

Microcapteurs chimiques basés sur des couches nanométriques de silicium polycristallin : application à la détection de plomb

Brice Le Borgne

▶ **To cite this version:**

Brice Le Borgne. Microcapteurs chimiques basés sur des couches nanométriques de silicium polycristallin : application à la détection de plomb. Electronique. Université de Rennes, 2016. Français. NNT : 2016REN1S118 . tel-01540494

HAL Id: tel-01540494
https://theses.hal.science/tel-01540494

Submitted on 16 Jun 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ANNÉE 2016

UNIVERSITÉ DE RENNES 1

UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

pour le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Électronique

Ecole doctorale MATISSE

Brice Le Borgne

Préparée à l'IETR – UMR CNRS 6164
Institut d'Électronique et de Télécommunications de Rennes
UFR Informatique – Électronique

Microcapteurs chimiques basés sur des couches nanométriques de silicium polycristallin. Application à la détection de plomb

Thèse soutenue à Rennes
le 29 novembre 2016

devant le jury composé de :

Gaël GAUTIER
Professeur, INSA Centre Val de Loire / *rapporteur*

Philippe MENINI
Professeur, Université Paul Sabatier Toulouse III / *rapporteur*

Céline TERNON
Maître de conférences, Grenoble INP / *examinatrice*

Florence GENESTE
Directrice de recherche CNRS, Université de Rennes 1 / *examinatrice*

Aurélie GIRARD
Maître de conférences, Université de Nantes / *examinatrice*

Anne-Claire SALAÜN
Maître de conférences, Université de Rennes 1 / *directrice de thèse*

Laurent PICHON
Professeur, Université de Rennes 1 / *co-directeur*

Table des matières

Introduction générale **1**

1 Les capteurs à l'échelle nanométrique **5**

1.1 Nanotechnologies : définition et enjeux 5

1.1.1 Contexte 5

1.1.2 Définitions 7

1.1.3 Exemples de dispositifs nanométriques 8

1.1.4 Les effets de la miniaturisation du silicium 14

1.1.5 Bilan 15

1.2 Les capteurs : généralités 15

1.2.1 Définition 15

1.2.2 Expertise au sein de l'IETR 16

1.2.3 Les capteurs chimiques dans la littérature 32

1.2.4 Capteurs de plomb commerciaux 36

1.2.5 Bilan 39

1.3 Conclusion 40

2 Synthèse, étude et mise en forme de couches de silicium de très fines épaisseurs **41**

2.1 Les états du silicium 42

2.1.1 Le silicium monocristallin 42

2.1.2 Le silicium amorphe 44

2.1.3 Le silicium polycristallin 45

2.1.4 Mesures de conductivité/température sur de très fines couches de Si-poly 51

2.1.5 Analyse par spectrométrie Raman 54

2.1.6 Observation au microscope électronique 56

2.2 Réalisation de transistors à base de nanostructures 57

2.2.1 Étapes de fabrication d'un transistors à base de nanofils de silicium polycristallin 57

2.2.2 Étapes de fabrication d'un transistors à base de nanorubans de silicium polycristallin . . . 62
2.2.3 Caractérisation électrique des transistors . . . 65
2.2.4 La méthode incrémentale de Suzuki . . . 66
2.3 Conclusion . . . 73

3 Élaboration d'un capteur de plomb à base de nanorubans de silicium polycristallin 75
3.1 Fonctionnalisation des nanorubans . . . 76
3.1.1 Contexte . . . 76
3.1.2 Choix des sels de diazonium . . . 76
3.1.3 Structures utilisées pour le capteur . . . 79
3.2 Mise en œuvre du greffage de sels de diazonium . . . 82
3.2.1 Protocole de greffage . . . 83
3.2.2 Vérification de l'efficacité du greffage . . . 84
3.2.3 Conclusion . . . 96
3.3 Utilisation des nanorubans en tant que capteur . . . 97
3.3.1 Vérification de l'accroche des ions de plomb en surface des nanorubans 97
3.3.2 Caractérisation électrique des capteurs d'ions de plomb . . . 100
3.4 Conclusion . . . 109

4 Réalisation d'un transistor *gate-all-around* à base de nanofils de silicium polycristallin. 111
4.1 Introduction . . . 112
4.2 Procédé de fabrication . . . 114
4.3 Caractérisation électrique des transistors . . . 117
4.3.1 Caractérisation électrique en configuration *top-gate* et *bottom-gate* . 118
4.3.2 Caractérisation électrique en configuration *dual-gate* . . . 120
4.3.3 Estimation de la concentration de porteurs dans les nanofils . . . 122
4.3.4 Caractérisation en configuration *gate-all-around* . . . 127
4.3.5 Densité d'états dans les nanofils de Si-poly (DOS) . . . 128
4.3.6 Densités d'états à l'interface nanofils de Si-poly/SiO_2 . . . 129
4.3.7 Bilan . . . 130
4.4 Vers une utilisation en tant que capteur . . . 132
4.4.1 Principe de fonctionnement . . . 132
4.4.2 Procédé de fabrication . . . 132
4.5 Cristallisation latérale induite par catalyseur métallique (MILC) . . . 136
4.6 Conclusion . . . 141

Conclusion générale et perspectives 143

Annexe A : Liste des communications **146**

Introduction générale

Par bien des aspects, les systèmes électroniques sont aujourd'hui en train de changer notre façon de vivre, de consommer, de travailler. Les humains intéragissent en permanence avec des « systèmes intelligents » dont le téléphone portable (*smartphone*) est l'exemple grand public le plus criant.

Les capteurs ont également envahi le domaine de l'industrie pour le contrôle des procédés de fabrication mais également nos foyers. L'Internet des objets, la domotique, la télécommunication sont autant de champs d'application avec lesquels la population non-initiée est en train de se familiariser.

Cette diversité offre aux scientifiques la possibilité de développer de nouvelles générations de capteurs. Le développement de systèmes réalisés à basse température présente un intérêt grandissant dans ce domaine, permettant leur fabrication à faible coût [1, 2]. En parallèle, les nanotechnologies sont de plus en plus présentes dans le quotidien. Certains produits de grande consommation utilisent d'ailleurs les propriétés inédites des matériaux à l'échelle nanométrique. Dans le domaine de l'électronique, ces nano-objets sont très présents. Le nombre de publications au sujet des nanoparticules, nanofils ou nanorubans augmente de manière importante depuis environ quinze ans. Pour les capteurs, les nanotechnologies permettent de s'ouvrir à un nouveau champ d'exploration. Les propriétés de confinement quantiques, de facteur d'aspect permettent d'obtenir des sensibilités tout à fait intéressantes [3, 4]. Devant la diversité des matériaux dont la synthèse est aujourd'hui bien maîtrisée, de nombreux travaux sont encore à mener pour comprendre comment réaliser des capteurs de haute performance.

Enfin, la nécessité de rendre spécifique la détection de certaines espèces chimiques impose aujourd'hui le rapprochement entre les domaines de la microélectronique, de la chimie ou de la biologie. De cette pluridisciplinarité peut naître de nouvelles idées et de nombreuses études montrent aujourd'hui des dispositifs fonctionnalisés pour la détection spécifique d'espèces [5].

Cette thèse, préparée au sein du Département Microélectronique et Microcapteurs de l'Institut d'Électronique et de Télécommunications de Rennes (IETR) est en lien avec ces avancées technologiques auxquelles la Recherche doit s'intéresser. Nos travaux s'inscrivent

dans la continuité de ceux menés au laboratoire depuis plusieurs années dans le domaine des capteurs et des nanostructures. Ils viennent notamment à la suite des travaux de thèse de M. Liang Ni [6] et M^{me} Gertrude Wenga [7].

Notre objectif est de réaliser un capteur de plomb à base de structures de silicium à l'échelle nanométrique. Le plomb fait partie des métaux lourds dont la présence dans l'eau à des concentrations supérieures aux charges naturelles est devenue un problème de plus en plus préoccupant. Les métaux lourds forment une classe importante des polluants, qui sont parvenus dans l'eau à la fois naturellement et à cause de l'exploitation minière, de l'agriculture et de l'industrie. Détecter et éliminer les métaux lourds présente un intérêt majeur car ils sont très persistants, ne sont généralement pas dégradés par les bactéries, sont toxiques, et leur accumulation dans les cellules vivantes conduit à de graves pathologies [8]. Certains métaux lourds ont fait l'objet de réglementations sévères car ils sont toxiques même à l'état de traces. Ainsi, l'exposition à des métaux lourds entraîne des cas de cancers divers, des dégâts au niveau des reins et même la mort dans quelques cas d'exposition aux concentrations très élevées. La problématique de la pollution de l'eau en général est un sujet d'actualité. C'est aussi ce qui a motivé notre travail.

Notre projet a été divisé en quatre chapitres dans ce manuscrit. Nous l'avons également complété par des références bibliographiques et une annexe. La première partie de nos travaux est consacrée à l'étude des couches très fines de silicium polycristallin ($\leq$ 100 nm) afin de mieux comprendre les particularités liées aux faibles épaisseurs de ce matériau fortement désordonné. Une fois le matériau choisi et bien défini, nous avons dédié la deuxième partie de notre étude à la fabrication et à la caractérisation d'un capteur d'ions de plomb à partir de nanorubans de silicium polycristallin. Pour poursuivre nos travaux, nous avons ensuite réalisé une structure originale : un transistor à base de nanofils de silicium dont la grille entoure le canal (appelé « *gate-all-around* »). Cette structure peut permettre d'obtenir des sensibilités plus importantes car la littérature reporte des performances électriques très élevées pour ce type de transistors [9].

Le premier chapitre est essentiellement bibliographique. Il nous a permis de définir ce que sont les nano-objets et de faire une revue des capteurs les utilisant. Nous nous sommes tout particulièrement intéressés aux nanostructures de silicium polycristallin, matériau historiquement étudié par notre laboratoire. Nous présentons également une brève revue des derniers capteurs développés à l'IETR ainsi que les capteurs de plomb présents dans la littérature et dans le commerce. Ceci est présenté dans le but de situer notre travail.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude du matériau sensible de nos capteurs : le silicium polycristallin. Nous verrons comment il est mis en forme, par photolithographie, à travers une description du procédé de fabrication mis au point. Nous avons ensuite caractérisé physiquement et électriquement le comportement de ces couches très minces afin

de déterminer si leur utilisation est compatible avec la réalisation d'un capteur.

Le troisième chapitre s'intéresse à la fabrication, la fonctionnalisation et la caractérisation du capteur de plomb. La principe de détection est basé sur la modification du comportement électrique en présence d'espèces électriquement chargées en surface des nanostructures de silicium polycristallin. La détection électronique permet d'éviter l'utilisation de marqueurs ou de détecteurs optiques pour identifier les espèces. Le travail de fonctionnalisation constitue une partie importante de notre travail et nous a permis de définir une gamme d'utilisation, tout à fait compétitive, de notre capteur.

Le dernier chapitre est consacré à la fabrication d'un transistor *gate-all-around*. Ce transistor dont les performances électriques sont très prometteuses devrait permettre la réalisation de capteurs très performants. Nous présenterons toutefois les difficultés que nous avons rencontré lors de sa fabrication. Nous proposerons des solutions technologiques pour palier aux problèmes rencontrés ainsi qu'une méthode pour améliorer la qualité cristalline de ces couches défectueuses grâce à la cristallisation induite par catalyseur métallique.

Chapitre 1

Les capteurs à l'échelle nanométrique

Ce chapitre présente un état de l'art des capteurs électroniques à base de nano-objets. Nous expliquerons tout d'abord ce qui a motivé ces travaux de thèse, à savoir l'attrait de la communauté scientifique pour les nanotechnologies.

Nous détaillerons ensuite, après les avoir définis, les divers nano-objets qui ont été à l'origine de publications au cours des dernières années afin de comprendre leurs applications et les phénomènes physiques qui leur sont spécifiques. Nous présenterons particulièrement les dispositifs à base de silicium, élément constituant la majorité des dispositifs électroniques, notamment à l'échelle nanométrique.

Après avoir exposé la nature de ces structures, nous nous intéresserons plus particulièrement aux capteurs utilisant les nanotechnologies afin d'améliorer la qualité de la détection. Nous verrons les avantages et inconvénients que procure l'utilisation de nano-structures. Quelques exemples illustreront également cette partie. Nous verrons notamment que l'Institut d'Électronique et de Télécommunications de Rennes (IETR) dispose déjà d'une expertise dans le domaine. Les travaux que nous allons présenter découlent des études menées depuis 2007.

Nous terminerons par une revue des capteurs de plomb existant sur le marché et dans la littérature afin de mieux cerner l'application souhaitée.

1.1 Nanotechnologies : définition et enjeux

1.1.1 Contexte

Au cours de la dernière décennie, on trouve de plus en plus fréquemment le mot technologie et le préfixe nano dans les revues scientifiques, à la Une de nos journaux ou même à la télévision. Les publicitaires utilisent également à outrance ces termes car ils appartiennent

aux champs lexicaux du futur et du progrès. Les matelas Bultex Nano, lessives aux nanoparticules blanchissantes ou encore l'iPod Nano sont des produits du quotidien reprenant ces termes. Ce préfixe d'origine grecque signifiant *nain* suffit à susciter la curiosité voire le désir du consommateur pour le produit vanté. C'est exactement la même chose pour la technologie qui peut se rapporter à tous les domaines dits techniques et qui concerne donc de nombreux objets du quotidien.

La communauté scientifique n'est pas non plus en reste. Si on ne peut lui reprocher de traiter de technologie, car c'est bien là une partie de son rôle, nous pouvons parfois nous demander si la dénomination nanotechnologie n'est pas parfois utilisée avec excès. Nous nous sommes nous-mêmes parfois demandé si nous avions le droit d'employer ce terme pour qualifier nos travaux. C'est pourquoi il est intéressant de se tourner vers la définition de la nanotechnologie et des dispositifs nanométriques.

