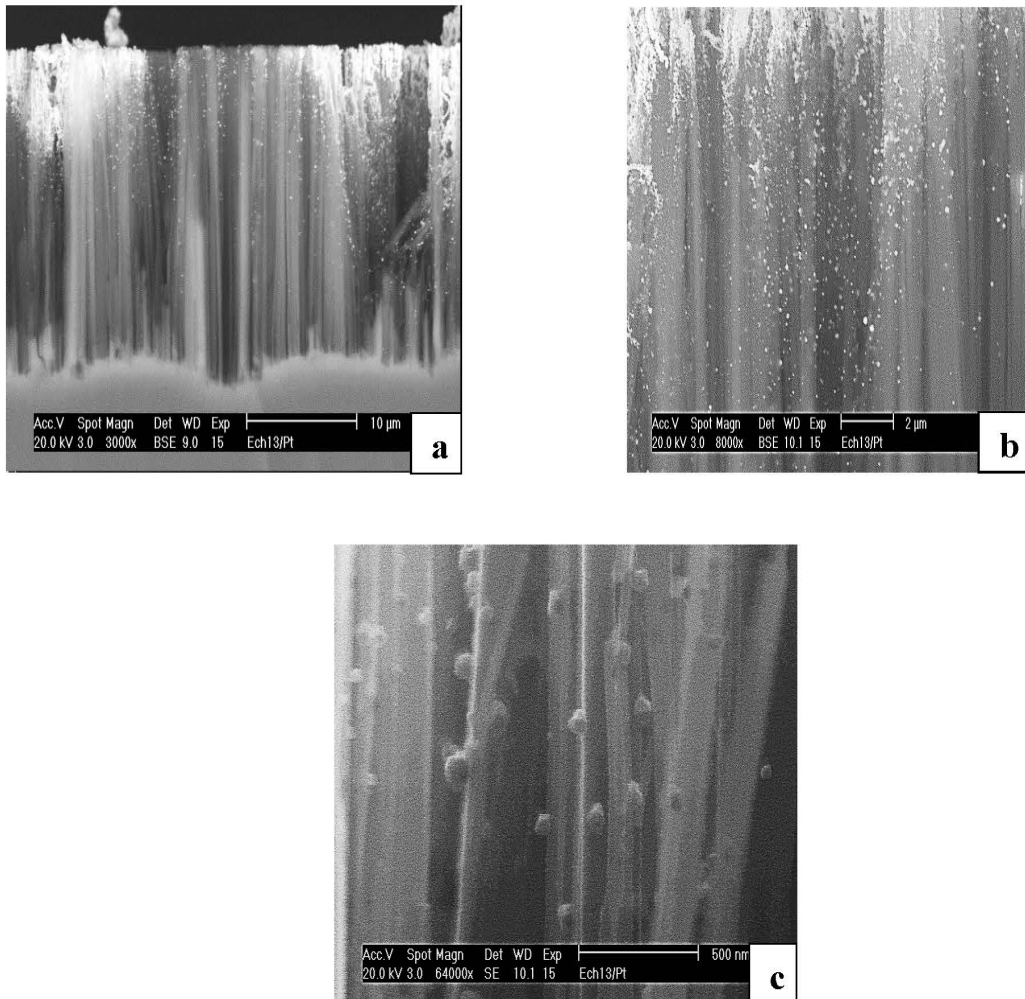


Figure 4.36: Images MEB en section à différents grossissements de nanofils décorés avec des nanoparticules de Platine dans une solution 0.15M HF- 3 mM PtO₂ à la température de 50°C, pendant 1h avec agitation perpendiculaire. (a et b) en électron rétrodiffusés ; (c) en électrons secondaires.

4.3.4.5. Décoration par la solution aqueuse 0.15M HF- 3 mM PtO₂(D)

Pour cette expérience, l'échantillon a été déposé horizontalement dans la même solution que précédemment

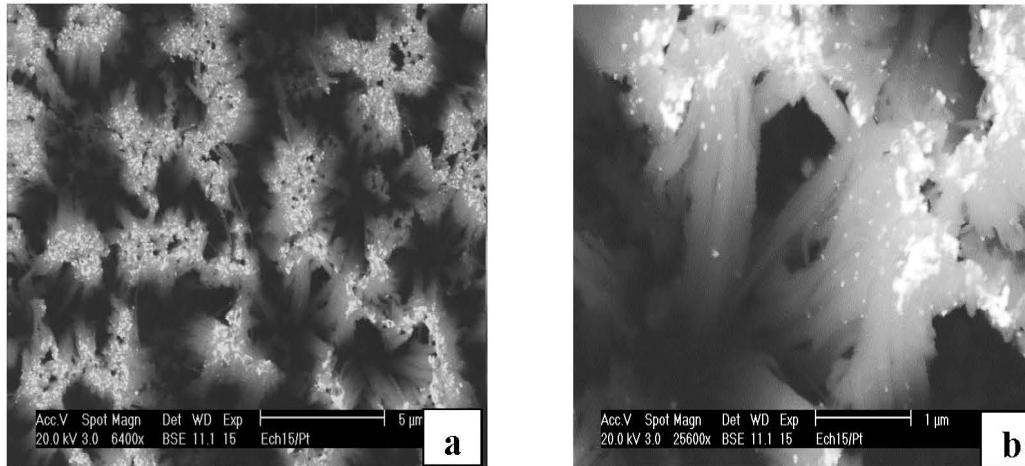


Figure 4.37 : Images MEB en plan de nanofils décorés avec des nanoparticules de Platine dans une solution 0.15M HF- 3 mM PtO₂ à la température de 50°C, pendant 1h avec agitation permanente à l'horizontale

Les images MEB en électrons rétrodiffusés de la Figure 4.37(a, b) montre un dépôt homogène de platine contrairement à l'échantillon précédent où le dépôt c'est fait en ilots sur la surface de l'échantillon. L'observation en section permet de bien distinguer les nanoparticules de platine au niveau des extrémités des nanofils ainsi que sur les parois des nanofils (Figure 4.38).

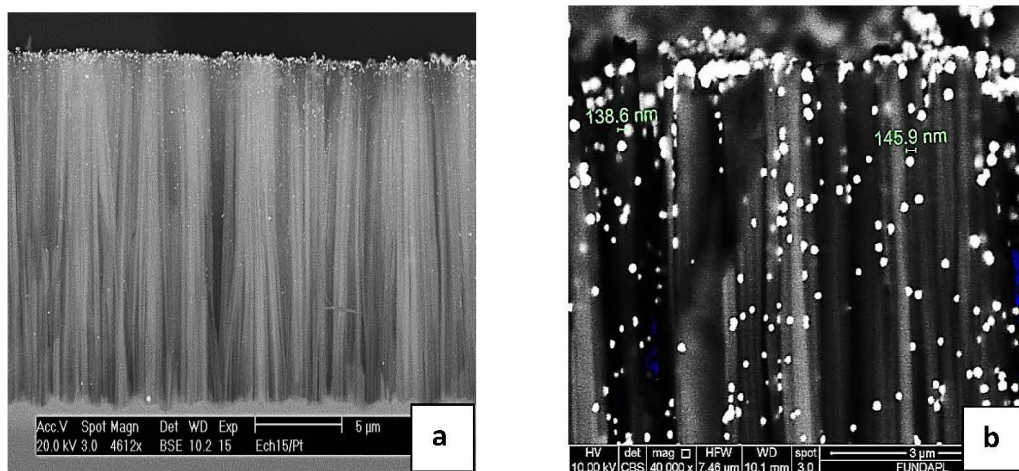


Figure 4.38 : Images MEB en section à différents grossissements de nanofils décorés avec des nanoparticules de Platine dans une solution 0.15M HF- 3 mM PtO₂ à la température de 50°C, pendant 1h.

La Figure 4.38a montre une vue en section de notre échantillon, prise en électrons rétrodiffusés, elle permet de mettre en évidence un dépôt de nanoparticules de platine au niveau des extrémités et sur la surface des nanofils. Au fort grossissement (Figure 4.38 b), nous remarquons une densité homogène des nanoparticules de platine de forme sphérique et de dimension oscillant autour de 140 nm.

Les dimensions des nanoparticules de platine obtenue diffèrent suivant l'échantillon étudié. La taille des nanoparticules dépend du mécanisme de nucléation / croissance [202-204]. La phase de nucléation est responsable de la taille finale des nanoparticules. Ainsi plus la nucléation est lente par rapport à l'étape de croissance, plus les particules obtenues sont volumineuses. Inversement si cette nucléation est rapide, toujours par rapport à l'étape de croissance, seule une faible quantité de particules alimente leur croissance, conduisant ainsi à de plus petites particules. Ce qui explique la différence de taille obtenue pour l'agitation perpendiculaire (Figure 4.36 c) et horizontale (Figure 4.38 c). Dans la première, la cinétique de nucléation étant plus rapide, nous avons obtenu des nanoparticules de 60 nm, dans la seconde dont l'agitation est horizontale par rapport à l'échantillon, la cinétique de nucléation est plus lente, par conséquent, la taille des nanoparticules est deux fois plus importante.

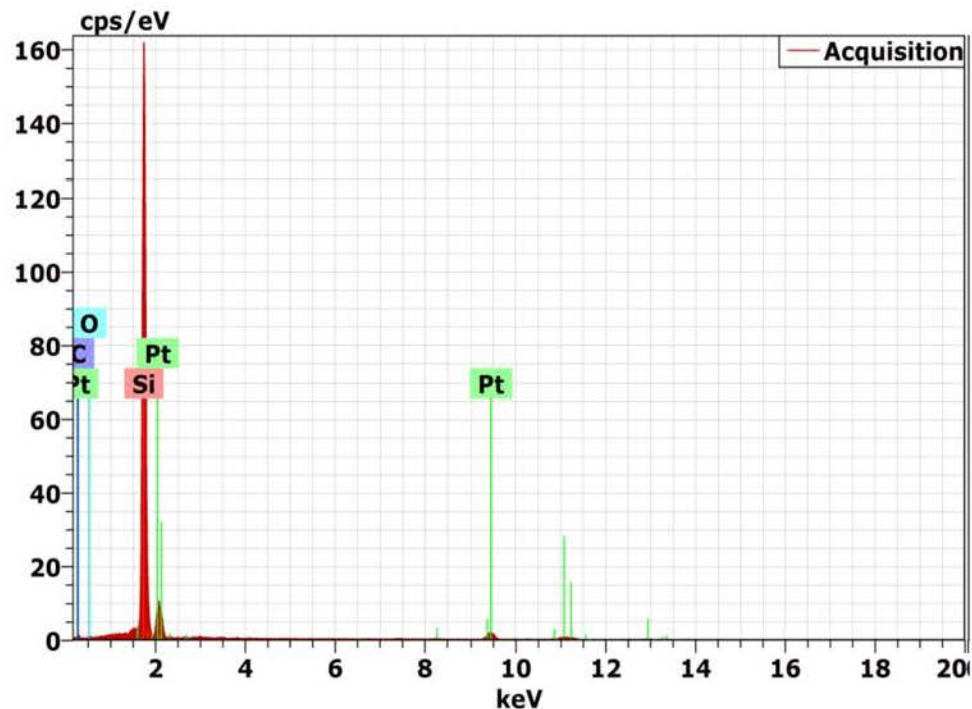


Figure 4.39 : Spectre d'analyse EDX de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules de platine.

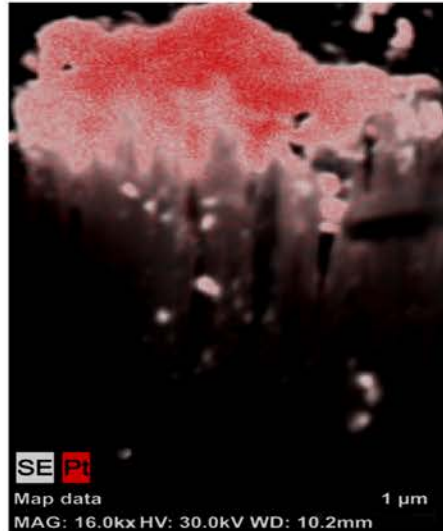


Figure 4.40 : Analyse cartographique EDX de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules de platine, le platine (en rouge) et le silicium (en gris).

Le spectre EDX de la figure 4.39 montre que les nanofils de silicium décorés par de nanoparticules de platine sont constitués de silicium et de platine. Nous pouvons remarquer que le pic correspondant au platine est assez faible. Ce résultat est confirmé par l'analyse cartographique EDX (Figure 4.40) qui donne la distribution du platine (en rouge), sur la surface et en profondeur des nanofils de silicium représenté par la couleur grise.

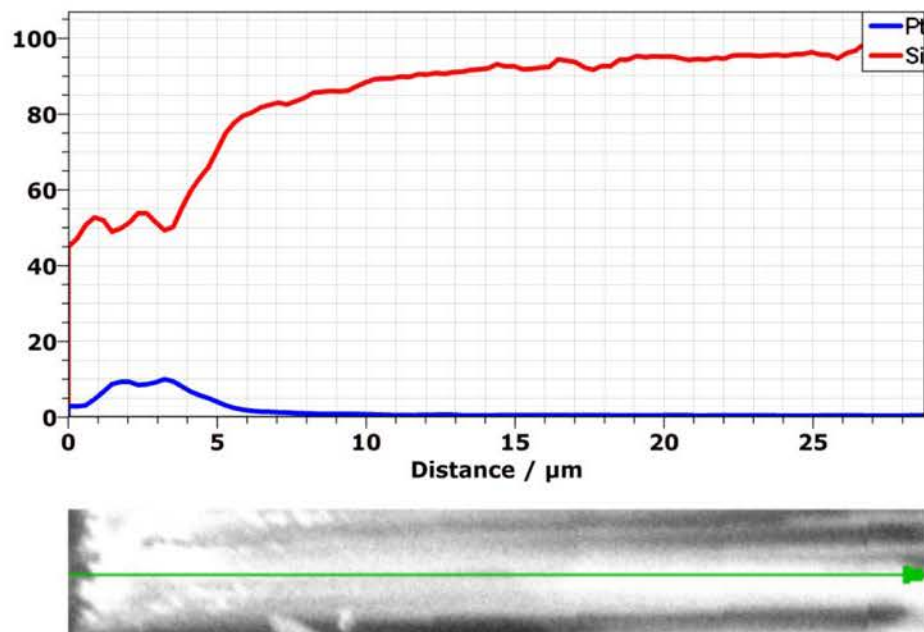


Figure 4.41 : Profil en profondeur du dépôt de platine sur la surface des nanofils de silicium.

La figure 4.41 donnant le profil en profondeur du dépôt de platine sur la surface des nanofils de silicium montre aussi que le maximum des nanoparticules de platine se situent essentiellement sur les 4 premiers micromètres, leur densité est faible et diminue en fonction de la profondeur, à partir de 7 μ m il n'y a plus de dépôt de platine ce qui sera confirmé par l'analyse SIMS.

En faisant une synthèse de cette décoration, le dépôt de platine a été difficile à réaliser, le meilleur résultat a été obtenu pour la solution : **0.15M HF- 3 mM PtO₂** à la température de 50°C, pendant **1h** avec une agitation permanente à l'horizontale.

En effet, cette solution nous a permis d'obtenir un dépôt homogène, de faible densité en nanoparticules avec une pénétration en profondeur, de plus il est important de signaler qu'on ne voit pas l'apparition de dendrites de platine au niveau des extrémités des nanofils ce qui est un critère important pour une bonne décoration.

