REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI TIZI-OUZOU

Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou

Thèse de doctorat

Spécialité : Chimie
Option : Chimie des Matériaux

Présentée par : Nacera MEGOUDA

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE NANOSTRUCTURES DE SILICIUM PAR GRAVURE CHIMIQUE ASSISTÉE PAR UN MÉTAL : APPLICATION EN PHOTOCATALYSE

Devant le jury d'examen composé de :

Président :			
Omar	EL KECHAI	Professeur	U.M.M.T.O
Directeur de thèse :			
Toufik	HADJERSI	Directeur de Recherche	U.D.T.S
Co-directeur de thèse :			
Rabah	BOUKHERROUB	Directeur de Recherche CNRS	Université de Lille 1
Examinateurs :			
Messaoud	BOUMAOUR	Directeur de Recherche	U.D.T.S
Mohamed	KECHOUANE	Professeur	U.S.T.H.B
Ramdane	MOUSSAOUI	Maître de Conférences A	U.M.M.T.O

Soutenue le : 18/09/2012

La première partie de ce projet de thèse a été réalisée à l'Unité de Développement et de la Technologie du Silicium (UDTS). La deuxième partie a été effectuée aux laboratoires de l'Institut de Recherche Interdisciplinaire (IRI) et de l'Institut d'Électronique et de la Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) sis à LilLe – France. Cette dernière a été financée grâce à une bourse de coopération PROFAS (Programme Franco-Algérien de Formation Supérieure en France).

A mes chers parents, tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être,

A mes frères, sœur et belles sœurs, qu'il me soit permis aujourd'hui de réaliser ce travail c'est grâce à votre aide, votre générosité, et votre soutien qui ont été pour moi une source de courage et de confiance,

A mon mari et tous mes ami(e)s, vous étiez là pendant les moments difficiles et vous m'avez apporté soutien et réconfort,

Je vous rends hommage par ce modeste travail en guise de ma reconnaissance et de ma profonde gratitude.

REMERCIEMENTS

A travers ces quelques mots, je souhaiterai dire un grand merci à toutes les personnes qui ont participé au bon déroulement de ce travail de thèse et celles qui m'ont soutenues.

Je commencerais par exprimer ma profonde reconnaissance à mon Directeur de thèse, Mr Toufik Hadjersi, de l'UDTS pour avoir suivi et corrigé mes travaux, pour sa disponibilité, ses précieux conseils ainsi que l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer.

Je voudrais aussi remercier Mr Rabah Boukherroub, Codirecteur de thèse pour m'avoir accueillie au sein de son équipe et je lui suis profondément reconnaissante de m'avoir conseillée et avoir mis à ma disposition tous les moyens dont j'avais besoins pour la réussite de ce projet.

Je tiens à remercier sincèrement Mr Omar El Kechai, Professeur à l'UMMTO (Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou) qui, en tant que Codirecteur de thèse, s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de cette thèse. Il me fait l'honneur de présider ce Jury.

Mes remerciements s'adressent également à MM Messaoud Boumaour, Directeur de Recherche à l'UDTS, Mohamed Kechouane, Professeur à l'USTHB (Université des Sciences et de la technologie Haouari Boumediene), Ramdane Moussaoui, Maître de conférences à l'UMMTO d'avoir bien voulu faire partie de ce jury.

Mes remerciements vont également à tous mes camarades et aux membres d'équipes des laboratoires de recherches de l'IRI et l'IEMN de l'Université de Lille 1, de la division Couches Minces et Application (CMA) de l'UDTS et de Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).

Mes vifs remerciements vont tout particulièrement aux membres de ma famille qui m'ont apporté soutien et encouragements.

Enfin je remercie tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin, chacun par son nom, à la réalisation de ce projet de thèse.

A tous et à toutes infiniment merci.

« Tout homme reçoit deux sortes d'éducation : l'une qui lui est donnée par les autres, et l'autre, beaucoup plus importante, qu'il se donne à lui-même. »

Edward Gibbon (1737-1794)

Les vraies études sont celles qui apprennent les choses à la vie humaine.

Jacques-Bénigne Bossuet

Il est important que les étudiants portent un regard neuf et irrévérencieux sur leurs études ; il ne doivent pas vénérer le savoir mais le remettre en question.

Jacob Chanowski

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

BIBLIOGRAPHIE 4

I. SILICIUM NANOSTRUCTURÉ : DÉFINITION ET ÉTAT DE L'ART 6

I.1.Généralités 7

I.1.1. Propriétés de silicium 8

I.1.2.Propriétés de nanostructures de silicium 9

I.1.2.1. Propriétés optiques 9

I.1.2.2. Autres propriétés 11

I.1.2.3. Cas des nanofils 12

I.2. Synthèse des nanostructures de silicium 13

I.2.1. Synthèse de silicium poreux 13

I.2.1.1. Anodisation électrochimique 14

I.2.1.2. Dissolution chimique (stain etching) 15

I.2.1.3. Gravure chimique assistée par métal 17

I.2.2. Synthèse des nanofils de silicium 18

I.2.2.1. Synthèse des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par métal 18

I.2.2.2. Synthèse des nanofils par croissance de silicium par voie Vapeur-Liquide-Solide (VLS) 23

I.2.3. Mécanismes de la gravure chimique 25

I.2.4. Diverses nanostructures élaborées par gravure chimique 30

I.2.5. Structuration de surface du silicium par lithographie – gravure 32

Conclusion 34

Bibliographie 34

II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES 40

II.1. Techniques d'élaboration 41

II.1.1. Préparation des échantillons 41

II.1.1.1. Nature et préparation des substrats 41

II.1.1.2. Elaboration de nanostructures 42

II.2. Expériences de la photodégradation 49

II.2.1. Décoration de nanofils de silicium par des nanoparticules métalliques 50

II.3. Techniques de caractérisation 50
II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) 50
II.3.2. Microanalyse en dispersion d'énergie des rayons X (EDX) 50
II.3.3. Diffractions des rayons X (DRX) 51
II.3.4. Spectrométrie de photoélectrons X (XPS) 51
II.3.5. Infra rouge à transformée de Fourrier (FTIR) 52
II.3.6. Photoluminescence (PL) 53
II.3.7. Spectrophotométrie UV/Visible 54
II.3.8. angle de contact 55

Conclusion 56

III. ELABORATION ET CARACTÉRISATION DES NANOSTRUCTURES DE SILICIUM 57
III.1. Nanostructures de silicium élaborées par gravure chimique assistée par le platine 58
III.1.1. Etude morphologique 58
III.1.1.1. Cas du $Na_2S_2O_8$ 58
III.1.1.2. Cas d'autres agents oxydants 60
III.1.2. Etude de la photoluminescence 62
III.2. Nanostructures de silicium élaborées par gravure chimique assistée par le bismuth 67
III.2.1. Etude morphologique 67
III.2.2. Analyse par Infra Rouge 69
III.2.3. Etude de la photoluminescence 70
III.3. Silicium poreux élaboré par gravure chimique (sans métal) 72
III.4. Silicium poreux élaboré par gravure chimique assistée par l'argent dans une solution de NH_4F 73
III.4.1. Etude morphologique 73
III.4.1.1. Etude en fonction du temps de gravure 75
III.4.1.2. Etude en fonction de la concentration d'$AgNO_3$ 76
III.4.2. Etude de la photoluminescence 77
III.4.3. Etude de la réflectivité 78
III.5. Mécanisme de formation des nanostructures de silicium 80

Conclusion 82

Bibliographie 83

IV. ELABORATION ET CARACTÉRISATION DES NANOFILS DU SILICIUM 85

IV.1. Elaboration des Nanofils de silicium par gravure chimique assistée par l'or 86

IV.1.1. Effet de l'orientation cristallographique et de la concentration de la solution sur la morphologie 87

IV.1.2. Effet de la résistivité du substrat et de la concentration de la solution sur la morphologie 91

IV.2. Elaboration de Nanofils de silicium par gravure chimique assistée par l'argent 96

IV.2.1. Elaboration de nanofils de silicium par la solution aqueuse $HF/AgNO_3$ 96

IV.2.2. Elaboration de nanofils de silicium par la solution $HF/AgNO_3$ contenant des solvants organiques 97

IV.2.2.1. Effet de la concentration de DMSO et de la résistivité de silicium sur la morphologie 98

IV.2.2.2. Effet de la concentration d'$AgNO_3$ dans une solution contenant le solvant organique DMF sur la morphologie 101

IV.3. Elaboration de nanofils de silicium par croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS) 103

IV.4. Caractérisation des nanofils de silicium 104

IV.4.1. Analyse par EDX 104

IV.4.2. Analyse par photoluminescence 105

IV.5. Principe et mécanisme de formation des nanofils 107

Conclusion 110

Bibliographie 111

V. COMBINAISON DE LA PHOTOLITHOGRAPHIE ET DE LA GRAVURE CHIMIQUE ASSISTÉE PAR UN MÉTAL POUR LA RÉALISATION DES MOTIFS DE NANOSTRUCTURES DE SILICIUM 114

V.1. Elaboration des motifs carrés de nanostructures de silicium 115

V.1.1. Influence de la résistivité de substrat et du temps de gravure sur la morphologie 115

V.1.2. Influence de la température et de la concentration d'$AgNO_3$ sur la morphologie 118

V.2. Elaboration des motifs circulaires de nanostuctures de silicium 120

V.2.1. Gravure dans la solution d'$HF/AgNO_3$ 120

V.2.2. Gravure dans la solution d'HF/H_2O_2 121
V.3. Analyse par EDX 122
V.4. Mécanisme de la gravure 123
V.5. Application sur l'adhésion de spores Bacillus cereus 124
V.5.1. Adhésion sélective de spores Bacillus Cereus sur les motifs de nanofils de silicium 125
V.5.2. Rétention de spores Bacilus Cereus soumises à la pression d'un flux microfluidique 127

Conclusion 129
Bibliographie 130

VI. APPLICATION DES NANOSTRUCTURES DE SILICIUM EN PHOTOCATALYSE 132

VI.1. Application en photocatalyse 133
VI.1.1. Principe de la photocatalyse 133
VI.2. Expériences de la photodégradation 136
VI.2.1. Préparation des échantillons 136
VI.2.2. Modification des surfaces par dépôt des nanoparticules de Cu et Ag 137
VI.2.2.1. Etude morphologique des surfaces modifiées 137
VI.2.2.2. Caractérisation par EDX 140
VI.2.3. Colorants testés 140
VI.2.3.1. Bleu de méthylène 141
VI.2.3.2. Acide orange 7 142
VI.2.4. Résultats de la photodégradation de la rhodamine B 143
VI.2.4.1. Cinétiques de dégradation 143
VI.2.4.2. Discussion des résultats 150
VI.2.4.3. Caractérisation des surfaces irradiées 152
VI.2.4.4. Mécanisme de dégradation 161

Conclusion 163
Bibliographie 163

CONCLUSION GÉNÉRALE 167
ANNEXES 170
INDEX DES ABRÉVIATIONS 174
PUBLICATIONS 176

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le développement technologique de ces dernières années permet aujourd'hui d'observer et de manipuler des objets de plus en plus petits. Il s'agit ainsi de réaliser des objets de tailles nanométriques (< 100 nm) de manière reproductible, en maîtrisant leur taille et leur positionnement. La recherche considère avec intérêt ces nanomatériaux qui attirent de plus en plus l'attention.

La découverte par L.T. Canham [1] en 1990 de l'intense photoluminescence émise à température ambiante par le silicium poreux, a suscité un grand intérêt. Par la suite, de très nombreuses études ont été consacrées de par le monde entier au silicium nanostructuré dans ses formes les plus variées et les plus sophistiquées [2].
En effet, le silicium n'émet pas de lumière visible lorsqu'il est excité par une radiation ou traversé par un courant électrique, et ce pour deux raisons. La première étant la largeur de la bande interdite qui, à l'état massif, vaut 1,12 eV et correspond, par conséquent, à des transitions radiatives interbandes se situant dans l'infrarouge. La deuxième est due au caractère indirect de ces transitions, responsable du piètre rendement radiatif du silicium, beaucoup plus faible que celui des matériaux ou composés à gap direct et énormément plus coûteux [3]. Réussir à obtenir un rayonnement à partir du silicium constitue donc un enjeu économique très important eu égard son coût d'exploitation et de production avantageux ainsi qu'à son faible impact sur l'environnement.

Deux approches principales sont envisageables pour fabriquer des nanostructures : l'approche gravure et l'approche croissance. Elles sont aussi définies comme étant des approches descendante (dite "top-down") et ascendante (dite "bottom-up") respectivement. La première consiste à réduire la taille d'un objet à l'échelle nanométrique. Elle s'est appuyée principalement sur le développement de plusieurs techniques telle que la lithographie qui met en jeu une succession d'étapes technologiques issues de la microélectronique pour réaliser les nanostructures. Les structures, préalablement définies par lithographie, sont transférées dans le matériau d'intérêt par des procédés de gravure.
La gravure chimique assistée par un métal fait partie de cette approche.

Elle est employée intensivement dans l'élaboration des nanostructures de silicium. C'est une technique simple, rapide, et efficace pour la formation de différentes formes de nanostructures [4].

L'approche ascendante, consiste au contraire à faire croitre les objets à la taille désirée. Elle repose sur la formation spontanée, par regroupement d'atomes, de nanostructures de forme simple. La plupart des études rapportées jusqu'ici sont concentrées sur l'approche ascendante en utilisant différentes méthodes telles que la croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS) [5], l'ablation laser [6, 7], la décomposition par évaporation thermique [8, 9], et autres techniques [10-12]. Cependant, la plupart de ces méthodes requièrent soit des températures élevées de synthèse ou des temps excessivement longs dus à la limitation du mécanisme de croissance.

D'un point de vue technologique, les applications des nanostructures de silicium ont connu récemment une évolution rapide pour la fabrication des dispositifs de haute performance tels que les batteries, les cellules solaires, les détecteurs, les systèmes thermoélectriques [13], des capteurs biologiques/chimiques [14, 15], des dispositifs microfluidiques [16, 17], et leur utilisation comme substrats en spectrométrie de masse par désorption/ionisation laser assistée par matrice [18, 19].

Une autre application, qui compte parmi les procédés étudiés ces vingt dernières années, est la photocatalyse. Plusieurs photocatalyseurs ont été testés et le TiO_2 est de loin le plus étudié à cause de sa stabilité photochimique [20]. La largeur de son gap (3,2 eV) nécessite une irradiation de lumière UV. Ce qui a incité les chercheurs à étudier plusieurs méthodes pour améliorer l'absorption de la lumière du visible en décalant la limite d'absorption de sa bande interdite à des longueurs d'onde plus élevées, telles que le dopage ionique et l'incorporation des métaux nobles, etc...[21]. Le silicium est un semi-conducteur peu coûteux et non nocif à l'environnement. Bien que le silicium ait un petit gap (1,1 eV), il n'a pas été employé dans la dépollution car sa bande de valence n'est pas assez positive pour oxyder les polluants organiques [22]. Récemment, plusieurs chercheurs ont découvert les propriétés photocatalytiques des nanostructures de silicium conduisant à la dégradation d'un certain nombre de molécules et notamment des colorants [23-25].

La photocatalyse apparaît comme une méthode de choix pour les procédés de dépollution. Elle permet en effet de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des polluants organiques. Son application à grande échelle n'a cessé de se développer permettant la dégradation des effluents d'origine industrielle, agricole et domestique qui sont souvent chargés de polluants peu ou non biodégradables.

Leur impact sur la faune et la flore est très néfaste.

Le présent projet de thèse a pour objectif de synthétiser différentes formes de nanostructures de silicium et d'étudier leurs propriétés. Nous consacrons aussi une partie à une application portant sur l'étude des propriétés photocatalytiques de ces nanostructures. La photodégradation de colorants sous irradiation UV et visible a été étudiée.

Le manuscrit est développé autour de six chapitres résumés ci-après :

Le premier chapitre décrit les propriétés structurales du silicium et les différentes formes de nanostructures de silicium synthétisées par plusieurs méthodes. Un intérêt particulier est accordé aux nanostructures synthétisées par gravure chimique. Les techniques de préparation et les mécanismes de formation sont détaillés.

Le deuxième chapitre est consacré aux techniques expérimentales que nous avons utilisées pour caractériser les surfaces étudiées ainsi que toutes les procédures expérimentales et les conditions de préparation de différents échantillons.

Le troisième chapitre porte sur l'élaboration de différentes formes de nanostructures de silicium par gravure chimique assistée par un métal. Différentes solutions et plusieurs métaux ont été utilisés. Des nanostructures élaborées par gravure chimique assistée par l'argent dans une solution de NH_4F sont présentées. L'influence de différents paramètres tels que le temps d'attaque, le type de métal utilisé et la concentration des constituants de la solution de gravure, est abordée. Nous avons également élaboré des couches épaisses de silicium nanoporeux par attaque chimique sans recourir à l'effet de catalyseur métallique durant un temps court. La morphologie des couches nanostructurées est étudiée par la microscopie électronique à balayage. Les propriétés chimiques de certaines couches déterminées à l'aide de la spectroscopie infrarouge seront présentées. Les propriétés optiques et réflectives sont étudiées en mesurant la photoluminescence et les spectres de réflectivité.

Le quatrième chapitre est consacré à la synthèse de nanofils de silicium par gravure chimique et par croissance VLS. Nous allons montrer que les nanofils de silicium sont aussi bien élaborés par gravure chimique assistée par l'or dans une solution d'HF/H_2O_2 que par gravure chimique assistée par l'argent dans une solution d'$HF/AgNO_3$. Nous allons également étudier l'effet de l'ajout de solvants organiques DMSO et DMF dans la solution d'$HF/AgNO_3$ sur la morphologie des nanofils.

Le cinquième chapitre est dédié à la réalisation des motifs de nanostructures sur des substrats de silicium en combinant la lithographie optique et la gravure chimique assistée par métal. Avant la gravure, les motifs sont transférés par photolithographie sur un film d'or préalablement déposé sur le silicium. Nous terminons ce chapitre par une application dans le domaine de la microbiologie qui consiste en l'étude de l'adhésion de spores *Bacillus cereus* sur des substrats de silicium en variant la chimie et la structuration de surface. Nous étudions également la dynamique des interactions spores/nanofils et l'influence de la surface sur la rétention de spores soumises à la pression d'un flux microfluidique en évaluant qualitativement les forces d'interaction obtenues par dénombrement de spores adhérentes.

Finalement, le dernier chapitre traite la photodégradation des colorants synthétiques sous irradiation UV et visible. Nous commençons ce chapitre par une synthèse bibliographique sur la photocatalyse et son principe. La partie expérimentale consiste au départ à quantifier les propriétés photocatalytiques de bleu de méthylène, de l'acide orange 7 et de la rhodamine B pris comme colorants modèles. Ce dernier a montré une dégradation importante ce qui nous a incité par la suite à se pencher plus profondément sur cette molécule. A la fin, l'évolution de la phodégradation de la rhodamine B en utilisant des nanostructures de silicium décorées par des nanoparticules de cuivre et d'argent est étudiée.

BIBLIOGRAPHIE

[1] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 1046.

[2] S. Chavret, Croissance et propriétés d'émission dans le visible de nanograins de silicium dans une matrice de silice: Analyse par éllipsométrie spectroscopique, Thèse de doctorat de l'Université de Caen (1999).

[3] D. Abidi, Couches minces et membranes auto supportées de silicium poreux : nanocomposites hybrides et apport de la diffusion Raman infrarouge, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (2009).

[4] K. Peng, J. Hu, Y. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S.T. Lee, j. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 387.

[5] B. Salhi, B. Gelloz, N. Koshida, G. Patriarche, R. Boukherroub, *Phys. Stat. Sol. (a)* 204 (2007) 1302.

[6] A. M. Morales, C. M. Lieber, *Science*, 279(1998) 208.

[7] N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 3902.

[8] D. P. Yu, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 3458.

[9] Y. F. *J.* Zhang, *Cryst. Growth*, 212 (2000) 115.

[10] J. Hu, T. W. Odom, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res*. 32 (1999) 435.

[11] C. N. R. Rao, F. L. Deepak, G. Gundiah, A. Govindaraj, *Prog. Solid State Chem.* 31 (2003) 5.

[12] P. R. Bandaru, P. Pichanusakorn, *Semicond. Sci. Technol.* 25 (2010**)** 024003.

[13] W.Chern, K. Hsu, I. S. Chun, B. P. de Azeredo, N. Ahmed, K. H. Kim, J. M. Zuo, N. Fang, P. Ferreira, X. Li, *Nano Lett.* 10 (2010) 1582.

[14] F. Patolsky, G. Zheng, C. M. Lieber, *Anal. Chem.* 78 (2006) 4260.

[15] Y. Hea, C. Fanc, S.-T. Lee, *Nano Today*, 5 (2010**)** 282.

[16] N. Verplanck, E. Galopin, J.-C. Camart, V. Thomy,Y. Coffinier, R. Boukherroub, *Nano Lett.* 7 (2007) 813.

[17] M.Jönsson-Niedziolka, F. Lapierre, Y. Coffinier, S. J. Parry, F. Zoueshtiagh, T. Foat, V. Thomy, R. Boukherroub, *Lab Chip,*11 (2011) 490.

[18] F. Lapierre, G. Piret, H. Drobecq, O. Melnyk, Y. Coffinier, V. Thomy, R. Boukherroub, *Lab Chip*, 11 (2011) 1620.

[19] G. Piret, H. Drobecq, Y. Coffinier, O. Melnyk, R. Boukherroub, *Langmuir*, 26 (2010) 1354.

[20] N. Barka, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 supporté, Thèse de doctorat de l'Université d'Agadir (2008).

[21] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung and K. A. Sumathy, *Renew. Sustainable Energy Rev.*11 (2007) 401.

[22] A. Mills, R. H. Davies and D. Worsley, *Chem. Soc. Rev*. 22 (1993) 417.

[23] Z. Kang, C. H. A. Tsang, N.-B. Wong, Z. Zhang and S.-T. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*129 (2007) 12090.

[24] Z. H. Chen, Y. B. Tang, Y. Liu, Z. H. Kang, X. J. Zhang, X. Fan, C. S. Lee, I. Bello, W. J. Zhang and S. T. Lee, *J. Appl. Phys.*105 (2009) 034307.

[25] M. W. Shao, L. Cheng, X. H. Zhang, D. D. D. Ma and S.-T. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*131 (2009) 17738.

CHAPITRE I

SILICIUM NANOSTRUCTURÉ : DÉFINITION ET ÉTAT DE L'ART

I.1. Généralités

I.1.1. Propriétés de silicium

I.1.2.Propriétés des nanostructures de silicium

I.1.2.1. Propriétés optiques

I.1.2.1.1. Origine de faible émission de silicium massif

I.1.2.1.2. Principe de confinement quantique

I.1.2.2. Autres propriétés

I.1.2.3. Cas de nanofils

I.2. Synthèse de nanostructures de silicium

I.2.1. Synthèse de silicium poreux

I.2.1.1. Anodisation électrochimique

I.2.1.2. Dissolution chimique (stain etching)

I.2.1.3. Gravure chimique assistée par métal

I.2.2. Synthèse de nanofils de silicium

I.2.2.1. Synthèse de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par métal

I.2.2.1.1. Gravure à une seule étape

I.2.2.1.2. Gravure à deux étapes

I.2.2.2. Synthèse de nanofils par croissance de silicium par voie Vapeur-Liquide-Solide (VLS)

I.2.3. Mécanismes de la gravure chimique

a. Réactions chimiques

b. Injection de trous et rôle du métal noble

c. Transfert de masses

I.2.4. Diverses nanostructures élaborées par gravure chimique

I.2.5. Structuration de surface du silicium par lithographie - gravure

Aujourd'hui nous sommes dans l'ère des semi-conducteurs. Ils constituent la base de la microélectronique et de l'optoélectronique actuelles, et seront sans aucun doute indispensables aux nanosciences de demain. Cette étude porte sur des nanostructures de silicium. Ce dernier est l'un des semi-conducteurs le plus utilisé qui s'est imposé dès les années soixante dans la microélectronique. Son abondance dans la nature, mais surtout les excellentes propriétés électroniques en font un matériau de premier choix pour l'intégration dans les composants à semi-conducteurs.

Nous commençons cette partie par des généralités qui ont pour but de présenter certaines propriétés physiques importantes du silicium liées à sa structure de bandes, et de mettre en avant les particularités qui en découlent ainsi que les différentes méthodes de formation de silicium nanostructuré.

I.1. Généralités

Le silicium est un semi-conducteur qui est défini comme étant un corps dont la résistivité est intermédiaire entre celle des conducteurs et celle des isolants. Un semi-conducteur serait isolant à la température de zéro kelvin, contrairement à un métal. Lorsque la température s'élève, sous l'effet de l'agitation thermique, des électrons réussissent à s'échapper et participent à la conduction. Ce sont les électrons situés sur la couche la plus éloignée du noyau qui s'impliquent dans les liaisons covalentes.

Comme dans tout solide, l'interaction des atomes et des électrons dans le réseau perturbe les niveaux d'énergie électroniques discrets de chaque atome pour les déplacer et les rassembler dans des bandes d'énergie électroniques quasi-continues, dont la symétrie dépend de celle du réseau cristallin.

Dans le cristal, ces électrons se situent sur des niveaux d'énergie appelés bande de valence. Les électrons qui peuvent participer à la conduction possèdent des niveaux d'énergie appartenant à la bande de conduction. Entre la bande de valence et la bande de conduction se situe une bande interdite. Pour franchir cette bande interdite l'électron doit acquérir de l'énergie (thermique, photon...).

La conductivité intrinsèque d'un cristal semi-conducteur est liée à son nombre de porteurs de charge intrinsèque (électrons et trous).

Lors de la formation du cristal de silicium il suffit d'introduire une infime quantité d'impuretés sous la forme d'atomes du bore (possédant seulement 3 électrons sur leur couche externe) pour que le nombre de trous dans le cristal augmente considérablement.

Le cristal est dit dopé et comme les porteurs de charges majoritaires sont des trous, positifs, le cristal est dit dopé *p*. Si un électron est arraché d'un atome voisin et vient combler le trou, tout se passe comme si c'était le trou qui s'était déplacé. On peut également doper le cristal avec des impuretés pentavalentes (atomes possédant 5 électrons sur leur couche externe), comme l'arsenic ou le phosphore. On se retrouve alors avec un électron supplémentaire, donc libre. Les porteurs de charges majoritaires sont alors de polarité négative, le cristal est dit dopé *n*. Les porteurs libres introduisent un niveau d'énergie supplémentaire dans la bande interdite du semi-conducteur (à un niveau accepteur ou donneur selon le type de dopage p ou n).

I.1.1. Propriétés du silicium

Le silicium est le corps le plus abondant dans l'écorce terrestre puisqu'il est à la base de la constitution de la plupart des roches. Il est situé dans la quatrième colonne de la classification périodique des éléments de Mendéleiev, de numéro atomique 14, il est inséré entre le carbone, plus léger, et le germanium, plus lourd. Il est habituellement tétravalent dans ses composés et il est purement électropositif dans son comportement chimique.

Dans le cristal, les atomes de silicium occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées dont la moitié des sites tétraédriques est occupée. Cette disposition correspond à la structure diamant qui est représentée dans la figure I-1 [1, 2].

Le silicium possède une structure particulière à tout point de vue. La première particularité est la présence d'un gap indirect : le minimum du bas de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence, en effet, ne sont pas situés au même point de l'espace réciproque. Il en résulte que l'absorption et la recombinaison entre les porteurs de la bande de valence et la bande de conduction n'est pas un processus direct. Une conséquence immédiate est que la durée de vie des électrons dans la bande de conduction est typiquement de l'ordre de la dizaine de microsecondes. Ce qui fait que le silicium présente une faible photoluminescence. Le gap indirect du silicium se situe autour de 1,12 eV, c'est-à-dire dans le domaine du proche infrarouge.

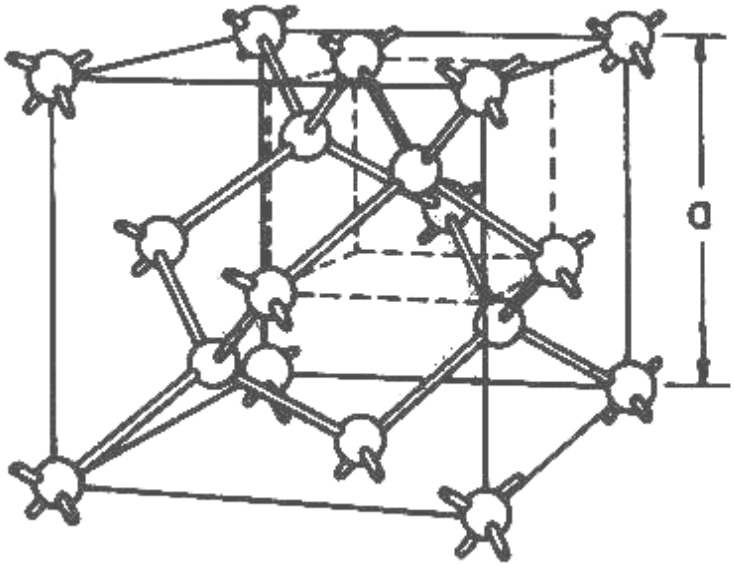


Figure I-1. Représentation d'une maille cristalline de silicium. Dans cette structure dite « diamant », les atomes se placent sur les sites d'un réseau cubique à faces centrées et sur la moitié des sites tétraédriques. Le paramètre de maille est a = 0,543 nm [2].

I.1.2. Propriétés des nanostructures de silicium

Le silicium cristallin est un semi-conducteur à gap indirect à température ambiante et donc il a une faible efficacité optique. Lorsqu'il est à l'échelle nanométrique, non seulement des nouvelles propriétés apparaissent mais l'efficacité optique augmente considérablement en raison de l'effet de confinement quantique. Il devient alors important dans de nombreux domaines : science des matériaux, industrie chimique, pharmaceutique, électronique, optoélectronique...

I.1.2.1. Propriétés optiques

La découverte de la luminescence dans le visible du silicium poreux émise à température ambiante a suscité un grand intérêt de la communauté scientifique. Ceci a suscité un intense débat sur son origine avec un grand nombre de théories et de modèles proposés à ce jour.
Cette principale propriété du silicium poreux a été interprétée par le modèle de confinement quantique des porteurs de charge à l'intérieur des nanocristallites du silicium qui a été proposé en 1990 par L.T. Canham, le précurseur de ces recherches [3]. Depuis, les perspectives autour du Si comme source lumineuse ont drastiquement changées.

I.1.2.1.1. *Origine de la faible émission du silicium massif*

En dépit des excellentes propriétés électroniques du silicium massif, sa structure de bandes électroniques est responsable en revanche du piètre rendement de recombinaison radiative de ses porteurs. Dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct, l'électron au bas de la bande de conduction et le trou du haut de la bande de valence peuvent se recombiner directement conduisant à l'émission d'un photon d'énergie égale à la largeur de la bande interdite, conformément à la loi de conservation de l'énergie. Par contre, dans le silicium à gap indirect, le maximum de la bande de valence ne correspond pas au même vecteur d'onde du minimum de la bande de conduction donc les électrons et les trous situés aux extrema des bandes n'ont pas la même quantité de mouvement (vecteur d'onde). Pour satisfaire la loi de conservation de la quantité de mouvement lors de leur recombinaison, un phonon d'énergie kθ doit nécessairement intervenir (figure I-2). L'absorption ou l'émission de ce phonon rend le processus de recombinaison indirect puisqu'il nécessite l'interaction de trois corps (électron, trou, phonon) [1]. Sachant que les phonons sont l'équivalent en mécanique quantique d'une catégorie particulière de mouvements vibratoires connus sous le nom de modes normaux de vibration en mécanique classique [25].

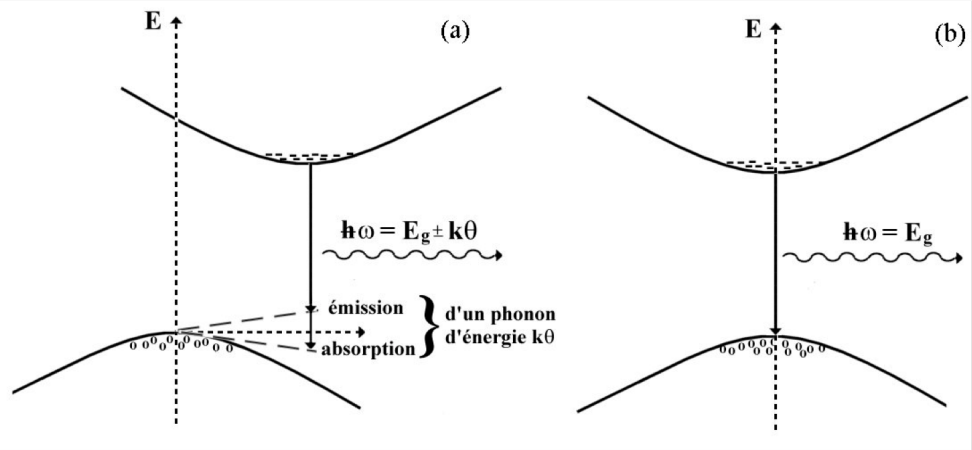


Figure I-2. Mécanismes de recombinaison radiative dans les semi-conducteurs à structure de bande indirecte (a) ou directe (b) [1].

I.1.2.1.2. *Principe de confinement quantique*

Le principe de confinement quantique est lié à l'existence d'un rayon de Bohr excitonique bien supérieur à la dimension du système qui le renferme. Ce rayon de Bohr étant le rayon d'une paire de porteurs créée (électron plus trou) qui peut être assimilée à une particule unique appelée un exciton.

Dans le silicium, ce rayon étant de 5 nm environ, toute réduction de la taille du cristal jusqu'à une valeur comparable ou inférieure résulte en un confinement de l'exciton qui voit son énergie de liaison se modifier. Pour en rendre compte, l'approche la plus simple consiste à assimiler le nanograin à un puits de potentiel sphérique qui reflète une forme possible des cristallites. La barrière de potentiel est assurée par la silice environnante dont la bande interdite voisine de 8,8 eV est très supérieure à celle du silicium.
La largeur de bande interdite dans le grain est donnée par :

Puits sphérique :

$$E_{gap} = E_{gap,0} + \hbar^2\pi^2/2R^2(1/m_e^* + 1/m_h^*) \qquad \text{(I-1)}$$

Où :
$E_{gap,0}$ est la largeur de bande interdite pour le silicium massif monocristallin, R est le rayon du puits de potentiel sphérique, m_e^* et m_h^* sont respectivement les masses effectives de l'électron et du trou.
Cette expression simple montre que la largeur de la bande interdite croît comme l'inverse du carré de rayon du cristallite. Lorsque la taille de cristallite diminue et atteint quelques nanomètres, l'élargissement de la bande interdite est telle que sa largeur commence par correspondre au domaine du spectre visible. Les résultats expérimentaux confirment la détection d'une émission visible et nombre d'entre eux rendent compte de l'effet de taille escompté (confinement quantique) via le déplacement vers le bleu des raies lorsque la (ou les) dimension(s) du silicium nanostructuré est davantage réduite. Bien évidemment, ce modèle simple ne peut décrire un système réel qui fait intervenir des interactions multiples et variées [1].

I.1.2.2. Autres propriétés

Parmi les autres propriétés des nanostructures de silicium, la stabilité thermique qui a une importance majeure pour son utilisation dans des circuits électroniques et protoniques. Il est bien établi que quand la taille d'un matériau solide est réduite à l'échelle du nanomètre, l'énergie nécessaire à sa fusion est considérablement réduite et sa température de fusion diminue [4].

Wang, Lee et leurs collaborateurs ont observé que les nanostructures de silicium de diverses morphologies sont formées à différentes températures après évaporation thermique d'un mélange Si/SiO_2 [5]. En plus des nanofils de silicium, ils ont obtenu plusieurs autres nanostructures de silicium avec des rendements non négligeables. Ils ont également constaté que les températures de formation et de recuit ont joué des rôles importants dans la détermination des rapports relatifs de ces nanostructures dans le mélange final. Il est possible de réaliser un bon contrôle en plus de la morphologie et de la cristallinité de ces nanostructures de silicium simplement par la variation de la température. Ce résultat représente un pas important vers la conception et la synthèse contrôlée des nanostructures connaissant leur stabilité thermique [6].

Cette évolution de taille modifie également certaines des propriétés macroscopiques de surfaces comme sa mouillabilité mise en évidence par des mesures d'angle de contact. La modification chimique des surfaces de ces nanomatériaux permet d'effectuer diverses applications en microfluidique [7].

Les nanostructures de silicium sont caractérisées par une surface spécifique (ou rapport surface/volume) importante, qui est à la base de beaucoup de propriétés des nanostructures en général. Le rapport surface/volume des nanostructures de silicium étant beaucoup plus grand que pour un matériau massif, il y a une plus grande proportion d'atomes avec des liaisons pendantes en surface. Donc, l'utilisation de ces supports à fort rapport surface/volume permet une faible perte de charge et une haute efficacité photocatalytique.

I.1.2.3. *Cas de nanofils*

Les propriétés des nanofils sont très variables en fonction du matériau qui les constitue. Cependant, le point commun à tous les matériaux est la forme et la taille qu'ont ces nanostructures. Leur forme (filaire) peut les destiner à la conduction. Il parait tout à fait logique d'utiliser un fil pour conduire du courant. L'intérêt dans ce domaine vient alors de leur diamètre très réduit. Les propriétés de conduction d'un nanofil sont ainsi modifiées [8].

Les défauts de structure mènent souvent à des défauts mécaniques. En réduisant le nombre de défauts par unité de longueur, en diminuant les dimensions latérales, les nanofils cristallins sont prévus pour être plus résistants que le massif [5, 9, 10].

Ils sont aussi caractérisés par une faible valeur du point de fusion [11], ainsi que par une surface spécifique très grande. Ce rapport surface/volume important, permet d'autres applications dans plusieurs domaines tels que les capteurs chimiques et biologiques ayant une grande sensibilité [12, 13] et la photocatalyse où ils offrent des perspectives très intéressantes [14, 15].

II.2. Synthèse de nanostructures de silicium

A l'échelle nanométrique, les propriétés physiques des semi-conducteurs sont modifiées par rapport à celles du matériau massif ce qui fait apparaître de nouveaux effets du point de vue électronique, optique, optoélectronique ou magnétique. Il est donc important de maîtriser la réalisation de ces nanostructures dont les méthodes de synthèse sont variées, à la fois pour étudier leurs propriétés et pour les utiliser dans de futures applications. Plusieurs formes de nanostructures peuvent être obtenues selon le choix de la méthode d'élaboration et l'application désirée.

Dans cette section, une brève description du silicium poreux synthétisé par anodisation électrochimique sera donnée. Par la suite, les principales méthodes utilisées dans le cadre de cette thèse seront décrites en détails : la dissolution chimique, la gravure chimique assistée par métal et la croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS) qui ont permis de synthétiser du silicium poreux, des nanofils et des nanostructures de différentes formes.

II.2.1. Synthèse de silicium poreux

Le silicium poreux a été découvert en 1956 par Uhlir et Turner [16, 17], et depuis plusieurs méthodes de synthèse ont été mises au point. Le silicium poreux est fabriqué à partir de substrat monocristallin. Principalement, deux catégories de techniques ont été répertoriées pour la fabrication de silicium poreux : une gravure humide constituée de l'anodisation électrochimique et la dissolution chimique. Une gravure sèche où la structuration de surface se fait par gravure plasma.

Nous allons donner le principe des deux méthodes de la première catégorie et décrire le mécanisme de formation. Nous allons commencer par l'anodisation électrochimique qui permettra de comprendre le processus de formation. Ensuite nous allons décrire l'une des méthodes utilisée au cours de ce travail qui est la gravure par voie chimique.

C'est une méthode simple qui s'effectue sans application de lumière et de tension électrique, très utile pour certains besoins technologiques et scientifiques et ne nécessitant aucun appareillage spécifique.

II.2.1.1. Anodisation électrochimique

La technique consiste en une attaque du substrat par une solution d'acide fluorhydrique (HF) en appliquant un courant électrique. Le courant électrique est appliqué entre l'anode constituée par la face arrière du substrat de silicium et la cathode en platine. Sa face avant est exposée à la solution électrolytique qui est maintenue à un potentiel électrique négatif par rapport à la face arrière [18, 19, 20].

Les ions en solution sont majoritairement H^+ et F^-. Sans l'apport d'un courant électrique, le silicium ne se dissout pas, ou très peu, dans le HF car une couche de passivation par l'hydrogène est immédiatement créée sur la surface (liaisons Si-H). La dissolution du silicium n'est possible que si le courant délivre des trous issus du matériau à l'interface : c'est la réaction d'anodisation [20, 21]. Par conséquent, la densité de courant influence la morphologie et le taux de porosité du substrat [22] comme le montre la figure I-3.

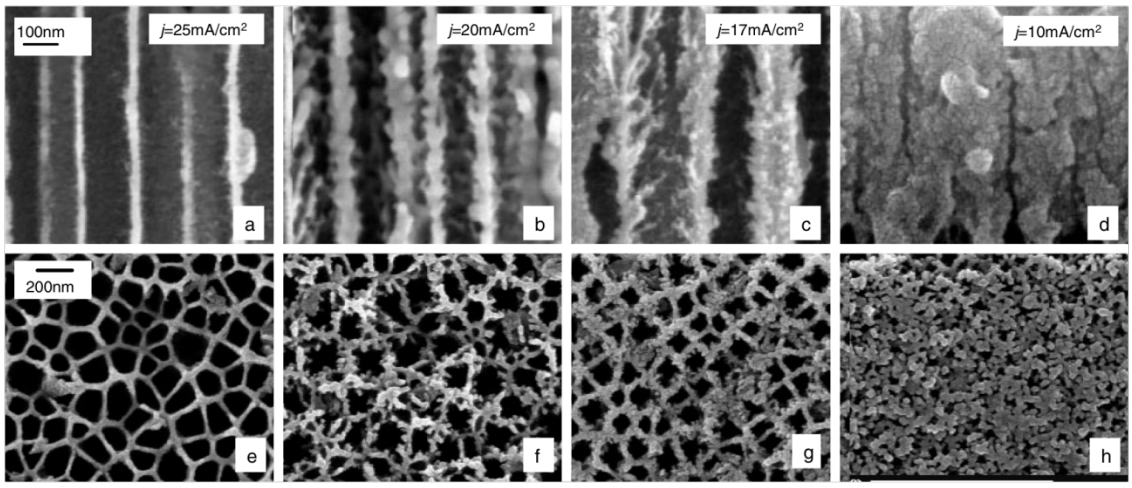


Figure I-3. Images MEB des pores formés à différentes densités de courant, vue en coupe (a, d) et vue en plan (e, h) [22].

En effet, au contact de la solution, les atomes de silicium à l'extrémité de la surface créent des liaisons Si-H. Un apport de trous sur la surface détruit ces liaisons Si-H et favorise la formation de liaisons Si-F (figure I-4).

Une fois que la couche de passivation par l'hydrogène a été complètement éliminée, les ions fluore peuvent attaquer directement les liaisons Si-Si, libérant ainsi des atomes de silicium sous forme de SiF_6^{2-} [20].

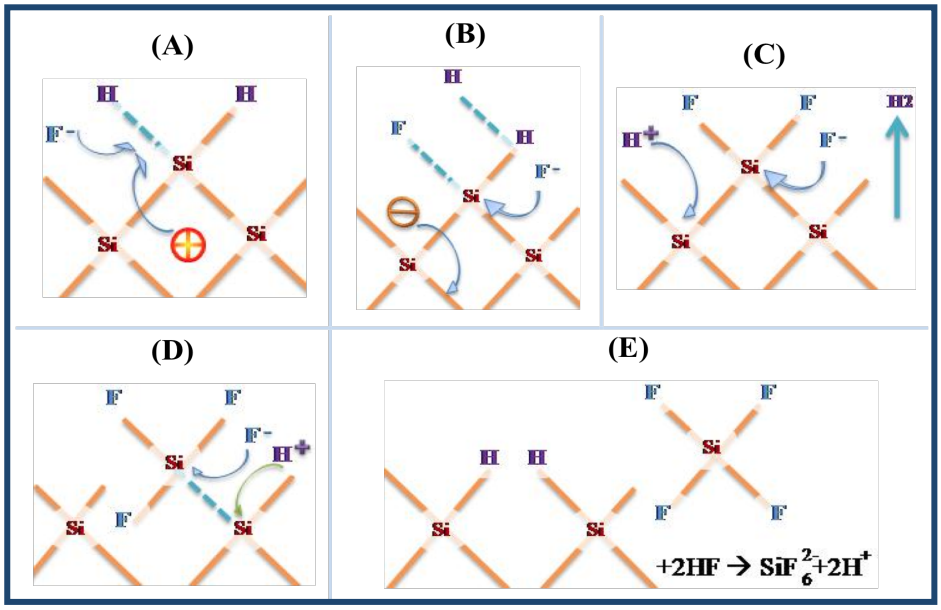


Figure I-4. Etapes du modèle de formation du silicium poreux proposé par Lehmann et Gösele (d'après Lehman et Gösele [21])

II.2.1.2. Dissolution chimique (stain etching)

Il est également possible d'obtenir le silicium poreux par la méthode de dissolution chimique appelée aussi stain etching. Elle a été découverte par Archer [23] en 1960 par simple dissolution chimique localisée du substrat de silicium sans apport extérieur de courant électrique, obtenant ainsi le silicium poreux. Fathauer *et al.* [24] ont formé à leur tour en 1992 des couches de silicium poreux luminescentes à l'aide de cette méthode. Le poreux élaboré par cette méthode connaît encore une nouvelle attention dans des différentes applications telles que les dispositifs optoélectroniques [25], photovoltaïques [26] et l'isolation électrique, les capteurs biochimiques ainsi que les microsystèmes séparatifs [27].

Moins compliquée que la méthode électrochimique, elle consiste seulement à mettre le substrat de silicium dans une solution chimique contenant l'acide fluorhydrique et un agent oxydant dans des conditions adéquates (figure I-5).

La publication d'Archer [23] révèle que des couches de silicium poreux peuvent être formées dans des solutions diluées d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique concentré.

La formation de silicium poreux par cette voie est particulièrement attrayante en raison de sa simplicité et de la disponibilité des produits réactifs. En outre, la gravure par voie chimique est utile pour produire des couches minces de silicium poreux [28].

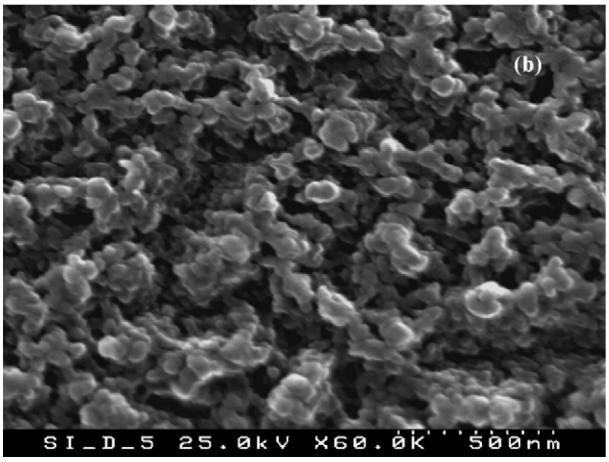


Figure I-5. Image MEB de Si(100) type p, de résistivité de 0,01- 0,02 Ω.cm gravé dans une solution d'HF/HNO_3 (500:1) pendant 5 min [29].

Le mécanisme de formation du silicium poreux a été rapporté dans plusieurs études ultérieures de gravure chimique par l'acide fluorhydrique et l'acide nitrique [24, 29, 30]. Microscopiquement, des réactions locales se déroulent simultanément, une oxydation anodique et une réduction cathodique locales. Les courants circulant entre ces sites constituent des cellules locales.

Par conséquent, le mécanisme est associé à l'incorporation des sources de trous et d'électrons en excès pour décrire le transfert de charges entre les sites. Au niveau de la cathode locale, une réduction d'HNO_3 produit le NO et l'eau. Ceci entraîne l'oxydation des atomes de silicium par l'injection de trous. L'oxyde de silicium réagit avec HF, formant un complexe soluble (H_2SiF_6) dans l'eau. Les réactions sont données ci-dessous [28, 30].

Anode :

$$Si^0 + 2H_2O + nh^+ \rightarrow SiO_2 + 4H^+ + (4\text{-}n)e^- \qquad \text{(I-2)}$$

$$SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O \qquad \text{(I-3)}$$

Cathode:

$$HNO_3 + 3H^+ \rightarrow NO + 2H_2O + 3h^+ \qquad \text{(I-4)}$$

Où n est le nombre moyen des trous nécessaires pour dissocier un atome de silicium.

II.2.1.3. Gravure chimique assisté par un métal

La publication de X. Li en 2000 [31] rapporte que des particules métalliques de taille nanométrique déposées sur un substrat de silicium, avant son immersion dans une solution d'HF et de H_2O_2, permettent de former le silicium poreux (figure I-6a). Le dépôt d'un film métallique peut être effectué par plusieurs techniques telles que la pulvérisation cathodique [31], l'évaporation thermique [32], le dépôt électrochimique [33] ou par la voie chimique [34, 35]. Cette méthode est nommée gravure chimique assistée par un métal.

Différentes morphologies et propriétés de luminescence peuvent être obtenues en variant le type de métal déposé, le type et le niveau de dopage [31] ainsi que le temps de dépôt du métal (figure I-6) [35]. Cette découverte a été inspirée par les travaux de Dimova-Malinovska qui a montré qu'une couche mince d'aluminium sur le silicium permet d'accélérer l'attaque chimique [26].

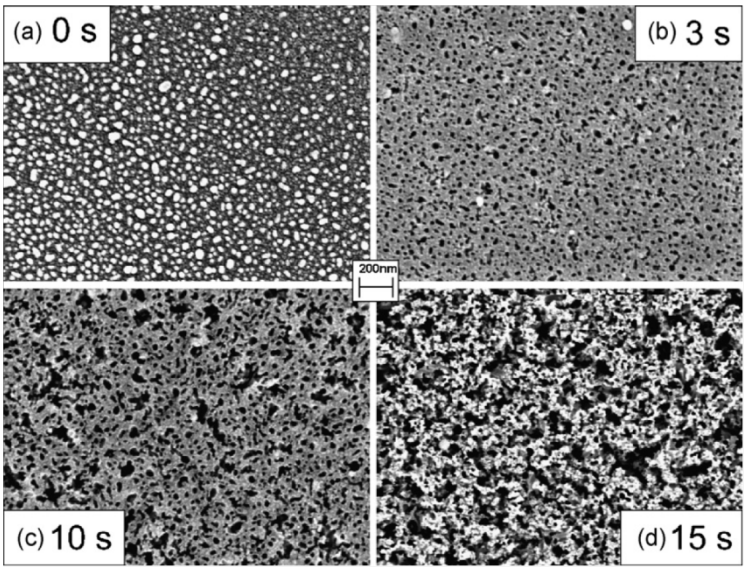


Figure I-6. Image MEB en plan de particules d'Ag déposées sur un substrat Si(100) de type p et Si poreux élaboré par HF- H_2O_2- H_2O (25 :10 :4) (a) après 3 s (b), 10 s (c), et 15s (d) [35].

La formation de l'anode (Si) et de la cathode (métal) locales, constitue des cellules électrochimiques locales à l'échelle microscopique. Par analogie avec les études de gravure du Si [36], un mécanisme d'attaque par cette méthode a été proposé par X. Li [31].

Réaction cathodique (métal) :

$$H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2H_2O + 2h^+ \quad \text{(I-5)}$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow \quad \text{(I-6)}$$

Réaction anodique (Si):

$$Si + 4h^+ + 4\,HF \rightarrow SiF_4 + 4H^+ \quad (I\text{-}7)$$

$$SiF_4 + 2HF \rightarrow H_2SiF_6 \quad (I\text{-}8)$$

Réaction globale:

$$Si + H_2O_2 + 6HF \rightarrow 2H_2O + H_2SiF_6 + H_2\uparrow \quad (I\text{-}9)$$

Le mécanisme a été décrit comme étant un processus de génération de h^+ par H_2O_2 et de la réduction de H^+ pour former H_2, facilités par les particules du métal. Puisque le h^+ dérive de H_2O_2, ce mécanisme indique que le poreux peut être généré de la même manière, indépendamment du type et du niveau de dopage [31, 37]. Cependant, la différence de niveau de dopage se reflète uniquement dans la profondeur d'attaque [37].

II.2.2.Synthèse de nanofils de silicium

Les nanofils semi-conducteurs attirent de plus en plus d'intérêt pour leurs applications en nanosciences et nanotechnologies. La particularité de nanofils est leur géométrie avec un diamètre dans la gamme de quelques nanomètres et une longueur beaucoup plus grande que leur diamètre. Cette géométrie nanométrique leur confère des propriétés électroniques, optiques, chimiques, et thermiques intéressantes [6]. Ce qui a incité les chercheurs à la mise au point de plusieurs et différentes techniques de synthèse telles que l'évaporation thermique [38, 39], la croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS) [40- 43] et la gravure chimique [44, 45], etc... Plusieurs méthodes de synthèse ont été proposées dans la littérature, dans le cas du silicium. Dans ce paragraphe, nous allons détailler les méthodes que nous avons utilisées.

II.2.2.1. Synthèse de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal

Les nanofils de silicium élaborés par gravure chimique ont été synthétisés pour la première fois par Peng *et al.* en 2003 [44]. Suite à cette première découverte, les chercheurs se sont intéressés à leur synthèse et caractérisation en changeant des paramètres [46, 47], en modifiant l'état de surface avec des greffages de molécules organiques pour des fins applicatives [48, 49] et comme ils les ont utilisés aussi dans d'autres applications telle que le photovoltaïque [50, 51].

Récemment, des nanofils de silicium poreux ont été synthétisés par Hochbaum *et al.* et Qu *et al.* [52, 53] afin d'améliorer leurs propriétés de luminescence. Des nanofils zigzagués ont été également élaborés par Chen *et al*. en jouant sur la température et l'orientation cristallographique [54]. Deux méthodes d'élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique ont été mises au point : la gravure à une étape et à deux étapes.

II.2.2.1.1. Gravure à une seule étape

Peng et ses collaborateurs ont montré que le mélange chimique $HF/AgNO_3$ permet de réaliser en même temps un dépôt d'argent sur la surface de silicium et une gravure de silicium, formant ainsi des nanofils [44]. La figure I-7 montre un exemple des nanofils élaborés par cette méthode.

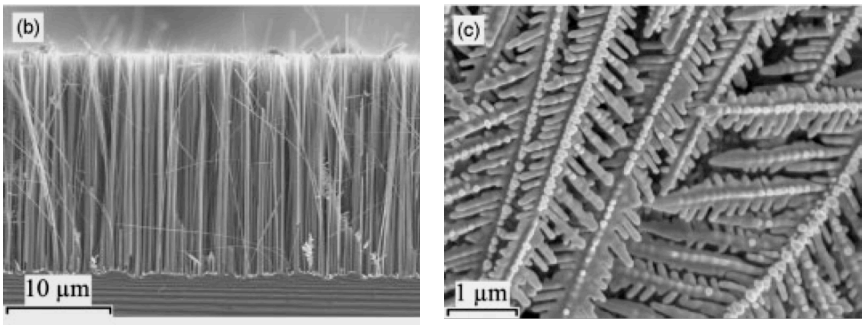


Figure I-7. Images MEB de SiNWs préparés dans une solution d'$HF/AgNO_3$, vue en coupe après enlèvement de l'argent (b) et vue en plan des dendrites d'argent (c) [55].

Deux réactions locales se déroulent simultanément. Premièrement, une réduction microcathodique locale qui consiste à capturer des électrons de la bande de valence par les cations Ag^+ en se déposant sous forme Ag^0 selon la réaction suivante :

$$Ag^+ + e^-_{VB} \rightarrow Ag^0 \quad \text{(I-10)}$$

Deuxièmement, une oxydation microanodique locale se déroule au niveau du substrat de silicium en dessous de l'argent déposé. L'oxyde de silicium formé réagit avec l'HF pour donner un complexe soluble H_2SiF_6 :

$$Si^0 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (I\text{-}11)$$

$$SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O \quad (I\text{-}12)$$

La réaction globale est la suivante :

$$4Ag^+ + Si^0 + 6F^- \rightarrow Ag^0 + SiF_6^{2-} \quad (I\text{-}13)$$

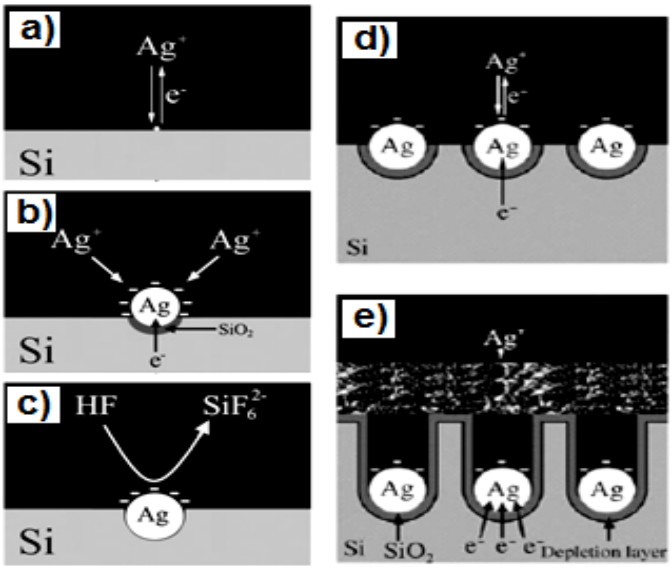


Figure I-8. Principe de formation de nanofils de silicium par gravure chimique dans une solution aqueuse d'HF/$AgNO_3$ [45].

