

## ABSTRACT

A homogenous array of flexible gold coated silicon nanowires was fabricated by the combination of nano spheres lithography and metal assisted chemical etching to obtain highly effective surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) substrates. 3D nanostructures with different aspect ratios and well-defined geometries were produced by adjusting the fabrication parameters in order to select the best configuration for SERS analysis. Such an approach represents a low-cost alternative to the traditional nanofabrication processes to obtain well-ordered silicon nanostructures, offering multiple degrees of freedom in the design of different geometries such as inter-wire distance, density of the wires on the surface as well as their length, thus showing a great potential for the fabrication of SERS substrates.

**Keywords:** silicon, silicon nanowires, chemical etching, SERS.

## RESUMER

Un réseau homogène de nano fils de Silicium enrobés d'Or a été fabriqué par la combinaison de la lithographie à nano sphères et de la gravure chimique assistée par un métal pour obtenir des substrats de spectroscopie Raman exaltée par effet de surface (SERS) hautement efficaces. Des nanostructures 3D avec différents rapports d'aspect et des géométries bien définies ont été produites en ajustant les paramètres de fabrication afin de sélectionner la meilleure configuration pour l'analyse SERS. Une telle approche représente une alternative peu coûteuse aux procédés de nano fabrication traditionnels pour obtenir des nanostructures de silicium bien ordonnées offrant de multiples degrés de liberté dans la conception de différentes géométries telles que la distance entre fils, la densité des fils sur la surface ainsi que leur Longueur, montrant ainsi un grand potentiel pour la fabrication de substrats SERS.

**Mots-clés** : silicium, nanofils de silicium, gravure chimique, SERS.

### ملخص

تم صناعة شبكة متجانسة من أسلاك السليكون المطلي بالذهب عن طريق الجمع بين الطباعة والخرط الكيميائي بمساعدة معدنية للحصول على رامن طيفي عالي من قبل تأثير السطح SERS بفعالية عالية. تم إنتاج بنى النانوية ذات ثلاثة أبعاد مع نسب مختلفة وهندسة واضحة صنعت عن طريق ضبط المعايير العملية من أجل اختيار أفضل تكوين لتحليل SERS. ويتمثل هذا النهج البديل رخيص الثمن لعمليات التصنيع التقليدية لتحقيق البنى النانوية السيليكونية منظمة بدرجات متعددة من الحرية في تصميم مختلف وهندستها مثل المسافة ، وكثافة على السطح أيضا طولها، والتي تبين إمكانية كبيرة لإنتاج السطوح SERS.

**كلمات مفتاحية:** السليكون, أسلاك السليكون, الخرط الكيميائي, SERS

## REMERCIEMENT

*Je tiens tout d'abord à remercier le directeur de cette thèse, Mr KEFFOUS AISSA pour m'avoir fait confiance, guidé et encouragé afin de pouvoir achever mon travail de recherche.*

*J'adresse mes remerciements à Mr GABOUZE NOUREDDINE codirecteur qui m'a énormément aidé à effectuer ce travail grâce à son soutien, sa disponibilité et ses conseils exceptionnels.*

*Je remercie Mr SOUKANE SOUFIANE également codirecteur pour les conseils stimulants que j'ai eu l'honneur de recevoir de sa part ainsi que les notions de bases sur le Silicium et ses applications.*

*Je remercie vivement Mr BOARINO LUCA pour l'hospitalité dont il a fait preuve envers moi lors de mon séjour que j'ai effectué dans son groupe de recherche à L'institut National de Recherche en Métrologie (INRIM) à Turin (Italie). Grâce à son aide, sa sympathie, sa disponibilité et sa collaboration nous avons développé ensemble la dernière partie de ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent aussi aux membres de Jury qui ont accepté d'évaluer ce travail de recherche de doctorat.*

*Leurs encouragements et leur assistance aussi bien matérielle que morale m'ont permis de réaliser ce travail dans de bonnes conditions, je remercie chaudement MES PARENTS.*

*Au terme de ce parcours, je remercie MON EPOUSE pour son attention et son encouragement avec lesquelles j'ai pu surmonter tous les moments difficiles.*

*Mes remerciements s'adressent également à tous ceux et celles qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.*

*Merci à tous, très sincèrement Seifeddine*

## TABLE DES MATIERES

RESUMER	1
REMERCIEMENTS	4
TABLE DES MATIERS	5
LISTE DES FIGURES	7
LISTE DES TABLEAUX	12
LISTE DES ABBREVIATIONS	13
INTRODUCTION GENERALE	14
1. LA GRAVURE CHIMIQUE ASSISTEE PAR UN METAL	17
1.1.Introduction	17
1.2.Méthodes et mécanismes	19
1.3.Influence des métaux nobles sur la gravure	26
1.4.Influence de l'agent oxydant sur la gravure	32
1.5.Influence de la température et de l'éclairage sur la gravure	34
1.6.Influence des propriétés intrinsèques du substrat en Si sur la gravure	35
1.7.Gravure chimique assistée par un métal	38
1.8.Application des structures de la gravure assistée par un métal	43
2. DIFFUSION RAMAN EXALTEE PAR EFFET DE SURFACE : NOTIONS DE BASE DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN (RS)	44
2.1.Historique de l'effet Raman	44
2.2.Théorie de base de Raman	45
2.3.Vibrations moléculaires et leur Raman activité	49
2.4.Expérience Raman	52
3. BASES DE LA DIFFUSION DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN EXALTEE PAR EFFET DE SURFACE (SERS)	55
3.1.Introduction	55
3.2.Le mécanisme de SERS	55
3.3.Facteur d'exaltation (EF) du SERS	60
3.4.SERS d'une Une seule molécule (SM)	62
4. ELABORATION ET CARACTERISATION DE NANO FILS DE SILICIUM	66
4.1.Introduction	66
4.2.Fabrication de nano fils de silicium par MACE	66
4.3.Synthèse de nano-sphères de polystyrène (PS)	68
4.4.Propriétés morphologiques des nano fils de silicium	69

4.5. Formation de silicium poreux (Si-p)- la théorie	74
5. APLICATIONS DE NANO FILS DE SILICIUM EN DIFFUSION RAMAN EXALTEE PAR EFFET DE SURFACE (SERS)	76
5.1. Introduction	76
5.2. Préparation des nano-fils de silicium	77
5.3. La caractérisation des nano-fils de silicium	77
5.4. Mesure Raman	80
5.5. Uniformité du Raman	83
5.6. Limite de sensibilité	85
5.7. Le facteur d'exaltation	90
CONCLUSION GENERALE	93
REFERENCES	96
ANNEXE	103

## LISTE DES FIGURES

- Figure 1.1.** a) Schéma de la relation potentielle entre les bandes dans un substrat de Si et les potentiels standard de divers oxydants. b) Comparaison des énergies de bord de la bande de Si et du potentiel d'oxydoréduction de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  sur l'échelle d'énergie électrochimique, indiquant que des trous sont injectés profondément dans la bande de valence. c) Diagramme qualitatif de la comparaison entre les niveaux d'énergie électrochimique des électrons des bords de bande de Si ( $E_c$  et  $E_v$  sont respectivement les bandes de conduction et de valence) et cinq systèmes redox,  $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$ ,  $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}$ ,  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , en solution HF .....23
- Figure 1.2.** Schéma de deux modèles de diffusion possibles lors de la gravure chimique assistée par des métaux. Modèle I: le réactif et le sous-produit diffusent le long de l'interface entre le métal noble et la paroi de la structure gravée. Modèle II: un atome de Si est dissous dans du métal noble et diffusé à travers un métal noble et ensuite oxydé sur la surface de métal noble .....25
- Figure 1.3.** Schéma des processus impliqués dans la gravure chimique assistée par des métaux .....26
- Figure 1.4.** Des images de microscopie électronique à balayage (SEM) de substrats de Si (111) de type p gravées avec HF /  $\text{AgNO}_3$  pour a) 5 min et b, c) 30 min .....28
- Figure 1.5.** Morphologies typiques des structures gravées avec: a) particule Ag. b) Particule Au. c, d) Particule Pt .....29
- Figure 1.6.** Schéma des morphologies typiques des structures gravées (colonne de droite) induites par des catalyseurs métalliques avec des métaux nobles de forme différente (colonne de gauche) .....30
- Figure 1.7.** Images de SEM de a1) de 5 nm d'épaisseur, b1) de 20 nm d'épaisseur, et c1) d'un film d'Ag de 50 nm d'épaisseur sur un substrat de Si. Des images de SEM de structures gravées à partir d'un substrat chargé de a2) Ag, b2) de 20 nm d'épaisseur Ag, et c2) de 50 nm d'épaisseur Ag. Des images SEM en coupe transversale de structures gravées à partir d'un substrat chargé de a3) Ag de 5 nm d'épaisseur, b3) Ag de 20 nm d'épaisseur, et c3) Ag de 50 nm d'épaisseur.....31

- Figure 1.8.** Des images SEM de substrats p-Si (100) gravés dans des solutions de différentes valeurs de  $\rho$  .....33
- Figure 1.9.** Le rapport entre la longueur des nanofils de Si et le temps de gravure à différentes températures .....35
- Figure 1.10.** Caractérisation structurale de nano-fils de silicium poreux fabriqués par gravure chimique d'un substrat Si de type p fortement dopé. a) image SEM de section transversale d'un réseau de nano-fils poreux .....37
- Figure 1.11.** a) Schéma montrant les procédés dans une méthode combinant la lithographie par nanosphère et la gravure chimique assistée par un métal.  
b) Une image SEM d'un réseau de nanofils de Si fabriqués par le procédé combinant la lithographie par nanosphère et la gravure chimique assistée par des métaux.....39
- Figure 1.12.** A) Schéma montrant le procédé de fabrication combinant un masque AAO et une attaque chimique assistée par un métal. b) vue d'ensemble et c) images SEM d'un réseau de nano-fils verticaux sur un substrat Si (110). L'insertion dans (c) montre la distribution du diamètre des nano-fils Si (100) .....40
- Figure 1.13.** Schéma illustrant les procédés combinant la lithographie par interférence et la gravure chimique assistée par un métal. L'image SEM montre la structure de nano-fils de Si résultante .....41
- Figure 1.14.** a-f) Schéma montrant les procédés combinant un masque copolymère séquencé et une attaque chimique assistée par un métal. g) Image SEM d'un réseau de nano-fils de Si fabriqué par un procédé combinant un masque copolymère séquencé et une attaque chimique assistée par un métal .....42
- Figure 2.1.** Diagramme de Jablonski simplifié illustrant les processus de Rayleigh et le spectre Raman correspondant de  $\text{CCl}_4$ ,  $\nu$  - les nombres quantiques vibrationnels .....46
- Figure 2.2.** Types de base des modes vibrationnels normaux. Les flèches montrent les directions des déflexions des atomes, les signes plus et moins indiquent les déflexions des atomes au-dessus et en dessous du plan .....50

**Figure 2.3.** Schéma des configurations de base d'une expérience Raman classique : une géométrie de diffusion à 90 ° pour des échantillons macroscopiques, b une géométrie de diffusion à 180 ° pour des échantillons microscopiques à l'aide d'un microscope optique. Filtres gris GF, filtre interférence IF, filtre NF .....53

**Figure 3.1.** Amélioration de EM dans la SERS. a) nanoparticule de Au agit comme une nano-antenne par excitation d'une résonance de plasmon de surface dipolaire localisée (LSPR). b) Le champ "entrant" ( $\omega_{inc}$ ) et le champ "sortant" ( $\omega_{inc} - \omega_{vib}$ ) sont renforcés par la diffusion élastique de la lumière sur la nanostructure métallique supportée par le LSPR .....57

**Figure 3.2.** Le facteur d'exaltation pour des nanoparticules (NP) métallique / air. La partie ombragée est la zone de EF qui vaut jusqu'à  $10^5$  .....59

**Figure 3.3.** Mécanisme de transfert de charge de SERS. LUMO le plus bas orbitale moléculaire inoccupée, HOMO le plus haut orbital moléculaire occupé .....60

**Figure 3.4.** EF de SERS. a) EF calculé pour le dimère de deux sphères et pour un seul Ag NP isolé (90 nm de diamètre). La longueur d'onde du champ incident était de 514,5 nm avec polarisation verticale. L'échelle de couleurs est logarithmique et les EFs en dehors de l'intervalle  $10$ - $10^8$  sont affichés en bleu foncé et rouge foncé, respectivement. b) Distribution de probabilité des EF dans SERS .....62

**Figure 3.5.** BiASERS sur l'agrégat Ag NP. Rhodamine 6G - RH6G, teintures bleues du Nil du NB, facteur d'exaltation d'une seule molécule (SMEF) .....64

**Figure 4.1.** Schéma de différentes étapes employées pour la fabrication des nano-fils de Silicium .....68

**Figure 4.2.** Nano sphère de PS .....69

**Figure 4.3.** Images SEM des nano fils gravés d'un substrat Si fortement dopé. Dans le cas des nano fils fortement dopés, une structure poreuse se forme sous le fil, alors que le Si légèrement dopé semble être monocristallin .....71

**Figure 4.4.** (a) image TEM d'un nano fil de Si gravé avec des couches de silicium dopées dans la gamme de  $6 \times 10^{17}$  -  $6 \times 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ . Il a été observé que la transition d'une morphologie cristalline à une morphologie poreuse se trouve dans la plage de  $1 \times 10^{18}$ - $3 \times 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$  .....73

**Figure 5.1.** Images SEM rapportant des étapes consécutives de fabrication. a) monocouche de nano sphères PS auto-ordonnées en configuration hcp. b) nano sphères PS réduites. c) film mince d'Or à motifs de vides circulaires résultant de la réduction des nano sphères de PS et de leur élimination. d) Matrice résultante de nanofils de silicium SiNWs. e) nanofils de Silicium couverts de 80 nm en Or .....77

**Figure 5.2.** a) des nanofils de Silicium penchés (rapport d'aspect > 1:10) obtenus avec un temps de gravure de 130 s. b) nanofils de Silicium (rapport d'aspect 1: 5) revêtu de 80 nm d'or. Ces nano fils de Si courts ont été utilisés pour démontrer l'effet non incliné se produit au cours de l'évaporation de l'eau .....78

**Figure 5.3.** a) Illustration du mécanisme d'inclinaison des nanofils de Silicium pendant l'évaporation de l'eau. b) des images SEM des nanofils de Silicium après l'évaporation de l'eau dans (la zone verte) et à l'extérieur la région des gouttelettes (zone rouge) .....79

**Figure 5.4.** Références de spectre Raman de la poudre de mélamine avec assignations principales dans la région spectrale  $300-1100\text{ cm}^{-1}$  (ligne noire). Les spectres Raman enregistrés à partir des nano fils postérieurs (ligne bleue), des nano fils pré-inclinés (ligne violette) et des nano fils non inclinés (ligne verte) après dépôt d'une gouttelette de 1 ml d'une solution de mélamine de  $100\text{ }\mu\text{l/l}$  sur chaque substrat. Les mesures Raman ont été effectuées dans l'air après évaporation du solvant .....80

**Figure 5.5.** Comparaison d'intensité Raman à différente épaisseur d'Or .....83

**Figure 5.6.** a) Image optique du substrat de nanofils de Silicium après dépôt d'une gouttelette de  $1\text{ }\mu\text{L}$  d'une solution Mel à  $100\text{ mg/l}$ . La zone la plus foncée sur l'image montre clairement la surface des nano fils post inclinés obtenue après l'évaporation de la solution. b) Carte Raman de l'image optique représentée en (a) qui a été obtenue en traçant la surface du pic de Mel spécifique dans la gamme spectrale  $750-650\text{ cm}^{-1}$  à travers la surface analysée du substrat de nanofils de Silicium. Une barre d'échelle de couleur allant du bleu au rouge fournit une analyse semi-quantitative. c) Représentation 3D de la carte de Raman dans (b). Une surface d'environ  $4\text{ x }4\text{ mm}$  a été cartographiée avec un micro système Raman en utilisant

une taille de spot laser de 3,1  $\mu\text{m}$  de diamètre et un pas de 150  $\mu\text{m}$  obtenant 756 spectres au total (figure 6a) .....84

**Figure 5.7.** a) Spectres Raman enregistrés à partir de nano fils post inclinés après le dépôt d'une goutte de 1  $\mu\text{L}$  de solutions de Mel à 100 mg / l, 10 mg/l, 1 mg/l, 0,1 mg/l, 0,001 mg/l et 0,00001 mg/l. Les mesures de Raman ont été effectuées dans l'air après l'évaporation du solvant, b) la normalisation des spectres Raman de l'intensité du pic à 712  $\text{cm}^{-1}$ . Le rapport d'intensité à 680  $\text{cm}^{-1}$  tend à augmenter proportionnellement à la concentration en Mélatamine .....86

**Figure 5.8.** Spectre de Raman enregistré. Les substrats de nano fils enrobés après leur immersion pendant 20 minutes dans des solutions de Mel à 100 mg / l, 10 mg / l et 1 mg / l. Les substrats ont été intensément lavés à l'eau pour éliminer les molécules non adsorbées et les laisser sécher dans l'air pour induire l'évaporation de l'eau ainsi qu'inclinés les nano fils avant d'effectuer des mesures Raman .....88

**Figure 5.9.** Courbe d'étalonnage obtenue en traçant le logarithme du rapport d'intensité relatif à 680  $\text{cm}^{-1}$ /712  $\text{cm}^{-1}$  avec le logarithme de la concentration de Mel dans la gamme 10<sup>-8</sup> mg/l à 10 mg/l .....89

**Figure 5.10.** Raman enregistrés à partir de nano fils de Silicium revêtus en Au et de SiNWs sans Au après le dépôt d'une gouttelette de 1  $\mu\text{l}$  d'une solution de Mel à 1 mg / l. Les mesures Raman ont été effectuées dans l'air après évaporation du solvant .....91

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1.1.</b> Profondeur de gravure et direction de gravure des substrats de Si de type p et n avec différents types de dopage et résistivité avec différents agents de gravure. L'oxydant I est composé de 4,8 M HF et 0,4 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; oxydant II est composé de HF 4,8 M et H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,15 M .....	36
<b>Tableau 5.1.</b> Caractéristiques des plaquettes de Silicium utilisées pour l'étude de l'influence de dopage sur la morphologie des nano fils de Silicium .....	70

## LISTE DES ABBREVIATIONS

- MACE: Gravure chimique assistée par un metal (metal assisted chemical etching)
- SERS: La diffusion de la spectroscopie Raman exaltée par effet de surface (surface-enhanced raman spectroscopy)
- SEM : La microscopie électronique à balayage
- TEM : Microscopie Electronique en Transmission
- ESR : Résonance électronique de spin
- VLS : Vapeur-liquide-solide
- RIE : La gravure ionique réactive
- FIB : La sonde ionique focalisée
- PS : nano sphère de polystyrène
- NP : Nanoparticules
- LSRP : Résonance plasmonique dipolaire localisée de surface (LSPR)
- SPE : Plasmon de surface d'extinction
- EM : Mécanisme électromagnétique
- EF : Facteur d'exaltation
- SiNWs : Nanofils de silicium

## INTRODUCTION GENERALE

Les nanosciences et les nanotechnologies sont actuellement en plein développement et constituent un domaine transversal entre la physique, la chimie et bien d'autres domaines.

La miniaturisation des matériaux permet l'obtention des tailles très petite (nanométrique) avec de nouvelles propriétés (physiques, électroniques, magnétiques, optiques...) par comparaison à celles du matériau du départ.

Parmi les nombreux nanomatériaux existants, les nanofils attire aujourd'hui une grande attention pour leurs propriétés induites par leur structure unidimensionnelle et leur rapport surface/volume élevé.

La fabrication des nanofils (notamment les nanofils de silicium) est actuellement très exploitée, grâce au développement de nombreux outils de manipulation (différentes méthodes de synthèse et élaboration) et ainsi de nombreux outils d'observation (microscope à balayage électronique, microscope à force atomique, etc...).

La nano structuration des semi-conducteur (silicium) a permis d'envisager leur utilisation dans de nombreux domaines : exaltation de la spectroscopie Raman par effet de surface... etc

Dans le cas des nanofils de silicium obtenus par différentes voies de synthèse ne possédant pas les mêmes propriétés et ne sont pas viable pour les mêmes types d'application. Au départ, la découverte des nanofils de silicium s'est faite de façon intentionnel en croissance par dépôt chimique en phase vapeur. Il existe par ailleurs d'autres méthodes chimiques qui permettent également l'élaboration de nanofils de silicium.

Le but de cette thèse est d'utiliser la gravure chimique assistée par un métal (Metal-AssistedChemical-Etching) pour l'élaboration des nanofils de silicium, la gravure chimique assistée par un métal c'est une méthode simple, peu couteuse et presque tous les procédés de fabrication peuvent être accompli dans un laboratoire chimique classique.

Une partie de ce travail a été réalisé au niveau du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique-CRTSE-(ex-UDTS), et la seconde partie a été au sein de l'Institut National de Recherche en Métrologie en Italie.

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à un rappel concernant les différentes méthodes physiques et chimiques d'élaboration de nano fils de Silicium. Le deuxième chapitre ainsi consacré à un rappel concernant les différentes méthodes physiques et chimiques d'élaboration de nano fils de Silicium.

Nous présenterons, ensuite les notions de base de la spectroscopie Raman, et Nous mettons l'accent, également sur le principe de la diffusion Raman exaltée par effet de surface (SERS) ainsi que les différents mécanismes de la diffusion Raman. Nous donnerons aussi des exemples sur les différents substrats employés dans le SERS.

Enfin, dans le dernier chapitre il s'agit essentiellement de l'étude expérimentale concernant l'élaboration, la caractérisation et l'application des nano fils de Silicium. Ces derniers ont été fabriqués par gravure chimique assistée par un métal (MACE), plusieurs paramètres ont été étudiés tel que ; l'influence de la résistivité et le temps de gravure...etc. Nous avons également étudié la morphologie des nano fils de Silicium obtenus. Nous avons utilisé ces nano fils de Silicium décorés par une couche en Or (Au) déposés par évaporateur par faisceau d'électron. Les différents résultats obtenus ainsi que les différents mécanismes de la diffusion Raman exaltée en surface seront discutés et rappelés dans la conclusion générale.

## **PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**

# 1. LA GRAVURE CHIMIQUE ASSISTEE PAR UN METAL

## 1. Introduction

Le Silicium (Si), reste le plus important matériaux pour l'industrie des semi-conducteurs, il est bien documenté comme un bloc de construction prometteur pour les appareils dans le domaine de la nanoélectronique [1], l'optoélectronique [2], la conversion d'énergie [3], et le stockage de l'énergie [4], ainsi que les capteurs [5]. Ses paramètres caractéristiques, telles que l'orientation cristalline [6], la qualité cristalline [7], la souche [8] d'orientation relative au substrat [9] et la taille qui affecte les propriétés des nanostructures de Si [10], sont donc importants pour son application.

Le contrôle de fabrication de nanostructures de Si est une condition préalable pour leurs applications. De nombreuses méthodes ont été mis au point pour fabriquer des nanostructures de Si, comme la croissance par vapeur-liquide-solide (VLS), la gravure ionique réactive (RIE), la gravure électrochimique, ou gravure chimique assistée par un métal, qui visent à contrôler divers paramètres des structures de cet élément.

Parmi ces procédés, la gravure chimique assistée par un métal, a attiré une attention croissante au cours des dernières années pour diverses raisons. Tout d'abord, la gravure chimique assistée par un métal est une méthode peu coûteuse simple pour la fabrication de diverses nanostructures de Si avec la capacité de contrôler divers paramètres (la forme, le diamètre, la longueur, l'orientation, le type de dopage, et le niveau de dopage en coupe). Presque toutes les procédures peuvent être accomplies dans un laboratoire chimique sans équipement coûteux.

En second lieu, la gravure chimique assistée par un métal permet de contrôler l'orientation des nanostructures de Si comme les nanofils, ou encore les pores par

rapport au substrat. En revanche dans la croissance de nanofils de Silicium basés sur la méthode VLS, l'orientation cristallographique dépend du diamètre du nanofils [11].

D'autre part, la gravure électrochimique est bien connue pour se produire anisotrope le long  $\langle 100 \rangle$ . En revanche, bien que la gravure chimique assistée par un métal est intrinsèquement anisotrope, des procédés ont été développés afin de contrôler la direction de gravure, ce qui permet la fabrication des nanofils de Si alignés verticalement sur des substrats (100) et non (100), ou dans certaines directions inclinées sur des substrats non (100) [12]. Troisièmement, les méthodes basées sur VLS ne peuvent être utilisées pour cultiver des nanofils avec des sections transversales circulaires, tandis que la gravure chimique assistée par un métal est beaucoup plus souple et peut être utilisée pour faire face à des structures plus élevées par rapport au volume [13].

En quatrième lieu, la qualité cristalline des nanofils de Si fabriqués par gravure assistée par un métal à partir de substrats monocristallins est généralement élevée. Bien que leurs surfaces soient généralement plus rugueuses que ceux des nanofils obtenus par croissance VLS, les nanofils ne contiennent pas les défauts cristallographiques induits par attaque chimique à base de solution, tandis que la gravure sèche (par exemple RIE) a tendance à introduire des défauts dans une région proche de la gravure de surfaces de Si [7].

En cinquième lieu, il n'y a pas de limitation évidente de la taille des éléments fabriqués par gravure chimique assistée par un métal. La méthode peut être utilisée pour fabriquer des pores bien définis droits et/ou des nanofils avec des diamètres aussi petits que 5 nm ou aussi grands que 1  $\mu\text{m}$ .

Par conséquent, la gravure chimique assistée par un métal est devenue de plus en plus importante dans la dernière décennie. La méthode a été utilisée pour fabriquer diverses nanostructures Si ou Si/Ge. Les structures fabriquées par gravure chimique assistée par un métal ont démontré leur potentiel d'application dans plusieurs domaines allant de la conversion de l'énergie solaire [3], la conversion de puissance thermique [14], le stockage de l'énergie [4], ainsi que la détection chimique et biologique [15].

Dans ce chapitre, une vue d'ensemble sur la fabrication de nanostructures à base de gravure chimique assistée par un métal est présentée, y compris le processus de gravure et le mécanisme et la dépendance de la morphologie des structures gravées sur le métal utilisé, l'agent de gravure, la température et l'éclairage, le type de substrat de Si utilisé. Les résultats de la littérature sont résumés pour donner une image complète de la gravure chimique assistée par un métal, autant que possible. Néanmoins, il faut souligner que l'étude du mécanisme pour la gravure chimique assistée par un métal n'a pas encore atteint une réelle maturité. Il y a encore plusieurs phénomènes qui ne sont actuellement pas bien compris.

## 2. Méthodes et mécanismes

### 2.1. Histoire et Phénomène de base

La première démonstration de gravure chimique assistée par métal de Silicium a été rapportée en 1997. Le Silicium poreux a été fabriqué par gravure d'Aluminium (Al) recouvert d'un substrat en Si dans une solution composée d'acide fluorhydrique (HF), acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) et  $\text{H}_2\text{O}$ . Le temps d'incubation nécessaire pour la formation de Si poreux a été considérablement diminué en raison de la présence d'un film d'Al sur la surface du substrat en Si [16]. Le procédé de gravure chimique assistée par métal est largement utilisé, il a été d'abord étudiée en détail par Li et Bohn, qui ont constatés que une mince couche de métal noble (par exemple, Au, Pt, ou Au / Pd alliage) pulvérisée sur la surface d'un substrat en Si, catalyse la gravure de Si dans une solution contenant du HF, (Peroxyde d'hydrogène)  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ce qui entraîne la formation des pores droits ou des structures colonnaires [17]. Le procédé de gravure décrit par Li et Bohn, a gagné une attention croissante pour la fabrication de nanostructures à base de Si.

Dans un mode opératoire typique la gravure chimique assistée par métal, le substrat en Si est partiellement couvert par un métal noble est soumis à une attaque chimique composée d'HF et d'un agent oxydant. En règle générale, le Si sous le métal noble est gravé plus rapidement que le Si sans couverture d'un métal noble. En conséquence, le métal noble enfonce dans le substrat en Si, en générant des pores dans le substrat en Si et/ou des nano fils de Silicium. Les géométries des structures Si résultantes dépend essentiellement de la morphologie initiale de la couverture de métal noble. Sous certaines conditions, des structures microporeuses

se forme dans des régions sans couverture de métal noble [17]. En outre, un pore induit directement par l'enfoncement d'une particule à base de métal noble est parfois entourée par une structure microporeuse [18].

## 2.2. Réactions

Pour simplifier, la discussion dans cette section est centrée sur le cas représentatif suivant : un substrat Si en contact avec une particule métallique noble isolé est gravé dans un décapant constitué d'HF et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Il est bien admis que les réactions chimiques ou électrochimiques se produisent de préférence à proximité du métal noble. Diverses réactions possibles [19] ont été proposés pour décrire la gravure chimique assistée par un métal, analogue à la gravure anodique de Si en HF [20,57] ou de la teinture de gravure de Si dans HF/HNO<sub>3</sub> [21].

Il est bien admis que le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est réduit au niveau du métal (réaction cathodique):



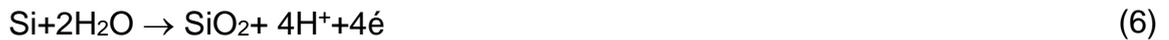
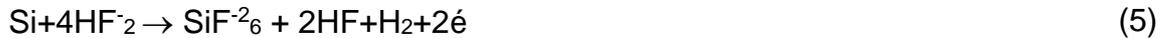
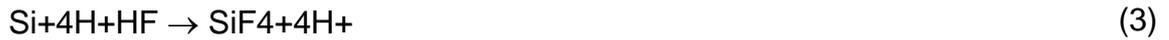
Pendant ce temps, Li et Bohn [17,54] et Harada [22] ont proposés que la réduction des protons en hydrogène est une réaction de cathode en plus de la réaction (1):



En revanche, Chartier et al. [23] a attribué le dégagement gazeux lors de la gravure à une réaction d'anode. La conclusion de Chartier et al. est venu de l'arrêt que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> au lieu de H<sup>+</sup> été l'agent de réaction principale sur les sites cathodiques, parce que dans une pure solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> et HF, aucune attaque a eu lieu dans un substrat Si chargé par des particules de Platine (Pt) [24]. Par ailleurs, la possibilité que le gaz a été généré à partir d'une décroissance de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été exclue car le dégagement de gaz ne se produit sur un substrat Si chargé par des particules d'Argent (Ag) en solution avec une concentration élevée en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en l'absence de HF [23].

A l'anode, le substrat en Si est oxydé et dissous, Il existe de nombreux modèles proposés pour le procédé de dissolution de Silicium (réaction anodique), qui peut être cataloguée en trois groupes :

(RI) dissolution directe de Si dans l'état tétravalent



R 2 et R 3 présentent deux modèles différents, si l'oxyde de Silicium est formé à la surface du substrat en Si avant la dissolution du Si et si le H<sub>2</sub> est produit accompagnant la dissolution du Silicium. Il semble que le H<sub>2</sub> est généré dans une gravure classique dans le modèle de la R 2.

Cependant, le modèle de la R 3 reste une question ouverte en raison de la difficulté dans l'exploration in situ de l'état de surface et de l'incertitude dans l'étude ex situ de l'état de surface de Si (par exemple, l'oxyde peut se former pendant la manipulation de la structure gravée pour la microscopie électronique à transmission (TEM)).

Chartier et al. a proposé une réaction mixte composée de bivalent et tétravalent pour la dissolution de Si dans une gravure chimique assistée par un métal [23].

Ils ont constaté que le taux de gravure atteint un maximum a  $\rho = 80\%$ , ou  $\rho$  est défini comme :

$$\rho = [\text{HF}] / ([\text{HF}] + [\text{H}_2\text{O}_2])$$

## 2.2. Injection de trou et rôle de métal

Le transfert de charge est nécessaire pour l'oxydation et la dissolution du Silicium. L'injection de trou est bien documenté comme un processus de transfert de charge pour la gravure chimique du Si dans une solution HF/HNO<sub>3</sub> [21, 25]. Dans ce cas,

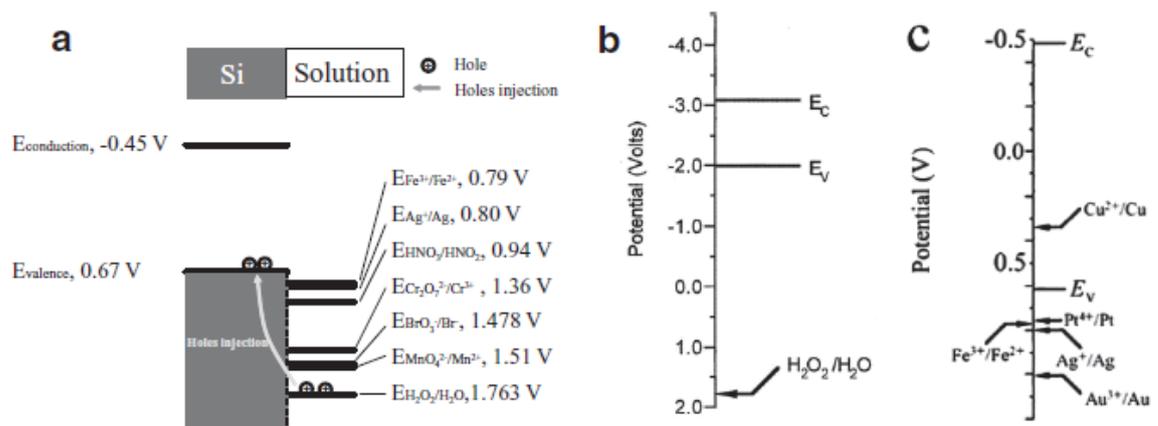
le métal noble agit comme une cathode microscopique où la réduction de l'oxydant se produit (réaction cathodique 1). Les trous générés sont ensuite injectés dans le substrat en Si en contact avec le métal noble. Par conséquent, les atomes de Si dans la présence d'un métal noble (Pt, Ag, Au ...) sont oxydés en raison de l'injection des trous et dissous par HF (réaction d'anode 2). De nombreux phénomènes en gravure chimique assisté par un métal peuvent être expliqués qualitativement par l'injection des trous d'un métal noble dans le substrat en Si et la diffusion des trous dans le substrat en Si.