4.4. Caractérisation chimique et structurale des nanofils de silicium décorés par les nanoparticules d'Ag, de Pd, d' Au et de Pt

Dans le paragraphe précédent nous avons utilisé le microscope électronique à balayage couplé à une analyse en dispersion d'énergie de rayon X (EDX); cette analyse nous a permis, d'une part, d'acquérir des informations sur la morphologie des nanofils de silicium décorés par des nanoparticules d'argent, de palladium, d'or et de platine. D'autre part la microanalyse par EDX nous a permis d'effectuer des analyses élémentaires ponctuelles par détection des raies X caractéristiques des éléments, de ce fait il a été possible d'analyser de façon ponctuelle la composition élémentaire de chaque dépôt [205] ce qui a permis d'identifier sa composition.

Cette analyse qualitative effectuée par EDX est complétée par la spectrométrie de masse (SIMS) qui nous permettra de quantifier le dépôt des nanoparticules des différents métaux nobles utilisés pour la décoration. Ce qui nous permettra de choisir parmi les échantillons, ceux qui seront sélectionnés pour la fabrication des capteurs de gaz H₂.

4.4.1. Analyse par spectrométrie de masse (SIMS)

L'analyse ionique par émission secondaire (SIMS) est l'une des méthodes d'analyse des matériaux fondée sur le bombardement par des ions lourds. Elle peut être qualifiée comme

méthode de microanalyse. Elle est basée sur une irradiation par des ions tels que le Cs^+ et l' O_2^+ d'énergie de 10 keV à 50 keV [206-218]. La quantification de la composition chimique des nanoparticules métalliques déposées sur les nanofils de silicium de nos échantillons a été déterminée avec une microsonde SIMS 4FE7 Cameca. Un faisceau de O_2^+ de 15 keV a été utilisé pour le profilage en profondeur du Pd et Ag et un faisceau de Cs^+ de 10 keV pour l'Au. (voir paragraphe 2.4). La technique SIMS est très sensible et permet de remonter à des concentrations d'atomes faibles, elle est donc idéale pour détecter les atomes dopants ou des atomes de contamination. L'analyse MEB et l'analyse SIMS nous ont permis de choisir parmi les échantillons élaborés ceux dont la décoration est homogène avec une pénétration maximale.

4.4.1.1. Décoration argent

Pour la décoration argent nous allons présenter quatre analyses par spectroscopie de masse pour quatre échantillons que nous avons présenté dans le paragraphe précédent soit les échantillons 1, 2, 3 et 4 et dont le traitement est résumé dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Solutions de décoration et temps de dépôt pour les quatre décorations argent réalisées à température ambiante.

Echantillon	Solution de décoration	Temps de dépôt
1	2,31 M HF - 0,01 M AgNO ₃	1 min
2	2,31 M HF - 0,01 M AgNO ₃	2 min
3	0.01 M HF - 2.31 M AgNO ₃	1 min
4	0.5 M HF- 0.01M AgNO ₃	1 min

L'allure des courbes (Figure 4.42) est similaire, nous remarquons un dépôt important en surface qui diminue au fur et à mesure que la profondeur augmente ce qui conforte les résultats MEB que nous avons obtenu dans le paragraphe 2.

En comparant les courbes SIMS des échantillons 1 et 2 (Figure 4.42 a et b) nous pouvons constater que la profondeur de pénétration de 10 μm est presque la même pour les deux échantillons avec une légère supériorité de concentration en profondeur pour l'échantillon 2 ($t = 2\text{min}$).

En ce qui concerne l'échantillon 3 (Figure 4.42 c), la concentration en AgNO₃ est très importante par rapport à la concentration de l'acide fluorhydrique soit **0.01 M HF - 2,31 M AgNO₃**, le résultat SIMS montre que le dépôt d'argent se situe essentiellement sur les 3 premiers micromètres, en profondeur il est très faible, ceci est en accord avec le mécanisme de dépôt qui dépend de la vitesse d'oxydation et de dissolution du silicium laquelle est contrôlé par la concentration de l'acide fluorydrique HF. Pour cet échantillon la concentration de HF utilisée étant faible, la dissolution du silicium est faible ce qui a induit la faible décoration. Ce résultat confirme les observations MEB de la figure IV.6

Pour ce qui est de l'échantillon 4 (Figure 4.42 d) la concentration en surface est la plus faible, mais le rapport densité de particules d'argent en fonction de la profondeur est le plus important parmi les quatre échantillons étudiés. Nous remarquons, aussi, que la

courbe SIMS donnant la concentration (atm/cm^3) en fonction de la profondeur en (μm) décroît d'une manière homogène jusqu'à $2 \mu\text{m}$, entre 2 et $8 \mu\text{m}$ le nombre de nanoparticules reste presque constant, au-delà de $8 \mu\text{m}$ ce nombre décroît rapidement, ce qui n'est pas le cas pour les autres échantillons dont la concentration en surface est plus importante (présence de dendrites) mais dont la décroissance des nanoparticules d'argent est plus rapide et débute à partir de $3 \mu\text{m}$ ce qui a induit un faible dépôt d'argent en profondeur.

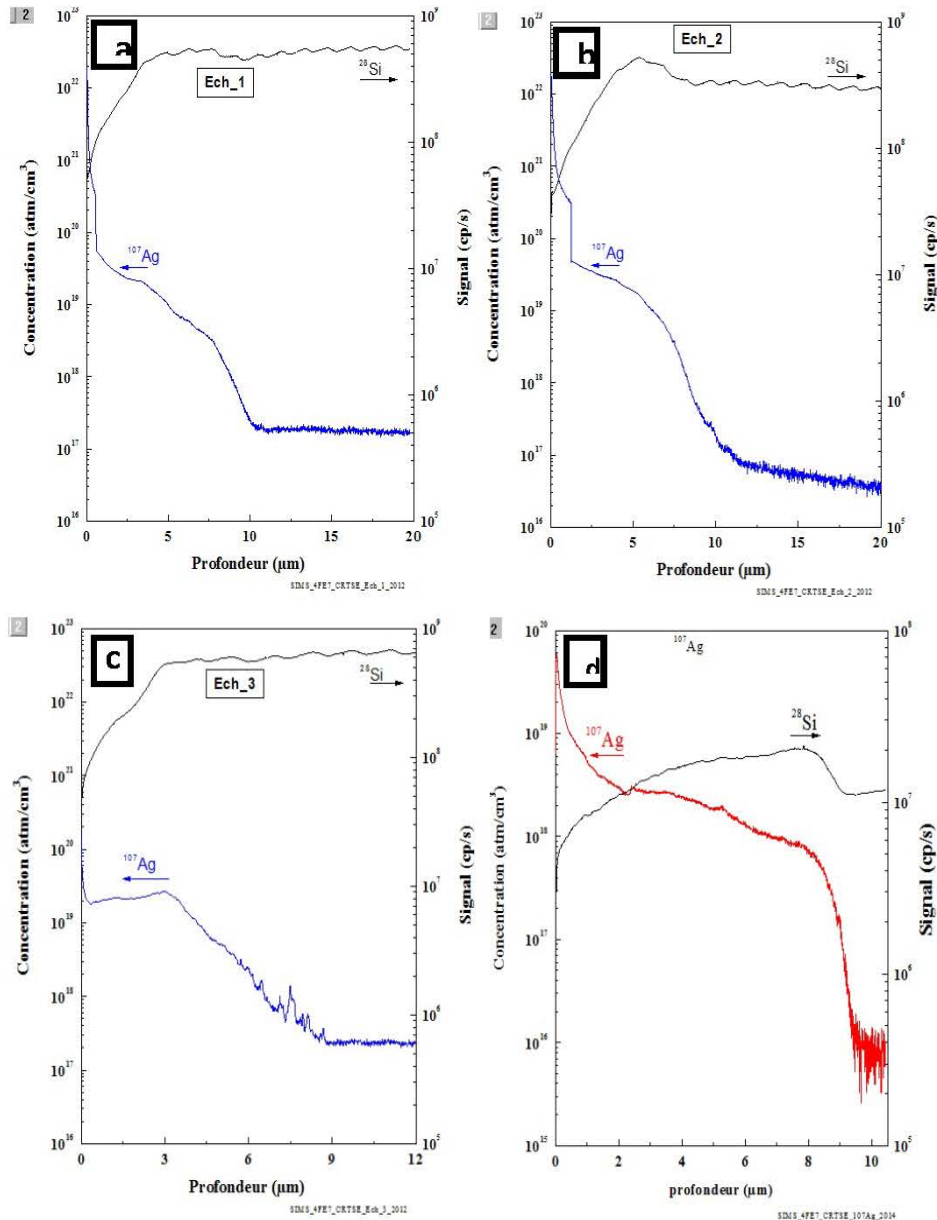


Figure 4.42 : Profil SIMS de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules d'argent pour différentes concentrations.

En faisant une synthèse des quatre profils SIMS, nous remarquons que l'échantillon 4 présente les meilleures caractéristiques d'une bonne décoration. Le faible dépôt en surface confirme qu'il n'y a pas eu de croissance dendritique, la présence des nanoparticules d'argent à une distance de 8 μm montre que le dépôt a été réalisé en profondeur sur les nanofils de silicium, ce qui n'est pas le cas des échantillons 1 et 2 où le dépôt en surface est important avec une faible pénétration en profondeur (Figure 42.a et 42.b). En effet le rapport concentration molaire HF/AgNO_3 de l'échantillon 1 comparé à l'échantillon 4 est 46 fois plus important, ce qui a induit une croissance et un dépôt dendritique important en surface qui a empêché les nanoparticules d'argent de taille plus réduite de pénétrer en

profondeur. Ceci est en accord avec le processus d'oxydation et de réduction qui se produit lors du dépôt ; la vitesse de dépôt des nanoparticules d'argent est fonction de la vitesse de dissolution de SiO_2 qui dépend de la concentration de HF.

Pour ce qui est de l'échantillon 3 l'analyse SIMS a montré que le dépôt d'argent été très faible ce qui confirme les résultats obtenu par les images MEB de la figure IV.6. D'où notre choix, de l'échantillon 4 pour l'élaboration du capteur de gaz.

4.4.1.2. Décoration Palladium, Or et Platine

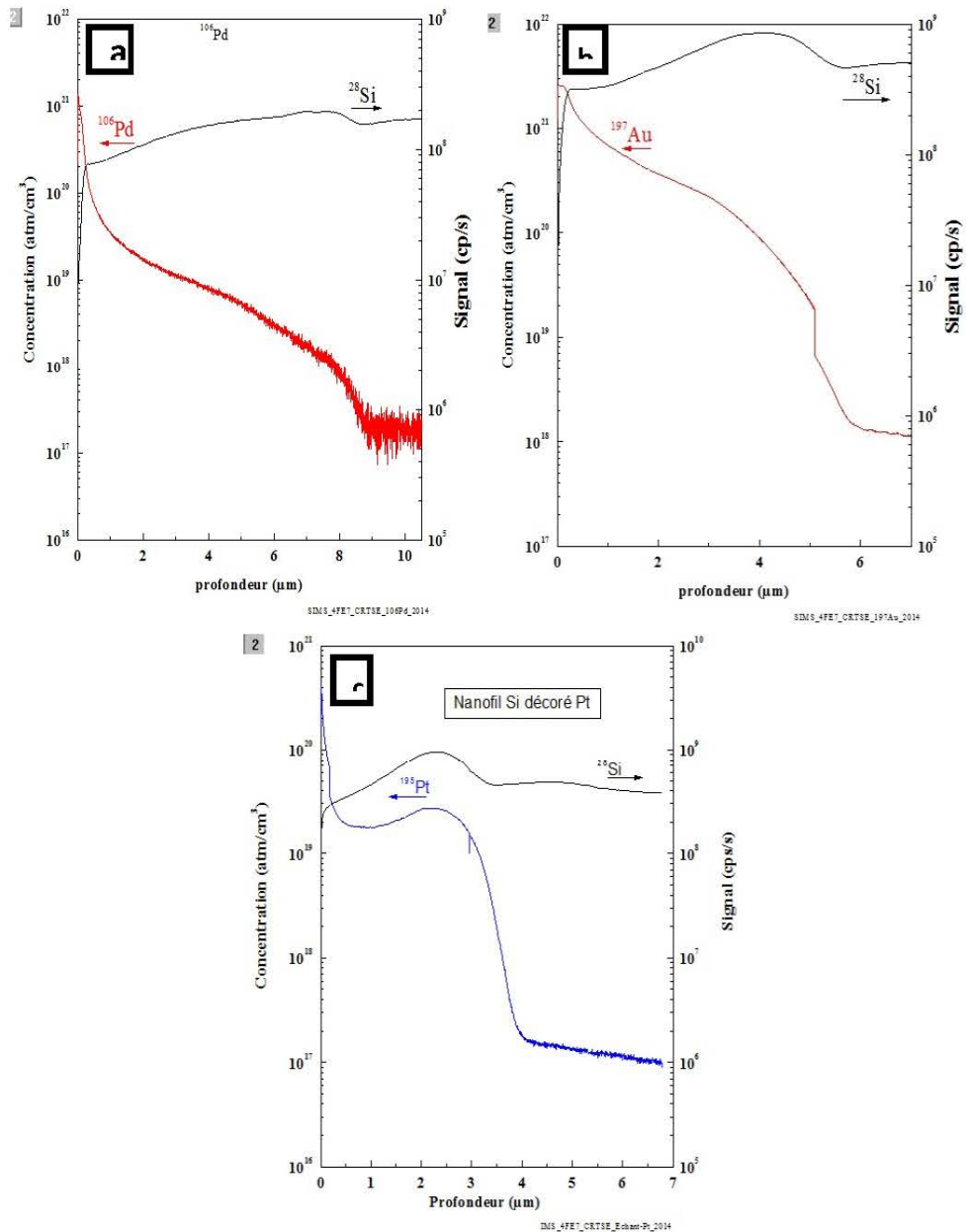


Figure 4.43 : Profil SIMS de nanotils de silicium decore par des nanoparticules (a) Palladium, (b) Or, (c) Platine

La Figure 4.43 représente les spectres d'analyse SIMS des échantillons décorés palladium, or et platine utilisés dans le chapitre V pour l'élaboration du capteur de gaz. Nous remarquons une décroissance de la concentration du métal noble en fonction de la profondeur pour les trois décorations : Ag, Au et Pd (Figure 4.42d ; 43 b et c) pour ce qui est de la décoration platine la concentration décroît rapidement aux extrémités des nanofils ensuite elle reste presque constante jusqu'à une profondeur de 3 µm puis elle décroît rapidement.