La figure I-8 illustre les étapes de formation de nanofils par cette méthode. Les nanoparticules d'argent étant plus électronégatives que le silicium, les ions Ag^+ vont préférentiellement être attirés par les particules d'argent déposées à la surface plutôt que par le silicium. Les particules d'argent assurent donc le transfert localisé des électrons de la bande de valence du silicium. Ce transfert est d'autant plus favorisé par la faible barrière d'énergie à l'interface Ag/Si et on aboutit rapidement à un excès de transfert d'électrons sous la particule d'argent. Cela conduit à l'oxydation excessive du silicium. Le SiO_2 est immédiatement gravé par le HF présent en solution et la particule d'argent s'enfonce dans l'ouverture ainsi formée [56]. Le dépôt de métal sur métal se produit également à l'interface de l'échantillon menant à l'apparition de particules d'argent de taille plus importante appelées dendrites comme le montre l'image MEB de la figure I-7c. Elles permettent la capture du superflu d'argent car les plus grosses particules d'argent ne pourront pas rentrer dans les trous et resteront en surface.

II.2.2.1.2. Gravure à deux étapes

Cette méthode a le même principe que celle expliquée au paragraphe précédent mais elle est constituée de deux étapes :

1- Dépôt d'un film ou une couche de particules métalliques. Généralement des métaux nobles tels que Ag, Au, Pd et Pt sont utilisés. Ils peuvent être déposés par plusieurs méthodes : évaporation thermique [57–59], pulvérisation cathodique [31, 60, 61], évaporation par canon à électrons [62], dépôt chimique [45, 63, 64], dépôt électrochimique [65], dépôt par faisceau d'ions focalisés (FIB) [66], dépôt par enduction centrifuge qui est une technique de déposition de couches minces [67] ou dépôt via d'autres méthodes. La méthode la plus simple est le dépôt par voie chimique [68].
2- Par la suite une attaque chimique dans une solution constituée d'HF et d'un agent oxydant.

Pour plus de simplicité, nous allons prendre comme exemple un substrat de silicium avec un dépôt de particules d'argent, gravé dans une solution composée d'HF et de $Fe(NO_3)_3$ et développer le mécanisme rapporté également par Peng *et al.* [45]. Il est bien admis que les réactions chimiques ou électrochimiques surviennent préférentiellement à proximité du métal noble [68]. Donc, le mécanisme d'attaque peut être interprété par des réactions électrochimiques données ci-dessous dans une solution d'HF et de $Fe(NO_3)_3$.

La première étape de cette méthode repose sur le dépôt de nanoparticules d'argent sur le substrat de silicium par voie chimique dans une solution d'$HF/Ag(NO)_3$ selon la réaction I-10.

La deuxième étape consiste à immerger l'échantillon dans une solution d'$HF/Fe\ (NO_3)_3$. Au niveau de la particule d'argent, il y a réduction des ions Fe^{3+} (équation I-14). La présence des particules d'Ag à la surface de Si augmente la vitesse de la gravure. Ceci peut être interprété comme étant une diminution de l'énergie d'activation (E_a) de la réaction cathodique. Les nanoparticules métalliques sur la surface de silicium ont une forte activité catalytique accélérant la dissolution de silicium et la vitesse de la réaction cathodique. Les nanoparticules d'argent étant plus électronégatives que le silicium, attirant donc vers elles les ions Fe^{3+}. Elles agissent comme des microcathodes locales stables pour la réduction des ions Fe^{3+}et réduisent son E_a. Les équations I-15 et I-16 expliquent la réaction anodique (microanode locale) sous la nanoparticule d'argent [45].

$$Fe^{3+} + e^-_{VB} \rightarrow Fe^{2+} \quad \text{(I-14)}$$

$$Si(s) + 2H_2O \rightarrow SiO_2(s) + 4H^+ + 4e^-_{VB} \quad \text{(I-15)}$$

$$SiO_2(s) + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O \quad \text{(I-16)}$$

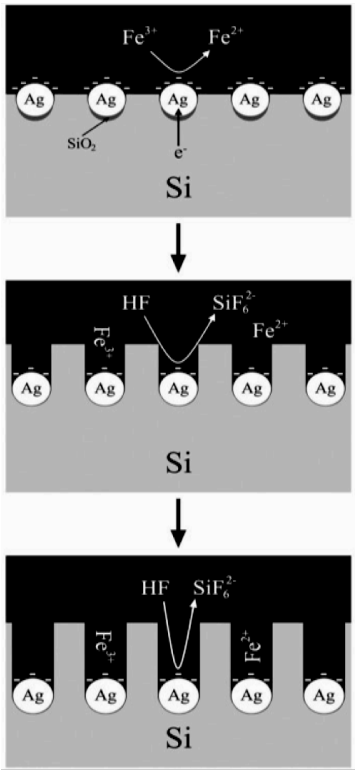


Figure I-9. Mécanisme de formation de nanofils sur un substrat de silicium avec des nanoparticules d'argent traité avec une solution d'HF/$Fe(NO_3)_3$ [45].

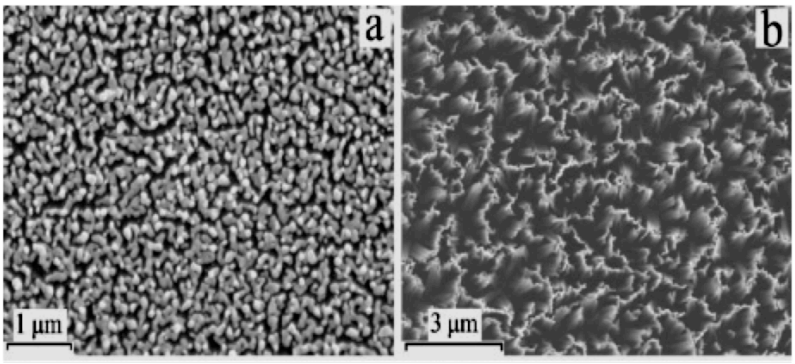


Figure I-10. Images MEB d'un film de nanoparticules d'Ag déposées sur un substrat de Si de type p dans une solution d'HF/$AgNO_3$ pendant 1 min (a). SiNWs préparés dans une solution de 5 M HF- 0,02 M $Fe(NO_3)_3$ (b) [45].

Comme le montre la figure I-9, les réactions sont localisées dans les régions couvertes par l'argent où les nanoparticules d'argent pénètrent progressivement dans les trous qu'elles forment jusqu'à élaboration de nanofils avec le silicium restant (figure I-10).

II.2.2.2.Synthèse de nanofils de silicium par croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS)

Le mécanisme de croissance VLS, Vapeur-Liquide-Solide, permet d'élaborer des nanofils de silicium de différentes orientations comme le montre la figure I-13. En tant que mécanisme catalytique, il nécessite l'emploi d'un catalyseur. En première approximation, la forme du catalyseur doit être une goutte dont le diamètre correspond au diamètre du nanofil souhaité [69]. Au départ, ce procédé a été développé par l'équipe de Wagner et Ellis pour produire des whiskers de taille micrométrique dans les années soixante [70]. Récemment, il a été repris par Lieber, Yang et beaucoup d'autres groupes de recherche pour fabriquer des nanofils à partir d'un large panel de matériaux inorganiques [69, 71-73].

L'or est déposé soit par évaporation thermique d'une fine couche métallique (10 à 40 Å) ou par adsorption de colloïdes métalliques (de 10 à 50 nm) sur un substrat de silicium [56], suivi d'un recuit permettant d'obtenir des gouttes calibrées. La croissance de nanofils consiste ensuite en la décomposition de gaz de silane SiH_4.

La particule métallique intercalée entre la phase gazeuse et la phase solide sert de catalyseur à la croissance du fil de silicium. Les atomes de silicium issus de la décomposition du silane passent en phase liquide et s'incorporent dans la goutte. La concentration du matériau dans la goutte qui forme un alliage liquide, augmente jusqu'à atteindre le seuil de saturation et précipite (par nucléation de silicium) à l'interface liquide/solide (figure I-11).

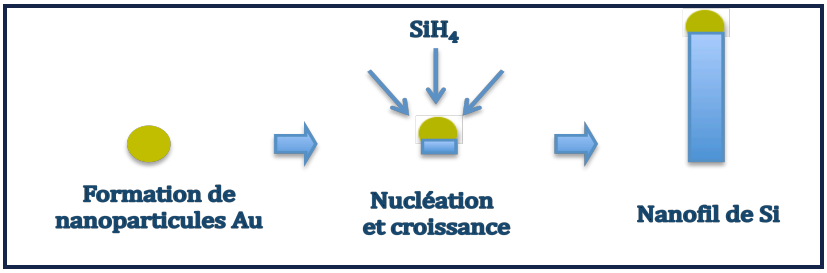


Figure I-11. Principe de croissance VLS d'un nanofil de silicium.

Le catalyseur utilisé est essentiellement l'or, car le diagramme d'équilibre de phase Au-Si (figure I-12) présente un simple eutectique à « basse » température (environ 365°C pour l'Au et le Si comme pour l'Au et le Ge). Beaucoup d'autres métaux sont également utilisables en tant que catalyseurs pour la réaction de dissociation du silane. A titre d'exemple nous pouvons citer une croissance catalysée par de l'aluminium, réalisée en changeant la température [74]. Dans cette technique, La taille et la longueur du nanofil sont déterminées par la taille de la particule métallique et le temps de réaction, respectivement.

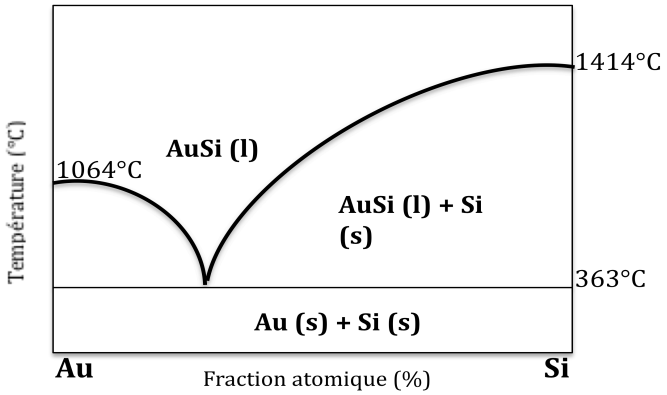


Figure I-12. Diagramme de phase de l'or et du silicium.

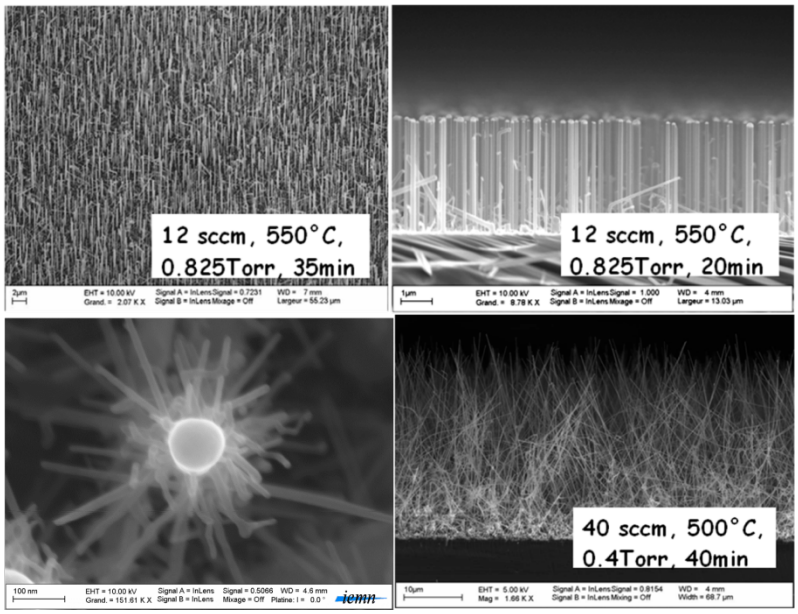


Figure I-13. Images de microscopie à balayage électronique (MEB) de nanofils de silicium, synthétisés par voie Vapeur-Liquide-Solide (VLS) [56].

II.2.3. Mécanismes de la gravure chimique

Dans les paragraphes précédents, nous avons pris des exemples de la littérature sans entrer dans les détails de tous les mécanismes des différentes méthodes étudiées. Ceci nous a aidé à bien expliquer la méthode de gravure chimique. Comme nous avons utilisé principalement cette méthode pour élaborer nos nanostructures, nous allons décrire ci-dessous avec plus de détails les différents mécanismes proposés dans la littérature.

a. Réactions chimiques

Dans le cas de la gravure chimique assistée par métal, diverses réactions cathodiques et anodiques possibles [35, 31, 75-79] ont été proposées pour la décrire, en analogie avec la gravure anodique de Si dans HF [36] ou de la gravure chimique du silicium dans HF/HNO_3 [80].

Comme nous l'avons vu au paragraphe II.2.1.3, dans le cas d'une solution contenant H_2O_2 comme oxydant pour l'élaboration du silicium poreux, le H_2O_2 est réduit au niveau du métal dans une réaction cathodique :

$$H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2H_2O + 2h^+ \quad \text{(I-17)}$$

Li et Bohn [31] et Harada *et al.* [67] ont aussi proposé que la réduction de protons pour donner l'hydrogène est une autre réaction cathodique en plus de la réaction (I-17) :

$$2H^+ \rightarrow H_2\uparrow + 2h^+ \quad \text{(I-18)}$$

Par contre, Chartier *et al.* [36] ont attribué le dégagement du gaz pendant la gravure chimique à une réaction anodique. Leur conclusion repose sur le fait que H_2O_2 est le principal réactif aux sites cathodiques au lieu de H^+, car aucune gravure ne s'est produite dans le cas de nonoparticules de Pt déposées sur un substrat de Si dans une solution d'HF qui ne contient pas de H_2O_2 ou de O_2 [33]. Alors, la possibilité qu'un gaz soit produit à partir de H_2O_2 est exclue car il a été prouvé que sur un substrat de Si avec un dépôt de particules d'Ag, en absence d'HF et en présence de H_2O_2 très concentrée, qu'aucun gaz ne s'est produit [35].

À l'anode, le Si est oxydé et dissous. Il y a de nombreux modèles proposés pour le processus de dissolution de Si (la réaction anodique), qui peuvent être répertoriés dans trois groupes :

(RI) Dissolution directe de Si à l'état tétravalent [31, 67, 75-79, 81-83]

$$Si+4h^+ + 4HF \rightarrow SiF_4 + 4H^+ \quad (I\text{-}19)$$
$$SiF_4 + 2HF \rightarrow H_2SiF_6 \quad (I\text{-}20)$$

(RII) Dissolution directe de Si à l'état divalent [75, 36]

$$Si + 4HF_2^- \rightarrow SiF_6^{2-} + 2HF + H_2\uparrow + 2e^- \quad (I\text{-}21)$$

(RIII) Formation d'oxyde de Si suivie de dissolution d'oxyde [36, 67, 79, 84-86]

$$Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (I\text{-}22)$$
$$SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O \quad (I\text{-}23)$$

Le modèle RII et RIII diffèrent si l'oxyde de silicium est formé à la surface du substrat de Si avant la dissolution de Si et si H_2 est produit avec la dissolution de Si. Il semble que le modèle RII se produit parce que l'hydrogène est généré dans une gravure typique. Cependant, si le modèle RIII se produit simultanément, la question reste ouverte en raison de la difficulté de l'exploration in situ de l'état de surface et l'incertitude de l'étude ex-situ de l'état de surface de Si (par exemple, l'oxyde pourrait se former pendant le traitement de la structure gravée pour la caractérisation par microscopie électrononique en transmission (TEM)). Chartier *et al.* ont proposé une réaction mixte composée d'une dissolution divalente et tétravalente pour la dissolution de Si dans la gravure chimique assistée par un métal [36] :

$$Si + 6HF + nh^+ \rightarrow H_2SiF_6 + nH^+ + (4-n/2)H_2\uparrow \quad (I\text{-}24)$$

Et la réaction globale est :

$$Si + (n/2)H_2O_2 + 6HF \rightarrow nH_2O + H_2SiF_6 + (4-n/2)H_2\uparrow \quad (I\text{-}25)$$

Il a été constaté que le taux de gravure atteint un maximum à $\rho \approx 80$ %, où ρ a été défini comme étant [HF]/ ([HF]+[H_2O_2]), basé sur une supposition que le taux maximal de gravure est rapproché de la stœchiométrie de la réaction. Il a été suggéré que, pour le maximum du taux de gravure à $\rho \approx 80$ %, n égale 3 dans la réaction redox globale ci-dessus [36].

b. Injection de trous et rôle du métal noble

Le transfert de charges est nécessaire pour l'oxydation et la dissolution de Si. L'injection de trous est bien documentée comme un processus de transfert de charges pour la gravure chimique de Si dans la solution HF/HNO_3 [80, 87] et la gravure assistée par un métal de Si, malgré la différence dans l'explication de l'origine du dégagement de gaz [31, 81, 88-90]. Dans ce scénario, le métal noble agit comme un catalyseur sur lequel la réduction de l'oxydant (H_2O_2) se produit (la réaction cathodique) en injectant des trous dans le substrat de Si. Par conséquent, les atomes de Si sont sous le métal noble oxydés et vont être dissouts par HF (la réaction anodique). Beaucoup de phénomènes dans la gravure chimique assistée par un métal peuvent être expliqués qualitativement par l'injection et diffusion de trous dans le substrat de Si [68].

Le potentiel électrochimique de H_2O_2 est beaucoup plus positif que le maximum de la bande de valence de Si et plus positif que la majorité des oxydants utilisés dans la gravure par voie chimique (stain etching) de Si (par exemple, HNO_3 [80, 87], $Fe(NO_3)_3$ [91, 92], $KMnO_4$ [64], $KBrO_3$ [93, 94], $K_2Cr_2O_7$ [93],…etc). Du point de vue énergétique, H_2O_2 peut injecter des trous dans la bande de valence de Si (Figure I-14a), indépendamment du type et le niveau de dopage. Ainsi, un substrat de Si mis en solution d'HF/H_2O_2 devrait être gravé. La gravure de Si par HF/H_2O_2 se produit réellement, mais le taux de gravure est faible malgré que la solution de H_2O_2 utilisée est beaucoup plus concentrée que celle utilisée dans la gravure chimique assistée par un métal [95]. En pratique, la présence d'un métal noble est nécessaire pour une gravure rapide du substrat de Si dans une solution avec certains oxydants (par exemple, H_2O_2, O_2 ou O_2 dissous dans H_2O). Donc, il est naturel d'attribuer la réduction préférentielle observée de H_2O_2 ou O_2 sur la surface du métal, comparé à la surface de Si, à une raison cinétique.

La réaction cathodique (I-17) se produit plus rapidement sur la surface de métaux nobles que sur une surface nue de silicium. Des métaux nobles (Pt [96, 97, 11], Pd [98], Au [99] et Ag [100]) ont été largement utilisés comme catalyseurs pour réduire H_2O et O_2. Ceci pourrait aider à expliquer pourquoi un substrat de Si nu soit gravé très lentement dans HF/H_2O_2 [31], mais très rapidement dans une solution contenant $HF\text{-}HNO_3$, dans laquelle la réduction de HNO_3 est un processus auto-catalytique grâce à la présence de HNO_2 qui est un important intermédiaire [87].

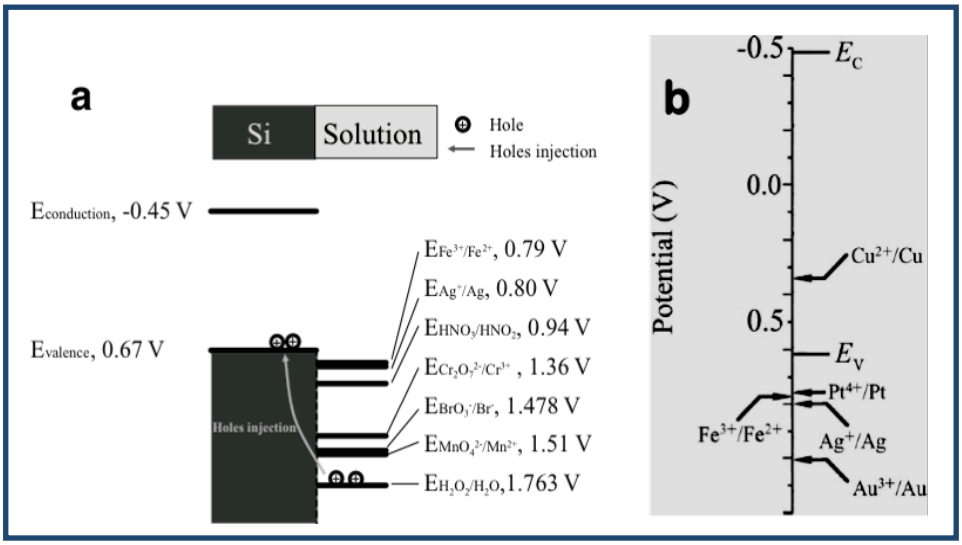


Figure I-14. Schéma représentant la structure de bandes de silicium et les potentiels standards de quelques oxydants (a) [68] et diagramme qualitatif des potentiels électrochimiques des bords de bandes de Si et cinq systèmes redox, $AuCl_4^-/Au$, $PtCl_6^{2-}/Pt$, Ag^+/Ag, Cu^{2+}/Cu et Fe^{3+}/Fe^{2+}, dans une solution d'HF (b) (46).

Une fois que l'oxydant est réduit sur la surface de métal noble, les trous sont injectés dans le substrat de Si. Chattopadhyay *et al.* ont proposé un schéma représentant les niveaux d'énergie de substrat de Si et le potentiel électrochimique de H_2O_2/H_2O et ont suggéré que les trous sont injectés profondément dans la bande de valence via des particules de Pt dans le cas de gravure d'un substrat de Si avec dépôt de Pt dans une solution d'$HF/H_2O_2/H_2O$ [75]. De même, pour expliquer la gravure de Si dans une solution $AgNO_3$/HF, Peng *et al.* ont qualitativement comparé les niveaux d'énergie électrochimiques des bords de bandes de Si et le potentiel électrochimique de cinq systèmes redox (Figure I-14b). Ils ont suggéré que la réduction d'Ag^+ a eu lieu autour des atomes d'Ag déjà déposés et en dessous desquels le Si est oxydé et dissout [46]. Le transfert de charge entre le Si et le métal noble serait fortement affecté par la courbure des bandes en surface de Si, qui cependant, n'a pas été inclus dans les modèles proposés par Chattopadhyay *et al.* et Peng *et al.* Par conséquent, la courbure des bandes en surface de Si est déterminée par le type et le niveau de dopage du substrat de Si, l'état de surface de substrat de Si, le niveau de Fermi, la taille du métal noble et la composition de la solution. Ces facteurs n'ont pas été tenus en compte dans le mécanisme de gravure de Si dans la littérature.

Donc la littérature montre clairement l'implication des niveaux d'énergie dans le cheminement de transfert de charges (c'est-à-dire, le substrat de Si et le métal noble) mais le rôle des niveaux d'énergie dans la gravure chimique assistée par métal reste absent. De plus, puisque le trou et le transfert ultérieur de l'électron pour l'oxydation de Si se produit à la surface de Si, l'état de surface de Si est d'une grande importance dans l'exploration du mécanisme de gravure. Jusqu'à présent, l'effet de l'état de surface de Si dans la gravure chimique assistée par un métal n'a pas été étudié expérimentalement [68].

c. Transfert de masses

Il a été spéculé que les atomes de Si sont oxydés et dissouts à l'interface métal noble et substrat de Si où le réactif et le sous-produit diffusent le long de cette interface (modèle I, figure I-15) [46, 63]. Cette supposition est plausible pour des particules métalliques de petites tailles. Dans ce cas, la courte distance latérale permet facilement la diffusion du réactif et du sous-produit le long de l'interface métal/Si. Cependant, en raison des difficultés dans l'observation du processus de gravure in situ, il n'y a aucun résultat expérimental explicite qui soutient cette supposition. D'autre part, bien qu'il n'ait pas été discuté dans la littérature dans le domaine de la gravure chimique assistée par un métal, il y a une autre possibilité concernant le transfert de masses durant la gravure. C'est-à-dire les atomes de Si qui sont en contact avec le métal noble sont dissous dans le métal et diffusent ensuite à travers le métal noble pour atteindre l'interface de métal/solution où les atomes de silicium seront oxydés et gravés (modèle II, figure I-15). Ce mécanisme serait d'une façon ou d'une autre analogue au phénomène bien connu d'un substrat de Si couvert d'un métal noble (film ou particule) qui est catalytiquement oxydé à basse température, ou même à température ambiante, à l'air libre ou dans un atmosphère d'oxygène [101-105]. Si le silicium est couvert d'un métal noble avec une taille latérale relativement grande (par exemple, plus grand que 1 μm), la diffusion latérale du réactif et du sous-produit le long de l'interface de Si et du métal (le Modèle I) est un processus de diffusion à longue distance, tandis que la diffusion d'atomes de Si à travers le métal implique une distance relativement courte (typiquement quelques dizaines de nanomètres). Encore, il n'y a aucune preuve directe dans la littérature prouvant sans équivoque, lequel des deux processus de diffusion domine pendant la gravure chimique assistée par un métal [68].

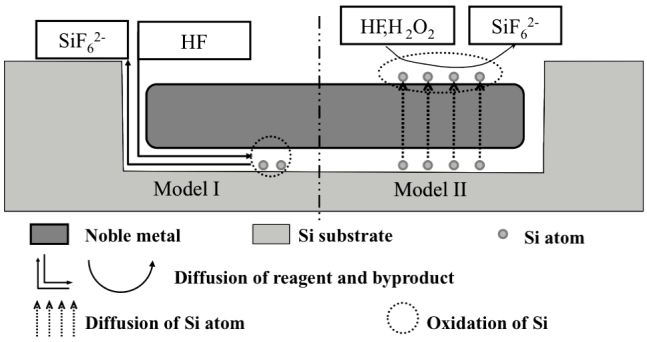


Figure I-15. Schéma des deux modèles de diffusion durant la gravure chimique assistée par métal [68].

II.2.4. Diverses nanostructures élaborées par gravure chimique

Si les réactions chimiques et électrochimiques sont relativement bien comprises, il demeure une grande incertitude sur les mécanismes responsables de la dissolution localisée de Si et la formation de nanostructures qui différent d'une gravure à une autre en changeant les conditions d'attaque. D'autres nanostructures peuvent être obtenues par voie chimique soit avec ou sans dépôt de métal telles que des nanostructures sous forme de piliers [106-108] montrées dans la figure I-16.

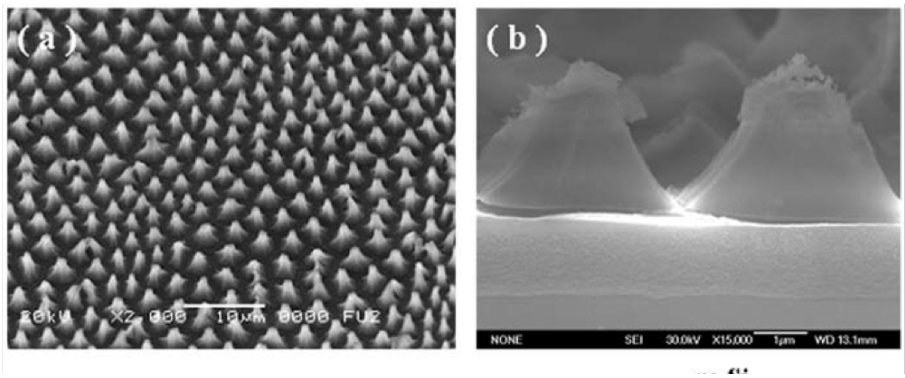


Figure I-16. Images MEB des piliers (prises à un angle de 45°) (a) vue en plan (b) vue en coupe [108].

Les figures I-17 et I-18 montrent des structures coniques, piliers, et cratères qui ont été élaborées par X. J. Li *et al.* [109] dans une solution d'HF et des nitrates de fer à une température de 142°C à différents temps.

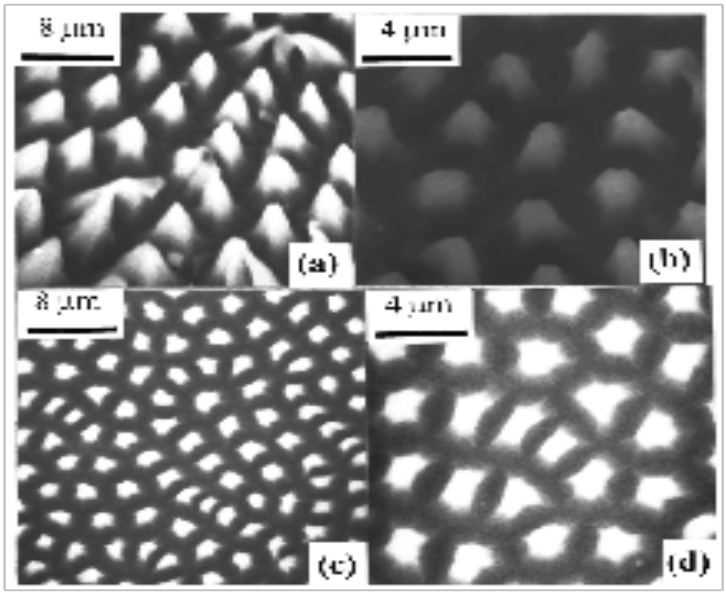


Figure I-17. Images MEB (a, b) des structures coniques et (c, d) piliers préparés respectivement dans des solutions de Fe^{3+}de concentrations 0,08 et 0,10 mol/L [109].

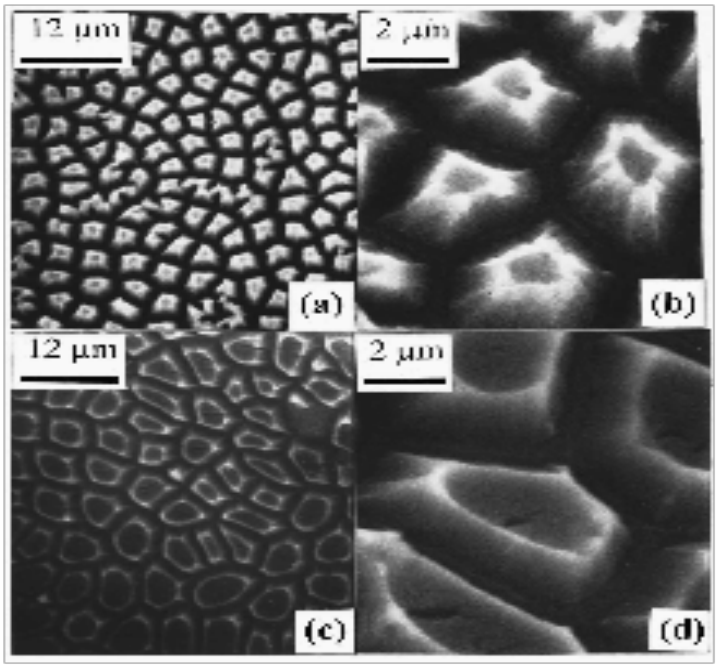


Figure I-18. Images de MEB d'une structure de cratères préparées dans des solutions de Fe^{3+} de 0,15 mol/L (a, b) et 0,18 mol/L (c, d) [109].

I.2.5. Structuration de surface du silicium par lithographie - gravure

Plusieurs applications requièrent une structuration de surface de substrat par gravure en utilisant plusieurs techniques. Pour cette raison, plusieurs recherches ont porté sur la structuration de semiconducteurs et notamment par réalisation des nanofils de silicium [110, 111]. Muck *et al.* ont montré qu'une structuration de silicium en combinant la photolithographie et la croissance des nanofils par voie vapeur liquide solide permet de réaliser des puces de silicium [112]. Ainsi, des échantillons reproductibles ont été obtenues et employées pour l'analyse de la spectrométrie de masse par désorption ionisation laser assistée par matrice de lipides. Yi *et al*. ont élaborés des nanofils de silicium alignés recouverts de particules d'argent déposées par voie chimique sur des surfaces structurées par photolithographie [113]. Les nanofils de silicium ainsi formés ont été utilisées pour la détection d'ADN par la technique de « Surface-Enhanced-Raman-Spectroscoy » SERS.
Plusieurs travaux ont également combiné des différentes lithographies avec la gravure chimique assistée par un métal et ont réussi l'élaboration des motifs de nanofils denses et variés ainsi qu'une fabrication contrôlée à grande échelle [61, 62, 114-117]. La modification des surfaces de nanofils chimiques de silicium par création de zones superhydrophobes et superhydrophiles par structuration sont utilisées dans des applications potentielles des surfaces superhydrophobes [48]. Récemment, la structuration par la nonolithographie et la gravure chimique assistée par un métal a été appliquée pour produire des nanofils avec une géométrie définie et des propriétés optiques dans la manufacture de la mode [118].

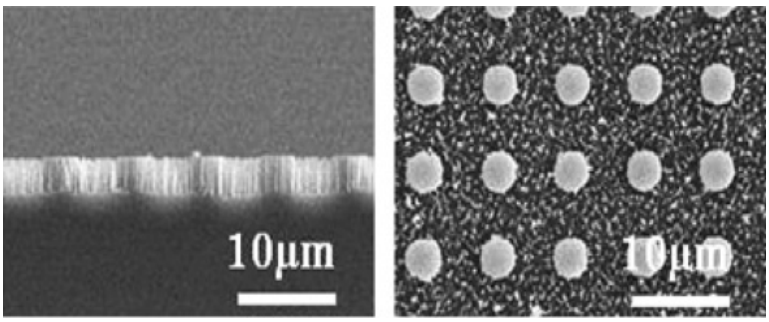


Figure I-19. Images MEB d'une surface structurée de nanofils du silicium de type p préparés par gravure chimique assistée par l'argent [119].

La figure I-19 montre des images en plan et en coupe au MEB d'une surface de silicium structurée par la photolithographie et la gravure chimique assistée par l'argent élaborée par H-J. Choi et al., qui ont exploré plusieurs paramètres de fabrication de ces structures [119].
La structuration d'un substrat est obtenue en créant un motif périodique en surface réalisée par plusieurs méthodes. La lithographie optique associée à la gravure, procédés utilisés dans l'approche top-down, est l'une des techniques de réalisation de structuration de silicium à laquelle nous nous sommes intéressée.
Quelle que soit la technique utilisée, le principe général d'une étape de lithographie demeure sensiblement le même (figure I-20). La lithographie consiste à reproduire un motif sur un substrat par l'intermédiaire d'une résine qui se décompose essentiellement en trois étapes :

• ***Enduction***, qui consiste en un dépôt de la résine sur la surface de l'échantillon. Il s'effectue par centrifugation à l'aide d'une tournette et prend en compte trois paramètres : la vitesse (en tours par minute, rpm), l'accélération (en tours par minute par seconde, $rpm.s^{-1}$) et le temps (en secondes). La vitesse de la tournette détermine l'épaisseur de la résine et l'accélération son uniformité.

• ***Insolation***, La résine sensible aux UV est ensuite placée dans un aligneur et insolée au travers d'un masque afin d'y transférer les motifs. Le masque est une plaque de quartz ou de verre recouverte d'une couche de chrome, dans laquelle sont gravés les motifs. Les deux types de résines utilisées sont : la résine positive qui est constituée d'un composé photosensible, d'une base (résine) et d'un solvant organique. Avant l'exposition, le composé photosensible est insoluble dans le révélateur. Les radiations changent la structure chimique de la résine, les régions insolées deviennent plus solubles et sont éliminées à la révélation. Et une résine négative qui est constituée de polymères combinés avec un composé photosensible. Ce dernier absorbe les radiations lors de l'insolation et les convertit en énergie chimique afin de polymériser la résine. La résine ainsi polymérisée a un poids moléculaire plus important et devient insoluble lors de la révélation.

• ***Développement***, L'échantillon est ensuite immergé dans un révélateur afin de dissoudre la résine insolée (dans le cas d'une résine positive) ou la résine non insolée (dans le cas d'une résine négative) afin de révéler le motif enregistré.
A la suite de la lithographie, le motif défini dans la résine est transféré dans le substrat ou dans un autre matériau pour former la structure souhaitée. Par souci de reproductibilité et pour éviter toute contamination par des poussières, le procédé lithographique est mené partiellement ou intégralement en salle blanche (taux de poussières contrôlé).

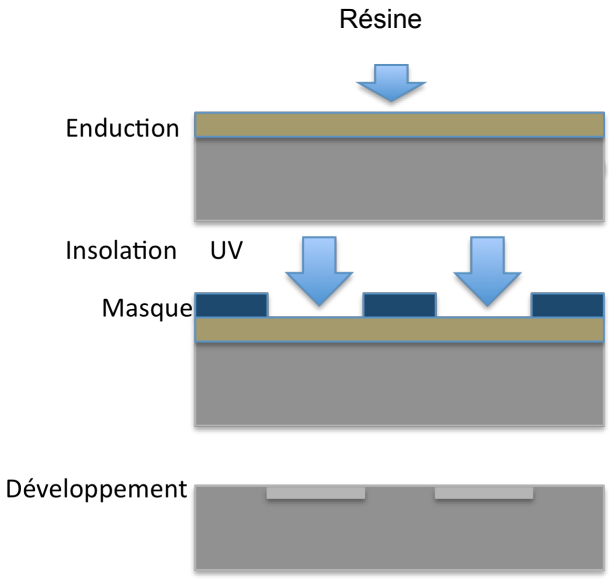


Figure I-20. Etapes de structuration d'une surface de silicium en utilisant la photolithographie.

Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'aborder les propriétés du silicium ainsi que les différentes techniques chimiques de synthèse de nanostructures de silicium principalement la gravure chimique avec ou sans métal et la méthode de synthèse de nanofils par VLS (vapeur-liquide-solide).

Dans le chapitre qui va suivre, nous allons expliquer les différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette thèse principalement la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la Diffraction des Rayons X (DRX) et la Spectrométrie de Photoélectrons X (XPS).

BIBLIOGRAPHIE

[1] S. Chavret, Croissance et propriétés d'émission dans le visible de nanograins de silicium dans une matrice de silice: Analyse par éllipsométrie spectroscopique, Thèse de doctorat de l'Université de Caen (1999).

[2] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley and Sons (1981).

[3] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett*. 57 (1990) 1046.

[4] P. Buffat, J-P. Borel. *Phys. Rev*. *A* 13 (1976) 2287.

[5] Z. W. Pan,Z. R. Dai,L. Xu,S. T. Lee and Z. L. Wang, *J. Phys. Chem*. *B* 105(2001) 2507.

[6] B. Salhi, Synthèse et caractérisation de nanofils et des nanostructures 3D à base de silicium, Thèse de doctorat de l'Université de lille1 (2007).

[7] N. Verplanck, Y. Coffinier, E. Galopin, J. C. Camart, R. Boukherroub, V. Thomy, *Nano Lett.* 7 (2007) 813.

[8] T. David, Croissance guidée et caractérisations de nanofils de silicium latéralement organisés dans une matrice d'alumine nanoporeuse, Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble 1 (2008).

[9] R. S. Wagner, in: Levitt A. P. (Ed.), *Whisker Technology*, Wiley. New York, (1970).

[10] E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *Science* 277 (1997) 1971.

[11] Y. J. Li, R. Lenigk, X. Z. Wu, B. Gruendig, S. J. Dong, R. Renneberg, *Electroanalysis,* 10 (1998) 671.

[12] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C. M. Lieber, *Science* 293 (2001) 1289.

[13] W.U. Wang, C. Chen, K. Lin, Y. Fang and C.M. Lieber, *Proc. Natl. Acad. Sci*. USA 102 (2005) 3208.

[14] Z. H. Chen, Y. B. Tang, Y. Liu, Z. H. Kang, X. J. Zhang, X. Fan, C. S. Lee, I. Bello, W. J. Zhang and S. T. Lee, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 034307.

[15] M. W. Shao, L. Cheng, X. H. Zhang, D. D. D. Ma and S.-T. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 17738.

[16] A. Uhlir, Electronics Shaping of Germanium and Silicon, *Bell Syst. Tech. J.* 35, 333 (1956).

[17] D.R. Turner, *J. Electrochem. Soc.* 105 (1958) 402.

[18] R.L. Smith, S.D. Collins, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 1.

[19] R.L. Smith, S.F. Chuang, S.D.Collins*, Sensors and Actuators, A* 21 (1990) 825.

[20] P. Roussel, Microcapteur de conductivité thermique sur caisson épais de silicium poreux pour la mesure de la microcirculation sanguine, Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (1999).

[21] V. Lehman and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 856

[22] H. Ouyang, M. Christophersen and P. M. Fauchet, *Phys. Stat. Sol. (a)* 202 (2005**)** 1396.

[23] R.J. Archer, Stain films on silicon*, J.Phys. Chem. Solids.* 14 (1960) 104.

[24] R.W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov and R.P. Vasquez, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 995.

[25] G. Vincent, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 2367.

[26] D. Dimova-Malinovska, M. Sendova-Vassileva, N. Tzenov, M. Kamenova, *Thin Solid Films* 297 (1997) 9.

[27] E. Mery, Intégration du silicium poreux dans des microsystèmes fluidiques: application aux laboratoires sur puce, Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2006).

[28] J. L. Coffer, L.T. Canham, *Institution of Engineering and Technology*, London, ISBN 0-85296-932-5, (1997) 23.

[29] P.G. Abramof, C.R.B. Miranda, A.F. Beloto, A.Y. Ueta, N.G. Ferreira, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7065.

[30] D. Dimova-Malinovska, *Opto-Electronics Review* 8 (2000) 353.

[31] X. Li, P. W. Bohn, *Appl. Phys. Lett.*77 (2000) 2572.

[32] T. Hadjersi, N. Gabouze, N. Yamamoto, C. Benazzouz, H. Cheraga, *Vacuum,* 80 (2005) 366.

[33] S. Yae, Y. Kawamoto, H. Tanaka, N. Fukumuro, H. Matsuda, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 632.

[34] M.V.T. Kortenaar, J.J.M. Goeij, Z.I. Kolar, G. Frens, P.J. Lusse, M.R. Zuiddam, E. Drift, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) C28.

[35] C. Chartier, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *Electrochima Acta* 53 (2008) 5509

[36] T. Unagami, *J. Electrochem. Soc.*127 (1980) 476.

[37] T. Hadjersi, Etude et réalisation d'un dispositif optoélectronique à base de silicium poreux obtenu par voie chimique, Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne (2005).

[38] D.P. Yu, Z.G. Bai, Y. Ding, Q.L. Hang, H.Z. Zhang, J.J. Wang, Y.H. Zou, W. Qian, G.C. Xiong, H.T. Zhou, S.Q. Feng. *Appl. Phys. Lett*. 72 (1998) 3458.

[39] Y.F. Zhang, Y.H.Tang, N. Wang, C.S. Lee, I. Bello, S.T. Lee, *J Cryst. Growth* 197 (1999) 136.

[40] M.K.Sunkara, S. Sharma, R. Miranda, G. Lian, E.C.Dickey, *Appl. Phys. Lett*. 79 (2001) 1546.

[41] J.D. Holmes, K.P. Johnston, R.C. Doty, B.A. Korgel, *Science,* 287 (2000) 1471.

[42] J. Westwater, D.P. Gosain, S. Tomiya, S. Usui, H. Ruda, *J. Vac. Sci. Technol. B* 15 (1997) 5547.

[43] Y. Cui, L.J. Lauhon, M.S.Gudisen , J. Wang, C.M. Lieber, *Appl. Phys. Lett*. 78 (2001) 2214.

[44] K. Peng, Y. Yan, S. Gao, J. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 127.

[45] K. Peng, J. Hu, Y. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S.T. Lee, j. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 387.

[46] L. Wan, W. Gong, K. Jiang, H. Li, B. Tao, J. Zhang, *Applied Surface Science* 254 (2008) 4899.

[47] B. Ozdemir, M. Kulakci, R. Turanand H. E. Unalan, *Nanotechnology,* 22 (2011) 155606.

[48] E. Galopin, G. Piret, S. Szunerits, Y. Lequette, C. Faille, R. Boukherroub, *Langmuir,* 26 (2010) 3479

[49] A. Henriksson, G. Friedbacher, H. Hoffmann, *Langmuir,* 27 (2011) 7345.

[50] K. Q. Peng, S.T. Lee, *Adv. Mater.* 23 (2011) 198.

[51] W. Q. Xie, J. I. Oh, W. Z. Shen, *Nanotechnology,* 22 (2011) 065704.

[52] A. I. Hochbaum, D. Gargas, Y. J. Hwang, P. Yang, *Nano Lett.* 9 (2009) 3550.

[53] Y. Qu, L. Liao, Y. Li,H. Zhang,Y. Huang, X. Duan, *Nano Lett.* 9 (2009) 12.

[54] H. Chen, H. Wang, X. H. Zhang, C. S. Lee, S. T. Lee, *Nano Lett.* 10 (2010) 864.

[55] N. Ravishankar, Vijay B. Shenoy, C. Barry Carter, *Adv. Mater.* 16 (2004) 73.

[56] G. Piret, Nanofils de silicium pour une analyse sensible de biomolécules par spectrométrie de masse et pour l'adressage fluidique de cellules, en vue des applications laboratoires sur puce et biopuces, Thèse de doctorat de l'Université Lille 1 (2009).

[57] H. Fang, Y. Wu, J. H. Zhao, J. Zhu, *Nanotechnology,* 17 (2006) 3768.

[58] Z. P. Huang, Y. Wu, H. Fang, N. Deng, T. L. Ren, J. Zhu, *Nanotechnology,* 17 (2006) 1476.

[59] Z. P. Huang, H. Fang, J. Zhu, *Adv. Mater.* 19 (2007) 744.

[60] Z. P. Huang, T. Shimizu, S. Senz, Z. Zhang, X. X. Zhang, W. Lee, N. Geyer, U. Gösele, *NanoLett.* 9 (2009) 2519.

[61] Z. P. Huang, X. X. Zhang, M. Reiche, L. F. Liu, W. Lee, T. Shimizu, S. Senz, U. Gosele, *NanoLett.* 8 (2008) 3046.

[62] S. W. Chang, V. P. Chuang, S. T. Boles, C. A. Ross, C. V. Thompson, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 2495.

[63] K. Q. Peng, Y. Wu, H. Fang, X. Y. Zhong, Y. Xu, J. Zhu, Angew, *Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 2737.

[64] M. L. Zhang, K. Q. Peng, X. Fan, J. S. Jie, R. Q. Zhang, S. T. Lee, N. B. Wong, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 4444.

[65] S. Yae, Y. Kawamoto, H. Tanaka, N. Fukumuro, H. Matsuda, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 632.

[66] S. Chattopadhyay, P. W. Bohn, J. *Appl. Phys.* 96 (2004) 6888.

[67] Y. Harada, X. L. Li, P. W. Bohn, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 8709.

[68] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. de Boor, and U. Gösele, *Adv. Mater.* 23 (2011) 285.

[69] C. Mouchet, Croissance de nanofils de silicium et de Si/SiGe, Thèse de doctorat de l'Institut Polytechnique de Grenoble (2008).

[70] R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* 4 (1964) 89.

[71] X. Duan and C. M. Lieber, *Adv. Mater.* 12 (2000) 298.

[72] J. Westwater, D. P. Gosain, S. Tomiya, and S. Usui, *J. Vac. Sci. Technol. B* 15 (1997) 554.

[73] M. Yazawa, M. Koguchi, A. Muto, and K. Hiruma, *Adv. Mater.* 5 (1993) 577.

[74] Y. Wang, V. Schmidt, S. Senz et U. Gosele, Nat. Nanotechnol. 1 (2006) 186.

[75] S. Chattopadhyay, X. L. Li, P. W. Bohn, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 6134.

[76] C. Y. Chen, C. S. Wu, C. J. Chou, T. J. Yen, *Adv. Mater.* 20 (2008) 3811.

[77] C. L. Lee, K. Tsujino, Y. Kanda, S. Ikeda, M. Matsumura, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 1015.

[78] K. Q. Peng, H. Fang, J. J. Hu, Y. Wu, J. Zhu, Y. J. Yan, S. Lee, *J. Chem.–Eur.* 12 (2006) 7942.

[79] K. Peng, A. Lu, R. Zhang, S. T. Lee, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 3026.

[80] E. S. Kooij, K. Butter, J. J. Kelly, *Electrochem. Solid State Lett.* 2 (1999) 178.

[81] K. Q. Peng, Y. J. Yan, S. P. Gao, J. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 127.

[82] T. Hadjersi, *Appl. Surf.Sci.* 253 (2007) 4156.

[83] K. Tsujino, M. Matsumura, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 28.

[84] X. H. Xia, C. M. A. Ashruf, P. J. French, J. J. Kelly, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1671.

[85] H. Asoh, S. Sakamoto, S. Ono, *J. Colloid Interf. Sci.* 316 (2007) 547.

[86] S. Ono, A. Oide, H. Asoh, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 2898.

[87] D. R. Turner, *J. Electrochem. Soc.* 107 (1960) 810.

[88] T. Hadjersi, N. Gabouze, E. S. Kooij, A. Zinine, A. Ababou, W. Chergui, H. Cheraga, S. Belhousse, A. Djeghri, *Thin Solid Films* 459 (2004) 271.

[89] S. Cruz, A. Honig-dOrville, J. Muller, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) 418.

[90] K. Tsujino, M. Matsumura, *Adv. Mater.* 17 (2005) 1045.

[91] Q. W. Chen, X. J. Li, Y. H. Zhang, *High Pressure Res.* 20 (2001) 1.

[92] M. Nahidi, K. W. Kolasinski, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) 19.

[93] K. S. Nahm, Y. H. Seo, H. J. Lee, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 2418.

[94] Y. H. Seo, K. S. Nahm, K. B. Lee, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1453.

[95] V. Lehmann, Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials, and Applications, Wiley-VCH, Weinheim, Germany 2002.

[96] J. C. Huang, R. K. Sen, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 786.

[97] S. Gottesfeld, I. D. Raistrick, S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1455.

[98] X. H. Cai, K. Kalcher, G. Kolbl, C. Neuhold, W. Diewald, B. Ogorevc, *Electroanalysis* 7 (1995) 340.

[99] R. Zeis, T. Lei, K. Sieradzki, J. Snyder, J. Erlebacher, *J. Catal.* 253 (2008) 132.

[100] G. Flatgen, S. Wasle, M. Lubke, C. Eickes, G. Radhakrishnan, K. Doblhofer, G. Ertl, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 4499.

[101] A. Hiraki, M-A. Nicolet, J. W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.* 18 (1971) 178.

[102] A. Cros, J. Derrien, F. Salvan, *Surf. Sci.* 110 (1981) 471.

[103] T. Xie, V. Schmidt, E. Pippel, S. Senz, U. Gösele, *Small* 4 (2008) 64.

[104] P. Werner, C. C. Buttner, L. Schubert, G. Gerth, N. D. Zakarov, U. Gosele, *Int. J. Mater. Res.* 98 (2007) 1066.

[105] C. C. Buttner, N. D. Zakharov, E. Pippel, U. Gosele, P. Werner, *Semicond. Sci. Technol.* 23 (2008) 075040.

[106] F. G. Zeng, C. C. Zhu, X. N. Fu, W. W. Wang, Z. M. Zhao, *Mater. Chem. Phys.* 90 (2005) 310.

[107] H. J. Xu, X.J. Li, *Opt. Express* 16 (2008) 2933.

[108] H. J. Xu, D. Y. Lia, X. J. Li, *Physica E* 41 (2009) 1882.

[109] X. J. Li,X. Hu, and Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 19.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Techniques d'élaboration

II.1.1. Préparation des échantillons

II.1.1.1. Nature et préparation des substrats

II.1.1.2. Elaboration de nanostructures de silicium

II.1.1.2.1. Dépôt métallique

II.1.1.2.2. Elaboration de silicium poreux par gravure chimique assistée par le platine

II.1.1.2.3. Elaboration de silicium poreux par gravure chimique assistée par le bismuth

II.1.1.2.4. Elaboration de silicium poreux par gravure chimique (sans métal)

II.1.1.2.5. Elaboration de silicium poreux par gravure chimique assistée par l'argent dans une solution de NH_4F

II.1.1.2.6. Elaboration de silicium poreux par gravure chimique assistée par l'argent

II.1.1.2.5. Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par l'or

II.1.1.2.6. Elaboration de nanofils de silicium par croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS)

II.1.1.2.7. Réalisation des motifs de nanostructures sur des surfaces de silicium par lithographie optique et attaque chimique

II.1.1.2.10. Réalisation de motifs superhydrophobes/hydrophiles par modification chimique des surfaces

II.2. Expériences de la photodégradation

II.2.1. Décoration de nanofils de silicium par des nanoparticules métalliques

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

II.3.2. Microanalyse en dispersion d'énergie des rayons X (EDX)

II.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

II.3.4. Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

II.3.5. Infra Rouge à Transformée de Fourrier (FTIR)

II.3.6. Photoluminescence (PL)

II.3.7. Spectrophotométrie UV/Visible

II.3.8. Angle de contact

Ce chapitre décrit les procédés expérimentaux utilisés pour l'élaboration des couches nanostructurées de silicium et les diverses techniques d'analyse et de caractérisation auxquelles nous avons fait appel, tant celles disponibles à l'UDTS que celles accessibles à l'IEMN ou sur le campus universitaire de Lille 1, grâce à notre collaboration avec l'IRI.
Le but de ce chapitre est d'expliquer au départ le protocole expérimental utilisé pour la réalisation des échantillons, et rappeler par la suite les techniques expérimentales utilisées. Nous ne rentrerons pas dans les détails car ces techniques ont été suffisamment décrites dans de nombreux ouvrages.

II.1. Techniques d'élaboration

II.1.1. Préparation des échantillons

II.1.1.1. Nature et préparation des substrats

Nous avons étudié, au cours de cette thèse, plusieurs types de nanostructures de silicium élaborées principalement par voie chimique. Nous avons introduit les nanofils synthétisés par la méthode de croissance catalysée Vapeur-Liquide-Solide (VLS) dans le dernier chapitre, afin d'évaluer et de comparer leur efficacité photocatalytique à d'autres nanostructures étudiées.
Les substrats utilisés sont des plaquettes de silicium monocristallin de type p, de différentes orientations cristallographiques et résistivités, avec une seule face polie.
Les substrats d'orientation cristallographique <100> ont les résistivités suivantes:

1. intrinsèque,
2. faiblement dopé: 100 Ω.cm,
3. 5- 10 Ω.cm,
4. > 1 Ω.cm,
5. fortement dopé: 0,009-0,01 Ω.cm.

Celui d'orientation <110> a une résistivité:

6. > 1 Ω.cm.

Avant la gravure, pour chaque manipulation, les substrats sont dégraissés et nettoyés pendant 5 minutes sous ultrasons dans les solutions suivantes :

- Acétone
- Isopropanol
- Eau désionisée (EDI).

Suivi d'un nettoyage dans une solution de piranha (H_2SO_4 (96 %)/H_2O_2 (30 %), 3:1 v/v) durant 15 min afin d'éliminer toute trace organique puis rincés à l'EDI et séchés sous un flux d'azote sec.

II.1.1.2. Elaboration de nanostructures de silicium

Les nanostructures de silicium élaborées par voie chimique sont obtenues soit par dissolution chimique en mettant un substrat de silicium cristallin dans un mélange composé d'un agent oxydant, d'acide fluorhydrique (HF) et d'eau désionisée. Soit par gravure chimique assistée par métal dans une solution d'HF et d'un agent oxydant en présence d'un métal.

II.1.1.2.1.Dépôt métallique

Dans notre étude, 3 types de métaux ont été utilisés: le bismuth (Bi), le platine (Pt) et l'or (Au).

Des dépôts de platine et de bismuth ont été réalisés à l'UDTS, ils sont effectués par évaporation thermique sous un vide secondaire de ~10^{-6} torr juste après la procédure de nettoyage chimique de la surface de silicium. L'épaisseur des couches déposées est de l'ordre de 20 nm.

Des dépôts d'or et de platine ont été réalisés à l'IEMN en déposant un film de métal continu à l'aide d'un bâti à évaporation par canon à électrons, équipé de canons à ions (source COMMONWEALTH et IONTECH 3cm) qui permet sous pression partielle d'argon et à très faible énergie un « pré-nettoyage » des substrats avant dépôt (vitesse de dépôt inférieure à 5 A°/s, épaisseur maximale des dépôts est aux alentours de 5000 Å) (annexe 2).

II.1.1.2.2.Elaboration de silicium poreux par gravure chimique assistée par le platine

Des échantillons de silicium (100) de type p et de résistivité 100 Ω.cm ont subit une gravure chimique assistée par le platine. Un film de platine d'environ 20 nm a été évaporé sous vide secondaire (~10^{-6} torr) sur l'échantillon. Tandis que la concentration de l'acide fluorhydrique est maintenue à 22,5 M, la concentration de $Na_2S_2O_8$ et le temps d'attaque ont été variés respectivement de 0,03 à 0,18 M et de 30 à 75 min. La gravure a été effectuée à une température de 35°C. Après rinçage à l'EDI, les échantillons ont été séchés sous un flux d'azote sec.