Le potentiel électrochimique de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est beaucoup plus positive que la bande de valence de Si et plus positif que les oxydants utilisés habituellement en teinture de gravure de Si ( $\text{HNO}_3$  [21,25]). Du point de vue énergétique,  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut injecter des trous dans la bande de valence de Si (Figure 1a), indépendamment du type de dopage et du niveau de dopage. Ainsi, un substrat en Si soumis à une solution de HF /  $\text{H}_2\text{O}_2$  doit être gravée. La gravure du Si par HF /  $\text{H}_2\text{O}_2$  se produit, mais la vitesse de gravure est inférieure à 10 nm/h dans une attaque chimique avec une concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  beaucoup plus élevée que celle utilisée pour la gravure chimique assistée par un métal [26]. En pratique, la présence d'un métal noble est nécessaire pour la gravure rapide du substrat en Si en solution avec certains oxydants ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$  bulle, ou  $\text{O}_2$  dissout dans  $\text{H}_2\text{O}$ ). La réaction de la cathode (1) se produit plus rapidement à la surface des métaux nobles que sur une surface de Si. Cela pourrait aider à expliquer pourquoi un substrat Si nu est gravé très lentement dans HF/ $\text{H}_2\text{O}_2$  [17], mais très rapide dans une solution de HF contenant  $\text{HNO}_3$ , dans lequel la réduction de  $\text{HNO}_3$  est un processus auto-catalytique en raison de la présence d'un intermédiaire important,  $\text{HNO}_2$  [25].

Une fois que l'oxydant est réduit à la surface du métal noble, des trous sont injectés dans le substrat de Si. Chattopadhyay et al. ont ébauché les niveaux de substrat en Si, et le potentiel électrochimique de l'énergie de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ , ils ont suggéré que les trous ont été injectés profondément dans la bande de valence par des particules de Pt dans le cas de la gravure d'un substrat en Si chargé Pt dans une solution HF/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (Figure 1b) [27].

De même, pour expliquer la gravure de Si dans une solution Ag/HF, Peng et al. qualitativement comparé les niveaux d'énergie des électrons électrochimiques des

bords de la bande de Si et le potentiel électrochimique de cinq systèmes redox (Figure 1c) et a suggéré que la réduction de Ag a eu lieu autour de noyaux Ag existants et/ou Si est oxydé et dissous [28]. Le transfert de charge entre Si et le métal noble serait fortement affecté par la flexion de la bande de surface de Si, qui n'a pas, cependant, été inclus dans les modèles proposés par Chattopadhyay et al. et Peng et al. Cependant, la charge d'un substrat en Si, est déterminé par le type et le niveau de dopage, l'état de surface de Si, le niveau de Fermi, ainsi que la taille du métal noble et le composant de l'agent de gravure. Ces facteurs ne sont pas discutés dans le mécanisme de gravure de Si dans la littérature. En outre, étant donné que le trou et le transfert d'électrons pour l'oxydation ultérieure de Si se produit à la surface du Si, l'état de surface du Si est important pour explorer le mécanisme de gravure. Jusqu'à présent, l'état de surface de Si dans la gravure chimique assistée par un métal n'a pas été expérimentalement révélé ou systématiquement discutée à l'échelle atomique dans la littérature.

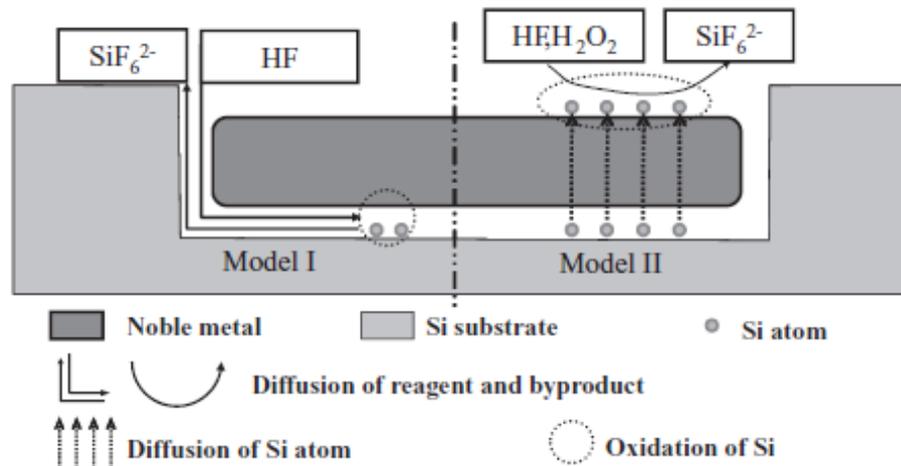


**Figure 1.1.** a) Schéma de la relation entre un substrat de Si et les potentiels standard de divers oxydants. B) Comparaison des énergies de bord de la bande de Si et du potentiel d'oxydoréduction de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  sur l'échelle d'énergie électrochimique, indiquant que des trous sont injectés profondément dans la bande de valence. C) Diagramme qualitatif de la comparaison entre les niveaux d'énergie électrochimique des électrons des bords de bande de Si ( $E_c$  et  $E_v$  sont respectivement les bandes de conduction et de valence) et cinq systèmes redox,  $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$ ,  $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}$ ,  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , dans une solution

HF.

### 2.3. Transfert de masse

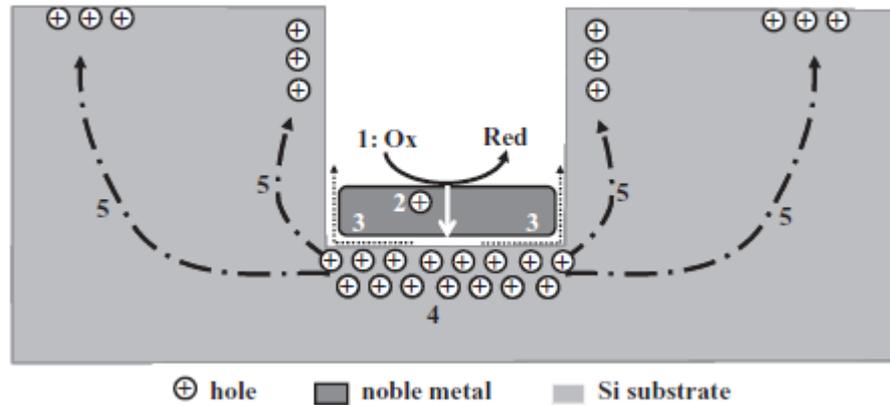
Il a été spéculé que les atomes de Silicium sont oxydés et dissous à l'interface entre le métal noble et le substrat de Si, et que le sous-produit réactif et diffuse le long de cette interface (modèle I, Figure 2) [28,29]. Cette hypothèse est plausible pour le cas spécifique dans lequel la gravure est assistée par des particules de métaux nobles avec petite taille latérale de sorte que la diffusion du réactif et le sous-produit le long de l'interface entre le métal noble et le Si implique seulement une courte distance et peuvent être facilement accompli. Toutefois, en raison des difficultés à observer le processus de gravure en place, il n'y a pas de résultats expérimentaux qui soutiennent cette hypothèse. D'autre part, même si la gravure chimique assistée par un métal n'a pas été discutée dans la littérature, il existe une autre possibilité qui concerne le transfert de masse lors de la gravure. Autrement dit, les atomes de Silicium qui sont en contact avec un métal noble sont dissous dans le métal noble et ensuite diffuser à travers le métal noble à l'interface de métal noble / solution dans laquelle les atomes de Silicium sont oxydés et éliminés par attaque à l'interface de métal noble / solution (Modèle II, Figure 2). Ce mécanisme serait en quelque sorte analogue au phénomène bien connu qu'un substrat de Si recouvert d'un métal noble (film ou particules) est oxydé par voie catalytique à basse température ou même à une température ambiante, de l'oxygène ou de l'air [30]. Dans ce phénomène, les liaisons d'atomes de Si à l'interface entre le substrat Si et le métal noble sont brisées; les atomes Si libres sont dissous dans le métal noble, diffusés à travers le métal noble, et sont oxydés thermiquement à la surface du métal noble. Si le Silicium est recouvert d'un métal noble avec une taille relativement grande (supérieure à  $1 \mu\text{m}$ ), la diffusion latérale du réactif et le sous-produit le long de l'interface entre Si / métal noble est précédée par une longue distance de diffusion (modèle I), alors que la diffusion des atomes de Si dans le métal implique une distance relativement courte (typiquement de quelques dizaines de nanomètres). Pour l'instant, il n'y a aucune preuve directe dans la littérature prouver sans ambiguïté lequel des deux processus de diffusion domine lors de la gravure chimique assistée par métal.



**Figure 1.2.** Schéma de deux modèles de diffusion possibles lors de la gravure chimique assistée par des métaux. Modèle I: le réactif et le sous-produit diffusent le long de l'interface entre le métal noble et la paroi de la structure gravée. Modèle II: Un atome de Si est dissous et diffusé à travers un métal noble et ensuite oxydé sur la surface de métal noble.

#### 2.4. Le processus global de la gravure chimique

Sur la base des résultats publiés, un tableau décrivant les processus de gravure chimique assisté par métal est provisoirement proposée ici (Figure 3): (1) L'oxydant est de préférence réduit à la surface du métal noble, en raison de l'activité catalytique du métal noble sur la réduction de l'oxydant. (2) Les trous générés en raison de la réduction de l'oxydant diffuse à travers le métal noble et sont injectés dans le Si qui est en contact avec le métal noble. (3) Le Si est oxydé par les trous injectés et dissous à l'interface Si / métal par HF. Le réactif (HF) et les sous-produits diffusent le long de l'interface entre le Si et le métal noble. (4) La concentration de trous à son maximum à l'interface Si/ métal. Par conséquent, le Si qui est en contact avec le métal noble est gravée plus rapidement par HF par apport à une surface Si sans couverture métallique. (5) Si le taux de consommation de trous à l'interface Si / métal est inférieure à la vitesse d'injection du trou, les trous diffusent du Si dans des zones hors métal ou sur la paroi. En conséquence, les zones latérales hors des parois métalliques ou les pores peuvent être gravées formant Silicium microporeux analogue au cas de la gravure électrochimique.



**Figure 1.3.** Schéma des processus impliqués dans la gravure chimique assistée par des métaux.

### 3. Influence des métaux nobles sur la gravure

#### 3.2. Méthodes de dépôt du métal noble

Dans la gravure chimique assistée par métal, Ag, Au, Pt, et Pd sont les métaux nobles les plus fréquemment utilisés. Ils peuvent être déposés sur le substrat de Si par divers procédés, qui comprennent l'évaporation thermique [31], la pulvérisation cathodique [32], l'évaporation par un faisceau d'électrons [33], le dépôt autocatalytique [28,29], la sonde ionique focalisée (FIB) [34], ou (spin-coating) de particules par d'autres méthodes [22].

Pour obtenir des structures de Si par gravure chimique assistée par un métal, le dépôt physique sous vide (par exemple, l'évaporation thermique, la pulvérisation cathodique et l'évaporation par un faisceau d'électrons) est favorable car la morphologie du film de métal noble peut être facilement contrôlée dans ces méthodes.

#### 3.3. Type de métal

Les morphologies des structures gravées varient avec le type de métal noble si des particules isolées sont utilisées pour la gravure chimique assistée par un métal. Habituellement, des pores droits se forment si des particules Ag ou Au isolés sont

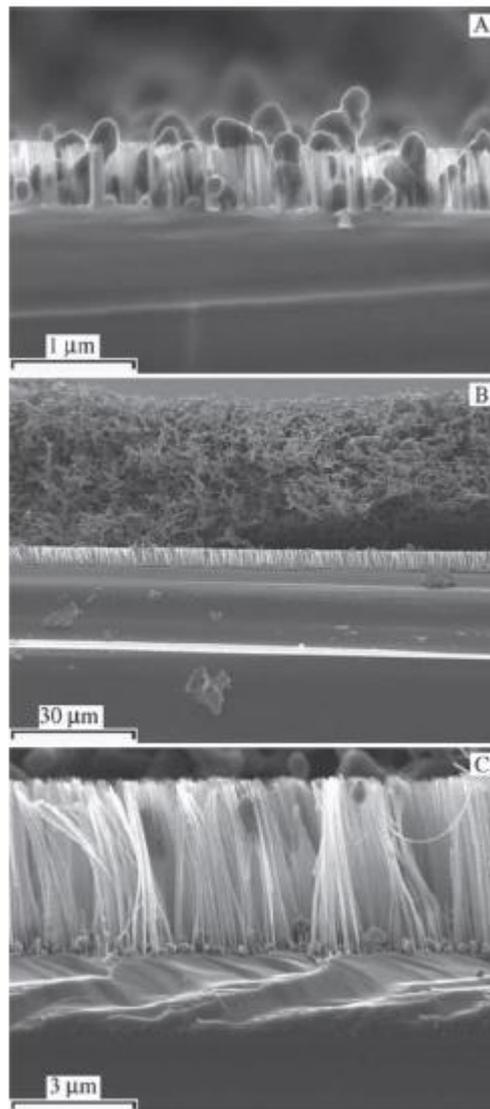
utilisés pour aider la gravure d'un substrat Si (Figure 5a, b) [35,36]. Le comportement des particules de Pt est assez complexe. Des pores droits (Figure

5c) ou des pores hélicoïdaux produits par des particules de Pt ont été rapportés par Tsujino et al. [18,35]. En revanche, il a été démontré que les particules de Pt déposés par dépôt auto-catalytique [28] ou pulvérisation cathodique [37] déplacés de façon aléatoire lors de la gravure, ce qui entraîne des pores courbés, sans une direction de gravure uniforme (Figure 5d).

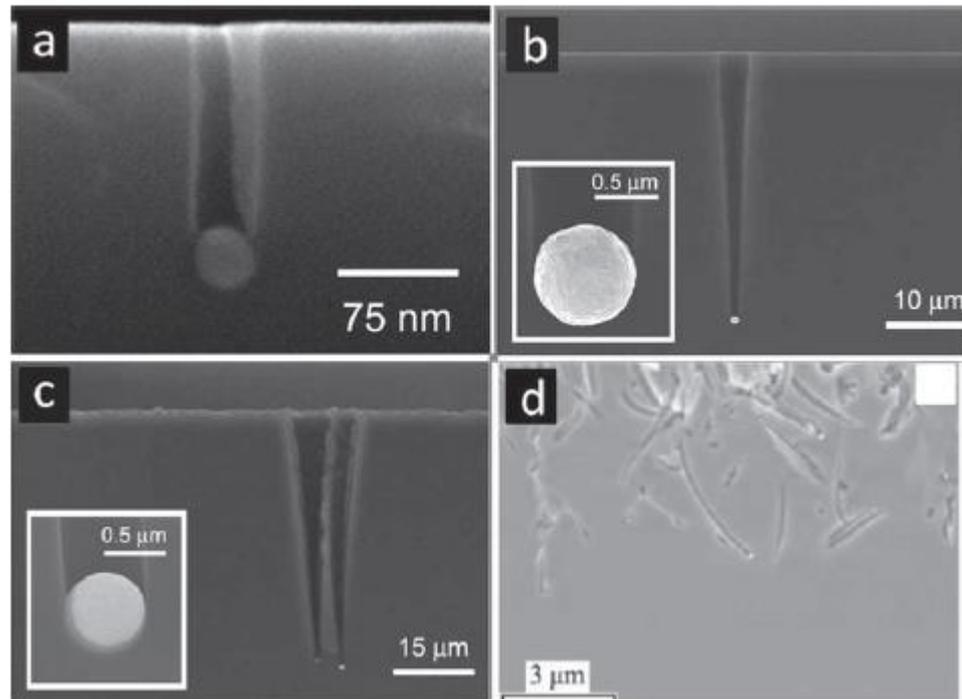
Le type de métal noble influence sur la vitesse de gravure. La vitesse de gravure assistée par Pt était beaucoup plus rapide que celle assistée par Au [17]. De plus, les pores ou les nanofils fabriqués sur des supports gravés en présence de Pt sont généralement entourés par une couche poreuse [27,35] tandis qu'aucune couche poreuse a été observée autour des pores ou des nanofils gravés par Au ou Ag [18,35].

La différence dans la vitesse de gravure et les morphologies des structures gravées n'a pas encore été bien expliquée dans la littérature. La différence dans l'activité catalytique du métal noble pour la réduction de  $H_2O_2$  pourrait être une raison possible, bien qu'il n'y ait pas de littérature comparant directement les activités catalytiques des particules de Pt, Au et Ag sur des substrats de Si pour la réduction de  $H_2O_2$ .

L'injection de trous est nécessaire pour la gravure de Si. Lorsque plus de trous sont injectés, la gravure est plus rapide. La possibilité que les trous diffusent vers les parois latérales de la structure gravée (p. Ex. Pores ou fils) augmente, favorisant la formation d'une structure microporeuse sur les parois latérales de la structure gravée.



**Figure 1.4.** Des images de microscopie électronique à balayage (SEM) de substrats de Si (111) de type p gravées avec HF / AgNO<sub>3</sub> pour a) 5 min et b, c) 30 min.



**Figure 1.5.** Morphologies typiques des structures gravées avec : a) particule Ag. b) particule Au. c, d) particule Pt.

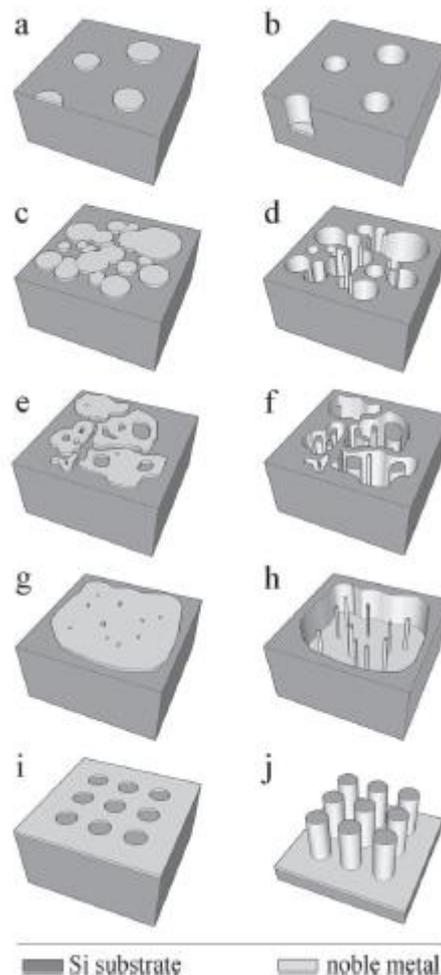
#### 3.4. Forme du métal et la distance entre les métaux

Les morphologies des structures gravées résultantes seraient définies par la forme du catalyseur à base de métal noble, car le Si sous catalyseur métallique est gravé plus rapidement que le Si sans couverture métallique. Des particules de métaux nobles bien séparés entraînent généralement des pores/nanofils bien définis (Figure 6b). Un film continu avec quelques trous (Figure 6g) conduit à des nanofils bien définis avec des formes plus uniformes en coupe transversale (Figure 6H). Si le film métallique contient des pores ayant des diamètres ordonnés et des formes uniformes distribuées en coupe transversale (Figure 6i), le substrat de Si est gravé dans un réseau de nano-fils de Si avec des formes identiques en coupe transversale (Figure 6J).

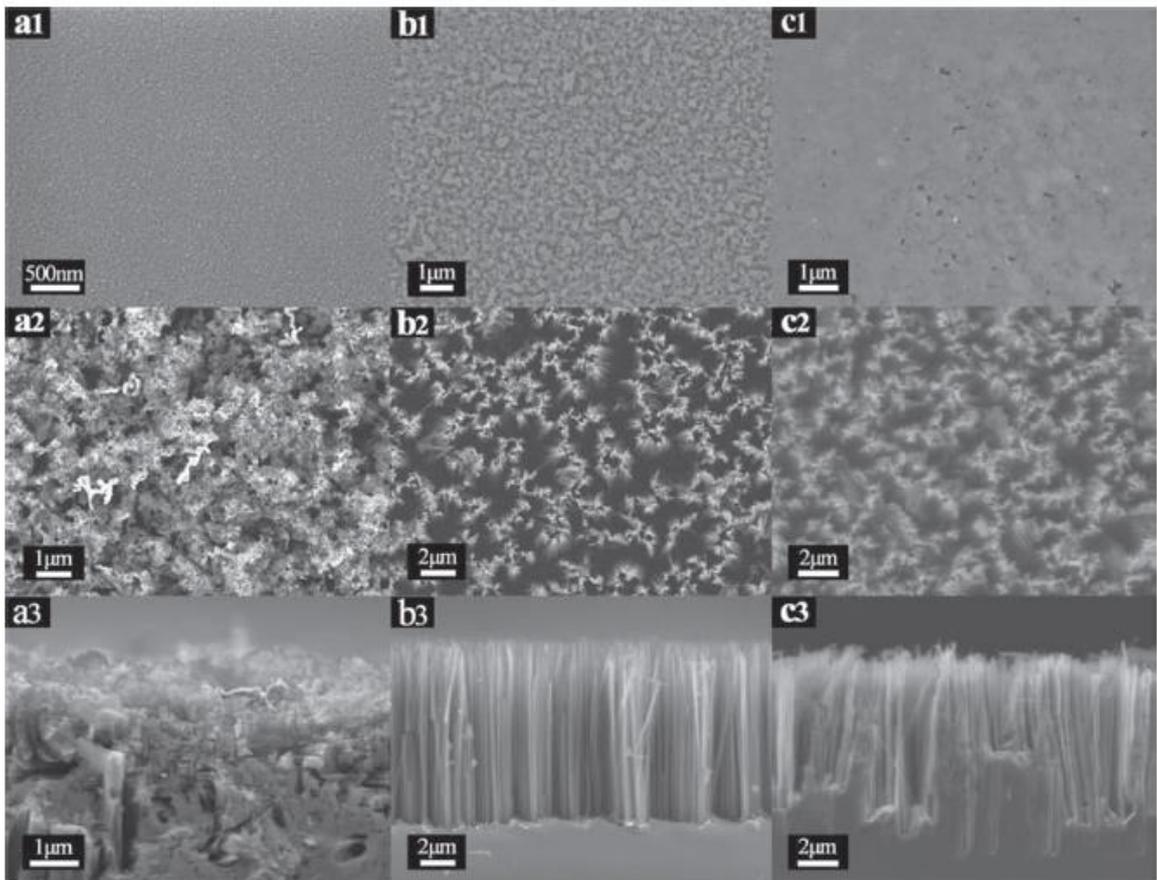
En plus de la morphologie, la distance entre les particules de catalyseur métallique influence fortement la morphologie des structures gravées. Il est montré que les particules d'Ag bien séparées de placage auto-catalytique catalysent la gravure des pores isolés [18]. En revanche, si la densité des particules d'Ag est élevée de

manière suffisante pour que les particules d'Ag se chevauchent, alors des structures de nanofils isolés ont été obtenues [27].

L'épaisseur nominale des films métalliques déposés par des procédés physiques sous vide influence la morphologie des structures gravées. Des structures fines des pores formés dans la gravure utilisant 3 nm d'épaisseur d'un film d'Ag en tant que catalyseur, tandis qu'un film d'Ag d'une épaisseur de 7 nm a conduit à une structure colonnaire [37]. Une couche d'un film d'Ag ayant une épaisseur nominale de 5 nm a conduit à des structures de pores poreuses (Figure 7a1-3), tandis qu'un film d'Ag ayant une épaisseur nominale de 20 nm (Figure 7b1-3) ou 50 nm (Figure 7c1-3) conduit à des nano-fils de Si [38]. La morphologie du film de Ag ou de Au déposé par évaporation thermique, ou par pulvérisation dépend de son épaisseur nominale.



**Figure 1.6.** Schéma des morphologies typiques des structures gravées induites par des catalyseurs métalliques avec des métaux nobles de forme différente.



**Figure 1.7.** Images de SEM de a1) de 5 nm d'épaisseur, b1) de 20 nm d'épaisseur, et c1) d'un film d'Ag de 50 nm d'épaisseur sur un substrat de Si. Des images de SEM de structures gravées à partir d'un substrat couvert de a2) Ag, b2) Ag de 20 nm d'épaisseur, et c2) Ag de 50 nm d'épaisseur Ag.

Des images SEM en coupe transversale des structures gravées à partir d'un substrat couvert de a3) Ag de 5 nm d'épaisseur, b3) Ag de 20 nm d'épaisseur, et c3) Ag de 50 nm d'épaisseur.

### 3.5. La forme, l'évolution et le mouvement des particules métalliques lors de la gravure

Bien que l'on appelle un catalyseur dans la littérature, le métal noble est éventuellement oxydé et dissous dans la solution, en fonction de la relation relative entre le potentiel électrochimique de l'oxydant et le métal noble. Les particules de Pt et Au sont stables dans la solution de gravure, même pour des concentrations

de  $\text{H}_2\text{O}_2$  aussi élevée que 8,1 M, et ils ont conservé leurs formes initiales lors de l'attaque [18]. Pendant ce temps, il a été proposé que les différentes facettes sur la surface des particules de Pt [18], Au [35] ou d'Ag [36] présentent différentes activités catalytiques pour la gravure du substrat de Si.

En raison de leur stabilité dans la solution décapante, l'Or (Au) permet la fabrication de nano-fils Si avec des rapports d'aspect ultra larges (par exemple supérieur à 200) [33]. Lors de la fabrication des réseaux de nano-fils de Si avec un maillage d'Ag, ou le Si dissous lentement par l'agent de gravure, de nouveaux pores peuvent se former dans la maille conduisant à des nano-fils Si non voulus à l'endroit de ces pores.

#### 4. Influence de l'agent oxydant sur la gravure

##### 4.2. Type d'Oxydant

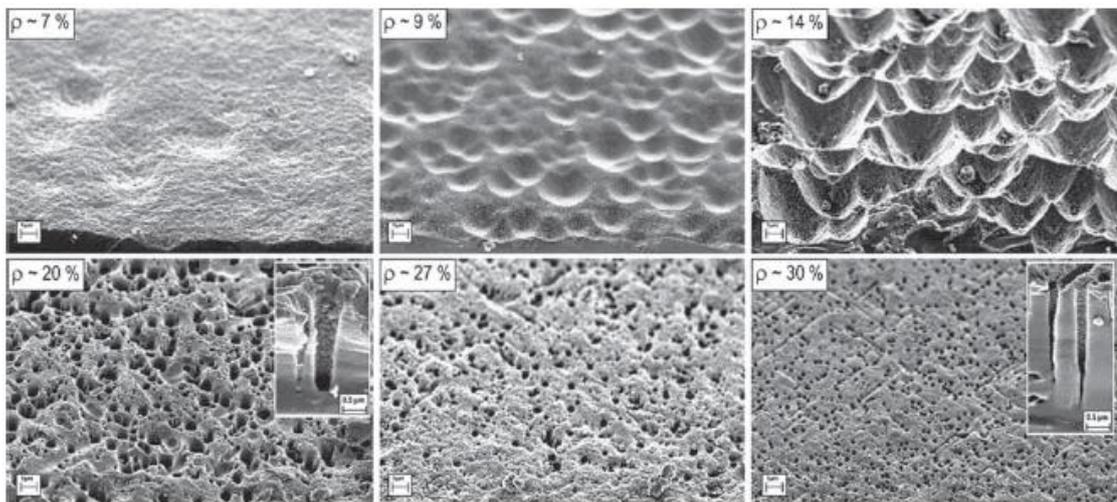
Divers agents oxydants ont été mélangés avec du HF pour graver des substrats de Si, y compris  $\text{AgNO}_3$  [39],  $\text{KAuCl}_4$  ou  $\text{HAuCl}_4$  [40],  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  ou  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  [41],  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  [42],  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  [28],  $2\text{H}_2\text{O}$  [41],  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{KMnO}_4$  [43],  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  [43]. Lorsque  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KAuCl}_4/\text{HAuCl}_4$  ou  $\text{K}_2\text{PtCl}_6/\text{H}_2\text{PtCl}_6$  sont utilisés, les ions métalliques sont réduits à des particules, des structures dendritiques, ou d'un film en fonction du temps de gravure, parallèlement à l'oxydation et la dissolution du substrat de Si.

Il convient de mentionner que  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  [44,45],  $\text{KMnO}_4$  [46],  $\text{KBrO}_3$  [46,47], et  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  [46] ont également été utilisés comme oxydants dans (stain etching) du Si, ce qui suggère que la gravure chimique assistée par métal de Si dans HF / oxydant (oxydant =  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KBrO}_3$  ou  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) solution, se produit non seulement à l'interface Si/ métal, mais aussi à la surface du Si sans couverture métallique. Un substrat de Si chargé de particules isolées et de sphères de polystyrène (PS) a été gravée à des nano piliers ou des disques dans une solution de HF/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  [42]. En revanche, un substrat de Si chargé de particules de métal noble isolés été gravé pour donner des pores profonds dans HF/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figure 5) [35,36]. Il a été montré que la gravure d'un substrat de Si chargé de particules d'Ag dans  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  a donné

lieu à une structure poreuse très rugueuse, ce qui semblait nettement différent de celle décapée dans un agent d'attaque chimique composée d'HF et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [43].

#### 4.3. Concentration d'oxydant

Les concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de l'HF affectent non seulement la vitesse de gravure, mais aussi la morphologie des structures gravées. Un pore droit être fabriqué par une particule de Pt avec une faible concentration de HF (HF (50%): H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%): H<sub>2</sub>O = 2: 1: 8, v: v: v) a été entourée d'une structure poreuse en forme de cône. l'augmentation de la concentration en HF (HF (50%): H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 10: 1; v: v) et de façon spectaculaire réduit la taille de la structure poreuse entourant le pore [18]. Chartier et al. a systématiquement étudié l'influence du rapport HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la vitesse de gravure et sur les morphologies gravées par Ag d'un substrat Si (p- (100), et 1-2 Ω cm) [23] (Figure 8). Le diamètre au fond du pore était le même que le diamètre de la particule Ag située au fond, tandis que l'ouverture des pores à la surface a un diamètre plus grand que celui de la particule d'Ag.



**Figure 1.8.** Des images SEM d'un substrats Si (100) gravés dans des solutions de différent valeurs de  $\rho$ .

La vitesse de gravure a été presque entièrement déterminée par la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et presque tous les trous générés à l'interface Ag/Si à la pointe des pores

ont été consommés localement parce qu'il y avait suffisamment d'HF disponible pour dissoudre le Si. Dans la gravure chimique assistée par un métal de non-(100) substrats, la concentration d'oxydant (par exemple  $H_2O_2$ ) affecte la direction d'attaque chimique, conduisant à une gravure non verticale.

#### 4.4. La Diffusion d'agent oxydant

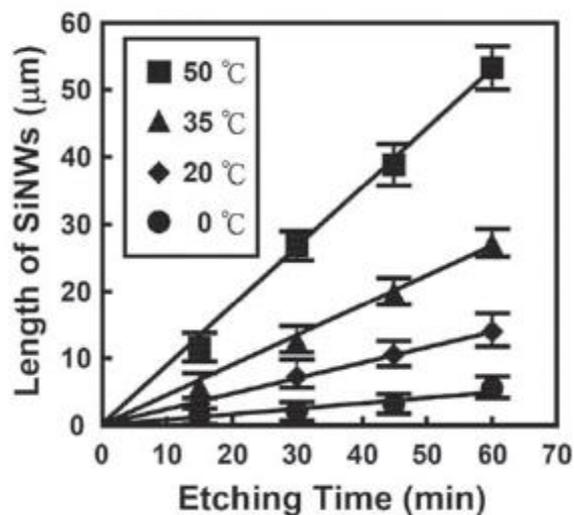
La vitesse d'attaque est efficace non seulement directement affectée par la température, mais aussi par des facteurs qui influent sur la diffusion de l'agent oxydant et le sous-produit dans ou hors les pores gravés. Lee et al. a observé que la vitesse de gravure des pores induite par une agrégation composé d'un grand nombre de particules d'Au était plus grande que celle induite par une seule particule Au ou un agrégat composé de deux particules d'Au. Une diffusion efficace de l'agent oxydant et le sous-produit peut également être obtenue en agitant la solution de gravure.

#### 5. L'influence de la température et de l'éclairage sur la gravure

Il a été rapporté que la longueur des nano-fils de Si fabriqués par gravure chimique assistée par un métal dans une solution de HF /  $AgNO_3$  ou d'une solution HF /  $H_2O_2$ , augmente linéairement avec le temps de gravure. Cheng et al. a étudié la relation entre le temps de gravure et les longueurs des nano-fils de Si gravées à différentes températures. À une température comprise dans l'intervalle de  $0\text{ }^\circ\text{C}$  à  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , une relation linéaire entre la longueur du nano-fil et le temps de gravure a été confirmé (Figure 9a). La vitesse de gravure observée augmente avec la température de gravure.

Gravure chimique assistée par un métal d'un substrat de Si de type p- (100) et n (100) avec la même résistivité ( $1-10\ \Omega\ \text{cm}$ ) a été menée dans le noir, avec un éclairage de la lumière ambiante, et avec un éclairage à partir d'une ampoule. La Gravure de substrats a eu lieu avec succès à la fois dans la lumière et dans le noir. Pour les mêmes temps de gravure, la différence entre les profondeurs de gravure dans le noir et avec un éclairage de lumière ambiante est inférieure à 5% pour les

deux substrats (p et n type), tandis que la profondeur de gravure lors de l'illumination d'une ampoule était d'environ 1,5 fois plus que la profondeur de gravure dans une lumière ambiante ou dans le noir, ce qui démontre clairement l'influence de l'éclairage sur la vitesse de gravure. Le potentiel électrochimique de l'oxydant ( $H_2O_2$ ) est beaucoup plus positive que la bande de valence de Si [27]. Par conséquent, les trous peuvent être injectés dans la bande de valence de Si, indépendamment du type de dopage du substrat [27]. Par conséquent, l'éclairage n'est pas nécessaire pour la gravure chimique assistée par métal.