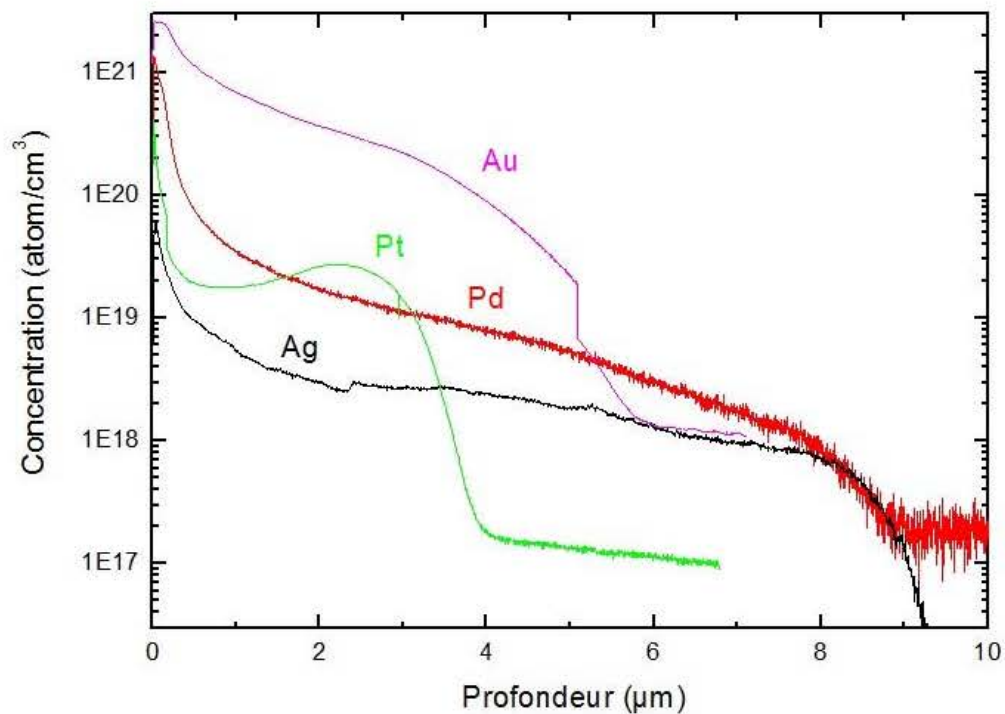


Figure 4.44 : Spectre d'analyse SIMS récapitulatif de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules d'Argent, Palladium, Or et Platine

En comparant les quatre courbes (Figure 4.44) nous remarquons que la concentration des nanoparticules métalliques sur les 3 premiers micromètres varie suivant l'ordre suivant :

$$C_{Au} > C_{Pd} > C_{Ag}$$

La profondeur pour le palladium et l'argent est plus importante que pour l'or et le platine. L'argent et le palladium arrive jusqu'à la profondeur de 8 µm, l'or à 5µm et le platine uniquement à 4 µm.

$$P_{Pd} > P_{Ag} > P_{Au} > P_{Pt}$$

L'analyse SIMS nous a permis de comparer les concentrations en profondeur des métaux déposés sur les nanofils de silicium.

4.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de déterminer la nature des phases des nanoparticules déposées sur les nanofils de silicium. La comparaison des diagrammes expérimentaux avec ceux des références répertoriés dans les bases de données permet de confirmer ou d'infirmer la formation de telle ou telle phase [210] (paragraphe 2.3). Avec cette technique nous avons obtenu les spectres des quatre décorations réalisées.

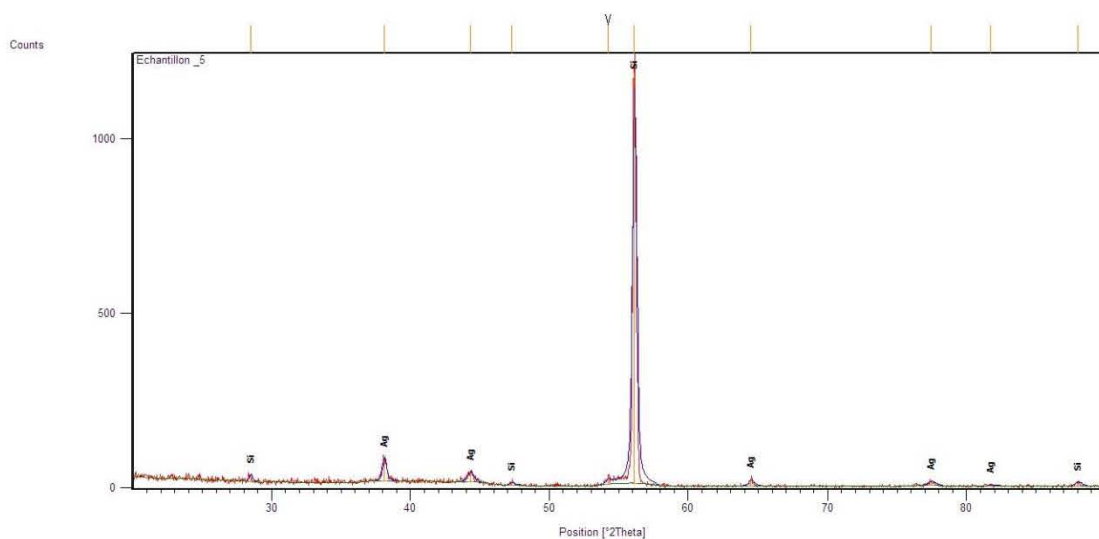


Figure 4.45 : Spectre de diffraction des rayons X de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules d'Argent.

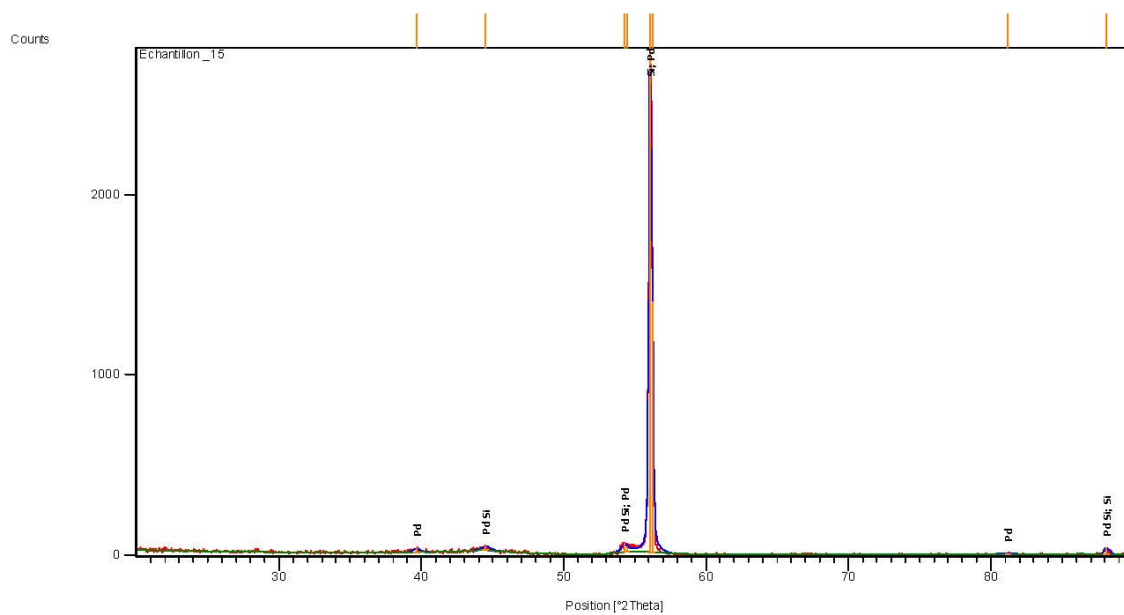


Figure 4.46 : Spectre de diffraction des rayons X de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules de Palladium.

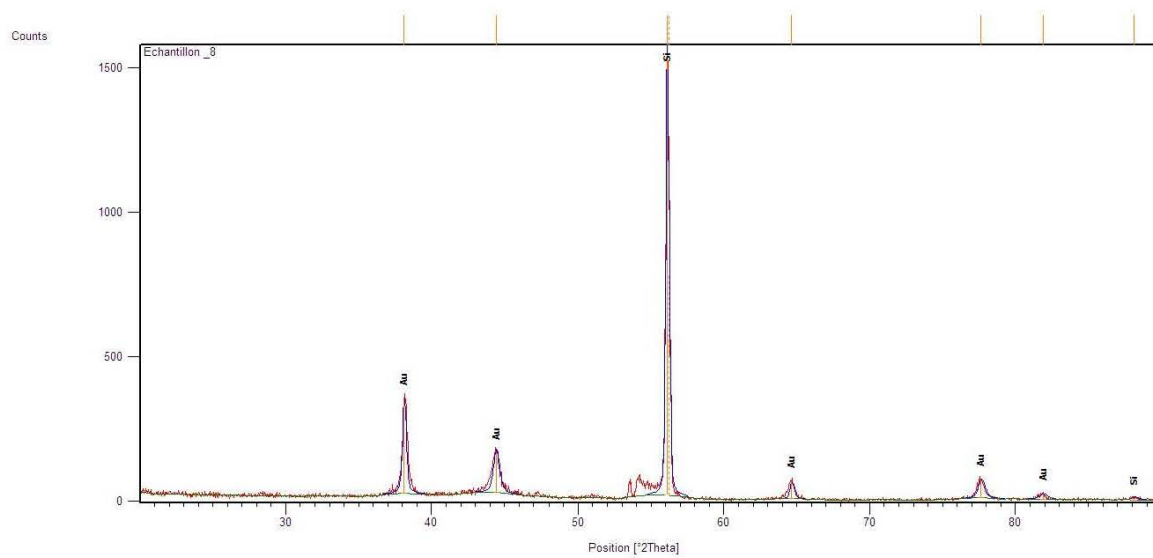


Figure 4.47 : Spectre de diffraction des rayons X de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules d'Or

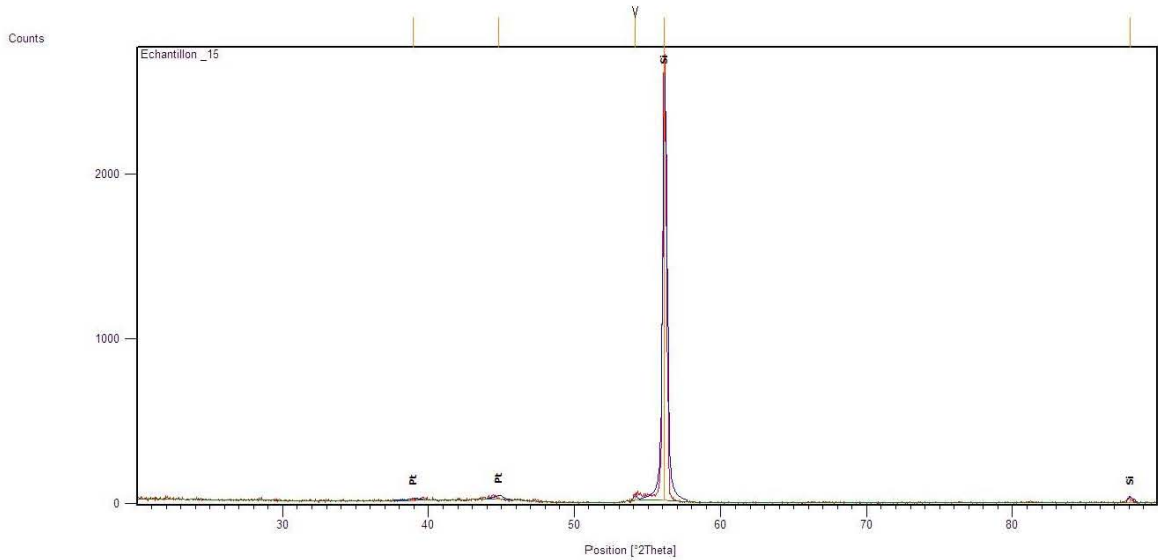


Figure 4.48 : Spectre de diffraction des rayons X de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules de Platine.

Les différents spectres DRX obtenus pour les quatre décorations présentent un pic très intense qui correspond aux plan cristallographiques (100) du silicium (Figure 4.45, 46, 47, 48), ceci signifie que les nanofils possèdent la même orientation cristallographique que l'échantillon de départ.

Le spectre DRX des nanofils décorés par les nanoparticules d'argent, or, platine et palladium montre des pics moins intenses correspondant à l'élément métallique déposé.

Dans chacune des décorations étudiées seule la décoration palladium (Figure 4.46) montre l'existence d'une phase par trois pics distincts à la position (2Θ) [44.5, 54.3 et 88,06] ce qui confirme la formation de l'alliage PdSi. Ce résultat est très intéressant puisque le procédé que nous avons utilisé a permis la formation d'une phase de siliciure PdSi à basse température qui est généralement formée à haute température par des procédés physique. Cette phase permet d'avoir un bon contact.

En ce qui concerne les décorations argent, or et platine : étant donné qu'aucune phase n'est apparue dans leur spectre, nous pouvons en déduire que c'est un dépôt sans formation d'alliage à l'interface métal/silicium.

4.5. Analyse par photoluminescence

Les nanofils élaborés dans ce travail, non décorés et décorés ne montrent aucune photoluminescence dans l'intervalle des longueurs d'onde 450-800 nm et ceci peut être dû à deux facteurs. La résistivité du silicium utilisé (7.7-8.66) Ω .cm et la dimension du diamètre des nanofils obtenus qui est comprise entre 20 et 100 nm ce qui est trop grand par rapport à la dimension permettant d'obtenir un confinement quantique. L'étude bibliographique montre que la photoluminescence est obtenue avec du silicium de faible résistivité, inférieure ou égale à 10^{-2} Ω .cm qui permet d'avoir des nanofils poreux [211-213]. Canham et col. [214] ont attribué la luminescence dans le visible du silicium poreux, obtenu par anodisation, aux effets de confinement quantique. Plusieurs études ont été menées dans le but d'améliorer la photoluminescence des nanofils en diminuant leur diamètre qui doit être inférieur à 5 nm, soit en variant les différents paramètres de synthèse ou par oxydation thermique [215-216].

Dans ce travail nous avons élaboré des nanofils avec du silicium de moyenne résistivité ce qui ne permet pas d'obtenir des nanofils poreux ; par conséquent le résultat obtenu pour la photoluminescence est conforme à la bibliographie.

Le but de cette étude étant l'élaboration d'un capteur de gaz, nous avons effectué des mesures de photoluminescence uniquement pour vérifier les propriétés de photoluminescence des nanofils de silicium décorés avec des métaux nobles dans le domaine du visible.

4.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons élaboré des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par l'argent en une seule étape, technique simple, rapide et efficace à réaliser dans un laboratoire de chimie classique. La décoration des nanofils par les nanoparticules de métaux nobles s'est faite par dépôt auto catalytique, nous avons optimisé plusieurs paramètres afin de trouver les meilleures conditions de décoration des nanofils par l'argent, le palladium, l'or et le platine dans le but de réaliser un capteur de gaz efficace.

L'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) de la surface et de la section nous a permis d'étudier les différentes morphologies obtenues. La meilleure décoration argent a été obtenue à température ambiante avec une faible concentration de nitrate d'argent AgNO_3 ; pour l'or la décoration a été réalisée avec le chlorure d'or (III) AuCl_3 ; pour les décoration palladium et platine la décoration s'est faite en présence de l'acide

chlorhydrique car le dichlorure de palladium $PdCl_2$ comme le dioxyde de platine PtO_2 sont deux composés difficilement solubles dans l'acide fluorhydrique, base de notre solution aqueuse de décoration.

Nous avons constaté que la décoration était fonction de la concentration du métal utilisé, de la température et du temps de dépôt ainsi que de l'agitation.

La structure et composition chimique de nos échantillons ont été étudiées en premier lieu par une analyse en dispersion d'énergie de rayon X. Les spectres EDX des quatre échantillons montrent que les nanoparticules déposées sont constituées uniquement du métal de décoration utilisé, ce qui a été confirmé en second lieu par spectrométrie de masse ; le profil SIMS obtenu pour chacun des échantillons analysés nous a donné la concentration respective de l'élément métallique utilisé en fonction de la profondeur des nanofils de silicium.

Le spectre de diffraction des rayons X a permis de déterminer la nature des phases cristallisées présentes dans nos échantillons ; de cette analyse seul le palladium a présenté une formation d'un alliage avec le silicium.

L'analyse par photoluminescence a montré que nos échantillons ne montrent aucune photoluminescence dans l'intervalle du visible ce qui est conforme avec ce qui a été reporté dans la littérature.

Il a été constaté que quel que soit la méthode d'analyse utilisée, nous remarquons l'absence des pics correspondant aux nanoparticules d'argent utilisées comme catalyseur lors de l'élaboration des nanofils ou tout autre composé contaminant ; cela signifie que les solutions chimiques utilisées pour le nettoyage et pour l'élimination des dendrites ont été très efficaces et que les précautions utilisées lors du nettoyage, de l'élaboration et la décoration des nanofils par les métaux nobles ont été efficaces.