Des substrats de Si(100) de type p et de résistivité supérieure à 1 Ω.cm sur lesquels un film de 4 nm de Pt a été déposé à l'aide d'un bâti à évaporation ont été gravés dans une solution de 14,49 M HF- 4,89 M H_2O_2 pendant 20 min à 50°C.

D'autres échantillons avec le même dépôt de Pt (4nm) de Si(100) de type p, de résistivité > 1 Ω.cm et d'orientation cristallographique (100) et (110) ainsi qu'un autre de résistivité intrinsèque et d'orientation (100) ont été gravés dans une solution de 25,5 M HF- 0,03 M $Cr(NO_3)_3$ à 50°C pendant 30 min. Le retrait du platine a été effectué dans une solution de HCl/HNO_3 de rapport volumique 3/1 à chaud.

II.1.1.2.3.Elaboration de silicium poreux par gravure chimique assistée par le bismuth

Des échantillons sont élaborés à partir du même substrat (Si (100) de type p et de résistivité de 100 Ω.cm), avec des conditions de dépôt identiques à celles de platine (la couche est de 20 nm d'épaisseur). La gravure a été effectuée dans une solution aqueuse de 22,5 M HF- 0,03 M $Co(NO_3)_2$ à une température de 50°C. Le temps de gravure a été varié de 15 à 75 min. Après gravure, les échantillons ont été rincés avec de l'eau désionisée et séchés sous un flux d'azote sec.

II.1.1.2.4. Elaboration de silicium poreux par gravure chimique (stain etching)

Un substrat de Si (100) de type p et de résistivité 0,009- 0,01 Ω.cm a été gravé dans une solution de 11,59 M HF- 5,86 M H_2O_2 durant 5 min et 10 min à 50°C.

II.1.1.2.5. Elaboration de silicium poreux par gravure chimique assistée par l'argent dans une solution de NH_4F

Les échantillons élaborés par gravure chimique assistée par l'argent dans une solution de NH_4F sur un substrat de Si (100) de type p et de résistivité 0,009- 0,01 Ω.cm, ont été traités dans plusieurs solutions chimiques constituées de:

- 0,033 M $AgNO_3$- 4,73 M HNO_3- 4,17 M NH_4F à température 50° durant 15 min.
- 1,89 M HNO_3- 2 M NH_4F à différentes concentrations en $AgNO_3$: 0,01 M, 0,02 M et 0,03 M à température ambiante durant 10 min.
- 0,02 M $AgNO_3$- 1,89 M HNO_3- 2 M NH_4F pendant 5, 10 et 15 min à température ambiante.

II.1.1.2.6. Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par Ag

Les nanofils de silicium sont préparés par gravure chimique assistée par Ag en plongeant un substrat de silicium ((100), type *p*, résistivité >1 et 5- 10 Ω.cm) dans une solution de 9,65 M HF et 0,033 M d'$AgNO_3$ pendant 10 min, à 50°C, comme le montre la figure II-1a.

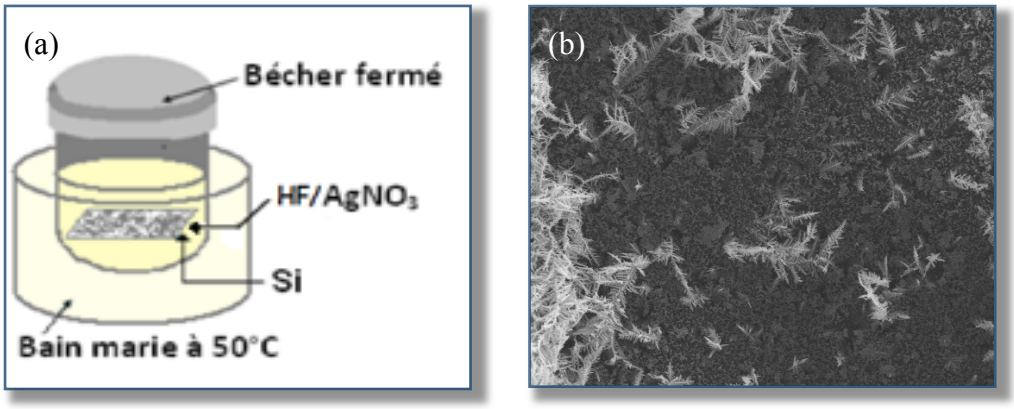


Figure II-1. Schéma du système utilisé pour la gravure chimique (a) et une photo MEB d'un échantillon gravé sans retrait d'argent (b).

Nous avons également étudié l'effet de l'ajout des solvants organiques, le diméthylsulfoxyde (DMSO) et diméthylformamide (DMF), sur la structure des couches formées par gravure chimique assistée par l'argent. Pour cela, trois séries d'échantillons ont été préparées :

- p-Si(100) de résistivité 5- 10 Ω.cm gravé dans des solutions de : 9,65 M HF- 0,033 M $AgNO_3$, avec l'ajout de 2,34 M de DMSO et 2,16 M de DMF à 50°C durant 10 min.
- p-Si(100) de résistivité 0,009- 0,01 Ω.cm gravé dans des solutions de : 4,82M HF- 0,033 M $AgNO_3$ de différentes concentrations de DMSO 0,23 M 0,93 M et 2,34 M à 50 °C 10 min.
- p-Si(100) de résistivité 5- 10 Ω.cm gravé dans des solutions de : 5,25M HF- 1,62 M DMF à différentes concentrations en $AgNO_3$ 0,02 M , 0,03 M et dans une solution de 3 M HF- 1,62 M DMF- 0,02 M $AgNO_3$ à 50°C durant 10 min.

Pour enlever l'argent déposé sur la surface sous forme dendritique (figure II-1b), l'échantillon est immergé dans une solution de HNO_3 pendant 1h suivi d'un rinçage à l'EDI et d'un séchage à l'azote sec.

II.1.1.2.7. Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par l'or

Le dépôt d'une couche mince d'or (4 nm) nous a permis également de synthétiser des nanofils par gravure chimique sur des substrats de type *p*, d'orientation cristallographique (100) et (110) et de différentes résistivités : intrinsèque, 5-10 Ω.cm, >1 Ω.cm et 0,009- 0,01 Ω.cm. Le dépôt a été réalisé sur des substrats de surface passivée par l'hydrogène obtenus par désoxydation dans une solution d'HF pendant 1 min. La gravure de ces échantillons a été effectuée dans les solutions chimiques suivantes : 26,35 M HF- 0,9 M H_2O_2- H_2O et 14,5 M HF- 4,9 M H_2O_2- H_2O durant 10 min à 50°C. Afin d'enlever l'or restant sur les surfaces, les échantillons ont été trempés dans une solution de 100 g de KI et 30 g de I_2 dilués dans 400 mL d'eau distillée durant une heure.

II.1.1.2.8. Elaboration de nanofils de silicium par croissance Vapeur-Liquide-Solide

Les nanofils de silicium obtenus par la technique Vapeur-Liquide-Solide (VLS) ont été élaborés sur un substrat de silicium oxydé. L'épaisseur de la couche d'oxyde SiO_x est de 300 nm, formée à une température de 1100°C et à pression atmosphérique durant un temps de 4h30min. La vitesse d'oxydation est de 1,1 nm/min avec un débit de O_2 de 2 L/min.

Les nanofils ont été préparés en utilisant des nanoparticules d'or comme catalyseur. Une couche de nanoparticules d'or d'épaisseur de 4 nm a été déposée par évaporation thermique sur la surface du silicium. La croissance est effectuée dans un four (annexe 4) sous un flux d'un gaz précurseur, le silane (SiH_4). La croissance a été réalisée sur des substrats de silicium de type p, d'orientation <100> et de résistivité 0,009- 0,01Ω/cm. Les nanofils sont obtenus sous une pression de 0,4 Torr avec un débit de SiH_4 de 40 sccm pendant 60 min à une température de 500°C. L'épaisseur de la couche formée est de 45 μm.

II.1.1.2.9. Réalisation des motifs de nanostructures sur des surfaces de silicium par lithographie optique

Après le nettoyage des échantillons (plaquette) de Si (100), de type p et de résistivités de 5-10 Ω.cm et de 0,009- 0,01 Ω.cm, ils sont immergés dans une solution d'HF à 50% pendant 1 min à température ambiante pour désoxyder la surface. Une couche de 20 nm d'or a été déposée par évaporation thermique sur les surfaces hydrogénées.

Après avoir déshydraté la surface du substrat à 110°C pendant 15 min afin de favoriser l'adhérence, une résine positive AZ4562 a été déposée par enduction de la surface puis par centrifugation à la tournette. La centrifugation permet d'homogénéiser la couche de résine déposée et de contrôler l'épaisseur de la couche selon les paramètres de vitesse (2000 rpm), d'accélération (3000 rpms) en un temps de 30s de centrifugation (étape d'enduction). Un recuit à 110°C durant 120 s pour enlever l'excès de solvant.

La résine sensible est insolée sous irradiation UV à 365 nm (12 mW/cm²) pendant 26 s, à l'aide d'un aligneur double face modèle MA6 de la société Karlüss, à travers un masque optique en quartz recouvert de motifs de chrome de 50x50 μm^2 espacés de 20 µm (étape d'insolation)**.**

La révélation est effectuée dans une solution de AZ351B : EDI (1:1, v/v) pendant 90 s, l'échantillon est en suite rincé à l'EDI, et séché sous un flux d'azote (étape de développement). Par la suite, l'échantillon a été trempé dans une solution de 100 g de KI et 30 g de I_2 dilués dans 400 mL d'eau distillée pour enlever l'or dans les ouvertures insolées. La résine non insolée est enlevée à l'acétone et la surface rincée à l'alcool puis à l'eau désionisée.

L'attaque chimique des surfaces ainsi préparées est effectuée dans une solution de 7 M HF/$AgNO_3$. Deux concentrations en $AgNO_3$ ont été utilisées : 0,02M et 0,05 M. Différentes températures (50 et 80°C) ont été employées pour chaque solution, pendant 5 ou 15 min. Finalement, pour enlever l'or restant sur les surfaces, les échantillons ont été trempés dans une solution de100 g de KI et 30 g de I_2 dilués dans 400 mL d'eau distillée durant une nuit. Puis les échantillons ont été rincés à l'EDI et séchés sous un flux d'azote. La figure II-2 montre les différentes étapes de structuration de nos échantillons dans le cas d'une résine positive et une résine négative.

D'autres surfaces ont été préparées sur un substrat Si (100), de type p et de résistivité de 5-10 Ω.cm en utilisant une résine négative AZ Nlof 2070. Après le dépôt de la résine par centrifugation, l'échantillon a été insolé au travers d'un masque de motifs ronds de 12 µm séparés de 5,5 µm. L'échantillon est ensuite immergé dans un révélateur afin de dissoudre la résine non insolée. Par la suite, la surface est nettoyée par un plasma O_2 pendant 2 min pour éliminer les traces de résine dans les régions non insolées. Un dépôt de 10 nm d'or est effectué sur la surface du substrat par évaporation thermique. La couche résine/or est ensuite retirée avec remover PG à 70°C pendant une nuit (Lift-off).

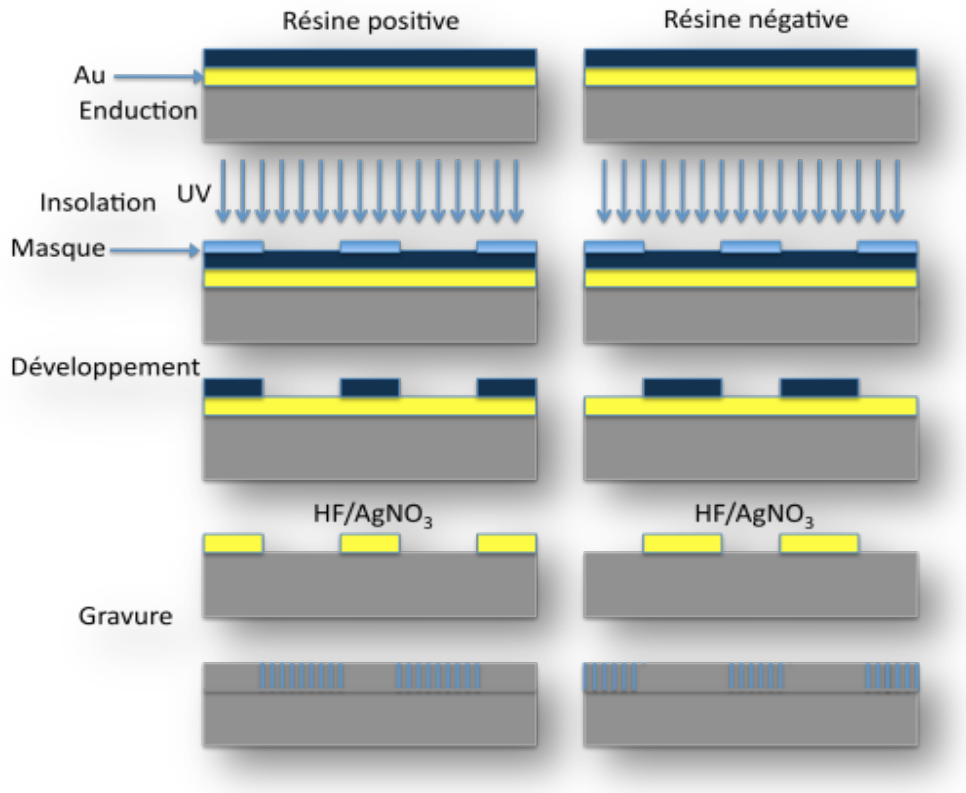


Figure II-2. Etapes de structuration d'une surface de silicium par les nanofils en utilisant la photolithographie dans les cas d'une résine positive et d'une résine négative.

II.1.1.2.10. Réalisation de motifs superhydrophobes/hydrophiles par modification chimique des surfaces

Pour réaliser des surfaces de mouillabilité hétérogène superhydrophobes/hydrophiles, la première étape consiste à nettoyer la surface de Si(100), de type *p* et de résistivité >1 Ω.cm, à l'acétone puis à l'alcool. On réalise ensuite le protocole suivant (figure II-3):

- Déshydratation de la surface à 110°C pendant 10 min,
- Enduction de la surface avec la résine AZ4562,
- Centrifugation capot fermé v = 2000 rpm, a = 3000 rpms, t = 30s,
- Recuit de la résine sur plaque chauffante à 100°C, 3 min,
- Insolation (UV 365nm, 12 mW/Cm^2) 26 s,
- Révélation AZ400 : EDI (1 : 4, v/v), 1 min et 20 s,
- Rinçage à l'EDI,
- Recuit de la résine dans un four à 110°C, 30 min (nécessaire pour la résistance de la résine à l'HF),

- Plasma O_2, 1 min, 100 mTorr, 150W, 30 sccm (pour nettoyer les parties non recouvertes par la résine),
- Attaque chimique dans une solution 9,65 M HF et 0,033 M d'$AgNO_3$ pendant 10 min, à 50°C,
- Recuire à nouveau la surface dans un four à 110°C pendant 30 min pour que la résine résiste à l'étape du retrait d'argent,
- Dépôt d'une couche d'OTS (silanisation) uniquement sur les nanofils de silicium,
- Enlever la résine à l'acétone ensuite.

La silanisation par le Octadecyltrichlorosilane (OTS) est réalisée par la simple mise en solution de l'échantillon dans un mélange silane/hexane (50µL/30mL) sous atmosphère azote inerte d'une boîte à gants. Une étape préalable essentielle est l'activation des groupements silanols (Si–OH) à la surface de l'échantillon par l'ozonolyse pendant 20 min sous une lampe de longueur d'onde 183 nm. Basée sur la capacité des UV à transformer de l'oxygène en ozone, cette technique permet non seulement d'activer les surfaces mais également de détruire toute trace organique à la surface de l'échantillon. Au bout de 5 heures, Le substrat est ensuite rincé successivement à plusieurs rinçages d'une dizaine de minutes au dichlorométhane puis à l'isopropanol pour éliminer les molécules d'OTS en excès sur la surface.

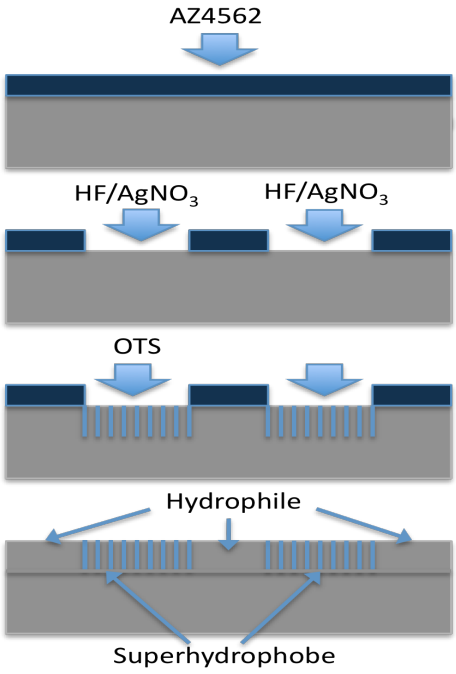


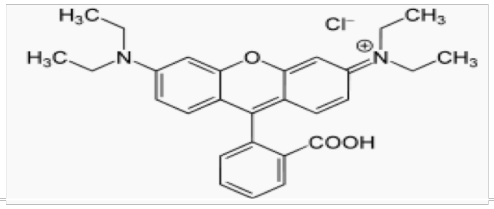
Figure II.3. Etapes de réalisation de motifs superhydrophobes/hydrophiles par greffage chimique de l'OTS sur les zones de nanofils.

Les surfaces de silicium plat hydrophile et des nanofils superhydrophiles sont préparées par ozonolyse pendant 20 min sous une lampe de longueur d'onde 183 nm.

La suspension de spores *Bacillus Cereus* (ATCC pyl 300) contenant 10^6 spores/mL préparée à partir d'une solution mère est bien agitée sous ultrason pour éliminer les agrégats. Par la suite les surfaces sont incubées verticalement pendant 30 min à température ambiante. Les surfaces sont finalement rincées délicatement par trempage vertical dans une solution d'eau milliQ (5x) puis finalement séchées sous un flux d'air.

II.2. Expériences de la photodégradation

Nous avons utilisé dans cette application de la photocatalyse une molécule organique : la rhodamine B, qui est l'un des composés tests dans la recherche et l'industrie de la catalyse pour quantifier les propriétés catalytiques d'un matériau. Notre choix s'est donc porté sur le chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium, de formule $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$.

La rhodamine B est un composé organique colorant de masse moléculaire de 479,01 g/mol.	

La source d'irradiation utilisée est constituée de lampes UV et visible LC8 LIGHTNING CURE TM, HAMAMATSU de puissance 1 watt (figure II-4).

Un échantillon d'une surface d'environ 1,2 cm x 0,8 cm, est placé dans 1 ml d'une solution de rhodamine B de concentration de 0,5. 10^{-5} mol.L^{-1}. Cet ensemble est mis sous une irradiation UV ou visible à des longueurs d'ondes respectives de 365 nm et de 420- 700 nm, à la température ambiante. Le montage utilisé est schématisé sur la Figure II.4.

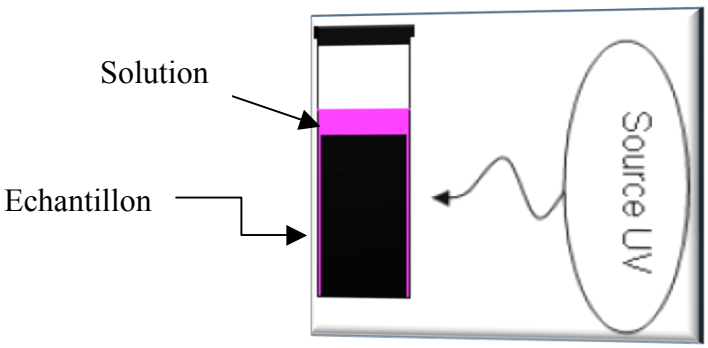


Figure II.4. Schéma de l'expérience d'irradiation.

La durée d'une expérience est de deux heures, une mesure d'intensité est prise chaque 20 min. Au cours de l'expérience, la solution de RhB est dosée par spectroscopie UV- Visible grâce à la mesure du pic d'absorption de cette molécule, situé vers 555 nm. La courbe d'étalonnage est donnée dans l'annexe 1.

II.2.1. Décoration de nanofils de silicium par des nanoparticules métalliques

Au cours de cette étude de photodégradation, nous avons préparé des nanofils de silicium décorés par des nanoparticules métalliques qui jouent le rôle de catalyseurs pour améliorer le rendement photocatalytique de nos échantillons. Les métaux utilisés sont le cuivre et l'argent. Les solutions chimiques de dépôt sont les suivantes :

Argent

- 0,005 M $AgNO_3$-2,75 M HF pendant 2 min,
- 0,02 M $AgNO_3$-2,31 M HF pendant 2 min.

Cuivre

- 0,035M $CuCl_2$-1,45 M HF pendant 1 min,
- 0,14M $CuCl_2$-1,35 M HF pendant 2 min.

Les dépôts sont effectués à température ambiante.

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La caractérisation morphologique et microstructurale des couches nanostructurées de silicium a été effectuée par un microscope électronique à balayage de type ZEISS ULTRA 55. L'estimation de l'épaisseur de la couche gravée a été réalisée par observation en coupe de l'échantillon.

Le principe du microscope électronique à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes électroniques à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin faisceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. La détection des électrons rétrodiffusés donne un contraste analytique qualitatif selon le numéro atomique des éléments avec toutefois une moindre résolution.

II.3.2. Microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX)

Le microscope électronique à balayage utilisé est équipé d'un système EDX de type Xflash 4010 Bruker. L'analyse EDX a été utilisée pour l'analyse élémentaire qualitative des nanoparticules métalliques déposées sur le silicium.

C'est l'analyse, par un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X générés par le faisceau d'électrons primaires et secondaires du microscope électronique à balayage (MEB). Elle consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage (MEB). Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre, où apparaissent des pics d'intensité variable, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux composant l'échantillon.

II.3.3. Diffractions des rayons X (DRX)

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre X'pert pro MPD (Panalytical), équipé d'un goniomètre θ-θ et d'un détecteur linéaire de type X'celerator qui permet des temps d'acquisition très courts, ayant des raies $CuKa_1$, Ka_2 ou $CuKa_1$ pure.

Un faisceau monochromatique d'incidence θ provenant d'une source de rayons X, est envoyé sur l'échantillon. Un détecteur positionné à un angle 2θ mesure le rayonnement diffracté, seule la raie d'émission K_α est sélectionnée. Chaque fois que la loi de Bragg est vérifiée, des diagrammes de diffraction sont obtenus.

L'équivalence entre l'angle de réflexion et la distance interréticulaire d *(h, k, l)* est donnée par la *Loi de Bragg* :

$$2d.\sin\theta = n\lambda$$

Où d est la distance interréticulaire, θ l'angle du faisceau incident mesuré à partir du plan, n un multiple entier et λ la longueur d'onde du faisceau incident.

Lorsqu'un rayon X incident, de longueur d'onde λ, arrive sur une famille de plans réticulaires *(h, k,* l), séparés d'une distance d sous un angle θ , il y a le phénomène de diffraction obéissant à la loi de Bragg. Le rayon diffracté est dévié d'un angle 2θ.

II.3.4. Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

Les spectres XPS ont été enregistrés sur un appareil AXIS ULTRA DLD de marque Kratos Analytical.

La spectroscopie XPS est une technique d'analyse de surface non destructive. Cette technique permet l'identification des éléments présents dans un échantillon ainsi que leur configuration. Son principe peut être décrit comme suit : lorsqu'un matériau est éclairé avec une source monochromatique de rayon X d'énergie *hν*, une partie de cette énergie sert à rompre une liaison, c'est l'énergie de liaison, E_l ; le reste est transféré à l'électron sous forme d'énergie cinétique.

$$h\nu = E_{cin} + E_l(e^-)$$

Où $E_l(e^-)$ est l'énergie de liaison de l'électron sur son niveau d'énergie, et qui est caractéristique de l'atome auquel il a appartenu.

Connaissant *h*ν, E_{cin} est mesurée à l'aide d'un analyseur (déflecteur électrostatique hémisphérique couplé à un « channeltron » multipliant le signal électronique par un facteur 10^8). $E_l(e^-)$ est déduit et l'atome d'origine de l'électron peut être ainsi identifié.

On a finalement accès à la composition chimique de la surface du matériau analysé sur une profondeur de 10 nm environ, par comparaison avec des spectres connus. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur l'intégrale des pics.

Nos échantillons ont été irradiés par un faisceau X provenant d'une cathode d'aluminium émettant un pic de photons d'énergie *h*ν = 1486,6 ± 0,2 eV. Les niveaux électroniques qui nous intéressent beaucoup plus sont le niveau 1s de l'oxygène et le niveau 2p de silicium caractérisés par des énergies de liaison de 532 eV et de 99 eV, respectivement. La détermination des concentrations relatives des deux éléments est réalisée à partir des aires des spectres 1s de l'oxygène et 2p de silicium après correction par leurs facteurs de sensibilité qui dépendent de la section efficace d'interaction avec des photons X propre à chaque élément.

II.3.5. Infra Rouge à Transformée de Fourrier (FTIR)

Les spectres IR ont été réalisés sur un appareil Thermo-Nicolet de modèle Nexus 670 dans la région de 400- 3000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1}.

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié. Une analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau est rendue possible via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. En pratique, un faisceau de radiations électromagnétiques est envoyé sur l'échantillon à analyser. Ces radiations ont des fréquences (nombres d'onde) dans le domaine de l'infrarouge moyen, comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} (les longueurs d'onde varient donc entre 2,5 et 25 μm), elles sont ainsi absorbées par les molécules quand elles excitent de manière résonante les vibrations moléculaires. Lorsque la fréquence portée par le faisceau incident est voisine de la fréquence de vibration de la molécule, celle-ci va absorber le rayonnement, et une diminution de l'intensité du faisceau transmis ou réfléchi serait enregistrée. La géométrie (et les symétries) de la molécule détermine les modes de vibration actifs en infrarouge. La position des bandes d'absorption qui caractérisent les liaisons chimiques dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. En conséquence, un matériau de composition chimique et de structure données sera caractérisé par un ensemble de bandes d'absorption permettant de l'identifier.

II.3.6. Photoluminescence (PL)

Le spectromètre utilisé lors des mesures de la photoluminescence est de type Perkin-Elmer LS50B. Les mesures ont été effectuées avec une vitesse de balayage de 300 nm/min.

Un matériau est dit photoluminescent lorsqu'il est susceptible d'émettre des photons après avoir été excité par des photons incidents suffisamment énergétiques émis par une source extérieure. Dans une expérience de photoluminescence (PL), la surface de silicium nanostructuré est éclairée avec une source excitatrice constituée d'un laser He- Cd émettant une raie dans l'ultraviolet à 325 nm (3,81 eV), la lumière émise est recueillie. Les mesures sont effectuées sous un vide primaire ($<10^{-2}$ torr).

L'observation de la recombinaison radiative des paires électron-trou dans les semi-conducteurs nécessite d'abord l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ supérieure à la largeur de bande interdite E_g. Cette absorption de photon fait transiter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction avec création d'un trou dans la bande de valence.

Les porteurs de charge perdent une partie de leur énergie (représentant approximativement l'excès de $h\nu$ par rapport à E_g) par thermalisation (création de phonons) qui ramène l'électron vers le bas de la bande de conduction et le trou vers le haut de la bande de valence. Ce processus de thermalisation est quasi instantané (10^{-12}- 10^{-13} seconde) et est donc beaucoup plus rapide que les processus de recombinaison.

La lumière émise est alors analysée spontanément par le système, due à la recombinaison radiative des paires électron/trou.

L'émission est collectée à l'aide d'un miroir qui la focalise sur la fente d'entrée d'un monochromateur. Un filtre est placé à l'entrée du monochromateur afin de s'affranchir d'une éventuelle réflexion du signal d'excitation. Un polariseur est pareillement placé à l'entrée du monochromateur qui permet de déterminer la direction préférentielle en accord avec la direction des traits du réseau. La détection du signal est ensuite assurée par un photomultiplicateur. Après l'amplification de courant, le signal est traité par un micro-ordinateur. Ce dernier permet également la commande et le choix respectivement du mouvement du moteur « pas à pas » du monochromateur et des paramètres de mesure (temps d'acquisition et ouverture des fentes). L'ensemble du montage est placé dans une pièce noire afin de s'affranchir de toute lumière parasite.

II.3.7. Spectrophotométrie UV/Visible

Un spectrophotomètre UV/Vis Perkin Elmer Lambda 800, avec un programme d'acquisition UV Win LabL800 a été utilisé pour le suivi des réactions de la dégradation photocatalytique en solution. Son domaine d'analyse est dans la gamme des longueurs d'onde λ= 200- 1200 nm.

La spectrophotométrie d'absorption s'applique à des groupements d'atomes qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine UV-VIS. Un électron à l'état fondamental absorbe des radiations d'une énergie E suffisante pour l'élever à un niveau d'énergie supérieur, l'état excité. Le retour au plus bas niveau d'énergie, l'état fondamental, se produit par perte d'énergie sous forme de chaleur ou, occasionnellement, par rémission de radiation (fluorescence ou phosphorescence).

Plusieurs facteurs tels que l'environnement chimique de l'échantillon (par exemple le solvant) peuvent affecter la position et la forme de la bande d'absorption. Toutefois, puisque chaque électron dans une molécule a un état d'énergie fondamental unique et des niveaux excités bien spécifiques, les transitions possibles pour les électrons dans une molécule donnée sont prévisibles et en nombre fini.

Chacune des transitions, ou saut d'énergie, nécessite l'absorption d'un quantum d'énergie et si cette énergie provient d'une radiation électromagnétique, il y aura une relation directe entre la longueur d'onde et la transition particulière qu'elle génère.

Une absorption spécifique est donc constatée et, par un ensemble de points d'absorbance en fonction de la longueur d'onde, on obtient le spectre d'absorption de la molécule. Ce spectre permet à la fois l'identification (analyse qualitative), mais dans certaines limites seulement, et l'estimation (analyse quantitative) d'un composé. Les pics ont l'apparence de bandes.

Les groupements chimiques qui influencent le plus fortement les caractéristiques de l'absorption moléculaire sont appelés des « chromophores ». Les chromophores qui peuvent être détectés par des spectromètres UV-VIS comprennent toujours des liaisons doubles entre atomes de carbone (C=C) ou des liaisons doubles ou triples entre le carbone et certains autres atomes (C=O, C≅N notamment).

L'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la fois à la concentration du milieu absorbant et à l'épaisseur de la cuve où se trouve le milieu, gérée par la loi de Lambert qui s'exprime par :

$$T = I / I_0$$

La loi de Beer-Lambert donne la relation entre l'absorbance (A) et la transmittance (T) :

$$A = \log (I_0 / I) = \log (1 / T) = e\ c\ x$$

Avec :

I_0 : Intensité de la lumière incidente,

I : Intensité de la lumière transmise (I toujours inférieure à I_0),

T (%) : Transmittance,

A : Absorbance (sans unité),

e : Coefficient d'absorption molaire ou d'extinction ($dm^3 . mol^{-1} . cm^{-1}$),

c : Concentration molaire ($mol . dm^{-3}$),

x : Longueur de la cuve (cm) ou trajet lumineux.

Les mesures de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde ont été effectuées avec le même spectrophotomètre, dans le domaine du visible et du proche-IR. Le spectrophotomètre est muni d'une sphère intégratrice qui fonctionne dans la gamme de 200 nm à 1200 nm. Elle permet de prendre en compte la totalité de la lumière transmise (ou réfléchie) de façon spéculaire ou diffuse. Toute la lumière qui rentre dans cette sphère aux parois hautement réfléchissantes, selon n'importe quelle direction, est perpétuellement réfléchie jusqu'à ce qu'elle tombe sur les détecteurs qui se situent dans le fond de la sphère.

II.3.8. Angle de contact

L'hydrophilicité ou l'hydrophobicité de la surface peut être suivie au cours de la fonctionnalisation par des mesures d'angle de contact. Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact (annexe 3).

Les angles de contact sont mesurés sur un goniomètre (Digidrop, GBX, France).

Son principe consiste à déposer une goutte de liquide, en général de l'eau désionisée, à l'aide d'une seringue sur la surface de l'échantillon à analyser. La mesure de l'angle se fait à partir d'images capturées par un PC via une caméra. Un logiciel adéquat permet de numériser le contour de la goutte par traitement des images. Il détermine ensuite l'angle de contact grâce à des méthodes d'interpolation.

Conclusion

Ce chapitre fait état des différentes techniques de caractérisation structurale et chimique utilisées au cours de ce travail ainsi que des méthodes expérimentales utilisées dans l'élaboration des nanostructures.

CHAPITRE III

ELABORATION ET CARACTERISATION DE NANOSTRUCTURES DE SILICIUM

III.1. Nanostructures de silicium élaborées par gravure chimique assistée par le platine

- III.1.1. Etude morphologique
  - III.1.1.1. Cas du $Na_2S_2O_8$
  - III.1.1.2. Cas d'autres agents oxydants
- III.1.2. Etude de la photoluminescence

III.2. Nanostructures de silicium élaborées par gravure chimique assistée par le bismuth

- III.2.1. Etude morphologique
- III.2.2. Analyse par Infra Rouge
- III.2.3. Etude de la photoluminescence

III.3. Silicium poreux élaboré par gravure chimique (sans métal)

III.4. Silicium poreux élaboré par gravure chimique assistée par l'argent dans une solution de NH_4F

- III.4.1. Etude morphologique
  - III.4.1.1. Etude en fonction du temps de gravure
  - III.4.1.2. Etude en fonction de la concentration d'$AgNO_3$
- III.4.2. Etude de la photoluminescence
- III.4.3. Etude de la réflectivité

III.5. Mécanisme de formation des nanostructures de silicium

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés physiques et chimiques des couches nanostructurées et poreuses de silicium élaborées principalement par la méthode de gravure chimique assistée par un métal. L'effet des différents paramètres de gravure est également exploré. Nous étudions, dans un premier temps, l'influence du type de l'agent oxydant utilisé, du type du métal déposé sur la surface du silicium avant gravure chimique, de la concentration de l'agent oxydant et le temps de gravure chimique sur la morphologie des couches obtenues. Nous allons voir également l'effet de la substitution d'HF par NH_4F dans la solution chimique sur la morphologie des couches élaborées. Dans un second temps, nous discuterons les résultats obtenus relatifs à la composition chimique et la structure des couches formées. Finalement, nous allons discuter les effets de différents paramètres de la gravure chimique sur les propriétés optiques des couches poreuses élaborées.
Les couches gravées ont été caractérisées par la microscopie électronique à balayage (MEB), la photoluminescence (PL) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).
La préparation des échantillons est décrite en détail dans le chapitre II.

III.1. Nanostructures de silicium élaborées par gravure chimique assistée par le platine

III.1.1. Etude morphologique

III.1.1.1. Cas du $Na_2S_2O_8$

La figure III-1a montre une image MEB d'un substrat de silicium de type p de résistivité 100 Ω.cm ayant subit une gravure chimique assistée par le platine dans une solution aqueuse de 22,5 M HF- 0,03 M $Na_2S_2O_8$ à 35°C pendant 30 min. Elle montre que la surface est rugueuse et macroporeuse. La vue en coupe au MEB de même échantillon montre la présence d'une couche poreuse d'une épaisseur de ~ 1,6 µm sous laquelle des macropores se propagent dans le substrat de façon aléatoire, pouvant atteindre une profondeur de ~ 7,5 µm (figure III-1b). L'augmentation du temps de gravure à 40 min conduit à une évolution de la morphologie de la couche poreuse qui devient spongieuse (figure III-1c). En outre, elle conduit à une augmentation de diamètre des pores formés sous la couche supérieure (figure III-1d). La prolongation du temps de gravure à 75 min mène à une augmentation de la rugosité de la surface et le diamètre des pores (figure III-1e). L'épaisseur de la couche macroporeuse est de ~ 2,6 µm et la profondeur attaquée est d'environs ~ 10 µm (figure III-1f). Ceci indique que le processus de macrodissolution se produit pour des longues durées de gravure.

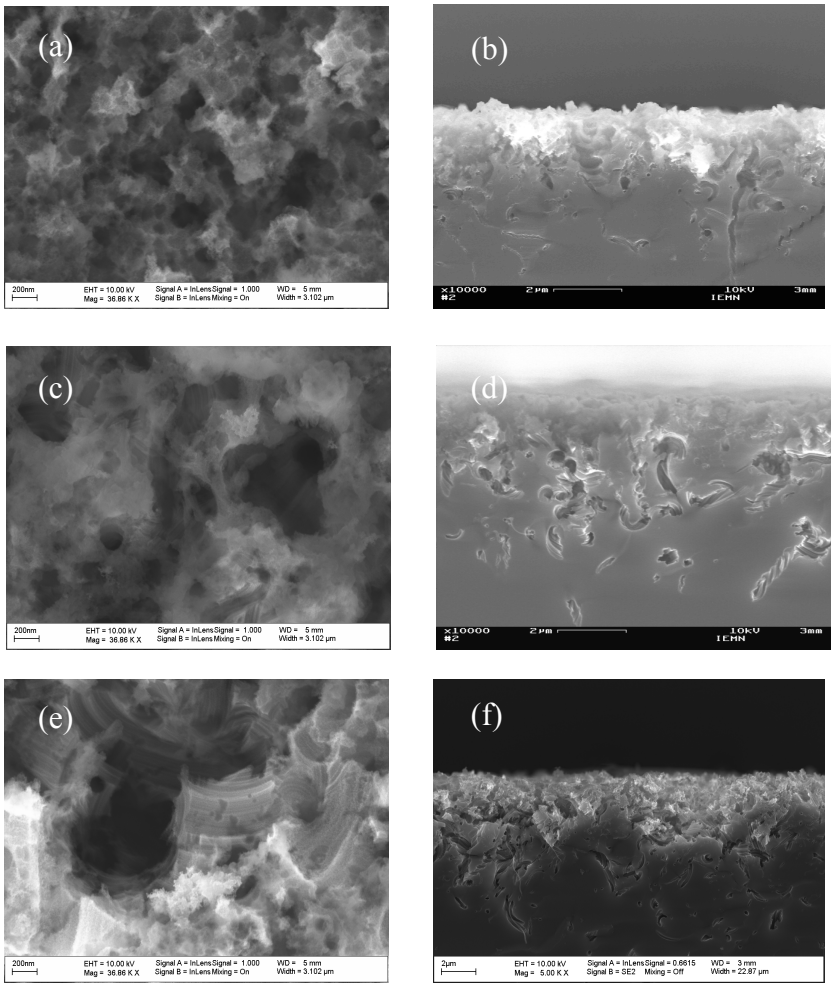


Figure III-1. Images MEB en plan (a, c et e) et en coupe (b, d et f) des échantillons de Si (100) de résistivité 100 Ω.cm attaqués dans une solution aqueuse de 22,5 M HF- 0,03 M $Na_2S_2O_8$ à 35°C durant 30 min (a, b), 40 min (c, d) et 75 min (e, f).

L'augmentation de la concentration de $Na_2S_2O_8$ de 0,03 à 0,12 M et à 0,18 M provoque une augmentation de la densité des macropores comme il peut être observé dans les figures III-1b, III-2b et III-2c. Egalement, elle entraine une augmentation de l'épaisseur de la couche macroporeuse aux environs de 2,2 µm et de la sous couche des macropores à ~ 12 µm. Un résultat important peut être noté : contrairement au comportement observé avec l'évolution du temps d'attaque, l'augmentation de la concentration de $Na_2S_2O_8$ entraine l'augmentation de l'épaisseur de la couche gravée sans augmenter le diamètre des macropores. La morphologie obtenue est semblable à celles obtenues pour l'Ag et le Pd, sauf que dans ces derniers cas, la densité des macropores créés dans la sous couche poreuse est comparativement moins importante.

Ceci est expliqué par la forte activité catalytique du Pt par rapport à celles de l'argent et de palladium. Cependant, X. Li *et al.* ont obtenu une morphologie différente : des pores avec une structure colonnaire ont été formés quand le silicium de type p avec un dépôt de Pt a été attaqué dans une solution de 1:1:1, EtOH : HF (49%) : H_2O_2 (30%) durant 30 s [1]. Ces résultats permettent de conclure que la forme des pores dépend de la composition de la solution de gravure et le taux de gravure est fortement lié au type du métal déposé.

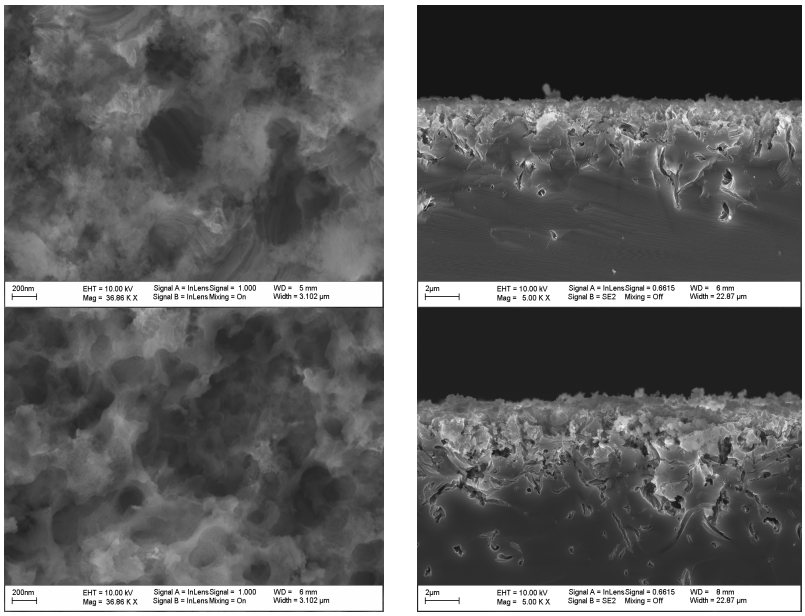


Figure III-2. Images MEB en plan (a, c) et en coupe (b, d) des échantillons de Si (100) de résistivité 100 Ω.cm attaqués dans une solution aqueuse de 22,5 M HF- $Na_2S_2O_8$ à différentes concentrations de $Na_2S_2O_8$, 0,12 M (a, b) et 0,18 M (c, d) à température 50°C durant 30 min.

III.1.1.2. Cas d'autres agents oxydants

La morphologie de silicium gravé par une attaque chimique assistée par le Pt dépend de type d'oxydant utilisé dans la solution. Dans ce paragraphe, nous présentons la morphologie obtenue en fonction de l'agent oxydant utilisé, H_2O_2 et $Cr(NO_3)_3$, pour des substrats sur lesquels un film de 4 nm de Pt a été déposé. La figure III-3a montre une image MEB en plan de silicium de type p et de résistivité supérieure à 1 Ω.cm, gravé dans une solution aqueuse de 14,49 M HF- 4,89 M H_2O_2 pendant 20 min à 50°C. Elle montre que la surface présente des cavités superficielles. Au fort grossissement, il peut être observé que la surface est mésoporeuse.

En effet, cette gravure a généré un réseau de nanocristallites interconnectées de manière aléatoire dont les pores sont de taille comparable à celles des cristallites. Le diamètre des pores est entre 5 et 30 nm comme il peut être observé sur la figure III-3b. La figure III-3c montre un échantillon de même résistivité mais d'une orientation cristallographique différente (110), les tailles des cristallites sont semblables mais la profondeur des cavités de la structure est plus importante pour l'échantillon (100). La taille des pores augmente avec le niveau de dopage. En effet, la microstructure obtenue à partir d'un substrat intrinsèque présente des pores de dimensions entre 5 et 10 nm comme le montre la figure III-3d. Donc, la microstructure obtenue est nanoporeuse.

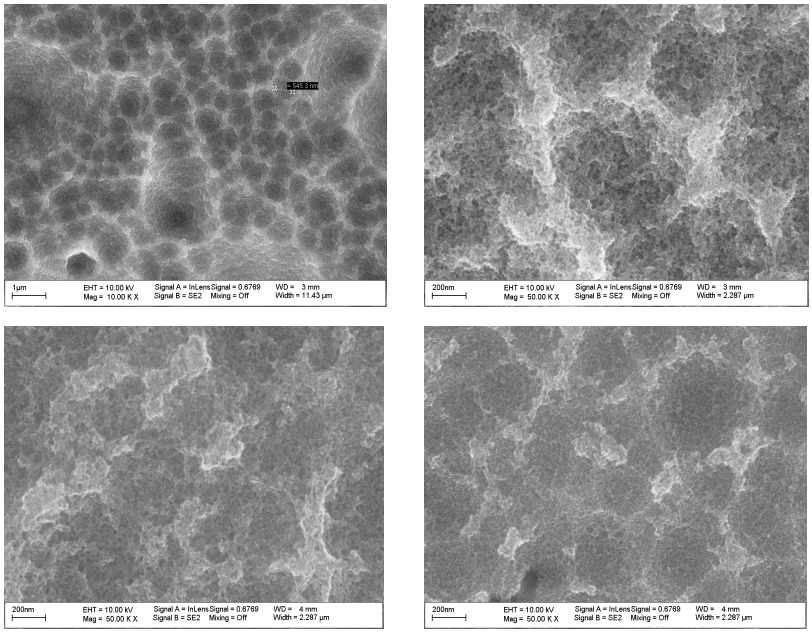


Figure III-3. Vues au MEB des échantillons de Si (100) de résistivité >1 Ω.cm (a,b) Si (110) de résistivité >1 Ω.cm (c) et Si (100) de résistivité intrinsèque (d) gravés dans une solution aqueuse de 14,49 M HF- 4,89 M H_2O_2 pendant 20 min à 50°C.

Un autre agent oxydant a été expérimenté à savoir le $Cr(NO_3)_3$. La gravure a été effectuée dans une solution aqueuse de 25,5 M HF- 0,03 M $Cr(NO_3)_3$ à une température de 50°C pendant 30 min. Dans cette étude, des échantillons de Si de type p, de résistivité >1 Ω.cm et d'orientation cristallographique (100) et (110) ainsi qu'un autre de résistivité intrinsèque et d'orientation (100) ont été utilisés.

Comme le montre la figure III-4, cette nouvelle solution donne un autre type de morphologie. Elle conduit à la formation de piliers nanoporeux semblables aux structures élaborées par X.J. Li et ses collaborateurs par gravure hydrothermique dans une solution de nitrates de fer [2].

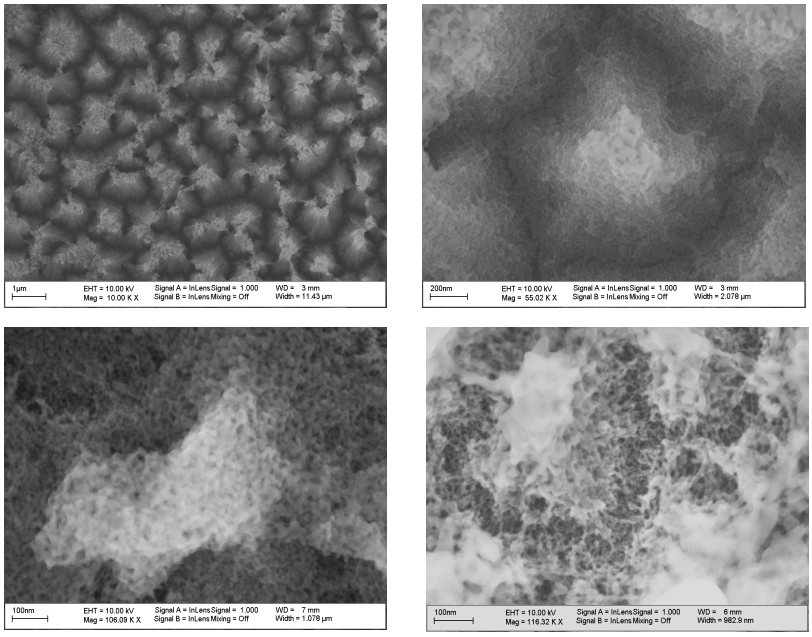


Figure III-4. Vues au MEB des échantillons de Si (110) de résistivité >1 Ω.cm (a, b) Si (100) de résistivité >1 Ω.cm (c) et Si (100) de résistivité intrinsèque (d) gravés dans une solution aqueuse de 25,5 M HF- 0,03 M $Cr(NO_3)_3$ pendant 30 min à 50°C.

Des travaux précédents confirment également que la morphologie de la couche gravée (forme de pores) change en remplaçant le $Na_2S_2O_8$ par d'autres oxydants ($KMnO_4$ ou $K_2Cr_2O_7$); ce qui signifie que la morphologie dépend fortement du type de l'agent oxydant utilisé [3- 6]. Cependant, la morphologie ne change pas de manière significative quand la concentration de $Na_2S_2O_8$ augmente (figure III-2). La concentration de $Na_2S_2O_8$ affecte uniquement la concentration des macropores et le taux d'attaque comme discuté ci-dessus.

III.1.2. Etude de la photoluminescence (PL)

Les figures III-5a et III-5b montrent l'évolution de la photoluminescence des échantillons gravés dans une solution aqueuse de 22,5 M HF- 0,03 M $Na_2S_2O_8$ à 35°C en fonction du temps d'attaque (30 min, 40 min et 75 min) et de la concentration de $Na_2S_2O_8$.

La figure III-5a montre que l'intensité de la PL augmente avec l'augmentation du temps de gravure jusqu'à 40 min pour ensuite descendre. L'intensité maximale est obtenue pour un temps de gravure de 40 min. Cependant la figure III-5b indique que l'intensité de la PL diminue avec l'augmentation de la concentration de $Na_2S_2O_8$. Comme le montrent les figures III-6 et III-7, les spectres obtenus sont constitués d'une large bande asymétrique centrée à environ 610 nm, décalée de 40 nm vers le bleu comparés à ceux des couches gravées chimiquement assistées par l'argent. Ces dernières ont été élaborées dans une solution de 22,5 M HF- 0,05 M $Na_2S_2O_8$ à température ambiante pendant 30 min, après avoir déposé un film d'argent de 200 A° par évaporation sur le substrat (p-Si(100) de résistivité de 100 Ω.cm) [4]. Ceci indique que le Pt produit des nanocristallites de plus petites tailles par rapport à d'autres types de catalyseurs tel que l'argent. En outre, on observe un décalage des pics de PL quand le temps de gravure et la concentration de $Na_2S_2O_8$ varient.

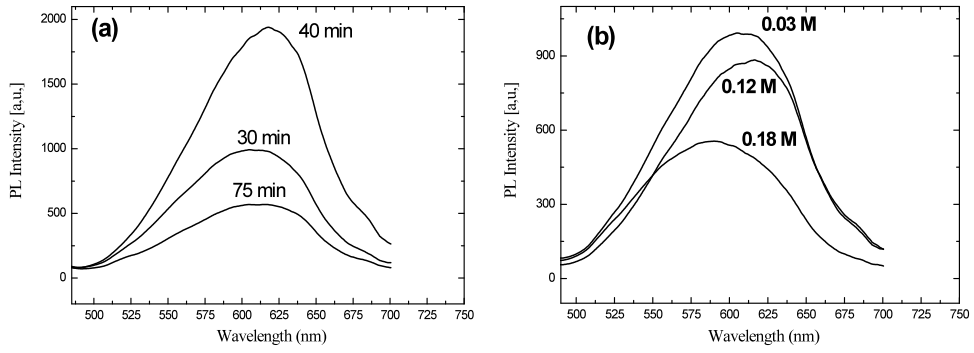


Figure III-5. Evolution des spectres de photoluminescence des échantillons de Si (100) de résistivité 100 Ω.cm attaqués dans une solution aqueuse de 22,5 M HF- $Na_2S_2O_8$ à 50°C, en fonction du temps de gravure (a) et de la concentration de $Na_2S_2O_8$ (b).

Dans des travaux précédents, la luminescence des couches obtenues par gravure chimique assistée par un métal a été attribuée à l'effet de confinement quantique [4]. Ce dernier est dû à la réduction de la taille des cristallites qui provoque l'élargissement de la bande interdite. Sous excitation, les photons produits sont d'une énergie supérieure (~ 1,5- 2 eV, selon la taille de la particule) à la largeur de la bande interdite du silicium cristallin (1,12 eV). Puisque la largeur de la bande de la photoluminescence du silicium poreux dans le visible est considérée comme non homogène, les spectres de luminescence peuvent être bien décrits par une distribution gaussienne [7]. Ceci est dû au fait que les cristallites sont créées avec une distribution de taille. Les spectres de PL obtenus pour nos couches, sont asymétriques.

Par conséquent, nous pouvons supposer que les nanocristallites sont créées avec plusieurs distributions de dimensions de particules. En effet, la déconvolution des spectres expérimentaux de chaque bande peut toujours être effectuée en utilisant un nombre suffisamment grand de pics dans l'ajustement. Comme nous ne trouvons aucune preuve qui corrobore que ce type de gravure peut produire une distribution de plus de deux tailles de particules, le nombre de bandes gaussiennes adaptées aux données expérimentales a été limité à deux. Les figures III-6 et III-7 montrent que tous les spectres expérimentaux sont bien ajustés par l'addition de deux pics gaussiens (pics P et Q). Les résultats d'ajustement de la longueur d'onde et de l'intensité des pics sont récapitulés dans les tableaux III-1 et III-2. Le tableau III-1 montre que l'intensité des pics P et Q augmente quand le temps de gravure s'élève à 40 min. Au delà de 40 min et jusqu'à 75 min l'intensité des deux pics diminue, plus particulièrement celle du pic Q. D'ailleurs, on observe un décalage vers le rouge de 0,11 eV et de 0,04 eV respectivement pour les deux pics P et Q. Ce comportement peut être expliqué par le fait que la gravure assistée par Pt dans la solution HF/$Na_2S_2O_8$ produit deux distributions de dimensions de cristallites qui sont autour de deux valeurs moyennes distinctes. Leur densité augmente avec le temps de gravure jusqu'à 40 min permettant d'augmenter l'intensité de la PL. Au delà de 40 min, la densité des cristallites diminue. Ce qui est en accord avec les observations au MEB qui ont montré que le processus de macrodissolution se produit pour des longs temps de gravure. Le déplacement vers le rouge est probablement provoqué par la dissolution qui devrait être plus prononcée pour des nanocristallites de taille plus petite. Les tableaux III-1 et III-2 indiquent que les deux pics demeurent non décalés quand la concentration de $Na_2S_2O_8$ augmente.

Cependant, le comportement des pics P et Q est très différent quand la concentration de $Na_2S_2O_8$ augmente. En effet, l'intensité du pic P diminue quand la concentration de $Na_2S_2O_8$ croit jusqu'à 0,12 M alors qu'elle augmente au delà de cette valeur. D'autre part, l'intensité du pic Q demeure presque constante quand la concentration de $Na_2S_2O_8$ s'élève jusqu'à 0,12 M alors qu'elle diminue ensuite. Selon l'observation effectuée au MEB, la densité de macropores augmente avec la concentration de $Na_2S_2O_8$, en engendrant la dissolution des nanocristallites d'où la réduction de leur densité. Ce qui est en accord avec le comportement du pic Q de PL. Néanmoins, la légère augmentation de l'intensité du pic P avec la concentration $Na_2S_2O_8$ de 0,12 à 0,18 M nécessite une étude morphologique plus détaillée pour l'expliquer.

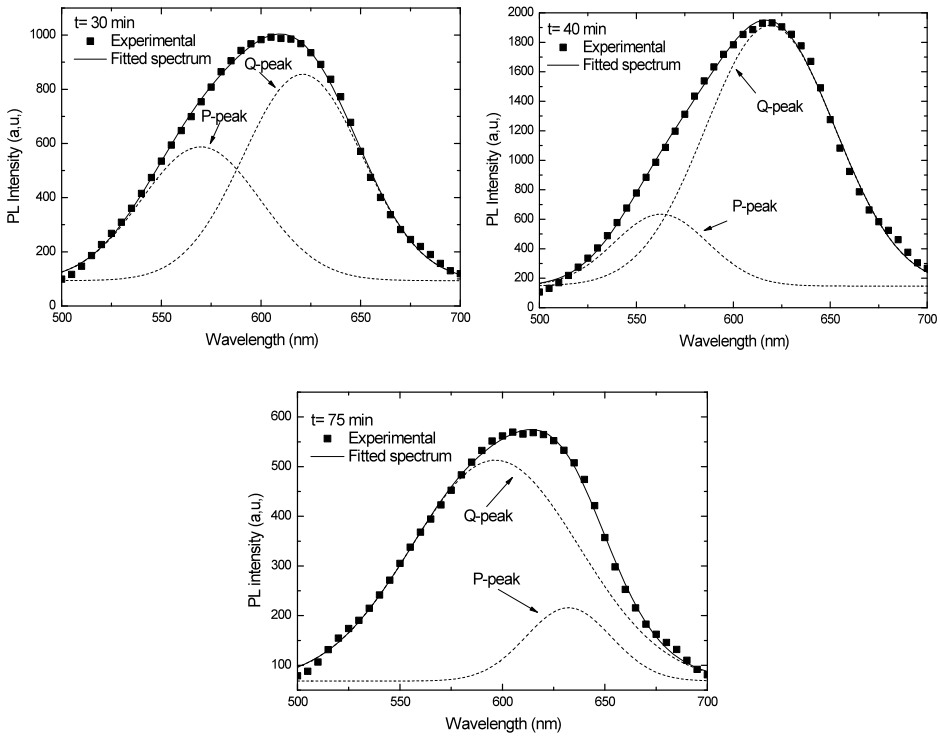


Figure III-6. Déconvolution des spectres expérimentaux de PL pour différents temps de gravure des échantillons de Si (100) attaqués chimiquement dans une solution aqueuse de 22,5 M HF- 0,03 M $Na_2S_2O_8$ à 50°C durant 30 min.