Si l'intérêt pour ces technologies est grandissant, c'est parce que l'Industrie de l'électronique a su s'adapter et maîtriser les techniques de fabrication à très petite échelle. Intel a commercialisé son processeur dans la technologie 14 nm (taille d'un transistor) en 2014. Samsung fournit également les iPhone 6s avec des transistors de cette dimension. Par ailleurs, des chercheurs des universités de New South Wales (Australie) et de Purdue (États-Unis) ont réussi à mettre au point un transistor à partir d'un seul atome [10].

Cependant, le coût de ces dispositifs à base de silicium reste très important et se cantonne aux applications « processeurs » fabriqués par les fondeurs les plus importants. Il est donc nécessaire de développer la connaissance des nano-dispositifs sur d'autres applications et d'autres matériaux. Les capteurs chimiques, par exemple, ne fonctionnent souvent pas à des fréquences élevées mais nécessitent plutôt un traitement chimique pour permettre la détection spécifique d'une espèce. Enfin, les modèles électriques de certains matériaux sont également encore mal connus, particulièrement à l'échelle nanométrique.

Un des objectifs de ces travaux est de proposer une application capteur, répondant à un besoin réel, aux nano-objets. Nous évoquerons notamment la fonctionnalisation de couches minces, permettant d'élargir les possibilités étudiées jusqu'ici. Pour les applications capteurs, nous allons voir que les nanostructures sont très prometteuses car l'influence du milieu extérieur est plus grande encore que sur les matériaux massifs. Nos procédés de fabrication ne dépassent pas les 600°C ce qui peut être un avantage par rapport aux techniques utilisées dans l'industrie de la microélectronique classique. Cette « basse température » permet l'utilisation de substrats de verre pour la fabrication.

1.1.2 Définitions

Nanotechnologie

Il s'agit d'après le dictionnaire Larousse du « domaine de la science dont la vocation est l'étude et la fabrication de structures (appelées nano-objets) dont les dimensions sont comprises entre 1 et 1000 nm » [11].

Cette définition restant succinte et imprécise, nous pouvons préciser que la nanotechnologie s'intéresse à la manipulation de la matière à l'échelle de la dizaine de nanomètres, soit quelques centaines de fois la distance inter-atomique ($\approx$ 1 nm).

Échelle nanométrique

Pour aller plus loin que la définition du dictionnaire, on peut voir que les nano-objets sont clairement définis par la norme ISO 80004 [12] précisant que ces objets doivent présenter au moins une dimension externe nanométrique, c'est-à-dire « d'une longueur s'étendant approximativement de 1 nm à 100 nm », soit 10^{-9} à 10^{-7} m. On distingue alors principalement trois types de nano-objets dans la norme. Ces trois grandes familles sont à l'origine de tous les éléments de base réalisables à l'échelle nanométrique. Ainsi, les *nanoparticules* sont définies comme des objets dont les trois dimensions ont une longueur inférieure à 100 nm. Les *nanofils* sont des objets dont deux dimensions sont inférieures à 100 nm. Les *nanofeuillets* sont des objets dont une dimension est inférieure à 100 nm. Nous donnerons quelques exemples de telles structures dans la suite de ce paragraphe. La Figure 1.1 présente un extrait de la norme définissant les nano-objets, comme décrits ci-dessus.

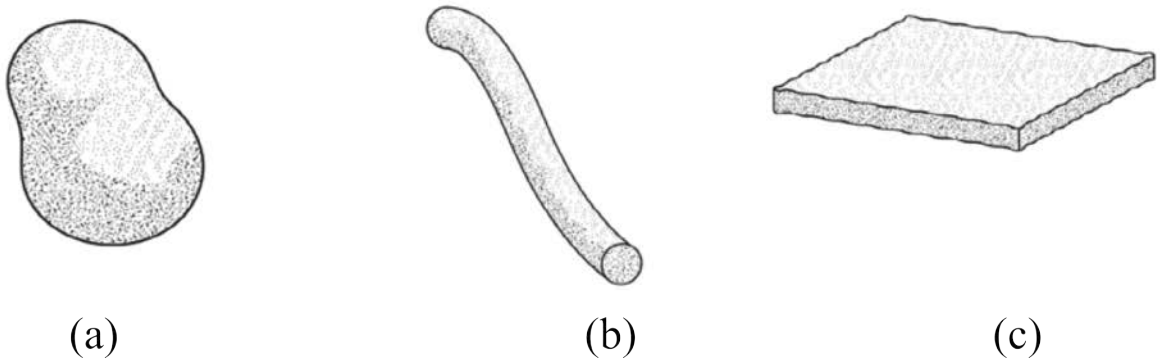


FIGURE 1.1 – Extrait de la norme ISO 80004 présentant (a) une nanoparticule, (b) un nanofil et (c) un nanofeuillet. Ces structures présentent respectivement trois, deux et une dimension nanométrique [12].

On comprend alors que l'appellation nano est souvent abusive. Ces définitions nous ont permis de fixer le contexte de notre étude. Nous allons voir en effet dans la suite de ce chapitre, que les nanotechnologies permettent d'élargir le champ des possibles dans le domaine de l'électronique. Les propriétés physico-chimiques des nano-objets formés dans

un certain matériau sont parfois bien différentes de celles du même matériau réalisé à des échelles plus grandes. Dans le paragraphe suivant, nous allons donner quelques exemples de dispositifs nanométriques afin de mieux comprendre de quoi il s'agit.

1.1.3 Exemples de dispositifs nanométriques

Nous présentons ici différents types de nano-objets présents dans la littérature. Nous évoquerons leurs dimensions, leurs propriétés électriques et les matériaux choisis pour leur réalisation.

Les nanofeuillets

Les nanofeuillets sont des structures considérées comme bidimensionnelles (2D). La troisième dimension, l'épaisseur, étant de taille nanométrique et donc négligeable. Ils sont principalement utilisés pour l'étude des couches minces mais aussi pour la réalisation de composants planaires comme les (O)LEDs[1]. Les TFTs[2] peuvent également avoir recours à ces couches très minces pour la fabrication du canal de conduction afin de réduire le volume et l'occupation de la puce sur le substrat.

Dans la mesure où ces nanofeuillets sont des couches « pleines », ils sont relativement faciles à réaliser. En effet, le dépôt de ces couches se fait généralement de manière successive, par évaporation ou dépôt à pression et température contrôlées. Par conséquent, les matériaux qui les constituent sont très variés. Les structures en « sandwiches » sont fréquentes pour la réalisation d'OLEDs (comme le montre la Figure 1.2) ou de cellules photovoltaïques.

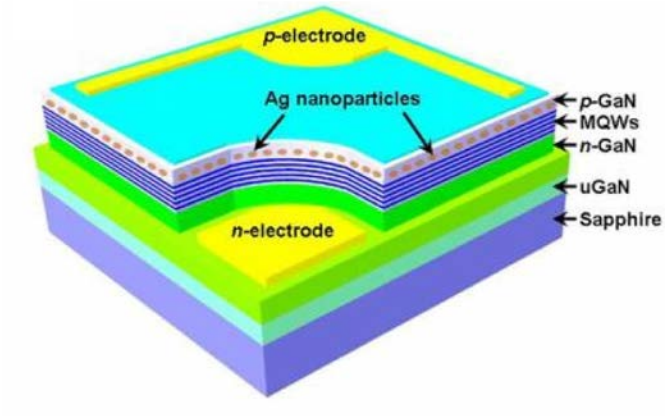


FIGURE 1.2 – Schéma d'une structure en sandwich d'une OLED composée de 5 nanofeuillets de InGaN/GaN [13].

Ces structures trouvent également une application dans le champ des capteurs. On comprend aisément que les propriétés des fines couches sont influencées par la présence

1. (Organic) Light Emitting Diodes
2. Thin Film Transistors

d'espèces présentes dans le milieu. Cet avantage peut devenir un inconvénient car ces nanofeuillets sont très sensibles aux faibles variations de température [14]. Afin de stabiliser le comportement de ces dispositifs, l'une des possibilités est d'augmenter légèrement l'épaisseur des nanofeuillets pour les rendre tridimensionnels. Pour mieux maîtriser la géométrie des feuillets, de nombreuses études passent par la mise en forme de ces couches fines pour former des nanorubans.

Les nanorubans

Les nanorubans sont également des structures 2D mais dont les dimensions sont limitées en largeur et en longueur. Certains considèrent que les nanorubans sont des nanofeuillets de dimensions contrôlées. Nous faisons ici la différence en considérant que les nanorubans sont des structures ayant subi un procédé technologique (photolithogravure, report, etc.) pour atteindre son architecture finale ou dont la croissance se fait naturellement dans une dimension contrôlée. C'est le cas des nanorubans de carbone, souvent obtenus par découpage d'un nanotube de carbone [15, 16].

Synthèse des nanorubans

Nanorubans de carbone (ou de graphène) Ces dernières années, les nanorubans de carbone font partie des structures les plus étudiées. Ils peuvent être formés par épitaxie à partir de wafer de carbure de silicium [17, 18] ou par CVD [3] [19, 20]. Ils sont intéressants car ils peuvent constituer le canal d'un transistor à effet de champs [21], être fonctionnalisés [22] ou encore être utilisés comme élément sensible d'un capteur [23]. La Figure 1.3 présente un exemple de nanorubans de carbone. On remarque la très fine épaisseur de la couche et la non-planarité de la structure.

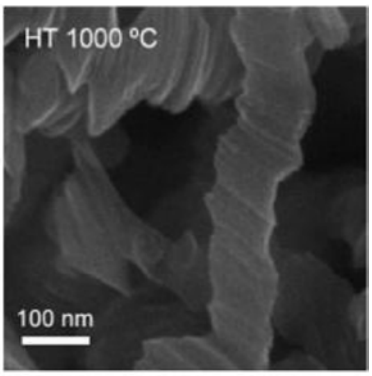


FIGURE 1.3 – Image au microscope électronique à balayage de nanorubans de carbone formés à 1000°C [24].

3. Chemical Vapor Deposition (dépôt en phase vapeur)

Les nanorubans de graphène peuvent également être obtenus par photolithogravure [25] comme le montre la Figure 1.4.

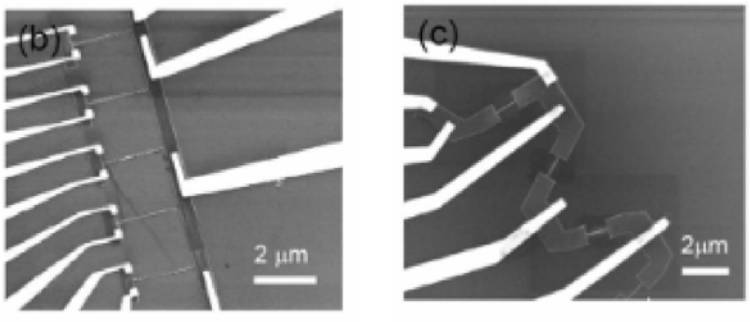


FIGURE 1.4 – Exemple de rubans de graphène obtenus par photolithogravure, d'après [25].

Nanorubans d'oxyde métallique Les oxydes métalliques offrant de grandes possibilités, l'étude de la formation de nanorubans en CuO [26], Al_2O_3 [27] ou encore en SnO_2 [28] est grandissante. La Figure 1.5 montre un exemple de rubans de SnO_2.

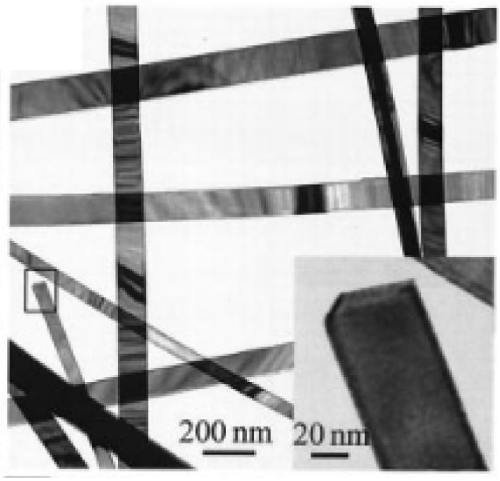


FIGURE 1.5 – Exemple de rubans d'oxide métallique (SnO_2) de très fine épaisseur (6,5 Å), d'après [28].

Les transistors dont le canal est formé par un nanoruban présentent également des caractéristiques intéressantes. Radisavljevic et al. [29] ont publié en 2011 un transistor original à base de MoS_2. Dans ce cas, le canal est formé par une monocouche de MoS_2. Les mobilités obtenues pour cette couche sont comparables à celles des nanorubans de graphène (≈ 200 $cm^2V^{-1}s^{-1}$). La Figure 1.6 présente quelques caractéristiques concernant l'architecture de ce transistor.

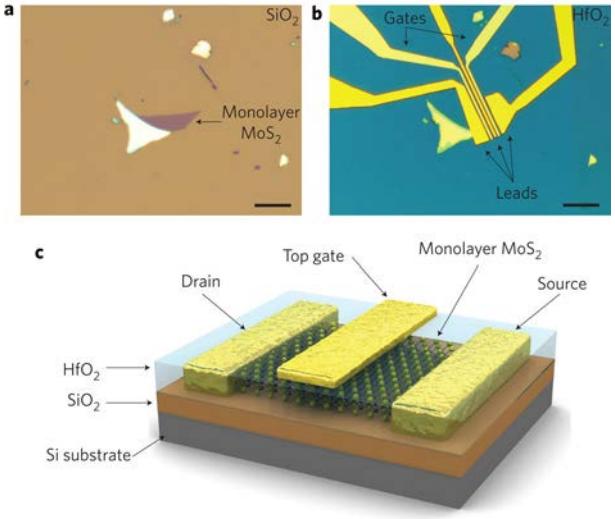


FIGURE 1.6 – Image optique de la monocouche de MoS_2 (a), vue du dessus du dispositif (b) et vue 3D de l'architecture du transistor (c), d'après [29].

Nous verrons dans le paragraphe suivant, consacré au silicium, qu'il existe de nombreux dispositifs basés sur ce matériau.