De cette étude nous pouvons conclure que nous avons élaboré et décoré des nanofils par une méthode chimique simple et efficace qui nous a permis d'obtenir des nanofils bien structurés de diamètre variant entre 20 nm et 100 nm et de longueur d'environ 13 μm . Nous avons réussi à obtenir une décoration uniforme sur la surface et avec une certaine profondeur non seulement avec l'argent mais aussi avec l'or, le palladium et le platine qui sont des composés difficiles à dissocier sous formes d'ions métalliques pour réaliser le dépôt catalytique des nanoparticules métalliques sur les nanofils de silicium ; on peut affirmer que selon notre revue bibliographique, très peu de travaux ont été réalisés dans ce sens.

CHAPITRE 5

APPLICATION DES NANOFILS DECORES PAR L'AG, LE PD, L'AU ET LE PT A LA REALISATION DES CAPTEURS DE GAZ

5.1. Introduction

Les capteurs à base de semiconducteurs sont parmi les capteurs les plus communément utilisés dans différents domaines. Les capteurs se regroupent en deux familles ; les capteurs physico-chimiques [217-221] et les capteurs optiques. Dans toute cette variété de capteurs, le principe de détection reste le même, il est basé sur la variation des propriétés physico-chimiques et en particulier des propriétés électriques du capteur en présence du gaz ou de rayons lumineux suivant le type de capteur. Toutes ces variations sont converties en grandeurs électriques pour actionner une alarme auditive ou un afficheur.

Les divers gaz selon leur électronégativité et leur énergie d'ionisation se conduisent différemment quand ils sont adsorbés sur la surface du matériau semiconducteur. Le phénomène d'adsorption met en jeu des transferts d'électrons du solide vers le gaz ou du gaz vers le solide [217] (Chapitre 2 : Capteur de gaz à base d'un contact métal-Silicium). L'augmentation de la surface spécifique (surface/volume) augmente l'activité de la surface du capteur, affectant leurs propriétés catalytiques, électroniques, optiques et magnétiques.

Depuis le début des années 2000, les capteurs étudiés ont été réalisés essentiellement avec du silicium poreux [222] ou à base de semi-conducteurs d'oxyde de métaux (tel que ZnO) [223-229]. Cependant, pour le premier type, le silicium poreux est élaboré par anodisation électrochimique ; procédé compliqué et incompatible avec la technologie d'intégration. De plus, le capteur de gaz à base de silicium poreux possède une résistance série élevée conduisant à une haute consommation d'énergie [218]. Pour le second type, la température de fonctionnement élevée, pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de degrés Celsius, constitue sa limitation majeure [230-233].

Ce chapitre sera consacré essentiellement à la fabrication et la caractérisation des capteurs de gaz de type Schottky pour la détection du gaz H₂. Ces dispositifs sont élaborés à base

de nanofils de silicium, leur importante surface spécifique, leur permet d'adsorber une grande quantité de molécules de gaz. De plus, la diode Schottky est caractérisée par un seuil de tension directe bas et un temps de commutation court, propriétés intéressantes pour un capteur.

L'hydrogène est un agent réducteur puissant, même à température ambiante. Il se combine avec l'oxygène pour former de l'eau (H_2O), c'est un processus de combustion très énergétique qui est très explosif dans l'air. Extrêmement inflammable, beaucoup de réactions peuvent causer l'incendie ou l'explosion, Les concentrations élevées de ce gaz peuvent causer un environnement en oxygène déficient, l'inhalation d'une telle atmosphère peut provoquer la perte de connaissance. Le gaz se mélange bien à l'air, Il n'y a aucun avertissement d'odeur si les concentrations toxiques sont présentes. La détection des fuites d'hydrogène avec le capteur de gaz approprié reste la seule alternative pour éviter les différents problèmes ; les capteurs élaborés doivent impérativement satisfaire les critères établis par l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques(INERIS) dans le domaine de la détection des gaz et vapeurs dangereux (Annexe 1 à 3).

A cet effet nous avons élaboré des capteurs à base d'une structure de type Al / NFSi / Si / Al pour la détection de gaz H_2 . Les nanofils de Silicium (NFSi) ont été formés par gravure chimique assistée par métal et décorés avec les nanoparticules de métaux nobles Ag, Pd, Au et Pt en utilisant un procédé de dépôt métallique auto catalytique (EMD), voir le chapitre 4.

L'analyse de la réponse électrique nous permettra de comparer les performances des différentes structures modifiées par les différents types de nanoparticules métalliques. Les caractéristiques électriques $I(v)$ et $I(t)$ nous permettront de déterminer les différents paramètres électriques de nos structures, tels que le facteur d'idéalité (n), la résistance série (R_s), la sensibilité (S), les temps de réponse (τ_s) et de recouvrement (τ_r). Tous ces paramètres sont des grandeurs essentielles pour définir les performances d'un capteur de gaz.

5.2. Elaboration des capteurs de gaz

La réalisation des capteurs de gaz à base de nanofils fait partie du domaine de la nanotechnologie ; par conséquent cela nécessite un bon contrôle des conditions d'élaboration des nanofils de silicium et une bonne maîtrise de leurs décorations par les nanoparticules des métaux nobles.

Une bonne compréhension des différents mécanismes physico-chimiques mis en jeu au cours de chaque étape du procédé technologique est indispensable ; une optimisation des divers paramètres s'est avérée nécessaire pour une prévision des résultats.

Les capteurs sont réalisées en utilisant des plaquettes de silicium d'une face poli optique, de type p, d'orientation (100), d'épaisseur 300 μm et de résistivité (7.7-8.66) Ωcm . Ces plaquettes sont découpées en échantillons de dimensions 1cm x 1cm

La préparation des échantillons se fait juste avant l'attaque chimique et s'articule en plusieurs étapes :

5.2.1. Nettoyage du substrat

- Dégraissage : on élimine la graisse, les résidus de cire et les particules de poussières déposées sur la surface de l'échantillon en utilisant un bain d'acétone puis d'éthanol pendant 10 minutes chacun sous ultrasons.
- Décontamination : ce nettoyage est appelé "attaque piranha". L'échantillon est laissé une quinzaine de minutes dans une solution de piranha, trois volumes d'acide sulfurique à 96 % et d'un volume d'eau oxygénée à 30 % à température ambiante. Ce traitement énergétique permet de piéger les impuretés organiques et métalliques dans une fine couche d'oxyde qui vont être éliminées par la suite une opération de désoxydation.
- L'échantillon est ensuite désoxydé dans une solution de HF puis rincé à l'eau désionisée de très haute résistivité et séché sous un flux d'azote sec.

Les opérations de nettoyage organique et d'attaque chimique sont réalisées en salle propre sous hotte.

5.2.2. Réalisation du contact ohmique

Les échantillons ainsi nettoyés sont aluminisés en face arrière via un dépôt par évaporation : l'Aluminium ultra pur (99.99%) est déposé dans un creuset, chauffé par effet joule (courant) il passe de l'état solide à l'état liquide et enfin à l'état vapeur, la vapeur au contact de l'échantillon froid se dépose par condensation et se solidifie avec une

épaisseur de 600 nm et un diamètre de l'ordre de 6 µm. Cette étape est suivie d'un recuit à une température de 577°C pendant 30 minutes sous gaz inerte (l'azote) et ceci afin d'éviter l'oxydation de la surface. Ce recuit va former un alliage Si /Al qui assure un bon contact ohmique et favorise une répartition uniforme du courant sur toute la surface arrière de l'échantillon.

Afin d'éviter tout contact entre les deux pôles de la diode et pour qu'il n'y ait pas de formation de nanofils sur la face arrière, on recouvre la face arrière et les parties latérales avec une résine (WAX-APIEZON W40) résistante à l'acide fluorhydrique (HF) voir figure (5.1).

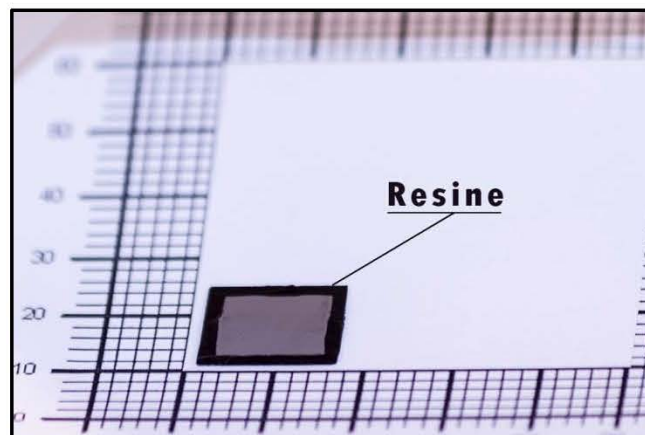


Figure 5.1: Photo d'un échantillon de silicium avec résine (vue de face) Echelle graduée en millimètre

5.2.3. Elaboration des nanofils

Pour la réalisation des capteurs, nous avons élaboré les nanofils de silicium par gravure chimique dans une solution aqueuse $9,65M HF - 0,033M AgNO_3$ sous une température de 50°C pendant 10 minutes, selon le procédé qui a été détaillé dans le chapitre 4. La surface obtenue est rincée abondamment à l'eau désionisée puis immergée dans une solution aqueuse de HNO_3 (70%) pendant 5 minutes à température ambiante pour éliminer les dendrites d'argent déposées sur la surface lors de la gravure chimique. En utilisant la résine pour protéger la face arrière, les nanofils de silicium sont formés uniquement sur la face avant sur une surface de (9x9) mm. La décoration des nanofils de silicium par les nanoparticules d'Ag, Au, Pd et Pt a été réalisée par la technique de dépôt auto catalytique.

5.2.4. Décoration des nanofils

Quatre solutions de dépôts métalliques sont préparées, pour quatre décorations différentes ; ces solutions sont à base d'acide fluorhydrique et de l'agent oxydant du métal à déposer. Les solutions choisies sont celles qui nous ont donné les meilleures décorations, c'est-à-dire la meilleure répartition des nanoparticules sur les nanofils: Résultats du chapitre IV.

- AgNO_3 (10 mM)/HF (0.5 M) pendant 1 min à la température ambiante.
- AuCl_3 (1mM)/HF (0.15 M) pendant 10 min à la température ambiante.
- PdCl_2 (1 mM)/HF (0.15 M) pendant 40 min à la température ambiante.
- PtO_2 (3 mM)/HF (0.15 M) pendant 60 min à la température de 50°C.

Pour les deux dernières solutions, de l'acide chlorhydrique a été ajouté pour faciliter la dissolution du chlorure de palladium et de l'oxyde de platine (paragraphe 2.2 et 2.4 du chapitre 4)

Après l'élaboration des nanofils et le dépôt des nanoparticules on procède au nettoyage de la résine. La résine utilisée est soluble dans les solvants organiques. Le nettoyage se fait en trois étapes :

Quelques minutes dans du trichloro-éthylène à la température ambiante, jusqu'à la dissolution complète de la résine.

- 5 minutes dans l'acétone à la température ambiante.
- Rinçage dans l'eau désionnisée et séchage par jet d'azote sec.

La fabrication du capteur de gaz s'est faite en plusieurs étapes. Elle est basée sur la conception d'une diode à base de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules de métaux nobles. Après la réalisation du contacte ohmique, l'élaboration et la décoration des nanofils nous procédons à la réalisation du contact avant.

5.2.5. Réalisation du contact avant

Cette étape est réalisée par évaporation thermique d'aluminium (Al)de pureté99.99 %sur la couche de nanofils de silicium. La couche déposée est centrée sur la surface des nanofils avec une épaisseur de 600 nm et sur une surface ne dépassant pas 4 mm²(Figure 5.2).

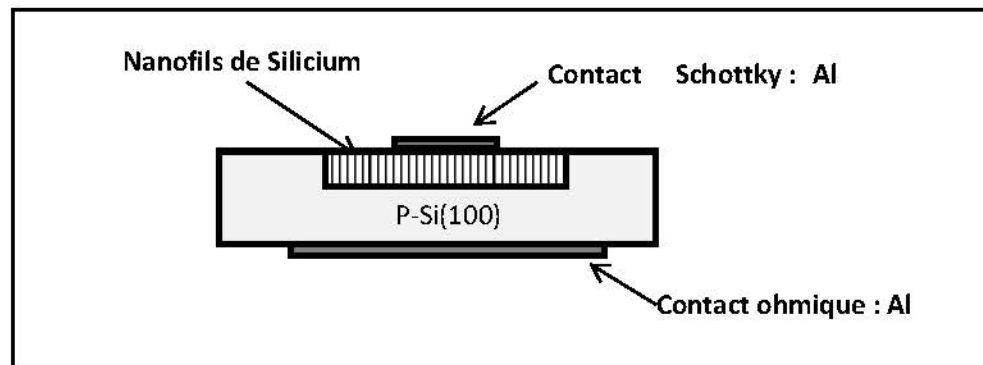


Figure 5.2 : Structure du capteur de gaz à base Nanofils de Si, type Schottky.

5.2.6. Réalisation des connexions du capteur

La structure est ensuite placée sur un support et connectée à deux contacts : Arrière et avant en utilisant la laque d'argent (Figure 5.3). Ainsi préparé, notre capteur est prêt à l'utilisation.

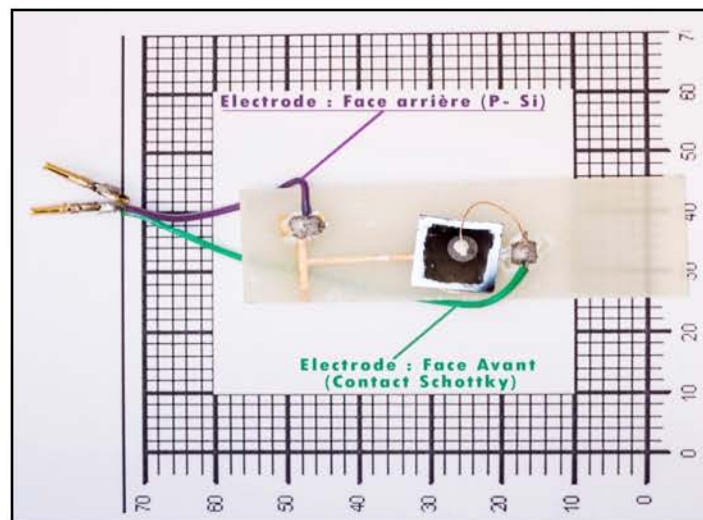


Figure 5.3 : Photo du capteur, à l'échelle, réalisé à base de nanofils de Si.

5.3. Caractérisation électrique courant-tension (I-V) des capteurs de gaz H₂ réalisés

5.3.1. Dispositif expérimental

Les caractéristiques courant-tension des structures réalisées ont été mesurées dans l'obscurité à température ambiante en utilisant un électromètre Keithley 6485 et une source tension/courant ITECH 6121 (Figure 3.7). Le schéma de l'installation de mesure du capteur de gaz est représenté sur la Figure 5.4.

Les différentes diodes testées sont de type Schottky Al/NFSi /p-Si/Al et Al/NP- NFSi /p-Si/Al. Les mesures ont été effectuées à l'air libre ensuite sous un vide primaire de $3 \cdot 10^{-2}$ mbar soit de $2 \cdot 10^{-2}$ Torr et pour trois pressions différentes du gaz H₂: soit 0.1 ; 0.5 et 1 mbar soit respectivement en concentration 15 ; 85 ; et 174 ppm.