**Figure I.9.** Le rapport entre la longueur des nanofils de Si et le temps de la gravure à différentes températures.

## 6. L'influence des propriétés intrinsèques du substrat sur la gravure

### 6.2. Orientation

Il a été spéculé que la gravure assistée par un métal est isotrope et le métal noble catalyse toujours la gravure le long de la direction verticale par rapport à la surface du substrat. Les expériences au cours des premières années ont montrés que, en fait, dans la direction (100) et (111) la gravure des substrats procédée selon la direction verticale [28,29]. Cependant, il a été révélé plus tard que la gravure non verticale est produite dans des substrats (111) et (110), entraînant une inclinaison, aligné des nanostructures de Si [48].

Cependant, l'influence de l'orientation sur la vitesse de la gravure d'un substrat en Si (mesurée par la variation de la profondeur de gravure perpendiculairement à la surface) reste énigmatique (Tableau 1) [19].

Substrat	p (100)	p (111)	n (100)	n (111)	p (100)	p (111)
Résistivité [ $\Omega$ cm]	7–13	8–13	7–13	4–8	0.003– 0.005	0.004– 0.008
Profondeur de gravure [ $\mu$ m]	30	30	45	50	20	20
Direction de gravure	(100)	(100)	(100)	(111)	(100)	(100)
Oxydant	I	I	I	I	II	II

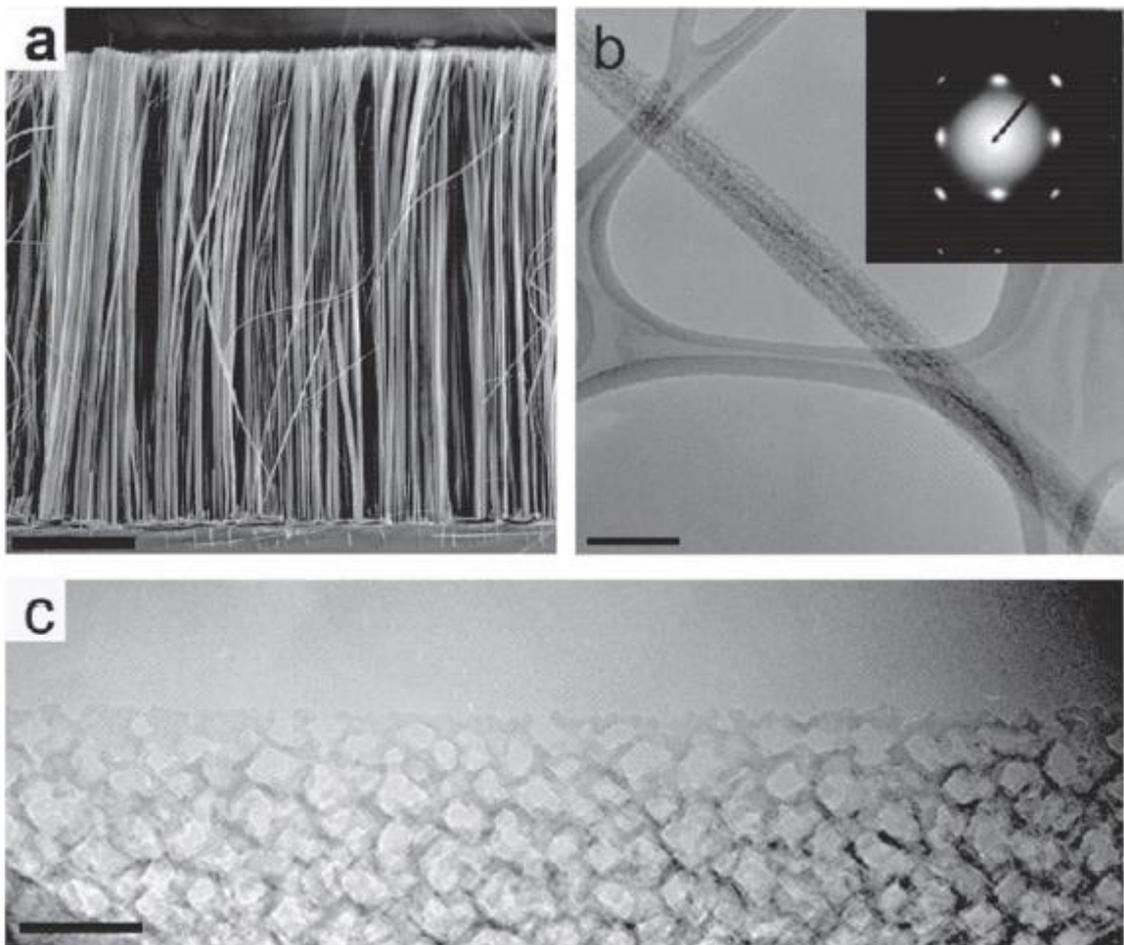
**Tableau 1.1.** Profondeur et direction de gravure des substrats de Si de type p et n avec différents types de dopage et résistivité avec différents agents de gravure. L'oxydant I est composé de 4,8 M HF et 0,4 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; oxydant II est composé de HF 4,8 M et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,15 M.

### 6.3. Type et niveau de dopage

Différentes conclusions concernant la relation entre la vitesse de gravure et le type de dopage ou le niveau de dopage d'un substrat Si ont été rapportés. Li et al. a constaté que, dans des conditions identiques un substrat Si avec une résistivité p + (0,01-0,03  $\Omega$  cm) et un substrat Si avec une résistivité p - (1-10  $\Omega$  cm) recouverts d'Or, ont montrés une petite variation dans la taille des pores et de la profondeur de gravure [17], tandis que Cruz et al. a rapporté que la profondeur de gravure dans des régions d'une jonction p - (10  $\Omega$  cm) d'un substrat en Si recouvertes en Or (Au) est de 1,5 fois plus grande que celle d'une jonction p + (0,01  $\Omega$  cm) substrat en Si, dans des conditions identiques [37]. La raison de différentes vitesses de gravure pour des substrats avec différents niveaux de dopage reste incertaine à ce jour.

En ce qui concerne le type de dopage, Zhang et al. a trouvé qu'un substrat d'un type p ( $7-13 \Omega \text{ cm}$ ) est gravé plus lentement que type n ( $7-13 \Omega \text{ cm}$ ). Cette relation était valable pour des substrats en Si d'une direction de (100) et (111). Les profondeurs de gravure de divers substrats dans l'expérience de Zhang et al. sont listées dans le tableau 1 [19].

Le niveau de dopage influence également la morphologie des structures gravées car avec l'augmentation du niveau de dopage le nano-fils de Silicium résultant de la gravure chimique assistée par un métal devient plus rugueux [14,19] et elle évolue vers des nano-fils contenant des micro- ou méso-pores (Figure 10).



**Figure 1.10.** Caractérisation structurale de nano-fils de silicium fabriqués par gravure chimique d'un substrat de Si de type p fortement dopé.

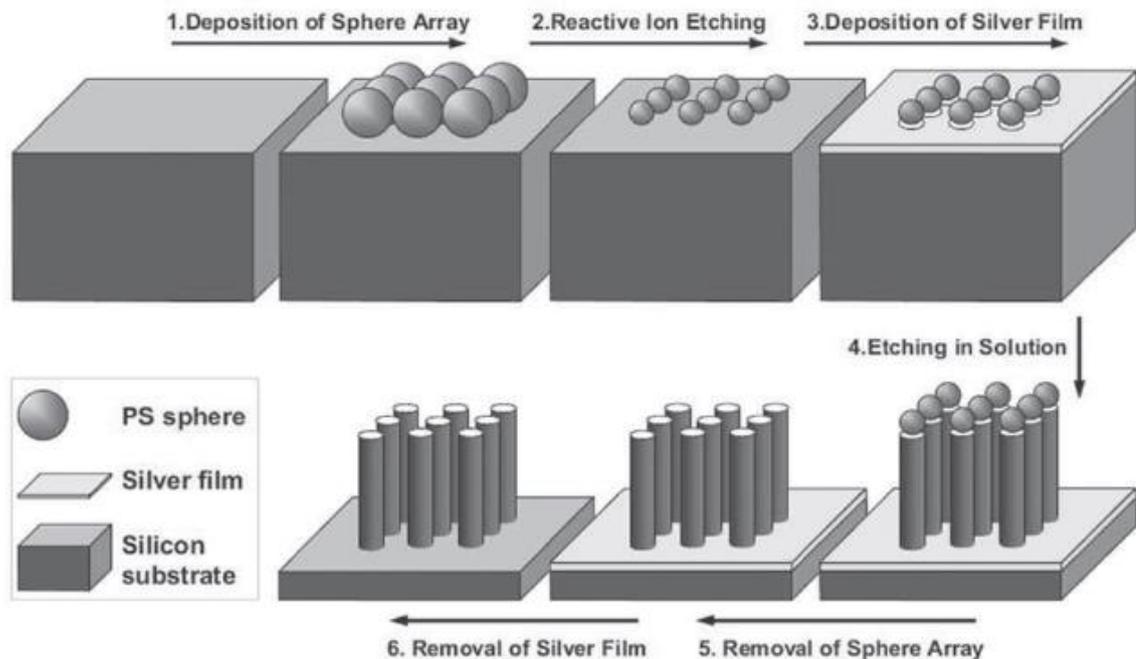
## 7. La gravure chimique assistée par un métal

Le contrôle de la fabrication des nanostructures de Silicium est essentiel pour l'application de ce dernier. La gravure chimique assistée par métal introduite dans la section ci-dessus permet la fabrication de nano-fils de Si ou des pores ayant un niveau de dopage contrôlé et en outre une partie d'une orientation contrôlée. Cependant, la question du contrôle de la position et le diamètre des nano-fils reste à résoudre. Sur la base du simple phénomène de gravure chimique assisté par métal, dans lequel le substrat de Si sous une couverture de métal noble est gravé plus rapidement que le Si sans couverture de métal noble, Huang et al. a mis au point un procédé simple et polyvalent pour la fabrication des nano-fils de Silicium hautement ordonnée, ce qui permet le contrôle du diamètre de la longueur des nano-fils, ainsi que leurs densité [31]. Entre temps, autre nanostructures de Silicium y compris des tableaux de nano-pilier et des réseaux de pores ont été fabriqués avec succès [42,49].

### 7.2. La Lithographie par des nano sphères

Le point clé dans la fabrication contrôlée des nanostructures de Silicium est le dépôt d'un film de métal noble avec une position et une taille des pores définie, déterminant la position et la taille des structures qui restent après la gravure (Figure 6i, j). L'approche de Huang et al. [31] a commencée à partir de l'auto-assemblage d'une monocouche polystyrène (PS) sur un substrat de silicium. Par la suite, la réduction de la taille des sphères de PS a été atteint par un procédé de Gravure ionique réactive (RIE, pour Reactive Ion Etching). Dans l'étape suivante, un film de métal noble est déposé par évaporation thermique sur le substrat de Si avec PS (sphère non-serrée) comme un masque. Ce procédé a donné lieu à une couche continue de métal noble avec une matrice ordonnée de pores. Le diamètre des pores a été déterminé par le diamètre des sphères de PS obtenue après la gravure par RIE. Le substrat de Si recouvert par le film continu ayant des pores, désigné ci-après en tant que masque, est gravée dans une solution contenant HF et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Au cours de la gravure, un le masque de métal noble est obtenu. La partie gravée se présente comme un réseau de nano-film de Silicium. Figure 11 montre le schéma

de la gravure chimique assisté par un métal et par lithographie (auto-assemblage des nano-sphères).



**Figure 1.11.** Schéma montrant les procédés dans une méthode combinant la lithographie par nanosphère et la gravure chimique assistée par un métal.

### 7.3. L'oxyde d'Aluminium

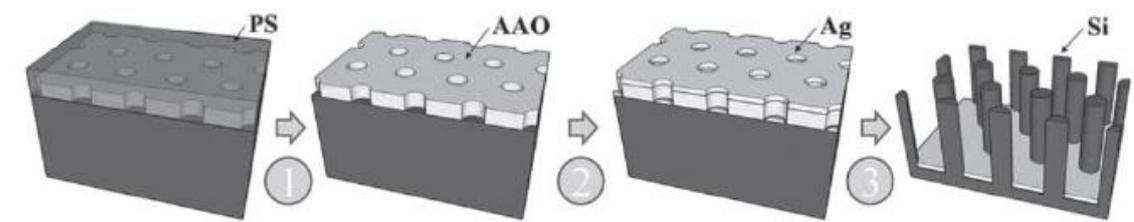
Dans la pratique, il est difficile d'assembler des sphères de polymère ayant un diamètre inférieur à environ 200 nm en une matrice monocouche très ordonnée. Pour fabriquer des nano-fils de Silicium ayant un diamètre inférieur à 20 nm, le masque doit être obtenu en réduisant le diamètre des sphères de polymère. Ce processus conduit généralement à une forme irrégulière du polymère réduit et donc il n'est pas approprié pour la fabrication de nano-fils de Silicium avec une section transversale circulaire bien définie.

L'oxyde d'Aluminium peut être facilement fabriqué par l'anodisation de l'Aluminium, qui est caractérisée par une feuille mince d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  contenant des pores de diamètres allant de 10 à 350 nm avec une densité allant de  $5 \times 10^8$  pores par  $\text{cm}^2$  à  $3 \times 10^{10}$  pores par  $\text{cm}^2$  [50,51]. Huang et al. mis au point un procédé utilisant des membranes

ultraminces d'oxyde d'Aluminium comme un masque de métal noble, ce qui a permis la gravure des nano-fils de Silicium avec des diamètres inférieurs à 10 nm [32].

Tout d'abord, une membrane ultra-mince d'oxyde d'Aluminium (épaisseur "300 nm, diamètre des pores" 20 nm) a été placée sur un substrat de Si. Par la suite, RIE a été réalisée pour dessiner la membrane d'oxyde d'Aluminium dans un plasma de  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ . Après l'enlèvement de la membrane d'oxyde d'Aluminium par un traitement d'acide et le séchage du substrat de Si avec  $\text{N}_2$ , une mince couche d'Ag ou d'Au a été déposée. En gravant le substrat de Si recouvert de métal dans une solution contenant de l'HF et du  $\text{H}_2\text{O}_2$ , le substrat a été transformé en nano-fils de Silicium.

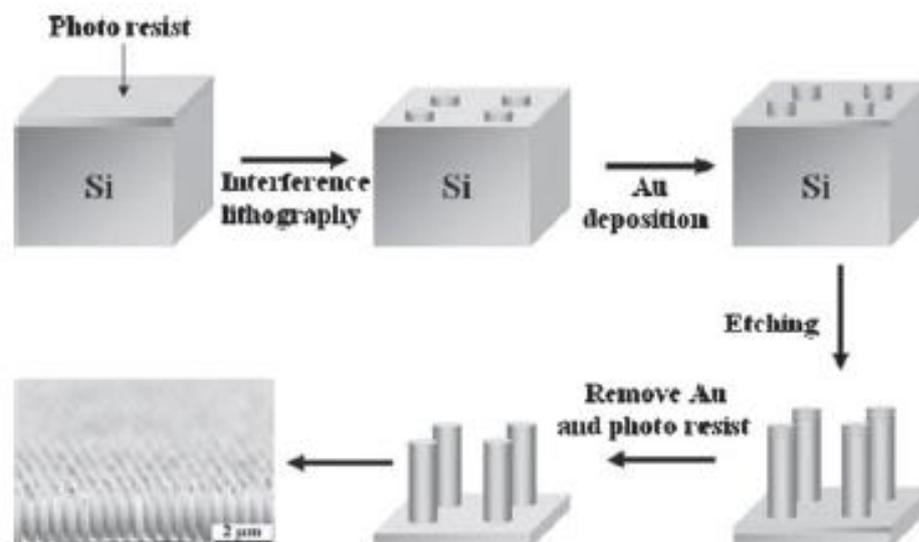
Par la suite, Huang et al. a modifié cette approche, ce qui entraîne une nouvelle méthode qui évite RIE, de sorte que l'ensemble du processus peut se faire dans un laboratoire chimique classique [12]. Dans le nouveau procédé (Figure 12a), une membrane ultra-mince d'oxyde d'Aluminium, d'épaisseur inférieure à 100 nm, a été placée sur un substrat de Si, comme dans l'approche précédente. Une couche de PS, qui a été utilisé pour protéger la membrane d'oxyde d'Aluminium pendant le transfert de la membrane sur le substrat de Si a été éliminé par chauffage à 400 ° C dans l'air (étape 1, la Figure 12a). Ensuite, une couche d'Ag a été déposée sur le substrat de Si par pulvérisation cathodique. Un maillage d'Ag a été formé (étape 2, la Figure 12a). La maille Ag / oxyde d'Aluminium / Si a été gravé en nano-fils de Silicium (étape 3, Figure 12a).



**Figure 1.12.** Schéma montrant le procédé de fabrication combinant un masque d'oxyde d'Aluminium et une gravure chimique assistée par un métal.

#### 7.4. La Lithographie par Interférence

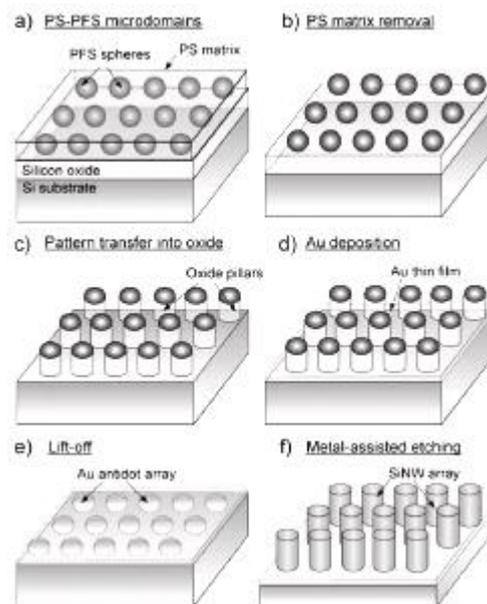
Les défauts sont inévitables dans des réseaux de nano-sphères auto-assemblés. Choi et al. défini un masque en utilisant la lithographie par interférence (IL) d'où il a appliqué le masque pour la gravure chimique assistée par un métal (Figure 13) [52]. Tout d'abord, le substrat de Si a été revêtu d'une couche de résine photosensible de 400 nm d'épaisseur. La résine photosensible durcie a été ensuite exposé dans une configuration de lithographie par interférence type miroir avec une source laser de longueur d'onde de 325 nm. La résine photosensible non exposée a été retirée, laissant la résine photosensible exposée sur le substrat. Par la suite, la gravure par plasma d'oxygène a été utilisé pour réduire la taille de la résine photosensible exposée et enlevée la résine photosensible non exposée. Le substrat est ensuite soumis à un métal noble (Au) et à la gravure chimique assisté par un métal, résultant en un réseau de nano-fils de Silicium.



**Figure 1.13.** Schéma illustrant les procédés combinant la lithographie par interférence et la gravure chimique assistée par un métal. L'image SEM montre la structure de nano-fils de Si résultante.

### 7.5. Les copolymères

Chang et al. a utilisé les copolymères en tant que masque pour fabriquer une grille métallique, créant ainsi un grand rapport d'aspect de nano-fils de Si avec des diamètres inférieurs à 20 nm [33]. Un substrat de Si a été revêtu de 60 nm d'épaisseur de SiO<sub>2</sub> par évaporation par faisceau d'électrons. La structure ordonnée d'un copolymère di-bloc polystyrène-bloc-poly ferrocényle diméthylsilane (PS- b - PFS) sur le rapport SiO<sub>2</sub>/Si a été obtenu par centrifugation et à un recuit sous vide (Figure 14a). Par la suite, la matrice PS a été éliminé par un plasma d'oxygène, laissant derrière lui PFS comme matrices de points sur le substrat SiO<sub>2</sub> / Si (Figure 14b). Le film SiO<sub>2</sub> a été transféré en des piliers par RIE avec les points PFS agissant comme un masque (Figure 14c). Au a été déposé sur les piliers SiO<sub>2</sub> par évaporation par faisceau d'électrons (Figure 19d). Les piliers SiO<sub>2</sub> ont été éliminés dans une solution d'HF dilué, laissant derrière un maillage sur le substrat en Si, dans lequel le diamètre des pores a une bonne fidélité au diamètre des points de PFS (Figure 14 e). Enfin, des réseaux ordonnés de nano-fils de Si ont été obtenus par gravure du substrat de Si avec la maille en Au dans une solution contenant HF et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figure 14f).



**Figure 1.14.** a-f) Schéma montrant les procédés combinant un masque copolymère séquencé et une gravure chimique assistée par un métal.

## 8. Application des structures de la gravure assistée par un métal

La couleur d'un substrat de silicium après gravure chimique assistée par un métal est habituellement noir, ce qui suggère une propriété d'antireflet importante de la structure gravée. La mesure de la réflectance d'un substrat de nano-fils de silicium fabriqué par gravure dans une solution d'AgNO<sub>3</sub> /HF ou HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a révélé que le facteur de réflexion de la structure est inférieure à 5% dans la gamme de longueurs d'onde 300-1000 nm [54]. Par conséquent, des nano-fils de silicium fabriqué par gravure chimique assistée par un métal sont des candidats prometteurs pour les dispositifs solaires de conversion d'énergie [55]. Des nano-fils de Si obtenu à partir d'une gravure chimique assistée par un métal ont également été utilisés en tant que matériau anodique dans une batterie au Lithium [4].

Une surface rugueuse peut être fabriquée facilement par gravure chimique assistée par un métal. La structure rugueuse fournit une surface super-hydrophobe stable sur un substrat Si, avec un angle de contact d'environ 155° [56,57]. Des nano-fils de Si fabriqué par gravure chimique assistée par un métal ont une surface cylindrique plus rugueuse que des nano-fils de Si fabriqué par croissance VLS (Vapor Liquid Solid). La performance thermoélectrique des nano-fils de Si semble augmenter de telles surfaces rugueuses [14].

La gravure chimique assistée par un métal fournit une approche simple pour fabriquer des nano-fils de Si ainsi que pour fabriquer d'autres nanostructures, comme des nano-fils SiC [58] ou nano-fils de Si revêtue d'Ag ou d'Au [59,60]. Les nano-fils Si revêtue d'Ag ou d'Au sont des substrats prometteurs pour la détection moléculaire en utilisant la spectroscopie Raman exaltée par effet de surface [15, 59].

## 2. DIFFUSION RAMAN EXALTEE PAR EFFET DE SURFACE :

### NOTIONS DE BASE DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN (RS)

#### 1. Historique de l'effet Raman

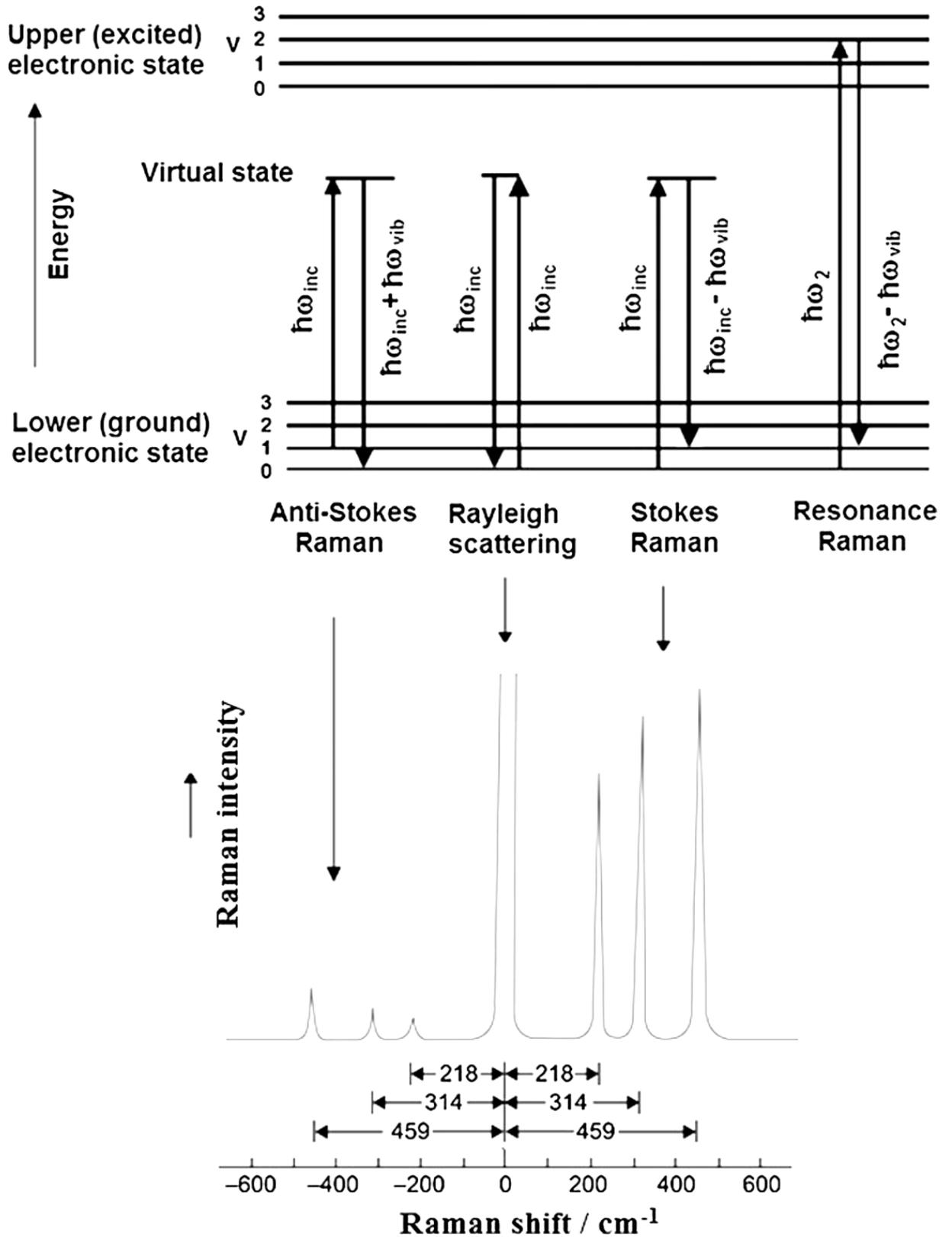
La spectroscopie Raman est une technique spectroscopique optique de vibration basée sur la diffusion inélastique de la lumière par la matière dont la molécule d'intérêt. La spectroscopie Raman est une technique très spécifique due à des informations d'empreinte moléculaire spécifique observée dans les spectres Raman. Ce phénomène a été théoriquement prédit par Smekal en 1923. En 1928, la première observation expérimentale de l'effet de Raman a été rapportée par des physiciens indiens C.V. Raman et K.S. Krishnan [61,62] et indépendamment par Mandelstam et Landsberg dans l'ex-Union soviétique. Dans l'expérience de C.V. Raman la lumière du soleil (lumière Raman) a été focalisé par un télescope sur un échantillon qui a été un liquide organique (solvants) ou de la vapeur. Le rayonnement diffusé a été collecté par une seconde lentille et par un système de filtres optiques. En 1930, C.V. Raman a valu le prix Nobel de physique pour «son travail sur la diffusion de la lumière et pour la découverte de l'effet qui porte son nom». Plus de détails sur l'histoire de la découverte de l'effet Raman peut être trouvé dans le l'article de Krishna et Shankar [63].

Comme l'effet Raman est intrinsèquement très faible, des lasers de haute puissance et des équipements optiques et électroniques sophistiqué sont nécessaires pour détecter la diffusion Raman des photons. Ceci explique la longue durée écoulée dans le développement de la spectroscopie Raman. Elle a connu une renaissance dans les années 1960 avec l'invention du laser et son utilisation comme source de lumière. Cependant, à partir des années 1980, les progrès de l'optoélectronique, en particulier le développement de lasers compacts, des détecteurs et des filtres optiques efficaces ont permis de produire et de commercialiser des instruments intégrés à moindre coût. Par conséquent, la spectroscopie Raman a été adoptée comme une méthode de routine dans de nombreux domaines car il a été démontré qu'elle est plus simple et plus rapide que les techniques alternatives.

## 2. Théorie de base de Raman

Lorsque la lumière (champ électromagnétique) interagit avec la molécule, la lumière peut être absorbée ou diffusée ou non d'interagir avec la molécule du tout. Le diagramme de niveau d'énergie (appelé le diagramme Jablonski) est représenté sur la Figure 1. Si l'énergie des photons dans l'onde incidente correspond étroitement aux écarts d'énergie entre les niveaux moléculaires appropriés, un photon peut être absorbé et la molécule excitée traverse le niveau d'énergie supérieur (absorption). Le processus d'émission comporte deux photons : un est absorbé et une seconde est émise, après un certain temps correspondant à une durée de vie  $\tau$  de l'état excité. Cela correspond à une énergie d'excitation décroissance de la molécule, qui retourne à l'état fondamental (fluorescence). Tandis que l'absorption et la fluorescence UV-vis appartiennent à la spectroscopie électronique, l'absorption dans l'infrarouge, comportant des vibrations nucléaires indépendantes des électrons (en première approximation), est une méthode spectroscopique vibrationnelle.

Pendant le processus de diffusion de la lumière, un photon traverse à un état « virtuel » et disperse le photon avec la même (diffusion élastique de Rayleigh) (diffusion inélastique de Raman) énergie. Cet effet implique la plupart du temps des transitions entre les niveaux d'énergie vibratoire du même état électronique de la molécule (généralement de l'état fondamental), donc il appartient à la spectroscopie vibrationnelle. La figure 1 illustre schématiquement les processus de diffusion Rayleigh et Raman.



**Figure 2.1.** Diagramme de Jablonski simplifié illustrant les processus de Rayleigh et le spectre Raman correspondant de  $\text{CCl}_4$ ,  $v$  - les nombres quantiques vibrationnels.

Dans ce diagramme Jablonski,  $\omega_{inc}$  et  $\omega_s$  sont les fréquences des incidents et des photons diffusés, respectivement. Si  $E_1$  est l'énergie d'un niveau de vibration 0 ( $v = 0$ ) et  $E_2$  celle d'un niveau excité vibratoire 1 ( $v = 1$ ) de l'état électronique de la molécule, le photon diffusé remplit la condition suivante :

$$h\omega_s = h\omega_{inc} \pm (E_2 - E_1)$$

La diffusion de Rayleigh se produit lorsque l'énergie du système moléculaire avant et après le processus de diffusion est la même. L'apparition de la diffusion inélastique de la lumière peut être expliquée par la théorie classique en termes d'une modulation du rayonnement incident  $E_{loc}(\omega_{inc})$  par une molécule avec une fréquence de vibration  $\omega_{vib}$ . La fréquence Raman peut être plus petite ( $\omega_{inc} - \omega_{vib}$ ) ou plus grande ( $\omega_{inc} + \omega_{vib}$ ) que celle du photon  $\omega_{inc}$  entrant. Lorsque le rayonnement incident est décalée vers une fréquence plus basse (moins d'énergie), la lumière diffusée est appelée Stokes. Dans ce type de dispersion l'énergie est transférée au mode de vibration de la molécule qui se termine dans un état plus élevé d'énergie vibratoire. De même, lorsque le rayonnement incident est décalée vers une fréquence plus élevée (énergie élevée), la lumière diffusée, est appelée anti-Stokes. Dans ce type de diffusion l'énergie est transférée à partir d'une molécule excitée, qui se retrouve dans un état de vibration inférieure après l'événement de diffusion. Lorsque l'énergie de  $\hbar\omega_{inc}$  de rayonnement incident est proche de l'énergie de transition électronique de la molécule (par exemple  $\hbar\omega_2$ , Figure 1), le processus de diffusion se déroule grâce à un niveau d'énergie excité de la molécule. Cet effet est appelé résonance Raman.