Les nanofils

Les nanofils font partie des structures les plus étudiées en vue de les intégrer dans les dispositifs électroniques. Leur géométrie permet d'obtenir un très grand rapport surface sur volume ($\frac{S}{V}$), ce qui est généralement leur principal avantage. Cependant, c'est certainement la possibilité de les agencer aussi bien en position verticale [30, 31, 32] qu'en position horizontale [33, 34, 35] ainsi que la variété des matériaux utilisables qui rend l'éventail d'étude si large. Lorsque les nanofils sont en position verticale, on parle parfois de nanopiliers. Les matériaux constituant les nanofils pour les applications en électronique peuvent être des semi-conducteurs III-V [36, 37], en oxyde métallique [38] ou encore en silicium [39]. La Figure 1.7 et la Figure 1.8 présentent un exemple de ces deux types de structures.

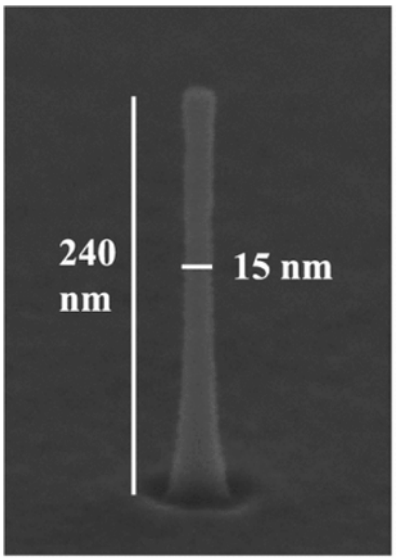


FIGURE 1.7 – Image MEB d'un nanofil d'InGaAs obtenu par lithographie électronique, d'après [40].

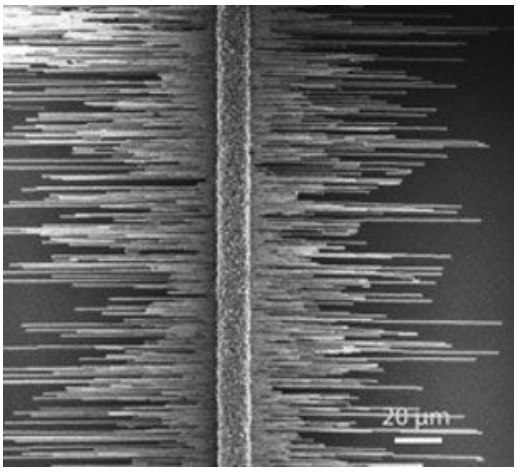


FIGURE 1.8 – Image MEB de nanofils de GaN à croissance horizontale assistée par des guides, d'après [35].

Nous verrons dans le paragraphe suivant que les nanofils donnent des résultats très intéressants pour la détection d'espèces biologiques et chimiques avec une sensibilité importante s'expliquant une fois encore par leur très haut facteur d'aspect qui permet d'augmenter la surface d'échange avec la substance à détecter.

Les nanoparticules

Les nanoparticules sont des sphères dont le diamètre n'excède pas 100 nm de diamètre. On parle parfois de particule unidimensionnelle (1D). Leur utilisation en recherche couvre de nombreux domaines et l'étude de leurs propriétés physiques et structurelles est un sujet d'étude privilégié. Leur champ d'application va du génie civil (peintures, crépits [41]) au pharmaceutique (crèmes solaires [42]) en passant par les hydrocarbures [43] et évidemment, l'électronique.

Si les nanoparticules sont tant étudiées, c'est parce que les propriétés de la matière changent quand le matériau est de dimension proche du nanomètre [44]. En effet, des études ont montré que les particules ont des comportements différents en fonction de divers paramètres. Trois phénomènes physiques sont particulièrement impactés par la taille du système :

— Les propriétés thermodynamiques évoluent. Par exemple, la température de fusion d'une nanoparticule de paladium est plus faible que celle d'un nanofil du même matériau [45].

— Les propriétés mécaniques sont également modifiées. Ainsi, la dureté d'un matériau

peut être augmentée par incorporation de nanoparticules [46]. C'est un comportement profitable dans certaines applications.

— Les propriétés électriques et optiques diffèrent également. Lorsque les nanoparticules sont semi-conductrices, on les appelle « boîtes quantiques » (ou *quantum dots* en anglais) car elles sont soumises aux effets de confinement quantique. En effet, les particules se comportent comme si elles étaient libres lorsque les dimensions du système auquel elles appartiennent sont supérieures à la longueur d'onde de la particule. La bande interdite (ou *gap*) reste stable car l'état énergétique global est continu. Lorsque les dimensions s'approchent du nanomètre, le spectre d'énergie devient discret. La bande interdite est alors dépendante de la taille de la nanoparticule. Ainsi, l'émission de lumière générée par une telle particule se décale vers le bleu du spectre visible lorsque la taille de la nanoparticule diminue. Michael Faraday fut le premier à relever ce phénomène [47]. C'est la raison pour laquelle les *quantum dots* sont fréquemments utilisés pour les dispositifs lumineux (LEDs, OLEDs).

  La Figure 1.9 montre l'évolution de la couleur renvoyée en fonction de la taille des nanoparticules en solution.

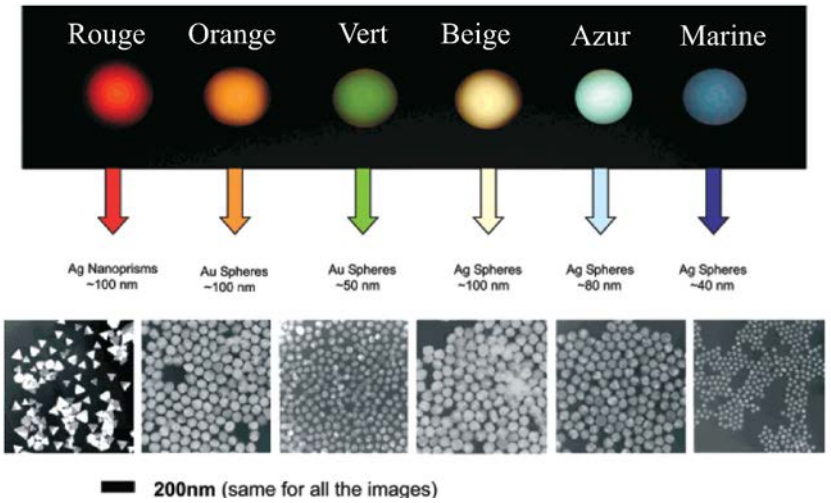


FIGURE 1.9 – Illustration de la dépendance de la couleur à la taille des nanoparticules d'argent et d'or, d'après [48].

Dans le domaine de l'électronique, les nanoparticules les plus utilisées sont les suivantes :

— nanoparticules à base de composants II-IV comme le CdSe ou le CdS obtenues par synthèse colloïdale (dissolution d'un composant précurseur).

— nanoparticules de métaux nobles comme l'argent, l'or ou le nickel, également principalement obtenues par synthèse colloïdale.

— nanoparticules à base de composants III-V comme InP ou l'InAs obtenues par thermolyse à haute température.

— nanoparticules en polymères conducteurs dont les trois grandes familles sont les chaînes carbonées linéaires (ex : polydiacétylène), les chaînes avec cycle aromatique (ex : polythiophène) et les polyanilines (ex : sel d'émeraldine). Elles sont obtenues par voie électrochimique, condensation ou synthèse colloïdale. Ces polymères sont souvent utilisés comme encres conductrices.

— nanoparticules de silicium, obtenues par divers moyens comme la silianisation, les réactions en solutions colloïdales ou la synthèse en phase vapeur.

Enfin, les *quantum dots* sont un cas particulier des nanoparticules. Elles sont semi-conductrices et sont utilisées pour la réalisation de transistors ou dispositifs électroluminescents. Comme nous l'avons vu, les propriétés optiques dépendent de la taille des particules, c'est la raison pour laquelle elles sont actuellement plébiscitées pour la fabrication d'une nouvelle génération de LEDs.

1.1.4 Les effets de la miniaturisation du silicium

Comme nous venons de l'expliquer, les effets de la miniaturisation des matériaux offrent aujourd'hui une large gamme d'utilisation et d'investigation. Le matériau de base d'une grande majorité des composants électroniques étant le silicium, l'IETR a développé de nombreux systèmes basés sur ce matériau. C'est pourquoi nous allons nous intéresser plus particulièrement aux avantages et aux inconvénients que peuvent procurer la réduction des dimensions de structures en silicium.

Les transistors ont été les premiers à être soumis à la miniaturisation. En effet, la volonté d'intégrer de plus en plus de transistors sur un substrat ou dans une puce est la principale motivation. Une réduction des dimensions permet de diminuer les coûts puisque l'encombrement et la quantité de matériau utilisé sont réduits. C'est le premier avantage de la miniaturisation. Les connaissances dans la physique des composants et dans les techniques de fabrication de couches de silicium étant très avancées du fait de son utilisation historique, de nombreux laboratoires ont développé des solutions utilisant les nano-objets de silicium.

Propriétés optiques Les propriétés optiques de nanostructures et plus particulièrement des nanofils de silicium sont différentes de celles du silicium massif. Le confinement quantique permet en effet d'ajuster l'énergie du *gap* au spectre d'émission du soleil [49] ce qui est important pour les applications photovoltaïques.

Propriétés mécaniques Il est également possible d'exploiter les spécificités des nano-objets pour leurs particularités mécaniques. La déformation de ces structures, dont le comportement est piézoélectrique, est exacerbée par la dimension nanométrique du silicium. Ainsi différentes équipes ont réalisé des résonateurs électrostatiques à haute performance dont la partie active est de dimension inférieure à 1 μm [50] et à très faible bruit [51].

Transistors à base de nanocouches de silicium L'avantage de réduire les dimensions du canal d'un transistor est de permettre un confinement quantique dans la couche. Ceci a pour conséquence de produire un faible courant de fuite et donc de diminuer la puissance consommée par le dispositif [52].

1.1.5 Bilan

Nous venons donc de voir que les nanotechnologies couvrent aujourd'hui un vaste champ d'applications dans le domaine des sciences. On trouve dans la littérature de nombreuses structures dont l'élément principal est constitué par un nano-objet, qu'il soit un nanofil, un nanoruban ou des nanoparticules. Les propriétés tout à fait particulières de ces éléments nanométriques permettent d'imaginer de nouveaux composants.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous allons nous intéresser particulièrement aux capteurs à base de nanostructures.

1.2 Les capteurs : généralités

L'objectif de cette thèse est de réaliser un capteur d'ions de plomb (Pb^{2+}) utilisant des nanostructures comme éléments sensibles. Une étude des dernières avancées en matière de capteurs est donc nécessaire en préambule de nos travaux. Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux différents capteurs bio-chimiques dont la technologie et les performances ont été publiées récemment. Nous ferons également le point sur les compétences acquises au cours de ces dernières années par l'IETR à ce sujet. Afin de prétendre à une connaissance plus exhaustive de l'existant sur les capteurs de plomb, nous nous intéresserons brièvement au marché des différents transducteurs. En effet, si le parallèle entre les travaux de recherche et de l'industrie sont parfois difficiles à établir, il est ici nécessaire de présenter une revue des capteurs de plomb commercialisés pour se situer en terme de performances.

1.2.1 Définition

Les capteurs, au sens où nous l'entendons, sont aussi appelés transducteurs. Ils permettent la « traduction » de l'information d'un phénomène physico-chimique en un signal électrique. Le phénomène physique à traduire peut être d'origine très diverse : une variation de température, de concentration d'une espèce en solution, de luminosité, de déformation, *etc.* Les capteurs sont utilisés partout : dans les automobiles, les téléphones portables, les industries... Pour les entreprises utilisant des procédés de fabrication, qu'elles soient dans le domaine du pétrole ou de l'agro-alimentaire, le capteur est le moyen, pour un opérateur, de vérifier le bon suivi de ces procédés. Celui-ci n'a parfois que la valeur issue du capteur indiquée par l'interface à laquelle il a accès pour le contrôle d'un procédé industriel. C'est pourquoi il est très important de donner accès à des composants précis et d'en préciser les gammes d'utilisation.

Les nouveaux enjeux sont la détection de substances nouvelles, l'amélioration des seuils de détections d'espèces, ainsi que d'assurer la spécificité des capteurs. Pour une équipe de scientifiques, il faut en plus être capable de comprendre les phénomènes mis en jeux lors de l'interaction entre le dispositif électronique et le milieu dans lequel il est placé.

1.2.2 Expertise au sein de l'Institut d'Électronique et de Télécommunications de Rennes

Le Département Microélectronique et Microcapteurs de l'IETR développe depuis plus d'une décennie des technologies liées à la détection d'espèces bio-chimiques. Pour cela, de nombreuses solutions techniques, parfois complexes, ont été mises au point, souvent lors de travaux de thèse. Dans ce paragraphe, nous allons détailler les différentes technologies que le laboratoire a su développer pour mieux inscrire nos travaux dans ce contexte.

Capteurs pour la détection de l'hybridation de l'ADN

En 2008, notre laboratoire a développé un premier capteur pour la détection de l'hybridation d'ADN [53]. Détecter un tel phénomène présente plusieurs avantages pour :

— Le diagnostic clinique. En effet, l'analyse de chaque base d'une séquence ADN connue permet de repérer les différences entre deux brins d'ADN [54, 55]. C'est le criblage des mutations.

— La pharmacogénomique. C'est l'identification des gènes dans l'efficacité ou non d'un produit pharmaceutique [56].

— L'environnement. Pour le contrôle de la qualité des eaux et l'analyse microbiologique [57].

Le transistor à grille suspendue (ou SGFET [4]) qui a été mis au point lors de cette étude a permis de prouver la possibilité de détecter cette hybridation.

Le principe est le suivant : des sondes à ADN sont accrochées sur le canal sensible fonctionnalisé avec de l'APTES [5] et du glutaraldehyde [6]. Les cibles d'ADN sont ensuite déposées par « *dropcasting* » afin d'être détectées. Après dépôt de ces cibles complémentaires (capables de s'accrocher à la sonde) ou non-complémentaires (incapables de s'accrocher à la sonde), le test électrique est effectué. Les résultats sont présentés sur la Figure 1.10.