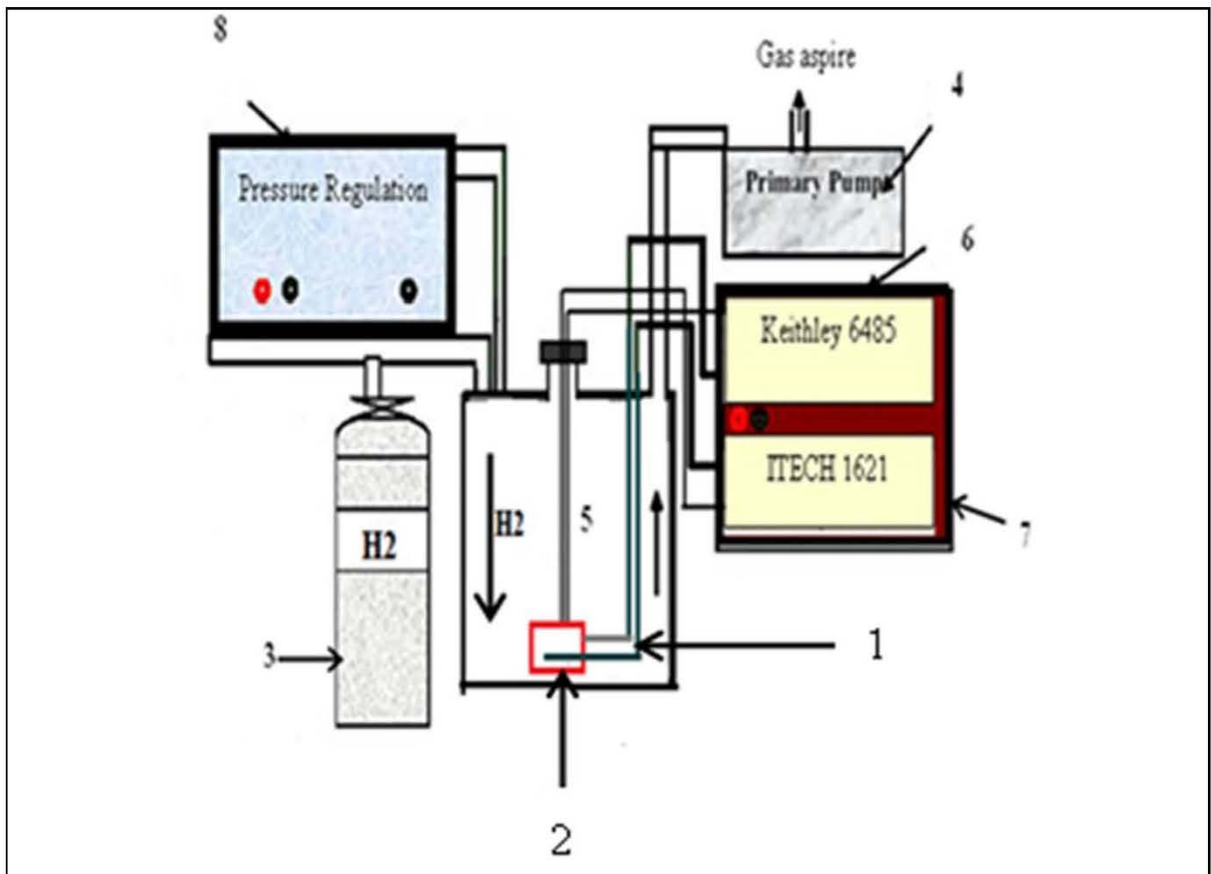


Figure 5.4 : Schéma du dispositif de mesure du capteur de gaz (1) : fils de connexion ; (2) capteur ; (3) injecteur de gaz H₂ ; 4 pompe primaire ; (5) chambre de détection ; (6) mesure de courant ; (7) mesure de la tension ; (8) contrôle de flux.

5.3.2. Résultats de la caractérisation courant-tension I(V) pour les différentes structures

Les caractéristiques I (V) en polarisation directe et inverse ont été effectuées en variant la tension de polarisation de -2 eV à 2 eV ; la caractérisation a été effectuée par une chaîne d'acquisition I(V) qui est pilotée par un PC à l'aide d'un programme écrit en Visual basic 5.

5.3.2.1. Représentation des courbes I(V)

Les caractéristiques du courant-tension I(V) ; en polarisation directe et inverse à la température ambiante, pour les différentes structures de nanofils de silicium non décorés Al / NFSi / p-Si / Al et décorés Al/NP-NFSi/p-Si/Al ont été réalisées en absence de gaz (Figures 5.5) et en présence du gaz H₂ (Figures 5.6).

5.3.2.1.1. Représentation des courbes I(V) en absence de gaz

Nous remarquons que les quatre décorations ne réagissent pas de façon similaire. Les décorations Ag et Pt (Figures 5.5a et 5.b) ont conservés le comportement redresseur de l'échantillon de référence. Les décorations or et palladium (Figures 5.5c et 5.5d) donnent un comportement ohmique.

Les structures utilisées sont basées sur le silicium de type P, le contact métal-semiconducteur sera redresseur si le travail de sortie du métal est inférieur à celui du silicium. Dans le cas où le travail de sortie du métal est supérieur à celui du silicium, le contact sera ohmique.

Par conséquent il peut y avoir soit une zone de déplétion, donc pas de porteur de charges, et dans ce cas le contact sera redresseur soit il y'a une zone d'accumulation qui provoquera une conduction et le contact sera ohmique.

Dans la structure à base des nanofils non décorés, l'aluminium a été déposé directement sur la couche de nanofils, ce qui a donné un contact Schottky. Cependant, lorsque les

nanofils ont été décorés par des nanoparticules, le film d'aluminium a été déposé sur des nanoparticules de métaux nobles. Ainsi, le contact entre Al et les nanofils de silicium n'est plus direct. Le type de contact sera principalement déterminé par la nature de la nanoparticule. On note une exception pour la décoration de platine où les nanoparticules ont été déposées en faible quantité en surface et dans ce cas l'aluminium a pu réaliser un contact direct avec les nanofils de silicium et ceci entre les nanoparticules de platine.

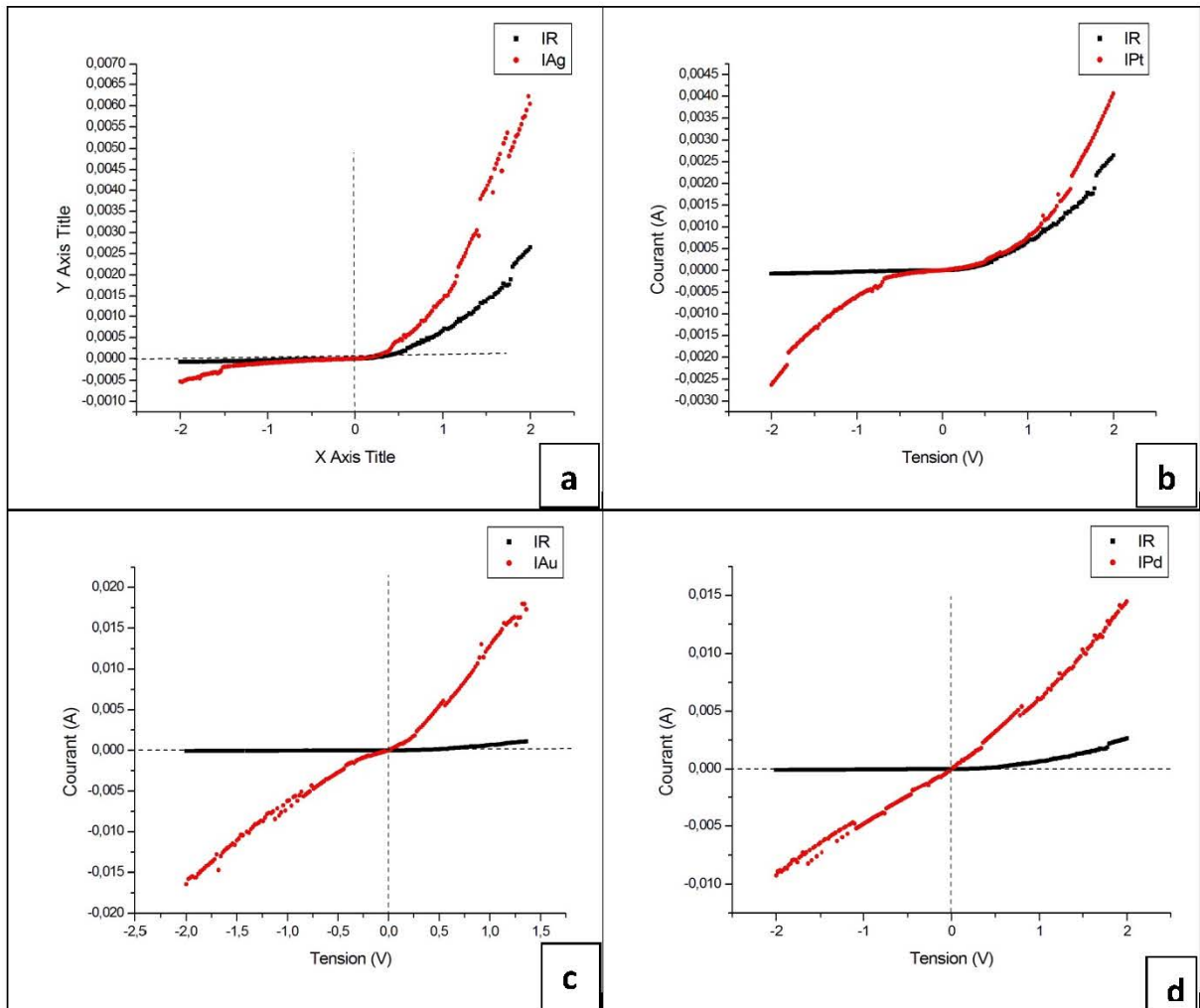


Figure 5.5 : Représentation des courbes I(V) en absence de gaz, des décorations Ag, Pt, Au et Pd par rapport à l'échantillon de références.

Ces résultats indiquent que la hauteur de barrière du contact de Ag et Al (dans la décoration Pt) avec la couche des nanofils de silicium est supérieure à celle des contacts réalisés par l'or et le Pd avec la couche des nanofils de silicium. Il est bien connu que pour

le silicium de type p, la hauteur de barrière (ϕ_b) est liée au travail de sortie (ϕ_m) par la relation suivante [234]:

$$\phi_b = \frac{E_g}{q} + \chi - \phi_m \quad (5-1)$$

Où E_g est l'énergie de la bande interdite du silicium, q la charge électronique, et χ l'affinité électronique. À partir de l'équation (5-1), nous pouvons en déduire que le travail de sortie de Ag et Al (dans la décoration Pt) est inférieurs à celui de Au et Pd. Ce qui est en accord avec la littérature.

En effet, les valeurs du travail de sortie de Ag, Al, Au et Pd sont respectivement : 4,26 eV, 4,28 eV, 5,1 eV et 5,4 eV [237].

5.3.2.1.2. Représentation des courbes I(V) en présence du gaz H₂

L'échantillon de référence soit la structure non décorée et les structures décorées respectivement par l'Ag et le Pt conservent leur caractère redresseur après l'injection du gaz H₂, les variations du courant inverse sont relativement faibles par rapport aux variations obtenues pour le courant direct [Figures V.6 a, V.6 c et V.6e].

Le courant direct des trois structures diminue lorsque l'hydrogène est injecté dans la chambre de mesure. La diminution la plus faible est observée pour l'échantillon de référence qui est pratiquement insensible à la concentration du gaz H₂.

Le plus important changement par rapport à la pression du gaz H₂ est observé pour la décoration avec le Pt. Cependant ce changement n'est pas significatif pour le courant inverse, qui diminue lorsque la concentration de H₂ augmente (Figure V.6e).

Pour ce qui est des structures décorées respectivement par le Pd et d'Au on peut voir à partir des Figures V.6b et V.6 d que les caractéristiques I(V) restent similaires à celles des structures ohmique même en présence du gaz.

La diminution du courant direct avec l'augmentation de la concentration H_2 est due au fait que lorsque les nanoparticules métalliques sont exposées à l'hydrogène, les molécules d'hydrogène se dissocient en atomes qui seront diffusés dans le réseau de nanoparticules, réduisant ainsi leur travail de sortie. Cela provoque une augmentation de la hauteur de barrière qui conduit à une diminution du courant total qui traverse le dispositif.

Le courant traversant la structure Schottky de type Al/NFSi/p-Si/Al et Al/NP-NFSi/p-Si/Al, est supposé être dû à un courant d'émission thermo-ionique et peut être exprimé sous la forme [239]:

$$I = I_0 \left[\exp \frac{q(V - R_s I)}{nkT} - 1 \right] \quad (5-2)$$

Avec

$$I_0 = AA^*T^2 \exp \left(\frac{-q\phi_b}{kT} \right) \quad (5-3)$$

Où I_0 est la densité de courant de saturation, ϕ_b la hauteur de barrière, R_s la résistance série, A^* la constante de Richardson effective, A la surface de la diode, T la température absolue, V la tension appliquée et n le facteur d'idéalité qui, pour une diode idéale est égal à un.

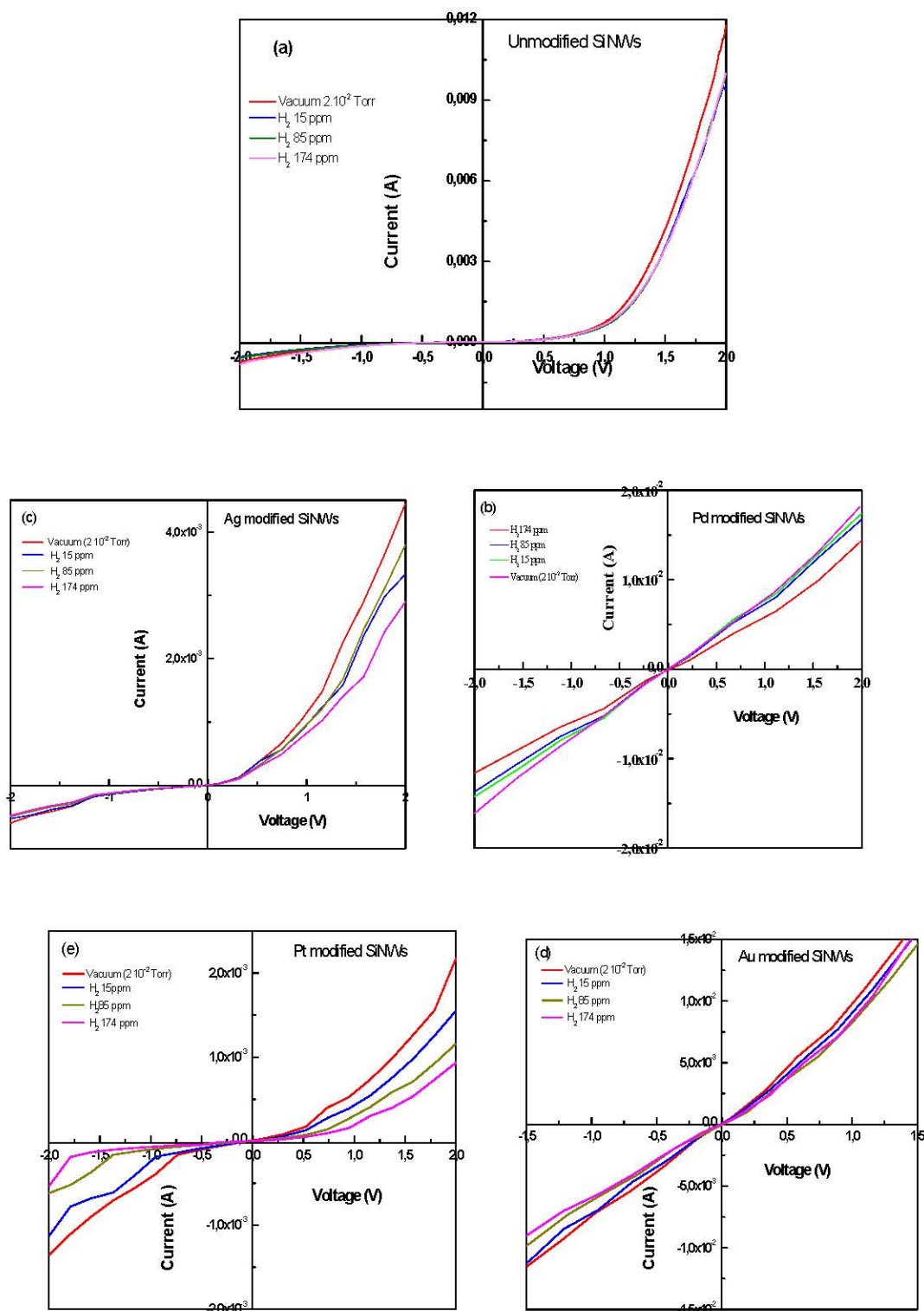


Figure 5.6 : Caractéristiques courant-tension $I(V)$ en polarisation directe et inverse sous vide primaire et pour les trois pressions du gaz H_2 (15 ppm, 85 ppm et 174 ppm) pour les structures non décoré (a) et décorés avec le Pd (b), l'Ag (c), l' Au (d) et le Pt (e).