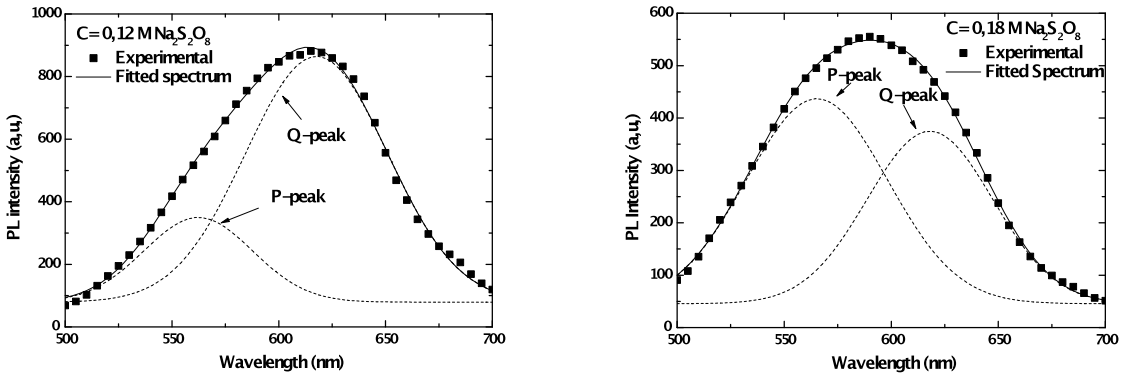


Figure III-7. Déconvolution des spectres expérimentaux de PL d'un échantillon gravé dans une solution aqueuse de 22,5 M HF- 0,18 M $Na_2S_2O_8$ à 50°C pendant 30 min.

Il est important de noter que l'augmentation de la concentration de $Na_2S_2O_8$ conduit à une variation de l'intensité de la PL des deux pics gaussiens et à un décalage effectif du pic du spectre expérimental. La valeur de la taille moyenne des nanocristallites peut être calculée par l'équation suivante [8] :

$$E_{PL}(d) = E_0 + 3{,}73 / d^{1{,}39}$$

Où

E_{PL} : Energie du pic de PL (eV),

E_0 : Energie de la bande interdite de silicium (1,12 eV) et

d : Diamètre des cristallites.

Les valeurs estimées de la taille moyenne des nanocristallites sont rapportées dans les tableaux 1 et 2.

t (min)	30		40		75	
Pic	P	Q	P	Q	P	Q
Longueur d'onde (nm)	569,8	620,97	562,679	619,10	593,95	632,65
Intensité du pic (a. u.)	589,78	855,84	635,46	1912,06	511,434	214,128
Taille des cristallites (nm)	2,56	2,95	2,51	2,93	2,73	3,05
Pic énergétique (eV)	2,18	1,99	2,20	2	2,09	1,96

Tableau III-1. Paramètres d'ajustement des spectres expérimentaux de PL des couches élaborées dans une solution aqueuse de 22,5 M HF- 0,03 M $Na_2S_2O_8$ à différents temps à 35 °C.

$C_{Na_2S_2O_8}$ (M)	0,12		0,18	
Pic	P	Q	P	Q
Longueur d'onde (nm)	562,29	617,70	565,29	618,08
Intensité du pic (a. u.)	347,29	869,39	435,02	373,0
Taille des cristallites (nm)	2,51	2,92	2,53	2,92
Pic énergétique (eV)	2,21	2,01	2,19	2

Tableau III-2. Paramètres d'ajustement des spectres expérimentaux de PL des couches élaborées dans une solution aqueuse d'HF/$Na_2S_2O_8$ à 35 °C pendant 30 min à des concentrations de $Na_2S_2O_8$ de 0,12 M et 0,18 M.

III.2. Nanostructures de silicium élaborées par gravure chimique assistée par le bismuth

III.2.1. Etude morphologique

Une image MEB d'une vue en plan d'un échantillon qui a subit une gravure chimique assistée par le Bi dans une solution aqueuse de 22,5 M HF- 0,03 M $Co(NO_3)_2$ pendant 15 min à 50°C est montrée sur la figure III-8a. Elle indique qu'aucune particule de Bi n'est restée à la surface du silicium; ce qui indique que presque tout le Bi déposé a pénétré dans la couche gravée. Il peut être observé que des pores peu profonds sont uniformément formés sur la surface. Une vue en coupe montre que la profondeur des pores est d'environ 100 nm (figure III-8b). L'augmentation du temps de gravure à 40 min mène à une augmentation de la profondeur des pores atteignant une valeur d'environ 6,6 µm, comme le montre la figure III-8d. D'ailleurs, la surface des pores devient microstructurée avec des pyramides ou des piliers (figure III-8c). Il peut également être observé que les pores ont un diamètre différent, variant de 200 nm à 9 µm. Les figures III-8e et f montrent respectivement que pour une gravure de 60 min, le diamètre aussi bien que la profondeur des pores peuvent croitre jusqu'aux valeurs de 8,7 µm et 9 µm. La figure III-8f révèle que l'épaisseur de la couche microstructurée n'est pas uniforme. Elle est plus importante au fond (environ 1,7 µm) que sur les murs des pores (<1 µm). Un aspect remarquable est que des colonnes microporeuses (région foncée), sous cette couche, commencent à se développer en profondeur perpendiculairement à la surface.
Comme le montre la figure III-9, le diamètre et la profondeur des colonnes formées pour un temps de 75 min peuvent atteindre respectivement les valeurs de 3 et 30 µm. Il est important de noter que pour un temps de 75 min, ces macropores sont toujours couverts de couches microstructurées. Cette structure est différente de celle obtenue dans le cas d'une gravure réalisée sans dépôt de Bi sur le silicium, indiquant que le Bi contribue à la gravure de silicium. Ceci est conforme aux résultats de Liu et Wang [9] qui ont observé que les particules de bismuth sont enfoncées dans les trous gravés, supposant que les particules de bismuth jouent un rôle de catalyseur. Par conséquent, dans le processus de gravure chimique assistée par le Bi, les pores sont formés par les nanoparticules de Bi déposées sur le substrat de silicium. La gravure chimique est expliquée par un modèle constitué de deux étapes dans lequel le silicium sous le Bi déposé est d'abord oxydé par injection de trous quand l'agent oxydant est réduit sur le Bi (cathode) [1]. Le silicium oxydé (anode) réagit alors avec l'HF pour former un complexe hydrosoluble.

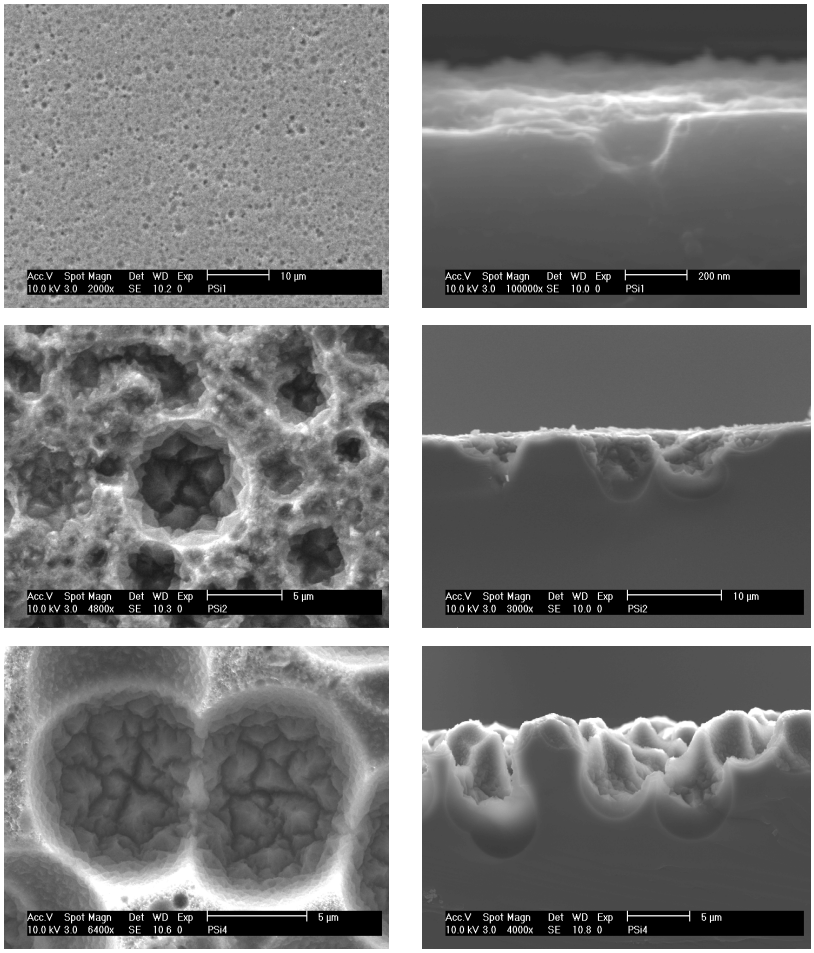


Figure III-8. Images en plan au MEB (a, c et e) et en coupe (b, d et f) des échantillons de Si (100) de résistivité 100 Ω.cm traités dans une solution aqueuse de 22,5 M HF- 0,03 M $Co(NO_3)_2$ à 50° durant 15 min (a, b), 40 min (c, d) et 60 min (e, f).

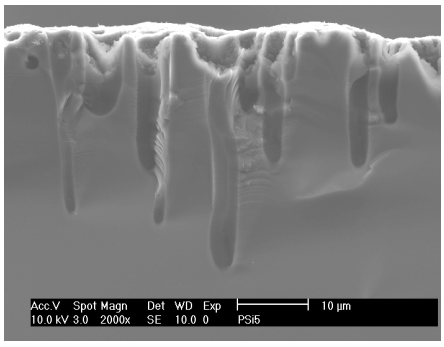


Figure III-9. Vue en coupe au MEB d'un échantillon de Si (100) de résistivité 100 Ω.cm gravé dans une solution aqueuse de 22,5 M HF- 0,03 M $Co(NO_3)_2$ à 50°C durant 75 min.

Ainsi, les pores ne sont que des trajectoires de nanoparticules de Bi. Le creusement collectif des nanoparticules de Bi provoque la formation de silicium poreux. Une étude ultérieure est nécessaire pour clarifier le mécanisme de formation des structures de pyramides ou de piliers.

III.2.2. Analyse par Infra Rouge

Des mesures de FTIR ont été effectuées sur des échantillons fraichement préparés pour caractériser le changement de composition chimique des couches de silicium poreux en fonction du temps de gravure. Le spectre infrarouge de la figure III-10 présente des pics d'élongation et de vibration situés respectivement aux environs de 2200- 2000 cm^{-1} (2095, 2120, 2150 et 2200 cm^{-1}) et de 750- 600 cm^{-1}, caractéristiques des modes des hydrures, dihydrures et trihydrures ($Si-H_n$). Dans cette région, un pic intense à 630 cm^{-1} et un épaulement à 665 cm^{-1} peuvent être observés, correspondant à la liaison Si-H et à la vibration de déformation des liaisons $Si-H_2$ respectivement. Un pic à 2240 cm^{-1} mélangé à ceux de $Si-H_n$ est également apparu pour les temps de gravure de 60 et de 75 min. Il peut être caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison Si-H des O-Si-H attribué à l'oxydation de la couche gravée. Un pic au voisinage de 850 cm^{-1} caractéristique des vibrations de déformation est attribué à la liaison Si-O-H [10, 11]. En plus de ces vibrations, un pic intense caractéristique de la liaison Si-O-Si se situant à 1070 cm^{-1}, due à une forte oxydation de la surface [10]. Dans cette bande, deux pics d'absorption à 1067 et à 1150 cm^{-1} peuvent être distingués. Ils sont attribués respectivement aux phonons optiques transversaux dans la couche mince de SiO_x et au mode d'élongation de la liaison Si-O. Ces résultats montrent clairement que la surface du silicium gravé est partiellement oxydée et en même temps elle contient des liaisons $Si-H_n$. La figure III-10 révèle que l'intensité de la bande d'absorption à 1070 cm^{-1} demeure presque constante quand le temps de gravure croit de 15 à 50 min, indiquant qu'il n'y a pas de changement important du taux d'oxydation.

Cependant, pour un temps d'attaque supérieur à 50 min, une augmentation importante des intensités de pics correspondant aux liaisons Si-H et Si-O-Si est observée. Selon la littérature, ceci peut être attribué à une augmentation du nombre de cristallites de silicium. Le fait que cette augmentation forte des intensités coïncide avec la formation des colonnes profondes (figures III-8, III-8f et III-9), il peut être supposé que des cristallites de Si sont créés dans ces dernières. Dans ce cas, le nombre de cristallites augmente avec la profondeur de colonnes.

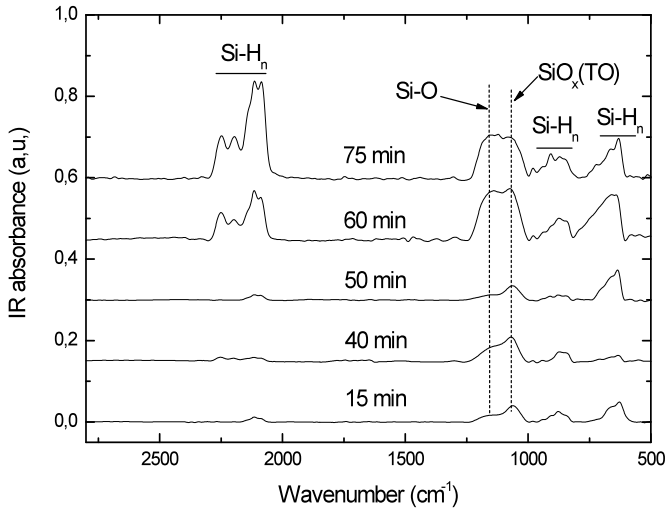


Figure III-10. Evolution des spectres FTIR des échantillons de Si (100), type p et de résistivité 100 Ω.cm gravés dans une solution aqueuse de 22,5 M HF- 0,03 M $Co(NO_3)2$ à 50°C en fonction du temps de gravure.

III.2.3. Etude de la photoluminescence

Les couches gravées montrent une luminescence dans le rouge qui peut être observée à l'œil nu à la lumière du jour. La figure III-11 met en évidence une dépendance de la photoluminescence avec le temps de gravure. Tous les spectres de PL présentent un pic d'émission centré à environ 640 nm. Par ailleurs, on observe clairement que l'intensité maximale du pic de PL augmente avec le temps de gravure, atteignant un maximum à 50 min puis diminue pour des temps d'attaque plus élevés. Cependant, aucun décalage appréciable du maximum de l'intensité de la PL n'a été noté. Lu *et al.* [12] ont constaté que l'amélioration de la PL n'est pas reliée aux liaisons Si-H ou Si-O-Si de la surface. En plus, il est reporté qu'il est difficile d'établir une corrélation directe entre les propriétés de la photoluminescence dans le visible de silicium chimiquement gravé et toutes les espèces chimiques, telles que les hydrures, l'oxyde, ou le siloxène [13, 14] présentes sur sa surface. Par conséquent, la lumière émise observée dans nos échantillons ne peut être considérée comme résultant d'un oxyde ou de ses centres relatifs mais attribuée aux nanocristallites de Si. Le mécanisme dominant responsable de l'émission de la PL dans le rouge est le modèle de confinement quantique. Ce dernier stipule que l'intensité du pic de PL est directement liée à la densité de nanocristallites de silicium [8].

Pour expliquer l'évolution des spectres de PL en fonction du temps de gravure, il est important de connaitre la valeur de la profondeur de pénétration de l'énergie d'excitation dans la couche gravée. En effet, il est bien connu que le silicium montre une absorption forte pour des longueurs d'onde UV. Le coefficient d'absorption (μ_{Si}) du silicium dans notre cas (c.-à-d. pour la longueur d'onde d'excitation de 325 nm est d'environ de 2.10^6 cm^{-1} [15]). Comme le coefficient d'absorption est proportionnel à la quantité de matière, le coefficient d'absorption pour le silicium poreux (μ_{pSi}) est donné par [16] :

$$\mu_{Psi} = (1-P).\mu_{Si} \quad \text{(III-1)}$$

Où P est la porosité de silicium poreux.

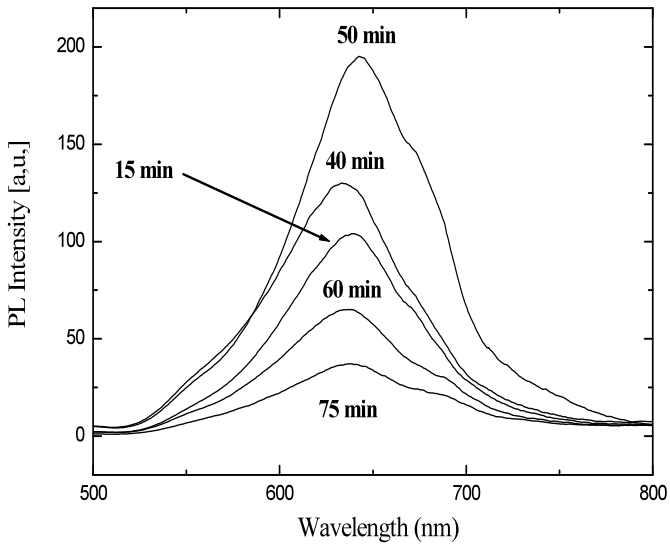


Figure III-11. Evolution des spectres de photoluminescence des échantillons de Si (100) de résistivité 100 Ω.cm traités dans une solution aqueuse de 22,5 M HF- 0,03 M $Co(NO_3)_2$ à 50°C en fonction du temps de gravure.

La profondeur de pénétration (D) dans le silicium poreux est donnée par :

$$D = 1 / \mu_{Psi} \quad \text{(II-2)}$$

Pour estimer la profondeur de pénétration maximale, une grande valeur de porosité d'environ 90% (P = 0,9) a été prise. Dans ce cas, une valeur de D d'environ 50 nm a été trouvée.

Ce qui signifie que seulement les nanocristallites créées dans une couche peu profonde d'épaisseur d'environ 50 nm, peuvent être excitées avec λ= 325 nm. Il est important de noter que toute la lumière émise peut s'échapper de cette couche sans absorption importante due au fait que le silicium montre un faible coefficient d'absorption (μ_{Si}= 5.10^3 cm^{-1}) pour un pic d'émission à la longueur d'onde de 640 nm comparativement à la longueur d'onde d'excitation de 325 nm [14]. En effet, nous pouvons estimer, en utilisant l'équation II-2, la profondeur maximale à partir de laquelle la lumière émise des centres luminescents du silicium poreux peut s'échapper. Nous trouvons une valeur d'environ 20 μm. Ceci signifie que presque toute la lumière émise (mesurée par la PL) vient seulement de la couche peu profonde d'épaisseur de 50 nm. Cependant l'augmentation de l'intensité de la PL avec l'augmentation du temps de gravure dans la première phase peut être attribuée à l'augmentation de la densité des nanocristallites de silicium c-à-d les centres de recombinaison radiative de la couche mince. Ce comportement est semblable à ceux rapportés par Yamamoto *et al.* [17-19] dans le cas du silicium gravé par voie photochimique. La diminution de l'intensité de la PL dans la deuxième phase (>50 min) peut indiquer une diminution de la densité des nanocristallites dans la couche mince, provoquée probablement par la gravure prolongée. Il convient de noter que les cristallites créées dans les colonnes ne contribuent pas à l'émission de la PL. Ceci peut être dû au fait qu'une couche microstructurée d'épaisseur d'environ 1,7 μm couvre les colonnes (figure III-8f), empêchant ainsi l'énergie d'excitation d'atteindre les cristallites créées dans ces colonnes.

III.3. Silicium poreux élaboré par gravure chimique (stain etching)

Nous avons jusqu'à maintenant discuté les résultats obtenus sur des substrats de silicium obtenus par gravure chimique assistée par un métal. Suivant le même procédé de fabrication, il est possible d'élaborer également des couches poreuses par gravure chimique simple sans métal. Le principe consiste à rendre un substrat poreux par dissolution chimique dans une solution aqueuse d'HF/H_2O_2. Le H_2O_2 est un oxydant fort qui peut injecter des trous dans le substrat de silicium indépendamment du niveau et du type de dopage [20]. Il a été prouvé qu'un substrat immergé dans une solution aqueuse d'HF/H_2O_2 peut être gravé mais avec un taux de gravure inférieur à 10 nm/h même avec une concentration de H_2O_2 beaucoup plus importante que celle utilisée dans une gravure chimique assistée par un métal [21]. En l'absence de métal, X. Li *et al*. ont démontré que le silicium peut être gravé très lentement dans une solution d'HF/H_2O_2 [1].

En utilisant la même solution mais avec des concentrations très élevées, nous avons réussi à réaliser du silicium poreux pour un temps de gravure court. Les figures III-12a et III-12b montrent une morphologie nanoporeuse homogène d'un substrat de Si (100) de type p et de résistivité 0,009- 0,01 Ω.cm gravé dans une solution aqueuse de 11,59 M HF- 5,86 M H_2O_2 durant 5 min à 50°C. L'épaisseur de la couche formée est de l'ordre de 5,8 µm (figure III-12c). L'augmentation du temps d'attaque à 10 min a élargi la profondeur de gravure à 8,24 µm comme le montre la figure III-12d.

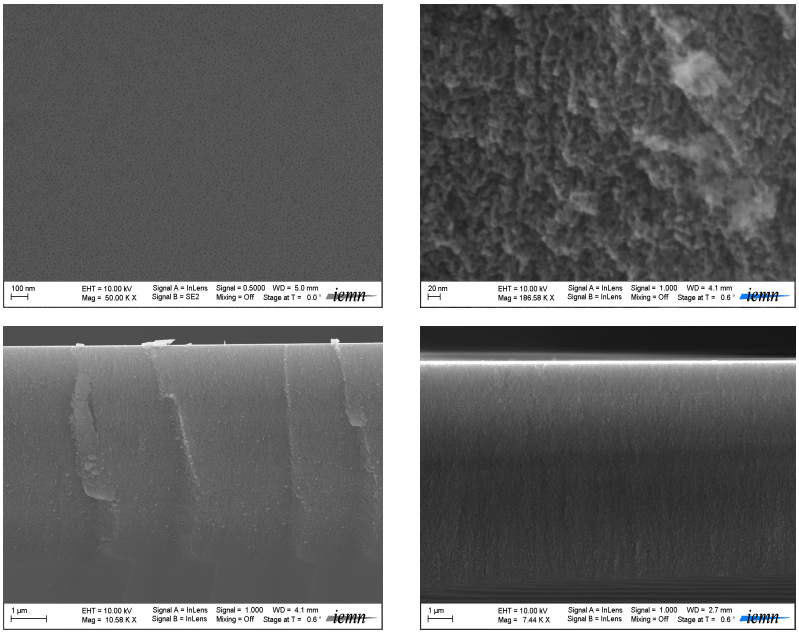


Figure III-12. Images MEB en plan (a, b) et en coupe (c, d) des échantillons de Si (100) de résistivité 0,009- 0,01 Ω.cm gravés dans une solution aqueuse de 11,59 M HF- 5,86 M H_2O_2 pendant 5 min (a, b et c) et 10 min (d) à 50°C.

III.4. Silicium poreux élaboré par gravure chimique assistée par l'argent dans une solution de NH_4F

III.4.1. Etude morphologique

Une autre solution chimique a été développée permettant d'éviter l'usage de l'acide fluorhydrique, un produit extrêmement toxique et dangereux. Quoique le HF est l'un des produits indispensables pour la gravure du silicium par voie chimique, il a été possible de le remplacer par NH_4F. Des nanostructures de silicium ou de silicium poreux ont été obtenues en utilisant une solution d'$AgNO_3$, NH_4F et HNO_3. L'ajout de ce dernier a été indispensable pour réussir cette gravure.

Les substrats de silicium gravés dans la solution de NH_4F sont enveloppés d'une couche épaisse d'argent, qui peut être facilement détachée de la surface du substrat.

L'image MEB de la figure III-13 montre un film d'argent déposé sur la surface après traitement dans une solution aqueuse de 0,02 M $AgNO_3$- 1,89 M HNO_3- 2 M NH_4F à température ambiante pendant 10 min. Au début, l'argent se dépose sous forme de nanoclusters qui ont tendance à s'agréger et à s'auto-assembler avec le temps pour former des dendrites.

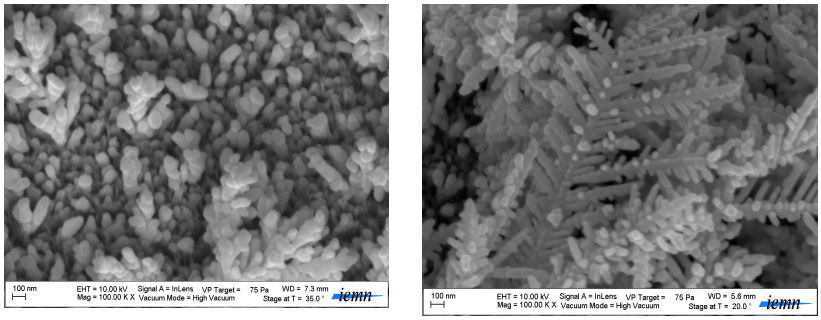


Figure III-13. Vue en plan au MEB d'un échantillon de Si (100) de résistivité 0,009-0,01 Ω.cm gravé dans une solution aqueuse de 0,02 M $AgNO_3$- 1,89 M HNO_3- 2 M NH_4F à température ambiante durant 10 min.

La figure III-14 montre des images MEB de la première expérience effectuée sur un substrat fortement dopé p de résistivité 0,009- 0,01 Ω.cm, dans une solution de 0,033 M $AgNO_3$- 4,73 M HNO_3- 4,17 M NH_4F à 50°C durant 15 min. La surface de l'échantillon présente une structure poreuse homogène (figure III-14a), constituée de pores de diamètre de 5 à 10 nm. L'épaisseur de la couche formée est de 50 nm (figure III-14b).

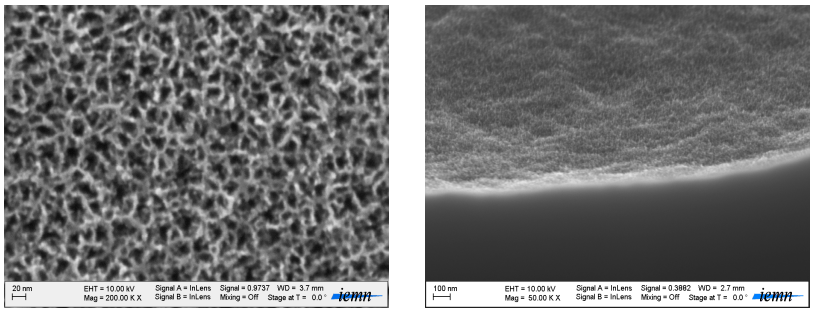


Figure III-14. Images MEB en plan (a) et en coupe (b) d'un échantillon de Si (100) de résistivité 0,009- 0,01 Ω.cm traité dans une solution de 0,033 M $AgNO_3$- 4,73 M HNO_3- 4,17 M NH_4F à 50°C durant 15 min.

III.4.1.1. Etude en fonction du temps de gravure

La figure III-15 montre l'évolution de la morphologie du silicium poreux obtenue en fonction du temps de gravure. Un substrat de silicium p-Si (100) de résistivité 0,009- 0,01 Ω.cm a été utilisé, attaqué dans une solution de 0,02 M $AgNO_3$- 1,89 M HNO_3- 2 M NH_4F à température ambiante. La figure III-15a révèle une surface nanoporeuse après une gravure de 5 min. Elle présente des macropores de diamètre autour de 100 nm. La vue en coupe au MEB (figure III-15b) montre que les macropores s'étendent jusqu'à une profondeur de 150 nm et en dessous desquels une couche nanoporeuse d'épaisseur ~ 600 nm s'est formée. La figure III-15c indique que lorsque le temps de gravure augmente à 10 min, le diamètre des macropores augmente. L'épaisseur des couches macroporeuse et nanoporeuse atteignent 400 nm et 340 nm respectivement (Figure III-15d).

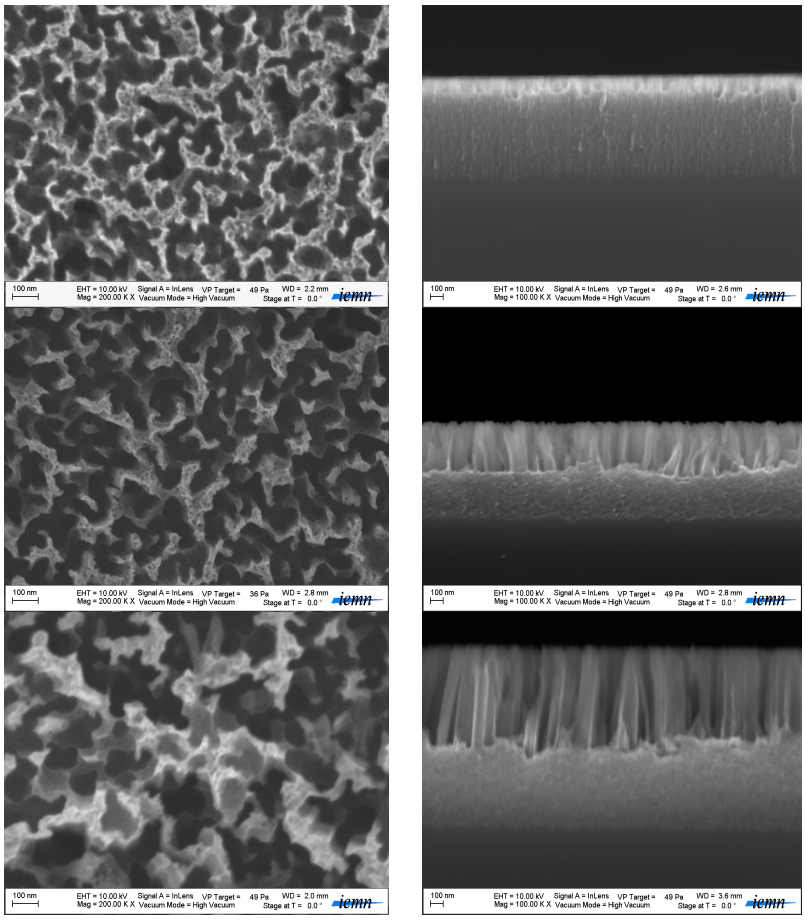


Figure III-15. Vues au MEB en plan (a, c et e) et en coupe (b, d et f) des échantillons de Si (100) de résistivité 0,009- 0,01 Ω.cm attaqués dans une solution de 0,02 M $AgNO_3$- 1,89 M HNO_3- 2 M NH_4F à température ambiante durant 5 min (a et b), 10 min (c et d) et 15 min (e et f).

Après une attaque de 15 min, le diamètre et la longueur des macropores augmentent pour atteindre des valeurs de 140 et 730 nm respectivement (figure III-15f). De plus, l'épaisseur de la couche nanoporeuse augmente à environ 630 nm. Nous pouvons noter que plus le temps de gravure augmente plus l'épaisseur des couches formées augmente. L'augmentation de l'épaisseur de la couche gravée avec le temps de gravure peut indiquer l'augmentation de la porosité.

III.4.1.2. Etude en fonction de la concentration d'$AgNO_3$

La figure III-16 montre la morphologie des structures obtenues en fonction de la concentration d'$AgNO_3$. La surface de la couche gravée est macroporeuse pour une concentration d'$AgNO_3$ de 0,01 M (figure III-16a). Son épaisseur est autour de 120 nm comme il peut être déterminé de la figure III-16b. Cette dernière indique également qu'en dessous de ces macropores une couche nanoporeuse d'épaisseur de 50 nm est formée. Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues dans le cas de l'échantillon gravé dans une solution de concentration de 0,02 M. L'épaisseur des couches macroporeuse et nanoporeuse (figure III-16d) sont respectivement de l'ordre de 400 et 340 nm.

L'augmentation de la concentration d'$AgNO_3$ à 0,03 M donne une structure mésoporeuse. La longueur de la couche formée est autour de 1 µm (figure III-16d). On constate que l'épaisseur de la couche poreuse augmente avec l'augmentation de la concentration d'$AgNO_3$. Ceci peut être expliqué par le fait que la quantité d'ions Ag^+ participant à la gravure pour des faibles concentrations d'$AgNO_3$ est limitée et conduit ainsi à une gravure lente favorisant une propagation latérale plutôt isotrope des pores et donc leur élargissement, formant ainsi la première monocouche macroporeuse. En même temps, une plus rapide gravure de nanopores par une simple dissolution chimique aboutit à la formation de la sous couche nanoporeuse, due à la présence de HNO_3 dans la solution. Le mécanisme de cette gravure donne une morphologie semblable à celle que nous avons obtenue qui constitue la seconde monocouche nanoporeuse. Tandis que pour des concentrations plus élevées, la gravure chimique assistée par l'argent devient le mécanisme prédominant, ce qui favorise une croissance anisotrope des pores par une gravure au fond des pores. Ce qui explique la formation d'une seule monocouche dans le cas de la concentration 0,03 M.

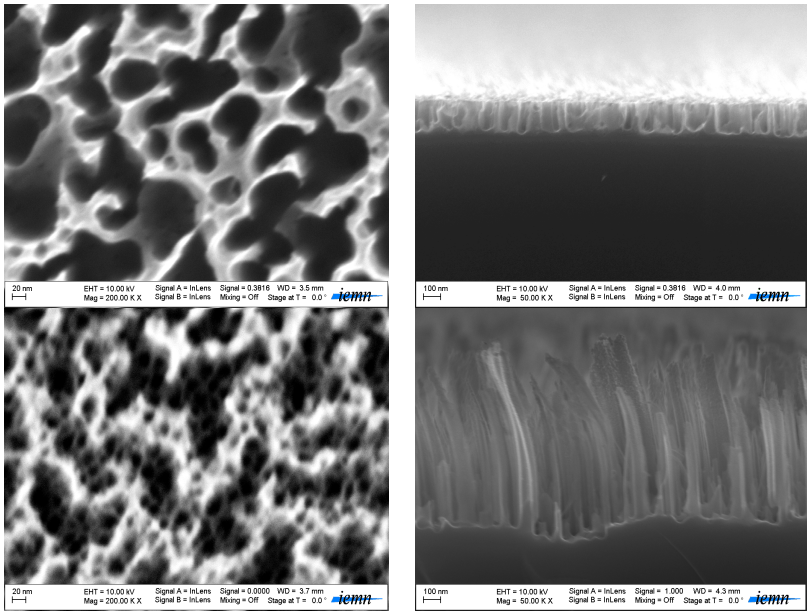


Figure III-16. Vues au MEB en plan (a et c) et en coupe (b et d) des échantillons de Si (100) de résistivité 0,009- 0,01 Ω.cm gravés dans une solution aqueuse de 1,89 M HNO_3- 2 M NH_4F à différentes concentrations en $AgNO_3$, 0,01 (a et b) et 0,03 M (c et d), à température ambiante pendant 10 min.

III.4.2. Etude de la photoluminescence

Comme nous l'avons expliqué précédemment, le silicium cristallin possède un gap indirect et il n'est pas photoluminescent alors que sous sa forme nanostructurée, il peut émettre une lumière intense dans le visible grâce aux effets de confinement quantique.

Les mesures en photoluminescence des échantillons gravés dans NH_4F montrent une photoluminescence très faible.

On constate dans le cas de cet échantillon (figure III-17), une très faible intensité de photoluminescence et un spectre centré autour de la longueur d'onde de 650 nm environ.

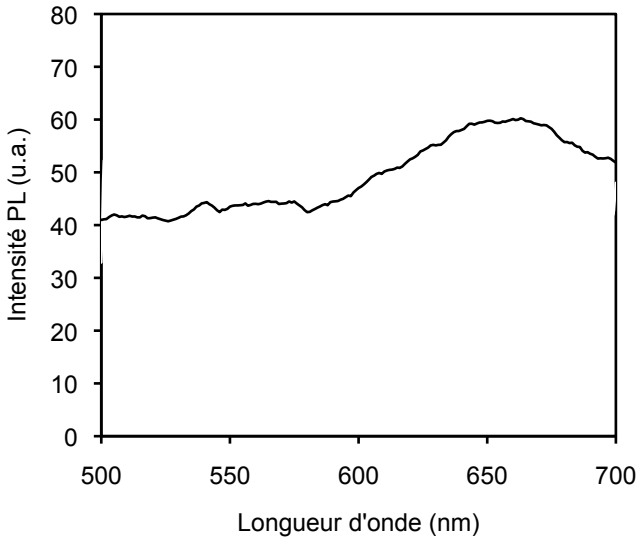


Figure III-17. Spectre de photoluminescence d'un échantillon de Si(100) de résistivité 0,009- 0,01 Ω.cm gravé dans une solution de 0,02 M $AgNO_3$- 1,89 M HNO_3- 2 M NH_4F à température ambiante pendant 10 min.

III.4.3. Etude de la réflectivité

Les mesures de réflectivité ont été effectuées sur des couches poreuses formées par gravure chimique dans la solution d'$AgNO_3$- HNO_3- NH_4F. Deux études ont été effectuées, en fonction du temps et de la concentration en $AgNO_3$ dans la solution de gravure, vus déjà au paragraphe précédent. Les courbes de réflectivité sont représentées sur les figures III-18 et III-19. La figure III-18 indique qu'il y a une diminution de la réflectivité par rapport au substrat de silicium dans la région spectrale de 200-800 nm, à cause de la texture de la surface de silicium poreux. Le temps de gravure de 15 min semble être le plus adéquat pour la réduction de la réflectivité, car il permet d'obtenir une réflectivité de 1 %. Les courbes de réflectivité pour des temps de gravure 5 et 10 min présentent plusieurs minimas dans l'intervalle de 400-700 nm. Les oscillations observées montrent à priori que ces couches ont tendance à être des doubles couches (bicouches) homogènes avec des épaisseurs uniformes. Ce qui est en accord avec les observations MEB où deux couches, nanoporeuse et macroporeuse, ont été observées. Les deux couches superposées sont caractérisées par des porosités différentes donc une différence de l'indice de réfraction d'où les oscillations.

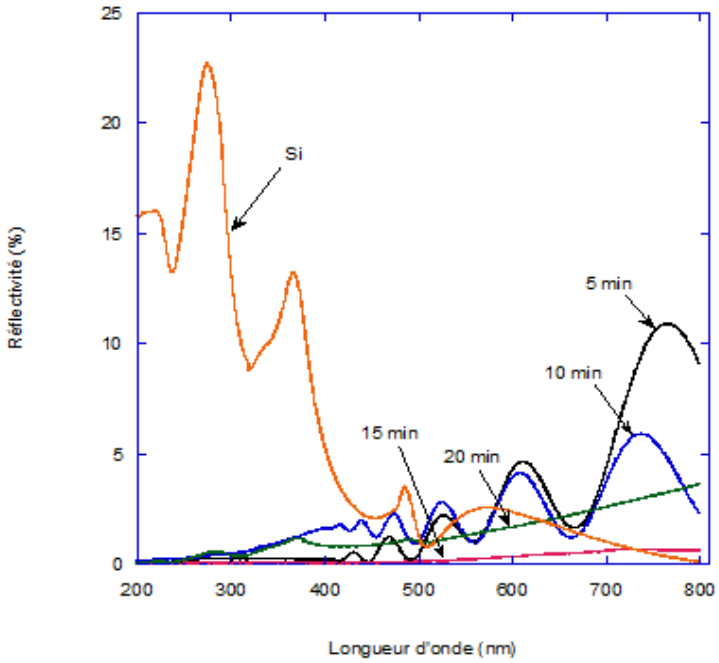


Figure III-18. Spectres de réflectivité des échantillons de Si (100) de résistivité 0,009-0,01 Ω.cm attaqués dans une solution de 0,02 M $AgNO_3$- 1,89 M HNO_3- 2 M NH_4F à température ambiante, à différents temps de gravure.

La figure III-19 montre l'évolution de la réflectivité en fonction de la concentration en $AgNO_3$. Comme précédemment, des oscillations sont présentes dans les gammes spectrales de 450-800 nm et 400-700 nm pour des concentrations de 0,01 M et 0,02 M respectivement. Ce qui s'explique par l'existence de bicouches sur ces échantillons, comme il a été observé au MEB. La réflectivité pour la concentration 0,03 M est presque nulle dans toute la gamme explorée. L'absence des oscillations indique la formation d'une monocouche confirmée par les observations au MEB de la figure III-16d.

Koynov *et al.* [22] ont montré que la diminution de la réflectivité est corrélée à une bonne texture de la surface qui doit être rugueuse à l'échelle nanométrique. Cao *et al.* ont prouvé également que l'importante anti-reflectivité de couches minces obtenues par gravure chimique assistée par le platine est produite par les rugosités micro-, submicro- et nanométriques de la surface de silicium poreux [23]. Ce qui est en accord avec les résultats discutés plus haut.

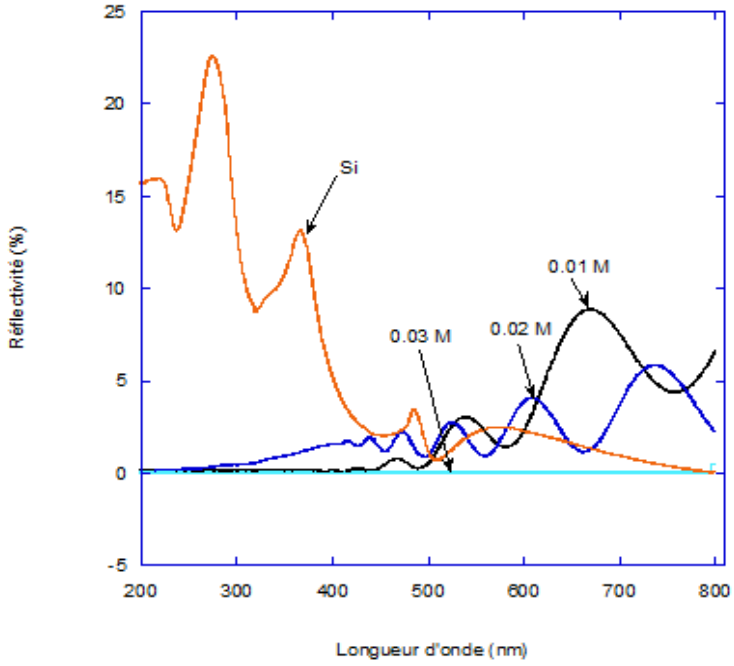


Figure III-19. Spectres de réflectivité des échantillons de Si (100) de résistivité 0,009-0,01 Ω.cm attaqués dans une solution de 1,89 M HNO_3- 2 M NH_4F pendant 10 min à température ambiante et à différentes concentration d'$AgNO_3$.

III.5. Mécanisme de formation des nanostructures de silicium

La gravure du silicium dans une solution aqueuse d'HF- agent oxydant est un processus à deux étapes. Le silicium va être d'abord oxydé par l'injection de trous due à la réduction de l'agent oxydant sur la cathode (métal déposé). Ensuite, cette réduction entraîne l'oxydation anodique des atomes de silicium par les trous injectés. Quand $Cr(NO_3)_3$, $Co(NO_3)_2$ ou H_2O_2 sont utilisés dans la solution, les molécules NO_3^- et H_2O_2 réagissent avec H^+ en produisant des trous à la surface du silicium selon les équations III-3 et III-4 ci-dessous où h^+ représente un trou:

$$H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2H_2O + 2h^+ \quad \text{(III-3)}$$

$$NO_3^- + 4H^+ \rightarrow NO + 2H_2O + 3h^+ \quad \text{(III-4)}$$

Par contre quand $Na_2S_2O_8$ est utilisé dans la solution de gravure, les ions $S_2O_8^{2-}$ se décomposent en SO_4^{2-} en créant des trous à la surface du silicium conformément à la réaction III-5 [24]. La concentration de trous formés augmente avec celle de l'oxydant.

$$S_2O_8^{2-} \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2h^+ \quad \text{(III-5)}$$

Les équations III-3 et III-4 indiquent que la concentration des trous formés à la surface du silicium augmente avec la concentration des agents oxydants et de l'acide fluorhydrique dans la solution de gravure.

Les différentes réactions de dissolution du silicium peuvent se résumer par l'équation suivante [25]:

$$Si + 6HF + 2h^+ \rightarrow H_2SiF_6 + 2H^+ + H_2 \quad \text{(III-6)}$$

L'espèce SiF_6^{2-} réagit avec des protons pour former H_2SiF_6 qui se dissout immédiatement dans la solution aqueuse.

Le mécanisme de gravure chimique dans une solution de NH_4F n'est pas rapporté à notre connaissance dans la littérature. Nous allons dans ce qui suit, proposer un mécanisme en se basant sur les observations et les résultats expérimentaux. Il est bien connu que des réactions chimiques et électrochimiques contribuent dans ce type de processus de gravure. Deux réactions de réduction cathodiques locales données ci-dessous sont proposées : les cations Ag^+ capturent des électrons de la bande de valence du silicium en se déposant sous forme d'Ag et l'acide nitrique se réduit en injectant des trous dans le silicium.

Cathode:

$$Ag^+ + e^-_{VB} \rightarrow Ag^0 \quad \text{(III-7)}$$

$$HNO_3 + 3H^+ \rightarrow NO + 2H_2O + 3h^+ \quad \text{(III-8)}$$

Il est bien connu que la gravure chimique du silicium par une solution de HNO_3 donne une couche nanoporeuse. Puisque les couches nanoporeuses obtenues sont plus profondes que les couches macroporeuses, on peut considérer le processus d'injection de trous par HNO_3, qui est un processus autocatalytique, comme étant plus rapide que celui des particules d'Ag, formant ainsi la couche nanoporeuse. En parallèle, le deuxième processus se produit par les particules d'argent dans une gravure chimique assistée par l'argent dont le principe est semblable à celui de la gravure par HF, donnant des macropores. Donc, l'oxyde de silicium formé sous les particules d'argent sera rapidement gravé par NH_4F dans une oxydation anodique locale, selon les réactions suivantes :

Anode :

$$Si^0 + 2H_2O + nh^+ \rightarrow SiO_2 + 4H^+ + (4\text{-}n)e\text{-} \quad \text{(III-9)}$$

$$SiO_2 + 6NH_4F \rightarrow (NH_4)_2SiF_6 + 2H_2O + 6H_2 + 2N_2 \quad \text{(III-10)}$$

Où n est le nombre moyen de trous nécessaires pour dissocier un atome de silicium.

Conclusion

Ce travail a démontré que des nanostructures de silicium peuvent être préparées par gravure chimique assistée par un métal dans une solution d'HF et différents types d'oxydants tels que $Na_2S_2O_8$, $Cr(NO_3)_3$ et H_2O_2. Il a été constaté que la morphologie change avec le temps de gravure et dépend de la concentration de l'agent oxydant. En effet, il a été observé que la densité de macropores et le taux de gravure augmentent avec la concentration de $Na_2S_2O_8$. En outre, la morphologie de la couche gravée est déterminée par le type d'oxydant utilisé et la densité de macropores dépend du type de catalyseur métallique. Ce dernier peut être dû au fait que chaque métal a une activité catalytique spécifique. Il a été noté que l'émission de PL dépend du temps de gravure et de la concentration de $Na_2S_2O_8$. L'intensité maximale de la PL est obtenue pour un temps de gravure de 40 min. Cependant, l'intensité de la PL diminue quand la concentration $Na_2S_2O_8$ augmente. Dans le cas du bismuth, tous les spectres de PL présentent un pic à 640 nm environ. Cette émission a été attribuée à l'effet de confinement quantique des nanocristallites de Si formées dans la couche supérieure d'épaisseur 50 nm environ. En outre, il a été montré que la lumière rouge émise par les centres luminescents de cette couche est peu intense. L'intensité du pic de PL augmente avec le temps de gravure, atteignant un maximum à 50 min pour finalement décroitre pour des temps de gravure plus élevés. L'augmentation de l'intensité de la PL avec le temps de gravure peut être attribuée à l'augmentation de la densité de nanocristallites de silicium. Pour un temps de gravure supérieur à 50 min, l'augmentation de l'intensité des pics infrarouges attribuée aux liaisons Si-H, peut être liée à la formation des macropores profonds contenant des cristallites de silicium.

Il a été également démontré qu'on peut élaborer du silicium poreux avec une solution de NH_4F au lieu d'HF. L'étude morphologique a montré une formation de deux couches nanoporeuse et macroporeuse de différentes épaisseurs. L'analyse de la PL a prouvé que ces couches ont une très faible luminescence.

Les mesures de la réflectivité ont donné une plus basse réflexion pour un temps de 15 min et une valeur optimale pour une concentration de 0,03 M en $AgNO_3$.

Bibliographie

[1] X. Li, P. W. Bohn, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 2572.

[2] X.J. Li, X. Hu, Y. Jia, Y.H. Zhang. Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 2906.

[3] T. Hadjersi, N. Gabouze, E.S. Kooij, A. Zinine, A. Ababou, W. Chergui, H. Cheraga, S. Belhousse and A. Djeghri, Thin Solid Films. 459 (2004) 271.

[4] T. Hadjersi, N. Gabouze, N. Yamamoto, K. Sakamaki, H. Takai, A. Ababou, and E.S. Kooij, Phys. Stat. Sol. (c) 2 (2005) 3384.

[5] R. Douani, K. Si-Larbi, T. Hadjersi, N. Megouda and A. Manseri, Phys. Stat. Sol. (a) 205 (2008) 225

[6] T. Hadjersi and N. Gabouze, Phys. Stat. Sol. (c) 4 (2007) 2155.

[7] N. Yamamoto and H. Takai, Electron. Commun. in Japan, Part 2, 83(10) (2000) 17.

[8] G. Ledoux, O. Guillois, D. Porterat and C. Reynaud, Phys. Rev. B 62 (2000) 15942.

[9] H. Liu, Z. L. Wang, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 261913.

[10] S. Kalem, M. Rosenbauer, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 2551.

[11] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 197.

[12] Y. W. Lu, X.W. Du, J. Sun, X. Han, S.A. Kulinich, J. Appl. Phys. 100 (2006) 063512.

[13] S. Banerjee, K.L. Narasimhan, A. Sardesai, Phys. Rev. B 49 (1994) 2915.

[14] A. G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott, J. Appl. Phys. 82 (3) (1997) 909.

[15] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Wiley, New York, 1969.

[16] T. Hadjersi, N. Gabouze, Opt. Mater. 30 (2008) 865.

[17] N. Yamamoto, H. Takai, Thin Solid Films 388 (2001) 138.

[18] N. Yamamoto, H. Takai, Thin Solid Films 359 (2000) 184.

[19] N. Yamamoto, A. Sumiya, H. Takai, Mater. Sci. Eng. B 69/70 (2000) 205.

[20] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. de Boor, and U. Gösele, *Adv. Mater.* 23 (2011) 285.

[21] V. Lehmann, Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials, and Applications, Wiley-VCH, (2002).

[22] S. Koynov, M.S. Brandt, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 203107.

[23] M. Cao, X. Song, *J. Phys. Chem. B,* 110 (2006) 13072.

[24] T. Hadjersi, N. Gabouze, A. Ababou, M. Boumaour, W. Chergui, H. Cheraga, S. Belhouse, A. Djeghri, Mater. Sci. Forum 480- 481 (2005) 139.
[25] O. Bisi, S. Ossicini and L. Pavesi, *Surf. Sci. Rep.* 38 (2000) 1.

CHAPITRE IV

ELABORATION ET CARACTERISATION DE NANOFILS DE SILICIUM

IV.1. Elaboration de Nanofils de silicium par gravure chimique assistée par l'or

IV.1.1. Effet de l'orientation cristallographique et de la concentration de la solution de gravure sur la morphologie

IV.1.2. Effet de la résistivité du substrat et de la concentration de la solution de gravure sur la morphologie

IV. 2. Elaboration de Nanofils de silicium par gravure chimique assistée par l'argent

IV.2.1. Elaboration de nanofils de silicium par gravure dans une solution aqueuse d'HF/$AgNO_3$

IV.2.2. Elaboration de nanofils de silicium par gravure dans une solution d'HF/$AgNO_3$ contenant des solvants organiques

IV.2.2.1. Effet de la concentration de DMSO et de la résistivité de silicium sur la morphologie

IV.2.2.2. Effet de la concentration d'$AgNO_3$ dans une solution contenant le DMF sur la morphologie

IV.3. Elaboration de nanofils de silicium par croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS)

IV.4. Caractérisation des nanofils de silicium

IV.4.1. Analyse par EDX

IV.4.2. Analyse par photoluminescence

IV.5. Principe et mécanisme de formation des nanofils

Les nanofils semi-conducteurs attirent de plus en plus d'intérêt pour leurs applications en nanosciences et en nanotechnologies. La particularité des nanofils est leur géométrie avec un diamètre dans la gamme de quelques nanomètres et une longueur beaucoup plus grande que leur diamètre. Cette géométrie nanométrique leur confère des propriétés électroniques, optiques, chimiques, et thermiques intéressantes.

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'élaboration de nanofils par deux méthodes : la gravure chimique assistée par un métal (argent ou or) et la technique Vapeur-Liquide-Solide (VLS). Pour la première méthode, nous avons élaboré des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par Au dans une solution d'HF/H_2O_2 et dans une solution d'$HF/AgNO_3$ sans et avec ajout de solvants organiques tels que le DMSO et le DMF.

La technique VLS consiste en un dépôt chimique en phase vapeur en présence d'un catalyseur métallique. Contrairement à la gravure chimique qui a pour avantage une mise en œuvre simple, cette technique est plus complexe, nécessitant une maitrise de plusieurs paramètres (température, pression, débit de gaz). En contre partie, elle permet d'obtenir un vaste panel de surfaces de manière contrôlée.

Nous allons examiner dans cette partie l'évolution des propriétés morphologiques et optiques des couches de nanofils formées en fonction des paramètres de synthèse.

IV.1. Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par l'or

Une couche mince d'or de 4 nm d'épaisseur a été déposée (figure IV-1) sur la surface de silicium de type p avant la gravure dans une solution aqueuse d'HF/H_2O_2. La préparation des échantillons a été décrite dans le paragraphe II.1.1.2.5.

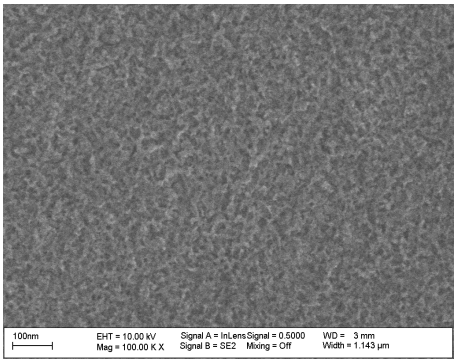


Figure IV-1. Image MEB d'un film d'or de 4 nm d'épaisseur déposé sur une surface de silicium type p.

IV.1.1. Effet de l'orientation cristallographique et de la concentration de la solution

La figure IV-2 représente des vues en plan au MEB d'un échantillon de p-Si (110) de résistivité supérieure à 1 Ω.cm, ayant subit une gravure chimique assistée par Au dans une solution aqueuse de 26,35 M HF- 0,9 M H_2O_2 pendant 10 min à 50 °C. Elle montre que des nanofils de diamètre situé dans la gamme de 8- 60 nm (figure IV-2d) ont été créés avec une forte densité sur toute la surface. Une vue en coupe (figure VI-2b) illustre que la couche gravée est composée de nanofils bien alignés entre eux et perpendiculaires à la surface de l'échantillon, jusqu'à une profondeur de 2,8 μm. Ensuite les nanofils deviennent inclinés. Les inclinations sont dirigées de la gauche vers l'intérieur et de la droite vers l'extérieur. Cela signifie que le plan de ces deux inclinations n'est pas parallèle à celui de clivage. L'angle de désorientation entre ces deux plans est très petit comme il peut être observé sur la figure IV-2b. Par conséquent, l'angle entre les deux inclinations peut être estimé à 53° environ. Ceci indique que la gravure après un certain temps suit des directions préférentielles (310) et (130). Des études ont révélé que le type de film métallique (Ag) peut affecter énormément la direction de la gravure [1, 2]. En effet, la gravure chimique de Si(110) en utilisant un film de nanoparticules métalliques, connectées entre elles, donne des pores verticaux dans la direction (110). Contrairement aux nanoparticules isolées qui catalysent la gravure préférentiellement dans la direction (100) [2]. Conformément à ces résultats, le film d'or continu (figure IV-2) a provoqué au début une gravure anisotrope sous forme de pores verticaux. Après un certain temps, les nanoparticules dans les pores continuèrent la gravure suivant des directions privilégiées.

La figure IV-2b montre également que des nanofils sont formés à l'intérieur des pores qui suivent ces mêmes directions, en atteignant une profondeur de 44 μm. Il peut être observé également qu'une partie de ces nanofils est à l'extérieur des pores appartenant probablement aux pores de la deuxième partie de l'échantillon avant le clivage. Le changement de direction indique que la gravure a des orientations préférentielles quand le silicium d'orientation (110) est utilisé.