A un courant donné (par exemple -1,5.10^{-4} A), le décalage de la tension est d'environ 250 mV entre la caractéristique du dispositif lorsque l'hybridation a eu lieu et lorsque l'hybridation n'a pas eu lieu. Un tel décalage constitue un seuil de détection suffisant pour conclure quant à l'hybridation ou non.

4. pour Suspended Gate Field Effect Transistor

5. (3-Aminopropyl)triethoxysilane, un aminosilane fréquemment utilisé pour la fonctionnalisation de surface

6. molécule organique généralement utilisée pour fixer des protéines

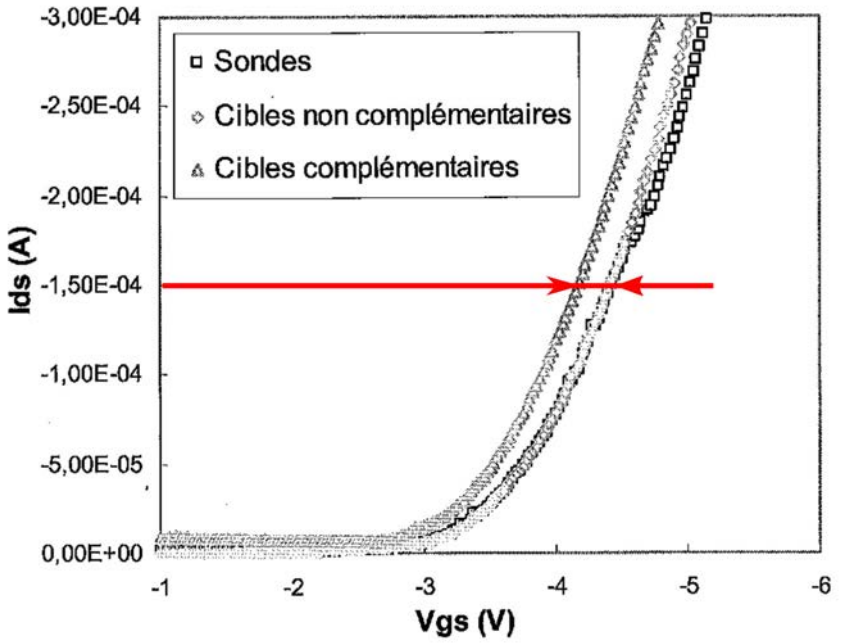


FIGURE 1.10 – Caractéristiques de transfert obtenues sur le transistor SGFET. Les trois courbes montrent la réponse du transistor avec les sondes à ADN (carrés), les sondes à ADN et les cibles non complémentaires (losanges), les sondes à ADN avec les cibles complémentaires (triangles), d'après [53].

Cependant, l'auteur de cette étude concluait à une difficulté dans la reproductibilité des mesures et pouvait l'expliquer. En effet, pas moins de huit masques de photolithographie et d'une dizaine de dépôts étaient nécessaires pour fabriquer le dispositif, avec toutes les erreurs de process que cela peut impliquer. La Figure 1.11 montre la structure finale du SGFET et permet de se rendre compte de la complexité de la structure. Ce travail constituait toutefois une preuve de concept pour la réalisation de ce type de transistors en tant que capteurs.

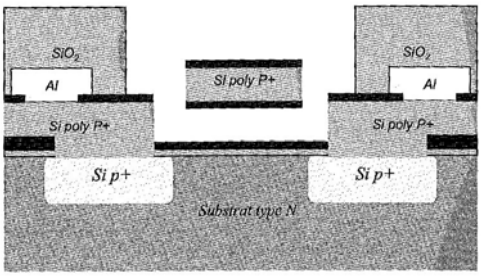


FIGURE 1.11 – Vue en coupe de la structure finale du SGFET utilisé pour la détection de l'hybridation en 2008, d'après [53].

Capteurs nanométriques pour la détection de l'hybridation de l'ADN

En 2013, une étude réalisée au sein de l'équipe a fait évoluer la précédente version de la « puce à ADN ». En effet, le design du transistor a été totalement repensé afin d'améliorer la sensibilité et de résoudre les problèmes liés à la fabrication du composant. Le nombre de masques nécessaires aux étapes de photolithographie a donc été réduit à trois. L'élément sensible a également changé. Le canal ne se forme plus dans une couche pleine de silicium polycristallin mais dans un nanofil du même matériau [58]. Les Figures 1.12 et 1.13 montrent la structure de ce premier transistor à nanofils réalisé dans le laboratoire rennais.

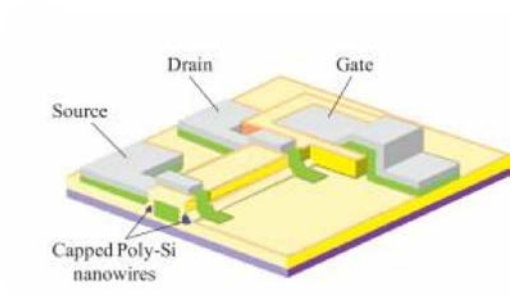


FIGURE 1.12 – Schéma de la structure finale du transistor à deux nanofils de silicium polycristallin réalisé à l'IETR, d'après [58].

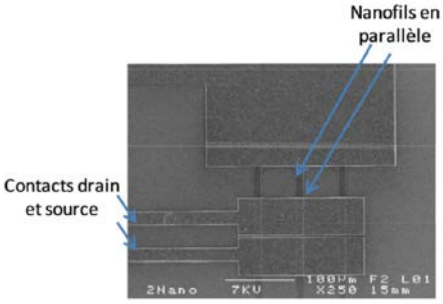


FIGURE 1.13 – Image MEB de ce même transistor, d'après [7].

Le principe est le même que sur le SGFET avec accroche de brins d'ADN sonde sur les nanofils fonctionnalisés et mise en contact, par *dropcasting*, avec les brins cibles complémentaires ou non. Les caractéristiques de transfert obtenues sont présentées par la Figure 1.14.

On constate qu'en présence de sondes complémentaires, la caractéristique de transfert se décale vers les tensions positives plus faibles. En effet, lorsque l'hybridation se produit, des charges négatives se concentrent en surface. La modification du potentiel de surface engendre un effet de grille chimique s'ajoutant à la polarisation de grille « classique ». Ainsi, le courant dans le canal de conduction de type N formé par le nanofil augmente à tension de grille V_{GS} fixe. La tension de seuil diminue donc.

A un courant donné (1.10^{-8} A), le décalage de la tension est cette fois d'environ 3 V entre la réponse électrique du dispositif lorsque l'hybridation a eu lieu et lorsque l'hybridation n'a pas eu lieu. Un décalage de plusieurs volts est largement suffisant pour conclure quant à l'hybridation ou non. Le décalage de la tension de seuil par rapport au SGFET précédemment décrit est d'environ 2,75 V. Ce gain important est probablement dû au passage d'une couche mince à l'utilisation du nanofil à haut rapport d'aspect comme élément sensible. Ce capteur a permis d'atteindre une limite de détection de l'ordre de la femtomole [58].

Cependant, si le procédé de fabrication a été simplifié par rapport à la version précé-

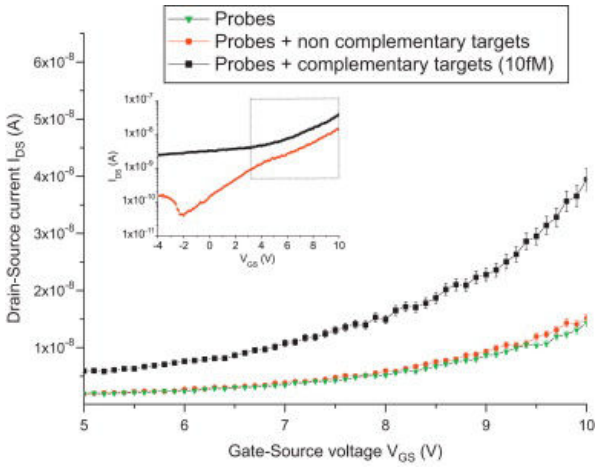


FIGURE 1.14 – Caractéristiques de transfert obtenues sur le transistor à base de nanofils de silicium polycristallin. Les trois courbes montrent la réponse du transistor avec les sondes à ADN (triangles), les sondes à ADN et les cibles non complémentaires (cercles), avec les sondes à ADN et les cibles complémentaires (carrés), d'après [58].

dente du capteur, il reste toutefois assez difficile à maîtriser. Même si un important travail d'optimisation a été effectué pour la réalisation de la marche et la formation des nanofils, ces derniers peuvent présenter un état de surface aléatoire et très dépendant des conditions de fabrication (gravure plasma, *etc.*). On peut alors supposer que la qualité de la détection et la reproductibilité des dispositifs peuvent être impactées par la gravure sèche.

Capteur nanométrique de pH

Le « potentiel hydrogène » (ou pH) est une échelle numérique pour déterminer l'acidité ou la basicité d'une solution aqueuse. Ce paramètre dépend en fait de la quantité d'ions d'hydrogène contenus dans cette solution. Cette notion a été introduite par Søren Sørensen en 1909 [59]. La véritable définition du pH dépend de l'activité thermodynamique des ions hydrogène dans la solution [60] mais cette activité est souvent approximée à la concentration en ions lorsque l'on parle d'une solution. Ainsi, le pH est défini comme tel :

$$pH = -log[H_3O^+]$$

Une valeur de pH est comprise entre 1, pour une solution très acide, et 14, pour une solution très basique. Le pH est dit « neutre »lorsque les espèces oxydantes et réductrices sont présentes en quantités égales. Alors pH = 7.

La mesure du pH trouve de nombreuses applications dans l'industrie chimique, l'agroalimentaire ou le contrôle de qualité des eaux. La surveillance permanente du pH est donc capitale pour ces industriels et c'est pourquoi différentes technologies de capteurs ont été développés.

A l'IETR, un capteur de pH a été mis au point en 2013. Ce capteur utilisait la même technologie à base de nanofils de silicium polycristallin que le capteur à ADN présenté sur la Figure 1.12. Cette fois, les nanofils, utilisés comme éléments sensibles, ne nécessitaient pas de fonctionnalisation et étaient donc directement mis en contact avec la solution de pH. La Figure 1.15 montre les courbes de mesures obtenues. La mesure était effectuée en fixant le courant I_D à 50 nA, 80 nA et 100 nA puis en relevant la valeur V_{GS} pour les différentes valeurs de pH à $V_{DS} = 1$ V.

Les résultats obtenus se sont montrés très prometteurs, affichant des sensibilités pouvant atteindre 100 mV/pH, niveau supérieur à la sensibilité théorique de Nernst (59,5 mV/pH). Ces résultats s'expliquent par un effet d'amplification capacitif [7].

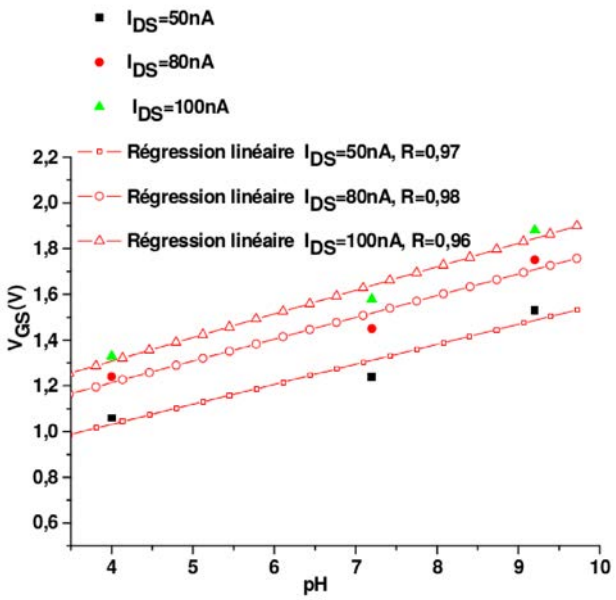


FIGURE 1.15 – Mesure de la variation de V_{GS} en fonction du pH pour des valeurs de I_{DS} de 50 nA, 80 nA et 100 nA, d'après [7].

Capteur de pH à canal microfluidique

En 2014, une autre technologie a été mise au point pour la mesure du pH. Il s'agissait d'un transistor à canal microfluidique. Ce canal est une structure de PDMS[7] dont les dimensions sont micrométriques (200 μm de largeur, 1 μm de hauteur et 1 à 2 mm de longueur). Il permet de faire circuler un liquide (ici, la solution de pH) au niveau du canal du transistor. L'architecture du composant est présentée par la Figure 1.16.

7. Polydiméthylsilocane, un polymère organominéral

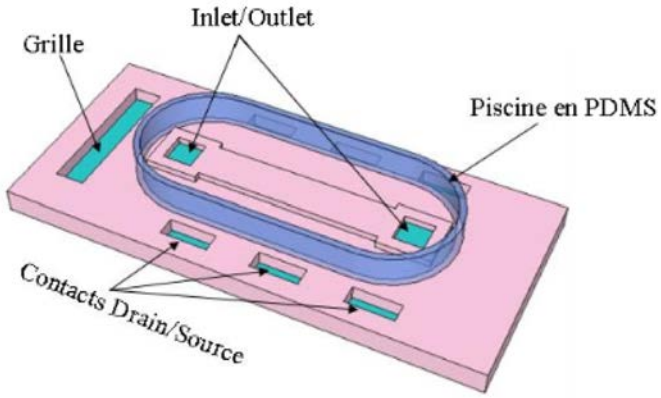


FIGURE 1.16 – Schéma illustrant le transistor à canal microfluidique pour la mesure du pH, d'après [61].

La sensibilité annoncée pour ce capteur est de 304 mV/pH ce qui est à nouveau bien supérieur à la limite nernstienne des ISFETs, comme le montre la Figure 1.17. Ce résultat peut être surprenant mais le faible nombre de points de mesures et le manque d'informations concernant la température d'utilisation peut nous empêcher de conclure définitivement quant à cette valeur. Néanmoins, la sensibilité reste importante et rend le dispositif intéressant.