Pour une polarisation directe et dans le cas où $V - R_S I \gg nkT/q$; l'équation (5-2) s'écrit comme suit:

$$\frac{dV}{d\ln(I)} = R_S I + \frac{nkT}{q} \quad (5-4)$$

Le tracé de la variation de $dV/d\ln(I)$ en fonction de I est une droite. La pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer les valeurs de la résistance série R_S et le facteur d'idéalité n . Cependant, il est difficile de déterminer directement la valeur de la hauteur de barrière ϕ_b à partir de l'équation 5-3, parce que la valeur de la constante de Richardson A^* et la surface de la diode Schottky effective A , pour les diodes à barrière Schottky (SBD) à base des nanofils de silicium ne sont pas connues.

Pour cette raison, nous nous sommes limités uniquement à déterminer les valeurs de n et R_S pour les structures non décorées et décorées pour les différentes concentrations du gaz H_2 .

5.3.2.2. Résistance série et facteur d'idéalité

Les différents résultats du tableau 5.1, montrent que les valeurs du facteur d'idéalité sont supérieures à l'unité (paragraphe 2 du 2^{ème} chapitre) et varient de 3,88 à 9,91 pour les différentes structures et les différentes conditions expérimentales. La différence par rapport à la diode Schottky idéal peut être attribuée, à divers effets tels que la présence de la couche inter faciale, la résistance série, et la répartition particulière des états d'interface.

		P_0 ($2 \cdot 10^{-2}$ Torr)	H ₂ (15 ppm)	H ₂ (85 ppm)	H ₂ (174 ppm)
structure référence sans décoration	n	8.85	6.69	7.58	9.75
	$R_s(\Omega)$	33.79	40.59	47.38	33.45
Structure avec décoration Pt	n	9,61	9,91	8,95	8,26
	$R_s(\Omega)$	542,41	567,07	779,52	795,75
Structure avec décoration Ag	n	7,78	6,63	3.88	7,36
	$R_s(\Omega)$	220,52	261,15	268.59	415,50

Tableau 5.1: Résistance série R_s et facteur d'idéalité n Déterminé à partir des caractéristiques I-V directes mesurés sous vide et à différentes concentration de H₂.
De la structure de référence et des structures décorés avec le Pt et l'Ag.

En effet pour le contact avant (Figure 5.2), la couche de l'Al a été déposée sur une surface rugueuse constituée de nanofils entraînant une discontinuité, laquelle a un effet sur les propriétés électriques tels que la résistance série et le facteur d'idéalité. Pour les nanofils décorés, le contact silicium-aluminium ne se fait pas directement puisque les nanoparticules métalliques se trouvent à l'interface. Ceci influe directement sur le comportement électrique et sur les paramètres des différentes structures.

Les résultats obtenus montrent que la résistance série des structures du Pt et de l'Ag mesurés sous vide primaire sont respectivement de 542,41 Ω et 220,52 Ω . On peut voir aussi que ces résistances augmentent avec la concentration de H₂ pour atteindre les valeurs respectives de 795,75 Ω et 415,50 Ω pour la concentration de 174 ppm du gaz H₂.

5.3.2.3. Résistances série des structures ohmiques.

Pour les structures ohmiques [Figures 5.6 b et 5.6 d], les résistances ont été déterminées à partir d'un ajustement des courbes I(V) par des droites.

	P ₀ (2 10 ⁻² Torr)	H ₂ (15 ppm)	H ₂ (85 ppm)	H ₂ (174 ppm)
Résistance (Ω) Décoration Pd	109.53	116.28	120.48	141.64
Résistance (Ω) Décoration Au	66,44	64,55	62,94	61,07

Tableau 5.2: Résistance série R_s déterminé à partir des caractéristiques I-V mesurés sous vide et à différentes concentration de H₂ des structures décorées avec le Pd et l'Au.

Les résistances mesurées dans le vide pour les structures de nanofils décorées NFSi respectivement avec le Pd et l'Au sont 109,53 Ω et 66,44 Ω. La résistance de la structure décorée au Pd atteint 116,28 Ω lorsque H₂ est injecté avec une pression de 15 ppm dans la chambre de mesure. Elle continue d'augmenter avec la concentration de H₂ pour atteindre 141,64 Ω pour une concentration de 174 ppm.

Toutefois, la tendance inverse a été observée pour la décoration de l'Au. En effet, la résistance diminue à 64,55 Ω lorsqu'une pression de 15 ppm du gaz H₂ a été utilisée. Elle a continué à diminuer légèrement avec l'augmentation de la concentration de H₂ pour atteindre une valeur de 61,07 Ω pour une concentration de H₂ de 174 ppm.

Il est intéressant de noter que, bien que les deux structures décorées par le Pd et l'Au se comportent comme un contact ohmique, leurs interfaces réagissent différemment avec H₂.

5.3.3. Sensibilité des différentes structures

La détection d'un gaz est basée sur le changement de l'allure des courbes $I(V)$ des diodes lorsqu'on injecte un gaz. La sensibilité est définie comme étant le rapport de la variation relative du courant des capteurs, chapitre 2, elle s'exprime par la relation suivante:

$$S = \frac{\Delta I}{I_0} = \frac{|I_{\text{gaz}} - I_0|}{I_0} \quad (5-5)$$

Où $\Delta I = |I_{\text{gaz}} - I_0|$ est la différence des courants avant et après l'introduction du gaz.

- I_{gaz} courant mesuré en présence du gaz H_2 .
- I_0 courant mesuré dans le vide.

Pour déterminer la sensibilité de chacune des structures nous avons tracé les courbes $\Delta I/I$ en fonction de la tension V dans l'intervalle $[0,2]$ pour trois pressions du gaz H_2 (0.1mbar, 0.5mbar et 1mbar) soit respectivement (15 ppm, 85 ppm et 174 ppm) mesuré par rapport au vide.

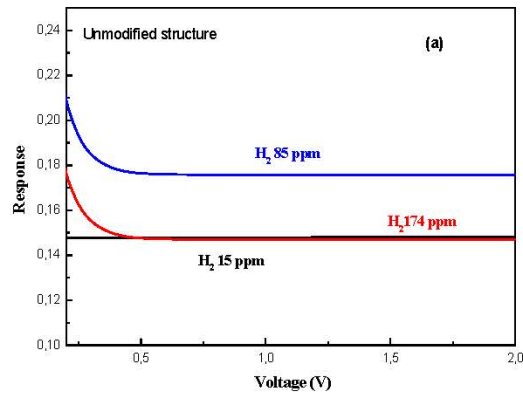
La courbe de S en fonction de V nous a permis d'en déduire la tension qui correspond à la sensibilité maximale, qui sera utilisée pour la caractérisation $I(t)$ du capteur.

Le tracé du courant en fonction du temps nous permettra de déterminer le temps de réponse et le temps de recouvrement du capteur de gaz pour chacune des structures.

La Figure V.7a montre que la structure référence à base des nanofils non modifiée est très peu sensible aux molécules H_2 indépendamment de la concentration de H_2 . Ceci est en accord avec les caractéristiques $I-V$, qui montrent que le courant direct varie très faiblement avec la concentration H_2 .

En ce qui concerne les structures décorées d'Ag et de Pd, la réponse n'a été observée que pour la concentration élevée de H_2 (174 ppm). En effet, la figure 5.7b montre que la sensibilité de la structure décoré d'Ag, en fonction de la tension de polarisation, n'est devenu significative ($\geq 0,29$) que pour une concentration élevée de H_2 de 174 ppm et une tension supérieur à ($> 1V$).

De même pour la réponse de la structure décorée au Pd, elle ne devient significative que pour la concentration H_2 égale à 174 ppm, et pour une tension de polarisation inférieure à 0,5 V.



(a) la structure référence.

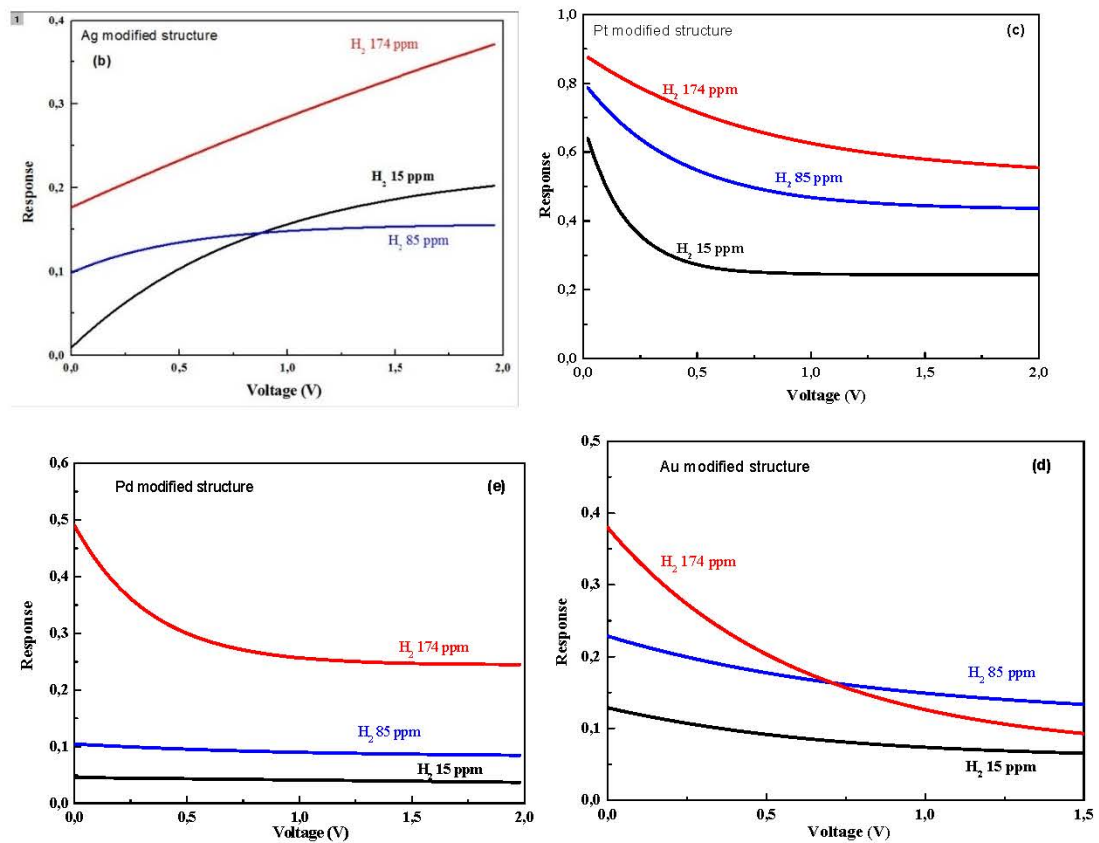


Figure 5.7: Sensibilité par rapport au vide primaire pour les trois pressions du gaz H_2 (15 ppm, 85 ppm et 174 ppm) du capteur de gaz à base de nanofils de silicium. Pour les structures non décoré (a) et décorés Ag (b), Pt (c), Au (d) et Pd (e).

Dans le cas des faibles concentrations en H_2 (15 ppm et 85 ppm), les réponses des structures décorées avec l'Ag et le Pd sont inférieures à 0.2 pour une tension de polarisation variant de 0 à 2 V.

Les résultats des figures 5.7c et 5.7 d montrent que la réponse des structures décorées Pt et Au diminue avec l'augmentation de la tension de polarisation et augmente avec l'augmentation de la concentration de H_2 .

De toute évidence, la réponse obtenue pour la structure décorée Pt, est nettement la meilleure. Les valeurs obtenues à une tension $V=0.25$ V pour la structure décorée Pt sont **0.35**, **0.63** et **0.78** pour des concentrations, respectives, de 15 ppm, 85 ppm et 174 ppm du gaz de H_2 (Figure 5.7c).

On peut noter aussi, que la plus forte réponse a été obtenue pour une faible tension de polarisation pour toutes les structures à l'exception de la structure décorée Ag.

5.3.4. Caractérisation courant-temps $I(t)$ pour les différentes structures

La caractérisation courant-tension $I(t)$ pour les différentes structures est tracée pour la tension où la sensibilité est maximale, déterminée à partir des courbes de la figure 5.7.

Nous avons enregistré la variation du courant pour des cycles répétés, en alternant l'ouverture et la fermeture du gaz H_2 , en utilisant des périodes de temps fixe.

La réponse obtenue pour chaque structure et pour chaque concentration du gaz a été enregistré dans la figure 5.8.

5.3.4.1. Structure de référence.

La structure de référence élaborée par les nanofils non modifiée ne présente aucune réponse, en fonction du temps, pour les trois concentrations du gaz H_2 ; ceci est en accord

avec les caractéristiques I(V) et la réponse de la sensibilité en fonction de la tension de polarisation de la structure (Figure 5.6a et 5.7a).

5.3.4.2. Structures décorées Au, Pt, Ag et Pd.

Nous avons étudié les caractéristiques de détection en polarisation direct avec différentes concentrations d'hydrogène (15 ppm, 85 ppm et 174 ppm). Les structures ont été polarisées à des tensions où leurs réponses sont optimales et qui ont été déterminée à partir des courbes de la figure 5.7.

Les structures décorées Pt, Ag et Pd présentent une dérive de la valeur de la ligne de base, indiquant la nature instable du comportement de détection (Figure 8b, 8c et 8d).

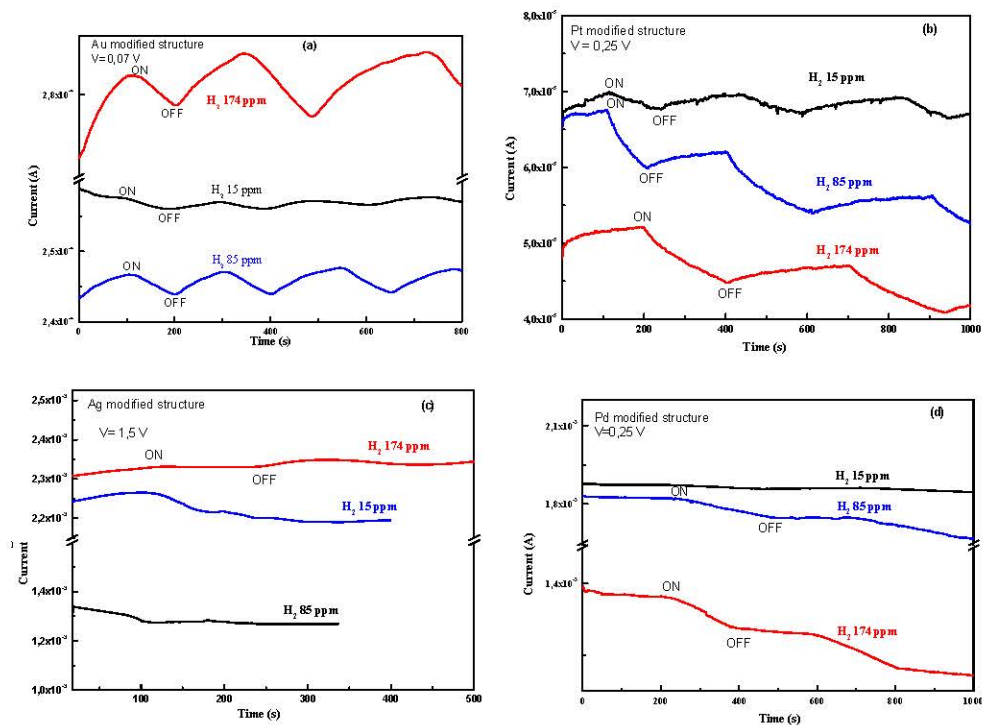


Figure 5.8: Courbes I(t) pour les trois pressions du gaz H_2 (15 ppm, 85 ppm et 174 ppm) du capteur de gaz à base des nanofils : décorés par Au (a), Pt (b), Ag (c) et Pd (d).