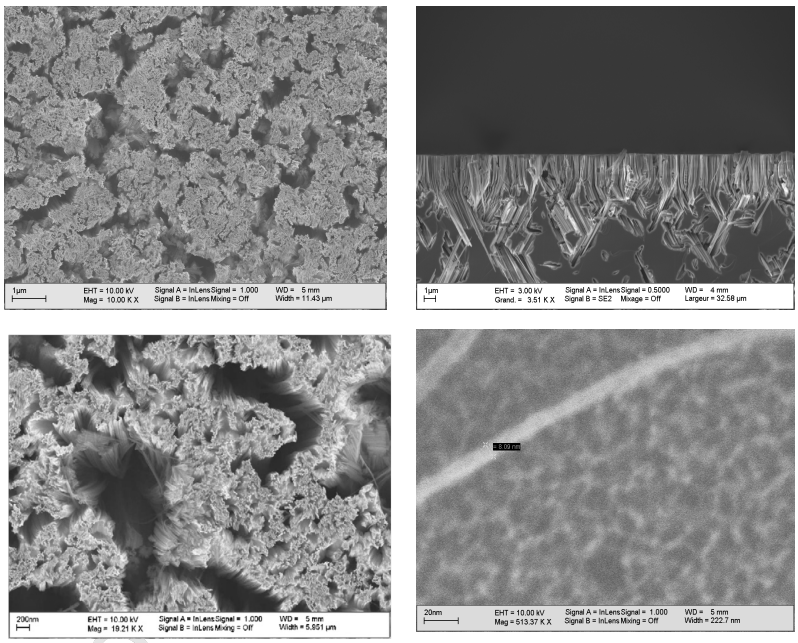


Figure IV-2. Images MEB en plan à différents grossissements (10 KX (a), 19,21 KX (c) et 513,37 KX (d)) et en coupe (b) d'un échantillon Si(110) de résistivité > 1 Ω.cm gravé dans une solution aqueuse de 26,35 M HF- 0,9 M H_2O_2 à 50°C pendant 10 min.

Les figures IV-3a et IV-3c montrent des images MEB en plan d'un échantillon Si(100) de même résistivité > 1 Ω.cm, gravé avec les mêmes conditions que précédemment. On note que la densité des nanofils formés est inférieure à celle obtenue dans le cas de Si d'orientation (110). Cependant, leurs diamètres sont comparables pour les deux cas (figure IV-3d). Les nanofils sont formés en îlots séparés par des macropores. L'observation en coupe met en évidence plus clairement cet aspect (figure IV-3b). L'épaisseur de cette couche supérieure est de 3,7 µm. En dessous, des macropores se propagent aléatoirement en atteignant une profondeur de 35 µm. Cette morphologie diffère du cas précédent où les macropores ont suivi des directions préférentielles. Ce qui implique que la direction de gravure devient dépendante d'autres paramètres autre que la faible stabilité des plans (100), telle que la forme géométrique des particules d'or. Ceci peut s'expliquer probablement par le fait que la forme des particules d'Au devient très irrégulière après une certaine profondeur de gravure. Ce qui peut donner des vitesses de gravure locale différentes à l'interface Au/Si induisant une déviation de la direction de gravure. Selon Lee *et al.* [3], la morphologie des pores est affectée par la taille et la forme des particules. Cruz *et al.* [4] ont également conclu que la taille de la particule d'Au influence la morphologie des pores. Ils ont observé que les agrégats d'Au de dimension de 5- 7 nm forment des pores larges et colonnaires.

Contrairement aux nanoparticules de 3 nm qui donnent des pores de structure fine. Une recherche plus approfondie est nécessaire pour clarifier le fait que pour le Si(110), la gravure est anisotrope et change de direction vers les plans de faible stabilité chimique. Par contre pour Si(100), l'effet anisotrope disparait après un certain temps de gravure et la propagation des pores devient aléatoire.

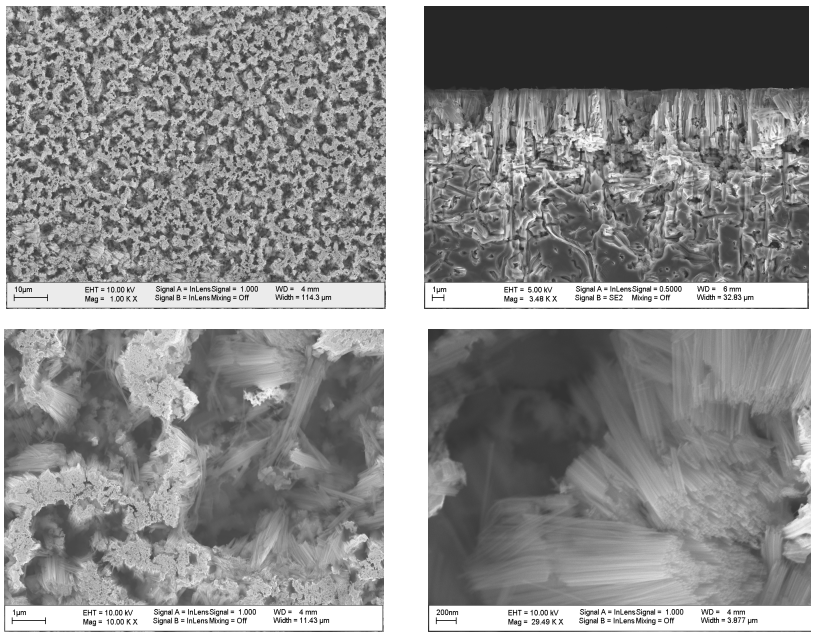


Figure IV-3. Images MEB en plan à différents grossissements (1 KX (a), 10 KX (c), 29,49 KX (d)) et en coupe (b) d'un échantillon Si(100) de résistivité > 1 Ω.cm gravé dans une solution aqueuse de 26,35 M HF- 0,9 M H_2O_2 à 50°C pendant 10 min.

Une morphologie différente est obtenue quand la concentration de la solution de gravure pour l'échantillon Si(110) a été changée à 14,5 M HF- 4,9 M H_2O_2. En effet, la gravure dans cette solution pendant 10 min à 50°C donne des macropores de formes et de tailles différentes comme le montrent les figures IV-4a et IV-4b. A l'intérieur des macropores, des nanofils de diamètre de 10- 40 nm ont été formés. L'épaisseur de cette couche est d'environ 15 µm (figure IV-4b). La vue de MEB en coupe du même échantillon (figure IV-4c) montre que les pores se propagent aléatoirement jusqu'à une profondeur de 90 µm avec une diminution de densité. La couche ainsi formée est plus épaisse que celle obtenue avec la première solution de gravure (44 µm). Cela signifie que la vitesse de gravure est plus importante pour la seconde solution.

De plus, des pores parallèles à la surface sont observés sur la figure IV-4b. Ils ont deux directions non parallèles au plan de clivage mais ils apparaissent perpendiculaires entre eux. La direction de propagation de l'interface Au-Si devient dépendante de la forme des particules d'Au et de la concentration de H_2O_2, plutôt que de la stabilité chimique des différentes faces cristallographiques. Il est possible que ces deux directions soient seulement les orientations cristallographiques (010) et (001). Donc, il peut être suggéré que la gravure a des directions préférentielles non identiques à celles observées dans le cas de la gravure du même substrat par la première solution et dépend de la concentration de H_2O_2. Ceci est en accord avec des études qui ont démontré que la concentration de l'agent oxydant a une influence importante sur la direction de gravure des substrats de Si d'orientation cristallographique différente de (100) [5]. Il a été également reporté que la gravure chimique assistée par un métal de Si (110) de résistivité 1–10 Ω cm dans une solution d'HF/H_2O_2 dépend de la concentration de H_2O_2. En effet, quand la concentration de l'agent oxydant est faible ([H_2O_2] = 400 mM), l'attaque suit la direction (100). Par contre, quand elle est suffisamment grande ([H_2O_2] = 1 M), la gravure se produit verticalement suivant la direction (110) [6].

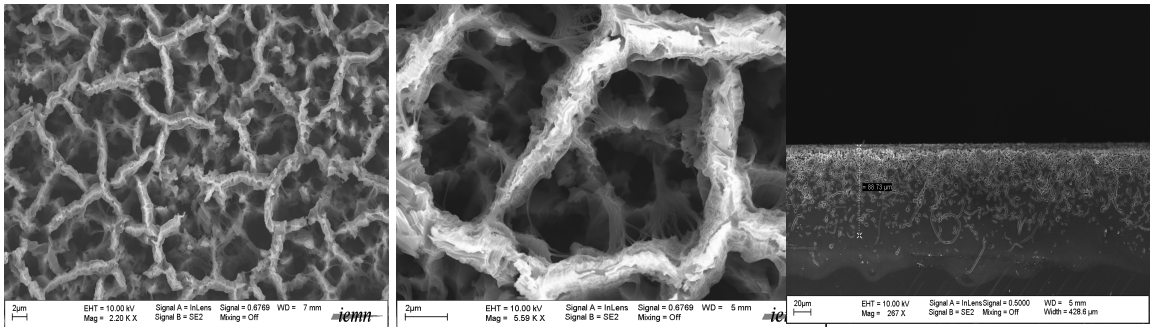


Figure IV-4. Images MEB en plan à différents grossissements (2,2 KX (a), 5,59 KX (b)) et en coupe (c) d'un échantillon Si(110) de résistivité >1Ω.cm gravé dans une solution aqueuse de 14,5 M HF- 4,9 M H_2O_2 à 50°C pendant 10 min.

La gravure du silicium d'orientation (100) dans cette seconde solution produit aussi des macropores (figures IV-5a et IV-5c) ainsi qu'une faible quantité de nanofils de diamètre 10-50 nm qui sont déposés sur la surface de l'échantillon comme il peut être observé sur la vue en plan au fort grossissement (figure IV-5d). Cela signifie que la morphologie dépend fortement de la concentration de la solution de gravure.

Ces macropores se propagent d'une façon anisotropique jusqu'à 20 µm et continuent ensuite sans aucune direction préférée pour atteindre une profondeur 125 µm. En effet, les observations au MEB en coupe (figure IV-5b) montrent que, dans un premier temps, les macropores sont créés avec une direction perpendiculaire à la surface, ensuite leur direction change et devient aléatoire. En traitant le silicium avec des solutions très concentrées en HF et H_2O_2 par gravure chimique assistée par l'argent, Tsujino *et al.* ont également trouvé une structure macroporeuse [7].

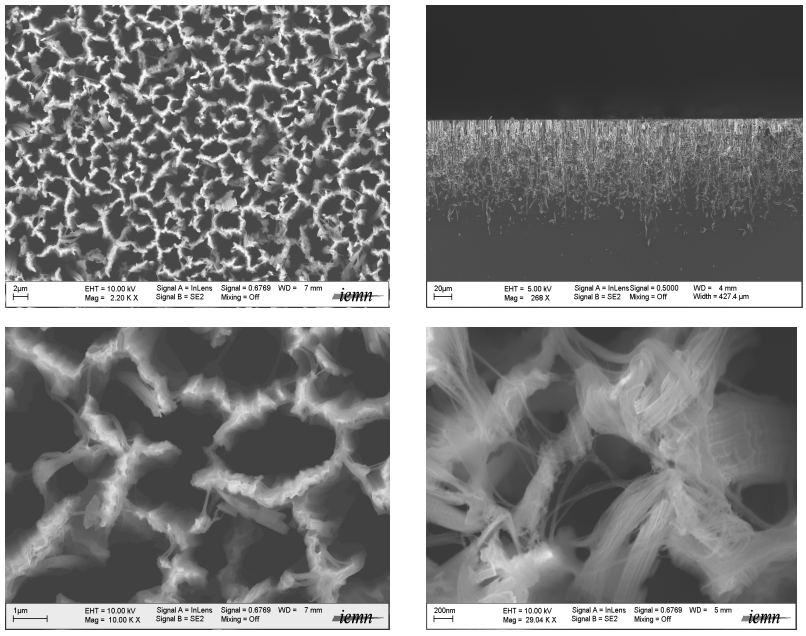


Figure IV-5. Images MEB en plan à différents grossissements (2,2 KX (a), 10 KX (c), 29,04 KX (d)) et en coupe (b) d'un échantillon Si(100) de résistivité >1Ω.cm gravé dans une solution aqueuse de 14,5 M HF- 4,9 M H_2O_2 à 50°C durant 10 min.

Ces résultats mettent en évidence que l'orientation cristallographique et la concentration de l'agent oxydant dans la solution affectent fortement la morphologie des couches formées ainsi que la forme et la densité des nanofils.

IV.1.2. Effet de la résistivité du substrat et de la concentration de la solution de gravure sur la morphologie

Tous les échantillons traités par la première solution (26,35 M HF- 0,9 M H_2O_2- H_2O), ayant une faible concentration en H_2O_2, sont constitués d'une structure formée de nanofils denses et alignés.

Les observations au MEB révèlent que la densité de nanofils de silicium produits sur une surface d'un substrat de Si(100) augmente avec la diminution de la résistivité du silicium (Figures IV-3a, IV-6a et IV-7a). Il peut être clairement observé que des macropores sont formés entre des îlots de nanofils (figures IV-6a et IV-6c). D'autre part, il peut être constaté que l'épaisseur de la couche gravée augmente avec la résistivité du Si (Figures IV-3b, IV-6b et IV-7b). La figure IV-6d illustre qu'une couche de nanofils est générée sur le substrat de silicium de résistivité 0,009- 0,01 Ω.cm. Sous cette couche, des pores parallèles et perpendiculaires à la surface de diamètre d'environ 0,35 µm peuvent être observés (figure IV-6b). Les pores ainsi formés s'étendent jusqu'à de l'ordre de 35 µm de profondeur. Cette morphologie est semblable à celle obtenue par Tsujino et Matsumura en utilisant des nanoparticules d'Ag de taille 30- 100 nm, déposées par voie chimique sur un substrat de p-Si(100) de résistivité 9- 11 Ω.cm. Après attaque chimique dans une solution d'HF/H_2O_2, une structure microporeuse sous laquelle des macropores alignés verticalement à la surface a été formée [1]. Ils ont constaté que les diamètres des pores sont de même grandeur que ceux des nanoparticules déposées.

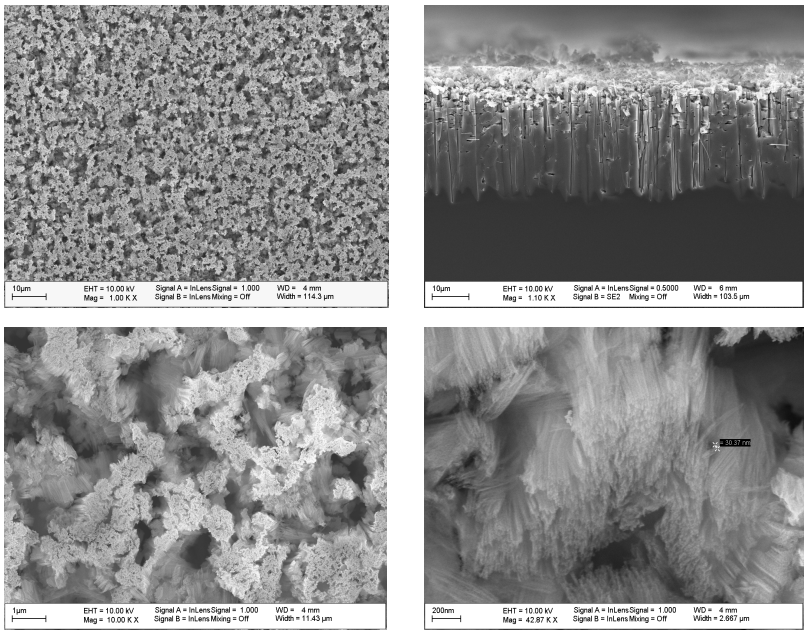


Figure IV-6. Images MEB en plan à différents grossissements (1 KX (a), 10 KX (c), 42,87 KX (d)) et en coupe (b) d'un échantillon Si(100) de résistivité 0,009-0,01 Ω.cm gravé dans une solution aqueuse de 26,35 M HF- 0,9 M H_2O_2 à 50°C durant 10 min.

La morphologie change quand la résistivité de silicium augmente à >1 Ω.cm (figure IV-3b). En effet, les macropores se propagent aléatoirement sans aucune direction préférentielle atteignant des profondeurs d'environ 38,7 µm. La densité de nanofils diminue quand la résistivité augmente davantage (intrinsèque) comme il peut être observé sur la figure IV-7a. Des cavités plus importantes entre les îlots de nanofils ont été formées, dues probablement à une forte dissolution de silicium. L'épaisseur de la couche de nanofils est de 7 µm et la profondeur de la gravure augmente à 57 µm (figure IV-7c).

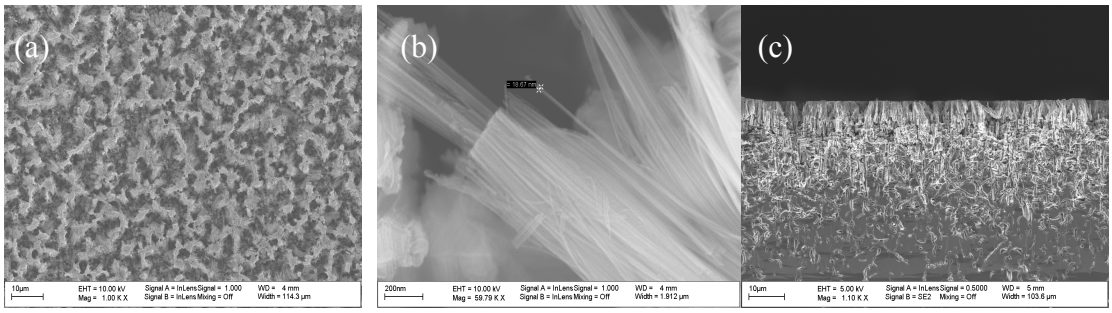


Figure IV-7. Images MEB en plan à deux grossissements (1 KX (a), 59,79 KX (b)) et en coupe (c) d'un échantillon Si(100) de résistivité intrinsèque gravé dans une solution aqueuse de 26,35 M HF- 0,9 M H_2O_2 à 50°C durant 10 min.

La figure IV-8a présente une vue en plan MEB d'un échantillon Si(100) de 0,009- 0,01 Ω.cm, traité dans une solution aqueuse de 14,5 M HF- 4,9 M H_2O_2 pendant 10 min à 50°C. Une surface microstructurée en piliers et en macropores avec une faible densité a été obtenue. L'image MEB en coupe (figure IV-8b) montre que la profondeur de la couche et le diamètre des macropores sont respectivement de l'ordre de 14 µm et 0,7 µm.

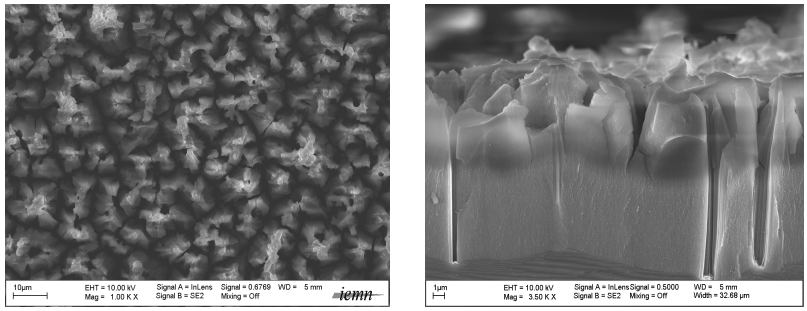


Figure IV-8. Images MEBen plan (a) et en coupe (b) d'un échantillon Si(100) de résistivité 0,009-0,01Ω.cm gravé dans une solution aqueuse de 14,5 M HF- 4,9 M H_2O_2 à 50°C pendant 10 min.

Il est important de noter que pour cette attaque, la couche gravée ne montre pas de formation de nanofils et sa morphologie diffère de celles obtenues pour tous les substrats étudiés dans le cas des deux solutions. Cela signifie que la gravure assistée par l'Au dépend fortement de la concentration des constituants de la solution et de la résistivité du substrat.

Le traitement du Si(100) de résistivité >1 Ω.cm dans la deuxième solution (14,5 M HF- 4,9 M H_2O_2) ayant une forte concentration en H_2O_2, entraine la formation des macropores (figure IV-5a). Sur les parois de ces derniers, des nanofils sont déposés comme il peut être constaté sur la figure IV-5b. Quand la résistivité du substrat augmente (intrinsèque), des macropores de plus larges diamètres se forment comme l'illustre la figure IV-9a. Les macropores ont des murs effilés au sommet sur lesquels des nanofils sont collés (figure IV-9b). La vue en coupe au MEB (figure IV-9c) de la couche gravée montre que la longueur des macropores est d'environ 16 µm. Une propagation aléatoire de quelques macropores peut être aussi observée. Au-delà de cette profondeur, tous les macropores se propagent sans direction préférentielle atteignant une profondeur de 120 µm.

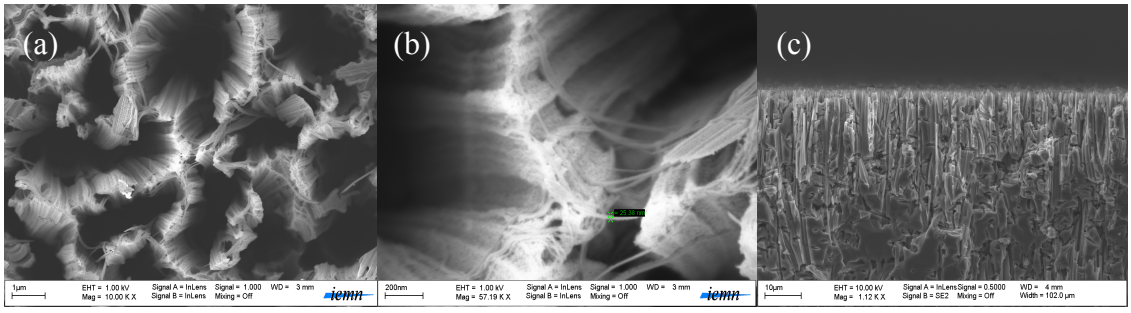


Figure IV-9. Images MEB en plan à deux grossissements (10 KX (a) et 57,19 KX (b)) et en coupe (c) d'un échantillon Si(100) de résistivité intrinsèque gravé dans une solution aqueuse de 14,5 M HF- 4,9 M H_2O_2 à 50°C durant 10 min.

Ces résultats indiquent que la morphologie dépend du taux de dopage du silicium et que l'épaisseur de la couche formée augmente avec sa résistivité. La concentration de H_2O_2 a également un effet non négligeable sur la morphologie. Ces résultats concordent avec les observations reportées par Zhang *et al.* [8] qui ont synthétisé une structure semblable à celle que nous avons obtenue (figure IV-9). Ils ont utilisé un film d'argent déposé chimiquement sur p-Si (100) avant gravure dans une solution de HF/H_2O_2.

Ils ont montré que la concentration de H_2O_2 affecte considérablement la morphologie et quand elle augmente, la densité de nanofils diminue. Comme ils ont indiqué que les nanofils obtenus sur des substrats de silicium fortement dopés ont une densité, une longueur et un diamètre moins importants que ceux trouvés avec des substrats légèrement dopés.

Cruz *et al.* [4] ont aussi constaté que la profondeur de gravure varie de 80 µm pour p^+- Si (0,009- 0,01 Ω.cm) à 200 µm pour p^--Si (10 Ω.cm) après une gravure chimique assistée par l'Au dans une solution d'HF:H_2O_2:EtOH à température ambiante. Ce comportement indique que la vitesse de gravure du Si augmente avec la résistivité du silicium. Ce paramètre dépend de la vitesse avec laquelle le silicium est oxydé et dissout. Comme la gravure s'est produite dans une solution de forte concentration en HF, on peut considérer que la vitesse de gravure dépend seulement de la vitesse d'oxydation du Si. Cela signifie que la quantité d'électrons capturés par les particules d'Au augmente avec la résistivité du Si. Ceci ne peut pas être compris que si la concentration en électrons du silicium diminue avec le niveau de dopage, conformément à l'équation [9] :

$$n = n_i^2 / N_a$$

Où :

n est la densité électronique dans la bande de conduction,

n_i est la concentration de porteurs intrinsèques qui dépend seulement de la température,

N_a est la concentration des impuretés accepteurs.

Selon plusieurs recherches, cette méthode de gravure permet d'obtenir différentes structures telles que les nanofils ou le silicium poreux. Elles dépendent de la forme géométrique du métal catalyseur déposé [10, 11]. Des pores inclinés de diamètre nanométrique ont été formés quand le métal a été déposé sous forme de nanoparticules dispersées. Par contre, des nanofils ont été synthétisés avec un dépôt d'une couche mince de métal. Des études sur l'effet de l'orientation cristallographique ont conclu que l'attaque se produit selon la direction préférée (100) pour Si(100) [10, 12], Si(110) [13-15] et Si(111) [11, 16]. D'autres recherches ont permis d'élaborer des nanofils inclinés selon la direction (100) à l'aide d'un film mince métallique déposé sur une surface de Si(110) [13-15].

En conclusion, plusieurs paramètres entrent en jeu dans le processus de gravure chimique assistée par un métal. En plus de l'effet de l'orientation cristallographique, de la résistivité du substrat et de la concentration de l'agent oxydant dans la solution, le type (film continu ou nanoparticules isolées) et la nature de dépôt métallique jouent également un rôle important dans le processus de l'attaque chimique.

IV. 2. Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par l'argent

IV.2.1. Elaboration de nanofils de silicium par gravure dans une solution aqueuse d'HF/$AgNO_3$

Dans cette partie, nous avons expérimenté uniquement des substrats de Si(100) de type p et de résistivité supérieure à 1 Ω.cm. Les échantillons ont été gravés dans une solution aqueuse de 9,65 M HF- 0,033 M $AgNO_3$ pendant 10 min à 50°C. Les nanofils obtenus (figure IV-10) sont perpendiculaires à la surface et peuvent être parfois interconnectés pour former des murs. Ils ont une longueur uniforme de 10,9 µm et des diamètres compris entre 10 et 100 nm.

Cette technique permet d'obtenir facilement et de manière reproductible des nanofils à moindre coût comme reporté par Peng *et al.* [10,11, 13,15, 17-22]. Son inconvénient majeur réside dans la difficulté de contrôler la densité des nanofils.

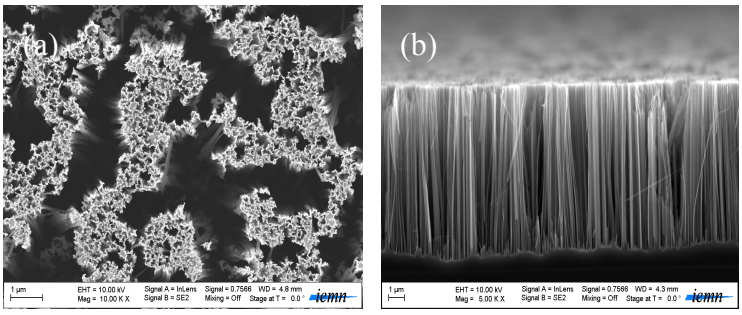


Figure IV-10. Images MEB en plan (a) et en coupe (b) d'un échantillon Si(100) de résistivité supérieure à 1 Ω.cm gravé dans une solution aqueuse de 9,65 M HF- 0,033 M $AgNO_3$ à 50°C durant 10 min.

IV.2.2. Elaboration de nanofils de silicium par gravure dans une solution aqueuse d'HF/$AgNO_3$ contenant des solvants organiques

Les solvants organiques sont utilisés généralement dans les électrolytes pour la préparation du silicium poreux par anodisation électrochimique. L'éthanol étant le plus couramment utilisé en raison de sa propriété de tension de surface qui permet de mouiller parfaitement la surface de silicium. En plus, il peut avoir une certaine influence sur les propriétés structurales du silicium poreux. Barla *et al.* [23] ont montré que l'éthanol permettait d'uniformiser la couche via une minimisation de la formation de bulles d'hydrogène lors de l'anodisation. La solution aqueuse concentrée d'acide fluorhydrique [24, 25] induit la formation de silicium microporeux alors que des solutions aqueuses diluées ou des solutions à base d'éthanol et d'acide fluorhydrique privilégient la formation d'une structure mésoporeuse. Par contre, la structure macroporeuse sur un substrat de résistivité de 0,2 Ω.cm ne peut être obtenue qu'en présence de solvants organiques tels que DMSO et DMF dans une solution d'HF [26- 28]. Les macropores se forment uniquement sur des substrats faiblement dopés (>10 Ω.cm) dans des solutions d'HF diluées [29].

Dans notre étude, nous avons ajouté des solvants organiques (DMSO ou DMF) à la solution d'HF/$AgNO_3$ pour la préparation de nanofils de silicium par voie chimique. Les figures IV-11a et IV-11b illustrent un échantillon de Si(100) de résistivité 5-10 Ω.cm gravé dans une solution de 9,65 M HF- 0,033 M $AgNO_3$ à 50°C durant 10 min. Cette figure montre la formation de nanofils de silicium d'une manière uniforme. Ces nanofils sont bien alignés et perpendiculaires à la surface. Elle indique également que l'ajout d'un solvant organique DMSO ou DMF à la solution chimique entraine une diminution de la densité de nanofils. Comme il peut être observé que ces nanofils sont formés en paquets qui s'agglomèrent au sommet (figures IV-11d et IV-11h). Zhang *et al.* [8] attribuent l'agglomération des nanofils à deux raisons : soit à la longueur excessive des nanofils, ce n'est pas notre cas, soit aux fortes forces dues aux liaisons pendantes et aux charges électrostatiques des surfaces fraichement préparées qui provoquent des attractions mutuelles. De plus, pour le cas de DMF les nanofils s'inclinent dans différentes directions (figure IV-11g).

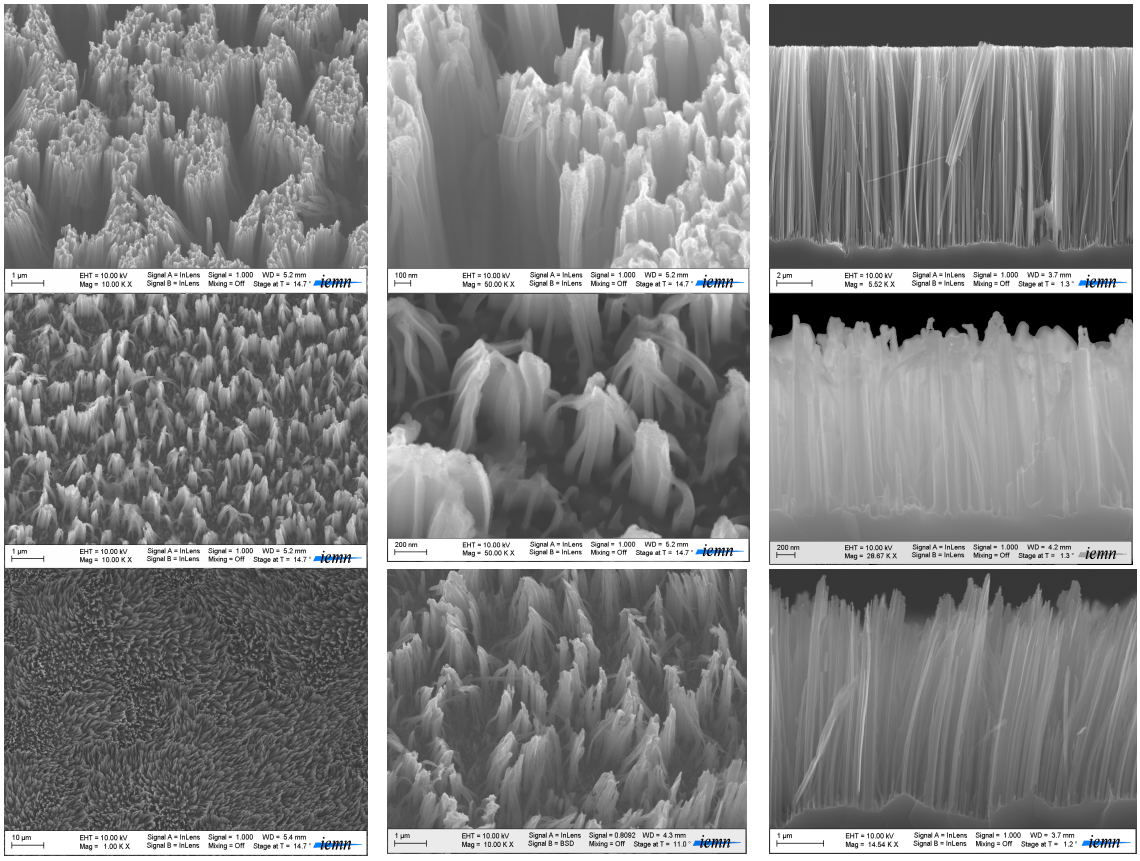


Figure IV-11. Images MEB en plan (a, b, d, e, g et h) et en coupe (c, f et i) des échantillons Si(100) de résistivité 5-10 Ω.cm gravés dans une solution aqueuse de 9,65 M HF- 0,033 M $AgNO_3$ (a, b et c), avec l'ajout de 2,34 M de DMSO (d, e et f) et 2,16 M de DMF (g, h et i) à 50°C durant 10 min.

Nous avons constaté que l'ajout d'un solvant organique DMSO ou DMF à la solution aqueuse d'HF/$AgNO_3$ réduit la longueur des nanofils. En effet, elle passe de 11 µm aux valeurs respectives de 4,5 µm ou 2 µm (figures IV-11f et IV-11i) lorsque le DMF (2,16 M) ou le DMSO (2,34 M) est ajouté.

IV.2.2.1. Effet de la concentration de DMSO et de la résistivité du silicium

Une étude de l'effet de la concentration de solvant organique DMSO sur la morphologie des nanofils a été effectuée. Le silicium utilisé est de type p et de résistivité 0,009- 0,01 Ω.cm. La gravure est opérée dans une solution de 4,82 M HF- 0,033 M $AgNO_3$ à différentes concentrations de DMSO pendant 10 min à 50°C.

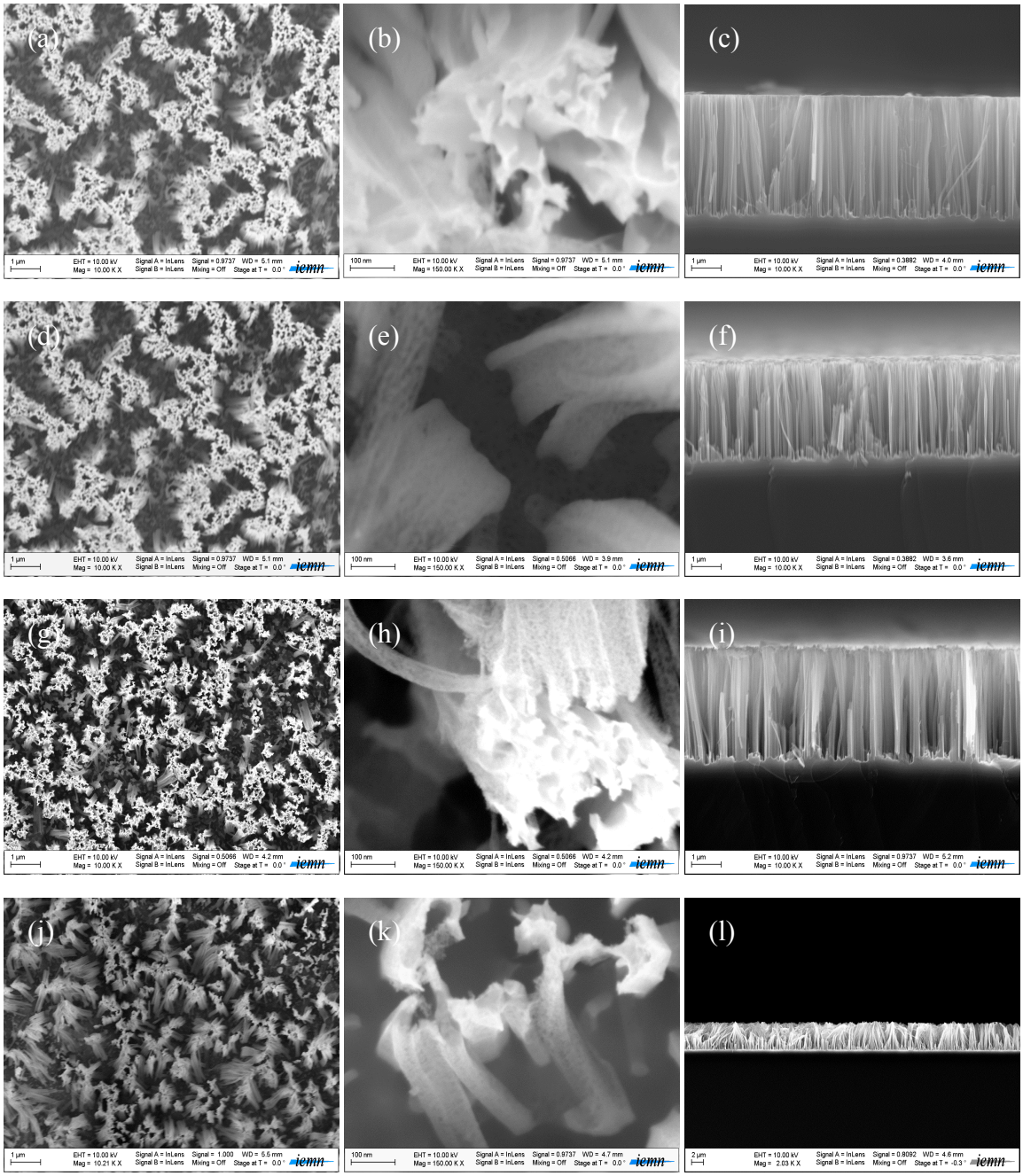


Figure IV-12. Images MEB en plan à différents grossissements (10 KX (a, d, g et j) et 150 KX (b, e, h et k)) et en coupe (c, f, i et l) des échantillons de Si(100) de résistivité 0, 009- 0,01 Ω.cm gravés dans la solution de 4,82M HF- 0,033 M $AgNO_3$ de différentes concentrations de DMSO : 0 M (a, b et c), 0,23 M (d, e et f), 0,93 M (g, h et i) et 2,34 M (j, k et l) à 50 °C 10 min.

Il a été constaté que l'influence de la concentration de DMSO réside principalement dans la longueur (figures IV-12f, IV-12i et IV-12l) et la porosité des nanofils. En effet, les nanofils obtenus sont microporeux comme il peut être observé sur les figures IV-12e, IV-12h et IV-12k. Les longueurs des nanofils en fonction de la concentration de DMSO sont représentées sur l'histogramme de la figure IV-13. Il montre que la longueur des nanofils augmente avec la concentration de DMSO. Les nanofils élaborés dans la solution d'HF/$AgNO_3$ ont une longueur de 3,8 µm (figure IV-12c). L'ajout d'une faible concentration de DMSO (0,23 M) à la solution d'HF/$AgNO_3$ conduit à une diminution de la longueur des nanofils de 3,8 µm à 3 µm. En augmentant la concentration de DMSO à 0,93 M, des nanofils plus longs ont été obtenus (3,34 µm). Cependant, pour une concentration de 2,34 M, la longueur des nanofils de l'échantillon synthétisé (4,5 µm) est plus grande que celle trouvé pour la solution sans DMSO.

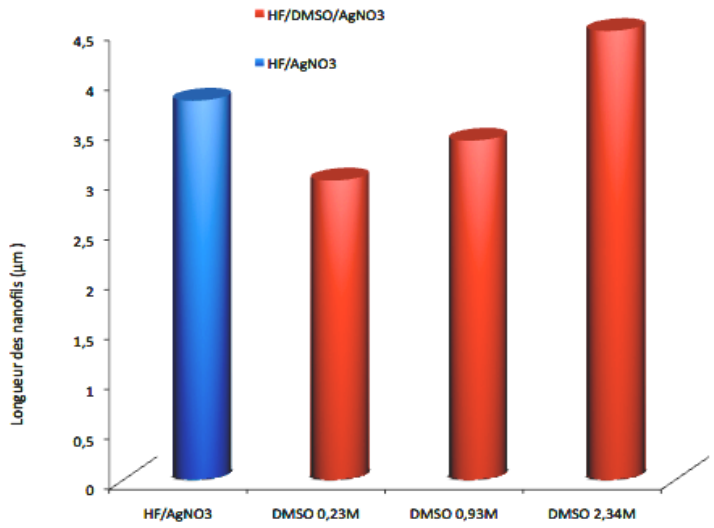


Figure IV-13. Histogramme représentant l'évolution de la longueur des nanofils gravés sur un substrat de p-Si(100) de résistivité 0,009-0,01Ω.cm dans une solution d'HF/$AgNO_3$ en fonction de la concentration de DMSO.

Il a été trouvé que pour la concentration de 2,34 M de DMSO, les nanofils ont tendance à s'agglomérer aux sommets. Ce même comportement a été observé lorsque du silicium plus résistif (5-10 Ω.cm) est utilisé (figure IV-11e). Par conséquent, on peut conclure que ce phénomène n'est pas lié à la résistivité du silicium mais à la concentration de DMSO (2,34 M) dans la solution chimique. Il est possible que l'intensité d'attraction entre les nanofils augmente avec la concentration du DMSO.

Il a été également constaté que la résistivité joue un rôle sur la morphologie des nanofils où nous avons obtenu une forme différente pour les deux résistivités étudiées. Les figures IV-11d-f et IV-12j-l révèlent que pour des solutions de forte concentration en DMSO, la longueur des nanofils augmente avec la diminution de la résistivité. Cela signifie que la vitesse de gravure est plus importante pour le silicium de faible résistivité. Ceci est en opposé à ce qui a été constaté pour des solutions aqueuses d'HF/$AgNO_3$ [8].

IV.2.2.2. Effet de la concentration d'$AgNO_3$ dans une solution contenant le DMF

Dans ce paragraphe nous allons voir l'effet de la concentration d'$AgNO_3$ dans une solution contenant le solvant organique DMF sur la morphologie de la couche gravée. Un substrat de silicium de résistivité supérieure à 1 Ω.cm a été traité dans une solution de 5,25 M HF- 1,62 M DMF de différentes concentrations d'$AgNO_3$ (0,02 et 0,03 M) à 50°C pendant 10 min. Dans le but de mettre en évidence également l'influence de la concentration d'HF sur la morphologie, une autre gravure a été effectuée dans une solution moins concentrée en HF (3 M HF-1,62 M DMF- 0,02 M $AgNO_3$) à 50°C pendant10 min. Les images MEB de la figure IV-14 montrent que le diamètre des nanofils et leur longueur augmentent avec la concentration d'$AgNO_3$. En effet, les épaisseurs des couches formées sont de l'ordre de 1 et 4,25 µm correspondant respectivement à des concentrations en $AgNO_3$ de 0,2 à 0,3 M (figures IV-14c et IV-14f). Cependant, la réduction de la concentration d'HF de 5,25 M à 3 M dans la solution d'$AgNO_3$ 0,02 M- 1,62 M DMF, n'affecte pratiquement pas la morphologie (figures IV-14a et IV-14g) en particulier l'épaisseur de la couche gravée (figures IV-14c et IV-14i). Ceci est dû probablement au fait que le processus de gravure est contrôlé par le processus de l'oxydation pour les deux concentrations d'HF plutôt que par celui de la dissolution. Il peut être observé sur les figures IV-14b, IV-14e et IV-14h que les nanofils sont microporeux.

On peut conclure que le taux de gravure chimique du silicium dans la solution HF/DMF/$AgNO_3$ dépend fortement de la concentration d'$AgNO_3$.

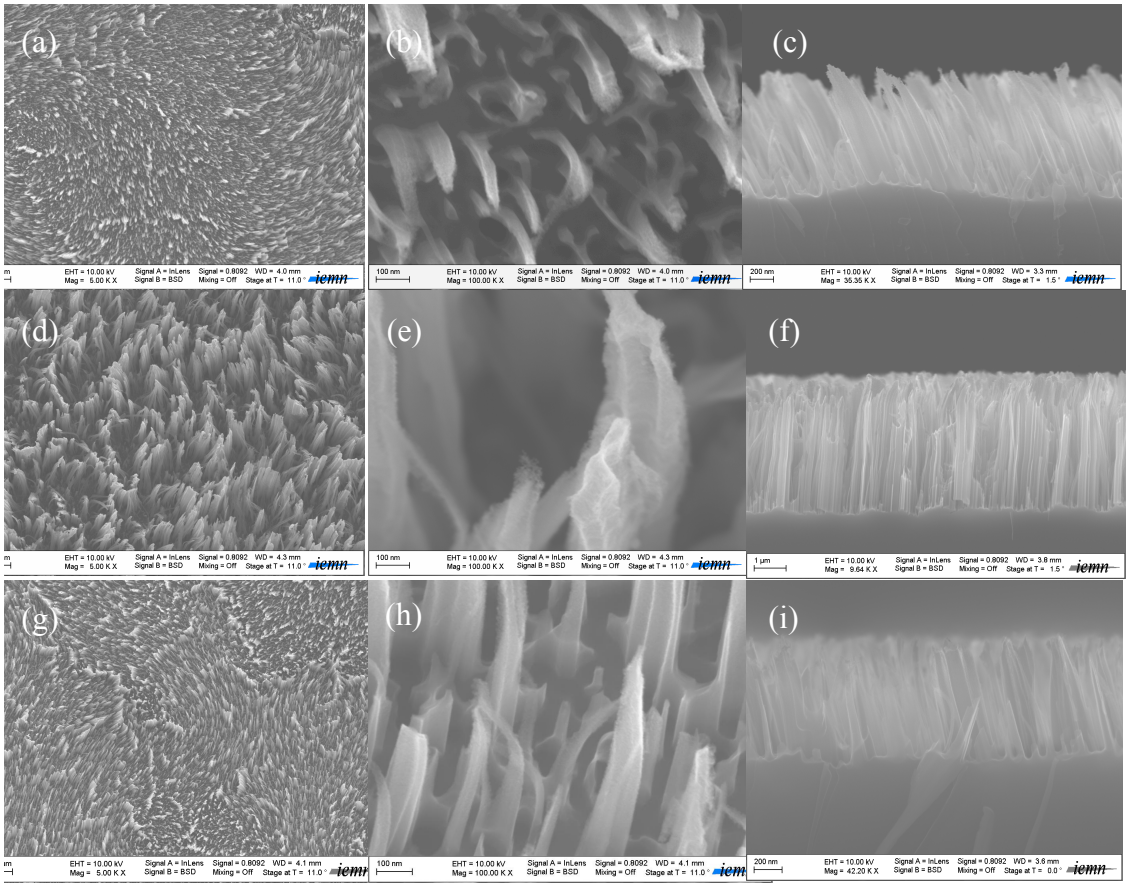


Figure IV-14. Images MEB en plan avec différents grossissements (5 KX (a, d et g) et 100 KX (b, e et h)) et en coupe (c, f, et i) des échantillons Si(100) de résistivité 5-10 Ω.cm gravés dans une solution de 5,25M HF- 1,62 M DMF à différentes concentrations en $AgNO_3$ 0,02 M (a, b et c), 0,03 M (d, e et f) et dans une solution de 3 M HF- 1,62 M DMF- 0,02 M $AgNO_3$ (g, h et i) à 50°C durant 10 min.

Très peu de travaux sur le rôle des solvants organiques dans le processus de gravure par voie chimique peuvent être trouvés dans la littérature. Des études plus approfondies donc sont nécessaires pour comprendre leurs rôles dans le processus de gravure chimique. Par contre, ils sont utilisés beaucoup plus dans la préparation du silicium poreux par anodisation électrochimique. Lust et Levy-Clément [30, 31] attribuent l'effet des solvants organiques à la composition de la solution chimique qui contrôle les réactions chimique et électrochimique durant la dissolution anodique du silicium dans HF. Les propriétés acido-basiques de ces solvants comptent dans le processus d'attaque. Le caractère basique de DMSO et de DMF ne permet pas la substitution nucléophile des protons par des F^-, ce qui les rend plus réactifs et par conséquent augmente le taux de dissolution du silicium en provoquant probablement la porosité des nanofils comme on l'a observé précédemment.

Les solvants organiques affectent également la gravure par leurs propriétés oxydantes et leur potentiel redox. De plus, les produits de réactions sont solubles dans leur milieu [30, 31]. Plusieurs facteurs entrent donc en jeu dans ce type de processus de gravure.

IV.3. Elaboration de nanofils de silicium par croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS)

Dans cette partie, nous avons utilisé une autre méthode d'élaboration de nanofils de silicium à savoir la technique de croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS). Elle consiste en un dépôt d'une couche d'or sur des substrats de Si (100) de résistivité 0,009-0,01Ω.cm, suivie d'un recuit qui permet d'obtenir des nanoparticules d'or. Ensuite, l'échantillon est mis dans un four sous un flux d'un gaz précurseur. Sous l'effet de la température, le silane (précurseur gazeux) se décompose en Si et H_2. Le silicium, en phase vapeur, diffuse dans la nanoparticule de métal formant ainsi un alliage liquide (silicium/or). La saturation de la phase liquide par le silicium provoque ensuite la précipitation du silicium sur la surface jusqu'à faire croître un fil sous la goutte. La figure IV-15 illustre les nanofils obtenus par la méthode VLS, le diamètre des nanofils est entre 10 et 200 nm et leur longueur est autour de 50 µm (figures IV-15b et IV-15d).

On remarque que la densité de nanofils obtenus sur la surface est élevée et les nanofils ont tendance à croître dans toutes les directions. En effet, l'orientation des nanofils est influencée par plusieurs paramètres : la température, le diamètre des fils, le flux du gaz et enfin l'orientation cristalline du substrat sur lequel la croissance a été réalisée [32]. Les nanofils de silicium élaborés par voie VLS ont une préférence de croissance dans la direction (111) mais ils peuvent aussi croître suivant la direction (110) ou (112) [33]. Le diamètre des nanofils a une influence sur leur orientation. Des études menées par Schmidt *et al.* [33] démontrent que des nanofils de larges diamètres croissent le long de la direction (111) tandis que les nanofils de petits diamètres croissent le long de la direction (110).

Cette technique permet l'obtention d'un vaste panel de surfaces de manière contrôlée et de diamètres de nanofils très petits. Cependant, l'une des difficultés majeures est le manque de contrôle sur l'organisation de ces nanofils.

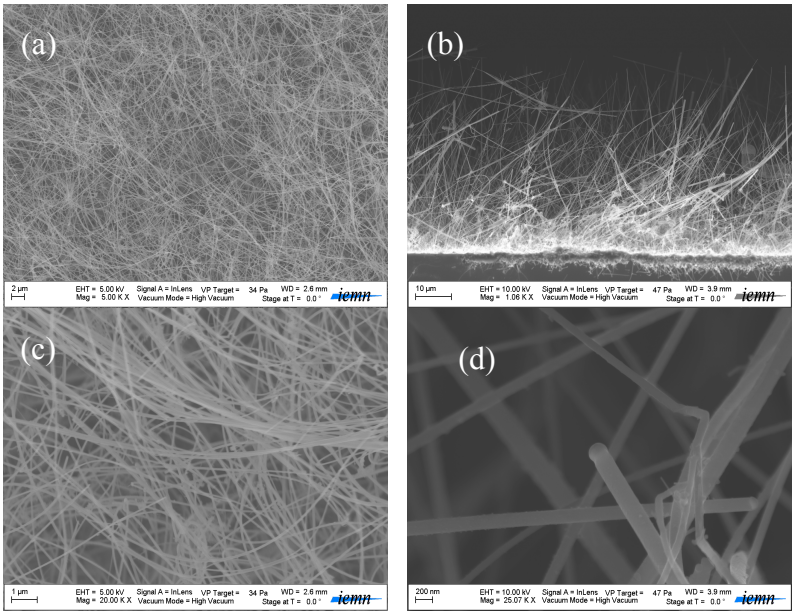


Figure IV-15. Images MEB en plan (a, c) et en coupe (b, d) des nanofils de silicium synthétisés par croissance VLS sur un substrat de Si (100) de résistivité 0,009-0,01 Ω.cm.

IV.4. Caractérisation des nanofils de silicium par EDX et photoluminescence

IV.4.1. Analyse par EDX

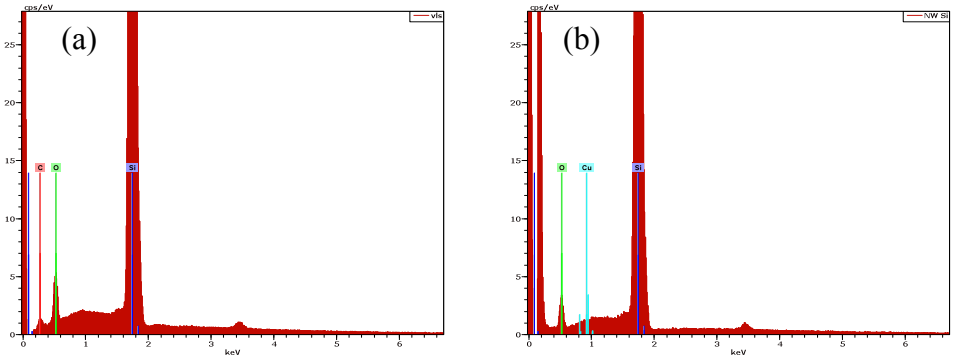


Figure IV-16. Spectres EDX des nanofils élaborés par croissance VLS (a), par gravure chimique dans $HF/AgNO_3$ (b).

La composition des nanofils obtenus peut être étudiée en utilisant l'analyse par spectroscopie des rayons X en dispersion d'énergie (EDX). Les spectres EDX des nanofils obtenus soit par VLS ou par voie chimique indiquent qu'ils sont constitués uniquement de silicium. La présence d'oxygène dans les spectres révèle que la surface est oxydée (figures IV-16).

Ils montrent également l'absence de pics correspondant aux nanoparticules métalliques utilisées comme catalyseur. Cela signifié que les solutions chimiques utilisées ont été très efficaces pour leurs enlèvements. Le carbone détecté par EDX est dû probablement à la contamination de l'échantillon.

IV.4.1. Analyse par photoluminescence

La figure IV-17 présente des spectres de photoluminescence des nanofils de silicium obtenus par gravure de Si de différentes résistivités dans une solution aqueuse de 14,5 M HF- 4,9 H_2O_2 à 50°C pendant 10 min. Un pic d'intensité importante a été observé uniquement pour des nanofils synthétisés à partir de silicium de faible résistivité (0,009-0,01 Ω.cm), auxquels l'étude morphologique a montré leur porosité (figure IV-8). Cela permet de déduire que la photoluminescence observée provient du silicium poreux formé sur les nanofils et non pas du confinement quantique des porteurs de charges dans les nanofils. Ceci est étayé par le fait que l'effet de confinement quantique se produit pour des nanofils ayant un diamètre inférieur à 5 nm [34]. Dans notre cas, les diamètres sont largement supérieurs à cette valeur.

Certains chercheurs attribuent l'émission dans le rouge des nanofils à l'effet de confinement quantique, tandis qu'ils considèrent que la PL dans le vert et le bleu est due aux défauts dans l'oxyde de silicium en surface du silicium [35, 36]. D'autres équipes de recherche montrent que les nanofils d'oxyde de silicium émettent uniquement dans le bleu, avec deux fois plus d'intensité que celle observée habituellement pour le silicium poreux [37]. En s'appuyant sur ces résultats, nous pouvons conclure que la photoluminescence observée ne provient pas de l'oxyde de silicium mais du confinement quantique dans les cristallites du silicium poreux développé sur les nanofils.

Les nanofils élaborés par des solutions contenant des solvants organiques ne sont pas photoluminescents dans la gamme des longueurs d'onde 450-800 nm. A titre d'exemple, la figure IV-18 illustre un spectre d'un échantillon traité avec une solution d'HF/$AgNO_3$/DMF qui ne présente aucun pic.

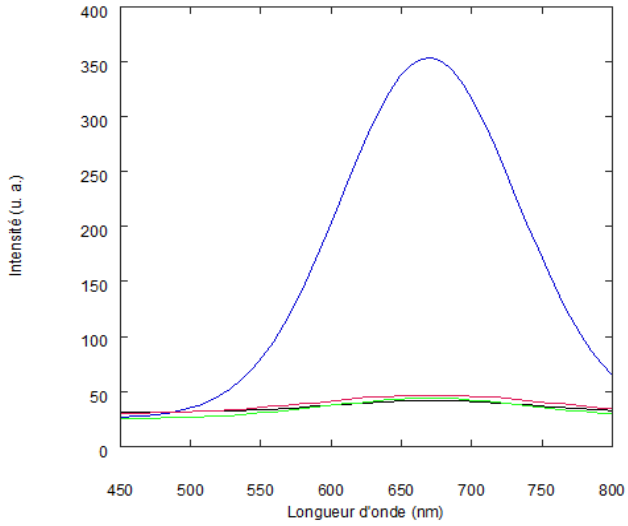


Figure IV-17. Spectres de photoluminescence des échantillons de Si de différentes orientations et résistivités (— Si(110) >1 Ω.cm, — Si(100) intrinsèque, — Si(100)>1 Ω.cm, — Si(100) 0,009- 0,01Ω.cm) gravés dans une solution aqueuse de 14,5 M HF- 4,9 M H_2O_2 à 50°C pendant 10 min.