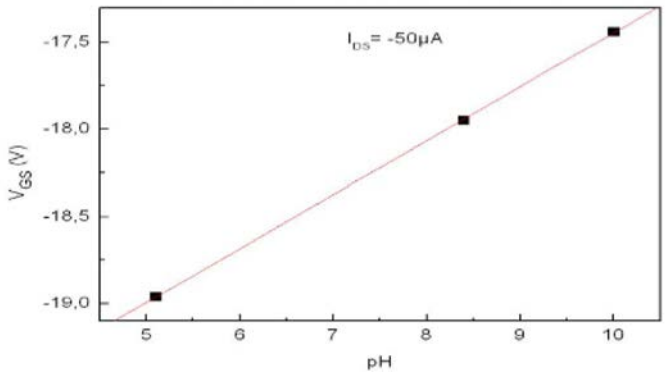


FIGURE 1.17 – Evolution de la tension de grille en fonction du pH pour un courant I_{DS} = -50 μA, d'après [61].

Le principal inconvénient de cette technologie reste la technique de fabrication et le bon fonctionnement du canal microfluidique. Du fait de ses dimensions, la circulation du liquide dans le canal demeurait compliquée, nécessitant une pression très importante pour la rendre possible.

Capteurs mécaniques : jauges de contraintes

De récents travaux ont été menés au sein du laboratoire afin de développer des matrices de jauges de contraintes pour une mesure très précise de déformations locales. Le choix du matériau actif s'est porté sur le silicium microcristallin (μc-Si). La mise en forme des couches de silicium microcristallin est la même que celle de silicium polycristallin. Les techniques de gravures utilisent les méthodes classiques de photolithographie et de gravure par plasma.

Le développement de ce capteur a permis d'atteindre un facteur de jauge intéressant (= -31) et un coefficient de piezorésistivité de -4.10^{-10} Pa^{-1}. Les résistances, disposées en structures *TLM*[8] étaient réalisées sur des substrats flexibles. La structure matricielle est représentée par la Figure 1.18.

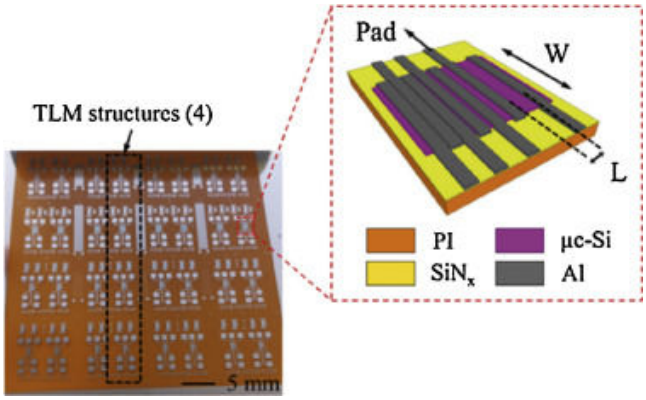


FIGURE 1.18 – (a) Photographie du dispositif, (b) Schéma de la structure matricielle : chaque structure *TLM* est composée 6 résistances de différentes longueures L (5, 10, 20, 40, 80 et 160 μm). 4 largeurs W ont été étudiées (1000, 500, 250 and 125 μm), d'après [62].

Le développement de capteurs sur substrats flexibles bon marché est un vrai challenge technologique car il nécessite des dépôts de silicium à basse température (T$\leq$ 300°C).

Capteur de gaz

Différentes technologies de capteurs de gaz ont également été étudiées au laboratoire. Ils sont principalement basés sur l'utilisation de nanofils de silicium. Ainsi, en 2012, après développement de la technique de croissance VLS[9] de nanofils de silicium, différentes architectures ont été testées pour statuer quant à l'efficacité de tels dispositifs sur la détection d'ammoniac (NH_3) [6].

Une première structure « en V » a d'abord été mise au point car elle permet le confine-

8. Transmission Line Method : méthode consistant à réaliser plusieurs résistances de longueurs différentes afin d'extraire la résistance de contact correspondant à l'interface métal/semi-conducteur.
9. Vapor Liquid Solid

ment des espèces à détecter. Après gravure TMAH [10] d'un wafer de silicium afin d'obtenir une gravue en V, et dépôt d'une couche isolante, des électrodes en silicium polycristallin sont déposées. Ensuite, des nanofils de Si-poly non-intentionnellement dopé sont synthétisés par croissance VLS. Les nanofils viennent s'enchevêtrer pour former une résistance entre chaque électrode, comme l'illustre la Figure 1.19.

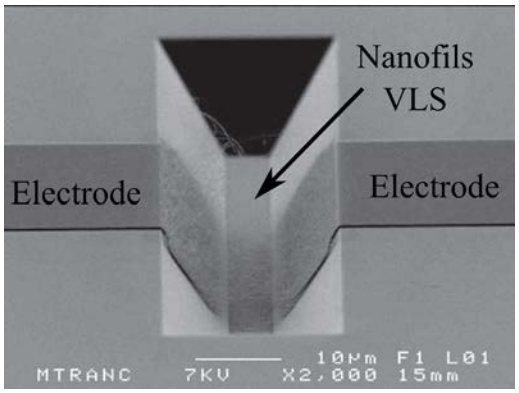


FIGURE 1.19 – Image MEB de la structure « en V » avec les nanofils VLS de Si-poly entre les électrodes pour réaliser une résistance, d'après [63].

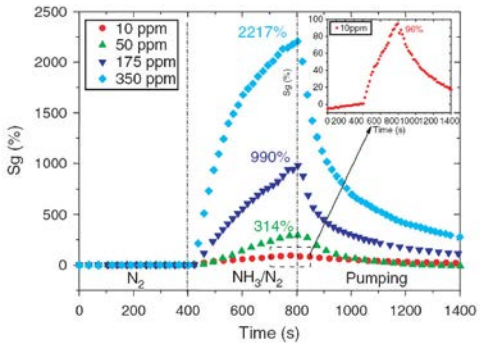


FIGURE 1.20 – Courbes de sensibilité obtenues pour la détection d'ammoniac à différentes concentrations, sur les structures résistives « en V », d'après [63].

Ce dispositif est ensuite exposé à une atmosphère de NH_3 à des concentrations allant de 10 ppm à 350 ppm pendant 400 s puis exposée à l'azote et au vide comme le montre la Figure 1.20. Les courbes mettent en avant la détection de l'ammoniac et le retour au niveau de départ une fois l'exposition et le pompage du gaz terminé. La variation de résistance par rapport à la résistance initiale $S_g = \frac{\Delta R}{R_g}$ varie alors de 96% à 2217%. Cette variation est très importante et traduit une grande sensibilité du Si-poly à l'ammoniac. Les nanostructures qui composent cette résistance permettent probablement d'accroître cette sensibilité.

Une deuxième structure en peignes interdigités a ensuite été étudiée. Cette structure s'est avérée plus simple dans sa fabrication puisqu'elle ne nécessitait pas la gravure TMAH pour obtenir la forme en V. Comme on peut le voir sur la Figure 1.21, une étape de photolithographie est nécessaire pour le design des peignes et des électrodes. Des nanofils sont ensuite synthétisés par VLS comme pour le dispositif précédent, dans le but de réaliser des résistances en peignes interdigités.

10. Tétraméthyl ammonium hydroxyde : $N(CH_3)_4^+OH^-$

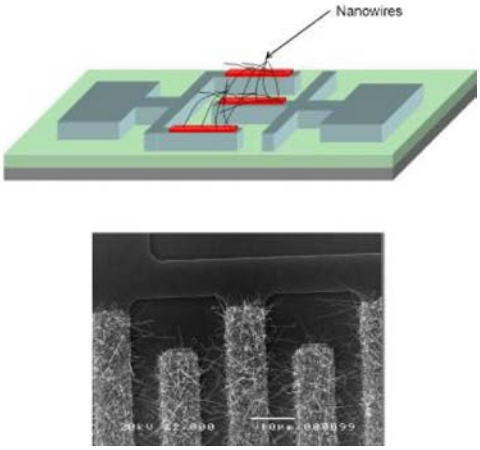


FIGURE 1.21 – Schéma d'illustration et image MEB de la structure en peignes interdigités avec les nanofils VLS de Si-poly non-intentionnellement dopé entre les électrodes pour réaliser une résistance, d'après [64].

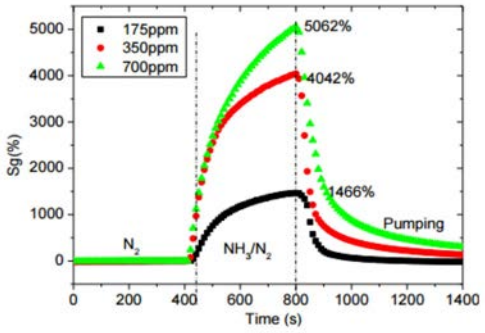


FIGURE 1.22 – Courbes de sensibilités obtenues en détection d'ammoniac sur les structures résistives en peignes interdigités, d'après [65].

Le même test a ensuite été réalisé sur cette structure pour vérifier la détection du NH_3 et évaluer l'importance de la géométrie du dispositif. La Figure 1.22 montre le résultat de cette expérience. On constate que la variation de $S_g = \frac{\Delta R}{R_g}$ est ici de 4042% (pour 350 ppm) ce qui est plus important que pour les résistances en V. Cette sensibilité plus élevée s'explique probablement par le grand rapport d'aspect des nanofils présents sur cette structure.

En 2012, une thèse a permis de développer la synthèse des nanofils par la méthode des espaceurs [66] au sein du laboratoire. Cette technique qui emploie la photolithographie pour définir la longueur du/des nanofil(s) a été dévelopée entre les années 1990-2000 [67, 68, 69] et est actuellement utilisée par le fabricant Intel pour les processeurs en technologie 14 nm [70].

La technique de l'IETR consiste à graver une marche d'oxyde de silicium de manière très isotropique – dont la longueur détermine celle du nanofil – puis de déposer une fine couche ($\approx$ 100 nm) de Si-poly non-intentionnellement dopé sur la marche. Ce dépôt étant conforme, il épouse parfaitement la géométrie de la marche. La couche de Si-poly est ensuite gravée par plasma. Un résidu de Si-poly se forme alors dans l'angle de la marche. Ce résidu est un nanofil dont le rayon est le même que la hauteur de la marche, soit environ 100 nm. Par métallisation aux extrémités du nanofil, il est possible de créer une résistance à partir du résidu. La Figure 1.23 montre la structure obtenue par cette technique.

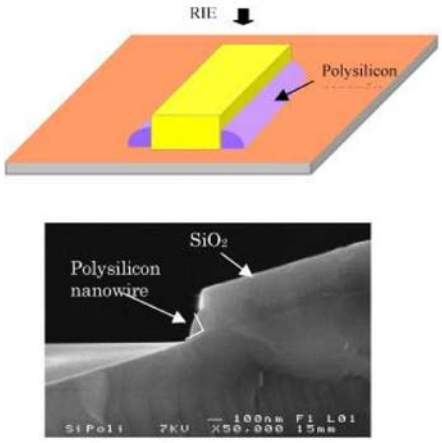


FIGURE 1.23 – Schéma de la structure résistive réalisée avec des nanofils de Si-poly par la technique des espaceurs et vue MEB en coupe du résidu formé dans l'angle de la marche en SiO_2, d'après [64].

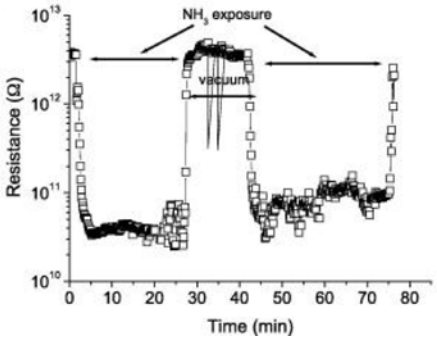


FIGURE 1.24 – Courbes obtenues en détection d'ammoniac (350 ppm) sur les structures résistives utilisant la technique des espaceurs, d'après [64].

Les résultats en détection d'ammoniac obtenus sont présentés par la Figure 1.24. Il montrent une variation de la résistance de l'ordre de $10^2\%$. Cette valeur plus faible que pour les nanofils VLS peut s'expliquer à nouveau par le rapport $\frac{S}{V}$ plus faible sur ces structures. Si l'auteur n'émet pas d'hypothèse, on peut imaginer que cette sensibilité accrue l'est grâce au phénomène de gravure. En effet, la gravure plasma apporte une rugosité au nanofil. Celui-ci montre donc plus d'aspérités susceptibles d'être en contact avec l'espèce chimique à détecter et donc à être influencé par l'ammoniac. Ceci reste toutefois une hypothèse.

En 2013, des structures similaires ont été testées avec des nanofils suspendus de 100 nm de rayon [7]. Le process décrit précédemment est répété mais les nanofils sont ensuite « libérés » par gravure de la couche sacrificielle de SiO_2 sur laquelle ils sont posés. La suspension de ces nanofils permet d'accroître la surface (et donc le rapport surface sur volume) en contact avec les espèces à détecter. Les Figures 1.25 et 1.26 montrent un exemple de nanofils suspendus.

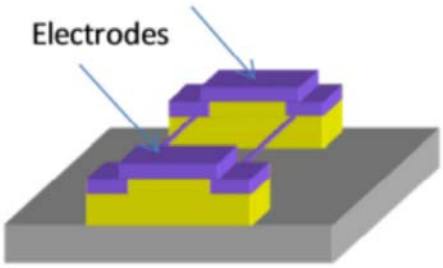


FIGURE 1.25 – Schéma d'illustration de la structure résistive réalisée avec des nanofils de Si-poly non-intentionnellement dopé par la technique des espaceurs, puis suspendus par gravure de SiO_2, d'après [7].