Dans le spectre Raman, on peut observer deux lignes Raman situés symétriquement à partir de la ligne de Rayleigh. La Figure 1 représente le spectre typique de Raman de tétrachlorure de carbone ( $CCl_4$ ), à titre d'exemple. A température ambiante la plupart des molécules sont à l'état de vibration 0 ( $v = 0$ ) avec une population beaucoup plus faible dans le premier état vibrationnel excité 1 ( $v = 1$ ). Puisqu'il y a une probabilité beaucoup plus élevée (donnée par la distribution Boltzmann) que la molécule est dans l'état de vibration 0, les lignes de Stokes du spectre sont plus intenses que les lignes anti-Stokes. Par conséquent, la partie Stokes du spectre est principalement utilisée dans la spectroscopie Raman. Dans la spectroscopie vibrationnelle, il est courant de mesurer la fréquence en unités de

nombre d'onde (ondes par unité de longueur). L'énergie perdue par les photons dans les événements de diffusion est appelé le décalage Raman et est exprimé en nombres d'onde noté  $\Delta\nu_R$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]. Elle correspond au nombre d'ondes du mode de vibration qui est impliqué dans l'événement de diffusion. Les décalages Raman sont, contrairement à luminescence, indépendant de la longueur d'onde d'excitation. La position des pics Raman est une propriété uniquement de l'état fondamental électronique. L'intensité des spectres Raman est directement proportionnelle à la concentration de la molécule. Les processus de diffusion de la lumière sont liés à la polarisabilité de la molécule qui interagit avec le champ électromagnétique. L'incident Eloc ( $\omega_{inc}$ ), induit un moment dipolaire  $\mu_{ind}$  dans la molécule proportionnelle à la polarisabilité  $\alpha_{molecule}$  moléculaire :

$$\mu_{ind} = \alpha_{molecule} \cdot E_{loc}(\omega_{inc})$$

Le processus de diffusion Raman est intrinsèquement faible. Étant donné que seulement une très petite fraction de la lumière est inélastique dispersé, le rapport d'intensité de la ligne de Rayleigh et de lignes Raman est d'environ  $10^5$ - $10^{12}$ . L'efficacité d'une molécule particulière (avec une orientation aléatoire par rapport à la polarisation du champ incident) pour disperser la lumière par diffusion Raman peut être déterminée par un différentiel Raman de section transversale :

$$\frac{d\sigma_r}{d\Omega}$$

Différentiel Raman caractérise le profil de rayonnement du processus de RS en tenant compte de l'orientation de la molécule par rapport à la lumière incidente et la direction d'observation de la lumière diffusée. Différentiel Raman peut être dérivée de l'expression :

$$R_k(\omega_{inc}) = \left( \frac{\partial \alpha(\omega_{inc})}{\partial Q_k} \right)$$

Où  $P_R$  est la puissance du processus de diffusion Raman (proportionnelle au nombre de photons par unité de temps impliqué dans le processus),  $S_{inc}$  est la densité de puissance incidente et  $d\Omega$  est un élément de l'angle solide. Le différentiel Raman dépend d'un mode de vibration donné pour une molécule donnée, et par

conséquent elle doit être définie pour chaque mode de vibration. En outre, la section transversale Raman dépend de la longueur d'onde d'excitation et l'indice de réfraction du milieu (environnement). Diffusion Raman par molécule varie habituellement entre  $10^{-31}$ - $10^{-29}$   $\text{cm}^2 \text{sr}^{-1}$ , tandis que, par comparaison, la spectroscopie de fluorescence fournit des sections efficaces dans l'ordre de  $10^{-16}$   $\text{cm}^2 \text{sr}$ [64]. La section résonance Raman (RS) pour les colorants tels que la Rhodamine 6G (RH6G) à des conditions de résonance peut être de l'ordre de  $10^{-23}$ -  $10^{-24}$   $\text{cm}^2 \text{sr}^{-1}$  et SERS peut être encore de l'ordre de  $10^{-16}$   $\text{cm}^2 \text{sr}^{-1}$  [65].

RS est un effet de polarisation et l'attribution des bandes Raman aux vibrations dans une molécule peut être obtenue en analysant la lumière diffusée parallèle et perpendiculaire au vecteur E entrant. Il peut être fait par le rapport de dépolarisation Raman.

$$\rho = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}}$$

Où  $I_{\perp}$  est l'intensité de la diffusion Raman de la lumière polarisée perpendiculairement au plan normal au faisceau d'excitation et  $I_{\parallel}$  est l'intensité de la lumière polarisée parallèle dispersé au plan normal au faisceau d'excitation. Des calculs détaillés montrent que, pour des vibrations qui ne préservent la symétrie moléculaire au cours du mouvement des noyaux (modes pas totalement symétriques), la vibration est non polarisée  $\rho = 0,75$ . Pour les modes qui ne préservent la symétrie moléculaire (modes totalement symétriques), la vibration est polarisée  $\rho < 0,75$ .

### 3. Vibrations moléculaires et leur Raman activité

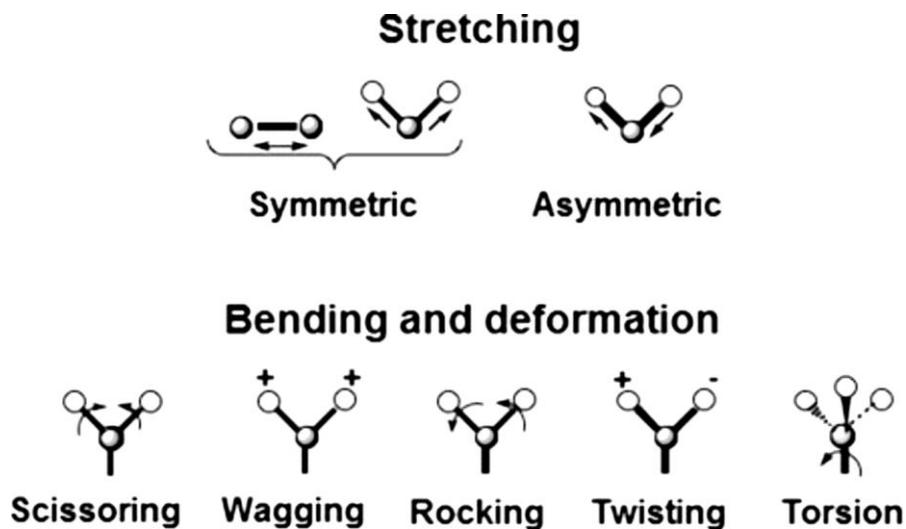
Les vibrations dans la molécule sont de petites oscillations des atomes autour de leurs positions d'équilibre. Dans un modèle mécanique classique, les vibrations dans les molécules peuvent être décrites comme oscillateur harmonique. Selon cette étude, la fréquence  $\omega_{\text{vib}}$  d'une vibration particulière est liée à la masse réduite de vibration des atomes  $m_{\text{red}}$  et les forces de leurs interactions (décrites par les constantes de force f) :

$$\omega_{vib} = \sqrt{\frac{f}{m_{red}}}$$

Cette formule a pour conséquence très importante dans les spectres Raman : plus les atomes sont lumineux, plus les fréquences de vibration. La constante de force est liée à la force de liaison : plus la liaison est forte, plus de fréquence des vibrations seront. A noter que la fréquence de vibration est indépendante sur les niveaux d'énergie entre lesquels les transitions se produisent.

Il existe trois types de base des modes vibratoires normales (voir la Figure 2):

- ✓ Valence des vibrations d'étirement ( $\nu$ ) correspondant à l'allongement et la contraction d'une liaison entre deux atomes voisins, sans aucune modification de l'angle de liaison.
- ✓ Pliage ou vibrations de déformation ( $\hat{\delta}$ ) souvent.
- ✓ Vibrations de torsion implique la torsion d'une liaison le long de son axe principal.



**Figure 2.2.** Types de base des modes vibrationnels normaux. Les flèches montrent les directions des déflexions des atomes, les signes plus et moins indiquent les déflexions des atomes au-dessus et en dessous du plan.

Pour les systèmes de plus de deux atomes, les vibrations peuvent être symétriques ou asymétriques autour du centre. S'il n'y a pas de changement dans l'angle formé entre l'une des liaisons et le plan défini par les atomes restants, ils sont classés

comme «in plan». Le cas contraire est connu comme vibrations "out of plan". En fonction de la relation géométrique entre le moment de transition d'un mode de vibration spécifique et l'axe de symétrie pour le mode, les modes de vibration peuvent être en outre classés en parallèle ou perpendiculaire.

Le changement de la polarisabilité par un mode de vibration donné  $k$  peut être exprimé par le dérivé de polarisabilité (appelé aussi un tenseur Raman du mode  $k$  normale):

$$EF_{em}(\omega_s) = \left| \frac{\varepsilon(\omega_{inc}) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\omega_{inc}) + 2\varepsilon_0} \right|^2 \left| \frac{\varepsilon(\omega_s) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\omega_s) - 2\varepsilon_0} \right|^2 \left( \frac{r}{r+d} \right)^{12}$$

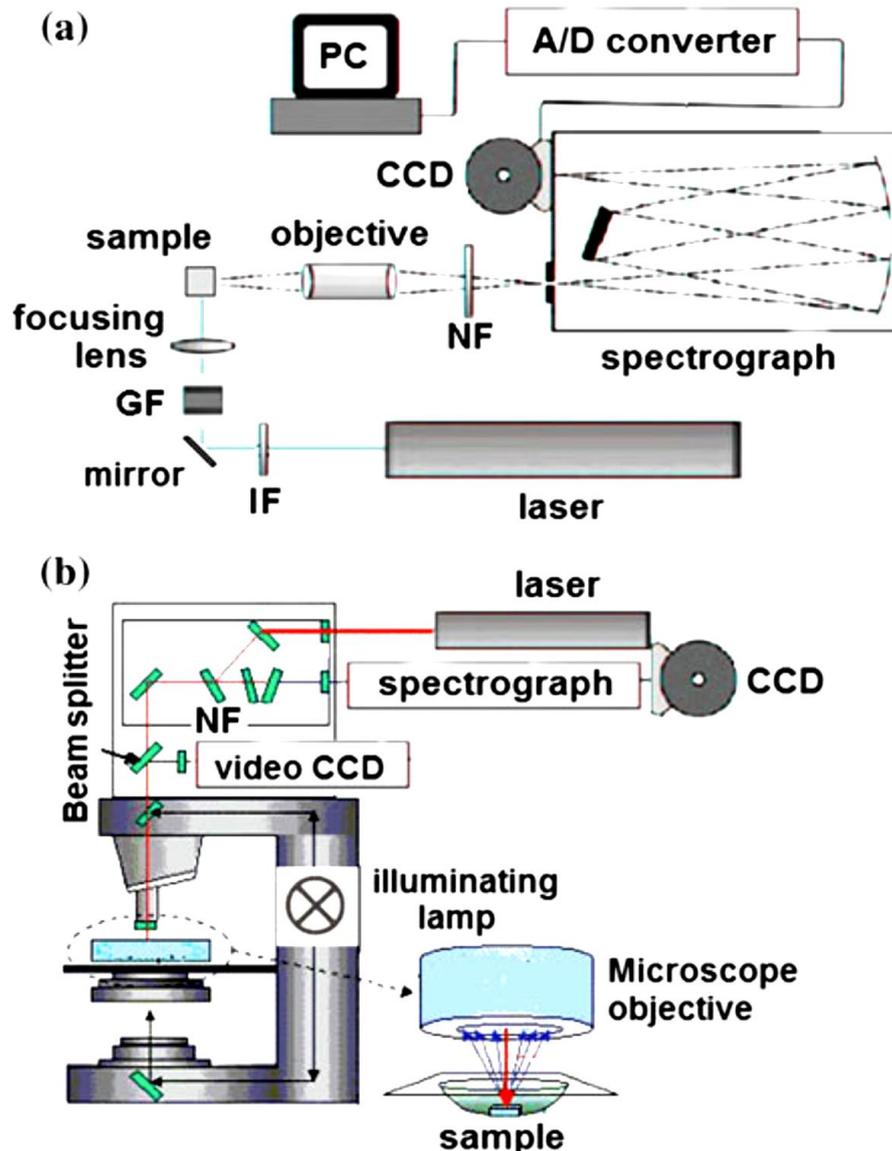
Chaque mode normal a son propre tenseur Raman. L'intensité de la RS est alors proportionnelle au carré du moment dipolaire induit qui est le carré du dérivé de polarisabilité. Pour prédire quelles bandes seront Raman-actifs tout dépend de la symétrie de la molécule. Les éléments de symétrie d'une molécule (centre, axes ou plans) sont associés aux opérations de symétrie qui définissent tous les mouvements vibratoires. Pour les molécules avec des éléments de symétrie dans sa structure, le motif de leurs modes normaux de vibration aura également certaine symétrie. Symétrie des modes normaux de vibration influence le tenseur Raman et par conséquent l'activité Raman de ces vibrations. Si nous connaissons le groupe de points de la molécule, alors avec la théorie des groupes, il est facile de prédire quel mode normal sera le Raman active [66]. A température ambiante, presque toutes les molécules sont à leur plus bas niveau d'énergie vibratoire avec le nombre quantique  $v = 0$ . Pour chaque mode normal, le passage de vibration la plus probable est de ce niveau ( $v=0$ ) au niveau plus élevé suivant ( $v = 1$ ). Ces modes vibratoires sont appelés fondamentale. D'autres transitions vers des états excités supérieur ( $v = 2$ , par exemple) se traduisent par des bandes appelées harmoniques. Les modes vibratoires fondamentaux sont forts dans les spectres Raman tandis que les harmoniques sont beaucoup plus faibles. Lorsque les vibrations ont les mêmes niveaux d'énergie et de la fréquence de transition, ils sont appelés dégénérée correspondant à la division de la bande dans le spectre Raman. Des bandes mixtes se produisent lorsque des vibrations de fréquences similaires sont couplées et mutuellement interagissent. Cet effet est appelé résonance de Fermi. Pas toutes

les vibrations fondamentales ne peuvent être vues dans les spectres Raman, car ils ont des règles différentes de sélection. De la théorie des groupes, il est alors facile de montrer que si une molécule possède un centre de symétrie, les vibrations qui sont Raman-actifs ne seront pas actives dans l'absorption infra rouge (IR) et vice versa. En ce qui concerne l'intensité d'une bande de vibration particulière dans le spectre Raman, cela dépend du degré de changement de la polarisabilité par un mode d'une vibration particulière. En pratique, si une vibration n'a pas beaucoup changé la polarisabilité, puis le dérivé de polarisabilité (et Raman tenseur) sera proche de zéro, l'intensité de la bande Raman sera faible. D'autre part, le mode de vibration qui change fortement la polarisabilité est clairement visible dans le spectre Raman comme une bande forte.

#### 4. Expérience Raman

La Figure 3 illustre une configuration typique d'une expérience Raman. La source d'excitation est un laser à lumière monochromatique de haute puissance. La plupart des instruments Raman utilisent des lasers continus. Différents types de lasers de UV à IR peuvent fournir des lignes d'excitation, mais l'intensité de la diffusion Raman dans des conditions non résonantes est proportionnelle à  $1 / \lambda^4$  qui a provoqué une intensité plus faible pour les longueurs d'onde d'excitation plus élevées. Dans le cas des lasers à gaz d'ions (tels que l'argon et le krypton), les filtres d'interférence spéciaux sont mis en œuvre pour éviter d'intenses lignes nettes de l'émission spontanée de gaz dans le spectre Raman.

La lumière est diffusée dans toutes les directions. Il existe deux géométries de base utilisées dans une expérience Raman : 90 ° et 180 °. À 90 ° de diffraction, le faisceau laser est passé à travers l'échantillon et la lumière diffusée est collectée à 90 °. Ceci est particulièrement approprié pour des échantillons liquides transparents. Dans la géométrie 180 ° (rétrodiffusion), le faisceau laser est délivré à travers une lentille et la lumière diffusée est collectée à travers elle. Ceci est un arrangement commun pour des échantillons solides non transparent et dans un spectromètre Raman muni d'un microscope optique.



**Figure 2.3.** Schéma des configurations de base d'une expérience Raman classique : a) une géométrie de diffusion à  $90^\circ$  pour des échantillons macroscopiques, b) une géométrie de diffusion à  $180^\circ$  pour des échantillons microscopiques à l'aide d'un microscope optique. Filtres gris GF, filtre interférence IF, filtre NF.

Le diviseur de faisceau est utilisé pour changer entre l'image de lumière blanche de l'échantillon et la mesure Raman. Un échantillon peut être amplifié par un objectif et des photos par une caméra vidéo CCD. Le microscope peut être configuré confocalemment. Dans ce cas, le microscope comprend un pinhole dans son plan focal qui permet seulement la lumière focalisée sur le plan de l'échantillon à collecter. L'avantage d'utiliser un microscope est la possibilité d'imagerie et de

cartographie spectrale dans des plans xy, ainsi que de la profondeur du profil de l'échantillon en changeant l'orientation dans des directions z. Une résolution latérale d'environ 1  $\mu\text{m}$  peut être atteinte [64]. Un autre avantage du micro spectromètre Raman est qu'une puissance laser relativement faible peut être utilisée (environ  $\sim$  mW) par rapport à un instrument de Raman macroscopique qui utilise généralement des puissances laser plus élevées. Une sorte de dispositif devrait être utilisé pour séparer la diffusion Raman de l'autre lumière collectée (comme la diffusion élastique Rayleigh). Ceci peut être réalisé avec deux ou trois monochromateurs. Cependant, la technologie de filtration est améliorée grâce à la mise au point de filtres coupe-bande ou de bord efficaces. Dans les deux cas, la lumière dispersée est focalisée sur la fente d'entrée du spectrographe qui sépare spatialement les photons diffusés sur la base de leur fréquence. Elle est typiquement un monochromateur dispersif. Les paramètres du monochromateur, comme la durée de mise au point, fente d'entrée et le réseau spectral, déterminer une résolution spectrale de l'expérience Raman, qui est typiquement de 2-6  $\text{cm}^{-1}$ . Bien que les photomultiplicateurs peuvent également être utilisés en tant que détecteur, des détecteurs CCD sont multicanaux actuellement utilisés. Les spectres Raman de polarisation peuvent être obtenue si l'analyseur placé entre un échantillon et fente d'entrée du monochromateur est utilisé pour analyser la lumière diffusée en parallèle et perpendiculaire à la lumière entrante à partir d'un laser (qui est toujours polarisée). Dans de nombreux spectromètres Raman, l'utilisation de la fibre optique et guides d'ondes peut produire un grand avantage. Les échantillons qui ne peuvent pas être introduits dans le spectromètre Raman en raison de leur taille ou leur nature dangereuse peuvent être étudiés in situ. Une lentille est fixée à l'extrémité de la sonde à fibre optique pour focaliser le faisceau laser et de fonctionner comme les fenêtres de collecte dans la géométrie de rétrodiffusion. La fibre est pointée sur l'échantillon et le spectre Raman est acquis. De cette façon des petites taches d'échantillon (environ  $\sim$ 1  $\mu\text{m}$ ) peuvent être analysés [67].

### 3. BASES DE LA DIFFUSION DE LA SPECTROSCOPIE

#### RAMAN EXALTEE PAR EFFET DE SURFACE (SERS)

##### 1. Introduction

La spectroscopie Raman exaltée par effet de surface (SERS) est basée sur l'énorme amélioration de la diffusion Raman des molécules adsorbées sur des nanostructures métalliques convenable (principalement de l'Argent et de l'Or). Deux mécanismes contribuent à l'amélioration totale : l'une basée sur des excitations électromagnétiques de résonance de plasmons de surface et l'autre mécanisme chimique (ou moléculaire) basé sur l'augmentation de la polarisabilité de la molécule en surface. Les facteurs d'exaltations moyens sont environ  $10^4$ - $10^6$  mais même des valeurs d'environ  $10^{11}$  peuvent être obtenues dans certains cas. Ce chapitre présente brièvement les bases de la théorie de la SERS et certains aspects expérimentaux de SERS (choix du métal, la dépendance à distance, les règles de sélection, les facteurs d'exaltations, LES points chauds, une seule molécule SERS). Le substrat SERS joue un rôle clé dans toute application de la SERS. Un aperçu des substrats de SERS actives dans des applications en chimie bio analytique, biomoléculaires et médicale et leurs propriétés seront discutées ainsi que les différents substrats SERS ; des nanoparticules en suspension, des nanoparticules assemblées et immobilisées sur des substrats solides (approche bottom-up) et nanostructures fabriquées directement sur des substrats solides (approche top-down).

##### 2. Le mécanisme de SERS

L'amplitude du moment dipolaire induit  $\mu_{ind}$ , qui caractérise l'effet de la diffusion Raman exaltée est donnée par le produit de la polarisabilité moléculaire  $\alpha_{molecule}$  et le champ électrique local  $E_{loc}$  de la fréquence  $\omega_{inc}$  montrant deux possibilités afin d'améliorer la diffusion Raman. L'interaction de la molécule avec une surface métallique rugueuse doit accroître soit  $E_{loc}$  ou  $\alpha_{molecule}$ . Ainsi, le mécanisme de

SERS est traditionnellement séparé en deux principales contributions multiplicatifs : électromagnétique (EM) et chimique (ou moléculaire).

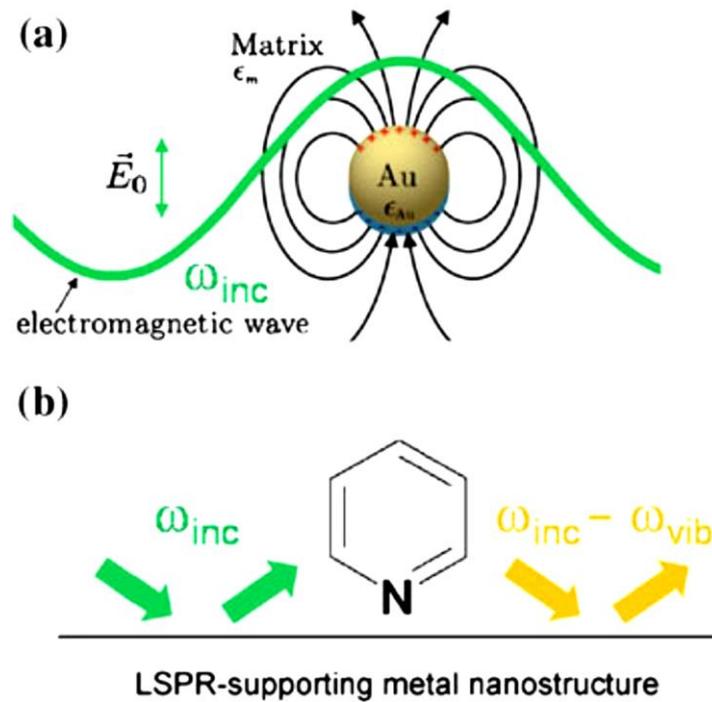
La section suivante résume les faits de base sur les deux mécanismes, pour plus de détails, voir Moskovits (1985)[68], Aroca (2006)[69], Otto et al. (1992)[70], Campion Kambhampati (1998) [71], Schatz et al. (2006) [72], Kneipp et al. (2006)[73], Le Ru et Etchegoin (2009)[74,75], Etchegoin et Le Ru (2011), Schlucker (2011)[76]. Malgré le grand nombre d'articles et de livres sur la théorie de SERS, quelques idées confuses sur l'origine de l'amélioration persistent toujours parmi les chercheurs. Récemment, Moskovits a discuté six de ces idées fausses concernant SERS démontrant que de nos jours, SERS est assez bien compris et que le mécanisme qui sous-tend la compréhension actuelle de SERS est la théorie plasmonique [77].

## 2.2. Mécanisme électromagnétique (EM) de SERS

Le mécanisme EM est représenté schématiquement sur la Figure 1. Pour le cas de nanoparticules de Au. Ceci est un effet principal d'amplification basée sur une amplification du champ électromagnétique due à des excitations de résonance et des oscillations d'électrons de conduction localisés à la surface métallique, appelées plasmons de surface (PS). Ce type de résonance est appelé résonance plasmonique dipolaire localisée de surface (LSPR) et peut être dérivé du spectre d'extinction (appelé plasmon de surface d'extinction SPE), impliquant à la fois l'absorption et la diffusion élastique d'une nanostructure métallique particulière. L'état couplé du photon et LSP est accompagnée d'amplitude accrue du champ EM dans le voisinage le plus proche d'une surface métallique rugueuse. La molécule adsorbée à la surface est donc soumise à un  $E_{loc}$  beaucoup plus fort.

L'intensité globale de SERS ( $I_{SERS}$ ) dépend à la fois du ( $\omega_{inc}$ ) «entrant» et les ( $\omega_s = \omega_{inc} - \omega_{vib}$ ) «sortants»:

$$I_{SERS} = I_{inc}(\omega_{inc}) \cdot I(\omega_s) = |E_{inc}(\omega_{inc})|^2 |E(\omega_s)|^2$$



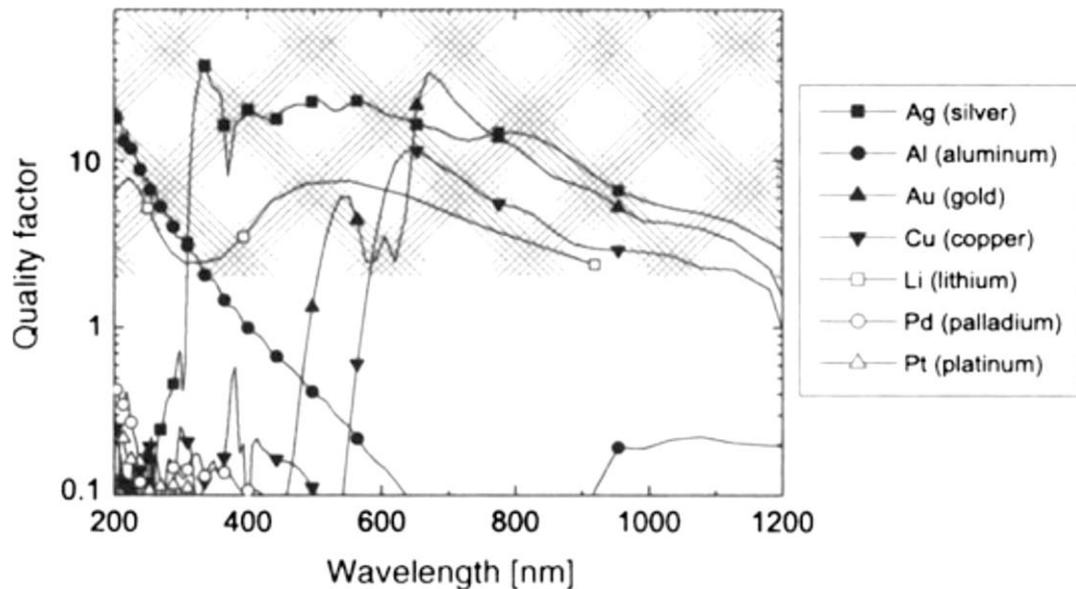
**Figure 3.1.** Amélioration de EM dans la SERS. a) nanoparticule de Au agit comme une nano-antenne par excitation d'une résonance de plasmon de surface dipolaire localisée (LSPR). b) Le champ "entrant" ( $\omega_{inc}$ ) et le champ "sortant" ( $\omega_{inc} - \omega_{vib}$ ) sont renforcés par la diffusion élastique de la lumière sur la nanostructure métallique supportée par le LSPR

L'amélioration optimale de SERS nécessite donc à la fois le rayonnement incident  $\omega_{inc}$  et le rayonnement Stokes Raman décalé à  $\omega_s = \omega_{inc} - \omega_{vib}$  sont en résonance avec le pic LSPR de la nanostructure métallique. En générale, des nanostructures avec des dimensions typiques de  $\sim 30-100$  nm sont nécessaires pour remplir les conditions de résonance LSPR avec une lumière visible. LSPR dépend fortement de la taille et la forme de nanostructures [72] et également fortement peut être modifié pour des nanostructures étroitement espacés en raison de l'existence d'un couplage qui provient principalement des interactions de LSPR de nanostructures individuelles [74]. Dans les cas les plus simples, le  $I_{SERS}$  peut être réduite à  $|E(\omega_{inc})|^4$  [74]. L'Augmentation modérée de  $E_{loc}/E_{inc}$  conduit à une énorme amélioration de RS qui est appelé le facteur d'exaltation (EF) de SERS. L'amélioration EM dépend aussi des propriétés du métal et de la distance de la molécule de la surface. EF ( $\omega_s$ ) peut être décrit explicitement pour une petite sphère métallique (son rayon  $r$  est inférieur à un vingtième de la longueur d'onde de la lumière incidente):

$$EF_{em}(\omega s) \cong \left| \frac{\varepsilon(\omega_{inc}) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\omega_{inc}) + 2\varepsilon_0} \right|^2 \left| \frac{\varepsilon(\omega s) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\omega s) + 2\varepsilon_0} \right|^2 \left( \frac{r}{r+d} \right)^{12}$$

où  $\varepsilon(\omega)$  est la fonction complexe dépendant de la fréquence diélectrique du métal,  $\varepsilon_0$  est la constante diélectrique du milieu (bulk medium) et  $d$  est la distance de la molécule de la surface. L'Index *inc* signifie l'incident et *s* pour la lumière diffusée. La Figure 2 illustre le "facteur de qualité" métal / air nanoparticules (NP). La partie ombrée est la zone d'EF jusqu'à  $10^5$ . Il est clair que seul les métaux nobles (Ag, Au, Cu) sont les matériaux appropriés pour des substrats améliorant la diffusion Raman en surface lorsque l'excitation visible ou IR commun sont appliqués. Ag et Au sont les métaux les plus utilisés pour SERS. L'Ag peut être utilisé dans une gamme d'excitation étendue de 400 à 1200 nm, Au de 600 à 1200 nm. Le Cuivre et le Lithium (Cu, Li), deux métaux hautement réactifs, rarement servis pour SERS [69]. Les métaux de transition (à savoir Pt, Ru, Rh, Pd, Fe, Co et Ni) sont applicables lorsqu'ils sont excités par le rayonnement UV, mais ils sont en général moins améliorant (EF environ  $10^1$ - $10^4$ ). Récemment, SERS dans l'UV sur des surfaces d'Aluminium (Al) avec une forte amélioration (environ  $10^6$ ) a été rapportée [78]. Enfin, la molécule dispersée n'a pas besoin d'être en contact direct avec la surface métallique.  $I_{SERS}$  est proportionnel à  $\sim 1/d^{12}$  et elle est donc rapidement diminuée avec l'augmentation de la distance  $d$  de la surface. Il a été démontré que l'effet d'exaltation Raman est détectable pour  $d \leq 5$  à 10 nm [69].

Trois types de modes de vibration peuvent être trouvés dans le spectre SERS: (i) les éléments excités par la composante normale du champ et résultant en un dipôle induit par une forte composante perpendiculaire à la surface, (ii) et ceux excités par la composante tangentielle du champ induit un dipôle fortement tangentiel à la surface et le cas (iii) est un mélange. L'intensité des bandes Raman dépend alors de l'orientation de la molécule par rapport à la surface.

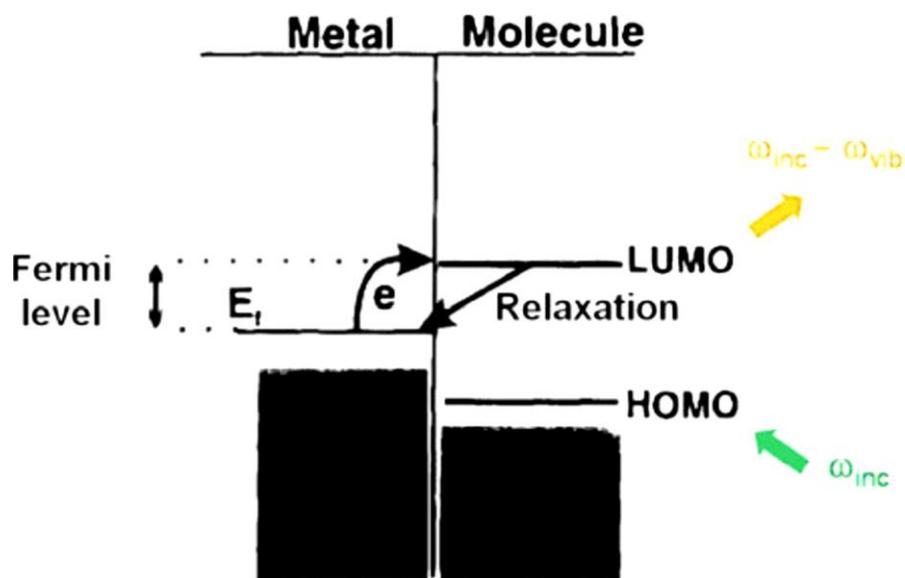


**Figure 3.2.** Le facteur d'exaltation pour des nanoparticules (NP) métallique / air.  
La partie ombragée est la zone d'exaltation qui vaut jusqu'à  $10^5$ .

### 2.3. Mécanisme Chimique (moléculaire) de SERS

Le mécanisme chimique (ou moléculaire) reflète l'augmentation du tenseur de la polarisabilité moléculaire  $\alpha_{\text{molécule}}$  et par conséquent la section transversale Raman. Ce mécanisme a un certain nombre d'exigences, tels que l'existence de "sites actifs" spéciaux, la formation d'une liaison chimique adsorbat-métal parfois appelé un effet première couche [79]. Un modèle commun pour expliquer ce mécanisme est le transfert de charge entre la molécule et la surface métallique [80,81]. En effet, la molécule devrait être chimisorbée sur le métal, liée à l'enthalpie comparable à l'énergie de la liaison chimique d'adsorption (plus négative que  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) permettant la formation d'un complexe de transfert de charge entre la molécule et la surface métallique. Le modèle général de processus de transfert de charge implique le transfert d'un électron du niveau de Fermi du métal à un niveau plus bas comme illustré dans la Figure 3. La fréquence des photons incidents  $\omega_{\text{inc}}$  est en résonance avec une transition à transfert de charges du complexe d'adsorbat-surface nouvellement formée. Ensuite, l'électron se détend vers le métal. Si l'électron réside dans la molécule assez longtemps, le photon diffusé ( $\omega_s = \omega_{\text{inc}} - \omega_{\text{vib}}$ ) portera des informations sur un état de vibration de la molécule ( $\omega_{\text{vib}}$ ). L'énergie du niveau de Fermi ( $E_F$ ) peut être modulée par le potentiel appliqué (dans le cas de l'électrode métallique), or par une excitation de longueur d'onde.

Le mécanisme chimique est généralement plus faible que celui d'électromagnétique. Les résultats expérimentaux et les calculs théoriques ont montré un EF de  $10^0$ - $10^2$  en fonction de la structure chimique, l'interaction avec le métal et notamment avec les vibrations [82]. D'autre part, la rugosité de surface et la présence de SPs localisés ne sont pas nécessaires pour le mécanisme chimique comme cela a été démontré par des mesures de SERS sur une surface lisse de cuivre avec un EF = 100 [71]. La distinction entre le mécanisme EM et le mécanisme chimique est généralement compliquée; l'existence d'un mécanisme de transfert de charge peut être prouvé expérimentalement par la mesure des profils d'excitation [83]. Récemment, des calculs de la densité de différence de charge ont été utilisés pour donner une preuve directe pour le mécanisme de transfert de charge, ainsi que de faire la distinction entre le transfert de charge et le mécanisme EM [84].



**Figure 3.3.** Mécanisme de transfert de charge de SERS. LUMO le plus bas orbitale moléculaire inoccupée, HOMO le plus haut orbital moléculaire occupé.