Comme on peut le voir, la déviation augmente avec la concentration de H₂. La Figure 7a montre clairement que la réponse du capteur est plus stable pour l'échantillon décoré d'Au avec un minimum de déviation par rapport à la valeur de la ligne de base, ce qui est essentiel pour la réalisation d'un capteur fiable.

Les structures décorées Au et Pt sont sensibles aux trois concentrations de H₂ (15 ppm, 85 ppm et 174 ppm). Par contre, la structure décorée Pd est sensible seulement à des concentrations élevées de H₂, soit à 85 ppm et 174 ppm. La structure décorée Ag est légèrement sensible à la concentration la plus élevée (174 ppm).

L'absence de réponse des structures décorées de Pd et d'Ag pour les faibles pressions peut être attribuée au fait qu'une grande quantité d'Ag et Pd a été déposée sur les nanofils (Présence de dendrites sur la surface de l'échantillon), comme cela a été confirmé par analyse SIMS (Figures 4.40).

5.3.5. Temps de réponse et temps de recouvrement

Le temps de réponse et de recouvrement sont deux grandeurs essentielles pour définir les performances du capteur de gaz plus ces deux temps sont courts, plus le capteur est performant. Le temps de réponse τ_{sa} a été mesuré en utilisant le tracé caractéristique $I(t)$ pour une tension de polarisation où la sensibilité est maximale pour chacune des décorations (Figures 5.8) pour différentes concentrations de H₂ à la température ambiante.

Le temps de réponse est défini comme étant le temps nécessaire pour que $I(t)$ du capteur atteigne 67 % de la variation du courant à partir de l'ouverture du gaz, et Le temps de recouvrement τ_r est défini comme le temps nécessaire pour arriver à 67 % de la variation du courant à partir de la fermeture du gaz.

Le temps de réponse exprime le temps nécessaire à la stabilisation du capteur lorsque les conditions de mesure varient brutalement d'un état à un autre. Les différents résultats obtenus sont résumés dans le tableau 5.3

Le temps de réponse le plus faible 46,01s et 56,11 s et le temps de recouvrement de 76,28 s et 56,38 s ont été observés pour la structure décorée Au pour des concentrations respectives de H₂ de 15 ppm et 85 ppm.

Le temps de réponse le plus faible de 54,3 s et le temps de recouvrement 40,79 s ont été obtenus pour la structure décorée Ag à la concentration de H₂ la plus élevée (174 ppm), cependant, les temps de réponses et de recouvrement les plus élevés ont été enregistrés pour la structure décorée Pt et ceci pour toutes les concentrations H₂.

Le temps de réponse et de recouvrement relativement court des structures décorées Au et Ag peuvent être attribués, respectivement aux taux élevés de l'adsorption et la désorption du gaz H₂.

Pressions	Temps de réponse (s)			Temps de recouvrement (s)		
	H ₂ (15 ppm)	H ₂ (85 ppm)	H ₂ (174 ppm)	H ₂ (15 ppm)	H ₂ (85 ppm)	H ₂ (174 ppm)
Décoration Pd	Pas de réponse	163,59	140,96	Pas de réponse	203,83	145,45
Décoration Ag	Pas de réponse	Pas de réponse	54,3	Pas de réponse	Pas de réponse	40,79
Décoration Au	46,01	56,11	91,07	76,28	56,38	79,46
Décoration Pt	91,2	98,63	128,69	103,64	77,3	126,1

Tableau 5.3: Temps de réponse et temps de recouvrement pour les structures décorées Pd, Pt, Au et Ag à la température ambiante pour différentes concentrations de H₂.

5.4. Discussion et interprétation des résultats expérimentaux

La structure de référence élaborée par les nanofils non modifiée ne présente aucune réponse, en fonction du temps, pour les trois concentrations du gaz H_2 . Cette insensibilité peut être liée au fait que le contact Schottky Al, est suffisamment épais de sorte qu'il ne permet pas aux atomes d'hydrogène d'influencer la hauteur de barrière Schottky du contact Al / NFSi. En outre, il semble que les nanofils situés autour du contact avant et qui ne sont pas couverts de Al ne contribuent pas à la détection, sauf s'ils sont décorés avec des nanoparticules de métaux nobles comme c'est le cas des structures décorées.

Les différents résultats résumés dans les tableaux 5.1, 5.2 et 5.3 montrent que les valeurs du facteur d'idéalité sont supérieures à l'unité et varient de 3,88 à 9,91 pour les différentes structures et les différentes conditions expérimentales. D'après la littérature, cette différence par rapport à la diode Schottky idéale peut être attribuée à divers facteurs, tels que la présence de la couche interfaciale, la résistance série et la répartition particulière des états d'interface [234].

Les résultats des tableaux 5.1 et 5.2 montrent que la résistance série augmente avec la concentration de H_2 , à l'exception de la décoration Au où on remarque une diminution de la résistance de la structure par adsorption des molécules H_2 . Plusieurs études sont nécessaires pour comprendre cette diminution.

Il est rapporté dans la littérature que, lorsque le Pd est exposé à l'hydrogène, les molécules d'hydrogène se dissocient en atomes d'hydrogène qui se diffusent dans le réseau du Pd et les deux éléments interagissent pour former l'hydrure de palladium (PdH_x) [235]. Comme la résistivité de l'hydrure de palladium (PdH_x) est supérieure à celle du Pd pur, la résistance de la structure augmente ; de plus la formation de l'alliage PdSi formé lors de la décoration et détecté par DRX (Figure 4.46) a entravé la variation de la hauteur de barrière ce qui permet d'expliquer l'insensibilité de la structure décorée palladium aux faibles pressions du gaz H_2 .

Ce comportement est similaire à celui observé pour des capteurs à base de silicium poreux [221]. Toutefois, les valeurs des résistances séries sont trois fois plus faibles que celles

observées sur des capteurs à base de silicium poreux [221-226]. Ce qui permet aux capteurs à base de nanofils de silicium de fonctionner relativement à de faibles tensions.

Les structures décorées Au et Pt sont sensibles aux trois concentrations de H₂ (15 ppm, 85 ppm et 174 ppm) (Figure 5.8a et 5.8b).

De toute évidence, la meilleure réponse a été obtenu pour la structure décorée Pt. On peut noter aussi qu'à l'exception de la structure décorée Ag, la plus forte réponse a été obtenue pour une faible tension de polarisation pour toutes les structures (Figure 5.7).

La réponse d'un capteur à faible tension de polarisation est un avantage important qui permet une faible consommation électrique.

Il est bien connu dans la littérature que le Pd est un bon catalyseur pour une dissociation efficace de l'hydrogène en réduisant considérablement l'énergie d'activation d'adsorption de l'hydrogène [232]. Ceci n'a pas été confirmé pour la structure décorée Pd. Cela peut être dû à la grande quantité de Pd déposé qui empêche l'hydrogène d'atteindre l'interface Pd / NFSi. Ce résultat est corroboré par le fait que la structure décorée Pd ne devient sensible qu'à des concentrations élevées de H₂. La même explication peut être donnée pour la décoration de l'Ag. En effet, cette grande quantité de nanoparticules empêche les atomes d'hydrogène d'accéder à l'interface des nanofils de silicium/nanoparticules Ag ou Pd ; ce qui influe d'une manière non significative sur le flux du courant. Ceci est en accord avec ce qui a été rapporté dans la bibliographie [235].

Néanmoins, notre étude montre que les meilleures caractéristiques de détection d'hydrogène ont été obtenues pour les décorations Au et Pt.

Par ailleurs, cette étude montre que les nanoparticules d'Au et de Pt peuvent être utilisées comme catalyseur pour la détection du gaz H₂. Ce résultat est très intéressant pour l'or massif, étant donné qu'il est considéré comme un matériau inerte et qu'aucune adsorption de H₂ ne peut être observée sur sa surface. Dans la bibliographie, il n'y a pas beaucoup d'études publiées dans ce domaine. Ce n'est que récemment, où il a été rapporté que l'hydrogène s'adsorbe sur les nano clusters d'Au par un processus dissociatif [237].

5.5. Conclusion

Dans ce chapitre, une méthode simple et économique a été utilisée pour fabriquer un capteur de gaz H₂ basée sur les nanofils de silicium décorés avec des métaux nobles.

Les nanofils de silicium ont été décorés avec des nanoparticules d'Ag, Au, Pt et Pd en utilisant une méthode chimique simple et peu coûteuse. Les caractéristiques courant-tension ont été mesurées dans l'obscurité à température ambiante.

Les différentes diodes testées sont de type Schottky Al/NFSi/p-Si/Al et Al/NP-NFSi/p-Si/Al. Les mesures ont été effectuées sous un vide primaire de $2 \cdot 10^{-2}$ Torr et pour trois pressions différentes du gaz H₂: soit 15 ppm, 85 ppm et 174 ppm. Les courbes I(V) et I(t) ont été mesurés directement par une chaîne d'acquisition qui est pilotée par un PC à l'aide d'un programme écrit en Visual basic 5.

Les caractéristiques du courant-tension I(V) en polarisation directe et inverse de l'échantillon de référence et des échantillons décorés Ag et Pt montrent un comportement Schottky, par contre les structures décorées Pd et Au se comportent comme une structure ohmique.

L'analyse des caractéristiques électriques nous a permis de déterminer les paramètres électriques tel que la résistance R_s , le facteur d'idéalité n , la sensibilité S , les temps de réponse τ_s et de recouvrement τ_r qui sont des grandeurs essentielles pour définir les performances d'un capteur de gaz.

Cette étude a montré que la décoration permet d'améliorer considérablement la réponse du capteur en particulier avec le Pt. Toutefois, la décoration avec Ag et Au donne un temps de réponse et de recouvrement très court pour les différentes concentrations de H₂, ce qui est un critère essentiel pour la conception d'un capteur de gaz. La réponse des structures décorées Ag et Pd est observée pour les concentrations de H₂ élevées (≥ 85 ppm), ceci est certainement dû à la présence des dendrites dans les deux décorations, comme cela a été confirmé par les analyses SIMS des échantillons, à cet effet une optimisation du dépôt de

l'argent et du palladium s'avère nécessaire. Les résistances séries obtenues sont relativement faibles comparées à celles obtenues pour le silicium poreux [221, 226].

Les dispositifs réalisés fonctionnent à température ambiante en utilisant des tensions relativement basses. C'est un avantage important qui permet une faible consommation électrique. En outre, leur fabrication est compatible avec la technologie des circuits intégrés. Ainsi, ils peuvent être utilisés pour produire des systèmes compacts et des capteurs à faible coût sur une puce, où à la fois l'élément de détection et l'électronique de lecture peuvent être efficacement intégrés sur la même plaquette.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, une méthode simple et économique a été utilisée pour fabriquer un capteur de gaz H₂ basée sur les nanofils de silicium décorés avec les métaux nobles tels que l'argent, le palladium, l'or et le platine.

Nous avons présenté les deux approches usuelles pour l'élaboration des nanofils, l'approche Bottom-up qui est une approche constructive ;celle-ci utilise un gaz précurseur de silicium. A partir d'une molécule on arrive à construire un objet à l'échelle nanométrique. La seconde approche, est l'approche Top-down qui consiste à démarrer d'un matériau massif et le creuser pour obtenir un objet de plus petite taille. Nous avons comparé les deux méthodes pour justifier le choix de la technique que nous avons utilisée, à savoir la gravure chimique assistée par un métal en une seule étape dans une solution aqueuse d'**HF/AgNO₃**qui nous a permis d'obtenir des nanofils de silicium bien structurés avec un rapport **surface / volume** élevé, une manipulation des paramètres expérimentaux faciles à maîtriser et avec un coût très réduit.

Nous avons présenté quelques applications émergentes des nanofils de silicium comme les photocatalyseurs utilisés pour la décomposition des polluants toxiques et non biodégradables. Les batteries au lithium pour lesquelles l'utilisation des nanofils de silicium comme anode permet de diminuer le temps de rechargement et d'augmenter leurs autonomies. Le progrès réalisé dans l'élaboration des nanostructures et l'apport des technologies de pointe ont largement contribué au développement de différents types de capteurs ;surtout ceux à base de silicium poreux anodisation électrochimique. Ce procédé est compliqué et incompatible avec la technologie d'intégration. De plus, le capteur de gaz à base de silicium poreux possède une résistance série élevée conduisant à une haute consommation d'énergie ; à cet effet nous nous sommes intéressés à la fabrication d'un capteur de gaz de type diodes Schottky élaborées à base des nanofils de silicium.

Un aperçu théorique a été donné sur les diodes Schottky afin de comprendre le mécanisme d'interaction qui se produit lors du contact gaz - nanofils de silicium pour pouvoir interpréter les résultats expérimentaux que nous avons obtenus avec les capteurs de gaz réalisés à base de la structure **métal/nanofils/Si/métal**.

Nous avons donné les différentes étapes suivies dans la préparation des échantillons, la solution d'attaque et les solutions de dépôts chimiques utilisées pour la décoration par les métaux nobles.

Nous avons consacré toute une partie pour présenter les différentes techniques d'analyse et de caractérisation mises à notre disposition par le Centre de Recherche en Technologie des Semiconducteurs pour l'Energétique **CRTSE**, la division des techniques nucléaires du **CRNA** et le laboratoire de Physique Fondamentale et Appliquée **FUNDAPL** de l'Université Saad Dahlab de Blida1.

Nous avons présenté le dispositif de caractérisation électrique conçu par les chercheurs de l'équipe **CMA 12** du **CRTSE**.

La partie expérimentale a été scindée en deux parties : en premier lieu nous avons élaboré des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par l'argent en une seule étape ; technique simple, rapide et efficace réalisée dans un laboratoire de chimie classique.

La décoration des nanofils par les nanoparticules de métaux nobles s'est faite par dépôt auto catalytique. Nous avons optimisé plusieurs paramètres afin de trouver les meilleures conditions de décoration des nanofils par l'argent, le palladium, l'or et le platine et ce dans le but de réaliser un capteur de gaz efficace faisant l'objet de la seconde parties de notre étude expérimentale.

L'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) de la surface et de la section nous a permis de visualiser plusieurs morphologies intéressantes. La meilleure décoration argent a été obtenue à température ambiante avec une faible concentration de nitrate d'argent AgNO_3 . Pour l'or, la décoration a été réalisée avec le chlorure d'or (III) AuCl_3 . Pour les décorations palladium et platine, la décoration s'est faite en présence de l'acide chlorhydrique. Nous avons constaté que la décoration varie en fonction de la concentration du métal utilisé, de la température, du temps de dépôt ainsi que de l'agitation.