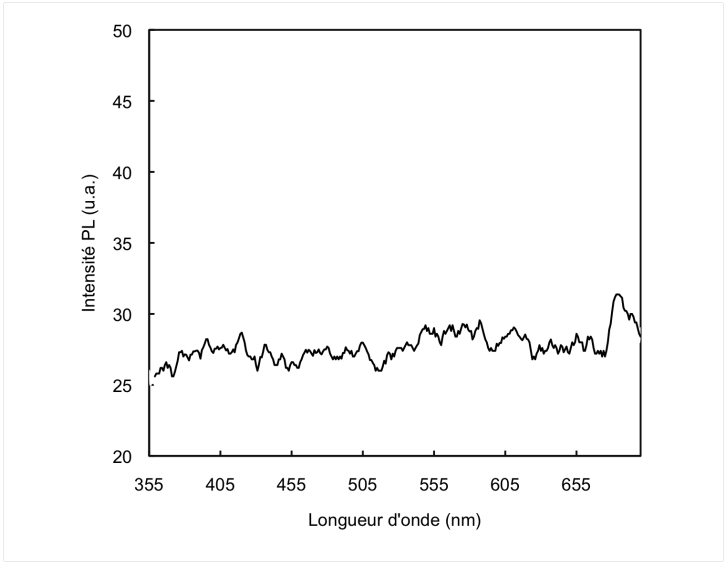


Figure IV-18. Spectre de photoluminescence d'un échantillon de Si(100) de résistivité >1 Ω.cm gravé dans une solution d'HF/$AgNO_3$/DMF.

Les nanofils de silicium obtenus par le procédé VLS ne montrent pas de photoluminescence en raison de leur diamètre qui est dans la gamme de 10-200 nm. Plusieurs études ont été menées dans le but d'améliorer leur photoluminescence en diminuant leur diamètre (inférieurs à 5 nm), soit en variant les différents paramètres de synthèse ou par oxydation thermique [38, 39].

IV.5. Principe et mécanisme de formation des nanofils de silicium

Il a été bien démontré que dans le processus de gravure chimique assistée par un métal, des particules métalliques s'enfoncent en gravant le substrat de Si et forment ainsi des pores [3]. Ce processus se produit aussi bien pour un métal déposé sous forme de nanoparticules que pour des films très minces. Dans ce dernier cas, le film se transforme en nanoparticules durant les premiers moments de la gravure. Ensuite l'attaque se poursuit de la même manière que pour le premier cas pour donner des nanofils.

Dans la première solution constituée de 26,35 M HF- 0,9 M H_2O_2- H_2O, nous avons observé la coexistence de nanopores et de macropores sur un même échantillon, ce qui peut s'expliquer par le fait que des nanoparticules de différentes dimensions sont créées à partir du film d'or. Les petites particules mènent à la synthèse des nanofils ainsi que des nanopores et les plus grandes forment des macropores. Les particules d'Au ont une distribution de taille, ils subissent probablement un processus de mûrissement d'Ostwald qui mène à la croissance de grandes particules et la dissolution des petites [40]. Cette évolution de la couche d'Au en fonction de temps de gravure conduit certainement à un changement de la morphologie du film. En effet, nous avons observé que des nanofils sont créés seulement dans la couche supérieure (Figures IV-3b et IV-7b). Ce qui signifie qu'après un certain temps de gravure, les nanoparticules d'Au sont complètement dissoutes et la gravure continue avec les grandes particules. Apparemment, la forme de ces grandes particules change avec le temps de gravure et devient très irrégulière en raison de leur croissance. Ceci mène à une propagation aléatoire des macropores, comme il a été observé dans la région la plus profonde (Figures IV-3b et IV-7b).

Il est reporté que l'oxydation et la dissolution du silicium sont plus favorables au fond des pores (interface métal/Si) qu'à leurs parois [20]. Ceci implique que la gravure longitudinale serait plus favorisée que la gravure latérale, ce qui fait que des pores profonds se forment finalement.

Dans certaines conditions, des nanofils peuvent être gravés latéralement (figure IV-3b). De plus, dans quelques cas, le cours de la gravure change vers des directions préférées (figure IV-2b). Dans d'autres cas, la gravure se produit perpendiculairement à la surface qui devient par la suite sans aucune direction privilégiée (figures IV-3b et IV-7b). Ceci est dû probablement au fait que la solution de gravure utilisée ne favorise pas la formation des zones déplétées sur les parois des nanofils ou des pores pour éviter la gravure latérale comme il a été expliqué pour le cas de la solution $HF/Fe(NO_3)_3$ [20]. C'est important de noter que le diamètre des nanofils ne dépend ni de la résistivité ni de l'orientation cristallographique du silicium, puisqu'il est dans la gamme de 10- 60 nm pour tous les cas étudiés ici.

Lors de la gravure, des électrons sont excités par agitation thermique de la bande de valence vers la bande de conduction laissant un nombre égal de trous dans la bande de valence. Comme l'Au est plus électronégatif que le silicium, il attire fortement une quantité d'électrons proportionnelle à leur concentration dans la bande de conduction. Ainsi, le silicium sous la particule d'Au devient chargé positivement par les trous. La concentration de cette charge positive augmente avec la résistivité. La présence de ces trous sur la surface du silicium peut augmenter le coefficient d'adhérence du fluorure (F^-) jusqu'à dix fois plus [41]. Ce qui augmente l'activité de la gravure de silicium dans la solution en formant le SiF_6^{2-} qui est un complexe soluble dans l'eau. La gravure collective des particules d'or provoque la formation de nanofils alignés de silicium ou des macropores. La dissolution du silicium proposée dans cette gravure se produit sans la formation d'oxyde de silicium SiO_2. De nombreux modèles ont été proposés dans la littérature pour expliquer le processus de la dissolution de Si qui se fait soit par dissolution directe de Si à l'état tétravalent ou divalent, soit par formation d'oxyde de Si suivie de sa dissolution. Des équations ont été données au paragraphe I.2.3. La gravure de silicium en présence de particules d'Au dans la solution chimique contenant H_2O_2 se produit selon les équations suivantes:

Réduction cathodique :

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow$$

Oxydation anodique :

$$Si + 4h^+ + 6F^- \rightarrow SiF_6^{2-}$$

Bien que la seconde solution (14,5 M HF- 4,9 M H_2O_2- H_2O) est moins concentrée en HF que la première, elle peut être toujours considérée comme une solution fortement concentrée en HF. Cependant, elle est 5,4 fois plus concentrée en H_2O_2. Donc, la réduction de H_2O_2 nécessite un plus grand nombre d'électrons. Comme les particules d'Au attirent les électrons du silicium, un excès de trous sous les particules d'or est créé, augmentant ainsi la dissolution du silicium. Cet excès de trous peut diffuser latéralement pour former des pores de grand diamètre. Egalement, plusieurs nanoparticules d'Au peuvent s'associer pour donner des macropores.

Indubitablement, la concentration de trous affecte considérablement la morphologie des pores. En effet, quand la concentration de H_2O_2 est relativement faible (0,9 M), la concentration de trous développés est petite. Aux premiers moments de la gravure, des pores de taille nanométrique sont créés sous les nanoparticules d'Au. Alors, les nanoparticules d'or pénètrent dans les pores formant par la suite des nanopores colonnaires. Ceci est en accord avec les résultats de Peng *et al.* [20] qui ont élaboré des nanofils de silicium dans une solution d'HF/$AgNO_3$ après avoir déposé un film de nanoparticules d'Ag sur le substrat par voie chimique. Ils ont supposé que les nanofils ont été créés par le creusement collectif d'un réseau de particules d'Ag. Les sillages de nanoparticules d'Ag constituent les pores et la taille des nanofils est étroitement liée à l'espace entre les particules d'Ag.

Dans le cas d'une gravure chimique en une seule étape dans une solution d'HF/$AgNO_3$, la première explication du processus a été apportée également par Peng *et al.* [42]. Le principe est basé sur la technique de dépôt d'argent sans électrode. Deux phénomènes se déroulent simultanément : une réduction des ions Ag^+ et une oxydation du silicium selon les réactions données au paragraphe I.2.2.1. La réduction cathodique des ions Ag^+ qui capte un électron de la bande de valence du silicium, entraîne un dépôt de nanoparticules d'argent en surface. Celles-ci étant plus électronégatives que le silicium, les ions Ag^+ vont préférentiellement être attirés par les particules d'argent déposées à la surface plutôt que par le silicium. Grâce à la faible barrière d'énergie à l'interface Ag/Si, les électrons de la bande de valence du silicium vont être transférés par l'intermédiaire des particules d'argent pour la réduction des ions Ag^+. Il y a donc un dépôt de métal sur métal, ce qui conduit à l'apparition de nanoparticules de taille plus importante.

De ce fait, un excès de transfert d'électrons sous la particule d'argent conduit à une oxydation excessive du silicium. Le SiO_2 est immédiatement gravé par le HF présent en solution et la particule d'argent s'enfonce dans l'ouverture ainsi formée. Cependant, la gravure prolongée mène à l'élargissement des pores conduisant à la formation de nanofils (figure IV-10). Les plus grosses particules d'argent ne pourront pas rentrer dans les trous et resteront en surface pour former des dendrites.

Concernant la croissance VLS, le principe consiste à déposer initialement un film mince d'or sur un substrat de silicium. La surface est introduite dans un four à 500°C sous un flux de silane (SiH_4). Sous l'effet de la température, l'or forme des nanoparticules par démouillage. Sous l'effet de la chaleur, l'or forme alors un alliage liquide avec le silicium à des températures supérieures au point eutectique (la température eutectique du mélange or–silicium est de 363 °C). Les molécules gazeuses de silane diffusent dans les gouttelettes d'or. Celles-ci facilitent la réaction de dissociation du silane à leur surface. Le silicium issu de cette réaction est incorporé à la gouttelette liquide et précipite, alors que les atomes d'hydrogène sont désorbés sous forme de dihydrogène. L'apport constant en silane permet de faire croitre un fil sous la goutte et la formation de nanofils.

Conclusion

La plus grande partie de ce chapitre a été consacrée à la gravure chimique du silicium de type p assistée par Au dans une solution d'HF/H_2O_2 à 50°C. L'effet de la concentration des constituants de la solution de gravure, de l'orientation cristallographique et de la résistivité du silicium sur la morphologie de la couche gravée a été étudié. Il a été observé que la vitesse de gravure augmente avec la résistivité du silicium. Ce comportement est attribué à l'augmentation de la concentration électronique dans la bande de conduction avec la résistivité de silicium. Il a été constaté également que le film continu d'Au déposé permet d'obtenir une couche de nanofils ou de macropores, selon la concentration des constituants de la solution. Ceci a été attribué à l'excès des trous injectés sous le film d'Au. Les nanofils se forment quand la concentration des trous injectés est faible. D'autre part, des macropores se forment pour les fortes injections des trous. De plus, il a été constaté que pour le Si(110), la direction de la gravure est affectée par plusieurs paramètres : la vitesse de gravure, la stabilité des faces cristallographiques, la concentration de l'agent oxydant dans la solution et la forme de dépôt métallique (film continu ou nanoparticules isolées).

Pour une faible vitesse de gravure, la direction de gravure suit la face de basse stabilité chimique. Par contre, pour une forte vitesse, elle est contrôlée par la forme des particules d'Au.

Il a été prouvé que l'ajout de solvants organiques tels que le DMSO ou le DMF à la solution $HF/AgNO_3$ permet de réaliser également des nanofils. Il a été montré que ces solvants agissent sur la morphologie tout en ralentissant légèrement la vitesse de gravure pour des faibles concentrations de solvant organique. En augmentant la concentration dans le cas de DMSO, la vitesse de gravure devient plus importante. Les résultats ont montré que la gravure de silicium dans la solution contenant le DMF dépend énormément de la concentration d'$AgNO_3$, où il a été observé que la profondeur de gravure augmente avec la concentration de ce dernier. Des mesures de photoluminescence n'enregistrent aucune intensité pour ces échantillons sauf pour un échantillon de nanofils synthétisés à partir de silicium de faible résistivité dans une solution d'$HF/AgNO_3$, pour lequel un pic d'intensité importante a été enregistré.

Finalement, nous avons montré que les nanofils obtenus par voie VLS ont une structure hétérogène qui consiste en l'enchevêtrement des fils. Le diamètre des nanofils est entre 10 et 200 nm.

BIBLIOGRAPHIE

[1] K. Tsujino, M. Matsumura, *Adv. Mater.* 17 (2005) 1045.

[2] Z. P. Huang, T. Shimizu, S. Senz, Z. Zhang, X. X. Zhang, W. Lee, N. Geyer, U. Gosele, *Nano Lett.* 9 (2009) 2519.

[3] C. L. Lee, K. Tsujino, Y. Kanda, S. Ikeda, M. Matsumura, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 1015.

[4] S. Cruz, A. H-d'Orville, J. Muller, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) C418.

[5] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. de Boor, and U. Gösele, *Adv. Mater.* 23 (2011) 285.

[6] Z. P. Huang,T. Shimizu,S. Senz, Z. Zhang, N. Geyer, U. Gosele, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 10683.

[7] K. Tsujino, M. Matsumura, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) 193.

[8] M. L. Zhang, K. Q. Peng, X. Fan, J. S. Jie, R. Q. Zhang, S. T. Lee, N. B. Wong, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 4444.

[9] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, *John Wiley & Sons Inc.*(1969) 38.

[10] K. Q. Peng, Y. J. Yan, S. P. Gao, J. Zhu, *Adv. Mater.*14 (2002) 1164.

[11] K. Q. Peng, Y. Wu, H. Fang, X. Y. Zhong, Y. Xu, J. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 2737.

[12] Z. P. Huang, H. Fang, Zhu, J. *Ad*v. *Mater.* 19 (2007) 744.

[13] K. Q. Peng, M. L. Zhang, A. J. Lu, N. B. Wong, R. Q. Zhang, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 163123.

[14] C. Y. Chen, C. S. Wu, C. J. Chou, T. J. Yen, *Adv. Mater.* 20 (2008) 3811.

[15] K. Q. Peng, A. J. Lu, R. Q. Zhang, S. T. Lee, *Adv. Funct. Mater.*18 (2008) 3026.

[16] H.Fang, X. D. Li, S. Song, Y. Xu, J. Zhu, *Nanotechnology,*19 (2008) 255703.

[17] K. Q. Peng, Y. J. Yan, S. P. Gao, J. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 127.

[18] K. Q. Peng, J. Zhu, *J. Electroanal. Chem.* 558 (2003) 35.

[19] K. Q. Peng, H. Fang, J. J. Hu, Y. Wu, J. Zhu, Y. J. Yan, S. Lee, *Chem.-Eur. J.* 12 (2006) 7942.

[20] K. Peng, J. Hu, Y. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S.T. Lee, J. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* 16398 (2006) 387.

[21] K. Q. Peng, X. Wang, X. L. Wu, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 143119.

[22] K. Q. Peng, X. Wang, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 143119.

[23] K. Barla, G. Bomchil, R. Hérino, J. C. Pfister et J. Baruchel, *J. Cryst. Growth*, 68 (1984) 721.

[24] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 1046.

[25] L. T. Canham, A. J. Groszek, *J. Appl. Phys.*72 (1992) 1558.

[26] S. Lust and C. Lévy-Clément, *phys. stat. sol. (a)* 182 (2000) 17.

[27] F. A. Harraz, K. Kamada, K. Kobayashi, T. Sakka, Y. H. Ogata, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2002) 213.

[28] S. Lust and C. Lévy-Clément, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) 338.

[29] J.-N. Chazalviel, R. B. Wehrspohn, F. Ozanam, *Mat. Sci. Eng. B, Solid-State Mater. Adv. Technol.*1 (2000) 69.

[30] S. Lust and C. Lévy-Clément, *Phys. Status Solidi A*, 182 (2000) 17.

[31] S. M. Sze, Semiconductor Devices: Physics and Technology, *2nd ed. Wiley & Sons, Inc.* New York (2002) 428.

[32] B. Salhi, Synthèse et caractérisation de nanofils et des nanostructures 3D à base de silicium, Thèse de doctorat de l'Université de lille1 (2007).

[33] V. Schmidt, S. Senz, U. Gösele, *Nano Lett*. 5(5) (2005) 931.

[34] A. R. Guichard, D.N. Barsic, S. Sharma, T. I. Kamins, M. L. Brongersma, *Nano Lett*. 6 (2006) 2140.

[35] J. Qi, J. M. White, A.M. Belcher, Y. Masumoto, *Chem. Phys. Lett.* 372 (2003) 763.

[36] S. Q. Feng, D. P. Yu, H. Z. Zhang, Z. G. Bai, Y. Ding, *J. Cryst. Grow*. 209 (2000) 513.

[37] D. P. Yu, Q. L. Hang, Y. Ding, H. Z. Zhang, Z. G. Bai, J. J. Wang, Y. H. Zou, W. Qian, G. C. Xiong, S. Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 3076.

[38] Y. F. Zhang, Y. H. Tang, H. Y. Peng, N. Wang, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 1842.

[39] N. Fukata T. Oshima, K. Murakami, T. Kizuka, T. Tsurui and S. Ito, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 213112.

[40] A. C. Lasaga, Kinetic Theory in the Earth Sciences, *Princeton*, (1998).

[41] K. W. Kolasinski, D. Mills, M. Nahidi, *J. Vac. Sci. Technol.A* 24 (2006) 1474.

[42] K. Peng, Y. Yan, S. Gao, J. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 127.

CHAPITRE V

COMBINAISON DE LA PHOTOLITHOGRAPHIE ET DE LA GRAVURE CHIMIQUE ASSISTEE PAR UN METAL POUR LA REALISATION DE MOTIFS DE NANOSTRUCTURES DE SILICIUM

V.1. Elaboration de motifs carrés de nanostructures de silicium

V.1.1. Influence de la résistivité du substrat et du temps de gravure sur la morphologie

V.1.2. Influence de la température et de la concentration d'$AgNO_3$ sur la morphologie

V.2. Elaboration de motifs circulaires de nanostuctures de silicium

V.2.1. Gravure dans une solution d'$HF/AgNO_3$

V.2.2. Gravure dans une solution d'HF/H_2O_2

V.3. Analyse par EDX

V.4. Mécanisme de gravure

V.5. Application sur l'adhésion de spores *Bacillus cereus*

V.5.1. Adhésion sélective de spores *Bacillus Cereus* sur les motifs de nanofils de silicium

V.5.2. Rétention de spores *Bacilus Cereus* soumises à la pression d'un flux microfluidique

Pour créer des motifs de nanostructures sur une surface de silicium, la technique de lithographie peut être utilisée. Dans cette partie de ce travail, nous avons utilisé la lithographie optique. Ces surfaces structurées de manière précise et contrôlée avec des motifs de nanostructures ont différentes applications dans plusieurs domaines [1, 2]. La structuration des surfaces de silicium par des nanofils en combinant la lithographie et la gravure chimique assistée par métal ou la technique VLS, a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [3, 4, 5].

Dans ce chapitre, nous présentons une technique simple pour produire des motifs de nanostructures en combinant la lithographie optique et la gravure chimique dans une solution aqueuse d'acide fluoridrique. Avant l'attaque chimique, des motifs ont été transférés par le moyen de la photolithographie sur le film d'or déposé préalablement sur la surface du silicium. Les couches de nanostructures formées ont été caractérisées par le microscope électronique à balayage et EDX.

V.1. Elaboration de motifs carrés de nanostructures de silicium

La première étape consiste à déposer un film mince d'or d'épaisseur de 20 nm par évaporation thermique. La lithographie optique nous a permis de réaliser des ouvertures de 50µm x 50µm sur ce film. Ensuite, l'échantillon est immergé dans une solution d'HF/$AgNO_3$ pour gravure. La méthode de préparation a été décrite en détail dans le paragraphe II.1.1.2.9.

V.1.1. Influence de la résistivité du substrat et du temps de gravure sur la morphologie

La figure V-1a montre une vue en plan au MEB d'un échantillon de Si (100), de type p et de résistivité de 5-10 Ω.cm gravé dans une solution aqueuse de 7 M HF- 0,02 M $AgNO_3$ à 50°C pendant 5 min. La dissolution du silicium s'est produite sélectivement dans les régions qui ne sont pas couvertes par l'Au. Les motifs gravés sont montrés sur les figures V-1a et V-1c. La gravure a lieu uniquement dans les régions non couvertes d'or. Une observation au fort grossissement des motifs gravés révèle la formation de nanofils interconnectés, typiques de la gravure chimique assistée par un métal (figure V-1b). La figure V-1d illustre une couche uniforme de nanofils de longueur 2,8 µm et l'absence de gravure du silicium en-dessous du film d'or.

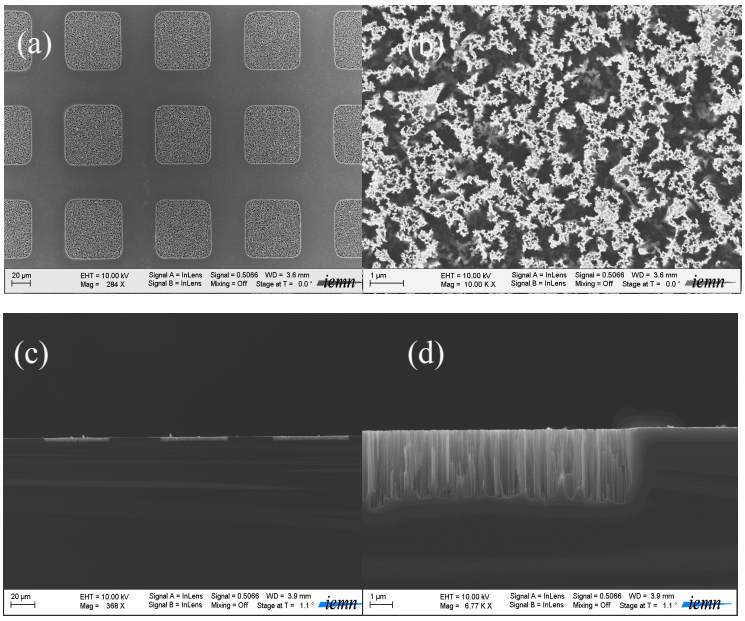


Figure V-1. Images MEB en plan (a, b) et en coupe (c, d) à faible et à fort grossissements d'un échantillon Si (100) de résistivité 5-10 Ω.cm avec motifs, gravé dans une solution aqueuse de 7 M HF- 0,02 M $AgNO_3$ à 50°C pendant 5 min.

L'augmentation du temps de gravure à 15 min entraine l'étendue de la gravure vers les régions protégées par l'Au où une couche peu profonde est clairement observée sur la figure V-3a. De plus, une augmentation du temps de gravure conduit à la formation de pores plus larges due probablement à la dissolution des nanofils (figure V-3b). En augmentant le temps de gravure de 5 à 15 min, la longueur des nanofils de silicium passe de 2,8 µm à 19 µm (figures V-3c et V-3d).

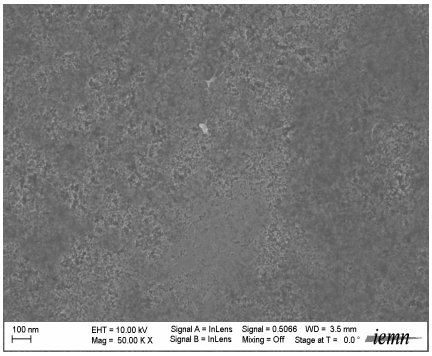


Figure V-2. Image MEB en plan de la région couverte d'or d'un échantillon Si (100) de résistivité 5-10 Ω.cm avec motifs, gravé dans une solution aqueuse de 7 M HF- 0,02 M $AgNO_3$ pendant 15 min à 50°C.

Sous la couche d'or, un début de dissolution de silicium en formant une couche mésoporeuse mince peut être observé après une gravure de 15 min (Figure V-2).

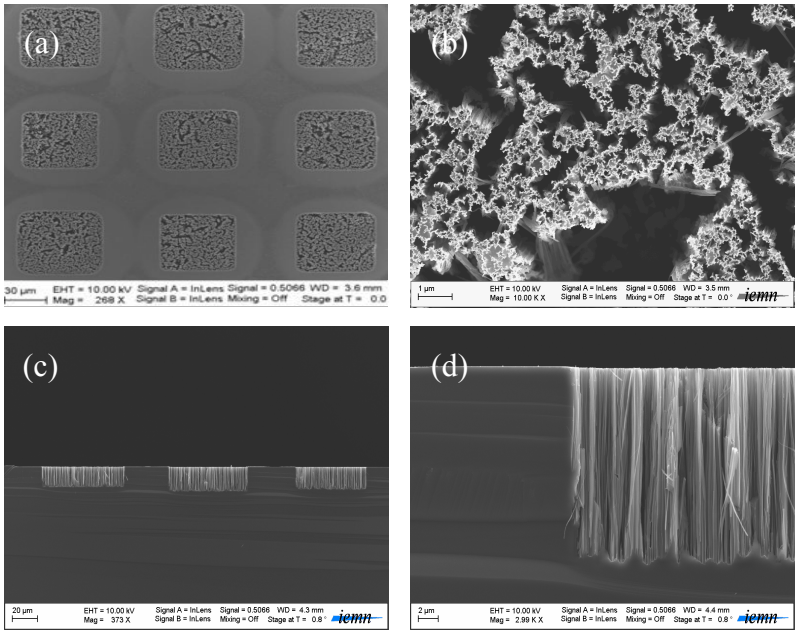


Figure V-3. Images MEB en plan (a, b) et en coupe (c, d) à faible et à fort grossissements d'un échantillon Si (100) de résistivité 5-10 Ω.cm avec motifs, gravé dans une solution aqueuse de 7 M HF- 0,02 M $AgNO_3$ à 50°C pendant 15 min.

Quand le silicium p-Si (100) de faible résistivité (0,009- 0,01 Ω.cm) est gravé dans une solution aqueuse de 7 M HF- 0,02 M $AgNO_3$ à 50°C pendant 5 min, il se forme des nanofils. Leur longueur est autour de 2,9 µm, comparable à celle obtenue pour le substrat de silicium de résistivité 5-10 Ω.cm gravé dans les mêmes conditions (figures V-4a et V-4b). Pour un temps court de gravure, le film d'Au agit toujours en tant que masque.

Par contre, quand le temps augmente à 15 min, la gravure se produit dans les régions protégées et non protégées par l'or, quoique la dissolution de silicium soit plus lente dans les régions recouvertes d'or (figure V-4c). Les nanofils des deux régions sont bien séparés, leurs longueurs sont de l'ordre de 6,5µm et 15µm pour les zones protégées et non protégées par l'or respectivement (figure V-4d). La gravure est anisotrope et le diamètre des nanofils s'étend de 10 à 100 nm pour les deux secteurs, prouvant que le processus de gravure est identique.

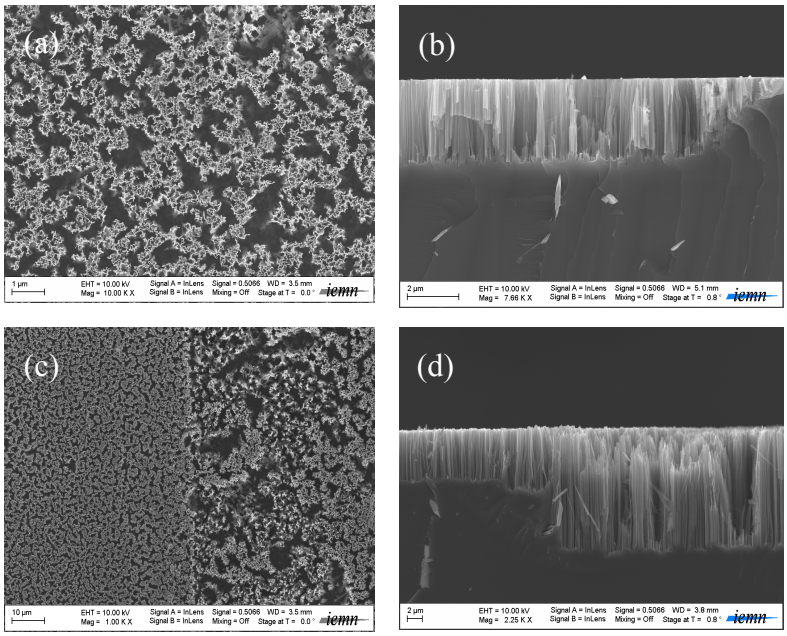


Figure V-4. Images MEB en plan (a, c) et en coupe (b, d) à faible et à fort grossissements d'un échantillon Si (100) de résistivité 0,009- 0,01 Ω.cm avec motifs, gravé dans une solution aqueuse de 7 M HF- 0,02 M $AgNO_3$ à 50°C pendant 5 min (a, b) et 15 min (c, d).

Les Figures V-3d et V-4d montrent que pour un temps de gravure de 15 min, la profondeur de gravure dans la zone protégée par l'or augmente quand la résistivité du silicium diminue de 5-10 à 0,009- 0,01 Ω.cm, respectivement. Il est rapporté dans la littérature que la résistivité de silicium n'a aucun impact sur la profondeur de la couche gravée en utilisant l'argent comme catalyseur [6]. Contrairement à l'or qui provoque une augmentation des épaisseurs de la gravure avec l'augmentation de la résistivité du silicium comme il a été observé par Cruz et al. [7]. De plus, nous avons également mis en évidence dans le chapitre IV que le taux de gravure dans la solution HF:H_2O_2:H_2O augmente avec la résistivité du silicium.

V.1.2. Influence de la température et de la concentration en $AgNO_3$ sur la morphologie

Pour le silicium de faible résistivité (0,009- 0,01 Ω.cm), l'augmentation de la température de 50 à 80°C a un effet considérable sur la morphologie (figure V-5). La longueur des nanofils de silicium dans la région sans dépôt d'or a augmenté de 2,96 µm à 7 µm (figure V-5c). Sur les régions recouvertes d'or, il y a formation d'une couche nanoporeuse d'épaisseur 3 µm.

Même si l'épaisseur de cette couche est plus grande près des nanofils, ces paramètres de gravure mènent encore à deux régions ayant différents types de nanostructures : nanofils de silicium dans la région recouverte d'or et silicium nanoporeux dans la région non recouverte.

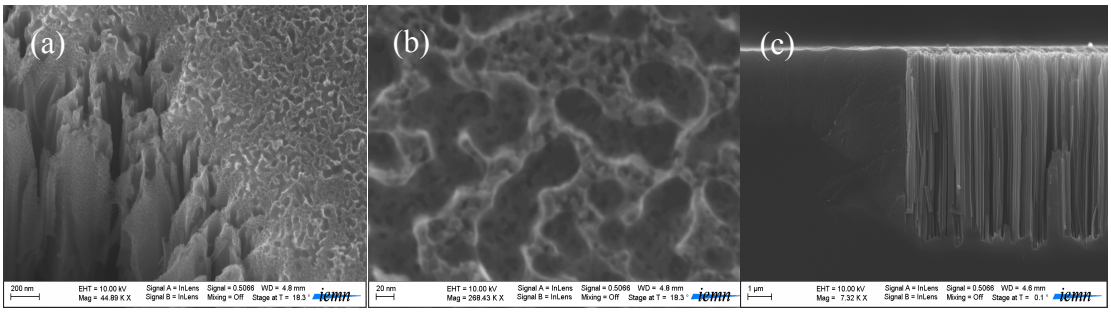


Figure V-5. Images MEB en plan (a, b) et en coupe (c) d'un échantillon Si (100) de résistivité 0,009- 0,01 Ω.cm avec motifs, gravé dans une solution aqueuse de 7 M HF- 0,02 M $AgNO_3$ à 80°C pendant 5 min . Observations en plan (a) et en coupe (c) sur les deux régions recouverte et non recouverte d'or et observation en plan de la région recouverte d'or de même échantillon (b).

L'augmentation de la concentration d'$AgNO_3$ dans la solution de gravure affecte considérablement la morphologie de la couche gravée comme il peut être observé sur la figure V-6a. En effet, l'augmentation de la concentration d'$AgNO_3$ de 0,02 à 0,05 M rend la surface de la région couverte d'Au rugueuse. La région en dessous de cette surface est nanoporeuse atteignant une profondeur d'environ 1,7 µm. D'autre part, la profondeur des nanostructures dans la région non couverte d'or est réduite à 1,75 µm (figure V-6).

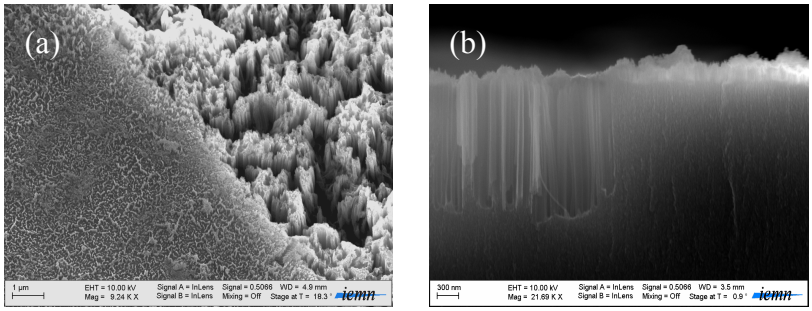


Figure V-6. Images MEB en plan (a) et en coupe (b) d'un échantillon Si (100) de résistivité 0,009- 0,01 Ω.cm avec motifs, gravé dans une solution aqueuse de 7 M HF- 0,05 M $AgNO_3$ à 50°C pendant 5 min.

V.2. Elaboration de motifs circulaires de nanostuctures de silicium

V.2.1. Gravure dans une solution aqueuse d'HF/$AgNO_3$

Dans cette partie des ouvertures de formes circulaires de 12 µm de diamètre ont été réalisées sur le film d'or de 10 nm déposé sur le silicium par le moyen de la photolithographie (figure V-7a). Un substrat de Si (100) de type p et de résistivité 5- 10 Ω.cm a été utilisé. La gravure a été effectuée dans une solution de 2,9 M HF- 0,01 M $AgNO_3$ pendant 10 min à 50°C. Un élargissement de diamètre des ouvertures sur le film d'or a été observé sur la figure V-7b. La gravure a eu lieu sur les ouvertures de silicium et à l'interface Si/Au où le dépôt d'or est fragile ce qui a fait rétrécir les régions protégées en augmentant le diamètre des motifs gravés à 15 µm. Ceci peut s'expliquer par la formation des nanofils latéraux. La figure V-7c montre que la partie centrale est constituée par des nanofils verticaux entourée par des nanofils latéraux. La formation de ces derniers peut s'expliquer par le fait que lors de la gravure, les nanoparticules d'Ag peuvent se déposer sur les murs verticaux de la région couverte d'or (à l'interface région couverte et non couverte). D'où une gravure latérale en formant des nanofils latéraux. La longueur des nanofils obtenus est de l'ordre de 9,5 µm (figure V-7d). On peut conclure dans ce cas, qu'un dépôt de 10 nm nous a permis de protéger partiellement la surface.

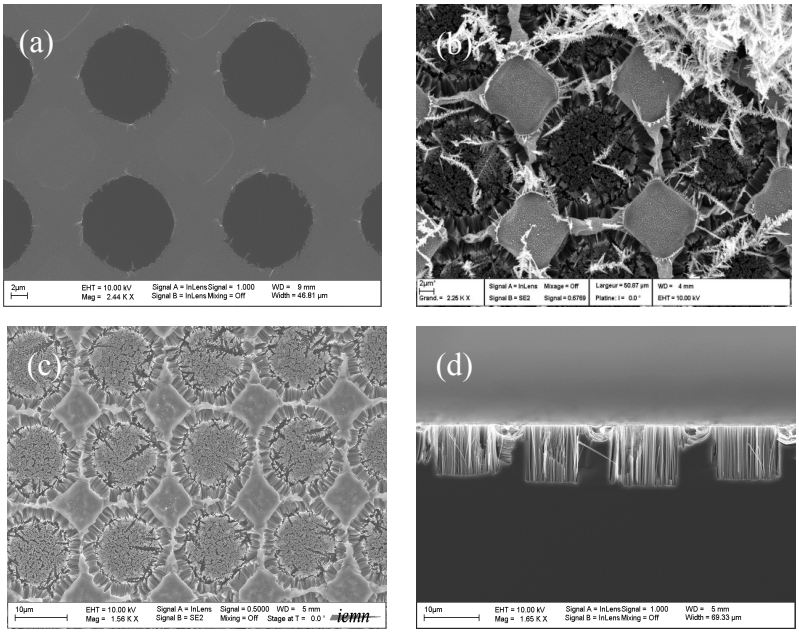


Figure V-7. Images MEB en plan (a, b et c) et en coupe (d) d'un échantillon Si (100) de résistivité 5-10 Ω.cm couvert d'un film d'or avec motif. Avant gravure (a), après gravure dans une solution de 2,9 M HF- 0,01 M $AgNO_3$ pendant 10 min à 50°C avant retrait d'or (b), après retrait d'or (c) et image en coupe de même échantillon (d).

V.2.2. Gravure dans une solution aqueuse d'HF/H_2O_2

Dans cette section, nous avons utilisé une autre solution chimique de gravure à savoir 26,35 M HF- 0,9 M H_2O_2- H_2O. La gravure de silicium avec les motifs d'or a été effectuée à 50°C pendant 10 min. Cette solution a été déjà étudiée comme mentionnée dans le paragraphe IV.1.1.1. Les images MEB de la figure V-8 révèlent que le silicium poreux s'est formé dans la région non couverte d'or. Par contre, dans la région couverte d'or, des nanofils alignés et perpendiculaires à la surface sont formés. La figure V-8c montre que ces nanofils sont semblables à ceux élaborés par gravure chimique assistée par l'or comme présenté dans le chapitre IV. Cela signifie que la gravure dans la région couverte d'or s'est produite par le processus d'attaque chimique assisté par l'or. Cependant, dans la région non couverte d'or le processus est celui de l'attaque chimique (stain etching) qui a donné le silicium poreux.

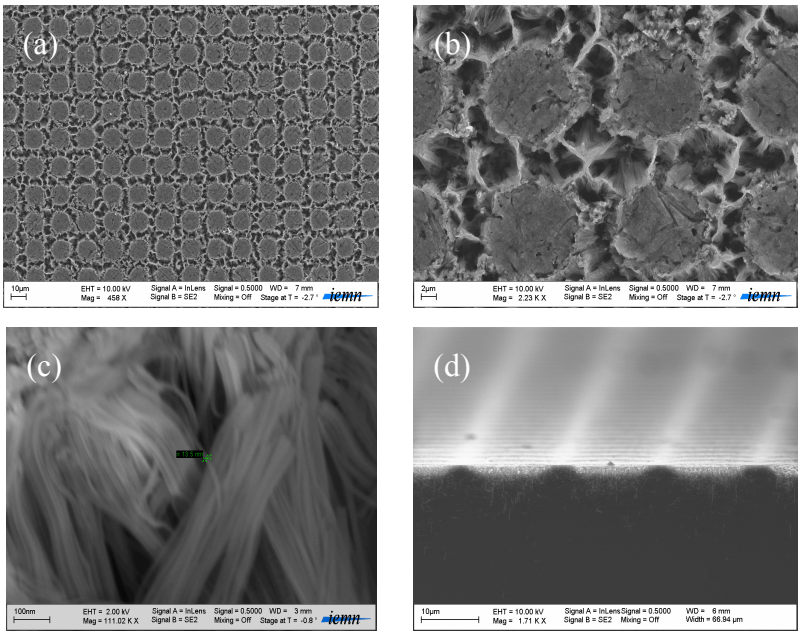


Figure V-8. Images MEB en plan (a, b) et en coupe (d) d'un échantillon Si (100) de résistivité 5-10 Ω.cm avec motifs d'or, gravé dans une solution de 26,35 M HF- 0,9 M H_2O_2- H_2O pendant 10 min à température 50°C. Image en plan à fort grossissement de la région couverte d'or (c)

Il peut être constaté que la longueur des nanofils est autour de 2,5 µm (Figure V-8d) et au-dessous de la couche de nanofils, une couche poreuse d'épaisseur de 10µm s'est formée. Une couche mince du silicium poreux d'environ 700 nm a été obtenue dans les motifs ronds non couverts d'or. Cette faible profondeur d'attaque comparée à celle de la région couverte d'or peut être attribuée à la vitesse de gravure qui est plus rapide pour le processus d'attaque chimique assisté par l'or. Ce qui est en accord avec les travaux de Lehmann qui a montré que la gravure de Si par HF/H_2O_2 est faible malgré que la solution de H_2O_2 utilisée est beaucoup plus concentrée que celle utilisée dans la gravure chimique assistée par un métal [8].

V.3. Analyse par EDX

Les V-9 et V-10 illustrent des spectres EDX de la région couverte d'or d'un échantillon de silicium microstructuré gravé dans la solution $HF/AgNO_3$ avant et après l'enlèvement de d'or. Ils montrent que le silicium est l'élément principal qui constitue le poreux formé. Le premier spectre montre un pic d'or qui disparaît dans le deuxième spectre après avoir enlevé l'Au de l'échantillon par une solution chimique. On note aussi la présence des traces d'oxygène qui provient de l'oxyde natif qui s'est formé à l'air libre.

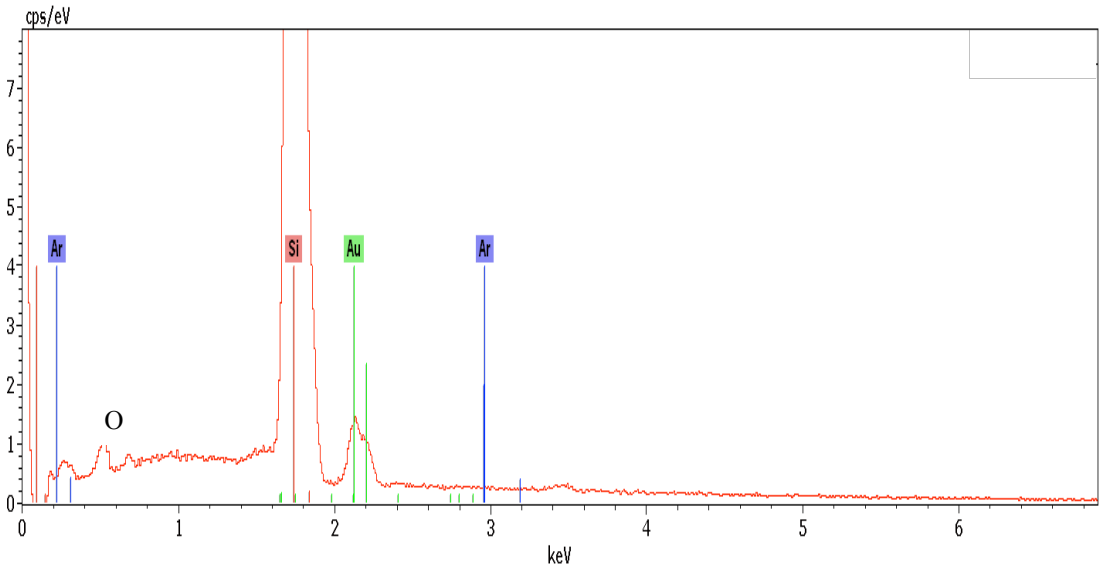


Figure V-9. Spectre EDX de la région couverte d'or attaquée dans la solution $HF/AgNO_3$.

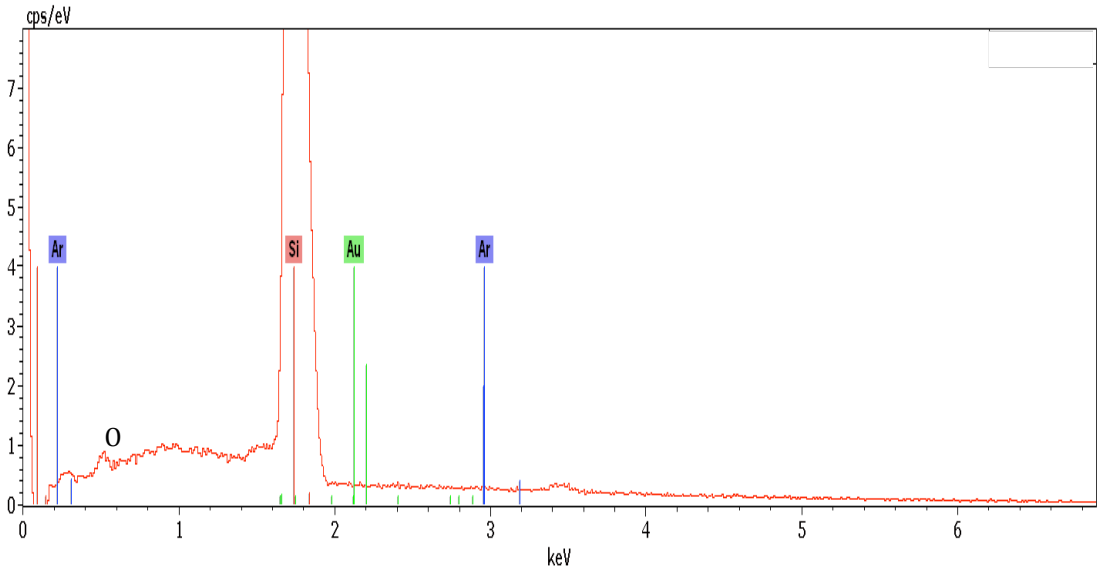


Figure V-10. Spectre EDX de la région couverte d'or attaquée dans la solution $HF/AgNO_3$, après le retrait de l'or.

V.4. Mécanisme de gravure

Dans la région non couverte d'or, le processus de gravure dans la solution $HF/AgNO_3$ commence par le dépôt des atomes d'Ag pour former des nanoclusters. Ces derniers grossissent en dimension en donnant des nanoparticules d'argent uniformément distribuées sur la surface de l'échantillon. Ces nanoparticules creusent le substrat en formant ainsi des nanofils comme on l'a vu précédemment dans le mécanisme de gravure chimique assistée par l'argent (chapitres I et IV).

D'autre part, dans la région couverte d'Au, une couche microporeuse a été formée dans certaines conditions. Dans cette région, le film d'or déposé empêche initialement la solution de gravure d'atteindre la surface de silicium de sorte que le silicium oxydé soit rapidement dissout. Ce processus est très difficile à expliquer, étant donné que les particules d'Ag sont également déposées sur le film d'Au. Une fois que les particules d'Ag sont en contact direct avec la surface de silicium, la gravure sera prédominée par gravure chimique assistée par l'Ag que par l'Au.

Pour le rôle de la couche d'Au, on peut suspecter qu'elle agit en tant que deuxième catalyseur pour la gravure de silicium. En effet, la littérature rapporte que le silicium poreux peut être élaboré par gravure chimique assistée par Au [8]. Par ailleurs, nous avons constaté que l'HF réagit avec de l'or à l'interface d'Au- Si/Si, et que le silicium poreux est progressivement formé à côté des nanostructures gravées par la solution $HF/AgNO_3$.

Pendant ce temps, l'épaisseur de la couche gravée dans la région non couverte d'or est déjà assez importante, ce qui explique la différence de profondeur des deux zones. Le silicium sous la couche d'or devient de plus en plus poreux, et la couche d'or de plus en plus fragile. Ainsi, pour une gravure de 15 min, la solution chimique $HF/AgNO_3$ peut entrer en contact direct avec le silicium, dominant le processus de la gravure. Il peut être considéré qu'après un certain temps, la gravure continue dans les deux régions avec le même processus de la solution $HF/AgNO_3$. En effet, le rôle joué par des particules d'Au est moins important que celui des particules d'Ag. Cette différence peut être liée à la capacité de l'injection de trous par des particules catalytiques qui augmente dans l'ordre d'Ag, Au et Pt [9]. Un autre mécanisme que l'on peut considérer est que la couche barrière (Au) peut être fragilisée par la dissolution d'Ag. Ceci est due à la solubilité d'Ag dans l'Au et l'augmentation de température à 80°C qui peuvent entrainer une diffusion plus importante et une dissolution d'argent dans l'or. Ainsi, une température plus élevée (80°C) pourrait faciliter l'enlèvement de la couche d'Au ultérieurement à la gravure initiale des régions non protégées par l'or. Donc, on ne peut considérer cela qu'après un certain laps de temps où la gravure continue dans les deux zones avec le même processus de la solution $HF/AgNO_3$.

On peut conclure que la différence de la profondeur de gravure des deux régions résulte de dépôt d'or qui a empêché la solution $HF/AgNO_3$ d'atteindre au départ le silicium sous l'or.

V.5. Application à l'adhésion de spores *Bacillus cereus*

Nous proposons dans ce paragraphe de montrer une des applications qui peut être assignée aux surfaces avec les motifs de nanofis de silicium. Elle consiste en l'étude de l'adhésion de spores sur des substrats de silicium en variant la chimie et la structuration de surface. Nous avons également étudié la dynamique des interactions spores/nanofils et l'influence de la surface sur la rétention de spores soumises à la pression d'un flux microfluidique en évaluant qualitativement les forces d'interaction obtenues par dénombrement de spores adhérentes. Les spores de *Bacillus cereus* utilisées sont des bactéries appartenant au genre *Bacillus* fréquemment responsables d'intoxications alimentaires. Leur présence pose de sérieux problèmes dans les industries agro-alimentaires (notamment les industries laitières) car non seulement elles sont résistantes à la chaleur mais elles ont la capacité d'adhérer fortement à de nombreuses surfaces y compris l'acier inoxydable [10, 11]. Cette adhésion est liée à l'hydrophobicité de la surface des spores ayant des filaments. Les structures impliquées dans l'adhésion sont encore imparfaitement connues.

De ce fait, les spores sont très difficiles à éliminer des tuyaux, des canalisations et des réservoirs. Cette application a pour but la maîtrise de la contamination des surfaces des équipements agro-alimentaires par les pathogènes nécessaire pour prévenir le risque de contamination des aliments et l'intégration des nanofils de silicium à la réalisation de surfaces ayant des propriétés d'anti-adhésion cellulaire ou antibactérienne. Cette application a été réalisée suite aux travaux accomplis dans le cadre d'une collaboration entre l'IRI et l'unité de génie et microbiologie des procédés alimentaires de l'Institut National de Recherche Agronomique de Lille (INRA) [12].

V.5.1. Adhésion sélective de spores *Bacillus cereus* sur des motifs de nanofils de silicium

L'adhésion d'une suspension de ces spores contenant 10^6 spores/mL a été étudiée sur un échantillon de silicium, comportant des régions de silicium plat hydrophiles de terminaison Si-OH en surface et des motifs carrés de nanofils superhydrophobes. Pour rendre les surfaces hydrophobes, on a réalisé une silanisation par OTS (OctadécylTrichloroSilane) qu'on a caractérisé par mesure d'angle de contact (le protocole de préparation est donné au paragraphe II.1.1.2.10). Sa structure moléculaire à 18 atomes de carbone ($CH_3(CH_2)_{17}SiCl_3$) lui confère des propriétés superhydrophobes. On peut schématiser la surface comme ci-dessous (figure V-11).

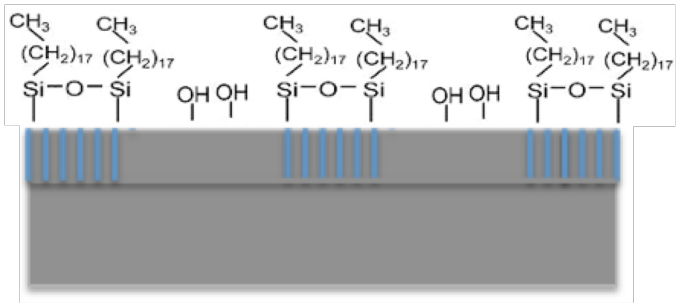


Figure V-11. Schéma d'une surface avec des motifs de nanofils de silicium avec des régions hydrophiles (terminaison Si-OH) et des régions superhydrophobes (terminaison Si-$(CH_2)_{17}$-CH_3).

Les données du tableau V-1 montrent que la surface des nanofils de silicium avec OTS est superhydrophobe avec un angle de contact de 160°. Les angles de contact de silicium plat et des nanofils oxydés sont respectivement de l'ordre de 10° et 0°.

Cela indique que la première surface est hydrophile et la seconde est superhydrophile. Cependant, la silanisation par OTS de la surface de silicium plat augmente son hydrophobicité (109°) qui reste inférieure à celle des nanofils de silicium avec OTS.

Surface	Angle de contact (θ°)
Si-SiO_2	10
Si-OTS	109
Nanofils Si-SiO_2	0
Nanofils Si-OTS	160

Tableau V-1. Valeurs des angles de contact associés à chaque zone.

Les images de fluorescence prise au microscope optique révèlent une forte attraction des cellules vers les zones des nanofils de silicium superhydrophobes et très peu de cellules sur les zones hydrophiles. Cela signifie que les spores se sont attachées aux zones des nanofils de silicium superhydrophobes, tandis que très peu sont restées sur le silicium plat hydrophile (figure V-12b). Une très petite quantité peut être également observée sur une surface d'un échantillon de nanofils superhydrophiles comme le montre la figure V-12a.

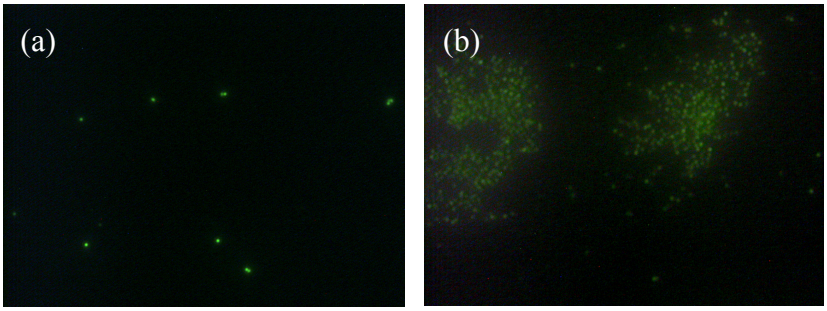


Figure V-12. Images en fluorescence des spores *Bacillus cereus* après incubation avec une surface de nanofils de silicium superhydrophile (a) et une surface de silicium plat hydrophile contenant des zones carrées de nanofils superhydrophobes (b).

Par conséquent, il apparait que la terminaison chimique de silicium et la nanostructuration de la surface sont des paramètres très importants pour fixer les spores dans des régions bien déterminées. Egalement, il peut être conclu que les forces de répulsion entre les surfaces de terminaison chimique Si-OH et les spores hydrophobes sont non négligeables. Par contre, il semble que les forces d'attraction entre les chaînes apolaires des spores et le silicium méthylé sont assez importantes [13].

V.5.2. Rétention de spores *Bacillus cereus* soumises à la pression d'un flux microfluidique

Afin d'évaluer les forces d'adhésion des spores déposées sur les zones hydrophiles ou hydrophobes, on a utilisé un dispositif microfluidique fabriqué dans le cadre de la collaboration entre l'IRI et l'INRA qu'on a essayé d'améliorer (figure V-13). Il nous a permis de déterminer les forces d'adhésion correspondantes à la pression fluidique qui décroche les spores ayant adhérées sur une surface. Cette dernière contient des zones de nanofils de silicium et de silicium plat de chimie de surface différente. Le passage de l'eau à différentes pressions à travers le dispositif est contrôlé par un débitmètre.

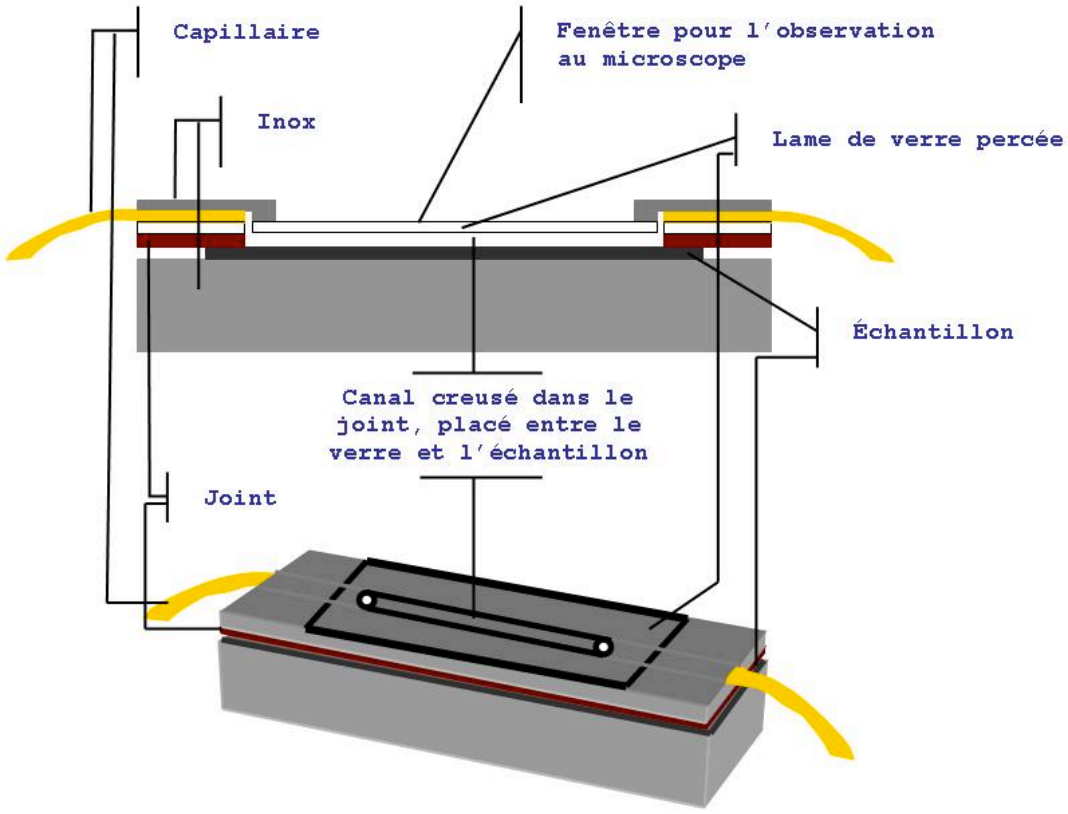


Figure V-13. Dispositif microfluidique permettant d'évaluer les forces d'adhésion nécessaires pour décrocher les spores de l'échantillon contenant des motifs de nanofils de silicium.