### 3. Facteur d'exaltation (EF) du SERS

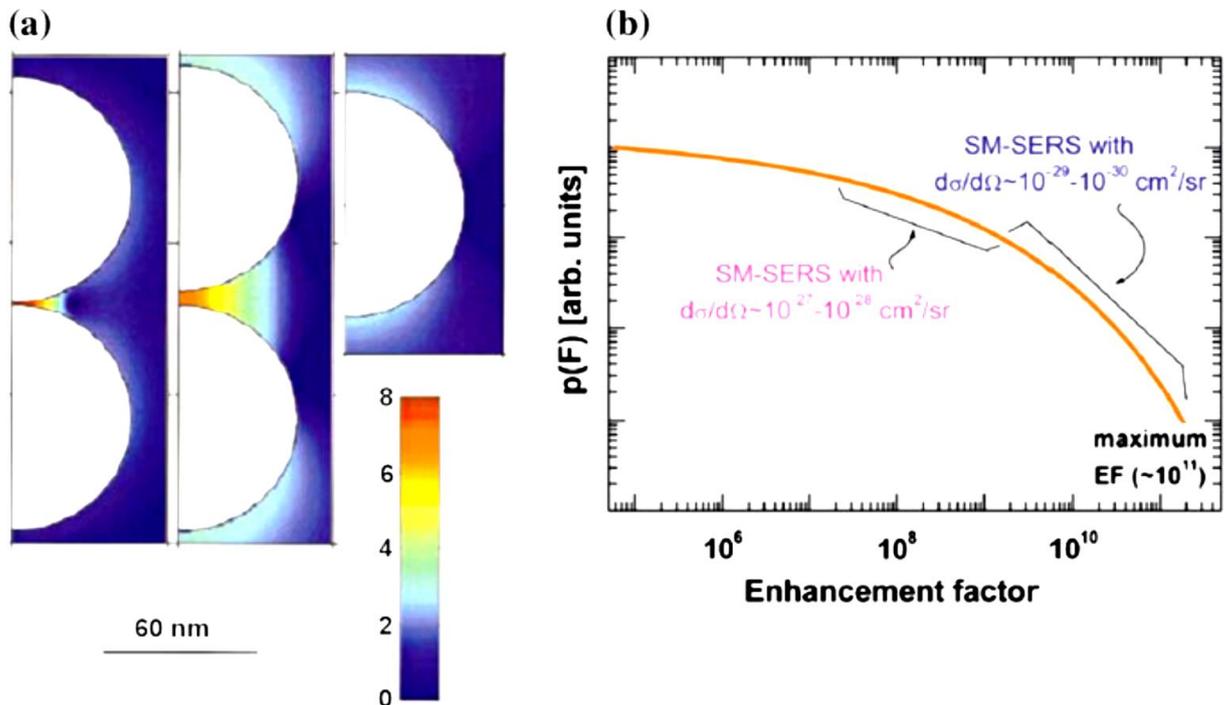
EF est une caractéristique clé de l'effet de SERS. Jusqu'à présent, plusieurs types de EF ont été proposées dans le but de trouver une quantité optimale permettant la comparaison des expériences entre les différents substrats dans des conditions différentes, ainsi que des calculs théoriques [85].

La définition commune d'EF compare les intensités intégrales de la bande la plus forte dans le SERS ( $I_{SERS}$ ), normalisé à un nombre d'éparpillements moléculaires participants dans les cas respectifs, mesurée à la même mise en place :

$$EF = \frac{I_{SERS} / N_{SERS}}{I_{RS} / N_{RS}}$$

Une amélioration de résonance supplémentaire peut être obtenue pour des molécules chromophores adsorbés lorsque la longueur d'onde d'excitation coïncide avec les deux LSPR. Ce phénomène est appelé diffusion Raman de résonance de surface améliorée (Surface-enhanced resonance Raman scattering, SERRS). Bien que l'amélioration RRS / NRS d'environ  $10^3$ - $10^5$  peut être atteinte, le facteur SERRS / RRS est seulement  $10^2$ - $10^3$  en raison d'un amortissement supplémentaire de la résonance moléculaire des molécules chromophores adsorbées sur la surface métallique [86].

EF dépend fortement des propriétés du système active-SERS (le substrat métallique et l'analyte) et sur les conditions expérimentales (la longueur d'onde d'excitation utilisée). En raison de différentes fonctions diélectriques, Ag fournit un EF supérieure à Au, dans la région d'excitation 400-600 nm. Au-dessus de 600 nm Au devient comparable à celui d'Ag et peut fournir un EF de l'ordre de  $10^{10}$  à  $10^{11}$  [74]. Figure 3.4a illustre l'EF calculé pour dimère de deux sphères d'Ag et pour les même NP d'Ag isolés [87]. Il est évident que l'EF d'une unique NP est typiquement de l'ordre seulement de  $10^3$ . Un espacement très étroit entre les particules est bénéfique pour la génération des FE extrêmement forts de l'ordre de ( $10^8$ - $10^{11}$ ). Dans ce cas, les conditions d'excitation pour LSPR sont modifiées en raison du couplage inter-particulaire des résonances de plasmon. Certaines résonances dans des régions très localisées (les «points chauds»), dans les jonctions entre deux NPs (dimères) par exemple, sont la source d'un champ local amélioré extrêmement élevé [74]. Lorsque la distance entre deux NPs augmente de ~ 2 à 10 nm, l'EF maximale dans le «point chaud» diminue rapidement (Figure 4a). Dans la pratique, l'écart entre les NP est difficile à contrôler.



**Figure 3.4.** EF de SERS. a) EF calculé pour le dimère de deux sphères et pour une seule nanoparticule de Ag isolé (90 nm de diamètre). La longueur d'onde du champ incident était de 514,5 nm avec polarisation verticale. L'échelle en couleurs est logarithmique et les EFs en dehors de l'intervalle  $10$ - $10^8$  sont affichés en bleu foncé et rouge foncé, respectivement. b) Distribution de probabilité des EF dans SERS.

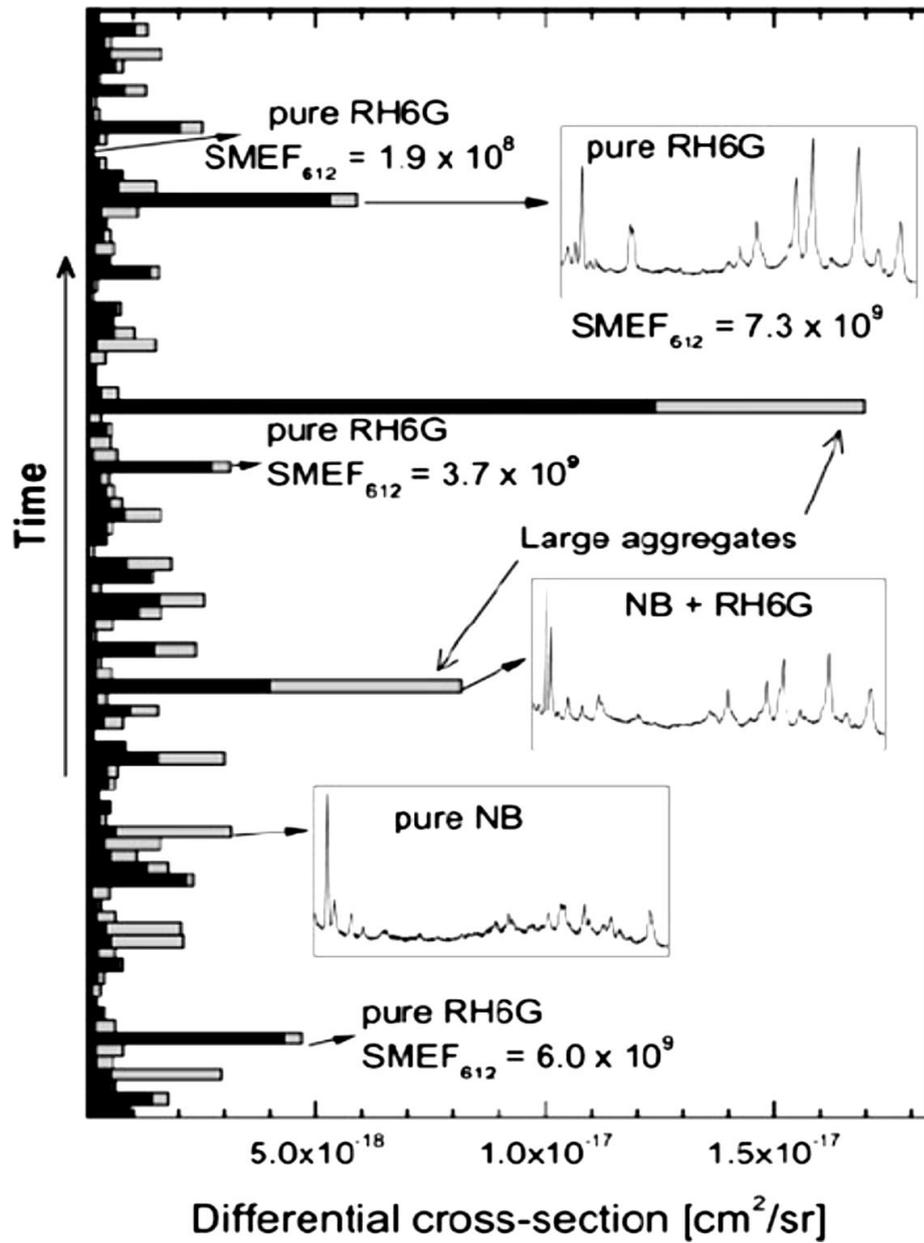
#### 4. SERS d'une seule molécule (SM)

En 1997, des expériences SM-SERS ont été rapportées indépendamment par Nie et Emory [88] et Kneipp et ses collaborateurs [89]. Nie et Emory ont pu obtenir de façon sélective un signal à partir d'une seule molécule RH6G adsorbé sur une seule nanoparticule d'Ag par la combinaison de la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie à SERS. Kneipp et ses collègues ont observé SM-SERS d'Adénine ( $C_5H_5N_5$ ) acquise à partir d'un petit agrégat de nanoparticules d'Ag.

Le signal SERS dans des expériences SM-SERS dépend de l'existence de «points chauds», c'est une condition nécessaire pour que la molécule soit située dans le

"hot spot" (point chaud) pour voir le spectre de la molécule, mais le "point chaud" coïncidence la molécule, est statistiquement un événement rare. Les spectres SM-SERS présentent souvent des fluctuations d'intensité forte, y compris à la fois l'intensité et les changements spectraux [88], qui sont généralement considérés comme étant caractéristique pour l'événement SM. Cependant, ces fluctuations ont même été observées pour des concentrations élevées de colorants ainsi que dans d'autres circonstances. D'autres effets comme photo-blanchiment, Photo-désorption, la contamination par des espèces carboniques, les changements de morphologie de substrat, ainsi le chauffage du substrat peuvent contribuer aux fluctuations d'intensité. Ainsi, les fluctuations d'intensité SERS ne représentent pas par eux-mêmes une preuve d'un événement SM [74]. Une nouvelle approche basée sur l'utilisation de deux analytes (biais de SERS- bi-analytique) a été proposé comme une preuve plus fiable de SM-SERS [90,91]. Dans cette expérience, le signal SERS est mesurée à partir d'un mélange de deux espèces à spectre SERS distinguées. Si le spectre SERS est un mélange de deux analytes, cela signifie qu'il y a de nombreuses molécules au niveau des «points chauds». L'observation d'un signal SERS d'un seul analyte est une preuve claire que cela vient d'un très petit nombre de molécules. Cette approche est illustrée sur la Figure 5 pour Rhodamine (RH6G) et bleu de Nile (NB) (Colorants) sur un ensemble de NP d'Ag. Chaque événement sur l'axe vertical correspond à un spectre SERS individuel (le temps d'intégration est de 0,05 s).

Il est évident que SM-SERS n'est pas une technique universelle parce que n'est pas chaque molécule est capable d'être adsorbé sur le site "hot spot" pour obtenir un signal SM-SERS. Jusqu'à présent, les spectres authentiques SM-SERS ont été obtenus qu'à partir de quelques colorants et des molécules non résonantes [ 92, 93].



**Figure 3.5.** BiASERS sur l'agrégat des nanoparticules Ag. Rhodamine 6G - RH6G, teintures bleues du Nil du NB, facteur d'exaltation d'une seule molécule (SMEF).

## **LA PARTIE EXPERIMENTALE, RESULTATS ET DISCUSSION**

## 4. ELABORATION ET CARACTERISATION DE NANO FILS

### DE SILICIUM

#### 1. Introduction

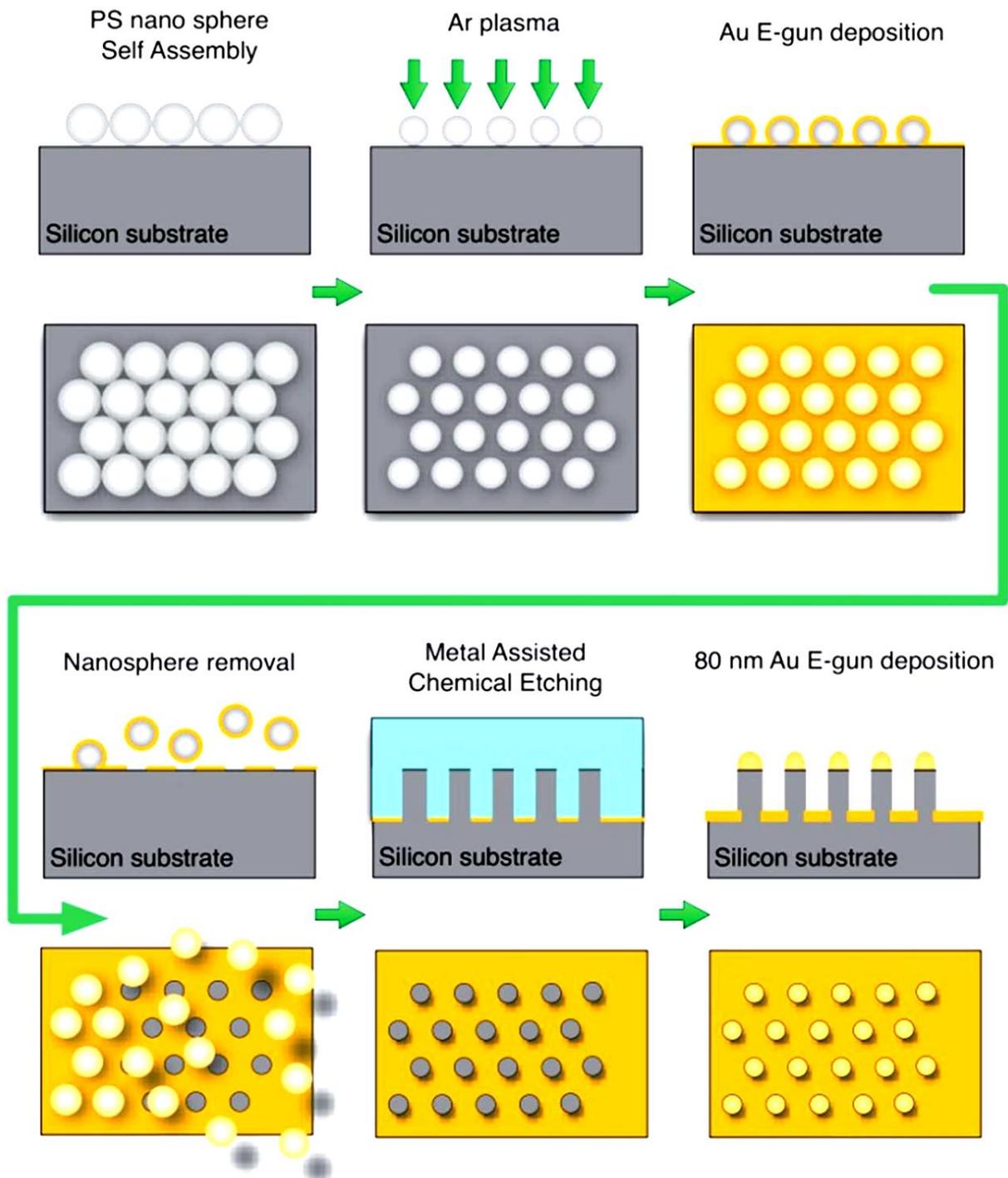
Les nanostructures de Silicium, en particulier les nano fils de Silicium, le Silicium poreux (pSi) ou les nano cristaux de Silicium, ont attirés une grande attention ces dernières années en raison de leurs applications potentielles en photonique [94], optoélectronique, électronique [95,96]. L'une des méthodes prometteuses d'obtention de nano fil avec des propriétés exactement adaptées est ; la gravure chimique assistée par des métaux (MACE). La méthode permet un réglage précis de la longueur, densité, ordre et diamètre de nano fils. Par exemple, le diamètre peut varier entre plusieurs  $\mu\text{m}$  jusqu'à 10 nm, où des phénomènes quantiques dominent. Bien que la préparation des nano fils par gravure chimique assistée par un métal soit bien établie, la compréhension des processus physiques et chimiques sous-jacents n'est pas complète. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats d'une série d'expériences contrôlées et formulons une hypothèse expliquant la variation de la morphologie.

#### 2. Fabrication de nano fils de Silicium par la gravure chimique assistée par un métal

Les nano fils de Silicium ont été fabriqués par la gravure chimique assistée par un métal (MACE). L'approche comporte deux étapes. Tout d'abord, on dépose sur le substrat de Si un film de métal noble structuré par lithographie (Au). Par la suite, la gravure est réalisée en Acide Fluorhydrique (HF) et un agent oxydant, typiquement

Peroxyde d'Hydrogène ( $H_2O_2$ ). On utilise de l'éthanol, de l'acétone et de l'eau dé-ionisée (DI) pour rincer les échantillons en plusieurs étapes de la fabrication. Les substrats sont d'abord découpés en petits carrés de taille ( $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ ), puis dégraissés et nettoyés pendant 5 min sous ultrasons dans les solutions suivantes ; l'Acétone et l'Isopropanol, puis rincés abondamment à l'eau distillé suivi d'un nettoyage dans une solution de piranha ( $H_2SO_4$  (96%)/ $H_2O_2$  (30%), 3:1 v/v) pendant 90 min à une température égale à  $80^\circ\text{C}$  afin d'éliminer toute trace organique ainsi rendre la surface hydrophile, puis rincés à l'eau distillé et séchés sous un flux d'azote sec.

Pour la structuration lithographique, on a utilisé la lithographie par nano sphères [97]. Des particules de polystyrène (PS) mono dispersées ont été déposées par centrifugation sur la surface précédemment nettoyée, ce qui a donné une monocouche hexagonale fermée des nano particules. Par la suite, nous avons réduit la taille des sphères par un procédé de gravure physique utilisant un plasma d'Argon (Dibiscom Plasma Matrix, puissance RF = 75 W, temps = 8 minutes et pression =  $10^{-2}$  mbar). Le diamètre des sphères pourrait être contrôlé en faisant varier le temps de gravure du plasma. Ensuite, une couche en Or (Au) de 20 nm d'épaisseur a été déposée par un faisceau d'électron sur le substrat masqué. Après avoir retiré les sphères de PS dans un bain à ultrasons constitué de l'Ethanol, on obtient un masque d'Or avec des ouvertures hautement ordonnées. Enfin, les substrats masqués à l'Or ont été gravés dans une solution constituée d'HF (50%) :  $H_2O_2$  (30%) :  $H_2O$  conduisant à la formation des nano fils de Silicium. Le procédé de gravure est arrêté en rinçant (plongeant) l'échantillon avec/dans de l'éthanol. L'ensemble du procédé a été réalisé à une température ambiante. La Figure 1 représente les différentes étapes employées pour la fabrication des nano-fils de Silicium.

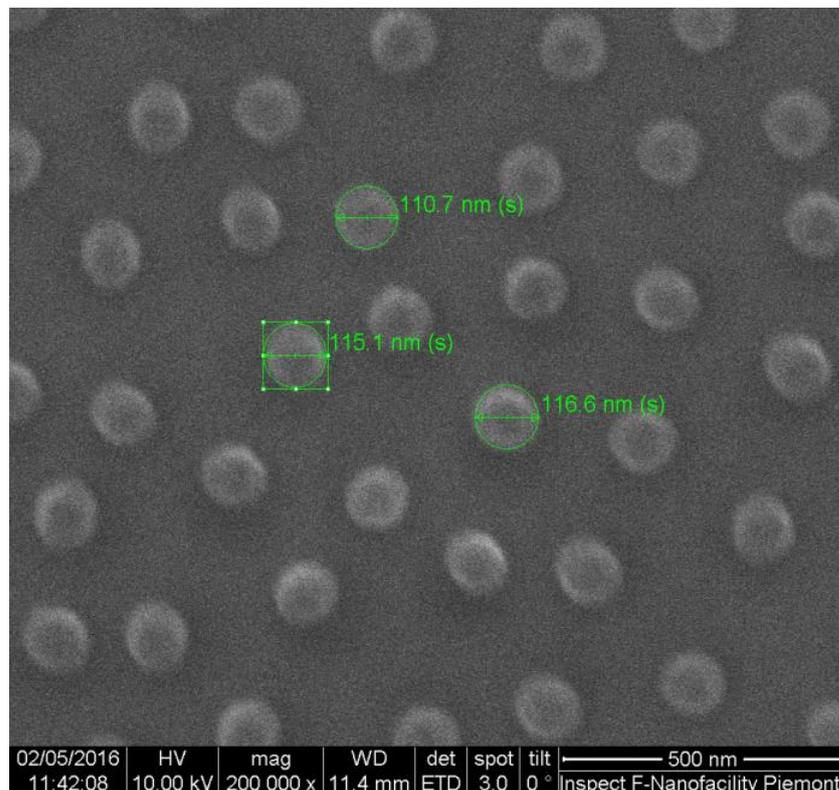


**Figure 4.1.** Schéma de différentes étapes employées pour la fabrication des nano-fils de Silicium.

### 3. Synthèse de nano-sphères de polystyrène (PS)

Les nanoparticules de polystyrène ont été synthétisées par polymérisation en émulsion. Les réactions de polymérisation ont été réalisées Dans un récipient de 1 l équipé d'un condenseur, agitateur, un thermomètre et des entrées pour l'azote et

le styrène. 500 ml d'eau dé-ionisée contenant 0,3 g (1,0 mmol) de dodécylsulfate de sodium (SDS) a été introduit dans le réacteur à température ambiante sous agitation d'une vitesse de 300 tr / min, puis 70 ml (0,61 mol) de styrène a été ajoutés goutte à goutte. En suite le mélange a été purgé avec de l'azote pendant toute la procédure de polymérisation. Le réacteur a été chauffé à 80 ° C, puis un persulfate de potassium d'une solution aqueuse de 5,0 ml (0,74 mmol) a été ajoutée, et on a fait réagir le mélange pendant 24 h. Le latex obtenu a été purifié d'un tensioactif et d'un. Enfin la taille des nanoparticules de polystyrène a été déterminée par microscopie électronique, des nanoparticule (nano sphère) d'une taille de  $250 \pm 4$  nm ont été obtenu, tandis que la valeur de rayon hydrodynamique, déterminé par diffusion lumineuse dynamique (DLS) a été de 259 nm (PDI 0,020).



**Figure 4.2.** Nano sphère de PS.

#### 4. Propriétés morphologiques des nano fils de Silicium

Nous avons effectué de nombreuses expériences dans l'ensemble de l'espace paramétrique défini par la concentration de  $H_2O_2$ , la concentration en HF, la température et le type dopant, le dopant et le niveau de dopage des substrats de

Si. D'une manière générale, suivant l'équation de Nernst, une température élevée et/ou une concentration en  $H_2O_2$  élevée augmentent le potentiel redox de la solution d'attaque et donc la vitesse de gravure. En générale, le Silicium poreux est formé pour chaque type et niveau de dopage lorsque ces deux derniers paramètres sont suffisamment élevés. Cependant, pour la stabilité du processus, il est important de garder les paramètres dans un régime modéré. Les résultats suivants concernent des valeurs fixes de la température (température ambiante) et une solution de gravure d'HF de (50%):  $H_2O_2$  (30%):  $H_2O$  avec un rapport de 3: 1: 1 en volume.

Il s'est avéré que pour les valeurs données ci-dessus, la morphologie est déterminée par la concentration de dopage seulement. En particulier, il ne dépend pas du type de dopant. Par conséquent, dans ce qui suit, nous nous concentrons davantage sur la relation entre le niveau de dopage et la morphologie.

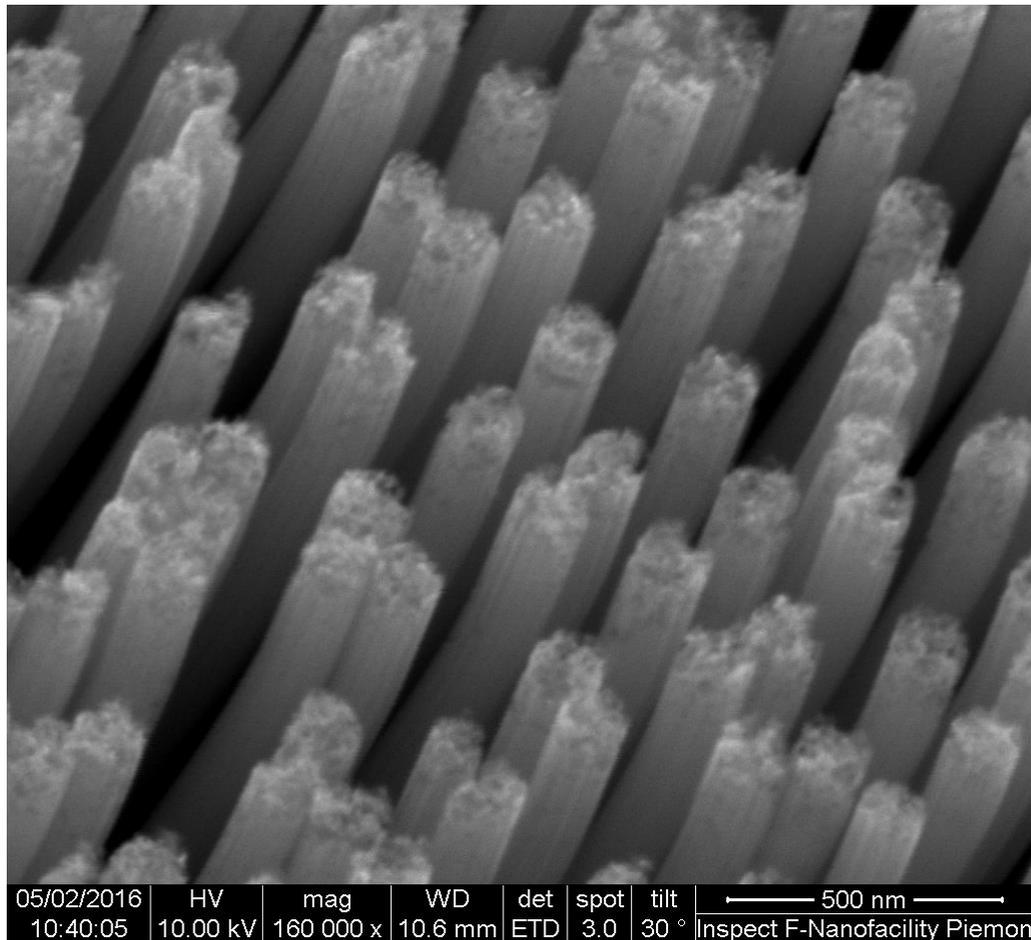
Nous avons commencé avec des substrats commerciaux en Si type n et type p avec des niveaux de dopage entre  $10^{12}$  et  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , listés dans le tableau 1.

Numéro de substrat et ordre des cristaux	Élément dopant	Résistance spécifique ( $\Omega \text{ cm}$ )	Concentration du dopage en ( $\text{cm}^{-3}$ )
II (100)	P (n)	59.5-80.5	$5 \times 10^{13}$ – $7 \times 10^{14}$
IV (100)	P (n)	4-7	$6 \times 10^{14}$ – $1 \times 10^{15}$
V (100)	B (p)	5-10	$1 \times 10^{15}$ – $3 \times 10^{15}$
VI (100)	B (p)	6-10	$1 \times 10^{15}$ – $2 \times 10^{15}$
IX (100)	B (p)	0.01-0.05	$8 \times 10^{18}$ – $2 \times 10^{19}$
X (100)	B (p)	0.004-0.007	$1 \times 10^{19}$ – $2 \times 10^{19}$

**Tableau 4.1.** Caractéristiques des plaquettes de Silicium utilisées pour l'étude de l'influence de dopage sur la morphologie des nano fils de Silicium.

Une caractérisation morphologique a été effectuée à l'aide du microscope électronique à balayage à canon à émission de champ FEI Inspect-F<sup>TM</sup> (FEG-SEM); Nous avons utilisé 10 kV pour observer des nano sphères PS et jusqu'à 30 kV pour les structures en Or et les nano fils de Silicium avec un détecteur d'électrons secondaires. Nous avons toujours adopté une configuration inclinée ( $30^\circ$ ) qui permet une vue en coupe transversale des nanostructures et nous avons varié le grossissement de 20 000 fois à 120 000 fois selon la taille des caractéristiques.

La caractérisation SEM des structures résultantes montre clairement que les nano fils gravés à partir de Si hautement dopé sont toujours complètement poreux (Figure 3 (a) et (b)), alors que les nano fils gravés à partir de Si légèrement dopés sont principalement monocristallins (Figures 3 (c) et (D)), entouré seulement par une couche poreuse de Si relativement mince [98].

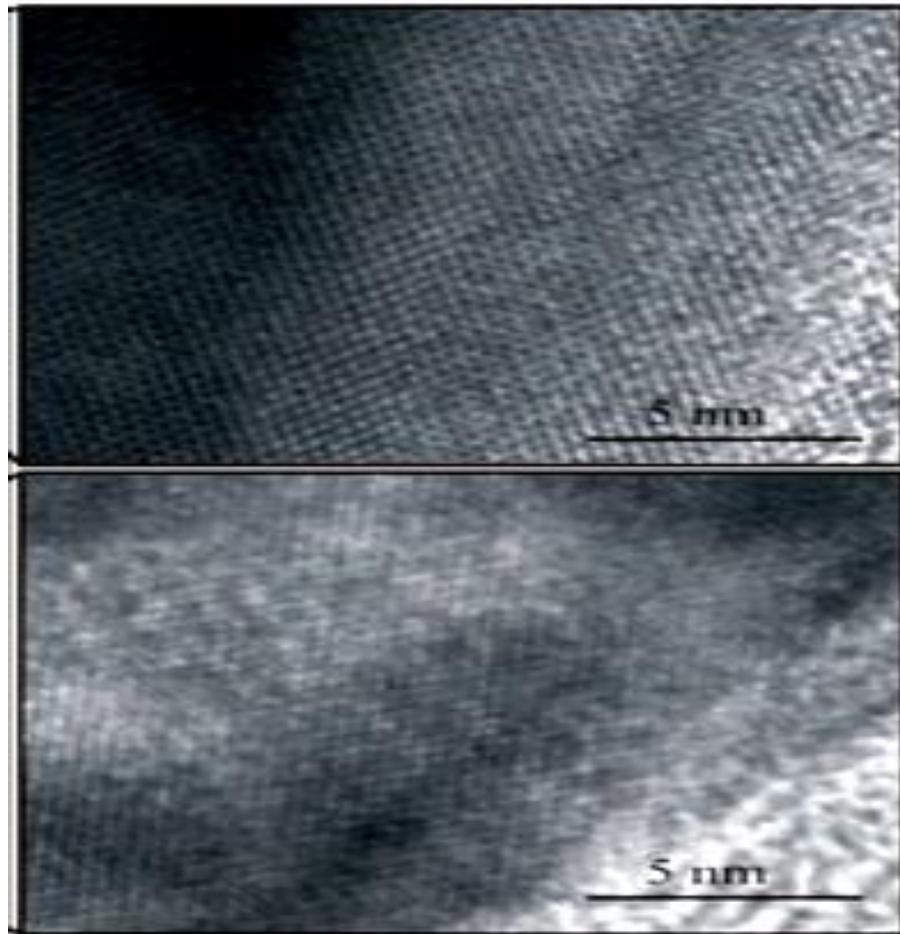


**Figure 4.3.** Images SEM des nano fils gravés d'un substrat Si fortement dopé. Dans le cas des nano fils fortement dopés, une structure poreuse se forme sous le fil, alors que le Si légèrement dopé semble être monocristallin.

Les substrats commerciaux dopés disponibles ne permettent pas une variation graduelle de la concentration et du type de dopage. Ainsi, il n'est pas possible d'établir si la transition entre la morphologie cristalline et la morphologie poreuse du nano fil est brusque et à quel niveau de dopage elle se produit. Par conséquent, nous avons conçu une expérience dans laquelle nous allons graduellement varier le niveau de dopage des nano fils, en conservant le type de dopant inchangé.

Multiplés couches de Si dopées au bore avec un niveau de dopage graduellement variant dans la plage de  $6 \times 10^{17}$  -  $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ont été développées par épitaxie par épitaxie par jet moléculaire (MBE, en utilisant un instrument Riber SIVA 45) à  $500^\circ \text{ C}$  et à une vitesse de dépôt de  $0,5 \text{ \AA s}^{-1}$ . Les couches ont été déposées sur un substrat Si (100) dopé P. Avant la croissance de MBE, les contaminants organiques sur la surface du substrat ont été éliminés par un nettoyage dans une solution de piranha ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%)/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%), 3:1 v/v) pendant 90 min à une température égale à  $80^\circ \text{ C}$  afin d'éliminer toute trace organique ainsi rendre la surface hydrophile, puis rincés à l'eau distillé et séchés sous un flux d'azote sec. Les couches déposées avaient une épaisseur de 30 nm chacune. Les couches de Si ont été séparées par des couches de Germanium (Ge) supplémentaires de 0,4 nm d'épaisseur déposées par MBE avec une croissance de  $0,2 \text{ \AA/s}$ . Les couches Ge supplémentaires jouent le rôle de marqueurs permettant une différenciation plus aisée entre les couches de différents niveaux de dopage en microscopie électronique à transmission (TEM).