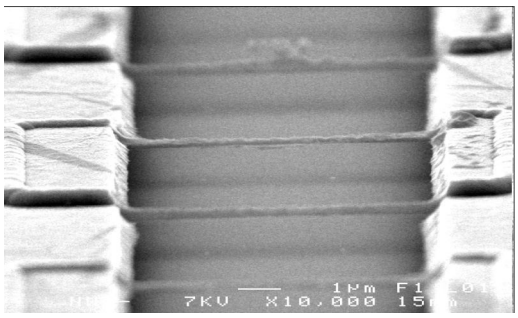


FIGURE 1.26 – Vue au MEB de la structure suspendue obtenue. Le nanofil est ici suspendu à 1 μm de hauteur, d'après [71].

Différentes mesures ont été réalisées pour comparer l'intérêt de la suspension de ces nanofils. La Figure 1.27 montre l'effet de l'ammoniac sur le courant circulant dans le nanofil.

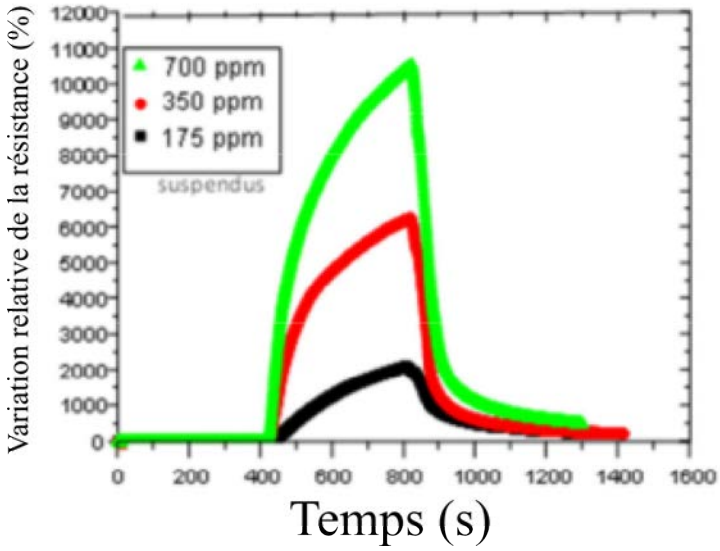


FIGURE 1.27 – Variation relative de la résistance des nanofils de Si-poly non-intentionnellement dopé en fonction du temps d'exposition à trois concentrations de NH_3. Cette variation augmente avec la concentration du gaz, d'après [58].

La comparaison a ensuite été effectuée avec les nanofils suspendus ou non (de 100 nm de diamètre) et les couches minces de Si-poly (de 80 nm d'épaisseur) comme le montre la Figure 1.28.

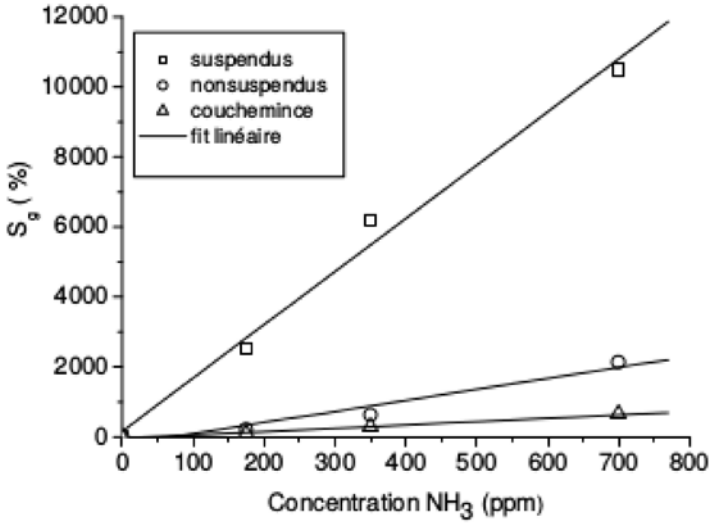


FIGURE 1.28 – Comparaison des sensibilités mesurées pour des nanofils de Si-poly suspendus, non suspendus et des couches minces, d'après [7].

Si les couches minces sont les moins sensibles, elle tend à montrer que les nanofils suspendus sont plus sensibles que ceux non suspendus. Les nanofils suspendus et non suspendus sont respectivement 15 fois et 4 fois plus sensibles que les couches. Cette grande différence a donc animé la volonté d'étudier l'effet du rapport surface sur volume sur la détection, comme le montre la Figure 1.29.

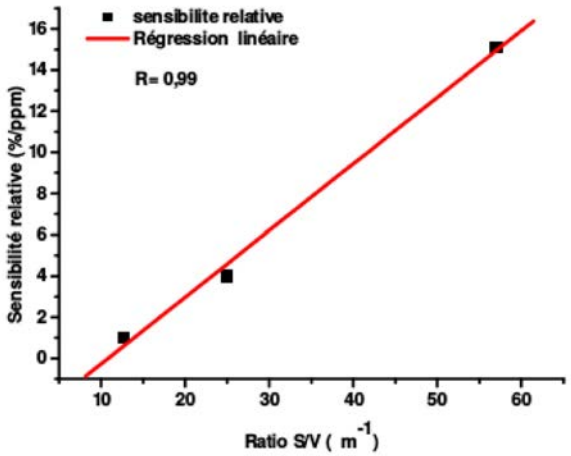


FIGURE 1.29 – Mesure de la sensibilité en fonction du rapport surface sur volume. Le rapport entre les deux est linéaire dans la gamme mesurée, d'après [7].

On constate que la sensibilité semble augmenter de manière linéaire avec le rapport $\frac{S}{V}$. Les différences de procédé de fabrication pour la réalisation de ces dispositifs peuvent rendre difficile la comparaison.

Afin de compléter cette étude et de vérifier le potentiel de ces nanofils pour la détection d'ammoniac pour une utilisation sur site, nous avons souhaité évaluer les limites de détection du capteur. Pour cela nous avons fabriqué les mêmes dispositifs en nanofils de silicium réalisés par la technique des espaceurs.

Étude complémentaire sur les capteurs de gaz Nous avons réalisé la mesure suivant le même protocole que les études précédentes en exposant les échantillons au NH_3 à 350 ppm durant 400 s puis en effectuant un pompage durant 400 s. Nous avons répété ce cycle de mesure douze fois consécutives pour voir l'effet du cyclage sur ces capteurs. La Figure 1.30 présente le résultat de ce cyclage.

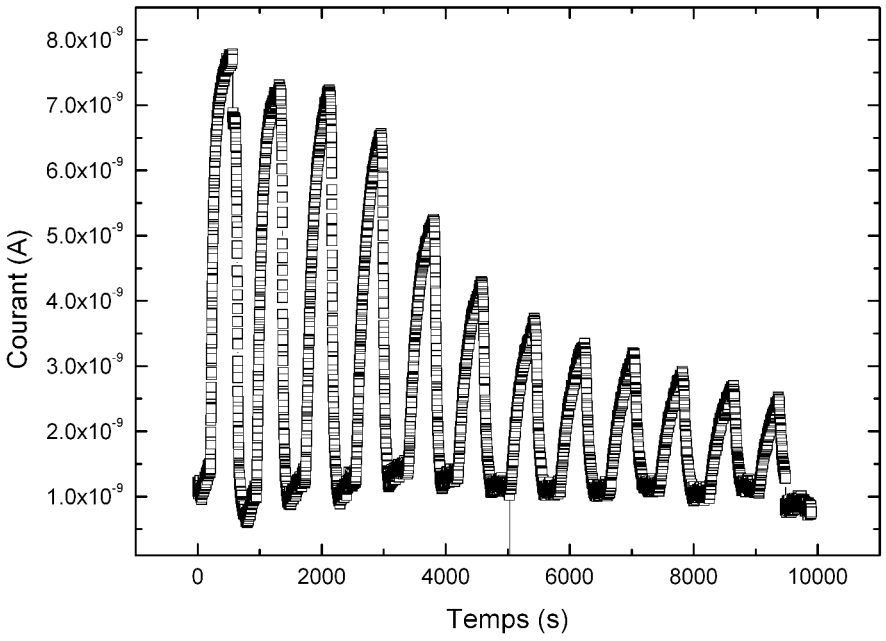


FIGURE 1.30 – Mesure du courant en fonction du temps lors d'une exposition de 12 cycles consécutifs à l'ammoniac.

Du fait du protocole que nous nous sommes fixés, à savoir arrêter l'injection de gaz après 400 s de mesure, le courant maximal relevé diminue après chaque mesure.

En effet, après douze cycles, le courant mesuré perd près de 80% du signal lors de la phase d'injection de gaz. Il est alors difficile de savoir si la sensibilité est impactée par la mesure ou si un autre phénomène se produit. Il est clair en tout cas que la réponse du

capteur est de plus en plus lente. On remarque en effet que la pente caractéristique de l'injection de NH_3 diminue à chaque mesure.

Le Tableau 1.1 récapitule les grandeurs importantes extraites de cette mesure. Nous avons notamment défini la « réponse à 150 secondes », ΔI_{C150}, qui correspond à l'augmentation du courant entre l'injection du gaz et 150 s plus tard pour chaque cycle. Les 150 s ont été choisies car 90% de la valeur maximale du courant est atteint après 150 s lors du premier cycle.

Cycle	ΔI_{cycle} (nA)	$\Delta \%I_{cycle1}$ (%)	ΔI_{C150} (nA)
1	6,29	0	5,66
2	6,13	2,5	5,09
3	6,00	4,6	4,18
4	5,17	17,7	3,24
5	3,79	39,8	2,92
6	2,9	53,9	1,84
7	2,46	60,9	1,5
8	2,12	66,3	1,25
9	2,03	67,7	1,23
10	1,68	73,3	0,92
11	1,63	74	0,91
12	1,33	78,9	0,77

TABLE 1.1 – Grandeurs importantes issues de la mesure en continu sur 12 cycles d'exposition du capteur à l'ammoniac : augmentation du courant (ΔI_{cycle}), pourcentage d'augmentation du courant par rapport au cycle 1 ($\Delta \%I_{cycle1}$) et réponse à 150 s (ΔI_{C150}) pour chaque cycle.

Le phénomène n'est pas simple à expliquer car les réactions physico-chimiques mises en jeu lors de la détection ne sont pas bien comprises. Dans la littérature, il est fréquemment expliqué de la manière suivante : l'ammoniac étant un gaz réducteur, il est donneur d'électrons. Lorsqu'une molécule entre en contact d'un nanofil, elle se dissocie suivant l'équation :

$$NH_3 \longrightarrow NH_3^+ + e^-$$

L'électron ainsi cédé participe à la conduction électrique en surface des nanofils et provoque une augmentation du courant électrique. Ceci n'explique toutefois pas pourquoi il y a diminution progressive du courant maximum observé après plusieurs cycles de détection. A priori, la formation d'un oxyde natif en surface du nanofil, empêchant l'échange de charges, est à exclure. En effet, la totalité de la mesure se fait soit sous vide primaire, soit sous flux d'azote. D'autres phénomènes sont donc à privilégier. Nous avons notamment remarqué que la régénération partielle du capteur était possible en plongeant les nanofils dans une solution de fluorure d'hydrogène (HF) diluée à 2% pendant environ 10 secondes.

La Figure 1.31 illustre cette régénération. Le dispositif est d'abord exposé à l'ammoniac pendant 12 cycles puis régénéré au HF. Elle présente la mesure du premier et du douzième cycle ainsi que celle du premier cycle après régénération.

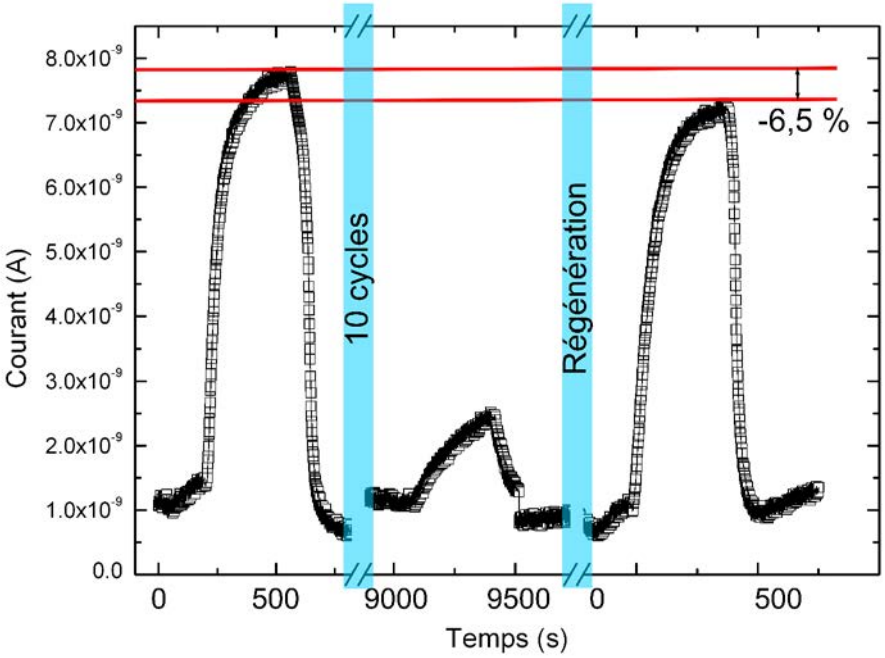


FIGURE 1.31 – Mesure du courant en fonction du temps des cycles 1 et 12, puis après régénération du capteur. La valeur du courant maximal perd 6,5 % par rapport à la première mesure.

Une telle opération permet de créer des liaisons $Si-H$ qui peuvent participer à la conduction en surface des nanofils lors de la décomposition de la molécule de NH_3 en surface. Ainsi, après plusieurs cycles de détection, le nombre de liaisons $Si-H$ disponibles est de moins en moins important, ce qui diminue l'augmentation du courant. Le phénomène s'expliquerait alors comme le diagramme présenté par le Tableau 1.2.