La figure V-14 montre que le nombre de spores *Bacillus cereus* non décrochées en fonction de temps d'écoulement d'eau en augmentant les débits (de 2 à 10 cm^3/s), est plus important pour les surfaces hydrophobes que pour les surfaces hydrophiles.

Elle montre également que le nombre de spores non décrochées est supérieur pour une surface de nanofils superhydrophobe que pour une surface de silicium plat hydrophobe pour des temps d'écoulement inférieurs à 7 min. Au-delà de ce temps, le nombre de spores non décrochées diminue plus rapidement pour la surface superhydrophobe que pour la surface hydrophobe pour atteindre une saturation. Le même comportement est observé pour les surfaces hydrophiles sauf que pour des temps d'écoulement importants, le nombre de spores non décrochées devient presque le même pour les deux cas. Nous avons constaté que le nombre de spores non décrochées pour des temps d'écoulement supérieurs à 7 min ne change pas significativement pour des débits inférieurs à 10 cm^3/s.

Les courbes indiquent que le décrochage des spores est plus difficile sur les surfaces de silicium plat donc les forces d'attraction dans ce cas sont plus importantes que celles avec des surfaces de nanofils. Par conséquent on peut déduire que la rugosité de la surface facilite le décrochage.

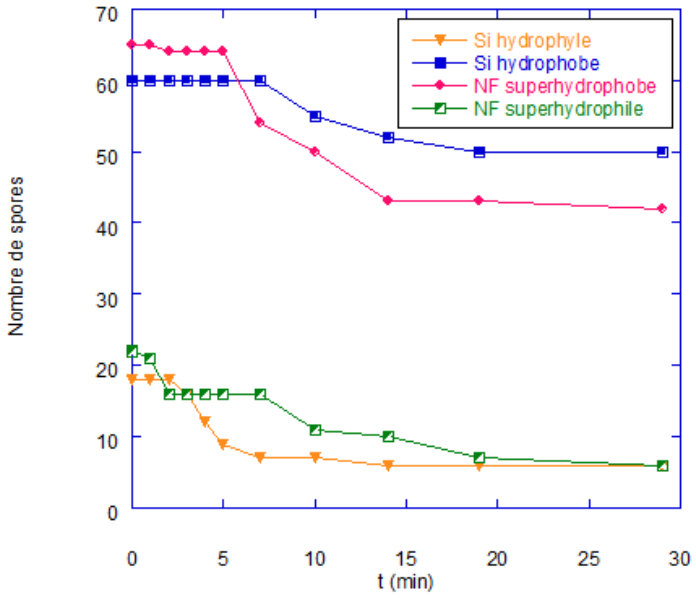


Figure V-14. Courbes représentant le nombre de spores non décrochées en fonction du temps d'écoulement d'eau sur des échantillons à différentes chimies de surface, comme indiqué sur la figure.

La figure V-15 montre que le nombre de spores décrochées ne change pas significativement avec l'augmentation du débit d'écoulement jusqu'à une valeur de 10 cm^3/s où on remarque la décroissance très rapide du nombre de spores restant sur les différentes surfaces. Cela signifie que ce débit permet à l'eau d'exercer une force supérieure à celle d'adhésion des spores.

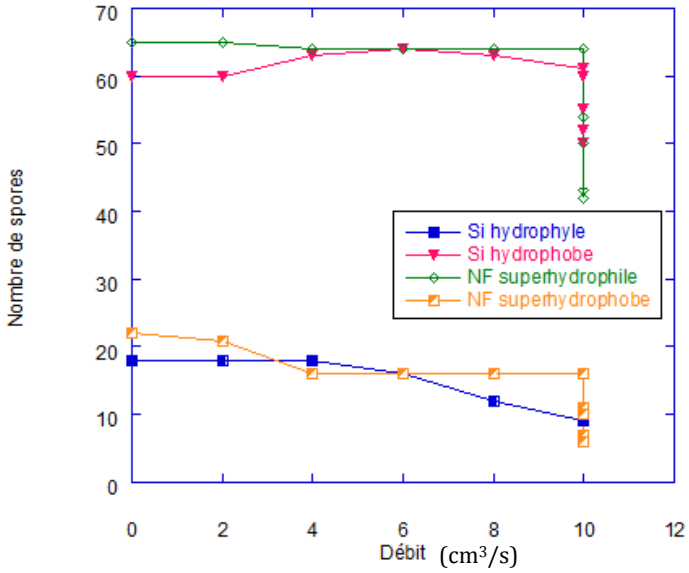


Figure V-15. Courbes représentant le nombre de spores non décrochées en fonction du débit d'écoulement d'eau sur des échantillons à différentes chimies de surface, comme indiqué sur la figure.

Conclusion

Nous avons montré qu'un film d'Au de 20 nm peut agir en tant que masque pour réaliser des motifs de nanostructures par gravure chimique dans une solution aqueuse d'HF/$AgNO_3$ pour un temps de gravure de 5 min. Dans le cas de silicium de faible résistivité (0,009- 0,01 Ω.cm), des nanofils de différentes épaisseurs ont été formés simultanément dans les régions recouvertes et non recouvertes d'or après une gravure dans la solution aqueuse de 7 M HF/0,02 $AgNO_3$ pendant 15 min. Cependant, pour le silicium fortement résistif (5-10 Ω.cm), les nanofils ont été formés uniquement dans les régions non recouvertes par l'or. Tandis que dans les zones couvertes, une couche microporeuse très peu profonde a été obtenue. De plus, des nanostructures de différentes formes ont été réalisées dans les deux régions en augmentant la concentration d'$AgNO_3$ et la température à 80°C.

La diminution de la concentration d'HF et $AgNO_3$ nous a permis de protéger efficacement la partie couverte d'or malgré la diminution de l'épaisseur du film d'or déposé à 10 nm. Des nanofils alignés ont été obtenus. Cependant des nanofils latéraux ont été formés en rétrécissant la région couverte d'or. Dans le but de former des nanofils sur la partie protégée par l'or au lieu de celle non couverte, une autre solution de gravure constituée d'HF et H_2O_2 a été utilisée. De cette façon, des nanofils et une couche mince de silicium poreux ont été formés respectivement sur les surfaces protégées et non protégées par l'or.

Ainsi, en choisissant la concentration de la solution d'attaque, la température et le dopage approprié de silicium, des nanostructures de différentes formes peuvent être réalisées simultanément sur un même substrat. Cette méthode pourrait potentiellement ouvrir des possibilités pour la fabrication de nouveaux dispositifs, mais aussi pour étudier l'effet de nanostructures de silicium sur le comportement cellulaire et la préparation de surfaces antibactériennes.

Finalement, nous avons montré qu'un échantillon de silicium avec des motifs en nanofils de silicium peut être utilisé dans une application très importante dans le domaine de la microbiologie. En effet, les motifs de nanofils modifiés chimiquement (par oxydation et greffage OTS) permettent efficacement la rétention des spores *Bacillus cereus*. Ce type d'échantillon nous a permis d'évaluer la rétention des spores sur les différents types de surface. Les spores de surface hydrophobe adhérent bien sur les zones de silicium hydrophobes ou sur des zones de nanofils de silicium superhydrophobes. Cependant, les zones superhydrophobes repoussent fortement l'eau et il y a globalement moins de spores adhérées que sur les zones hydrophobes.

Un dispositif permettant la mesure de la pression d'un flux fluidique nécessaire à déplacer/décrocher les spores a été utilisé. Les forces d'interaction sont quantifiées par dénombrement de spores adhérentes. On conclue que les forces d'interaction dans le cas des surfaces du silicium plat sont plus importantes que celles des surfaces de nanofils. La structuration et la modification chimique des surfaces du silicium peuvent être un moyen efficace pour leur utilisation dans des différentes applications antibactériennes.

BIBLIOGRAPHIE

[1] T.-H. Chang, Y.-C. Chang, F.-K. Liu, T.-C. Chu, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 7339. [2] H.J. Fan, P. Werner, M. Zacharias, *Small,* 2 (2006) 700.

[3] A. Muck, T. Stelzner, U. Heubner, S. Christiansen, A. Svatos, *Lab Chip,* 10 (2010) 320.

[4] Z. Huang, H. Fang, J. Zhu, *Adv. Mater.* 19 (2007) 744.

[5] C. Lévy-Clément, X. Wang, C. Benoit-Moez, J. Elias, L. Philippe, J. Michler, *Phys. Stat. Sol. A* 208 (2011) 1426.

[6] X. Zhong, Y. Qu, Y.-C. Lin, L. Liao, X. Duan, *ACS Appl. Mater. Interf.,* 3 (2011) 261.

[7] S. Cruz, A.H. d'Orville, J. Müller, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) C418.

[8] Z. Huang, X. Zhang, M. Reiche, L. Liu,W.Lee, T. Shimizu, S. Senz, U. Gösele, *Nano Lett.* 8 (2008) 3046

[9] C.-L. Lee, K. Tsujino, Y. Kanda, S. Ikeda, M. Matsumura, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 1015.

[10] S. Haeghebaert, F. Le Querrec, V. Vaillant, E. Delarocque Astagneau, P. Bouvet, *BEH,* 15 (2001**)** 1.

[11] E. Storgårds, K. Tapani, P. Hartwall, R. Saleva, M. L. Suihko, *J. Am. Soc. Brew. Chem.* 64 (2006) 8.

[12]E. Galopin, G. Piret, S. Szunerits, Y. Lequette, C. Faille, R. Boukherroub, *Langmuir* 26 (2010) 3479.

[13] G. Piret, Nanofils de silicium pour une analyse sensible de biomolécules par spectrométrie de masse et pour l'adressage fluidique de cellules, en vue des applications laboratoires sur puce et biopuces, Thèse de doctorat de l'Université Lille 1 (2009).

CHAPITRE VI

APPLICATION DES NANOSTRUCTURES DE SILICIUM EN PHOTOCATALYSE

VI.1. Application en photocatalyse

VI.1.1. Principe de la photocatalyse

VI.2. Expériences de la photodégradation

VI.2.1. Préparation des échantillons

VI.2.2. Modification des surfaces par dépôt de nanoparticules de Cu et d'Ag

VI.2.2.1. Etude morphologique des surfaces modifiées

VI.2.2.2. Caractérisation par EDX

VI.2.3. Colorants testés

VI.2.3.1. Bleu de Méthylène

VI.2.3.2. Acide Orange 7

VI.2.4. Photodégradation de la rhodamine B

VI.2.4.1. Cinétiques de dégradation

VI.2.4.1.1. Cas des nanofils VLS

VI.2.4.1.2. Cas des nanofils chimiques

VI.2.4.1.3. Cas de silicium poreux

VI.2.4.2. Discussion des résultats

VI.2.4.2.1. Rôle des particules métalliques

VI.2.4.2.2. Rôle des terminaisons hydrogénées (Si-H)

VI.2.4.3. Caractérisations des surfaces irradiées

VI.2.4.3.1. Caractérisation par DRX

VI.2.4.3.2. Caractérisation par XPS

VI.2.4.4. Mécanisme de dégradation

VI.1. Application en photocatalyse

Parmi les applications des nanostructures de silicium étudiées, nous avons choisi la photocatalyse qui est une application nouvelle et intéressante vu que le silicium est un matériau abondant, peu coûteux et non nuisible à l'environnement.

L'utilisation des oxydes semi-conducteurs dans le domaine de l'environnement a débuté en 1972 [1]. Elle s'est surtout développée autour du dioxyde de titane (TiO_2) grâce aux avantages considérables que présente ce composé qui a été perçu comme le matériau le plus prometteur pour des applications en photodégradation [2-4]. Plusieurs recherches ont tenté d'améliorer le rendement catalytique en étudiant l'effet de sels [5, 6], de fonctionnalisation et de l'état de la surface [7] ou encore du dopage [8, 9]. Autres types de photocatalyseurs ont été également testé tel que le ZnO pour la dépollution d'eau [10, 11].

Quoique le silicium ne soit pas très utilisé en photocatalyse, il a été démontré qu'il est un bon catalyseur pour la dégradation de polluants [12, 13]. Récemment, plusieurs travaux ont porté sur la photodégradation de composés organiques et de colorants en utilisant des nanoparticules de silicium [14], des nanofils de silicium [15] ainsi que des nanofils de silicium modifiés par des métaux nobles [16].

VI.1.1. Principe de la photocatalyse

Dans cette partie, nous n'allons pas entrer dans tous les détails concernant la catalyse, mais simplement nous nous contentons de donner les points clés nécessaires à la compréhension de ce que nous souhaitons montrer par notre application.

La photocatalyse est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. C'est un phénomène qui permet de réaliser des réactions chimiques en présence de la lumière. La réaction photocatalytique se produit sur la surface d'un semi-conducteur selon les étapes suivantes [17]:

1. production de paires électrons-trous (e^-)/(h^+) par irradiation d'un semi-conducteur avec des photons ayant une énergie supérieure à sa bande interdite ;
2. séparation des électrons et des trous photogénérés dû au piégeage par des espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur ;
3. réactions redox entre les électrons, les trous et les adsorbats ; et
4. désorption des produits de réaction et reconstruction de la surface du semi-conducteur.

La photocatalyse repose sur la génération de paires électron-trou dans un matériau semi-conducteur par absorption de photons d'énergie au moins égale à celle de sa bande interdite Eg ($h\nu \geq Eg$) [18]. Il y a absorption de ces photons et création, dans la masse du solide, de paires électron-trou qui peuvent soit se recombiner en dégageant de la chaleur, soit se séparer pour réagir avec des espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur. C'est en fait, cette étape qui confère au solide son activité photocatalytique [19]. Ces paires se dissocient en photoélectrons libres dans la bande de conduction et en photo-trous dans la bande de valence (Figure VI-1). Simultanément, en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), une adsorption spontanée se produit et selon le potentiel redox (ou le niveau d'énergie) de chaque adsorbat, un transfert d'électron a lieu vers les molécules de caractère accepteur (A), tandis que les photo-trous positifs sont transférés vers les molécules de caractère donneur (D) [20]:

$$h\nu + (SC) \rightarrow h^+ + e^- \quad \text{(VI-1)}$$

$$A\ (ads) + e^- \rightarrow A^-\ (ads) \quad \text{(VI-2)}$$

$$D\ (ads) + h^+ \rightarrow D^+\ (ads) \quad \text{(VI-3)}.$$

Ainsi, des radicaux libres très réactifs sont produits par réduction de l'oxygène et oxydation de l'eau dont le processus est le suivant :

$$O_2 + e^- \rightarrow O^{\bullet}{}_2^- + 4H^+ \quad \text{(VI-4)}$$

$$H_2O + h^+ \rightarrow OH^{\bullet} + H^+ \quad \text{(VI-5)}$$

D'autres espèces oxydantes telle que O_2, h^+, $HO_2^{\bullet}$ et H_2O_2 peuvent également être crées et conduire à la formation de produits intermédiaires et enfin à la minéralisation des composés chimiques adsorbés à la surface du photocatalyseur [21].

La création d'un radical libre en surface est la première étape d'une série de réactions de dégradation des autres espèces adsorbées. L'électron produit peut permettre de réduire un composé vu que les substances organiques sont des composés qui possèdent des liaisons covalentes sensibles à la présence d'un radical ou d'un proton [22].

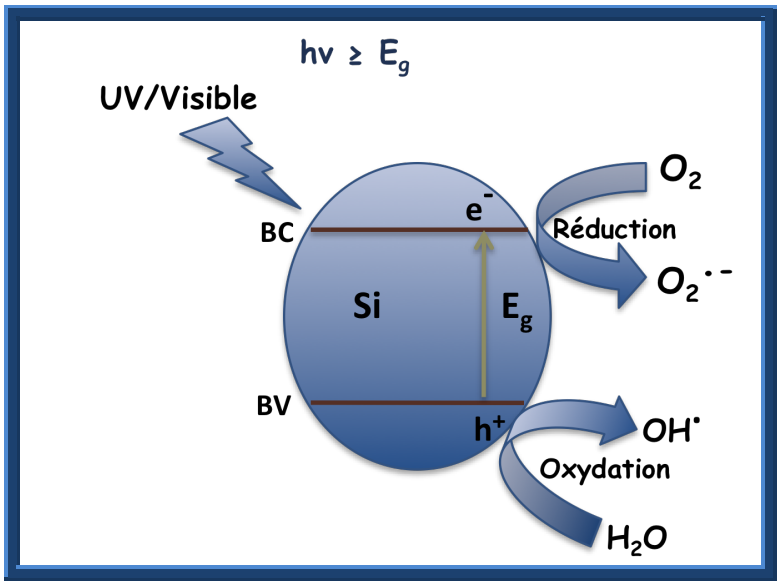


Figure VI-1. Schéma du processus de la photocatalyse à la surface d'une particule de silicium.

La vitesse de formation des paires électrons-trous sous l'impact des photons (Eq. VI-1) dépend de l'intensité de la lumière incidente et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur.

La vitesse de diffusion des charges vers la surface des cristallites est déterminante pour la formation des radicaux OH° et donc pour la vitesse de dégradation du polluant. La vitesse de diffusion des paires et leur taux de recombinaison dépendent de plusieurs facteurs, essentiellement structuraux: la composition allotropique [23], la cristallinité [24], la taille des cristallites [25], et le taux de dopage ionique [26]. D'autre part, la vitesse de dégradation dépend de la nature chimique du polluant et de la complexité chimique de sa molécule [10].

Finalement, les espèces issues de la dégradation doivent être des espèces minérales telles que le dioxyde de carbone, l'eau ou des acides minéraux [27]: l'oxydation recherchée doit être totale.

Il s'agit clairement d'un processus catalytique, puisque le matériau à l'origine de l'exciton n'est pas consommé dans la dégradation et que ce matériau contribue grandement à l'augmentation de la cinétique de dégradation. Sans le photocatalyseur, il est possible de dégrader certains composés organiques par irradiation. Il s'agit de la photolyse, qui a une cinétique beaucoup plus lente [22, 28].

VI.2. Expériences de la photodégradation

Les colorants sont des composés organiques utilisés dans de nombreuses industries. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement des eaux usées, parce qu'ils sont généralement des composés toxiques difficilement ou non biodégradables [29].

Le traitement des effluents par photocatalyse est une alternative prometteuse pour l'élimination de ces composés organiques solubles conduisant à leur minéralisation complète en gaz carbonique, eau et acides minéraux correspondants. Elle est basée sur la génération in situ des espèces radicalaires dotées d'un pouvoir oxydant fort. L'oxydant le plus utilisé est le radical hydroxyle OH° en raison de sa haute réactivité (E°= 2,73 V) qui est principalement responsable de la minéralisation des polluants organiques.

Après avoir effectué plusieurs expériences de photodégradation sur plusieurs types de colorants organiques, il s'est avéré que la meilleure efficacité était obtenue pour la rhodamine B (RhB). Dans ce qui suit, nous allons focaliser notre étude sur la photodégradation de cette molécule par nos échantillons sous irradiation UV et visible. La RhB est un colorant classique qui est devenu l'un des composés tests dans l'industrie de la catalyse pour quantifier les propriétés photocatalytiques d'un matériau. Nous avons étudié l'activité photocatalytique de nanostructures (nanofils et silicium poreux) de silicium hydrogénées préparées par gravure chimique et des nanofils préparés par voie VLS. Pour améliorer leur activité photocatalytique, nous avons décoré leurs surfaces par des nanoparticules (NPs) de cuivre ou d'argent. Cette modification permet une augmentation non seulement de la cinétique de dégradation mais aussi une meilleure réactivité dans le domaine du visible. Nous avons suivi la dégradation des molécules organiques par la spectroscopie UV-Visible. Les surfaces étudiées ont été caractérisées avant et après irradiation par EDX, DRX, MEB et XPS.

VI.2.1. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons utilisés dans les expériences de la photodégradation a été décrite dans les chapitres III et IV. Trois types de nanostructures ont été utilisés :

- Nanofils synthétisés par la technique VLS sur un substrat de Si (100), de type p et de résistivité 0,009- 0,01 Ω.cm.

- Nanofils (SiNF) obtenus par gravure de Si(100), de type p et de résistivité 1-10 Ω.cm, dans une solution de 9,65 M HF- 0,033 M $AgNO_3$ pendant 10 min à 50°C.
- Silicium poreux (SiP) obtenu par Gravure de Si(100), de type p et de résistivité 0,009- 0,01 Ω.cm dans une solution de 0,02 M $AgNO_3$- 1,89 M HNO_3- 2 M NH_4F pendant 10 min à température ambiante.

Les surfaces étudiées ont été également modifiées par un dépôt de nanoparticules d'argent et de cuivre dans les solutions suivantes à température ambiante:

- 0,005 M HF- 2,75 $AgNO_3$ M durant 2 min (Ag).
- 2,31 M HF- 0,02 M $AgNO_3$ durant 2 min (Ag1).
- 0,035 M $CuCl_2$- 1,45 M HF durant 1 min (Cu).
- 0,14 M de $CuCl_2$- 1,35 M HF durant 2 min (Cu1).

VI.2.2. Modification des surfaces par dépôt de nanoparticules de Cu et d'Ag

La caractérisation morphologique et microstructurale des surfaces modifiées par des nanoparticules d'argent et de cuivre a été réalisée par microscopie électronique à balayage. Les caractérisations par EDX, DRX et XPS avant et après l'expérience de la photodégradation ont été également effectuées. Des résultats similaires ont été obtenus pour les surfaces des trois types de nanostructures. Nous nous contentons donc de présenter uniquement les résultats concernant les nanofils élaborés par gravure dans une solution aqueuse d'HF/$AgNO_3$.

VI.2.2.1. Etude morphologique des surfaces modifiées

Les dépôts des nanoparticules (NPs) de Cu et d'Ag sur les échantillons ont été effectués par voie chimique. Les figures VI-2a, VI-3a et VI-4a montrent des images MEB de nanofils VLS et ceux obtenus par voie chimique ainsi que le silicium poreux, après leur immersion dans une solution aqueuse de 2,75 M $AgNO_3$- 0,005 M HF pendant 2 min à température ambiante. Une solution de 0,02 M $AgNO_3$- 2,31 M HF qui est plus concentrée en $AgNO_3$ donne des nanoparticules d'Ag de taille plus grande (figures VI-2b, VI-3b et VI-4b). En plus des nanoparticules d'Ag, on peut également distinguer des dendrites d'argent qui se déposent sur les nanofils chimiques (figure VI-3b).

L'immersion des échantillons dans une solution aqueuse de 0,035 M $CuCl_2$- 1,45 M HF pendant 1 min à température ambiante a conduit à un dépôt de nanoparticules de Cu de différentes tailles (figures VI-2c, VI-3c et VI-4c). Une densité de nanoparticules de Cu plus élevée est obtenue en immergeant les échantillons dans la solution de 0,14 M $CuCl_2$- 1,35 M HF pendant 2 min (figures VI-2d, VI-3d et VI-4d). Ces nanoparticules tendent à s'agréger pour former de plus grandes particules.

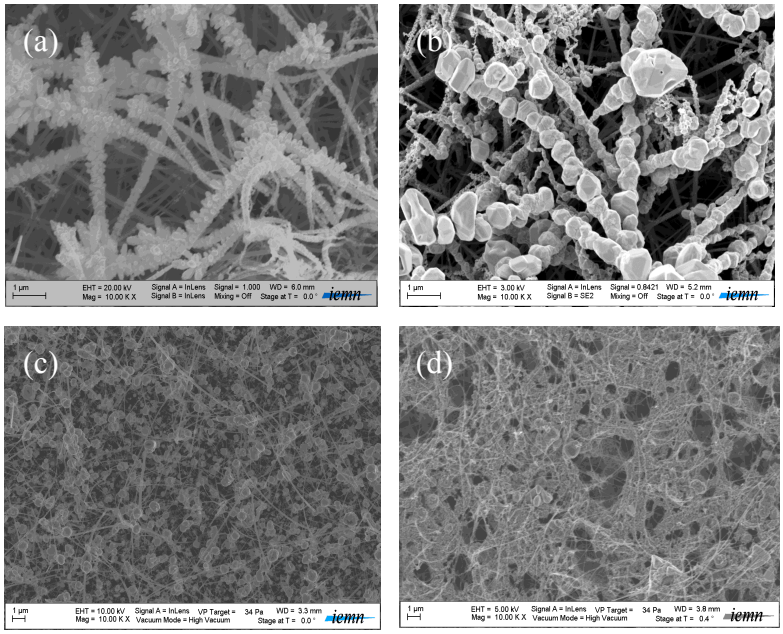


Figure VI-2. Images MEB en plan de nanofils VLS décorés par des nanoparticules d'Ag et de Cu dans des solutions respectives : 0,005 M HF- 2,75 M $AgNO_3$ pendant 2 min (a), 2,31 M HF- 0,02 M $AgNO_3$ pendant 2 min (b), 0,035 M $CuCl_2$- 1,45 M HF pendant 1 min (c) et 0,14 M de $CuCl_2$- 1,35 M HF pendant 2 min (d).

Généralement le dépôt de nanoparticules métalliques par voie chimique s'emploie dans une solution aqueuse de type M^{n+}/HF. Initialement, le HF dissout la couche native de dioxyde de silicium, permettant la réduction d'ions M^{n+} en métal M^0 et ainsi le dépôt de nanoparticules métalliques. Le procédé de réduction est équilibré par le processus d'oxydation de silicium. Le contact des NPs du métal avec la surface de nanostructures conduit à la formation d'une couche mince d'oxyde à l'interface (nanostructures/NPs métalliques), enlevée ensuite par le HF. Cette technique est utilisée généralement pour la préparation de silicium poreux ou des nanofils de silicium comme on l'a vu plus haut [30-34].

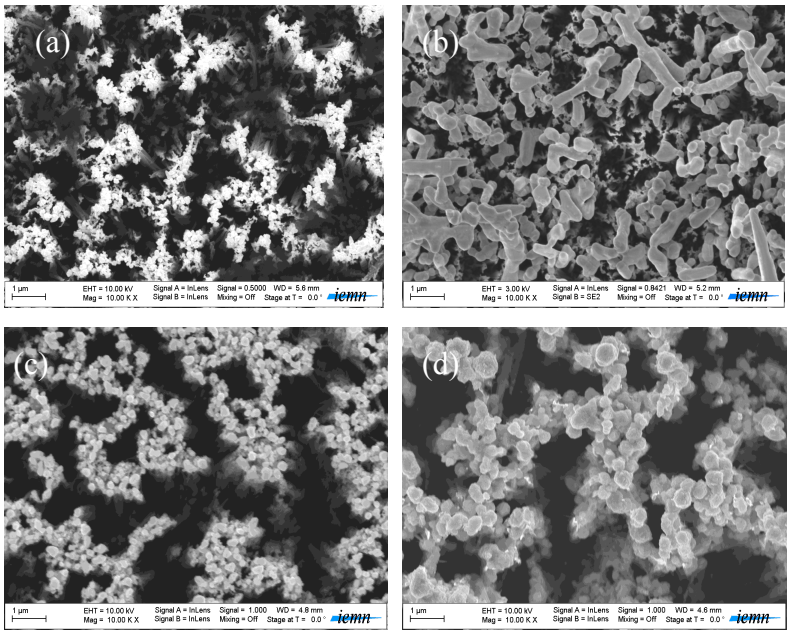


Figure VI-3. Images MEB en plan des échantillons de SiNF décorés par des nanoparticules d'Ag ou de Cu dans des solutions respectives : 0,005 M HF- 2,75 M $AgNO_3$ pendant 2 min (a), 2,31 M HF- 0,02 M $AgNO_3$ pendant 2 min (b), 0,035 M $CuCl_2$- 1,45 M HF pendant 1 min (c) et 0,14 M de $CuCl_2$- 1,35 M HF pendant 2 min (d).

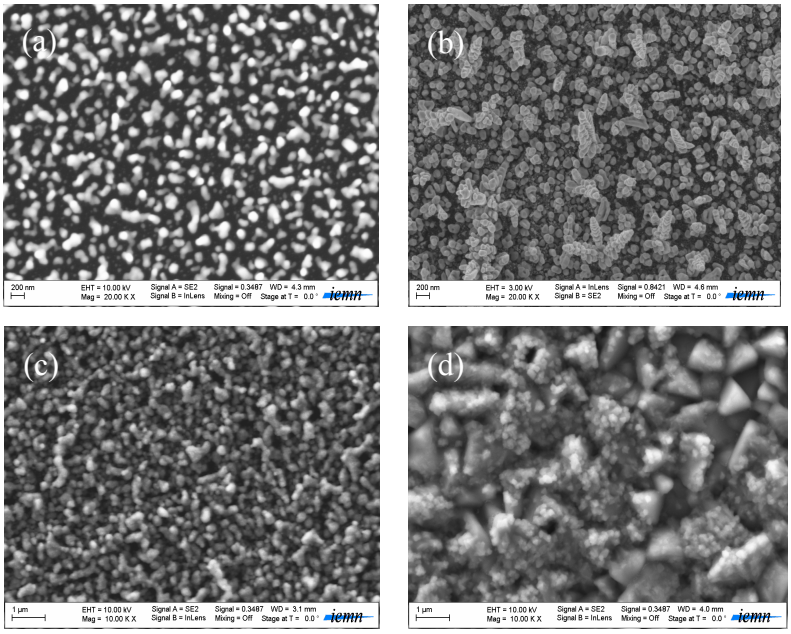


Figure VI-4. Images MEB en plan des échantillons de SiP décorés par des nanoparticules d'Ag ou de Cu dans des solutions respectives : 0,005 M HF- 2,75 M $AgNO_3$ pendant 2 min (a), 2,31 M HF- 0,02 M $AgNO_3$ pendant 2 min (b), 0,035 M $CuCl_2$- 1,45 M HF pendant 1 min (c) et 0,14 M de $CuCl_2$- 1,35 M HF pendant 2 min (d).

L'analyse par microscopie électronique à transmission (TEM) des nanofils de silicium avec un dépôt de NPs d'Ag a montré qu'elles sont déposées sur une couche mince d'oxyde de silicium (SiO_x) [35]. La formation de SiO_x est très probablement due à l'oxydation spontanée de la surface lors de l'exposition à l'air.

VI.2.2.2. Caractérisation par EDX

La caractérisation EDX a été effectuée sur les trois types d'échantillons. Comme les spectres sont semblables, nous nous contentons donc de discuter le spectre correspondant aux nanofils VLS.

La figure VI-5 montre les spectres EDX des nanofils VLS avant et après modification avec des nanoparticules d'Ag et de Cu. Ces spectres présentent principalement deux pics correspondant au silicium et à l'oxygène. L'oxygène est dû à la formation d'une couche mince d'oxyde native après exposition de l'échantillon à l'air libre. Après modification des surfaces, les spectres EDX confirment bien la présence d'argent et de cuivre.

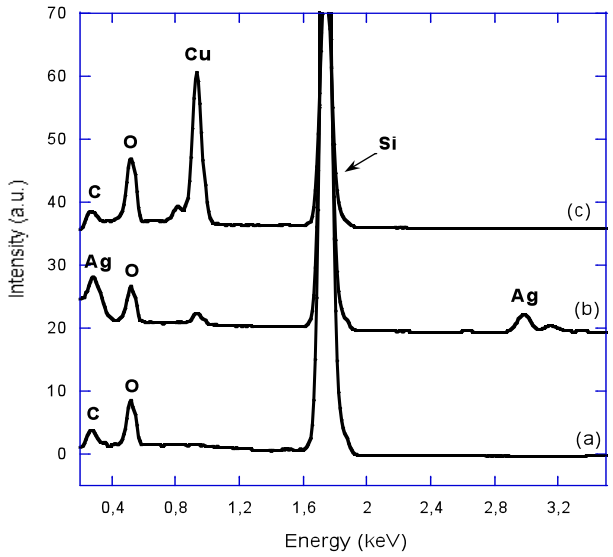


Figure VI-5. Spectres EDX des nanofils de silicium chimiques avant (a) et après modification avec des nanoparticules d'Ag (b) et de Cu (c).

VI.2.3. Colorants testés

Au cours de ces expériences, les solutions de molécules organiques ont été dosées par spectrophotométrie UV-Visible en mesurant l'intensité du pic d'absorption (autour 555 nm pour la rhodamine B (RhB), 665 nm pour le bleu de méthylène (BM)).

La diminution de l'intensité des pics nous renseigne sur le taux de la dégradation du composé irradié sous la lumière UV ou visible.

Plusieurs colorants ont été testés comme molécules organiques modèles pour évaluer l'activité photocatalytique des nanostructures de silicium élaborées. Ces tests préliminaires nous ont permis d'évaluer les colorants qui sont photodégradables par nos nanostructures. Au départ, le bleu de méthylène (BM) et l'acide orange 7 (AO7) ont été étudiés. Nos échantillons n'ont pas montré une bonne efficacité pour ces deux molécules et on ne s'est pas étalé dans leur étude au vu des résultats obtenus. Des résultats très intéressants ont été obtenus pour la molécule RhB. Ce qui nous a incité à focaliser notre effort à l'étude de la photodégradation de cette molécule.

VI.2.3.1. Bleu de Méthylène

On a commencé nos expériences par l'étude de la photodégradation du BM qui est un colorant classique en biologie, un colorant alimentaire devenu l'un des composés tests dans l'industrie de la catalyse pour quantifier les propriétés catalytiques d'un matériau. Une solution aqueuse d'une concentration de 10^{-5} mol L^{-1} de cette molécule a été utilisée. Dans une expérience de contrôle, afin de quantifier l'effet propre de la photolyse du BM, nous avons exposé la solution du BM à une irradiation visible (420-700 nm). Nous avons constaté que la concentration du colorant diminue en fonction du temps comme on peut l'observer sur la figure VI-6.

Bien que la photodégradation du BM par les échantillons testés soit très efficace avec une décomposition totale pour un temps de 80 min, le phénomène de photolyse a également dégradé 85% de la solution au bout du même temps. Une quantité qui est assez importante. Il a été montré qu'une forte irradiation de ce colorant, provoque le phénomène de photolyse [35]. Etant donné que le bleu de méthylène est beaucoup utilisé pour évaluer la dégradation des polluants en présence de photocatalyseurs tel que le TiO_2 [19, 35-37]. La forte photolyse observée est peut être liée à la forte puissance de la lampe d'irradiation utilisée par rapport au volume et à la concentration de BM étudiés.

Le rendement photocatalytique le plus important a été obtenu pour les nanofils hydrogénés (SiNF-H). Une dégradation complète a été obtenue au bout de 40 min. Par contre, pour les nanofils oxydés (SiNF-Ox), les nanofils VLS hydrogénés (VLS-H) et les nanofils oxydés (VLS-Ox), elle a été achevée au bout de 60 min. Un temps plus lent de 80 min a été nécessaire pour le silicium poreux hydrogéné (SiP-H) et oxydé (SiP-Ox) (figure VI-6).

Il est important de mentionner que récemment, Murugan *et al.* [38] ont montré que la forte efficacité de la photodégradation du BM est due aussi à la formation de monomères, de dimères et des agrégats du BM sur la surface de TiO_2 et non pas uniquement à sa dégradation. Ce qui explique la forte décoloration de cette molécule sous irradiation UV/visible.

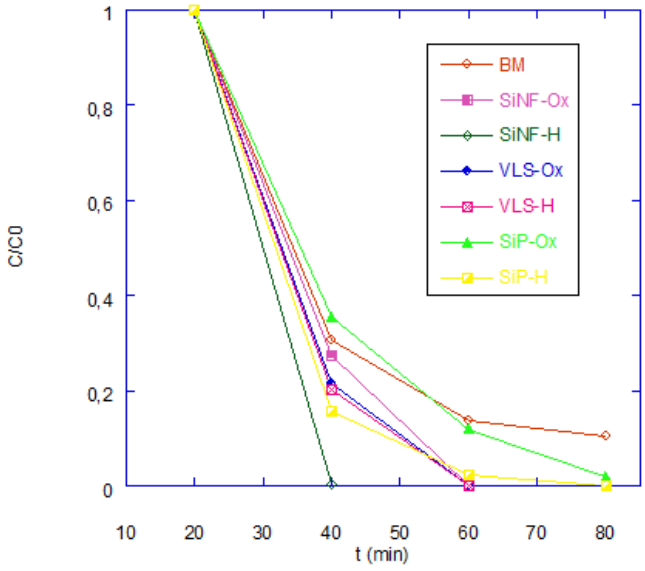


Figure VI-6. Cinétiques de dégradation de BM (concentration de 10^{-5} mol.L^{-1}) sous irradiation visible (420- 700 nm) en présence de différents types de nanostructures de silicium.

VI.2.3.2. Acide Orange 7

D'autres expériences de photodégradation ont été effectuées en utilisant un autre type de colorant qui est l'acide orange (AO7). La figure VI-7 présente des courbes de la photodégradation de l'AO7 en fonction du temps d'irradiation (visible) en utilisant comme photocatalyseurs des nanofils de silicium hydrogénés, oxydés et décorés par des nanoparticules de Cu par la solution chimique Cu1. La solution irradiée est de concentration de 2.10^{-5} mol.L^{-1}. Une expérience de photolyse a été également effectuée, montrant son inefficacité pour la dégradation de cette molécule. Après 5 heures d'irradiation, la quantité dégradée est insignifiante comme l'illustre la courbe AO7 de la figure VI-7.

Une très faible dégradation (~10%) a été obtenue après 5 heures d'irradiation pour les SiNF-H. Par contre, pour le même temps d'irradiation un taux plus élevé (80%) a été mesuré pour les SiNF-Ox (figure VI-7). Le processus devient relativement rapide pour les SiNF-Cu1, une dégradation presque complète a été achevée au bout de 4 heures. Ces résultats montrent que des temps longs sont nécessaires pour la dégradation totale. Ce qui signifié que nos nanostructures présentent une faible efficacité photocatalytique pour la dégradation de la molécule AO7.

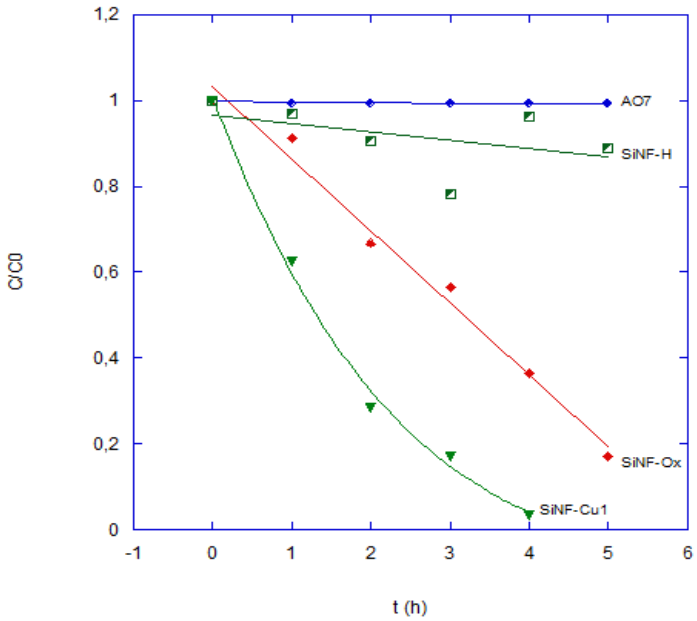


Figure VI-7. Cinétiques de dégradation de l'AO7 (concentration de 2.10^{-5} mol.L^{-1}) sous irradiation visible (420-700 nm) en présence de nanofils de silicium oxydés, hydrogénés et décorés par des nanoparticules de cuivre.

VI.2.4. Photodégradation de la Rhodamine B

VI.2.4.1. Cinétiques de dégradation

Les spectres d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse de la RhB de concentration $0{,}5.10^{-5}$ mol.L^{-1} sous irradiation visible, en présence des nanofils VLS hydrogénés sont représentés sur la figure VI-8. Cette dernière montre la chute de l'intensité des pics d'absorption en fonction du temps d'irradiation, indiquant la dégradation de composé organique.

Une très faible dégradation de la RhB a été obtenue par photolyse. Cela signifie que l'irradiation et les nanostructures sont nécessaires pour la photodégradation.

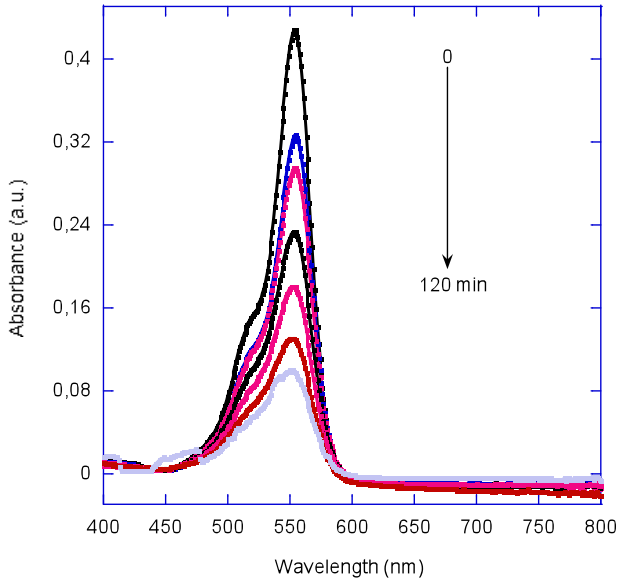


Figure VI.8. Spectres d'absorption UV-Vis de la RhB en fonction du temps d'irradiation en présence d'un échantillon de nanofils de silicium.

VI.2.4.1.1. Cas des nanofils VLS

La figure VI-9 montre l'évolution du rapport C/C_0 (C est la concentration de la RhB à l'instant t et C_0 est la concentration initiale) en fonction du temps d'irradiation visible (420- 700 nm) en absence et en présence de différent types de nanostructures. Elle inclue également celle en présence des nanofils décorés par des nanoparticules d'argent et de cuivre.

La dégradation de la RhB par photolyse peut être considérée comme très faible, comme l'illustre la courbe RhB de la figure VI-9. Une très légère amélioration est constatée quand le silicium hydrogéné (Si-H) est mis dans la solution (courbe Si-H). Il peut être constaté que la dégradation est plus efficace pour les nanofils VLS hydrogénés que pour le silicium cristallin hydrogéné. Ceci peut être lié à la grande surface spécifique de la couche des nanofils comparée au silicium massif qui présente une surface plane. L'efficacité de dégradation augmente dans l'ordre VLS-Ag, VLS-Cu, VLS-H et VLS-Cu1. Une dégradation complète est obtenue après 120 min d'irradiation en présence de nanofils VLS (VLS-Ag1) décorés par des nanoparticules d'argent avec la solution Ag1.

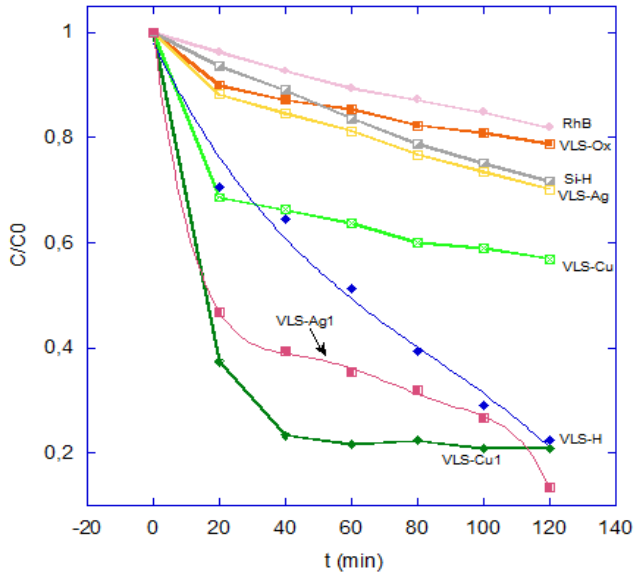


Figure VI-9. Cinétiques de dégradation de la RhB (concentration de $0{,}5.10^{-5}$ mol.L^{-1}) sous irradiation visible (420-700 nm) en présence de nanofils VLS de silicium décorés et non décorés par le cuivre ou l'argent.

Les mêmes expériences que celles ci-dessus ont été réalisées mais sous irradiation UV (λ = 365 nm). Les résultats illustrés sur la figure VI-10 indiquent qu'une décomposition de moins de 20% de la RhB a été obtenue après irradiation de la solution pendant 120 min en l'absence de photocatalyseur. Les nanofils VLS-Ox et VLS-Ag montrent une activité photocatalytique comparable, mais ils restent moins efficaces que les nanofils VLS-H. Les nanofils VLS-Cu montre également une efficacité presque identique à celle de VLS-H. Une décoration plus importante des nanofils par des NPs augmente significativement l'activité photacatalytique plus particulièrement pour les NPs de Cu. Ainsi, une dégradation presque complète de la RhB est observée pour les nanofils VLS-Cu1 en 20 min, alors qu'elle est seulement de 40% pour les nanofils VLS-H pour la même durée d'irradiation. Finalement, on peut souligner que l'irradiation UV donne un meilleur rendement de photodégradation que lorsque l'irradiation est effectuée avec une lumière visible. Ce qui est évident, puisque les photons UV sont plus énergétiques que ceux du visible. Par conséquent, ils génèrent plus de paires électron-trou.

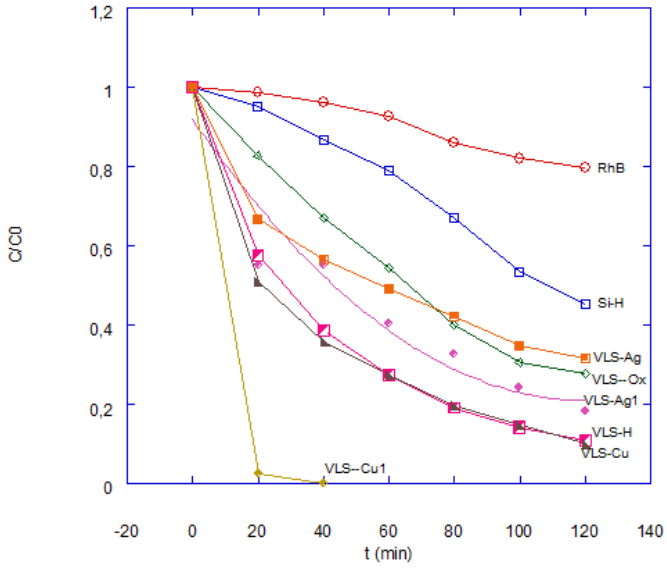


Figure VI-10. Cinétiques de dégradation de la RhB (concentration de $0{,}5.10^{-5}$ mol.L^{-1}) sous irradiation UV (λ = 365 nm) en présence de nanofils de silicium VLS décorés et non décorés par des NPs de cuivre ou d'argent.

VI.2.4.1.2. Cas des nanofils chimiques

La figure VI-11 présente des courbes de dégradation de la RhB sous irradiation visible, en présence des nanofils élaborés par gravure chimique assistée par l'argent (SiNF). Les nanofils hydrogénés SiNF-H (figure VI-11) semblent être moins efficaces que les nanofils VLS-H (figure VI-10). Les nanofils décorés par des nanoparticules d'Ag (SiNF-Ag) sont d'une efficacité photocatalytique légèrement supérieure à celle de silicium cristallin hydrogéné (Si-H). Cependant, tous les deux sont moins performants que les autres nanostructures comme il peut être observé sur la figure VI-11. Les nanofils SiNF-Ox et SiNF-Cu sont légèrement plus efficaces en présentant des courbes de photodégradation similaires. La photodégradation de la RhB en présence des nanofils hydrogénés (SiNF-H) est très rapide dans les premières 20 min (61%) puis devient très lente et légèrement instable. Lorsque la densité de NPs d'argent et de cuivre déposées sur les nanofils est importante, l'efficacité de photodégradation devienne meilleure. En effet, au bout de 120 min une dégradation de 80% pour les SiNF-Ag1 est atteinte. Par contre, une dégradation totale est achevée au bout de 60 min pour les SiNF-Cu1.

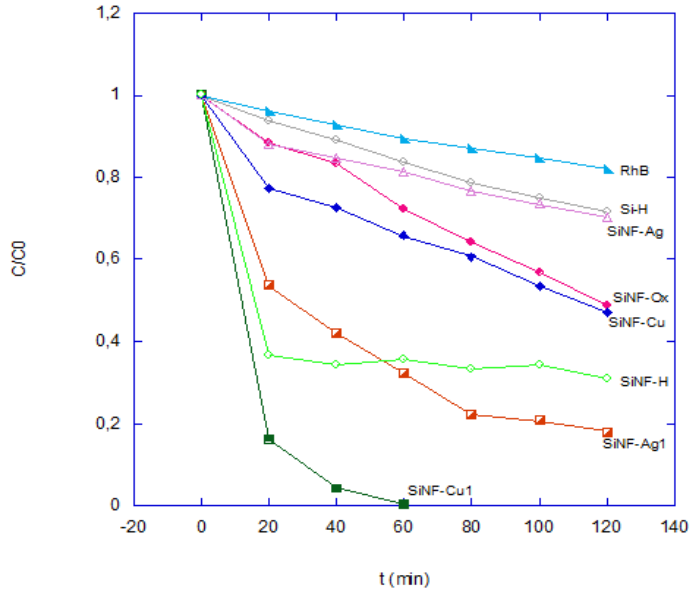


Figure VI-11. Cinétiques de dégradation de la RhB (concentration de $0{,}5.10^{-5}$ mol.L^{-1}) sous irradiation visible (420-700 nm) en présence de nanofils chimiques de silicium décorés et non décorés par des NPs de cuivre ou d'argent.

La figure VI-12 présente la variation du rapport C/C_0 de la RhB en fonction du temps d'irradiation UV en présence de différents types de nanostructures. Les nanofils SiNF-Cu1 et SiNF-Ag1 minéralisent totalement la RhB au bout de 40 et 60 min respectivement. Si l'on considère les nanofils SiNF-Ox qui sont plus photoactifs que le silicium Si-H, ces deux derniers sont les échantillons les moins efficaces parmi les photocatalyseurs étudiés. Les nanofils hydrogénés (SiNF-H) montrent une activité meilleure vu qu'une dégradation de 70% a été enregistrée au bout de 20 min d'irradiation (figure VI-12). Au delà de ce temps, l'activité devienne fluctuante d'une façon plus prononcée que dans le cas d'une irradiation dans le visible (figures VI-11 et VI-12). Une dégradation totale a été obtenue pour les nanofils SiNF-Cu1 et SiNF-Ag1 au bout de 20 et 40 min respectivement.

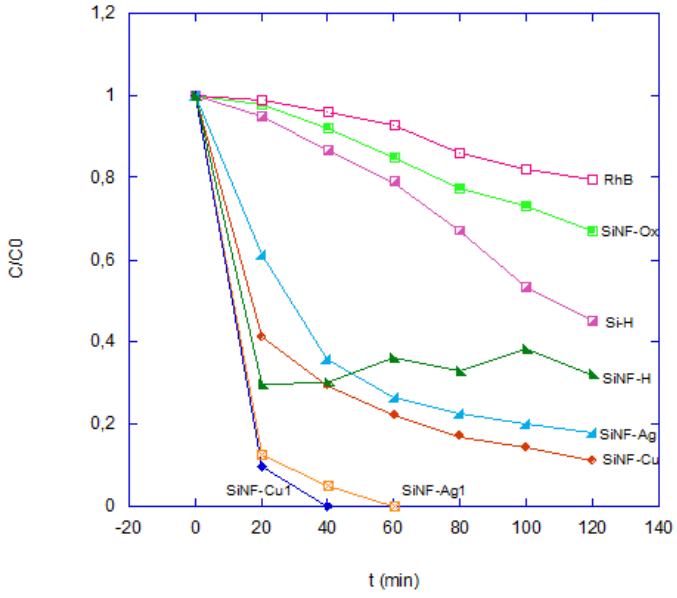


Figure VI-12. Cinétiques de dégradation de la RhB (concentration de $0{,}5.10^{-5}$ mol.L^{-1}) sous irradiation UV (λ = 365 nm) en présence de nanofils chimiques de silicium décorés et non décorés par des NPs de cuivre ou d'argent.

VI.2.4.1.3. *Cas du silicium poreux*

La photodégradation de la RhB sous irradiation visible en présence d'un substrat de silicium poreux élaboré par gravure chimique dans une solution d'HF/$AgNO_3$/HNO_3 (SiP) en fonction du temps est illustrée sur la figure VI-13. Le silicium poreux SiP-Ox montre une activité supérieure à celles de Si-H, SiP-Ag et SiP-Cu. L'efficacité de la dégradation de l'échantillon SiP-H est initialement supérieure à celle de SiP-Ag1 qui devient par la suite identique. L'évolution de la photodégradation en fonction du temps d'irradiation pour le SiP-H peut être subdivisée en deux phases : dans la première, la photodédgradition est rapide puis devient dans la seconde phase très lente et instable. Ce comportement est similaire à celui observé avec des nanofils chimiques hydrogénés. En effet, une photodégradation de 75% est atteinte après 20 min d'irradiation. En effet, le taux de photodégradation atteint durant les premières 20 minutes est de 75 %. Une légère diminution de ce taux au bout de 40 min a été observée puis devient par la suite fluctuant. Finalement, il peut être noté que l'échantillon SiP-Cu1 présente une meilleure activité photocatalytique.

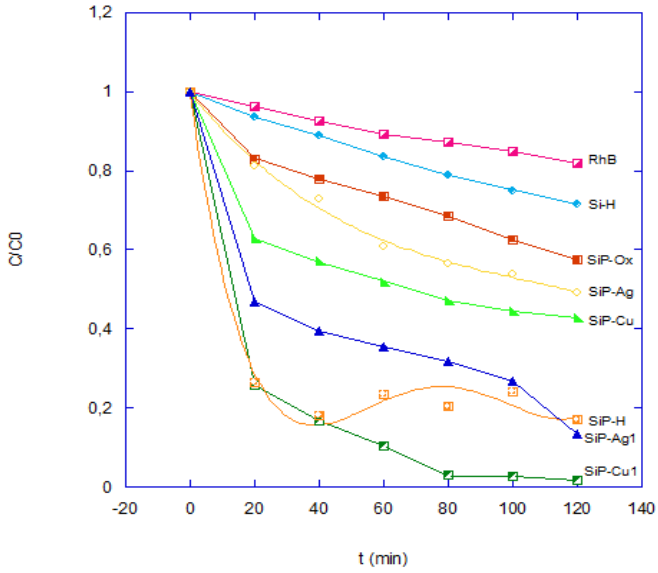


Figure VI-13. Cinétiques de dégradation de la RhB (concentration de $0{,}5.10^{-5}$ mol.L^{-1}) sous irradiation visible (420-700 nm) en présence de silicium poreux décorés et non décorés par des NPs de cuivre ou d'argent.

Sous irradiation UV (figure VI-14), l'échantillon SiP-Ag présente une activité photocatalytique légèrement supérieure à celle de SiP-H. Le silicium poreux SiP-Ox montre une efficacité meilleure que celle obtenue dans le visible. Les échantillons SiP-Cu et SiP-Ag1 présentent presque la même photoactivité. Par contre, l'échantillon SiP-H donne un taux de décomposition de 80% après 20 min d'irradiation. Au-delà de cette période, la dégradation devient instable. Une dégradation totale a été obtenue au bout de 60 min pour l'échantillon SiP-Cu1.

Bien que les nanostructures hydrogénées aient une très bonne activité photocatalytique comparées aux nanostructures oxydées ou à l'échantillon de silicium de surface passivée par l'hydrogène (Si-H), les nanostructures décorées avec une forte densité de nanoparticules de Cu restent les meilleures en terme de performance.

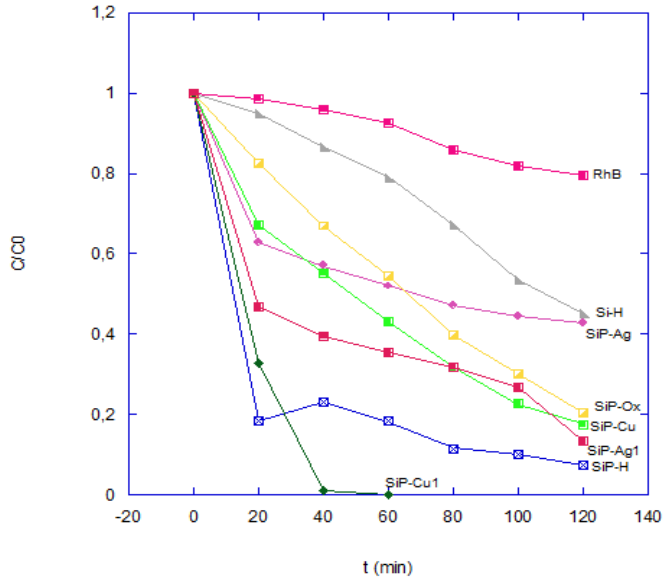


Figure VI-14. Cinétiques de dégradation de la RhB (concentration de $0{,}5.10^{-5}$ mol.L^{-1}) sous irradiation UV (λ = 365 nm) en présence de silicium poreux décoré et non décoré par des NPs de cuivre ou d'argent.