La Figure 4 (a) montre l'image TEM (Microscopie électronique à transmission) d'un nano fil de silicium obtenue par gravure chimique assisté par un métal MACE.



**Figure 4.4.** (a,b) image TEM d'un nano fil de Si gravé avec des couches de Silicium dopées dans la gamme de  $6 \times 10^{17}$  -  $6 \times 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ . Il a été La transition d'une morphologie cristalline à une morphologie poreuse se trouve dans la plage de  $1 \times 10^{18}$  et  $3 \times 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ .

Des couches de différentes concentrations de bore séparées par des films minces sont discernables ; étiquetés sur la figure. Les couches de Si légèrement dopées présentent une structure cristalline (figure 4 (b)), tandis que les couches de Si fortement dopées sont nettement poreuses (figure 4 (c)). Nous observons que la transition entre Si cristallin et Si poreux est assez abrupte et se produit autour d'un niveau de dopage critique entre  $1 \times 10^{18}$  et  $3 \times 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$ .

Nous observons également que le Ge est intensivement gravé que le Si. C'est une conséquence du fait que  $\text{GeO}$  se dissout rapidement dans  $\text{H}_2\text{O}$ ; une étude détaillée de ce phénomène est présentée dans [99].

### 5. Formation de Silicium poreux (Si-p)- la théorie

Nos expériences ont montré que la porosité de nano fils de Silicium obtenue par gravure chimique assisté par un métal (MACE) est en fonction de la concentration de dopage du substrat de Si. Le Si-p gravé anodiquement formé par l'application d'un biais avec une solution à base d'HF est également déterminé par la concentration de dopage [100,101]. Ici, on peut faire une analogie avec la gravure anodique afin d'obtenir des structures poreuses de nano fils. Ceci devient évident en considérant la relation entre la concentration de dopage  $N_{D/A}$  et la largeur de la région de charge spatiale (SCR) :

$$w_{SPR} = \sqrt{\frac{2 \epsilon \epsilon_0 (U_B - U)}{e N_{D/A}}}$$

Dans ce cas,  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide,  $\epsilon$  la permittivité du matériau (Si:  $\epsilon = 11.9$ ),  $U_B$  la hauteur de barrière,  $U$  la polarisation appliquée en direction avant et  $N_{D/A}$  la concentration de dopage.

La théorie ainsi peut être appliquée à la gravure chimique assistée par métal MACE. Ici, on rencontre également l'interface électrolyte/Si et de manière similaire à la gravure anodique décrite ci-dessus, le transport de charge se produit plus efficacement dans le cas du Si hautement dopé, ce qui conduit à la formation Si -p. Cependant, contrairement au Si - p gravé anodiquement, où le transfert de charge est contrôlé par la tension (voltage) appliquée, le transfert de charge dans MACE est de nature différente. Les charges nécessaires à la formation du Si-p proviennent de la réaction catalytique de l'agent oxydant ( $H_2O_2$ ) à la surface de l'Or (Au).

Par la suite, le transport de charge est facilité principalement par des paires redox  $Au / Au^+$  circulant dans l'électrolyte dans la couche poreuse au-dessous du film en Or formant pendant la gravure. Le procédé fournit des trous électroniques nécessaires à l'oxydation du Si et de sa solution subséquente par HF.

Le SCR est étroit dans le cas du Si hautement dopé et permet le transport efficace de trous électroniques dans les deux sens, dans le volume de Si. Dans ce cas, le transport de charge basé sur les paires redox  $Au / Au^+$  est renforcé par le transfert de charge dans le substrat cristallin à faible résistance. Ce canal de transport de charge supplémentaire accélère la gravure de Si et donc la formation du Si-p. Dans

le cas contraire de Si légèrement dopé, le canal de transport de charge supplémentaire est fermé et la croissance de Si-p procède beaucoup plus lentement puisqu'elle n'est supportée que par la circulation des paires redox  $\text{Au} / \text{Au}^+$  et les nano fils de Silicium résultantes sont principalement cristallines avec une fine couche de Si-p autour.

## 6. Conclusion

La morphologie des nano fils de Silicium obtenu par gravure chimique assistée par un métal MACE dépend fortement de la concentration de dopage du matériau de départ. Par analogie avec la gravure anodique, le Si poreux est obtenu à partir de silicium fortement dopé, tandis que le Silicium légèrement dopé génère des nano fils de Silicium cristallins. Connaissant le niveau critique de dopage, nous pouvons réguler la morphologie des nanostructures.

## 5. APPLICATIONS DE NANO FILS DE SILICIUM EN

### DIFFUSION RAMAN EXALTEE PAR EFFET DE SURFACE

#### (SERS)

##### 1. Introduction

Le développement des méthodes simples et peu coûteuses pour la fabrication des nanostructures sur une grande surface avec des équipements disponibles dans la plupart des institutions de recherche est requière [102] la lithographie de nano-sphères (NSL), basé sur l'auto-assemblage de polymère ou de nano-sphères métallique [103-105] en combinaison avec la gravure chimique assisté par un métal (MACE), représentent de bons candidats pour une fabrication rentable à grande échelle de nanostructures fonctionnelles et ordonnées. Récemment, les nano-fils de Silicium ont été utilisés comme un substrats de support SERS dû à leurs propriétés optiques, électriques et mécaniques [106-108] les nano-fils de Silicium offrent un grands rapports surface / volume et ils ont la capacité de confiner la lumière incidente sur leur surface, en amélioration la conversion de la lumière et par conséquent, l'amélioration du champs électromagnétique localisée [109,110], de plus, les propriétés mécaniques du Silicium offrent la possibilité d'avoir des nano fils autonomes robustes et flexibles.

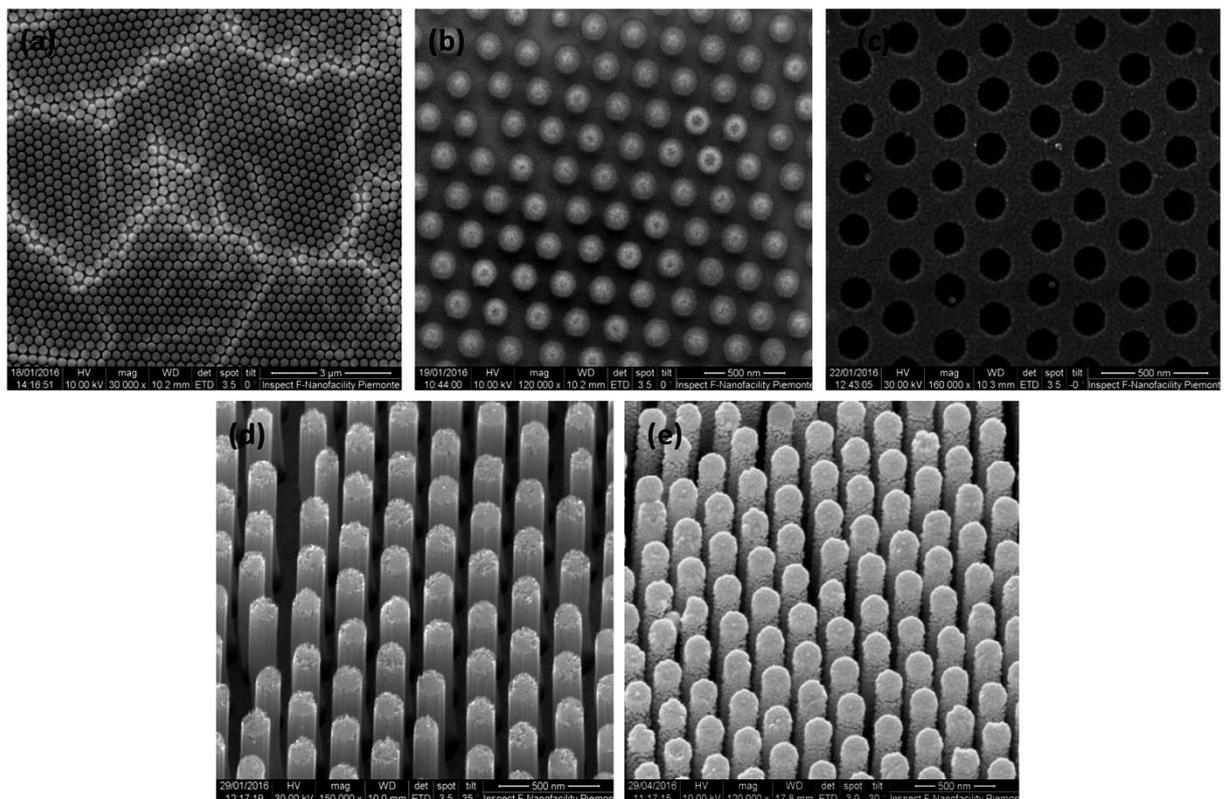
Dans ce chapitre, nous avons optimisé les propriétés de nano-fils de Silicium cristallin décorés par de nanoparticules métalliques (Or) pour : la diffusion Raman exaltée de surface. L'efficacité SERS de ces substrats a été étudiée dans différents configuration afin de sélectionner la configuration optimale pour l'analyse Raman. La mélamine a été utilisé comme molécule d'analyte pour évaluer les performances du substrat SERS en termes d'uniformité du signal Raman à travers une grande surface, ainsi que la sensibilité du substrat SERS pour la détection d'analyte et le facteur d'exaltation.

## 2. Préparation des nano-fils de Silicium

Les échantillons de nano fils de silicium d'une superficie égale à  $(1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2)$  utilisés dans notre étude ont été préparés par gravure chimique assistée par Au (Or) du Silicium cristallin en une seule étape dans la solution : HF (50%):  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%):  $\text{H}_2\text{O}$ , selon les étapes décrites dans précédemment. Nous avons également utilisé des nano-fils de Silicium décorés par des particules métalliques (Or) déposés par évaporation par un faisceau d'électrons.

## 3. La caractérisation des nano-fils de Silicium

La procédure de fabrication adoptée a donné une matrice de nano-fil de Silicium qui peut être testée avec des molécules actives, les résultats de chaque étape de fabrication sont montrés sur la Figure 1.



**Figure 5.1.** Images SEM rapportant des étapes consécutives de fabrication. a) monocouche de nano sphères PS auto-ordonnées en configuration hcp. b) nano sphères PS réduites. c) film mince d'Au à motifs de vides circulaires résultant de la

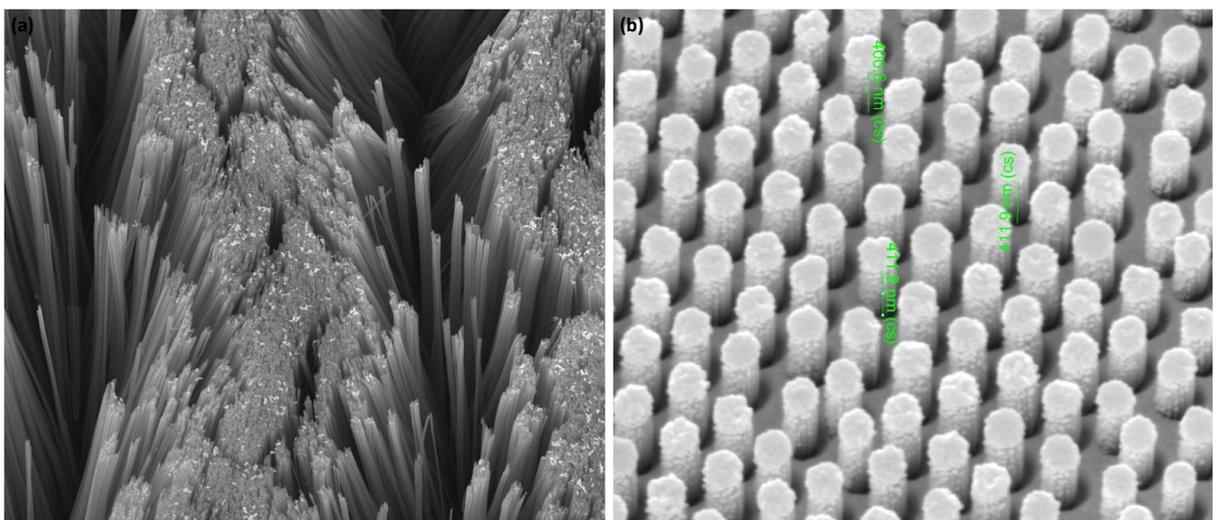
réduction des nano sphères de PS et de leur élimination. d) Matrice résultante de nanofils de silicium. e) nanofils de Silicium couverts de 80 nm en Or.

Une fois la gravure est terminée, une matrice de nano fils de Silicium est obtenue d'un diamètre allant de 100 à 130 nm, et d'une longueur varie entre 600 nm à 1.3  $\mu\text{m}$ .

Enfin, une couche d'une épaisseur allant de 50 à 80 nm a été déposé sur les nano fils obtenu par évaporation par faisceau d'électrons à une incidence normale pour former des nanoparticules d'Or sur les pointes des doigts de nano fils de Silicium, comme le montre la Figure 1e.

L'optimisation des conditions de gravure (temps, concentration de la solution) nous a permis d'exploiter les propriétés mécaniques des nano fils de Silicium en fabriquant des fils de différentes longueurs.

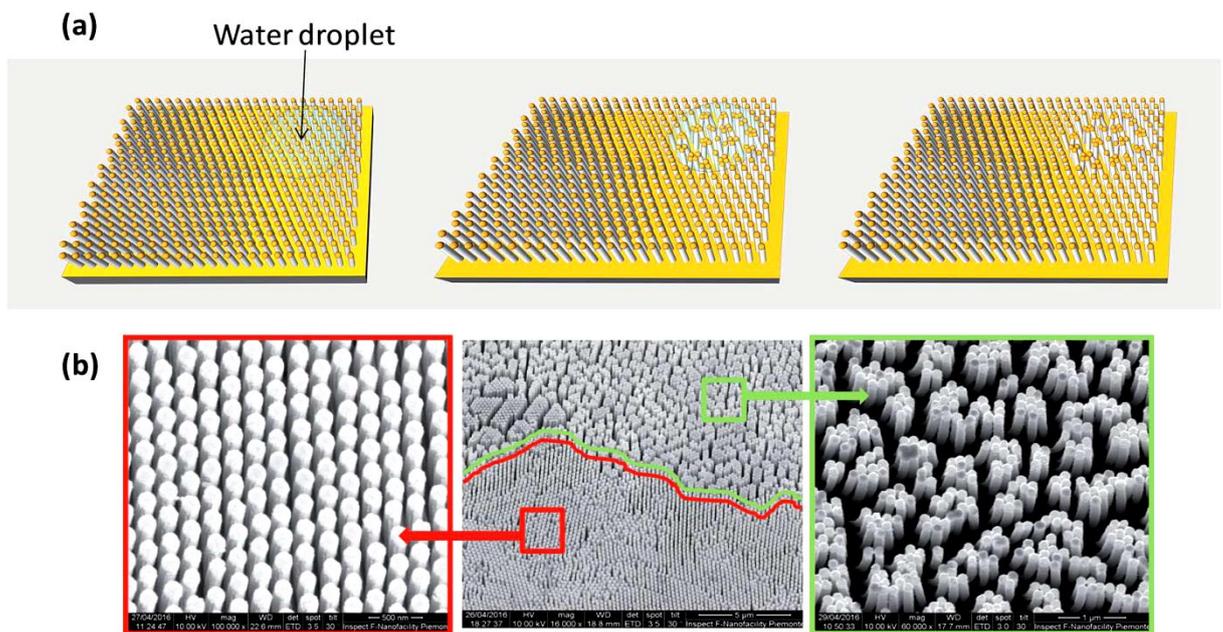
Lorsque les nanofils de Silicium ont des ratios (rapport de diamètre et de longueur) supérieurs à 1:10, ils se courbent et se collent ensemble pendant la fabrication (Figure 2a). D'autre part, des SiNWs avec un des ratios 1: 10 restent droites pendant la fabrication, comme montre la Figure 1d. De plus, des nanofils de Silicium droits ayant un rapport d'aspect de 1: 5 ont été fabriqués (Figure 2b).



**Figure 5.2.** a) des nanofils de Silicium penchés (rapport d'aspect > 1:10) obtenus avec un temps de gravure de 130 s. b) nanofils de Silicium (rapport d'aspect 1: 5)

revêtu de 80 nm d'Or. Ces nano fils de Si courts ont été utilisés pour démontrer l'effet non incliné se produit au cours de l'évaporation de l'eau.

Pour démontrer si les nanofils de Silicium résultants sont flexibles et capables de se plier ou non, nous avons effectué le test suivant, illustré dans (Figure 3a). Nous exposons les substrats à une goutte d'eau et les laissons sécher dans l'air.



**Figure 5.3.** a) Illustration du mécanisme d'inclinaison des nanofils de Silicium pendant l'évaporation de l'eau. b) des images SEM des nanofils de Silicium après l'évaporation de l'eau dans (la zone verte) et à l'extérieur la région des gouttelettes (zone rouge).

Après l'évaporation de l'eau, on a constaté que les nano fils de Silicium avec une ration de 1: 10 se penchent et se collent en formant différents faisceaux de nano fils (Figure 3b), tandis que les nano fils de silicium avec une ration de 1: 5 restent droits présentant une rigidité élevée (figure 2b).

Un test similaire a également été réalisé avec une gouttelette d'éthanol. Aucun phénomène n'a été observé. Le phénomène d'inclinaison pourrait être expliqué par

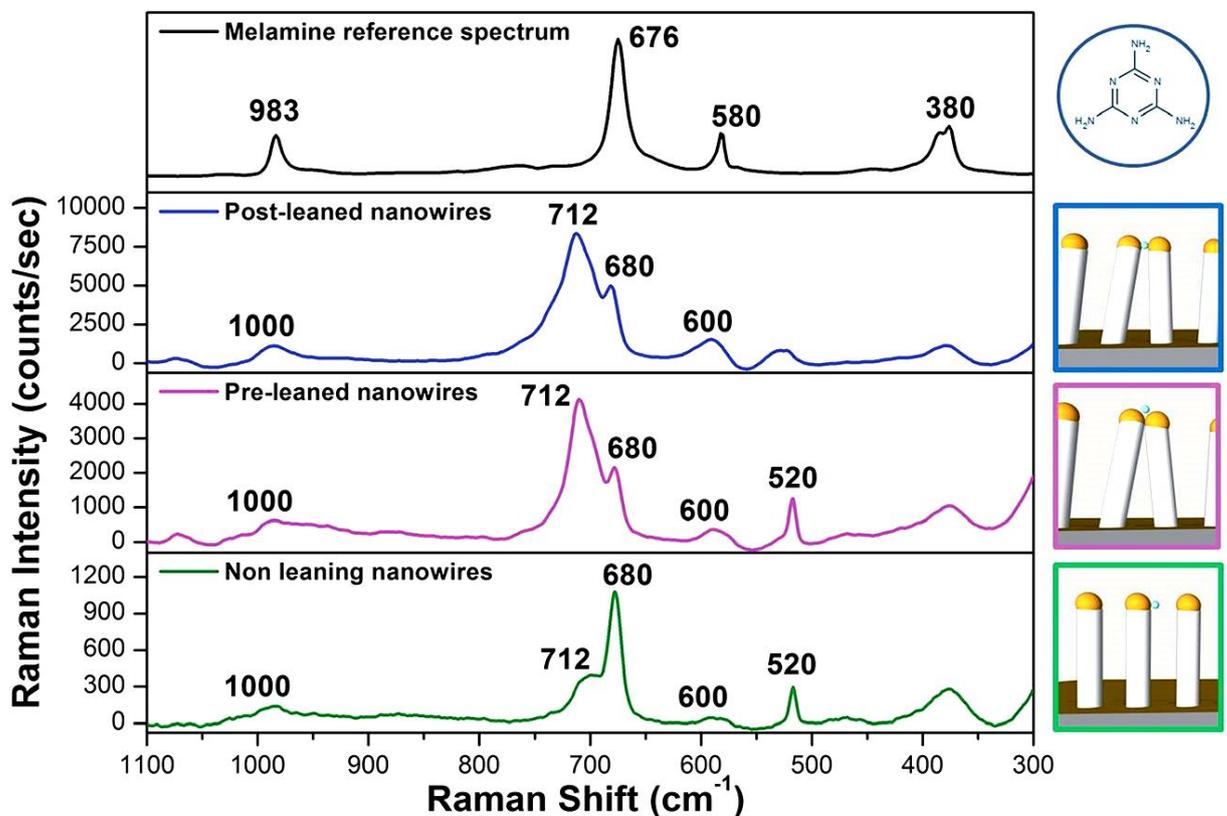
les effets capillaires pendant le séchage, en raison de la tension superficielle de l'eau.

De plus, il a été démontré que le module élastique des nano fils de Silicium est indépendant de leurs diamètres, si le diamètre est supérieur à 100 nm; Ceci soutient que l'effet de taille finie (en raison de la tension superficielle) ne joue pas un rôle sur le comportement élastique des nano-fils de Silicium de diamètre > 100 nm [111].

L'effet d'inclinaison nous a permis d'avoir un grand nombre de faisceaux de nano-fils dans la zone correspondant à la taille des gouttelettes sur le substrat, alors qu'aucune inclinaison n'est visible à l'extérieur de la zone de la goutte, comme le montre la Figure 3b.

#### 4. Mesure Raman

Il a été démontré précédemment que l'inclinaison des nanostructures flexibles telles que les nano fibres ou nano piliers [103] revêtues en Argent ou en Or est crucial pour l'intensité Raman.



**Figure 5.4.** Références de spectre Raman de la poudre de mélamine avec assignations principales dans la région spectrale 300-1100  $\text{cm}^{-1}$  (ligne noire). Les

spectres Raman enregistrés à partir des nano fils postérieurs (ligne bleue), des nano fils pré-inclinés (ligne violette) et des nano fils non inclinés (ligne verte) après dépôt d'une gouttelette de 1 ml d'une solution de mélamine de 100 µL/ L sur chaque substrat. Les mesures Raman ont été effectuées dans l'air après évaporation du solvant.

Comme déjà mentionné dans la Figure 3, la flexibilité des nano fils de Silicium libres ici présentée dépend fortement de la longueur des fils dont les propriétés d'inclinaison sont altérées lorsque la longueur d'un fil est inférieure à 0,6 mm.

Afin de démontrer que l'effet SERS est magnifié quand on utilise des nano fils de Silicium flexible en raison d'un piégeage de l'analyte dans une conjecture de points chauds, un test de comparaison entre des nano-fils inclinés et non inclinés a été initialement réalisé (Figure 4).

De plus, on a également comparé les nano fils pré-inclinés, c'est-à-dire les nano fils amenés à se pencher avant le dépôt de l'analyte, et les fils postérieurs inclinés, fils amenés à se pencher pendant le dépôt de l'analyte, pour mieux comprendre l'efficacité du mécanisme SERS.

Des substrats de nanofils de Silicium avec une ration de 1: 5 et 1: 10 ont été choisis pour les fils dits «fils non inclinés» et «fils inclinés» respectivement. Dans la configuration des "fils pré-inclinés", une goutte d'eau pure a d'abord été déposée sur le substrat de SiNWs pour induire l'inclinaison des nano fils avant l'addition de la sonde d'analyte.

Dans ces essais, la molécule de mélamine (Mel) a été choisie comme sonde d'analyte grâce aux propriétés démontrées lié à la surface de l'Or [112,113]. Elle est donc un candidat idéal pour étudier le mécanisme SERS sur des substrats à base de nanofils de Silicium. Une gouttelette de 100 mg/l d'une solution de Mel a été déposée sur des échantillons de nanofils de Silicium inclinés et non inclinés et laissée sécher à l'air avant l'analyse Raman.

Dans la Figure. 4 des pics typiques de Raman de mélamine à 380 cm<sup>-1</sup>, 580 cm<sup>-1</sup>, 678 cm<sup>-1</sup> et 983 cm<sup>-1</sup> sont représentés. Comme le montre la Figure 4, les spectres SERS de la mélamine sont dominés par l'amine trigonale qui se déplace à des nombres d'ondes plus élevés et se divise en deux pics principaux à 680 cm<sup>-1</sup> et 712

$\text{cm}^{-1}$ , ce qui indique que la mélamine est liée à la surface électropositive d'Or par l'intermédiaire de la paire d'électrons solitaires de l'azote.

De plus, le décalage et le rapport d'intensité relative entre les pics principaux à  $680 \text{ cm}^{-1}$  et  $712 \text{ cm}^{-1}$  dépendent des interactions physicochimiques de la mélamine avec les nanostructures métalliques sur les différentes configurations des points chauds liés à la surface des substrats.

Lorsque la mélamine est déposée sur l'échantillon de "fils non incliné", on suppose que l'analyte s'adsorbe uniformément sur tous les points revêtus en Or des nano fils, conduisant à une amélioration du signal Raman de la mélamine.

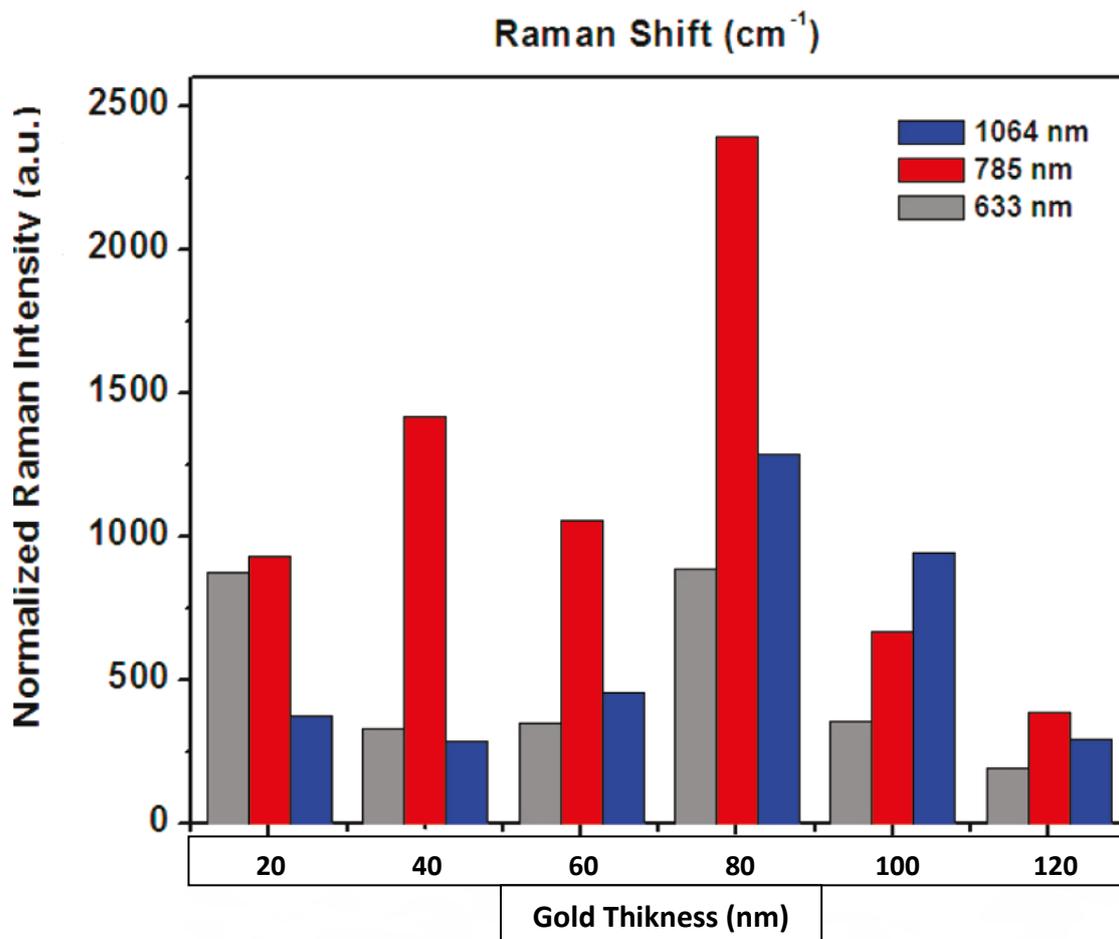
Wu et al. [114] ont montré que lorsque des nano fils libres, c'est-à-dire des fils non inclinés, sont présents à la surface et que l'excitation Raman est fournie par un laser à une longueur d'onde  $780 \text{ nm}$ , on pourrait en déduire qu'une forte augmentation de champ électrique se produisent à l'interface Au / nanofils de Silicium.

Dans cette configuration de points chauds, le mode est dominé par le pic à  $680 \text{ cm}^{-1}$ , qui atteint environ 1000 comptes par second avec seulement une petite épaule à  $712 \text{ cm}^{-1}$ . Des changements remarquables des bandes traditionnelles de Raman de la mélamine à  $580 \text{ cm}^{-1}$  et  $983 \text{ cm}^{-1}$  à  $600 \text{ cm}^{-1}$  et  $1000 \text{ cm}^{-1}$  ont également été enregistrés, avec le premier ordre de Silicium à  $520 \text{ cm}^{-1}$ .

Dans le cas des nano fils inclinés, Les molécules de mélamine sont adsorbées aux extrémités des fils recouverts en Or et emprisonnées dans les points chauds Raman groupés avec le plus petit espacement entre les pointes de nano fils déterminées par la taille de la molécule d'analyte.

La formation de multiples points chauds après l'inclinaison des nano fils a entraîné une augmentation énorme du signal de mélamine à  $712 \text{ cm}^{-1}$  qui atteint environ 4000 comptes par second pour les " nano fils pré-inclinés "et 9000 comptes par second pour" les fils post-inclinés " respectivement (Figure 4). Le signal Raman provenant du fil pré-incliné est environ 2 fois inférieur à celui des fils post-inclinés. Ces résultats concordent bien avec ce qui a déjà été rapporté dans la littérature [115], avec une configuration de fils post-inclinés montrant le facteur d'exaltation le plus élevé par rapport aux fils pré-inclinés ainsi que aux configurations de fils non inclinés.

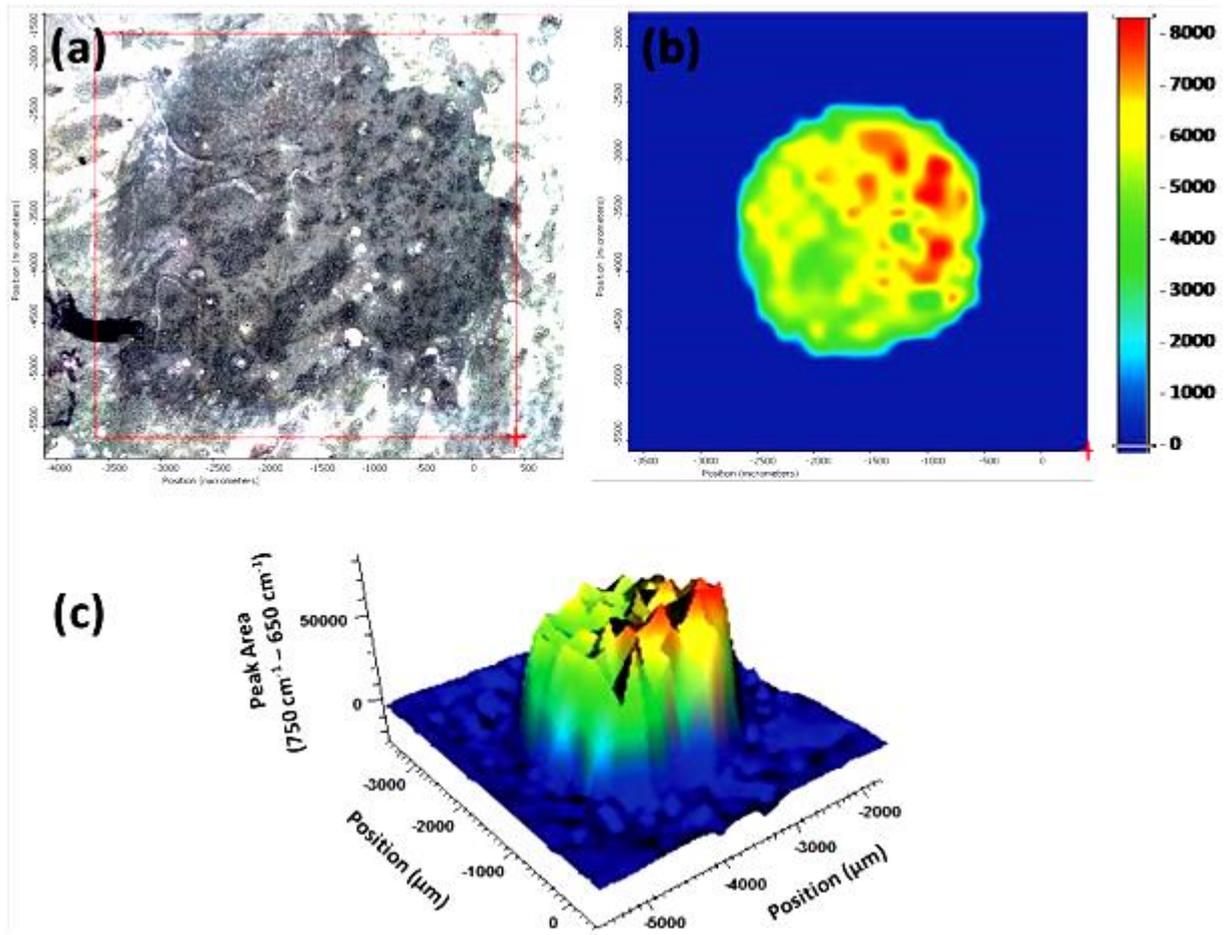
Une couche en Or de différentes épaisseurs de 20 nm, 40 nm, 60 nm et 80 nm a été testés dans des mesures SERS. Des nanofils de Silicium avec une épaisseur en Or de 80 nm correspondant à une longueur d'onde d'excitation laser de 785 nm a fourni la plus grande amélioration dans les mesures de SERS. Des épaisseurs supérieures à 80 ont fourni une très faible amélioration, du fait d'un film continu en Or formé entre les nano fils de Silicium voisin au cours du dépôt, affectant l'efficacité SERS du substrat (figure 5).