La structure et la composition chimique de nos échantillons ont été étudiées en premier lieu par une analyse en dispersion d'énergie X. Les spectres EDX des quatre échantillons obtenus sont constitués essentiellement de silicium et du métal de décoration utilisé ; ce qui a été confirmé en second lieu par spectrométrie de masse. Le profil SIMS obtenu pour chacun des échantillons analysés nous a donné la concentration respective des quatre décorations des nanoparticules métalliques en fonction de la profondeur des nanofils de silicium.

Le spectre de diffraction des rayons X a permis de déterminer la nature des phases cristallisées présentes dans nos échantillons. L'analyse par photoluminescence a montré que nos échantillons ne montrent aucune sensibilité aux longueurs d'onde du domaine du visible, dans l'intervalle 450-800 nm ; ce qui est conforme aux résultats bibliographiques.

Nous avons élaboré et décoré des nanofils par une méthode chimique simple et efficace qui nous a permis d'obtenir des nanofils uniformes et bien structurés de diamètres variant entre 20 nm et 100 nm et de longueurs variant entre 13 μm et 23 μm selon la solution de décoration. Nous avons réussi à obtenir une décoration homogène ; non seulement avec l'argent mais aussi avec l'or, le palladium et le platine qui sont des composés difficiles à dissocier sous formes d'ions métalliques pour réaliser le dépôt catalytique des nanoparticules métalliques sur les nanofils de silicium. On peut affirmer, selon notre revue bibliographique, que très peu de travaux ont été réalisés dans ce sens.

Une fois le processus de gravure chimique ainsi que le dépôt chimique de particules métalliques maîtrisés, nous avons fabriqué des diodes Schottky de structure **Al/NFSi /p-Si/Al** soit Aluminium/nanofils/Silicium/Aluminium et **Al/NP-NFSi/p-Si/Al** soit Aluminium/ Nanoparticules-nanofils/Silicium/Aluminium. Les caractéristiques courant-tension ont été mesurées dans l'obscurité à température ambiante, sous un vide primaire de 3.10^{-2} mbar et pour trois pressions différentes du gaz H_2 : soit 0.1 mbar; 0.5 mbar et 1 mbar.

L'analyse de la réponse électrique nous a permis de déterminer les paramètres électriques tels que la résistance, le facteur d'idéalité, la sensibilité, les temps de réponse et de recouvrement qui sont des grandeurs essentielles pour définir les performances d'un capteur de gaz. Cette étude a montré que la décoration permet d'améliorer

considérablement la réponse du capteur en particulier pour le Pt. Toutefois, la décoration avec Ag et Au donne un temps de réponse et de recouvrement très court pour les différentes concentrations de H₂. La réponse des structures décorées Ag et Pd est observée pour les concentrations de H₂ élevées (≥ 0.5 mbar). Les résistances séries obtenues sont relativement faibles comparées à celles obtenues par d'autres auteurs pour le silicium poreux.

Les dispositifs que nous avons réalisés fonctionnent à température ambiante en utilisant des tensions relativement basses. Ceci présente un avantage important qui permet une faible consommation électrique. En outre, leur fabrication est compatible avec la technologie des circuits intégrés. Ainsi, ils peuvent être utilisés pour produire des systèmes compacts et des capteurs à faible coût sur une puce, où à la fois l'élément de détection et l'électronique de lecture peuvent être efficacement intégrés sur la même plaquette.

Au vu des résultats obtenus et des perspectives qui se dégagent, il est intéressant de développer d'avantage cet axe de recherche. Ainsi, au sein de notre équipe nous avons déjà commencé à étendre cette étude à d'autres gaz et à d'autres résistivités du silicium afin d'étudier la sélectivité qui constitue une caractéristique essentielle pour un capteur. De plus pour l'élaboration d'un capteur de gaz commercialisable ; il devrait satisfaire aux critères établis par l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS) dans le domaine de la détection des gaz et vapeurs dangereux. Il faudrait alors définir le choix de la technologie : tout ce qui est en relation avec la gamme de mesure et les résistances aux différentes contraintes d'utilisation. Il faudrait aussi prendre en considération le contexte d'utilisation comme la température, l'humidité, la pression....qui influencent directement les performances des appareils. Etablir les périodes de tests et de maintenance qui permettent de pérenniser les performances des détecteurs de gaz dans le temps.

L'hydrogène étant un élément à faible coût, propre et non polluant, incolore et inodore est malheureusement extrêmement inflammable dans l'environnement ambiant ; ce qui fait de lui un gaz très dangereux. Pour cette seule raison, il est impératif de développer des capteurs pouvant détecter des micro-fuites de ce gaz. Notre travail pourra être développé pour la réalisation de capteurs efficaces, économique et sensibles pour la détection des fuites d'hydrogène dans le domaine industriel et spatial.

APPENDICE A
LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

Ag : Argent
AgNO₃ : Nitrate d'argent
Al : Aluminium
Au : Or
AuCl₃ : Chlorure d'or (III)
CMA13 : Couche Mince et Application
DRX : Diffraction des Rayons X
E_c : Niveau d'énergie inférieur de la bande de conduction
EDI : Eau désionisée
EDX : Spectroscopie dispersive des rayons X
EMD : ElectrolessMetalDeposition : Dépôt métallique auto catalytique
E_F : Niveau de Fermi
E_{Fm} : Niveau de Fermi du métal
E_g : Gap optique
EMD : Dépôt métallique autocatalytique
E_v : Niveau d'énergie supérieur de la bande de valence
h : Heure
H₂ : gaz d'hydrogène
HCl : Acide chlorhydrique
HF : Acide fluorhydrique
HNO₃ : Acide nitrique
I(t) : Courant en fonction du temps
I(V) : Courant en fonction de la tension
JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
M : Concentration de la solution (molarité)
MEB : Microscope électronique à balayage
min : Minute
M-SC : Métal-Semi-conducteur
n : Facteur d'idéalité
NFSi : Nanofils de silicium
nm : Nanomètre
NP : Nanoparticules
Pd : Palladium
PdCl₂ : Dichlorure de palladium
PL : Photoluminescence
pSi(100) : Silicium de type p et d'orientation (100)
Pt : Platine
PtO₂ : Oxyde de platine
q : Charge de l'électron = 1.610⁻¹⁹C
S : Sensibilité
SC : Semi-conducteur
Si : Silicium
SIMS : Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire
SiNWs : Nanofils de silicium
T : Température

t : Temps

ϵ_0 : Permittivité du vide = $8.854 \cdot 10^{-14}$ F/cm

λ : Longueur d'onde (Å)

μm : Micromètre

APPENDICE B
LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS
INTERNATIONALES ET NATIONALES

LISTE DES PUBLICATIONS

[1] **L. BabaAhmed, S.Naama, A.Keffous, A.Hassein-Bey, T. Hadjersi.**"H₂ sensing properties of modified silicon nanowires". Progress in Naturel Science: Material International 25(2015)101-110

[2]**M. Chohra, B. Beladel, L. Baba Ahmed, M. Mouzai, D. Akretche, A. Zeghdaoui, A. Mansouri, M.E.A. Benamar.**"Study of gunshot residue by NAA and ESEM/EDX using several kinds of weapon and ammunition ". Journal of Radiation Research and Applied Sciences8(2015) 404-410.

[3]**A. Abene, L. Rostane, Y. Derdour& T. Tolba .** "An Experimental Study of the Drying of Papayes by Solar Panels".Journal of Sustainable Development Studies ; ISSN 2201-4268. Volume 7, Number 1(2014) 84-108.

COMMUNICATIONS :

SECOND WORKSCHOP NASERA.Alger, 30 Septembre-01 Octobre2013 :
"Decoration of Silicon Nanowires by Ag and Pd metal nanoparticles".

INTERNATIONAL CONFERENCE NASEC 14. Alger, 17-19 March 2014.hiltonHôtel. Algeria :"H₂Sensingproperties of SiNW-based Schottky diode".

PHYSMED EURO INSTITUT 1er COLLOQUE Nanophysique& Nanomatériaux. Alger, 24-28 Mai 2014 :"Fabrication and characterization of gas sensor based on silicon nanowires".

5th INTERNATIONAL ADVANCES IN APPLIED PHYSICS AND MATERIALS SCIENCE CONGRESS & EXHIBITION APMAS 2015. MUGLA / TURKEY,16-19 April 2015 :"H₂ Sensing properties of modified silicon nanowires".

Annexe 1: Données de base relatives à l'hydrogène

Nom chimique du produit : HYDROGENE

Poids Moléculaire : 2.02 g/mol

AEGL-1(60mn): 65000 ppm

AEGL-2(60mn): 230000 ppm

AEGL-3(60mn): 400000 ppm

L.I.E : 40000 ppm

L.S.E : 750000 ppm

Point d'ébullition : -252.8°C

Pression de Vapeur à la Température Ambiante: > 1 atm



Database NOAA
National Oceanic and
Atmospheric Administration (US)

AEGL : Acute Exposure Guideline Levels

AEGL-1: La concentration dans l'air d'une substance au-dessus duquel il est prévu que la population en général, y compris les individus sensibles, pourrait éprouver un malaise notable, des irritations, ou certains effets non sensorielles asymptomatiques. Cependant, les effets sont transitoires et réversibles à l'arrêt de l'exposition.

AEGL-2: La concentration dans l'air d'une substance au-dessus duquel il est prévu que la population en général, y compris les individus sensibles, pourrait éprouver irréversibles ou d'autres graves et de longue durée des effets nocifs ou une altération de la capacité à échapper.

AEGL-3: La concentration dans l'air d'une substance au-dessus duquel il est prévu que la population en général, y compris les individus sensibles, pourrait éprouver des effets ou la mort santé mortelles.

Limite inférieure d'explosivité (LIE) : concentration minimale en volume au dessus de laquelle un gaz ou une vapeur inflammable en présence d'air peut être enflammé.

Limite supérieure d'explosivité (LSE) : concentration en volume au dessus de laquelle un gaz ou une vapeur inflammable en présence d'air ne peut pas être enflammé.

Partie par million (ppm) : un taux de 1 ppm de gaz signifie qu'un cm³ de gaz (ou de vapeur) est présent dans 1 million de cm³ de mélange de gaz. La relation entre pourcentage et ppm est la suivante : 1 % = 10000 ppm. Le ppm est utilisé pour caractériser des taux volumiques faibles.

Annexe 2 : Atmosphère explosive (ATEX)¹

Définition :

Une atmosphère explosive (ATEX) est un mélange avec l'air, dans les conditions atmosphériques, de substances inflammables sous forme de gaz, vapeurs ou poussières dans lequel, après inflammation, la combustion se propage à l'ensemble du mélange non brûlé.

Conditions de présence d'une ATEX :

Condition 1 : Le mélange ATEX est formé de l'oxygène de l'air (comburant) et les substances inflammables sous forme de gaz, des vapeurs ou de poussières (combustibles).

Condition 2 : Pour être dans un domaine d'explosivité, le mélange de l'air doit remplir la condition suivante :

$LIE < \text{concentration de la substance inflammable dans le mélange} < LSE$

Dans les cas des vapeurs, le mélange avec l'air doit remplir la condition suivante :

$T_{\text{liquide}} > \text{Point éclair}$

Conditions d'explosion d'une ATEX :

L'explosion d'une ATEX peut être entraînée par l'apport d'une source d'inflammation pouvant engendrer une explosion. Cette source d'inflammation peut être une source d'énergie suffisamment importante ou une température suffisamment élevée.

Les conditions que doit remplir cette source pour provoquer l'explosion sont les suivantes :

$\text{Energie fournie par la source} > EMI^*$ ou $T_{\text{mélange}} > T_{\text{auto inflammation}}$

Classements des substances inflammables :

1^{ère} classement : Groupes de gaz

Les groupes de gaz sont regroupés à partir de l'Interstice Expérimental Maximal de Sécurité (IEMS)^{**} et l'Energie Minimale d'Inflammation (EMI) propre à chaque substance.

Plus l'énergie suffisance (EMI) est faible, plus que la substance est dangereuse.

2^{ème} classement : Classe de température




Les substances sont classées selon la température d'inflammation propre à chaque substance. Plus la température d'inflammation est faible plus la substance est dangereuse.

¹ - INERIS


* EMI : Energie Minimale d'Inflammation : Energie Minimale qui doit être fournie au mélange, sous forme d'une flamme ou d'une étincelle, pour provoquer l'inflammation.

** IEMS : C'est l'épaisseur maximale de la couche d'air entre 2 parties d'une chambre interne d'un appareil d'essai qui, lorsque le mélange interne est enflammé empêche l'inflammation du même mélange gazeux externe à travers un épaulement de 25 mm de longueur.

Annexe 3 : Fiche de donnée de Sécurité de l'Hydrogène

  			
<p>H₂ Masse moléculaire: 2.0 (bonbonne)</p>			
N°	ICSC	:	0001
N°	CAS	:	1333-74-0
N°	RTECS	:	MW8900000
N°	ONU	:	1049
N° CE : 001-001-00-9			
TYPES DE RISQUES/ EXPOSITIONS	RISQUES/ SYMPTOMES AIGUS	PREVENTION	PREMIER SECOURS/ AGENTS D'EXTINCTION
INCENDIE	Extrêmement inflammable. De nombreuses réactions peuvent causer un incendie ou une explosion.	PAS de flammes nues, PAS d'étincelles et interdiction de fumer.	Couper l'alimentation; en cas d'empêchement et sans danger à proximité, laisser le feu s'éteindre; sinon, pour l'éteindre: eau pulvérisée, poudre, dioxyde de carbone.
EXPLOSION	Les mélanges air/gaz sont explosifs.	Système en vase clos, ventilation, équipement électrique et éclairage protégés contre les explosions. Employer des outils antidéflagrants. Ne pas manipuler les bonbonnes avec des mains huileuses.	En cas d'incendie: maintenir les bonbonnes à basse température en les arrosant d'eau. Combattre le feu depuis une position abritée.
CONTACT PHYSIQUE			
<input type="checkbox"/> INHALATION	Suffocation.	Système en vase clos et ventilation.	Air frais, repos. Respiration artificielle si nécessaire. Consulter un médecin.
<input type="checkbox"/> PEAU	Graves gelures.	Gants de protection contre le froid.	Consulter un médecin.
<input type="checkbox"/> YEUX		Lunettes de protection.	
<input type="checkbox"/> INGESTION			

FDS : Hydrogène (suite et fin)

DEVERSEMENTS & FUITES	STOCKAGE	CONDITIONNEMENT & ETIQUETAGE
<p>Ecarter toute source d'ignition. Evacuer la zone dangereuse! Consulter un expert! Ventilation. Rabattre la vapeur avec de l'eau pulvérisée.</p>	<p>A l'épreuve du feu. Conserver au froid.</p>	<p>Symbole F+ R: 12 S: 2-9-16-33 Classe de danger ONU: 2.1</p> 
<p>D O N N E E S I M P O R T A N T E S</p>	<p>ASPECT PHYSIQUE; APPARENCE: VOIES D'EXPOSITION: SANS ODEUR , INCOLORE , GAZ La substance peut être absorbée par COMPRIME l'organisme par inhalation.</p> <p>DANGERS PHYSIQUES: RISQUE D'INHALATION: Le gaz se mélange bien à l'air et des mélanges explosifs se forment facilement. Une concentration dangereuse de ce gaz Le gaz est plus léger que l'air. dans l'air est très vite atteinte s'il s'échappe de son contenant.</p> <p>DANGERS CHIMIQUES: EFFETS DES EXPOSITIONS DE COURTE DUREE: La chaleur peut provoquer une violente combustion ou explosion. Réagit violemment avec l'air, l'oxygène , les halogènes et les oxydants forts en provoquant des risques d'incendie et d'explosion. Les catalyseurs métalliques, tels que le platine et le nickel, amplifient fortement ces réactions.</p> <p>EFFETS DES EXPOSITIONS PROLONGEES OU REPETEEES:</p> <p>LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE (LEP): TLV : Asphyxiant simple (ACGIH 2002).</p>	