Protocole	Observations	Explications
Désoxydation HF 2% ($\approx$ 10 s)	Régénération du capteur	Création de liaisons $Si-H$
Mise sous vide primaire	Légère diminution du courant	Désorption des molécules en surface - Rupture de quelques liaisons $Si-H$
Mise sous atmosphère neutre N_2 à 500 mbar	Légère augmentation du courant	Effet de la pression
Injection de NH_3 - Cycle 1	Forte augmentation du courant	Décomposition des molécules de NH_3 au contact des liaisons $Si-H$ - Création d'un courant en surface du silicium
Mise sous vide primaire	Diminution du courant - Retour au niveau de départ	Pas de décomposition des molécules de NH_3 - Pas de courant additionnel lié à ce phénomène
Mise sous atmosphère neutre N_2 à 500 mbar	Légère augmentation du courant	Effet de la pression
Injection de NH_3 - Cycle 2	Augmentation du courant moins rapide que lors du cycle 1	Nombre de liaisons $Si-H$ disponibles plus faible
...	...	...
Injection de NH_3 - Cycle 12	Augmentation très lente du courant	Très peu de liaisons $Si-H$ disponible - Conduction surfacique plus difficile

TABLE 1.2 – Principe de fonctionnement et observations liées à la détection d'ammoniac par des nanofils de silicium polycristallin. Effet de la diminution du temps de réponse des capteurs.

Cependant, nous avons constaté que le nombre de cycles avant la « saturation » totale du capteur – à savoir avant le moment où le composant ne réagit plus lors de l'injection du capteur – est dépendant de la concentration de NH_3 injecté. Cette observation n'est pas reportée ici. Nous pouvons toutefois conclure que si les nanofils de Si-poly et plus généralement les objets à base de Si-poly sont de bons candidats pour la détection d'ammoniac, leur stabilité pose problème. L'emploi du silicium « nu » peut donc s'avérer problématique. Des études seraient alors à prévoir pour permettre une régénération totale du capteur sans utiliser le HF. En effet, son utilisation par un opérateur pourrait s'avérer dangereuse. De plus le HF a tendance à « attaquer » la partie amorphe du silicium, à savoir les joints de grains. Cet effet secondaire de l'emploi de cette solution dégrade donc la structure du dispositif, empêchant la reproductibilité de la mesure. Ce type de capteur nécessiterait donc

une amélioration de son procédé de fabrication, pour envisager une utilisation commerciale. La fonctionnalisation de la surface est une possibilité à étudier lors de futurs travaux, pour stabiliser le capteur et rendre les mesures plus fidèles. Nous verrons en effet dans la suite de ces travaux que la fonctionnalisation du Si-poly peut s'avérer très intéressante.

Dans cette partie, nous avons présenté une brève revue des nano-objets les plus fréquemment étudiés dans la littérature. Qu'ils soient en polymères, métaux, organiques ou inorganiques, ces nanostructures présentent des propriétés bien différentes des matériaux massifs. Les propriétés optiques des nanoparticules sont particulièrement à souligner. Les propriétés de conduction électrique, du fait du confinement quantique, sont également très intéressantes chez les nanofils ou les nanofeuillets. La communauté scientifique ne s'y est pas trompé et on peut trouver de nombreuses études sur ces nano-matériaux.

Nos travaux de thèse étant dédiés à la réalisation d'un microcapteur à base de nanostructures de Si-poly pour la détection d'espèces chimiques, nous allons présenter succintement, dans la partie suivante, différents capteurs chimiques qui se révèlent intéressants dans la littérature. Nous nous attarderons spécifiquement sur les capteurs de plomb, notamment les capteurs commerciaux, afin de mieux nous situer dans le paysage actuel.

1.2.3 Les capteurs chimiques dans la littérature

Capteurs électrochimiques

Les capteur (ou « transducteurs ») électrochimiques constituent une famille importante des détecteurs d'espèces chimiques en milieu liquide. Ils sont basés sur l'analyse d'une solution appelée « électrolyte » placée entre deux électrodes. Ils exploitent ainsi la présence de charges électriques contenues dans les solutions. Les interactions entre la solution à analyser et les électrodes, qui peuvent être fonctionnalisées ou non, impliquent une modification du signal électrique aux bornes des électrodes. On distingue trois types de capteurs électrochimiques : les transducteurs potentiométriques, ampérométriques et conductimétriques. Ces deux derniers s'éloignent des capteurs à base de silicium que nous sommes capables de réaliser au laboratoire. Nous avons donc orienté notre étude bibliographique vers les transducteurs potentiométriques, basés sur des mesures de potentiel, plus proches des structures finales que nous proposerons dans le chapitre 3.

Transducteurs potentiométriques Le principe de mesure est le suivant : le potentiel de l'électrode sensible est mesuré par rapport à un potentiel de référence imposé sur une autre électrode. L'électrolyte, dont le contenu doit être détecté, est placé au contact de l'électrode de mesure et la différence de potentiel entre les électrodes est ensuite mesurée.

L'une des techniques privilégiées est appelée « voltamétrie cyclique ». Bien que d'autres

techniques potentiométriques existent (voltamétrie à onde carrée, à impulsion différentielle, *etc.*) nous ne détaillerons ici que la voltamétrie cyclique car nous comparerons plus tard les résultats donnés par cette technique avec ceux obtenus par les capteurs dont nous développons ici l'étude.

Une mesure cyclique consiste à faire varier le potentiel de l'électrode de mesure du capteur électrochimique autour d'une valeur et de relever le courant circulant dans la solution. L'observation du ou des cycles obtenus permet de statuer quant à l'apparition ou non de phénomènes d'oxydo-réduction. Dans le diagramme de voltamétrie cyclique présenté par la Figure 1.32, le courant maximum relevé est proportionnel à la quantité d'espèces oxydées dans l'analyte.

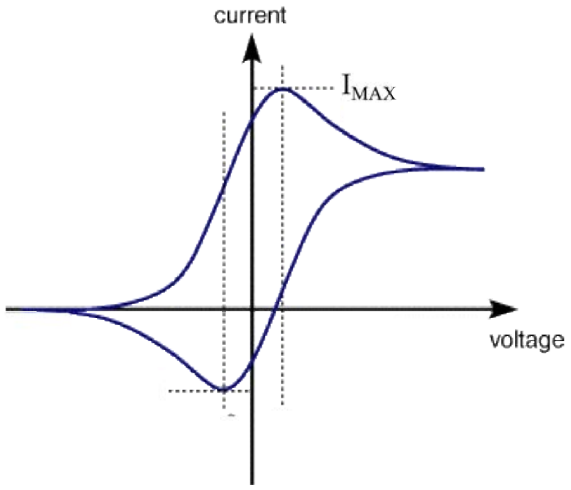


FIGURE 1.32 – Caractéristique associée à la voltamétrie cyclique. Ici, le courant maximum relevé I_{MAX} est proportionnel à la quantité d'espèces oxydées en solution. Dans ce cas, il s'agit de l'oxydation de Fe^{2+} donnant du Fe^{3+}. D'après [72].

Application à la détection de plomb

Dans la littérature, on relève plusieurs exemples de capteurs de plomb, dont la détection est effectuée par transducteur électrochimique potentiométrique par la technique de la voltamétrie cyclique [73, 74, 75]. Nous présentons ici l'exemple des travaux de Chow et al. [76].

Cette étude montre la fonctionnalisation des électrodes d'or par de l'angiotensine, une peptide synthétisée par le corps humain. Le capteur ainsi réalisé est ensuite étudié en présence d'ions de plomb (Pb^{2+}), celui-ci étant capable de réagir avec le matériau biologique. L'analyse par voltamétrie cyclique a permis aux auteurs d'extraire les courbes présentées par les Figures 1.33 et 1.34.

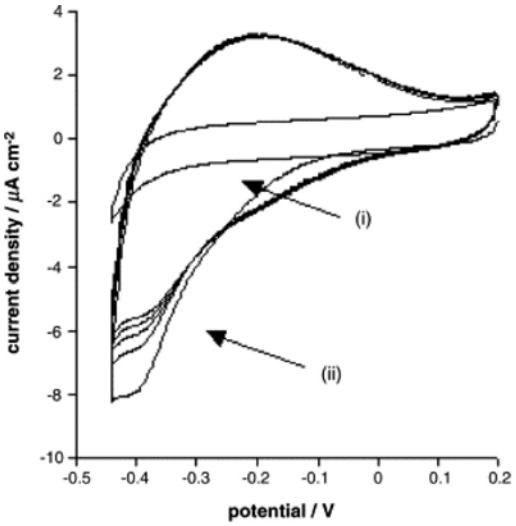


FIGURE 1.33 – Voltamogrammes cycliques obtenus avant (i) et après (ii) accumulation d'une solution de 50 nM d'ions de Pb^{2+} dilués dans 50 nM d'acétate d'ammonium (pH = 7) durant 10 min, d'après [76].

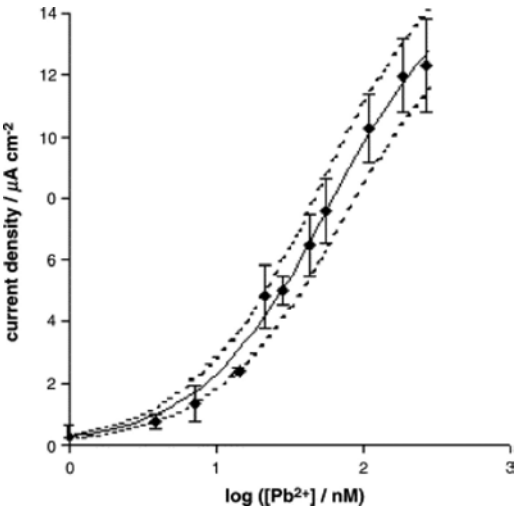


FIGURE 1.34 – Densité de courant maximum obtenu en fonction de la concentration en ions de Pb^{2+}, d'après [76].

L'équipe de recherche souligne alors que pendant la phase d'accumulation, les ions de plomb sont accrochés en surface de l'angiotensine. L'apparition d'un large pic d'oxydation semble montrer un accrochage puis un décrochage des charges lors des différents cycles (différentes réoxydations). Ce phénomène est fréquent lorsque l'on étudie l'accroche des ions en surface de matériaux utilisés pour fonctionnaliser des couches sensibles. Il est donc important d'en connaître la nature pour les travaux que nous développons dans cette thèse.

La sensibilité finalement obtenue donne une valeur très intéressante. En effet, la Figure 1.34 montre la valeur du pic de courant obtenu par la voltamétrie cyclique en fonction de la concentration en ions. La limite de détection obtenue est aussi basse que 1,9 nmol.L^{-1}.

Détection à base de nanoparticules

Comme nous l'avons déjà évoqué, les nanoparticules sont de plus en plus utilisées pour fonctionnaliser des dispositifs de toute nature. Elles peuvent également être fonctionnalisées. Dans la mesure où l'interface entre les nanomatériaux et la biologie est un domaine très étudié, plusieurs équipes travaillent sur la « *biotechnology* » pour la détection d'espèces. Parmi ces nanoparticules, les plus utilisées sont probablement les nanoparticules d'or (ou AuNPs [11]).

11. pour Gold (Au) NanoParticles

C'est le cas d'une équipe de l'Institut Beckman de l'Université de l'Illinois qui a fonctionnalisé des nanoparticules d'or avec de la déoxyribozyme, plus couramment appelé DNAzyme. Les DNAzymes sont des chaînes courtes d'ADN monobrin de synthèse qui sont de plus en plus utilisées pour la recherche. Elles sont intéressantes car elles sont ajustables selon les besoins [77]. Le changement de la distance inter-particules a alors une influence sur la couleur des solutions produites. Or, comme la distance entre les nanoparticules et donc leur couleur est généralement difficile à contrôler en solution, les DNAzymes permettent une meilleure maîtrise de ce paramètre. Par ailleurs, les monobrins d'ADN sont capables de changer de conformation et d'exercer la fonction de catalyseur de réaction en présence de certaines espèces organiques, inorganiques,*etc.*

Les travaux de Wang *et al* [78] utilisent donc les propriétés colorimétriques des nanoparticules et la réactivité des DNAzymes pour la détection d'ions de plomb. La Figure 1.35 présente le principe des réactions mises en jeu lorsque les ions de Pb^{2+} sont mis en présence de ces deux composés.

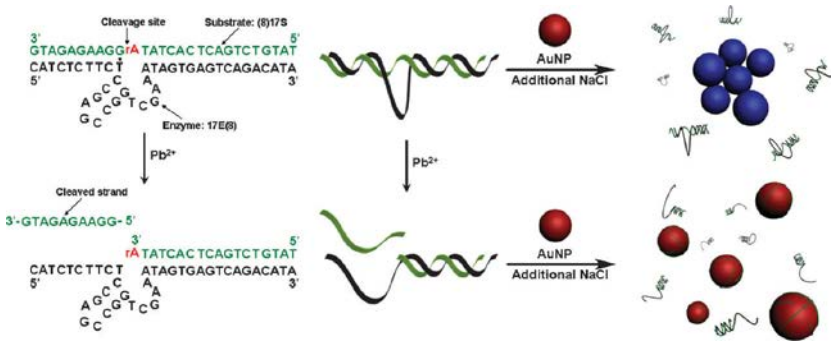


FIGURE 1.35 – Structure des DNAzyme comprenant un brin d'enzyme (en bas) et un brin substrat (en haut). Après la mise en contact avec le plomb, le brin substrat se brise libérant une portion d'ADN qui peut s'adsorber à la surface des nanoparticules. La solution de plomb est mise en présence de NaCl. En l'absence de Pb^{2+}, les nanoparticules s'agrègent mais sont dispersées en leur présence, d'après [78].

On constate donc une rupture du brin d'ADN en présence de plomb qui a pour conséquence une dispersion des nanoparticules d'or. La Figure 1.36 présente le résultat de l'expérience répétée avec plusieurs concentrations d'ions de plomb.

On constate une augmentation de l'absorbance en fonction de la concentration. La gamme de concentration mesurée va de 0 à 2.10^{-6} mol.L^{-1}. La limite de détection est ici relevée à 3 nM, ce qui est très compétitif. Ce type de technique, basée sur la mesure colorimétrique, est relativement simple à mettre en œuvre et est souvent privilégiée par les biochimistes. La taille des nanoparticules ainsi que le catalyseur peut varier pour obtenir des sensibilités élevées ou des larges gammes de mesure.