**Figure 5.5.** Comparaison d'intensité Raman à différente épaisseur d'Au

##### 5. Uniformité du Raman

Afin d'étudier l'uniformité du signal Raman à travers une zone de nano fils inclinés, une gouttelette de 1  $\mu\text{l}$  de 100 mg/l d'une solution de Mel a été déposée sur le substrat et une cartographie Raman a été effectuée sur toute la zone couverte par la gouttelette de Mel évaporée.



**Figure 5.6.** a) Image optique du substrat de nanofils de Silicium après dépôt d'une gouttelette de  $1 \mu\text{L}$  d'une solution Mel à  $100 \text{ mg / l}$ . La zone la plus foncée sur l'image montre clairement la surface des nano fils post inclinée obtenue après l'évaporation de la solution. b) Carte Raman de l'image optique représentée en (a) qui a été obtenue en traçant la surface du pic de Mel spécifique dans la gamme spectrale  $750\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$  à travers la surface analysée du substrat de nanofils de Silicium. Une barre d'échelle de couleur allant du bleu au rouge fournit une analyse semi-quantitative. c) Représentation 3D de la carte de Raman dans (b). Une surface d'environ  $4 \times 4 \text{ mm}$  a été cartographiée avec un micro système Raman en utilisant une taille de spot laser de  $3,1 \mu\text{m}$  de diamètre et un pas de  $150 \mu\text{m}$  obtenant 756 spectres au total (figure 6a).

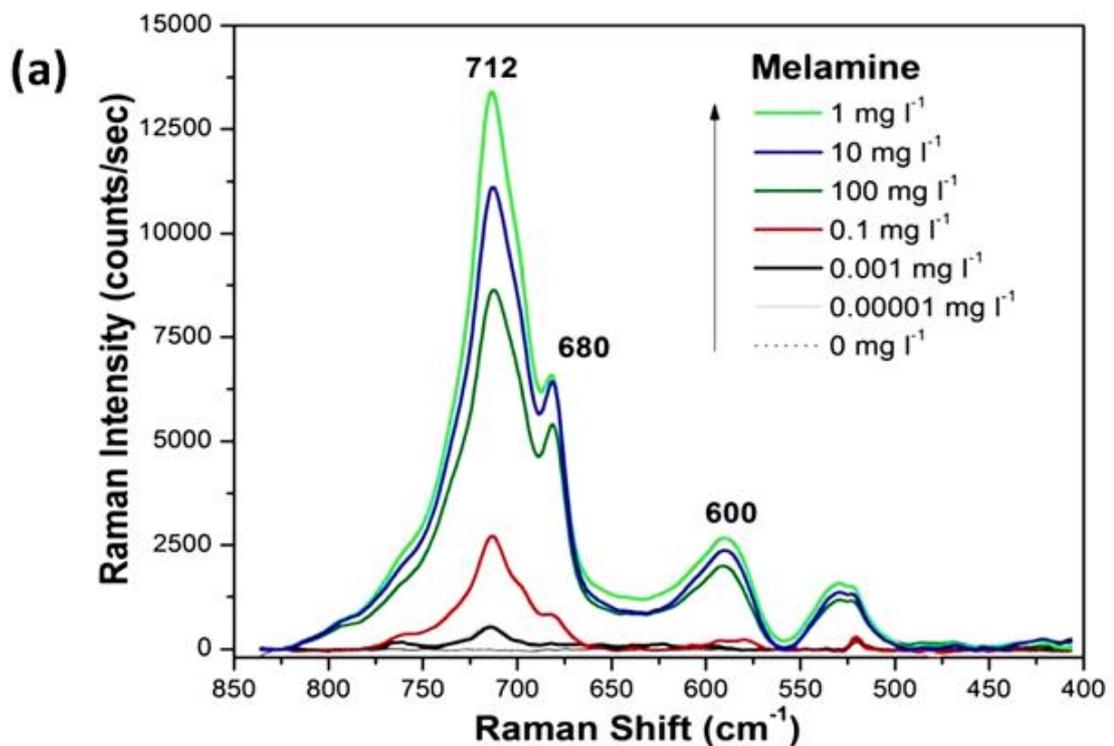
La figure 6b montre la carte Raman résultante obtenue en traçant la surface du pic de Mel spécifique dans la gamme spectrale  $750\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$  sur la surface balayée avec une barre d'échelle de couleur du bleu au rouge qui fournit une analyse semi-quantitative.

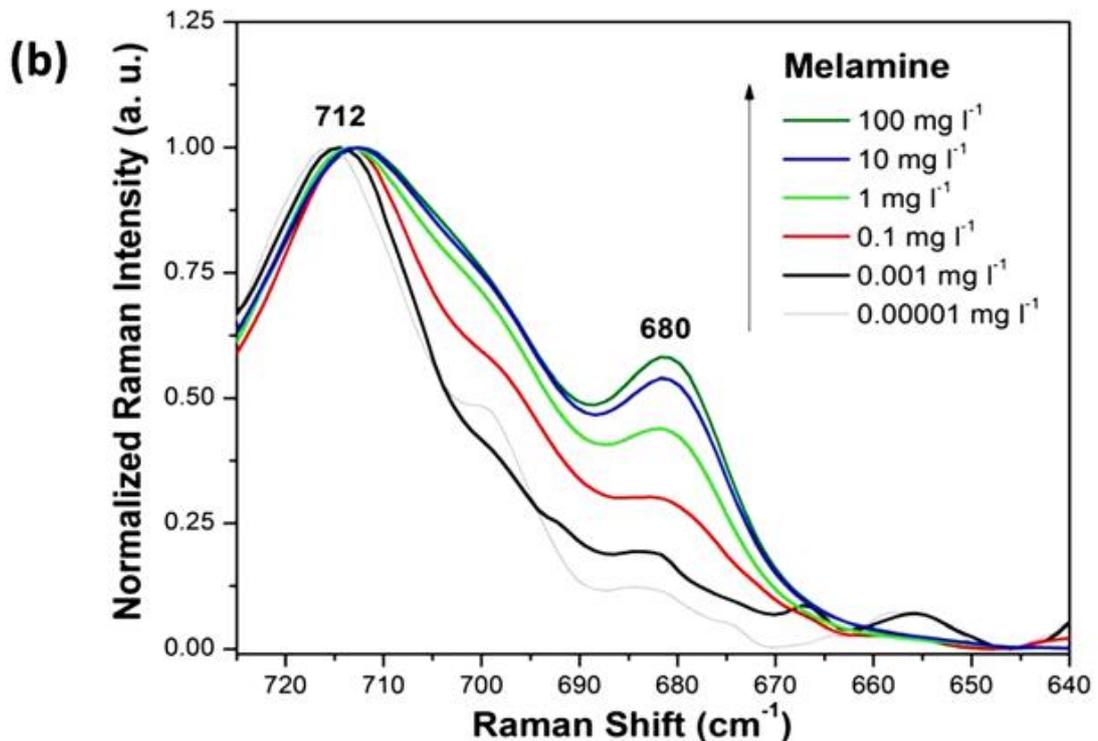
Comme le montre la figure 6c, la distribution du signal du Mel sur le substrat SERS est limitée seulement dans la région de la goutte avec une bonne répartition d'homogénéité du centre vers le bord de la tâche.

Le signal de Mel étudié à  $712\text{ cm}^{-1}$  est relativement uniforme dans la zone des nanofils inclinée avec un écart de 10% par rapport au signal moyen à travers toute la zone.

#### 6. Limite de sensibilité

Etant donné que le substrat SERS à base de nanofils de Silicium post-inclinés fournit une bonne homogénéité du signal Raman à travers la région des gouttelettes, nous avons décidé d'étudier la dynamique du substrat afin d'obtenir une courbe d'étalonnage pour la quantification de la limite de sensibilité pour cette molécule.





**Figure 5.7** a) Spectres Raman enregistrés à partir de nano fils post inclinés après le dépôt d'une goutte de 1  $\mu\text{L}$  de solutions de Mel à 100 mg / l, 10 mg/l, 1 mg/l, 0,1 mg/l, 0,001 mg/l et 0,00001 mg/l. Les mesures de Raman ont été effectuées dans l'air après l'évaporation du solvant, b) la normalisation des spectres Raman de l'intensité du pic à 712  $\text{cm}^{-1}$ . Le rapport d'intensité à 680  $\text{cm}^{-1}$  tend à augmenter proportionnellement à la concentration en Mélamine

Différentes concentrations de solution de Mel. variant de 100 mg / l à  $10^{-5}$  mg / l ont été déposées sur les substrats de nano fils de Silicium avec une configuration post inclinée induite par évaporation du solvant et caractérisés par une cartographie Raman. Au moins 50 spectres ont été collectés et utilisés pour l'analyse statistique. Un écart type relatif moyen de 10% du signal Raman à 712  $\text{cm}^{-1}$  a été calculé pour chaque valeur de concentration. Les spectres Raman de chaque concentration de Mel sont présentés sur la Figure 7.

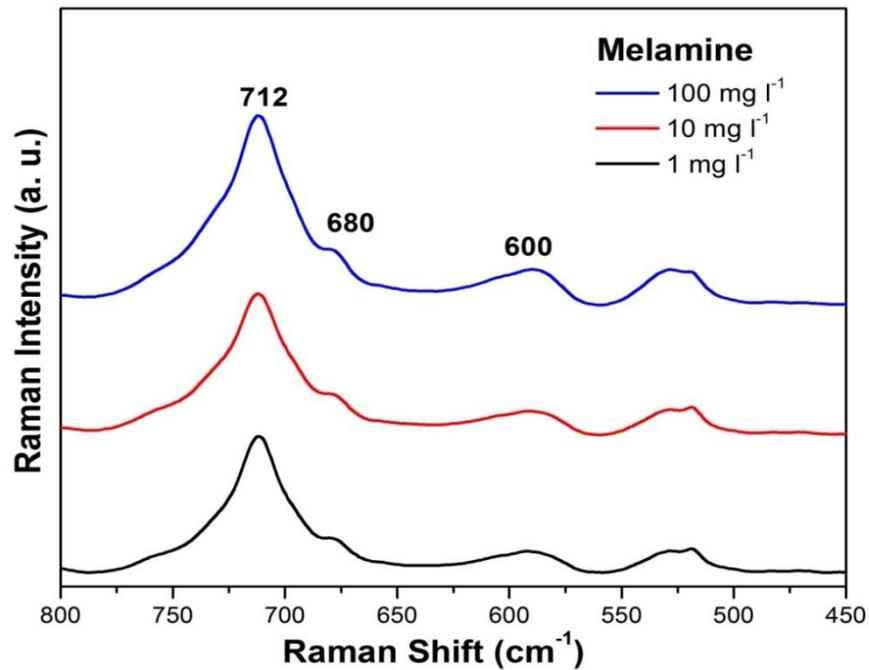
Comme le montre (la figure 7a), des concentrations très faibles de Mel telles que  $10^{-5}$  mg/l et  $10^{-3}$  mg/l, Peut être aisément détectée et distinguée du signal de base (0 mg/l), mais il n'est pas possible de les discriminer dans cette gamme de concentrations.

L'intensité du pic à  $712\text{ cm}^{-1}$  tend à augmenter proportionnellement avec la concentration de Mel dans la plage de  $10^{-3}\text{mg/l}$  à  $1\text{mg/l}$ , mais il commence à diminuer lorsque des concentrations supérieures à  $1\text{ mg/l}$  sont utilisées. Ce comportement est assez courant dans les mesures SERS et il est lié à la saturation de la couverture des nanostructures métalliques de surface ainsi que des zones de points chauds qui contribuent principalement à l'amélioration Raman.

Puisque la plus haute intensité du signal à  $712\text{ cm}^{-1}$  est enregistrée avec une concentration de Mel de  $1\text{ mg/l}$ , on peut en déduire que la couverture des pointes de surface revêtues en Or par cette concentration en mélamine pourrait être une morphologie quasi monocouche, Ce qui représente la meilleure condition pour l'amélioration du signal Raman.

Cependant, lorsque des concentrations plus élevées d'analyte sont utilisées ( $10\text{ mg/l}$  et  $100\text{ mg/l}$ ), les molécules de Mel s'accumulent au sommet des pointes revêtues en Or conduisant à la formation de couches plus épaisses d'analyte sur la surface. La présence de quelques couches de Mel sur le dessus du substrat réduit la quantité de photons d'excitation qui atteignent l'interface nanofils de Silicium /Mel recouverte en Or, induisant à la fois une diminution de l'intensité du pic SERS à  $712\text{ cm}^{-1}$  et une augmentation de la fréquence de la bande classique Raman autour de  $680\text{ cm}^{-1}$ .

Pour exclure tout effet dû à l'accumulation de l'analyte par les effets de coloration, nous effectuons une mesure d'essai en immergeant le substrat de nano fils de Silicium dans une solution de Mélamine. Le comportement a été confirmé par les essais d'immersion où les substrats de nano fils de Silicium ont été immergé dans des solutions de Mel à  $1\text{ mg/l}$ ,  $10\text{ mg/l}$  et  $100\text{ mg/l}$  pendant 20 minutes, lavés soigneusement à l'eau pour éliminer les molécules non adsorbées et les laisser sécher à l'air avant l'analyse de Raman (figure 8).



**Figure 5.8.** Spectre de Raman enregistré. Les substrats de nano fils enrobés après leur immersion pendant 20 minutes dans des solutions de Mel à 100 mg / l, 10 mg / l et 1 mg / l. Les substrats ont été intensément lavés à l'eau pour éliminer les molécules non adsorbées et les laisser sécher dans l'air pour induire l'évaporation de l'eau ainsi qu'inclinés les nano fils avant d'effectuer des mesures Raman.

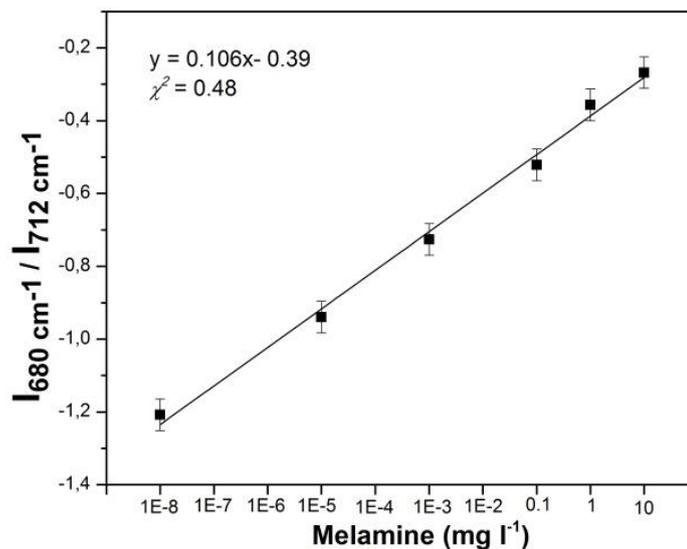
Dans ce cas, une légère augmentation de l'intensité Raman à 712 cm<sup>-1</sup> a été enregistrée dans les tests d'immersion en augmentant la concentration de Mel (Figure 8). Cela signifie que le signal à 712 cm<sup>-1</sup> est généré par la même quantité de molécules de Mel adsorbées sur les pointes revêtues en Or. Comme les molécules de Mel non adsorbées ont été éliminées par un lavage intensif du substrat après l'immersion, elles ne peuvent pas bloquer les photons d'excitation pour atteindre l'interface des nano fils revêtus en Or/Mel, ce qui conduit à une légère augmentation du signal à 712 cm<sup>-1</sup>, et pas une diminution du signal SERS.

Ces observations ont confirmé notre hypothèse selon laquelle le dépôt d'une concentration de Mel supérieures à 1 mg/l par dépôt de goutte induit une diminution de l'efficacité de l'effet SERS en raison à la fois de la saturation des points chauds groupés dans les nano fils et l'accumulation de quelques couches de molécules d'analyte non adsorbées sur le substrat.

Même si ce phénomène pouvait affecter la quantification du Mel dans la plage de concentrations qui ont été étudiées, le rapport d'intensité relative entre les pics de Mel spécifiques à  $680\text{ cm}^{-1}$  et  $712\text{ cm}^{-1}$  peut être exploité pour la construction d'une courbe d'étalonnage et pour fournir une analyse quantitative du Mel sur le substrat.

Comme la (Figure 7b) montre, après normalisation des spectres de Raman à l'intensité du pic à  $712\text{ cm}^{-1}$ , le rapport d'intensité à  $680\text{ cm}^{-1}$  tend à augmenter proportionnellement avec la concentration de mélamine.

Une courbe d'étalonnage a été construite dans la plage des concentrations comprises entre  $10^{-8}\text{ mg/l}$  et  $10\text{ mg/l}$  en traçant le logarithme du rapport d'intensité relatif à  $680\text{ cm}^{-1}$  avec le logarithme de la concentration de Mel (Figure 9).



**Figure 5.9.** Courbe d'étalonnage obtenue en traçant le logarithme du rapport d'intensité relatif à  $680\text{ cm}^{-1}/712\text{ cm}^{-1}$  avec le logarithme de la concentration de Mel dans la gamme  $10^{-8}\text{ mg/l}$  à  $10\text{ mg/l}$ .

Un modèle de régression linéaire a été appliqué pour l'étalonnage et la force de l'ajustement a été confirmée par la valeur chi-carré réduite (c'est-à-dire la somme des résidus carrés pondérés normalisés par le nombre de degrés de liberté) qui est attestée près de 1. (Figure 9).

La limite de détection (LOD) a été détectée expérimentalement sur des échantillons blancs ( $n = 10$ ) et calculée par l'équation :

$$LOD = M + 3s \quad (1)$$

Où M est la valeur moyenne des rapports d'intensité relatifs à  $680 \text{ cm}^{-1}$  de l'échantillon blanc et s est l'écart-type.

La limite de quantification (LOQ) a été estimée avec l'équation suivante :

$$LOQ = 3.3 \times LOD \quad (2)$$

Selon l'équation (1) et (2) le LOD et LOQ étaient  $3.20 \times 10^{-7} \text{ mg/l}$  et  $1.00 \times 10^{-6} \text{ mg/l}$ , respectivement. La présente méthodologie est donc appropriée pour la quantification de la mélamine dans la plage de concentration allant de  $10^{-6} \text{ mg/l}$  à  $10 \text{ mg/l}$ .

### 7. Le Facteur d'exaltation

Afin de compléter la caractérisation du substrat SERS à base de nano fils de Silicium (SiNW), le facteur d'exaltation (EF) a été calculé.

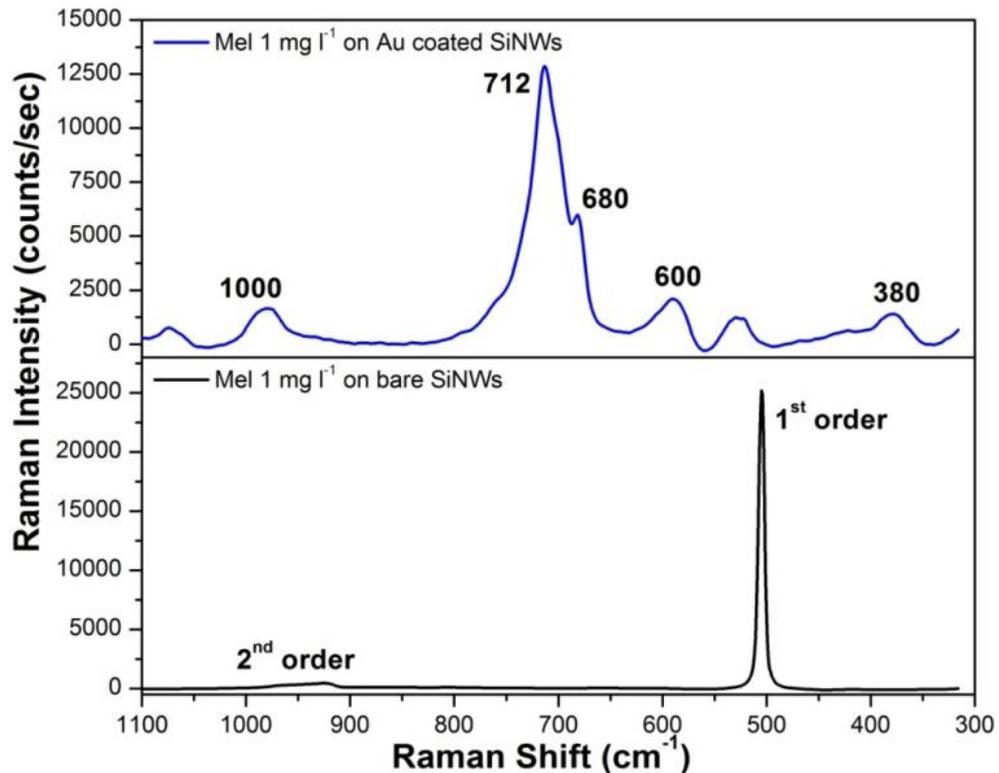
L'EF est habituellement calculé à l'aide de l'équation (3), où  $I_{SERS}$  et  $I_{NR}$  sont l'intensité du pic de vibration dans les mesures SERS et normale Raman (NR), respectivement et  $C_{NR}$  et  $C_{SERS}$  sont les concentrations de la sonde d'analyte dans les mesures NR et le SERS Mesures, respectivement :

$$EF = \frac{I_{SERS} C_{SERS}}{(1 + I_{NR}) C_{SERS}} \quad (3)$$

Afin de déterminer l'EF sur les substrats SERS, nous avons déposé une gouttelette de  $1 \mu\text{l}$  de  $1 \text{ mg/l}$  d'une solution de Mel sur le substrat SERS/SiNWs revêtu en Or préparé dans des conditions optimisées. Un substrat de nano fils de silicium, sans la couche en Or sur le dessus a été utilisé comme référence pour la mesure Raman traditionnelle et repéré avec la même quantité de Mel sur la surface.

Comme on peut le voir sur la Figure 10, on constate que la Mel est facilement détecté sur le substrat SERS de SiNW avec les pics principaux à  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $712 \text{ cm}^{-1}$ ,  $680 \text{ cm}^{-1}$ ,  $600 \text{ cm}^{-1}$  et  $380 \text{ cm}^{-1}$ . Aucun signal de Mel n'est révélé sur les SiNWs sans Au, seul le pic du premier et le second ordre de Silicium à  $520 \text{ cm}^{-1}$  et environ  $1000 \text{ cm}^{-1}$  sont enregistrés dans le spectre Raman, respectivement.

En appliquant l'équation (3), en supposant que  $C_{NR}$  et  $C_{SERS}$  sont les mêmes et en utilisant comme  $I_{SERS}$  l'intensité du pic à  $712\text{ cm}^{-1}$ , l'EF a été déterminé à  $1.3 \times 10^4$ . Ce nombre a prouvé l'efficacité de notre substrat SERS et favorise son application dans plusieurs domaines tels que la sécurité alimentaire, le diagnostic et la pharmacie.



**Figure 5.10.** Raman enregistrés à partir de nano fils de Silicium revêtus en Au et de SiNWs sans Au après le dépôt d'une gouttelette de  $1\ \mu\text{l}$  d'une solution de Mel à  $1\ \text{mg/l}$ . Les mesures Raman ont été effectuées dans l'air après évaporation du solvant.

## 8. Conclusion

Dans cette partie, un réseau homogène de nano fil de silicium a été obtenu en combinant la lithographie par nano sphères de polystyrène et la gravure chimique assistée par un métal (Or) pour la diffusion Raman exaltée par effet de surface. La lithographie a été utilisé pour obtenir des nanostructures ordonnée et auto-assemblées, tandis que les nanostructures d'un rapport d'aspect élevé garanties par la gravure chimique assistée par un métal avec une géométrie bien définie. Des

nanostructures 3D avec des rapports d'aspect différents ont été produites en ajustant les paramètres de fabrication afin de modifier la flexibilité, et par conséquent, les conditions optimales pour la diffusion Raman exaltée par effet de surface. Parmi les différentes conjectures testées, Des nano fils flexibles avec un rapport d'aspect de 1:10 qui peuvent auto-fermer entraîné par la force micro capillaire sous exposition à un liquide et piéger les molécules à leur revêtement métallique, générant ainsi des points chauds avec une exaltation élevée.

## CONCLUSION GENERALE

Dans la pratique, toute technologie de fabrication ne peut pas être utilisée seule. Une structure ou un dispositif ne sont pas faits par une seule étape de fabrication, mais par une combinaison de plusieurs technologies. Le même objectif peut être atteint de différentes façons, mais il existe de nombreux facteurs qui déterminent la technologie spécifique à utiliser pour atteindre l'objectif final. Par exemple, une technique particulière peut être supérieure à d'autres pour améliorer ou avancer un aspect spécifique de performance dans un dispositif, où la technique est moins coûteuse en termes de fabrication et plus simple que d'autres. Toute nouvelle application d'une structure ou d'un dispositif à l'échelle nanométrique est probablement le résultat non seulement d'un nouveau design, mais aussi d'une combinaison ingénieuse de différentes technologies de fabrication. Le développement des applications et les méthodes de fabrications ont toujours été interdépendants les uns sur les autres et s'avancent mutuellement. La demande constante de nouvelles applications sur le marché fait avancer les technologies de fabrication pour faire quelque chose de mieux et moins cher. Le progrès continu dans la recherche de nouvelles manières de faire des structures ou des dispositifs est la poussée de la recherche pour inspirer des concepteurs pour proposer de nouvelles applications.

Dans cette thèse nous avons entamé un travail expérimental qui a consisté à l'élaboration des nano fils de Silicium décorés par des nanoparticules en Or et fabriqués par la combinaison de la lithographie et la gravure chimique assistée par un métal.

Dans un premier temps, dans la partie théorique un rappel a été consacré sur les méthodes et les mécanismes de la gravure chimique assistée par un métal permettant la fabrication des nano fils de Silicium. La gravure chimique assistée par un métal, est une méthode simple et peu coûteuse. Elle permet l'élaboration des nano fils de Silicium avec un rapport surface/volume très élevé, ainsi qu'un bon contrôle de leurs morphologies. Nous nous sommes intéressés aux différents mécanismes de la gravure chimique assistée par un métal, ainsi qu'aux différents domaines d'application de nano fils de Silicium. Les propriétés uniques des nano fils de Silicium en font d'eux de bons candidats dans plusieurs domaines. Un

domaine intéressant et prometteur a beaucoup d'attention ces dernières années d'où il consiste à utiliser les nano fils de Silicium comme étant des capteurs pour améliorer la détection des molécules chimique/biologique ; à savoir dans la diffusion Raman exaltée par effet de surface. Une partie a été consacré sur les notions de base de la spectroscopie Raman ainsi les différents mécanismes de la diffusion Raman exaltée par effet de surface.

Dans la partie expérimentale, un réseau homogène de nano fils de Silicium décorés par l'Or a été obtenu en combinant la lithographie et la gravure chimique assisté par un métal. La lithographie a été utilisé comme méthode pour former des motifs (nano sphères) sur la surface de Silicium, tandis que la gravure chimique par un métal (Or) a garanti la fabrication des nano fils de Silicium avec un rapport d'aspect élevé avec une géométrie bien définie. Les différents paramètres expérimentaux ont été étudiés tel que la résistivité des substrats de Silicium utilisés. Nos expériences ont montré que la porosité de nano fils de Silicium obtenue par gravure chimique assisté par un métal est fonction de la concentration de dopage du substrat de Silicium.

Des nanostructures 3D avec des rapports d'aspect différents ont été produites en ajustant les paramètres de fabrication afin de changer la flexibilité des nano fils. Parmi les différentes configurations testé pour l'auto inclinaison sous une goutte d'eau induite par la force capillaire, des nano fils de Silicium avec un rapport d'aspect 1:10 s'est trouvé être la structure optimal pour la diffusion Raman en surface exaltée afin de piégé les molécules à tester, générant ainsi des points chaud avec une amélioration élevée du champ électromagnétique.

La molécule du Mélamine a été utilisée comme sonde d'analyte pour tester la performance de ce substrat sur la diffusion Raman exaltée en termes d'uniformité du signal Raman sur une grande surface, la sensibilité pour la détection et l'évaluation du facteur d'exaltation analytique. Les nano fils de Silicium décoré par l'Or ont démontrés une grande uniformité du signal Raman sur une grande surface avec une variation seulement de 10% et une sensibilité élevée du Mélamine avec un LOD =  $3.2 \times 10^{-7}$  mg/l (pico mol), et un facteur d'exaltation de  $1 \times 10^4$ .

Cette approche (Gravure chimique assistée par métal) représente une alternative par apport aux ; Lithographie à faisceau d'électrons (EBL) et Gravure ionique réactive (RIE) dans la fabrication de nanostructures de Silicium extrêmement

ordonnées offrant de multiples degrés de liberté dans la conception de différentes géométries telles que la distance entre les nano-fils ainsi que la densité, montrant ainsi un grand potentiel pour la fabrication de substrats pour la diffusion Raman exaltée par effet de surface.

## REFERENCES

1. Schmidt, V., et al., *Realization of a Silicon Nanowire Vertical Surround-Gate Field-Effect Transistor*. *Small*, 2006. **2**(1): p. 85-88.
2. Tian, B., et al., *Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources*. *Nature*, 2007. **449**(7164): p. 885-889.
3. Sivakov, V., et al., *Silicon Nanowire-Based Solar Cells on Glass: Synthesis, Optical Properties, and Cell Parameters*. *Nano Letters*, 2009. **9**(4): p. 1549-1554.
4. Peng, K., et al., *Silicon nanowires for rechargeable lithium-ion battery anodes*. *Applied Physics Letters*, 2008. **93**(3): p. 033105.
5. Patolsky, F., G. Zheng, and C.M. Lieber, *Fabrication of silicon nanowire devices for ultrasensitive, label-free, real-time detection of biological and chemical species*. *Nat. Protocols*, 2006. **1**(4): p. 1711-1724.
6. Hong, K.-H., et al., *Strain-Driven Electronic Band Structure Modulation of Si Nanowires*. *Nano Letters*, 2008. **8**(5): p. 1335-1340.
7. Cloutier, S.G., et al., *Enhancement of Radiative Recombination in Silicon via Phonon Localization and Selection-Rule Breaking*. *Advanced Materials*, 2006. **18**(7): p. 841-844.
8. Lyons, D.M., et al., *Tailoring the Optical Properties of Silicon Nanowire Arrays through Strain*. *Nano Letters*, 2002. **2**(8): p. 811-816.
9. Hui, F., et al., *Fabrication of slantingly-aligned silicon nanowire arrays for solar cell applications*. *Nanotechnology*, 2008. **19**(25): p. 255703.
10. Ma, D.D.D., et al., *Small-Diameter Silicon Nanowire Surfaces*. *Science*, 2003. **299**(5614): p. 1874.
11. Schmidt, V., S. Senz, and U. Gösele, *Diameter-Dependent Growth Direction of Epitaxial Silicon Nanowires*. *Nano Letters*, 2005. **5**(5): p. 931-935.
12. Huang, Z., et al., *Ordered Arrays of Vertically Aligned [110] Silicon Nanowires by Suppressing the Crystallographically Preferred <100> Etching Directions*. *Nano Letters*, 2009. **9**(7): p. 2519-2525.
13. Johannes de, B., et al., *Sub-100 nm silicon nanowires by laser interference lithography and metal-assisted etching*. *Nanotechnology*, 2010. **21**(9): p. 095302.
14. Hochbaum, A.I., et al., *Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires*. *Nature*, 2008. **451**(7175): p. 163-167.
15. Zhang, M.-L., et al., *A surface-enhanced Raman spectroscopy substrate for highly sensitive label-free immunoassay*. *Applied Physics Letters*, 2008. **92**(4): p. 043116.
16. Dimova-Malinovska, D., et al., *Preparation of thin porous silicon layers by stain etching*. *Thin Solid Films*, 1997. **297**(1-2): p. 9-12.
17. Li, X. and P.W. Bohn, *Metal-assisted chemical etching in HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produces porous silicon*. *Applied Physics Letters*, 2000. **77**(16): p. 2572-2574.
18. Tsujino, K. and M. Matsumura, *Helical Nanoholes Bored in Silicon by Wet Chemical Etching Using Platinum Nanoparticles as Catalyst*. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005. **8**(12): p. C193-C195.
19. Zhang, M.-L., et al., *Preparation of Large-Area Uniform Silicon Nanowire Arrays through Metal-Assisted Chemical Etching*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008. **112**(12): p. 4444-4450.