VI.2.4.2. Discussion des résultats

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancé (POA) qui repose sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux, tels que CO_2 et H_2O. Ces espèces réactives électroniquement excitées sont produites sur le substrat par l'absorption de photons. La dégradation de la rhodamine B est plus efficace sous irradiation UV, en raison des photons générés qui sont plus énergétiques que ceux de visible. L'effet de pénétration des UV dans le matériau peut être également considéré. La profondeur de pénétration des UV de faibles énergies étant estimée à 1 mm pour le TiO_2 [35]. Il est possible que l'irradiation UV puisse exciter des centres qui se trouvent en profondeur qu'en surface. Ceci permettrait alors de créer des excitons en plus grand nombre, lesquels pourraient en partie parvenir à la surface où sont adsorbées les espèces organiques.

La différence dans la photoactivité des différentes nanostructures peut être expliquée par la forme de leurs structures et par leurs surfaces spécifiques variées. La forme joue un rôle important dans le piégeage des trous et des électrons respectivement par les donneurs (H_2O) et les accepteurs (O_2) d'électrons adsorbés à la surface du photocatalyseur.

Plus la surface spécifique du photocatalyseur est grande, plus l'adsorption des accepteurs ou donneurs d'électrons à sa surface sera importante, d'où une meilleure efficacité photocatalytique.

VI.2.4.2.1. Rôle des particules métalliques

La croissance de particules de métaux nobles tels que Au [16, 39, 40], Ag [16, 41], Pt [16, 42, 43] ou Pd [16, 44] sur la surface d'un semi-conducteur permet d'augmenter l'activité photocatalytique dans son domaine d'absorption, conformément à ce qui a été observé dans nos résultats. En effet, ces hétérostructures entrainent le piégeage des électrons photogénérés par le métal, réduisant ainsi le taux de recombinaison avec les trous. Ceux-ci ont alors un temps de vie plus long, ce qui est favorable à la photocatalyse [45]. De ce fait, une génération plus importante de radicaux hydroxyles très réactifs (E°= 2,73 V) permet ainsi d'augmenter le taux d'oxydation et la dégradation des molécules organiques.
Le travail de sortie du métal étant l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron depuis le niveau de Fermi. Son influence dans le système SiNF/NPs métalliques sur l'activité photocatalytique est récemment mise en évidence [16]. Il a été démontré que plus le travail de sortie du métal est élevé, plus l'efficacité du système photocatalyque est importante. Le système SiNF-Pt qui possède un travail de sortie supérieur a montré une meilleure efficacité photocatalytique par rapport aux systèmes Pd, Au, Rh ou Ag/ SiNF.

VI.2.4.2.2. Rôle de la terminaison Si-H

A l'interface du photocatalyseur, les trous et les électrons photo-induits peuvent respectivement oxyder et réduire des espèces chimiques. La recombinaison d'une paire (e^-, h^+) peut avoir lieu à l'intérieur du volume de silicium ou à sa surface et s'accompagne d'un dégagement de chaleur, créant ainsi une perte d'énergie. Cette recombinaison doit être évitée le plus efficacement possible et ce, en minimisant la perte d'électrons à l'interface semi-conducteur/colorant [46] par leur piégeage.

Le piégeage des électrons et/ou des trous rend la photocatalyse plus efficace. Cependant, la recombinaison est un phénomène très rapide (quelques nanosecondes), la vitesse de piégeage doit donc être élevée [47]. La vitesse requise étant plus rapide que celle de la diffusion, les pièges devraient être préassociés à la surface du catalyseur avant la photoexcitation [48] comme dans le cas des nanofils hydrogénés.

L'efficacité de SiNF-H a été attribuée au déficit électronique des atomes de H dans les terminaisons Si-H_x en surface. La présence des hydrures (Si-H, Si-H_2 et Si-H_3) sur la surface des nanofils a été confirmée par FTIR [49 -51]. Ces atomes d'hydrogène peuvent servir de pièges d'électrons et permettent d'accélérer la séparation de la paire électron-trou (e^-- h^+) ; ce qui augmente l'activité photocatalytique de l'échantillon [16].

Shao *et al.* [16] ont montré également par XPS que la surface des nanofils hydrogénés se termine partiellement par des fluorures qui sont très électronégatifs. Ce qui peut aider à maintenir une bonne activité photocatalytique de l'échantillon SiNF-H.

Dans le cas des échantillons élaborés par voie chimique, des fluctuations dans la photoactivité ont été observées après un temps d'irradiation de 20 ou 40 min. Une première explication peut être avancée : durant ce laps de temps, les nanofils sont oxydés dans la solution de la RhB comme on l'a confirmé par XPS. Ce qui élimine les hydrures donc les pièges d'électrons de l'échantillon en le rendant moins efficace. Comme la photocatalyse nécessite que l'espèce qui sera dégradée soit adsorbée en surface [35], il est donc possible qu'au delà de ce temps, les espèces organiques s'adsorbent et se désorbent dans un équilibre permanent pour le reste du temps d'irradiation. Une autre cause possible qui est la forme géométrique et l'épaisseur de la couche des nanostructures étudiées. L'absence de ce phénomène de l'échantillon VLS-H, peut être due à sa structure et son importante profondeur (50 μm).

VI.2.4.3. Caractérisations des surfaces irradiées

VI.2.4.3.1. Caractérisation par DRX

Dans la partie ci-dessous, la discussion a été portée uniquement sur les résultats de la caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) des nanofils de Si élaborés par gravure chimique. Puisque les autres types de nanostructures étudiées sont à base de même substrat (silicium).

Les spectres DRX mesurés avant et après l'expérience de photodégradation présentent un seul pic qui correspond aux plans cristallographiques (100) du silicium (Figure VI-15). Ceci signifie que les nanofils de silicium conservent la même orientation cristallographique que celle de l'échantillon de départ.

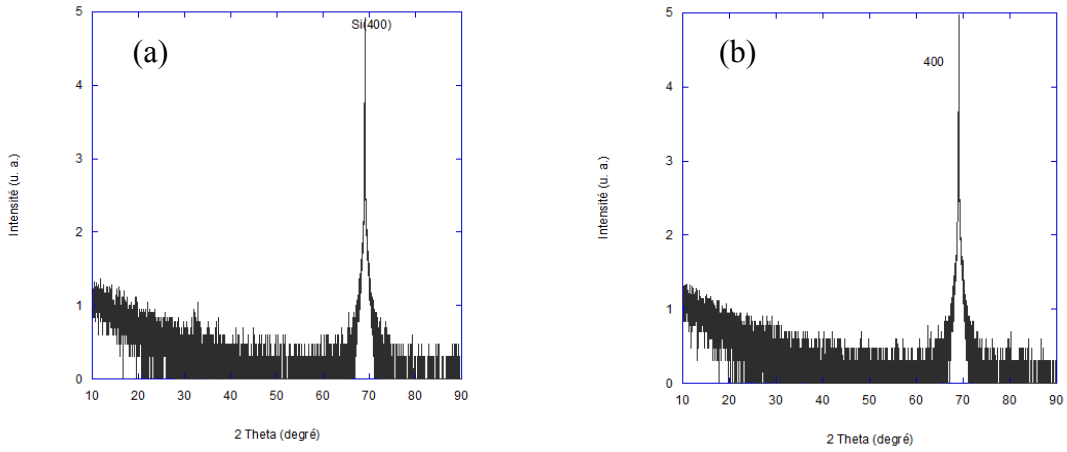


Figure VI-15. Spectres DRX des nanofils (SiNF) mesurés avant (a) et après l'expérience de photodégradation d'une durée de 120 min (b).

Les spectres DRX des nanofils modifiés par ses NPs d'Ag obtenus avant et après l'expérience de photodégradation présente un intense pic qui correspond aux plans (100) du Si. D'autres pics moins intenses correspondants aux différentes directions cristallographiques ((111), (200), (110) et (311)) de l'argent peuvent également être observés. Le pic correspondant à la direction (111) est plus intense signifiant ainsi que les nanoparticules d'argent croissent préférentiellement selon l'orientation (111) (Figure VI-16).

Le spectre DRX des nanofils décorés par des nanoparticules de Cu avant l'irradiation (figure VI-17) montre que la croissance des nanoparticules de Cu est selon l'orientation (100). Comme il indique aussi la formation de CuCl cristallin. Les pics correspondant à ce composé sont liés aux différents plans cristallographiques, provenant probablement du précurseur de cuivre $CuCl_2$ (Figure VI-17a).

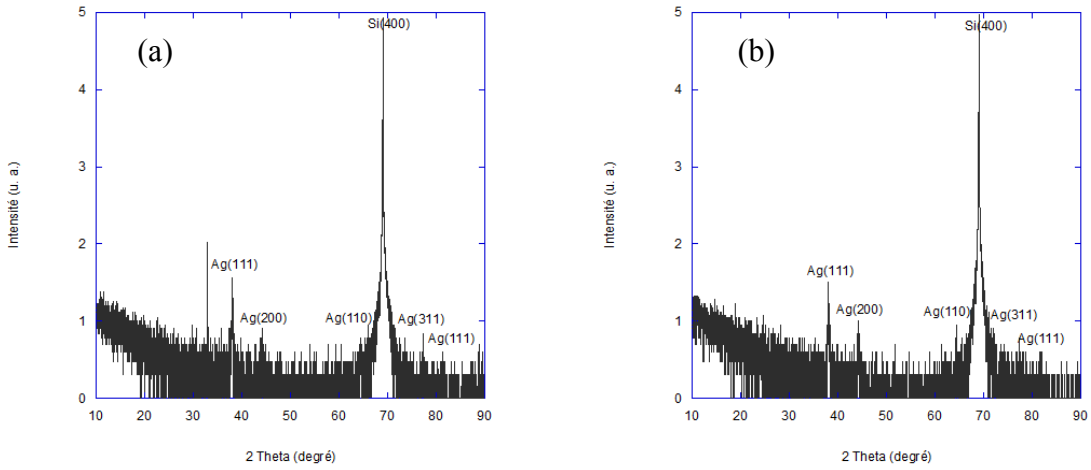


Figure VI-16. Spectres de DRX des nanofils (SiNF) décorés par des nanoparticules d'Ag mesurés avant (a) et après l'expérience de photodégradation d'une durée de 120 min (b).

Il peut être constaté sur le diffractogramme de l'échantillon de SiNF- Cu après l'irradiation, que l'intensité du pic correspondant à l'orientation (200) de Cu décroit et d'autres pics correspondant aux orientations (111) et (220) de Cu apparaissent. Ce qui s'explique probablement par la reprécipitation de cuivre. L'apparition des pics correspondant aux différentes orientations cristallographiques ((110), (200), (220), (311) et (111)) du composé de dioxyde de cuivre (Cu_2O) a été également observée (Figure VI-17b). De différentes réactions engendrées par la présence du métal sur l'échantillon et son oxydation en solution contribuent à la photodégradation de la rhodamine B en plus des autres mécanismes. Ce qui rend difficile de clarifier les réactions chimiques misent en jeu lors de la minéralisation du colorant telle que la disparition de la molécule CuCl et l'apparition de Cu_2O qui est mis en évidence par les spectres DRX.

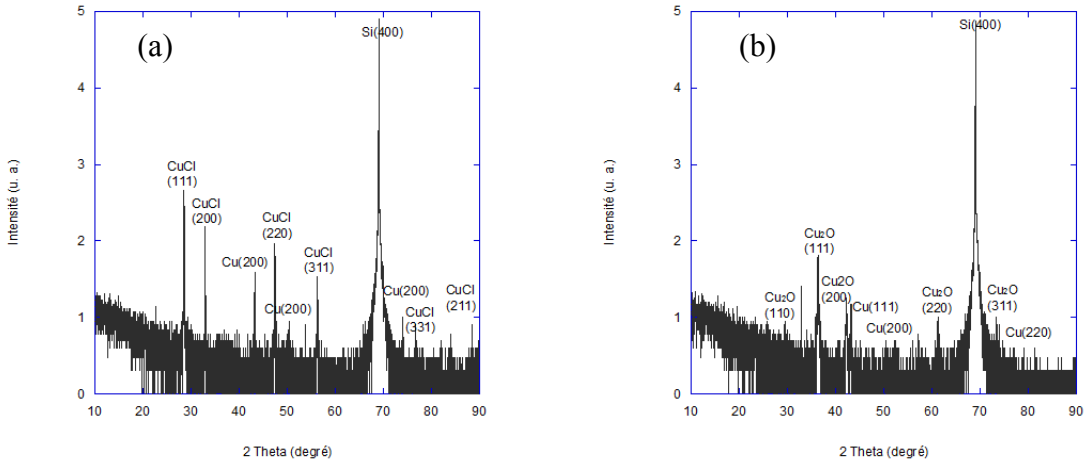


Figure VI-17. Diffractogrammes de DRX des nanofils (SiNF) décorés par des nanoparticules de Cu mesurés avant (a) et après l'expérience de photodégradation d'une durée de 120 min (b).

VI.2.4.3.2. Caractérisation par XPS

Au départ, des spectres XPS globaux des échantillons de SiNF-Ox, SiNF-Cu et SiNF-Ag avant et après l'expérience de photodégradation ont été mesurés. Ces spectres permettent d'identifier les différents pics qui correspondent aux éléments chimiques qui se trouvent sur la surface des échantillons tels que l'oxygène, l'azote, le carbone et le silicium (figures VI-18, VI-19 et VI-20). Par la suite, l'acquisition des spectres à haute résolution est procédée pour les pics Si2p, O1s, C1s et N1s. La déconvolution et l'analyse de ces derniers permettent de déduire s'il y a eu un changement dans l'environnement chimique des éléments de surface.

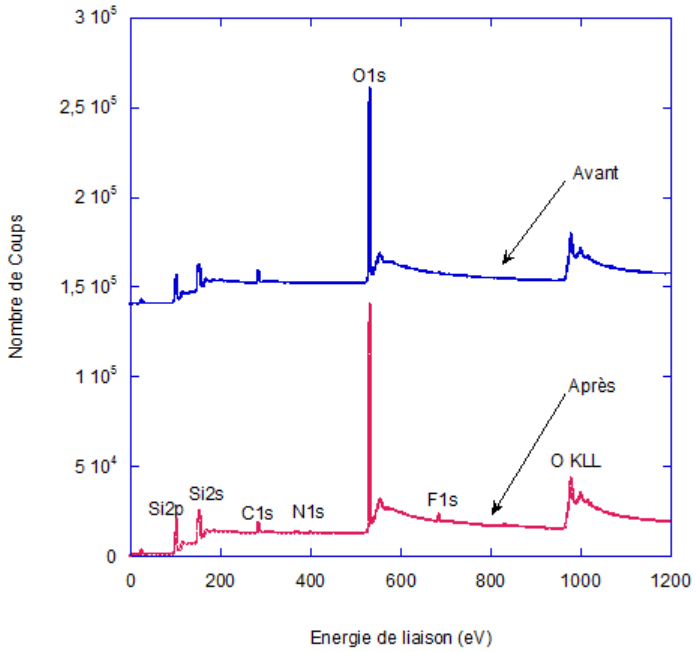


Figure VI-18. Spectre XPS global d'un échantillon de nanofils chimiques avant et après l'expérience de photodégradation.

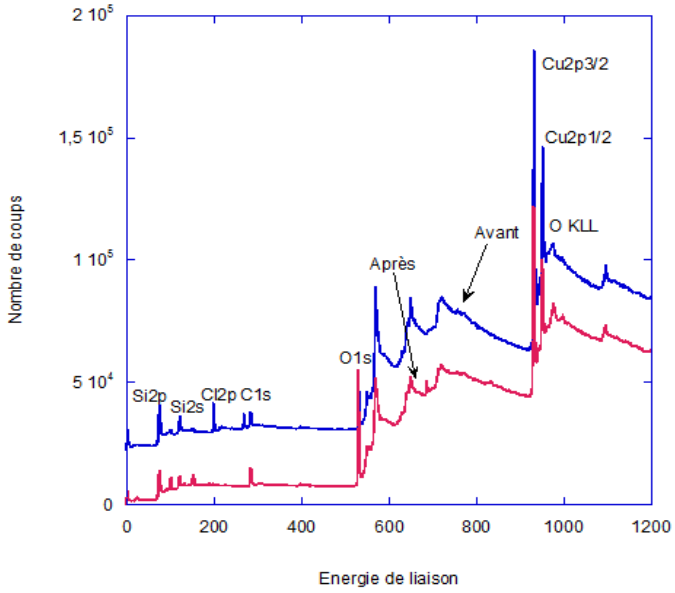


Figure VI-19. Spectre XPS global d'un échantillon des nanofils chimiques décorés par des nanoparticules de Cu avant et après l'expérience de photodégradation.

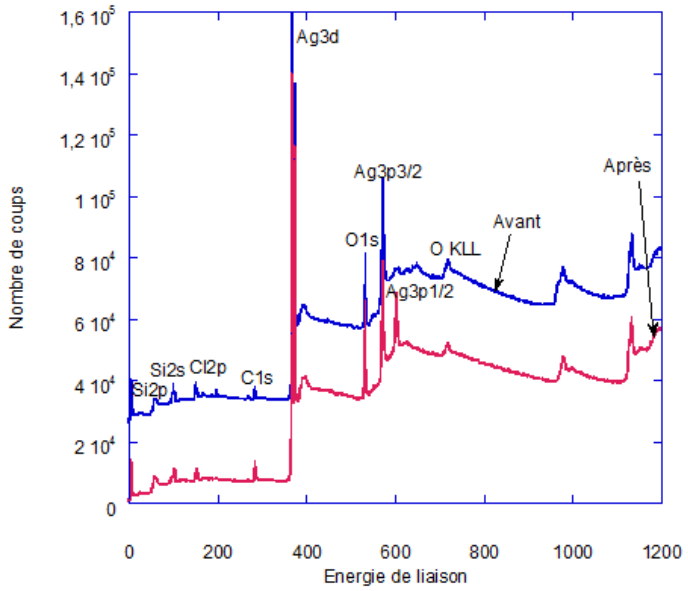


Figure VI-20. Spectre XPS global d'un échantillon de nanofils chimiques décorés par des nanoparticules d'Ag avant et après l'expérience de photodégradation.

L'analyse des pics de cuivre du spectre XPS de l'échantillon SiNF-Cu1 après l'expérience de photodégradation montre la présence de cuivre sous plusieurs formes (Figure VI-21). Le pic de Cu $2p_{3/2}$ nous informe sur la présence de l'oxyde de cuivre, qui selon Ghijsen *et al.* [52] peut exister dans deux phases sous forme d'oxyde cuivrique (CuO) et d'oxyde cuivreux (Cu_2O). La déconvolution du signal montre des composantes situées à 932,42 eV et 934,74 eV correspondant à l'énergie de liaison de Cu_2O ou Cu et CuO respectivement. Un pic satellite à environ 943 eV caractéristique de CuO a été également observé. L'analyse des aires des composantes permet d'évaluer les proportions relatives de chaque espèce indiquant que la proportion de Cu_2O qui est de l'ordre de 5,05% est supérieure à celle de CuO de 3,61%.

Ghodselahi *et al.* [53] ont montré par XPS que la surface des nanoparticules de Cu s'oxyde quand elle est exposée à l'air. Les résultats ont indiqué qu'une phase de Cu_2O avec une couche mince de CuO se sont formées sur les NPs de Cu. Dans notre cas, les échantillons/dépôt ont été utilisé juste après leur préparation sans qu'ils soient exposés à l'air.

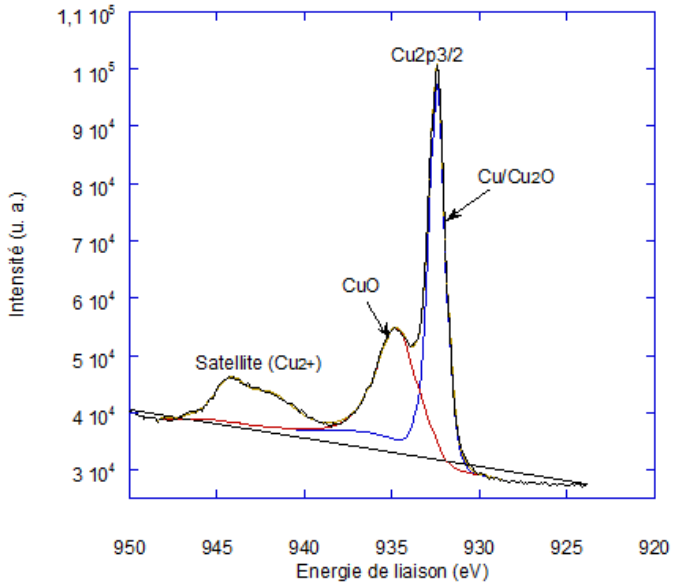


Figure VI-21. Déconvolution du spectre XPS correspondant aux liaisons Cu2p des nanofils chimiques décorés par des nanoparticules de Cu.

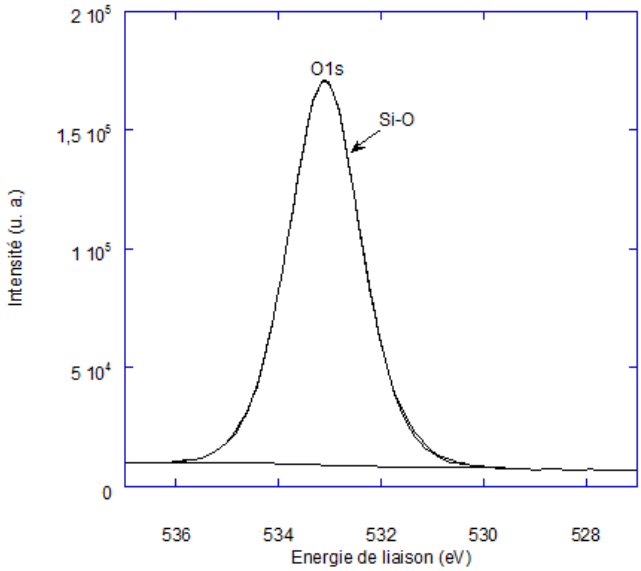


Figure VI-22. Spectre XPS correspondant aux liaisons O1s d'un échantillon de SiNF.

La figure VI-22 présente le spectre XPS correspondant aux liaisons O1s des nanofils oxydés. La déconvolution du signal donne une composante unique située à 533,09 eV, correspondant à l'énergie des liaisons Si-O. Par contre, la déconvolution du pic O 1s du spectre XPS des nanofils décorés par des NPs de Cu (SiNF-Cu1) après la dégradation, montre clairement l'apparition d'une nouvelle composante (figure VI-23).

Ceci confirme l'oxydation de cuivre avec un décalage vers des énergies plus basses. En effet, ces deux composantes sont situées à 531,44 eV et à 532,43 eV, correspondent respectivement aux énergies des liaisons Cu-O et Si-O. Leurs proportions relatives sont de l'ordre de 5,41% et 34,45% respectivement.

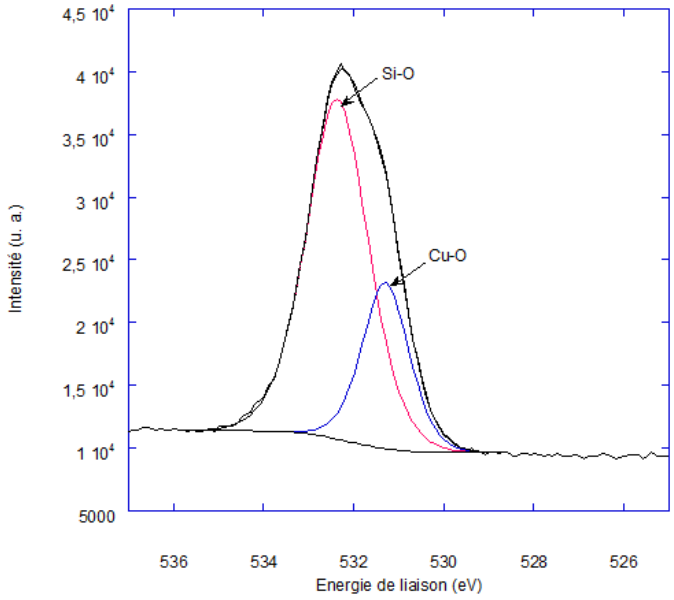


Figure VI-23. Déconvolution du spectre XPS correspondant aux liaisons O1s d'un échantillon des nanofils chimiques décorés par des nanoparticules de Cu.

Le spectre XPS Ag3d de l'échantillon SiNF-Ag1 après la réaction de photodégradation est montré sur la figure VI-24. Il présente deux pics à 373,81 eV et 367,80 eV correspondant respectivement aux liaisons $Ag3d_{3/2}$ et $Ag3d_{5/2}$. Ces deux pics sont décalés vers des basses énergies comparativement à ceux d'Ag^0 (374,2 eV pour $Ag3d_{3/2}$ et 368,3 eV pour $Ag3d_{5/2}$) [54], indiquant un changement de l'environnement de l'atome d'argent. Ce décalage peut être lié à l'oxydation de l'argent.

Les pics XPS O1s de même échantillon situés à 532,94 eV et 530,56 sont attribués aux oxygènes liés au silicium et à l'argent respectivement (figure VI-25). Le décalage des pics vers des énergies plus basses et l'apparition d'une nouvelle composante par rapport à l'échantillon SiNF oxydé (figure VI-24) confirment l'oxydation des nanoparticules d'argent dans la solution de la RhB.

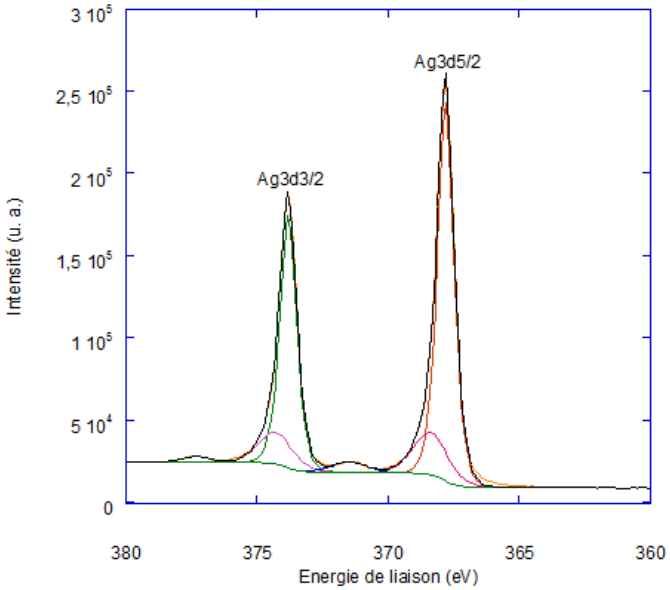


Figure VI-24. Déconvolution du spectre XPS correspondant aux liaisons Ag3d d'un échantillon des nanofils chimiques décorés par des nanoparticules d'Ag.

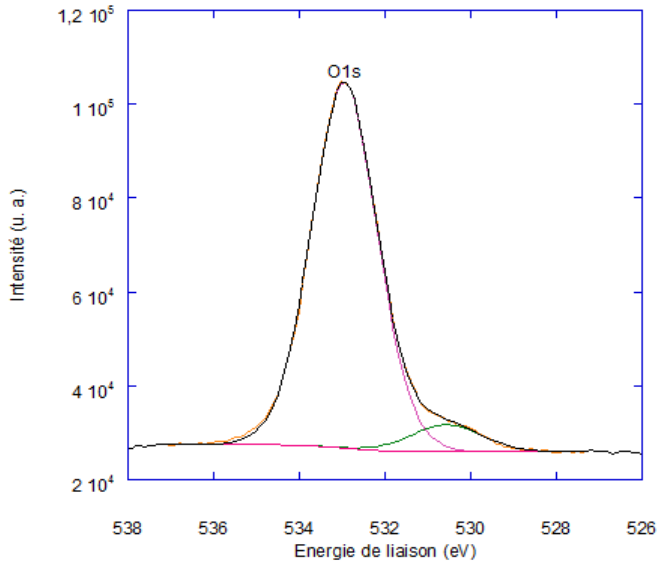


Figure VI-25. Déconvolution du spectre XPS correspondant aux liaisons O1s d'un échantillon des nanofils chimiques décorés par des nanoparticules d'Ag.

L'analyse quantitative par XPS montre que le rapport de la concentration d'oxygène et de silicium (O/Si) est plus important pour l'échantillon de nanofils hydrogénés trempé dans la solution de RhB irradiée que pour celui non irradiée.

Ce rapport est de l'ordre de 0,89 % pour le premier cas, alors qu'il est de 0,58 % pour le second cas. Ces deux valeurs sont nettement supérieures à celle de l'échantillon des nanofils hydrogénés frais (0,02 %). Ce qui montre que l'oxydation des nanofils dans la solution de rhodamine B se fait même en absence de l'irradiation mais d'une façon relativement faible. Les rapports de concentrations de C/Si et O/C ont également augmenté pour les échantillons SiNF-H après les deux expériences (tableau VI-1). Les valeurs de N/C de tableau VI-1 indiquent l'existence de l'azote sur la surface de l'échantillon après les expériences de photocatalyse avec ou sans irradiation. L'augmentation de la quantité de carbone et d'azote est liée probablement à l'adsorption de la RhB à la surface de l'échantillon. Ces quantités sont plus élevées pour l'échantillon non irradié vu qu'il a y avait pas eu beaucoup de réactions de dégradation.

Rapport	SiNF-H	SiNF-H/RhB sans irradiation (1 h)	SiNF-H/RhB après irradiation
O/Si	0,02	0,58	0,89
C/Si	0,02	0,17	0,14
O/C	1,10	3,39	6,29
N/C	0	0,15	0,031

Tableau VI-1. Analyse élémentaire réalisée par XPS d'un échantillon de nanofils hydrogénés, trempé dans une solution de RhB irradiée et non irradiée.

VI.2.4.4. Mécanisme de dégradation

Les résultats XPS qui mettent en évidence l'importante oxydation de la surface de tous les échantillons étudiés après la photodégradation nous permettent de supposer que l'oxygène se trouve en solution et qu'il joue un rôle important dans le processus de photocatalyse. Ceci est en accord avec l'étude de Y. Lai *et al.* [55] qui ont démontré que la performance des photocatalyseurs à base de ZnO n'est pas seulement liée à leur surface spécifique, mais elle est aussi dépendante de la quantité d'oxygène chimisorbée sur la surface des catalyseurs. Une étude est également menée sur la cinétique de la dégradation photocatalytique de la rhodamine B en présence de TiO_2 comme catalyseur. La demande chimique en oxygène en fonction du temps d'irradiation a été mesurée. Il a été montré que la demande chimique en oxygène décroît d'une façon plus lente que la décoloration des solutions. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que les colorants ne sont pas directement minéralisés, mais se transforment en photoproduits intermédiaires.

Ces derniers s'adsorberaient sur les mêmes sites que les molécules mères. Ceci explique en partie le ralentissement de la cinétique de minéralisation observée dans cette étude [19].

La photocatalyse repose sur la capacité d'un semi-conducteur à stabiliser les porteurs de charges photogénérés pour qu'ils puissent réagir à la surface en réduisant ou en oxydant les espèces environnantes. Le mécanisme de photocatalyse proposé par Shao *et al.* [16] dans le cas des nanofils de silicium, consiste en l'absorption d'un rayonnement UV/visible menant à la génération de paires électron-trou. En effet, un photon d'énergie supérieure au gap de H-SiNF va pouvoir être absorbé par celui-ci. Il excite alors un électron, qui va passer de la bande de valence à la bande de conduction, faisant apparaître un trou dans la bande de valence (équation VI-6). Les trous générés vont réduire les molécules d'eau en radicaux libres OH· qui vont à leur tour oxyder et dégrader les espèces organiques adsorbées jusqu'à la formation de H_2O, de CO_2 ou de sels minéraux (équation VI-10).
L'oxygène sert de piège à électrons dans de nombreuses réactions photocatalytiques pour former l'anion superoxyde et le radical hydroperoxyle (équations VI-8 et VI-9) [48].

$$Si + h\nu \rightarrow Si\,(e^- + h^+) \quad \text{(VI-6)}$$

$$h^+ + H_2O \rightarrow OH^{\bullet} \quad \text{(VI-7)}$$

$$O_2\,(ads) + e^- \rightarrow O_2^{\bullet -}\,(ads) \quad \text{(VI-8)}$$

$$O_2^{\bullet -}\,(ads) + H^+ \rightarrow HO^{\bullet}_2 \quad \text{(VI-9)}$$

$$RhB\ (h^+, OH^{\bullet}, O_2^{-\bullet}) \rightarrow CO_2 + H_2O + \text{acides minéraux} \quad \text{(VI-10)}$$

En utilisant la chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse (GC/MS), J. M. Wu *et al.* [56] ont rapporté que la dégradation de la rhodamine B passe par des espèces intermédiaires. Bien que la photodégradation jusqu'à présent ne soit pas parfaitement claire, ils ont pu néanmoins identifier l'existence de composés organiques intermédiaires, qui sont incolores, dans la solution de la RhB photodégradée à 36 %. La minéralisation complète de le RhB a été également confirmée par cette analyse. En perspective, d'autres travaux peuvent être mis en place pour mieux comprendre le processus de la photodégradation.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'activité photocatalytique de différents types de nanostructures de silicium que nous avons élaborées et caractérisées dans les chapitres précédents. Ainsi, nous avons utilisé des nanofils élaborés par voie chimique et VLS ainsi que le silicium poreux gravé par $NH_4F/AgNO_3/HNO_3$. Nous avons étudié en détail la dégradation de la rhodamine B qui a donné un meilleur résultat, après avoir testé plusieurs d'autres colorants tels que le bleu de méthylène et l'acide orange 7.

Les échantillons des nanostructures hydrogénées ont montré une bonne activité photocatalytique pour la dégradation de la rhodamine B sous irradiation UV ou visible. Nous avons observé que les surfaces des échantillons oxydés n'ont pas une activité photocatalytique aussi importante que ceux hydrogénés.

Nous avons également cherché à améliorer la séparation des porteurs de charge en procédant à la décoration des surfaces par des particules de cuivre et d'argent. Quand les substrats ont été chargés avec des nanoparticules d'Ag et de Cu, l'activité photocatalytique a été sensiblement augmentée. La densité des nanoparticules métalliques semble être un paramètre dominant de l'efficacité photocatalytique. En effet, l'augmentation de la densité de NPs d'Ag et de Cu permet d'améliorer l'efficacité photoctalytique. Nous avons aussi confirmé que les photocatalyseurs étudiés sont légèrement plus actifs sous irradiation UV que sous la lumière visible.

Les résultats fournis dans ce travail sont très prometteurs en raison de diverses applications photocatalytiques des substrats de nanostructures dans l'industrie notamment dans le traitement des rejets et des effluents.

BIBLIOGRAPHIE

[1] K. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37.

[2] A. Heller, *Acc. Chem. Res.* 28 (1995) 503.

[3] K. Ikeda, H. Sakai, R. Baba, **K**. Hashimoto and A. Fujishima, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2617.

[4] J. Zhao, X. Yang, *Building and Environment,* 38 (2003) 645.

[5] V. Brezová, A. Blažková, E. Borosova, M. Ceppan, R. Fiala, *J. Mol. Catal. A Chem.* 98 (1995) 109.

[6] S.V Kotelevtsev, O.O.P Hänninen, P.A Lindström-Seppä, S.E Huuskonen, L.I Stepanova, V.M Glaser, A.M Beim, *Aquat. Ecosyst. Health Manage* 3 (2000) 95.

[7] K.T. Ranjit, I. Willner, S. Bossmann, A. Braun, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 9397.

[8] A. Kumar, A. Kumari, *Res. Chem. Intermed*. 25 (1999) 695.

[9] K. Wilke, H.D. Breuer, *J. Photochem. Photobiol. A Chem*. 121 (1999) 49.

[10] F. Zhao, X. Li, J. Zheng, X. Yang, F. Zhao, K. S. Wong, J. Wang, W. Lin, M. Wu, Q. Su, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1197.

[11] K. Sato, M. Aoki, R. Noyori, *Science* 281 (1998) 1646.

[12] H. Yoneyama, N. Matsumoto and H. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59 (1986) 3302.

[13] H. Yoneyama, N. Matumoto and H. Tamura, *Langmuir* 2 (1986) 377.

[14] Z. Kang, C. H. A. Tsang, N.-B. Wong, Z. Zhang and S.-T. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12090.

[15] Z. H. Chen, Y. B. Tang, Y. Liu, Z. H. Kang, X. J. Zhang, X. Fan, C. S. Lee, I. Bello, W. J. Zhang and S. T. Lee, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 034307.

[16] M. W. Shao, L. Cheng, X. H. Zhang, D. D. D. Ma and S.-T. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 17738.

[17] G. Vincent, O. Zahraa, Séminaire 2007 de l'Ecole Doctorale RP2E « Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et Environnement », Nancy, 11 janvier 2007, ISBN 2-9518564-5-8.

[18] T. Chardin V. Coissard P. E. Gille A. Mekki-Berrada F. Weyer, Projet Scientifique Collectif, Laboratoire de physique de la matière condensée, unité mixte CNRS et École polytechnique, UMR 7643 (2007).

[19] N. Barka, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2supporté, Thèse de doctorat de l'Université d'Agadir (2008).

[20] C. Sarantopoulos**,** Photocatalyseurs à base de TiO_2 préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux, Thèse de doctorat de l'Université d'Institut National Polytechnique de Toulouse (2007).

[21] S. Haji Esmaili, Application des mousses alvéolaires en photocatalyse. Etude de la dégradation du méthanol, Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg (2011).

[22] A. DESSOMBZ, Elaboration et caractérisation de phases cristal-liquides de suspensions de rutile (TiO_2). Propriétés physiques anisotropes, Thèse de doctorat de l'Université de Paris XI Orsay (2008).

[23] K.-M. Schindler, M. Kunst, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8222.

[24] M. Maeda, T. Watanabe, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 9309.

[25] C. B. Almquist, P. Biswas, *J. Catal.* 212(2002) 145.

[26] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13669.

[27] A. Bouzaza, C. Vallet, A. Laplanche, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 177 (2006) 212.

[28] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, *Appl. Catal. B-Environ.* 31 (2001) 145.

[29] N. Barka, A. Assabbane, A. Nounah, A. Albourine, Y. Ait-Ichou, *Sciences Technologie A,* 27 (2008) 09.

[30] K. Q. Peng, Y. J. Yan, S. P. Gao, J. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 127.

[31] G. Piret, Y. Coffinier, C. Roux, O. Melnyk, R. Boukherroub, *Langmuir*, 24 (2008) 1670.

[32] R. Douani, T. Hadjersi, R. Boukherroub, L. Adour and A. Manseri, *Appl. Surf. Sci.* 22 (2008) 7219.

[33] C. Chartier, S. Bastide, C. Levy-Clément, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 5509.

[34] E. Galopin, J. Barbillat, Y. Coffinier, S. Szunerits, R. Boukherroub, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 1 (2009) 1396.

[35] A. Dessombz, Elaboration et caractérisation de phases cristal-liquides de suspensions de rutile (TiO_2) Propriétés physiques anisotropes, Thèse de doctorat de l'Université de Paris XI Orsay (2008).

[36] S. Yuan, L. Yu, L. Shi, J. Wu, J. Fang, Y. Zhao, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1188.

[37] W. Zhang, J. Zhang, Z. Chen, T. Wang, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1781.

[38] K. Murugan, T. N. Rao, A. S. Ghandhi, B. S. Murty, *Catal. Commun.* 11 (2010) 518.

[39] A. Orlov, D.A. Jefferson, N. Macleod and R. M. Lambert, *Catal. Lett.* 92 (2004) 41.

[40] V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, G. Tyuliev, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 263 (2007) 32.

[41] A. Sclafani, J.-M. Herrmann, *J. Photochem. Photobiol. A*, 113(1998) 181.

[42] M. Anpo, M. Takeuchi, *J. Catal.* 216 (2003) 505.

[43] D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J.J. Testa, C.A. Emilio, M.I. Litter, *J. Photochem. Photobiol. A* 148 (2002) 223.

[44] J. C. Colmenares, M. A. Aramendía, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano, *Appl. Catal. A*, 306 (2006) 120.

[45] M. Gohin, Films photocatalytiques par voie sol-gel pour applications vitrages en intérieur, Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique, Palaiseau (2009).

[46] A. Kay, M. Grätzel, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2930.

[47] Y. Nosaka, M.A. Fox, *J. Phys. Chem.* 92 (1988**)** 1893.

[48] H. Ménana, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse III- Paul Sabatier (2010).

[49] B. K. Teo, W. W. Chen, X. H. Sun, S. D. Wang, S. T. Lee, *J. Phys. Chem. B,* 109 (2005) 21716.

[50] W. W. Chen, X. H. Sun, S. D. Wang, S. T. Lee, B. K. Teo, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 10871.

[51] X. H. Sun, S. D. Wang, N. B. Wong, D. D. D. Ma, S. T. Lee, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 2398.

[52] J. Ghijsen, L.H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G.A. Sawatzky, M.T. Czyzyk, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 11322.

[53] T. Ghodselahi, M.A. Vesaghi A. Shafiekhani, A. Baghizadeh, M. Lameii, 255 (2008) 2730.

[54] Q. Zhang, J. Li, X. Liu, Q. Zhu, *Appl. Catal. A: General,* 197 (2000) 221.

[55] Y. Lai, M. Meng, Y. Yu, *Appl. Catal. B: Environ.,* 100 (2010) 491.

[56] J. M. Wu, T. W. Zhang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 162 (2004) 171.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Au cours des chapitres qui constituent cette thèse, nous avons montré que des nanostructures de silicium peuvent être préparées par gravure chimique assistée par un métal dans une solution aqueuse d'HF, en présence de différents types d'oxydants. Nous avons constaté que la morphologie change avec le temps de gravure et dépend de la concentration de l'agent oxydant. En outre, la morphologie de la couche gravée est déterminée par le type d'oxydant utilisé et la densité de macropores obtenus dépend du type de catalyseur métallique. Ce dernier peut être dû au fait que chaque métal a une activité catalytique spécifique. La photoluminescence observée sur ces nanostructures peut être attribuée à l'augmentation de la densité de nanocristallites de silicium. Une propriété qui peut être utilisée dans plusieurs applications telle que les systèmes optoélectroniques.

Nous avons montré également qu'on peut élaborer du silicium poreux avec une solution de NH_4F au lieu d'HF. L'étude morphologique a mis en évidence une formation de deux couches nanoporeuse et macroporeuse de différentes épaisseurs. La caractérisation optique de ces couches a montré une très faible luminescence et une faible réflectivité. La réduction de cette dernière sert à la fabrication de couches antireflets utilisées dans de nombreuses applications.

Nous avons synthétisé par diverses méthodes physiques et chimiques des nanofils de silicium. Nous avons utilisé les méthodes de synthèse par voie VLS (mécanisme de croissance vapeur-solide-liquide) et par voie chimique ($HF/AgNO_3$). Nous avons, par ailleurs, réalisé des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par l'Au dans une solution d'HF/H_2O_2, en étudiant l'effet de la concentration des constituants de la solution de gravure, de l'orientation cristallographique et de la résistivité du silicium sur la morphologie de la couche gravée.

Nous avons mis en évidence que des motifs de nanostructures ont été synthétisés par combinaison de la photolithographie et la gravure chimique dans une solution aqueuse d'HF/$AgNO_3$. Un film d'or (10 ou 20 nm) a été déposé préalablement par évaporation thermique et des ouvertures ont été réalisées par lithographie optique sur ce film. Ce dernier a agit en tant que masque pour un temps court de gravure de 5 min. Cependant, des nanostructures de différentes formes ont été réalisées dans les deux régions (recouverte et non recouverte d'or) en augmentant le temps d'attaque, la concentration d'$AgNO_3$ et la température. La diminution de la concentration d'HF et $AgNO_3$ nous a permis de protéger la partie couverte d'or malgré la diminution de l'épaisseur du film d'or déposé à 10 nm. Des nanofils alignés ont été obtenus. Néanmoins, des nanofils latéraux ont été formés en rétrécissant la région couverte d'or. Dans le but de former des nanofils sur la partie protégée par l'or au lieu de celle non couverte, une autre solution de gravure constituée d'HF et H_2O_2 a été utilisée. Ainsi, des nanofils et une couche mince de silicium poreux ont été obtenus respectivement sur les surfaces protégées et non protégées par l'or.

Par ailleurs, en choisissant une concentration de gravure, une température et un dopage approprié de silicium, des nanostructures de différentes formes peuvent être réalisées simultanément sur le même substrat. Cette méthode pourrait potentiellement ouvrir des possibilités pour la fabrication de nouveaux dispositifs, mais aussi pour étudier l'effet des nanostructures de silicium sur le comportement cellulaire et la formation de surfaces antibactériennes.

Finalement, nous avons montré qu'un échantillon de silicium avec des motifs en nanofils de silicium peut être utilisé dans une application très importante dans le domaine de la microbiologie. En effet, des motifs de nanofils de silicium modifiés chimiquement par oxydation et fonctionnalisation par des silanes hydrophobes permettent une rétention efficace de spores Bacillus Cereus. Ce type d'échantillons, nous a permis d'évaluer la rétention de spores sur les différents types de surface. Nous avons confirmé que les spores de surface hydrophobe adhèrent bien sur des zones de silicium hydrophobes ou sur des zones de nanofils de silicium superhydrophobes. Par la suite, nous avons utilisé un dispositif permettant la mesure de la pression d'un flux fluidique nécessaire à déplacer/décrocher les spores. Les forces d'interaction sont quantifiées par dénombrement de spores adhérentes. Cette étude nous a permis de conclure que les forces d'interaction dans le cas des surfaces de silicium plat sont plus importantes que celles des surfaces de nanofils.

La structuration et la modification chimique des surfaces de silicium peuvent être un moyen efficace pour leur utilisation dans des différentes applications antibactériennes ou anti-nettoyage.

Nous avons également réalisé une autre application où les propriétés photocatalytiques des différentes nanostructures de silicium ont été étudiées. Ainsi, nous avons utilisé des nanofils élaborés par voie chimique et VLS ainsi que le silicium poreux gravé par $NH_4F/AgNO_3/HNO_3$. Nous avons étudié en détail la dégradation de la rhodamine B qui a donné une meilleure photoactivité, après avoir testé plusieurs autres colorants tels que le bleu de méthylène et l'acide orange 7.

Nous avons amélioré l'activité photocatalytique de nos échantillons en décorant leurs surfaces par des particules de cuivre et d'argent, ce qui permet une meilleure séparation de porteurs de charge. Nous avons montré que la densité de nanoparticules métalliques est un paramètre dominant la performance photocatalytique. En effet, l'augmentation de la densité de nanoparticules d'Ag et de Cu permet d'améliorer l'efficacité photoctalytique. Nous avons aussi confirmé que les photocatalyseurs étudiés sont légèrement plus actifs sous irradiation UV que sous lumière visible.

Les résultats obtenus dans ce travail sont très prometteurs en raison de diverses applications photocatalytiques des substrats de nanostructures dans l'industrie notamment dans le traitement des rejets et des effluents.

ANNEXES

ANNEXE 1

Etalonnage de la Rhodamine B

L'étalonnage de l'appareil a été réalisé en mesurant l'absorbance des différentes concentrations de la RhB allant de 10^{-5} mol/L à 5.10^{-5} mol/L qui permet de déterminer la concentration inconnue d'une solution de la RhB par mesure de son absorbance. Il est alors possible de déterminer la concentration finale de la solution irradiée, en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \text{Log } I_0 / I = \varepsilon.C.L$$

A : Absorbance,

ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté,

L : Epaisseur de la cellule optique,

C : La concentration du soluté.

Les courbes d'étalonnage des trois colorants sont données par les courbes de la figure A-1.

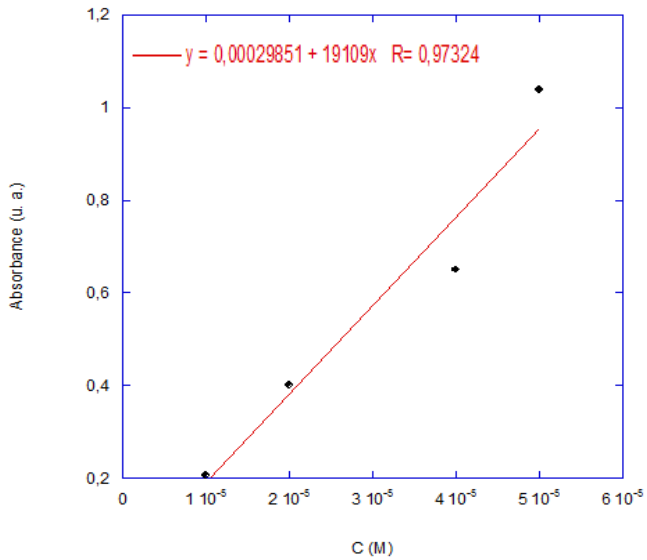


Figure A-1. Courbe d'étalonnage de la rhodamine B.

ANNEXE 2

Métallisation par évaporation thermique

Nous avons déposé les films métalliques à l'aide d'un bâtis à évaporation par canon à électrons. Ces bâtis sont équipés de canons à ions (source COMMONWEALTH et IONTECH 3cm) qui permettent sous pression partielle d'argon et à très faible énergie un « pré nettoyage » des substrats avant dépôt. (Vitesse de dépôt inférieure à 5Å/s - Hauteur max des dépôts aux alentours de 5000 Å)

Le principe de l'évaporation consiste à chauffer le métal à déposer jusqu'à dépasser la température de liquéfaction. La pression de vapeur est alors sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Les atomes métalliques se propagent alors jusqu'à rencontrer un obstacle où il y aura alors échange d'énergie. Lorsque l'atome rencontre le substrat, plus froid, il y a condensation définitive. L'évaporation se déroule dans le vide afin de limiter le nombre d'atomes résiduels et ainsi limiter considérablement les collisions entre atomes. La pression dans l'enceinte est généralement de l'ordre de 10^{-6} Torr.

ANNEXE 3

Hydrophobicité, hydrophilcité d'une surface

Un composé qui repousse l'eau est dit hydrophobe, à cause de son incapacité de créer des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. Sa faible polarité, ne lui permet pas d'avoir d'interactions électrostatiques avec l'eau. L'eau étant très polaire, elle cherche à interagir avec des molécules polaires. Par contre, un composé hydrophile est un composé ayant une affinité pour l'eau. Sa polarité lui permet de créer des liaisons hydrogène avec l'eau ou un solvant polaire.

L'angle de contact θ entre une surface et une goutte de liquide est caractéristique de la mouillabilité d'un matériau. Une surface est considérée comme mouillable lorsque l'angle de contact que forme une goutte avec celle-ci est inférieur à 90° et comme non mouillable dans le cas contraire (figure A-2).

La rugosité et la présence de molécules organiques sont essentielles pour augmenter l'hydrophobicité d'une surface. La modification d'une surface de nanofils de silicium par greffage de molécules contenant une longue chaine carbonée hydrophobe de type –(CH2)-CH3, la rend superhydrophobe. Le terme superhydrophobicité s'emploie donc lorsque l'angle de contact d'une goutte d'eau sur une surface approche 160°. Cependant, lorsque la terminaison chimique de surface est SiO_2, elle devient hydrophile malgré la rugosité de substrat. Une surface plane devient superhydrophile avec cette terminaison.

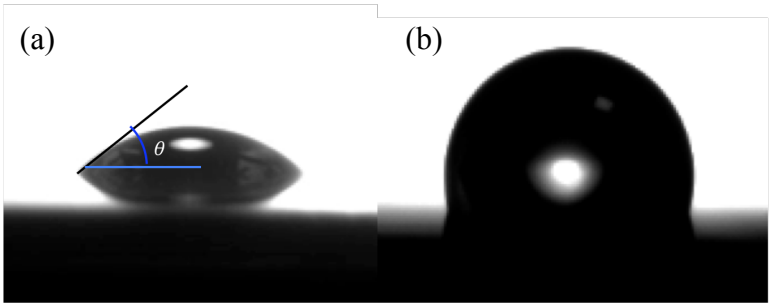


Figure A-2. Goutte d'eau déposée sur deux surfaces différentes : surface mouillable ($\theta <$ 90°) (a), surface non mouillable ($\theta \geq 90°$) (b).

ANNEXE 4

Le four LPCVD

La croissance des nanofils VLS a été faite dans des fours LPCVD (dépôt chimique en phase vapeur à basse pression). Ce sont des fours à des températures pouvant atteindre 1400°C, dotés d'une arrivée de gaz tel que le silane (SiH_4) (Figure A-3).



Figure A-3. Four tubulaire LPCVD.

INDEX DES ABRÉVIATIONS

Ag	Argent
Au	Or
AO7	Acide orange 7
Bi	Bismuth
BM	Bleu de méthylène
cm	Centimètre
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DRX	Diffractions des Rayons X
EDI	Eau Désionisée
EDX	Microanalyse en dispersion d'énergie X
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourrier
HF	Acide fluorhydrique
L	litre
MEB	Microscope à balayage électronique
Min	Minute
mL	Millilitre
mW	Milliwatt
Nm	Nanomètre
NPs	Nanoparticules
OTS	Octadecyltrichlorosilane
PL	Photoluminescence
Pt	Platine
RhB	Rhodamine B
rpm	tours par minute
rpms	tours par minute par seconde
s	Seconde
sccm	cm^3/mn dans les conditions standards (standard cubic centimeter per minute)

SiNF-Ag	Nanofils de silicium décorés par dépôt d'argent
SiNF-Cu	Nanofils de silicium décorés par dépôt de cuivre
SiNF-H	Nanofils hydrogénés
SiNF-Ox	Nanofils oxydés
SiP	Silicium poreux
u.a	Unité arbitraire
UV	Ultra Violet
Vis	Visible
VLS	Vapeur-Liquide-Solide
XPS	Spectrométrie de photoélectrons X
Ω	Ohm

PUBLICATIONS

R. Douani, K. Si-Larbi, T. Hadjersi, **N. Megouda**, A. Manseri, Silver-assisted electroless etching mechanism of silicon, *Journal of Physica Status Solidi*, A, 205 N°2 (2008) 225-230.

N. Megouda, T. Hadjersi, O. El Kechai, R. Boukherroub, L. Guerbous, Properties of Pt-assisted electroless etched silicon IN HF/$NA_2S_2O_8$ solution, *Materials Science Forum*, 609 (2009) 231-237.

N. Megouda, T. Hadjersi, O. Elkechai, R. Douani, L. Guerbous, Bi-assisted chemical etching of silicon in HF/$Co(NO_3)_2$ solution, *Journal of Luminescence*, 129 N°3 (2009) 221-225.

N. Megouda, T. Hadjersi, G. Piret, R. Boukherroub, O. Elkechai, Au-assisted electroless etching of silicon in aqueous HF/H_2O_2 solution, *Applied surface science*, 255 N123 (2009), 6210-6216.

N. Megouda, R. Douani, T. Hadjersi, R. Boukherroub, Formation of aligned silicon nanowire on silicon by electroless etching in HF solution, *Journal of Luminescence*, 129 N°12 (2009) 1750-1753.

N. Megouda, Y. Cofininier, S. Szunerits, T. Hadjersi, O. ElKechai, R. Boukherroub, Photocatalytic activity of silicon nanowires under UV and visible light irradiation, *Chemical Communications*, 47 (2011) 991-993.

N. Megouda, G. Piret, E. Galopin, Y. Coffinier, T. Hadjersi, O. Elkechai, R. Boukherroub, Lithographically patterned silicon nanostructures on silicon substrates, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 6007–6012.

Résumé

Cette thèse a traité les nanostructures de silicium élaborées principalement par gravure chimique assistée par un métal. La plus grande partie du travail a été consacrée à étudier les différents paramètres de synthèse et à caractériser les nanostructures obtenues. Les principaux types de nanostructures étudiés sont les nanofils de silicium et le silicium poreux. Une étude concernant la réalisation des motifs en nanofils de silicium sur la surface du silicium en combinant la lithographie et la gravure chimique assistée par métal a été réalisée. Une autre partie de la thèse a consisté à étudier une application très intéressante à savoir la photodégradation des polluants organiques. Cette étude a bien montré que nos nanostructures élaborées ont une grande efficacité photocatalytique pour la dégradation de la rhodamine B sous irradiation visible et UV. Ce qui met en avant la possibilité d'utiliser ces nanostructures de silicium dans le traitement des eaux contenant des colorants ou des polluants organiques.

Abstract

This thesis addressed the silicon nanostructures prepared mainly by chemical etching assisted by a metal. The largest part of work has been devoted to studying the various parameters of synthesis and characterization of nanostructures. The main types of nanostructures studied are silicon nanowires and porous silicon. A study on the patterning of silicon nanowires by combining lithography and metal-assisted chemical etching was performed. Another part of the thesis was to study a very interesting application that is the photodegradation of organic pollutants. This study has shown that our developed nanostructures have a high efficiency for photocatalytic degradation of Rhodamine B under irradiation of visible and UV. This highlights the possibility of using these silicon nanostructures in the treatment of wastewater containing dyes or organic pollutants.