20. Unagami, T., *Formation Mechanism of Porous Silicon Layer by Anodization in HF Solution*. Journal of The Electrochemical Society, 1980. **127**(2): p. 476-483.
21. Kooij, E.S., K. Butter, and J.J. Kelly, *Silicon Etching in HNO<sub>3</sub>/HF Solution: Charge Balance for the Oxidation Reaction*. Electrochemical and Solid-State Letters, 1999. **2**(4): p. 178-180.
22. Harada, Y., et al., *Catalytic Amplification of the Soft Lithographic Patterning of Si. Nonelectrochemical Orthogonal Fabrication of Photoluminescent Porous Si Pixel Arrays*. Journal of the American Chemical Society, 2001. **123**(36): p. 8709-8717.
23. Chartier, C., S. Bastide, and C. Lévy-Clément, *Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(17): p. 5509-5516.
24. Yae, S., et al., *Formation of porous silicon by metal particle enhanced chemical etching in HF solution and its application for efficient solar cells*. Electrochemistry Communications, 2003. **5**(8): p. 632-636.
25. Turner, D.R., *On the Mechanism of Chemically Etching Germanium and Silicon*. Journal of The Electrochemical Society, 1960. **107**(10): p. 810-816.
26. Lehmann, V., *The Electrochemical Dissolution of Silicon*, in *Electrochemistry of Silicon*. 2002, Wiley-VCH Verlag GmbH. p. 51-75.
27. Chattopadhyay, S., X. Li, and P.W. Bohn, *In-plane control of morphology and tunable photoluminescence in porous silicon produced by metal-assisted electroless chemical etching*. Journal of Applied Physics, 2002. **91**(9): p. 6134-6140.
28. Peng, K.Q., et al., *Fabrication of Single-Crystalline Silicon Nanowires by Scratching a Silicon Surface with Catalytic Metal Particles*. Advanced Functional Materials, 2006. **16**(3): p. 387-394.
29. Peng, K., et al., *Uniform, Axial-Orientation Alignment of One-Dimensional Single-Crystal Silicon Nanostructure Arrays*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(18): p. 2737-2742.
30. Büttner, C.C., et al., *Gold-enhanced oxidation of MBE-grown silicon nanowires*. Semiconductor Science and Technology, 2008. **23**(7): p. 075040.
31. Huang, Z., H. Fang, and J. Zhu, *Fabrication of Silicon Nanowire Arrays with Controlled Diameter, Length, and Density*. Advanced Materials, 2007. **19**(5): p. 744-748.
32. Huang, Z., et al., *Extended Arrays of Vertically Aligned Sub-10 nm Diameter [100] Si Nanowires by Metal-Assisted Chemical Etching*. Nano Letters, 2008. **8**(9): p. 3046-3051.
33. Chang, S.-W., et al., *Densely Packed Arrays of Ultra-High-Aspect-Ratio Silicon Nanowires Fabricated using Block-Copolymer Lithography and Metal-Assisted Etching*. Advanced Functional Materials, 2009. **19**(15): p. 2495-2500.
34. *Direct-write patterning of microstructured porous silicon arrays by focused-ion-beam Pt deposition and metal-assisted electroless etching*. Journal of Applied Physics, 2004. **96**(11): p. 6888-6894.
35. Lee, C.-L., et al., *Pore formation in silicon by wet etching using micrometre-sized metal particles as catalysts*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(9): p. 1015-1020.
36. Tsujino, K. and M. Matsumura, *Morphology of nanoholes formed in silicon by wet etching in solutions containing HF and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at different concentrations*

- using silver nanoparticles as catalysts*. *Electrochimica Acta*, 2007. **53**(1): p. 28-34.
37. Cruz, S., A. Hönig-d'Orville, and J. Müller, *Fabrication and Optimization of Porous Silicon Substrates for Diffusion Membrane Applications*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005. **152**(6): p. C418-C424.
  38. Hui, F., et al., *Silver catalysis in the fabrication of silicon nanowire arrays*. *Nanotechnology*, 2006. **17**(15): p. 3768.
  39. Peng, K.Q., et al., *Synthesis of Large-Area Silicon Nanowire Arrays via Self-Assembling Nanoelectrochemistry*. *Advanced Materials*, 2002. **14**(16): p. 1164-1167.
  40. Peng, K. and J. Zhu, *Simultaneous gold deposition and formation of silicon nanowire arrays*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003. **558**: p. 35-39.
  41. Peng, K. and J. Zhu, *Morphological selection of electroless metal deposits on silicon in aqueous fluoride solution*. *Electrochimica Acta*, 2004. **49**(16): p. 2563-2568.
  42. Zhipeng, H., et al., *Large-scale Si 1- x Ge x quantum dot arrays fabricated by templated catalytic etching*. *Nanotechnology*, 2006. **17**(5): p. 1476.
  43. Hadjersi, T., *Oxidizing agent concentration effect on metal-assisted electroless etching mechanism in HF-oxidizing agent-H<sub>2</sub>O solutions*. *Applied Surface Science*, 2007. **253**(9): p. 4156-4160.
  44. Chen, Q., X.J. Li, and Y.H. Zhang, *Material synthesis: Microstructure and light emitting in porous silicon derived from hydrothermal etching*. *High Pressure Research*, 2001. **20**(1-6): p. 1-8.
  45. Nahidi, M. and K.W. Kolasinski, *Effects of Stain Etchant Composition on the Photoluminescence and Morphology of Porous Silicon*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006. **153**(1): p. C19-C26.
  46. *Formation mechanism of stains during Si etching reaction in HF-oxidizing agent-H<sub>2</sub>O solutions*. *Journal of Applied Physics*, 1997. **81**(5): p. 2418-2424.
  47. Seo, Y.H., K.S. Nahm, and K.B. Lee, *Mechanistic Study of Silicon Etching in HF - KBrO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O Solution*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1993. **140**(5): p. 1453-1458.
  48. *Ordered silicon nanowire arrays via nanosphere lithography and metal-induced etching*. *Applied Physics Letters*, 2007. **90**(16): p. 163123.
  49. Asoh, H., F. Arai, and S. Ono, *Site-selective chemical etching of silicon using patterned silver catalyst*. *Electrochemistry Communications*, 2007. **9**(4): p. 535-539.
  50. Masuda, H. and K. Fukuda, *Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina*. *Science*, 1995. **268**(5216): p. 1466.
  51. Li, A., et al., *Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina*. *Journal of Applied Physics*, 1998. **84**(11): p. 6023-6026.
  52. Choi, W., et al., *Synthesis of silicon nanowires and nanofin arrays using interference lithography and catalytic etching*. *Nano Letters*, 2008. **8**(11): p. 3799-3802.
  53. Huang, Z., et al., *Large-scale Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> quantum dot arrays fabricated by templated catalytic etching*. *Nanotechnology*, 2006. **17**(5): p. 1476.
  54. Peng, K., et al., *Aligned Single-Crystalline Si Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications*. *Small*, 2005. **1**(11): p. 1062-1067.

55. Fang, H., et al., *Fabrication of slantingly-aligned silicon nanowire arrays for solar cell applications*. Nanotechnology, 2008. **19**(25): p. 255703.
56. Cao, M., et al., *Fabrication of highly antireflective silicon surfaces with superhydrophobicity*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(26): p. 13072-13075.
57. Shi, F., et al., *Facile method to fabricate a large-scale superhydrophobic surface by galvanic cell reaction*. Chemistry of materials, 2006. **18**(5): p. 1365-1368.
58. Yang, Y., et al., *Aligned SiC porous nanowire arrays with excellent field emission properties converted from si nanowires on silicon wafer*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(51): p. 20126-20130.
59. Zhang, B., et al., *Large-Area Silver-Coated Silicon Nanowire Arrays for Molecular Sensing Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*. Advanced Functional Materials, 2008. **18**(16): p. 2348-2355.
60. Zhang, C., et al., *Ag microparticles embedded in Si nanowire arrays: a novel catalyst for gas-phase oxidation of high alcohol to aldehyde*. Chemical Communications, 2008(28): p. 3290-3292.
61. Raman, C. and K. Krishnan, *hv o hv*. Nature, 1928. **121**: p. 501.
62. Raman, C.V. and K. Krishnan, *A change of wave-length in light scattering*. Nature, 1928. **121**(3051): p. 619.
63. Krishnan, R. and R. Shankar, *Raman effect: History of the discovery*. Journal of Raman Spectroscopy, 1981. **10**(1): p. 1-8.
64. Kneipp, K., et al., *Surface-enhanced Raman scattering and biophysics*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002. **14**(18): p. R597.
65. *Phenomenological local field enhancement factor distributions around electromagnetic hot spots*. The Journal of Chemical Physics, 2009. **130**(18): p. 181101.
66. F.A. Cotton, C.a.o.g.t.J.W.S., Chichester, 1990).
67. Smith, E. and G. Dent, *Introduction, basic theory and principles*. Modern Raman spectroscopy-A practical approach, 2005: p. 1-21.
68. Moskovits, M., *Surface-enhanced spectroscopy*. Reviews of modern physics, 1985. **57**(3): p. 783.
69. Aroca, R., *Surface-enhanced vibrational spectroscopy*. 2006: John Wiley & Sons.
70. Otto, A., et al., *Surface-enhanced Raman scattering*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1992. **4**(5): p. 1143.
71. Kambhampati, P., et al., *On the chemical mechanism of surface enhanced Raman scattering: experiment and theory*. The Journal of Chemical Physics, 1998. **108**(12): p. 5013-5026.
72. Schatz, G.C., M.A. Young, and R.P. Van Duyne, *Electromagnetic mechanism of SERS*, in *Surface-enhanced Raman scattering*. 2006, Springer. p. 19-45.
73. Kneipp, K., H. Kneipp, and H.G. Bohr, *Single-molecule SERS spectroscopy*, in *Surface-Enhanced Raman Scattering*. 2006, Springer. p. 261-277.
74. Le Ru, E. and P. Etchegoin, *Phenomenological local field enhancement factor distributions around electromagnetic hot spots*. 2009, AIP.
75. Etchegoin, P.G. and E.C. Le Ru, *Basic electromagnetic theory of SERS*. Surface Enhanced Raman Spectroscopy: analytical, biophysical and life science applications, 2011: p. 1-38.

76. Schlücker, S., et al., *Immuno-surface-enhanced coherent anti-stokes Raman scattering microscopy: immunohistochemistry with target-specific metallic nanoprobe and nonlinear Raman microscopy*. Analytical chemistry, 2011. **83**(18): p. 7081-7085.
77. Moskovits, M., *Persistent misconceptions regarding SERS*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(15): p. 5301-5311.
78. Sigle, D.O., et al., *Reproducible deep-UV SERRS on aluminum nanovoids*. The journal of physical chemistry letters, 2013. **4**(9): p. 1449-1452.
79. Otto, A., *The 'chemical'(electronic) contribution to surface-enhanced Raman scattering*. Journal of Raman Spectroscopy, 2005. **36**(6-7): p. 497-509.
80. Brolo, A.G., D.E. Irish, and B.D. Smith, *Applications of surface enhanced Raman scattering to the study of metal-adsorbate interactions*. Journal of molecular structure, 1997. **405**(1): p. 29-44.
81. Le Ru, E. and P. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects*. 2008: Elsevier.
82. Valley, N., et al., *A look at the origin and magnitude of the chemical contribution to the enhancement mechanism of surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): theory and experiment*. The journal of physical chemistry letters, 2013. **4**(16): p. 2599-2604.
83. Srnová-Šloufová, I., et al., *Surface-Enhanced Raman Scattering and Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering Excitation Profiles of Ag-2, 2'-Bipyridine Surface Complexes and of [Ru (bpy) 3] 2+ on Ag Colloidal Surfaces: Manifestations of the Charge-Transfer Resonance Contributions to the Overall Surface Enhancement of Raman Scattering*. Inorganic chemistry, 2000. **39**(16): p. 3551-3559.
84. Xia, L., et al., *Visualized method of chemical enhancement mechanism on SERS and TERS*. Journal of Raman Spectroscopy, 2014. **45**(7): p. 533-540.
85. Le Ru, E., et al., *Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: a comprehensive study*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(37): p. 13794-13803.
86. Weitz, D., et al., *The enhancement of Raman scattering, resonance Raman scattering, and fluorescence from molecules adsorbed on a rough silver surface*. The Journal of Chemical Physics, 1983. **78**(9): p. 5324-5338.
87. Xu, H., et al., *Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering*. Physical Review E, 2000. **62**(3): p. 4318.
88. Nie, S. and S.R. Emory, *Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering*. Science, 1997. **275**(5303): p. 1102-1106.
89. Kneipp, K., et al., *Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS)*. Physical review letters, 1997. **78**(9): p. 1667.
90. Le Ru, E.C., M. Meyer, and P.G. Etchegoin, *Proof of single-molecule sensitivity in surface enhanced Raman scattering (SERS) by means of a two-analyte technique*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(4): p. 1944-1948.
91. Dieringer, J.A., et al., *A frequency domain existence proof of single-molecule surface-enhanced Raman spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(51): p. 16249-16256.

92. Pieczonka, N.P. and R.F. Aroca, *Single molecule analysis by surface-enhanced Raman scattering*. chemical society reviews, 2008. **37**(5): p. 946-954.
93. Blackie, E.J., E.C.L. Ru, and P.G. Etchegoin, *Single-molecule surface-enhanced Raman spectroscopy of nonresonant molecules*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(40): p. 14466-14472.
94. Agarwal, R. and C. Lieber, *Semiconductor nanowires: optics and optoelectronics*. Applied Physics A, 2006. **85**(3): p. 209.
95. Goldberger, J., et al., *Silicon vertically integrated nanowire field effect transistors*. Nano Letters, 2006. **6**(5): p. 973-977.
96. Schmidt, V., et al., *Realization of a silicon nanowire vertical surround-gate field-effect transistor*. Small, 2006. **2**(1): p. 85-88.
97. Burmeister, F., et al., *Colloid monolayer lithography-A flexible approach for nanostructuring of surfaces*. Applied Surface Science, 1999. **144**: p. 461-466.
98. Geyer, N., et al., *Ag-mediated charge transport during metal-assisted chemical etching of silicon nanowires*. ACS applied materials & interfaces, 2013. **5**(10): p. 4302-4308.
99. Tonkikh, A.A., et al. *Pathway of porous silicon formation inside Si nanowires throughout metal assisted etching*. in *MRS Proceedings*. 2012: Cambridge Univ Press.
100. Beale, M., et al., *An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon*. Journal of Crystal Growth, 1985. **73**(3): p. 622-636.
101. Lehmann, V., *The electrochemical dissolution of silicon*. Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications, 2002: p. 51-75.
102. Betz, J.F., et al., *Simple SERS substrates: powerful, portable, and full of potential*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(6): p. 2224-2239.
103. Alvarez-Puebla, R., et al., *Nanoimprinted SERS-active substrates with tunable surface plasmon resonances*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(18): p. 6720-6723.
104. Jana, N.R. and T. Pal, *Anisotropic Metal Nanoparticles for Use as Surface-Enhanced Raman Substrates*. Advanced Materials, 2007. **19**(13): p. 1761-1765.
105. Tong, L., T. Zhu, and Z. Liu, *Approaching the electromagnetic mechanism of surface-enhanced Raman scattering: from self-assembled arrays to individual gold nanoparticles*. chemical society reviews, 2011. **40**(3): p. 1296-1304.
106. Kumar, D., et al., *Room temperature growth of wafer-scale silicon nanowire arrays and their Raman characteristics*. Journal of Nanoparticle Research, 2010. **12**(6): p. 2267-2276.
107. Singh, P., et al., *Fabrication of vertical silicon nanowire arrays on three-dimensional micro-pyramid-based silicon substrate*. Journal of materials science, 2015. **50**(20): p. 6631-6641.
108. Srivastava, S.K., et al., *Large area fabrication of vertical silicon nanowire arrays by silver-assisted single-step chemical etching and their formation kinetics*. Nanotechnology, 2014. **25**(17): p. 175601.
109. Bontempi, N., et al., *Probing the spatial extension of light trapping-induced enhanced Raman scattering in high-density Si nanowire arrays*. Nanotechnology, 2014. **25**(46): p. 465705.

110. Huang, J.-A., et al., *Enhanced Raman scattering from vertical silicon nanowires array*. Applied Physics Letters, 2011. **98**(18): p. 183108.
111. Cheng, S., C. Chung, and H. Lee, *A study of the synthesis, characterization, and kinetics of vertical silicon nanowire arrays on (001) Si substrates*. Journal of The Electrochemical Society, 2008. **155**(11): p. D711-D714.
112. Silly, F., et al., *Melamine structures on the Au (111) surface*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(30): p. 11476-11480.
113. Mura, M., N. Martsinovich, and L. Kantorovich, *Theoretical study of melamine superstructures and their interaction with the Au (111) surface*. Nanotechnology, 2008. **19**(46): p. 465704.
114. Wu, K., et al., *Plasmon resonances of Ag capped Si nanopillars fabricated using mask-less lithography*. Optics express, 2015. **23**(10): p. 12965-12978.
115. Chartier, C., S. Bastide, and C. Lévy-Clément, *Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(17): p. 5509-5516.

## ANNEX. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

### 1. Introduction

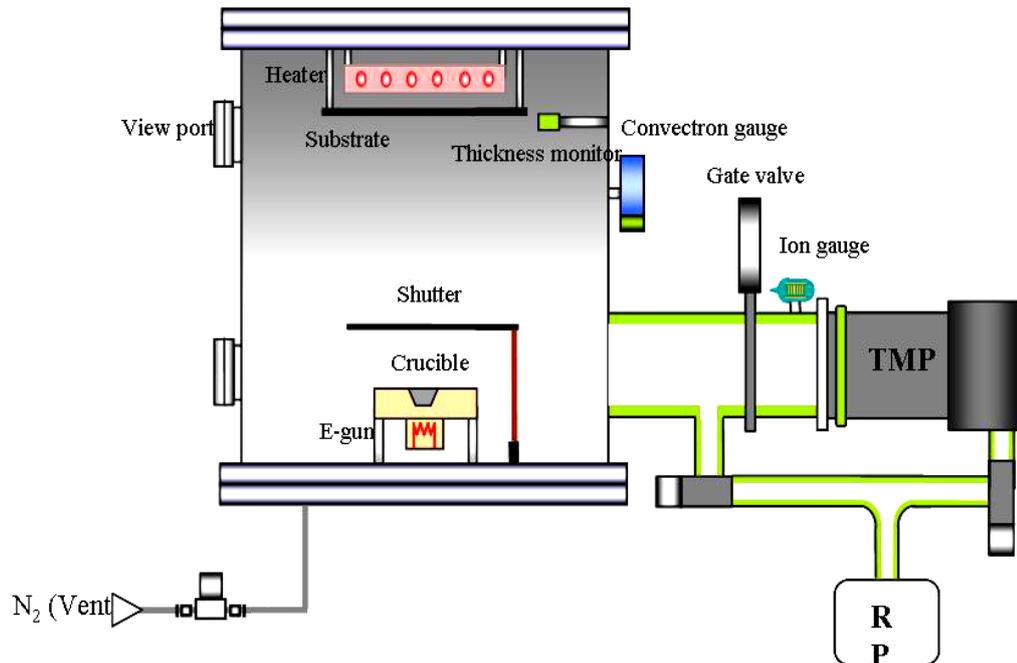
Dans ce chapitre, nous allons décrire les dispositifs expérimentaux et les techniques de caractérisations mis en œuvre durant cette thèse. En effet, nous allons décrire les techniques de dépôt utilisé pour la préparation de nos échantillons ainsi que les techniques de caractérisations ex situ (Microscopie Electronique à Balayage (SEM-INRIM)) et la spectroscopie Raman et utilisées.

### 2. Techniques expérimentale :

#### 2.1. Les dépôts physiques en phase vapeur

##### 2.1.1. Évaporation de métaux

Le dépôt de métaux s'effectue dans un équipement d'évaporation par faisceau d'électrons. Une charge de métal est placée dans un creuset. Un canon à électron et un système de déviation magnétique sont utilisés pour diriger les électrons sur la charge de métal. La température de ce dernier augmente jusqu'à son passage à l'état liquide. Le flux d'évaporation est alors mesuré à l'aide d'une balance à quartz. Les atomes métalliques gazeux viennent ensuite se condenser sur le substrat. Pour d'augmenter le libre parcours moyen des atomes, la pression dans la chambre est très basse de l'ordre de  $5 \times 10^{-7}$  Torr pendant le dépôt. Tant que le taux de dépôt spécifié n'est pas atteint, un cache protège le substrat du dépôt. Le taux de dépôt typique est de l'ordre du nm/s. Un schéma de l'évaporateur de métaux sont illustrés sur la Figure 1.

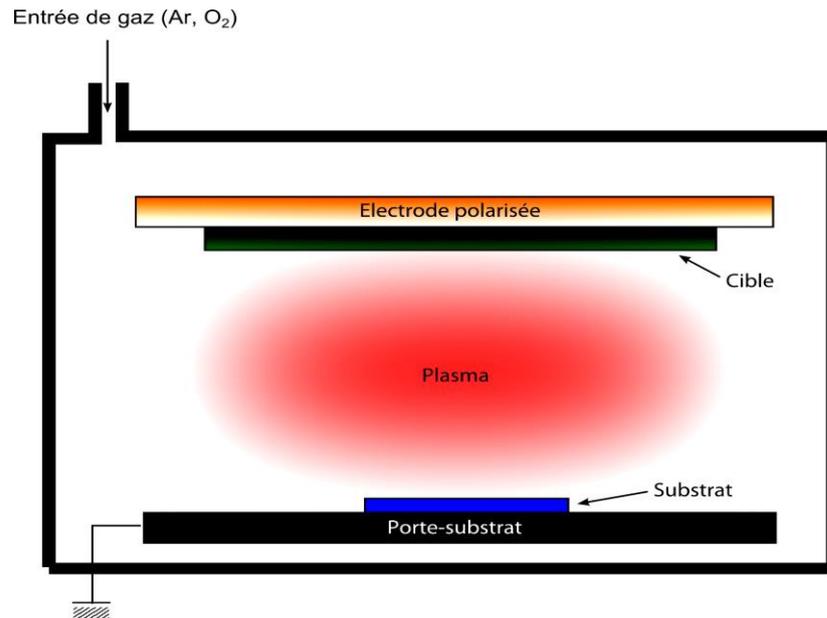


**Figure 1.** Schéma de principe de dépôt par évaporation par faisceau d'électrons.

### 2.1.2. Pulvérisation cathodique (Sputtering)

Le principe de la pulvérisation cathodique est le suivant :

1. un plasma d'argon (et éventuellement d'oxygène selon les besoins) est créé dans la chambre à l'aide d'un générateur radiofréquence ou continu (suivant le type de matériau à déposer) ;
2. les ions créés viennent bombarder la cible et en arrachent des molécules ;
3. ces molécules viennent condenser sur le substrat, formant ainsi une couche mince. Un schéma de l'équipement de pulvérisation cathodique ainsi qu'une photo sont présentés sur la Figure 2.



**Figure 2.** Schéma de l'enceinte.

Après l'introduction de l'échantillon, la chambre est pompée à une pression inférieure à  $2 \times 10^{-6}$  Torr avant l'introduction des gaz et l'activation du plasma. La pression pendant le dépôt est comprise entre 3 et 5 mTorr. La température du substrat est comprise entre la température ambiante et 200 °C. En l'absence de chauffage direct sur le portes échantillon, la température peut être supérieure à la température ambiante du fait de l'échauffement par le plasma. L'échantillon défile devant la cible qui est fixe. Le nombre de passes devant la cible définit l'épaisseur obtenue. Des mesures régulières d'épaisseur en fonction du nombre de passes sont effectuées afin de compenser un éventuel vieillissement de la cible.

### 3. Les outils de caractérisation

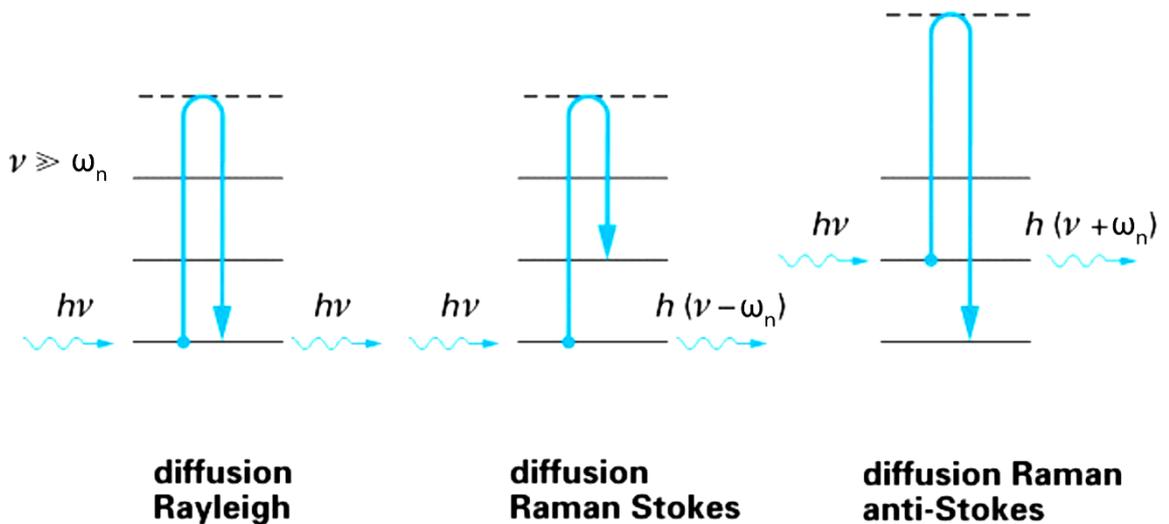
#### 3.1. La spectroscopie Raman

Le principe de la spectroscopie Raman repose sur les propriétés de vibrations des molécules. Suivant le mode de phonon impliqué, les molécules peuvent vibrer à différentes fréquences notées  $\omega_n$  avec  $n$  un entier. Lorsqu'une onde lumineuse d'énergie  $h\nu$  arrive sur l'échantillon, elle peut être diffusée de façon élastique (diffusion Rayleigh) mais aussi inélastique (diffusion Raman). Dans le cas de la diffusion inélastique, l'énergie de l'onde lumineuse incidente est répartie entre l'énergie de vibration de la molécule et l'énergie de l'onde lumineuse diffusée. L'énergie de la lumière diffusée est alors  $h(\nu - \omega_n)$  selon les règles de conservation

de l'énergie. L'écart d'énergie entre la lumière incidente ( $h\nu$ ) et la lumière diffusée (aussi appelé « shift Raman ») correspond à l'énergie du phonon impliqué  $h\omega$  et est caractéristique du matériau analysé. Cette énergie est très faible (de l'ordre de la dizaine de meV), l'intensité de cette lumière diffusée est aussi très faible. On utilise donc comme unité de l'écart d'énergie non pas des joules ou des électrons-volts mais des nombres d'ondes notés, en  $\text{cm}^{-1}$ . La spectroscopie Raman nécessite des détecteurs performants couplés à des spectromètres précis.

À température ambiante, pour le silicium cristallin, la raie Raman la plus intense est la raie d'énergie  $\omega_1 = (520 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$  correspondant au mode de vibration au centre de la zone de Brillouin ( $q=0$ ). Le silicium amorphe possède une raie de vibration aux alentours de  $480 \text{ cm}^{-1}$ .

Une représentation en énergie des transitions possibles dans un matériau est illustrée sur la Figure 3.



**Figure 3.** Interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle.

La diffusion Rayleigh (l'énergie de l'onde diffusée est égale à l'énergie de l'onde incidente) est la transition qui a le plus de probabilité. Deux modes de diffusion inélastique existent : l'énergie de l'onde diffusée est inférieure à celle de l'onde incidente, on parle de diffusion Raman en mode Stokes. Dans le cas où l'onde

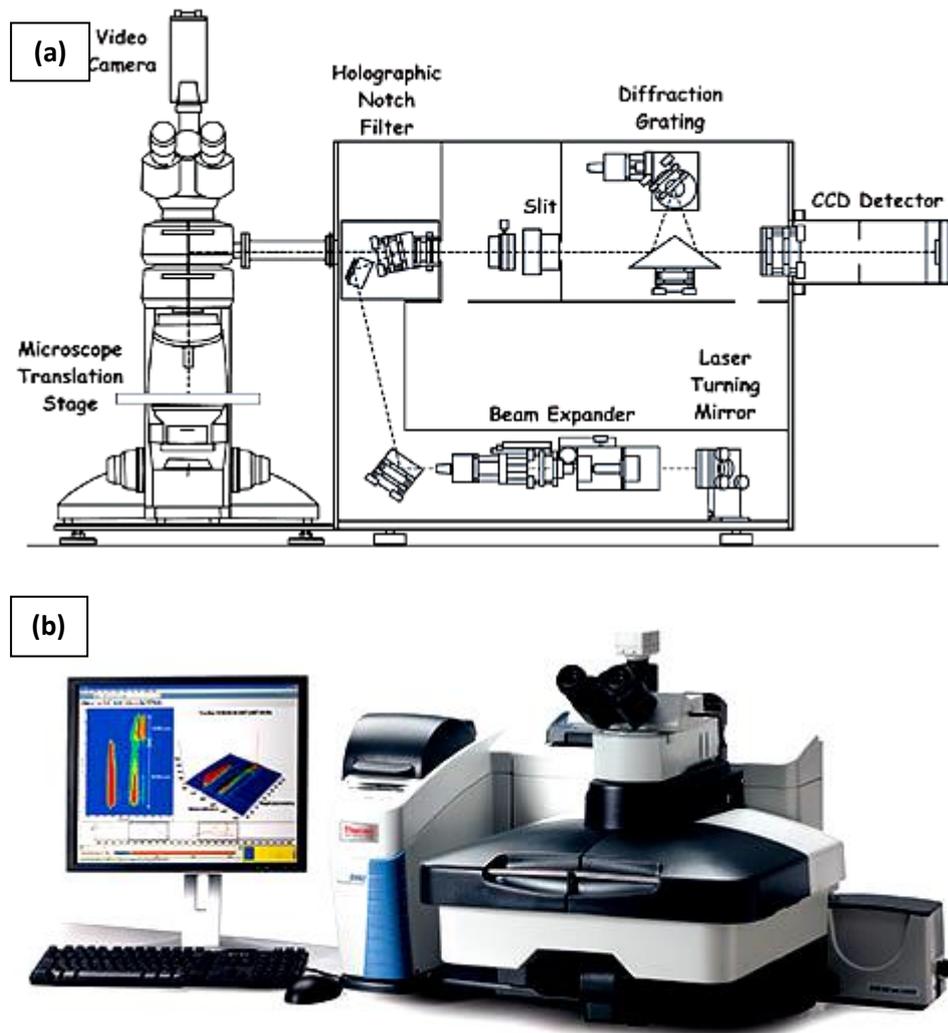
émise est d'énergie supérieure à l'onde incidente, on parle de diffusion Raman en mode anti-Stokes. Le rapport des intensités entre la diffusion en mode Stokes et anti-Stokes varie en fonction de la formule suivante :

$$\frac{I_{AS}}{I_S} \approx \exp \frac{-hw_n}{kt}$$

avec  $I_{AS}$  l'intensité du pic de vibration anti-Stokes et  $I_S$  l'intensité du pic de vibration Stokes.

### Équipement

La spectroscopie Raman est un micro-Raman (Thermo scientific DXR Raman Microscope). Le laser utilisé est de longueur d'onde 780 nm avec une puissance maximale de 100 mW. Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un objectif de microscope. En utilisant l'objectif  $\times 10$  d'ouverture numérique 0,01, la taille du spot laser peut être réduite à environ 1  $\mu\text{m}$  de diamètre. La lumière diffusée passe à travers l'objectif du microscope et est analysée en fonction de son énergie à l'aide d'un diffractomètre et d'un capteur CCD en silicium. Une image et un schéma de principe du Raman (Thermo scientific DXR Raman Microscope) est illustré sur la Figure 4. La longueur d'onde du laser utilisé n'a pas d'influence sur la position du pic Raman du silicium. En revanche, la profondeur sondée peut être ajustée en utilisant des longueurs d'onde différentes. Dans le silicium cristallin, la lumière de longueur d'onde 532 nm sera absorbée quasiment totalement dans le premier micromètre de silicium alors qu'une épaisseur plus importante est nécessaire pour absorber tout la lumière de longueur d'onde 732 nm.



**Figure 4.** Système de micro-Raman. **(a)** schéma de principe et **(b)** photo du montage.

### 3.2. La microscopie électronique

Les deux types de microscopes électroniques décrits ci-après nécessitent l'emploi d'un vide secondaire, voire d'un ultra-vide pour fonctionner.

#### SEM : microscope électronique à balayage

Afin d'imager des structures de faibles dimensions, le recours aux techniques de microscopie électronique est très utile. Le microscope électronique à balayage (SEM en anglais pour secondary electron microscopy) fonctionne selon le principe suivant :

1. Des électrons sont arrachés d'un filament par émission thermo-ionique ou par émission de champ ;
2. Des électrons sont accélérés par un jeu de bobines et de champs magnétiques ;
3. ils sont focalisés sur un point de l'échantillon ;
4. Des électrons secondaires sont arrachés de l'échantillon. Le volume analysé est d'environ 1-10 nm ; un détecteur capte ces électrons par l'application d'un champ électrique ;
5. Le faisceau d'électron balaye toute la surface de l'échantillon afin de reconstituer une image électronique de la surface du matériau.

Plus les atomes qui constituent le matériau ont un numéro atomique élevé, plus ils émettront d'électrons secondaires et paraîtront plus contrastés. Les microscopes SEM ne sont pas des outils de métrologie ; nous les utilisons néanmoins pour mesurer les diamètres et la hauteur des nanofils. L'incertitude relative de mesure sera systématiquement de 10 %.

Au cours de cette thèse, le microscope électronique utilisé : – un FEI Inspect-F™ Field Emission Gun scanning electron microscope (FEG-SEM), avec tension d'accélération 10 kV pour des images de haute résolutions. Un des rayonnements issus de l'interaction électron/matière sont les rayons X. Un électron du faisceau d'électron incident sur la surface du matériau à analyser peut exciter un électron de cœur d'un atome du matériau. Les électrons des couches de cœur (la couche K) passent alors sur les couches d'énergies supérieures (la couche L ou M) laissant une place vacante (un trou) dans la couche de cœur. Un électron d'une couche supérieure (par exemple la couche L) peut alors prendre la place vacante, en émettant un photon d'énergie égale à la différence entre la couche L et la couche K. Les énergies de ces transitions sont de l'ordre du keV. Chaque atome est caractérisé par une énergie de transition  $K\alpha$  (l'énergie correspondante à la transition entre la couche L et la couche K) précise. Ainsi, un spectre EDX (pour energy dispersive X-ray spectroscopy) permet d'identifier la composition chimique du matériau.

TEM : microscope électronique à transmission

Un microscope électronique à transmission fonctionne selon le même principe que le SEM, sauf que les électrons traversent l'échantillon pour être collectés sur un écran photosensible ou une caméra CCD. Les énergies de ces électrons sont beaucoup plus grandes (de l'ordre de la centaine de keV). L'échantillon doit être suffisamment fin pour être transparent aux électrons. Grâce à cette technique, il est possible d'imager le réseau cristallin du matériau.