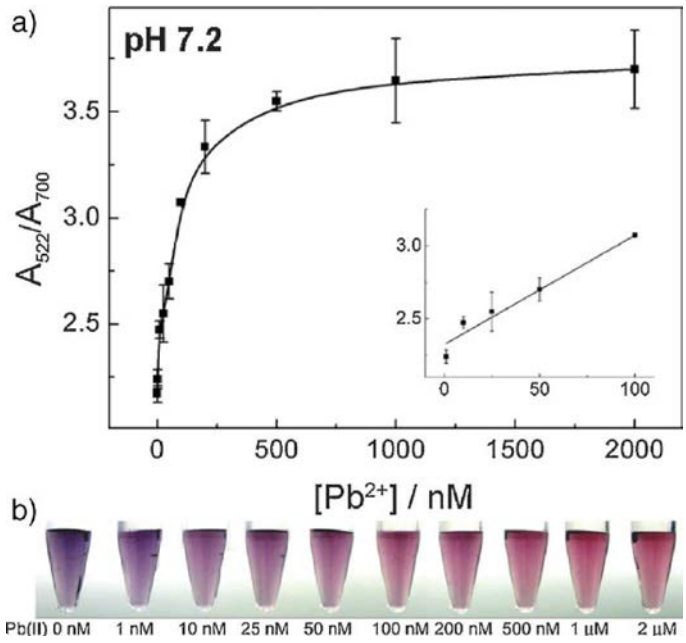


FIGURE 1.36 – Mesure colorimétrique des solutions obtenues pour différentes concentrations de Pb^{2+} (a) et mise en évidence des changements de couleurs de ces solutions (b) à un pH de 7,2, d'après [78].

1.2.4 Capteurs de plomb commerciaux

Dans cette dernière partie, nous allons nous intéresser aux capteurs d'ores et déjà commercialisés pour la détection de plomb. Nous allons tout d'abord détailler la technique la plus utilisée, puis nous présenterons différentes autres technologies. Nous mettrons en évidence les principales caractéristiques de ces capteurs comme leur gamme de fonctionnement, leur limite de détection ou leur coût. Nous évoquerons également les avantages et inconvénients de chacune de ces techniques.

Chromatographie en phase liquide à haute performance

Aujourd'hui, la principale technique pour déterminer la quantité de plomb contenue dans l'eau est la chromatographie en phase liquide à haute performance [12]. Les chromatographes servant à réaliser ce type de mesures sont des appareils volumineux, utilisés uniquement dans les laboratoires spécialisés, rendant la mesure sur site impossible. Un exemple de ce type de machine est présenté par la Figure 1.37.

12. ou HPLC pour *High Performance Liquid Chromatography*



FIGURE 1.37 – Exemple de machine de chromatographie à haute perfomance. Mise en évidence des principaux organes : la colonne de mélange, les supports des solvants et échantillons, le détecteur et le traitement de l'information, d'après [79].

Le principe de mesure est le suivant : l'échantillon à analyser est mis en contact d'un liquide (dit « phase mobile ») puis d'une phase de fine granulométrie (dite « phase stationnaire »). Le liquide, en contact avec l'échantillon, s'écoule alors sur la fine granulométrie dans la colonne de mélange. Le fait que les grains de cette phase soient très petits (compris entre 5 et 10 μm) permet une grande surface d'échange avec l'analyte et une meilleure séparation de ses composants. Un détecteur, généralement optique, analyse ensuite les différents composés obtenus après séparation. La réponse optique dépendant des espèces en présence, un opérateur peut ensuite les déterminer en fonction des différents « pics » obtenus. Ce type de machine est évidemment très coûteux et nécessite l'achat de consommables. Ces machines, dans leur utilisation classique, permettent d'atteindre des limites de détection d'environ 3 ng.L^{-1} soit 15 pmol.L^{-1} [80]. Avec des techniques d'analyse plus poussées, développées par des chercheurs, la limite de détection aux ions de plomb permet de mesurer des concentrations aussi basses que $\approx$ 1 ng.L^{-1} soit environ 5 pmol.L^{-1} [81] via des techniques très poussées.

ANDalyze

Le système ANDalyze est développé par la société *Environnemental Expert*. Il est basé sur le même type d'analyse que celui précédemment expliqué avec les nanoparticules d'or et les brins d'ADN. Ces brins se complexent avec les particules de métaux lourds pour capter le signal. Un fluorimètre est couplé au dispositif pour déterminer la quantité de plomb. Le point intéressant du système développé par cette société est le fait que le dispositif a été intégré dans un appareil portable dont une illustration est donnée par la Figure 1.38. La gamme de détection annoncée sur la brochure technique du fabricant est comprise entre 2 ppb [13] et 400 ppb soit environ entre 1.10^{-9} et 2.10^{-6} mol.L^{-1}.

13. *part per billion* : partie par milliard, soit 10^{-9}g.mL^{-1}.



FIGURE 1.38 – Illustration provenant de la brochure technique du système ANDalyze [82].

1.2.5 Bilan

Nous présentons ici un tableau décrivant les principaux capteurs de plomb disponibles dans la littérature scientifique et le commerce.

Technologie	Limite de détection	Volume nécessaire	Commentaire	Réf.
Chromatographie à haute performance - Colorimétrie	$\approx 1{,}5.10^{-9}$ M	quelques μ L	Commercialisé - Méthode actuellement privilégiée	[79]
ANDalyze (société Environmental Expert)	10^{-8} M	quelques 10 μ L	Commercialisé - Permet la mesure *in-situ* - Gamme 10^{-8} à 2.10^{-6} M	[82]
Nanoparticules + DNAzyme - Colorimétrie	$\approx 3.10^{-9}$ M	quelques mL	Au stade de recherche	[78]
Voltamétrie cyclique - Électrochimie	$\approx 2.10^{-9}$ M	quelques mL	Au stade de recherche - Plusieurs technologies	[76]
Électrodes perméables - Capteur ENCHL-A018A (société Einstein)	10^{-6} M	5 à 25 mL	Commercialisé - Gamme 10^{-6} à 10^{-1} M	[83]
Électrodes fonctionnalisées avec biomatériaux - Ampérométrie		$\approx 10^{-9}$ M	Au stade de recherche - Gamme 10^{-9} à 10^{-6} M	[84]
Électrodes perméables - Potentiométrie	$2{,}5.10^{-8}$ M		Au stade de recherche - Gamme $2{,}5.10^{-8}$ à 4.10^{-2} M	[85]

TABLE 1.3 – Tableau bilan des différents types de capteurs présents dans la littérature ou commerciaux, utilisés pour la détection d'ions de plomb.

1.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons défini ce qu'est la nanotechnologie et les enjeux liés à cette problématique qui est au cœur de nombreux travaux depuis quelques années. L'intérêt des objets de très petites dimensions est conséquent et de nombreux phénomènes physiques liés aux structures nanométriques restent à explorer. Ainsi, nous avons présenté ce que sont les nano-objets et décrit certains d'entre eux faisant l'objet de travaux de recherche. Cela nous a permis de comprendre en quoi ils peuvent être intéressants pour la réalisation de microcapteurs chimiques.

En effet, notre laboratoire, à Rennes, s'est depuis plus de quinze ans tourné vers la problématique des capteurs. A ce titre, le savoir-faire développé sur les capteurs de silicium est important. Ce matériau étant à la base de la fabrication de la majorité des dispositifs électroniques, nous pensons qu'il est nécessaire de poursuivre les études de ce matériau pour la réalisation de capteurs.

Avec l'arrivée des nano-objets, le groupe a donc poursuivi ses investigations pour connaître le potentiel de ces nouveaux éléments pour la détection d'espèces bio-chimiques. Nous venons d'exposer dans ce chapitre l'état de l'art des capteurs et microcapteurs de silicium fabriqués à l'IETR. C'est sur ces bases que s'appuie l'ensemble de nos travaux de thèse.

Le chapitre suivant est consacré à l'étude de très fines couches de silicium polycristallin et de leur mise en forme, afin de réaliser des nanostructures. Nous exposerons des méthodes de caractérisation de ces couches afin de déterminer le meilleur choix en terme de synthèse et de procédé de fabrication pour permettre la réalisation d'un capteur d'ions de plomb (II) utilisant les nano-objets comme éléments sensibles.

Chapitre 2

Synthèse, étude et mise en forme de couches de silicium de très fines épaisseurs

Dans ce chapitre, nous allons développer les études qui nous ont menés au choix du matériau qui constitue les éléments principaux des capteurs que nous avons réalisés lors de ces travaux de thèse. Comme nous l'avons vu au cours de l'étude bibliographique constituant le *Chapitre 1*, le laboratoire possède un savoir-faire non négligeable pour la réalisation de dispositifs sensibles dont l'élément de base est de dimension nanométrique.

La maturité de la technologie silicium est un avantage certain pour la réalisation de capteurs compétitifs dont les performances peuvent être proches des dispositifs existant dans la littérature. Nous avons donc naturellement choisi le silicium comme matériau principal pour la mise en œuvre du procédé technologique. Ainsi, l'élément sensible, à base de nano-objets, mais aussi les pistes et les électrodes de contacts indispensables à la caractérisation des dispositifs, seront réalisées avec ce matériau.

Malgré tout, le silicium peut exister sous de nombreuses formes. Aussi, il peut être utilisé dans l'industrie sous sa forme amorphe ou cristalline. Son niveau de conduction électrique, modulable par les techniques de dopages largement maîtrisées, permettent de nombreux choix technologiques. Les conditions de pression et de température influent également beaucoup sur la qualité du matériau et des interfaces avec lesquelles il est en contact, ceci ayant des conséquences sur les performances d'un capteur.

Enfin, le choix des dimensions et de la forme des éléments sensibles sont à prendre en compte. En effet, comme nous l'avons vu lors du premier chapitre, le procédé de fabrication va totalement varier que l'on choisisse des nanofils, des couches minces ou des nanoparticules. Nous définirons donc un cahier des charges afin de mettre en forme des couches minces correspondant à nos critères de performances électriques.

Ainsi, dans ce chapitre, nous allons d'abord rappeler quelques points essentiels concernant le silicium, ses différentes formes et méthodes de caractérisation. Nous détaillerons ensuite comment nous avons mis en forme ces couches au sein du laboratoire et comment nous avons sélectionné celles qui nous semblaient les meilleures pour la réalisation d'un capteur pour la détection d'ions de plomb. Nous avons également mené une étude sur les paramètres de dépôts et leurs impacts sur la cristallinité.

Nous avons aussi mis en place un protocole de caractérisation électrique afin d'évaluer la qualité cristalline du matériau et l'interface entre les nano-objets sensibles et un isolant. Nous conclurons ce chapitre en expliquant pourquoi nous avons choisi les nanorubans de silicium polycristallin comme élément sensible de base à nos capteurs.

2.1 Les états du silicium

Dans cette partie, nous allons présenter quelques généralités sur les différents états du silicium. Nous insisterons sur trois grandes structures que sont le silicium monocristallin (Si-mono), le silicium amorphe (a-Si) et le silicium polycristallin (Si-poly) qui présente une forme intermédiaire entre les deux premiers. Une comparaison de ces trois arrangements cristallins nous permettra de mettre en évidence quelques avantages du Si-poly.

2.1.1 Le silicium monocristallin

Lorsqu'il se trouve sous sa forme cristalline, sa structure est de type « diamant ». C'est-à-dire que tous les atomes composant la maille sont identiques. La forme générale du réseau se décrit comme une maille d'un cristal cubique à face centrée dont quatre des huit sites tétraédriques[1] sont occupés. Chaque atome de la maille est un atome de silicium. La Figure 2.1 illustre ce type de réseau cristallin. La distance entre les atomes de deux sommets consécutifs du cube, appelée paramètre de maille a vaut 5,4 Å. L'angle entre deux liaisons est de 109°28'. L'atome de silicium a pour configuration électronique [Ne] $3s^2$ $3p^2$.

1. centre d'un tétraèdre

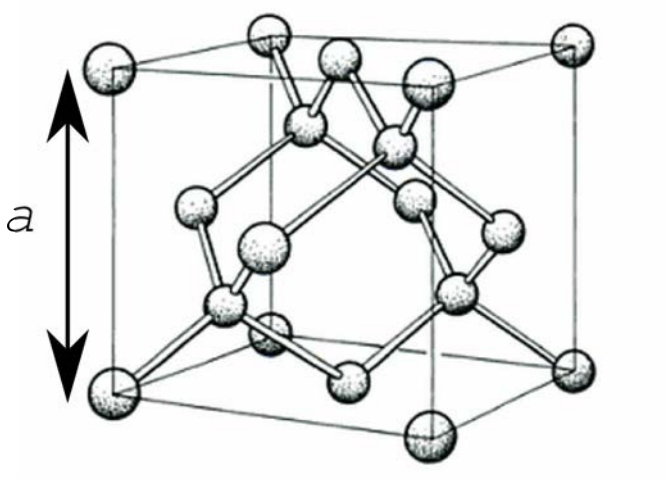


FIGURE 2.1 – Maille cristalline de silicium monocristallin [86].

Ce type de silicium est largement utilisé dans l'industrie où le matériau est utilisé sous forme de plaquettes (ou « wafers ») dont les dimensions peuvent varier. C'est le procédé de Czocharlski [87], permettant la croissance de lingots de silicium qui a rendu possible la réalisation de tels substrats. Nous pouvons également relever l'existence de la technologie SOI (« Silicon On Insulator ») qui permet de réaliser une structure constituée d'une superposition d'une couche de silicium monocristallin et d'un isolant, permettant de réaliser des composants de haute qualité électrique. Ce type de substrats SOI est très répandu mais se révèle très coûteux.

Le caractère semi-conducteur du silicium est expliqué par la théorie des bandes. Celle-ci expose que pour un atome isolé, l'énergie que possède chaque électron est clairement définie (Figure 2.2). En revanche, à l'intérieur d'un solide, un électron peut avoir n'importe quelle valeur d'énergie dans un intervalle donné (Figure 2.3). Cela implique qu'il existe des bandes d'énergies que l'électron ne peut pas atteindre. On les appelle *bandes interdites*.

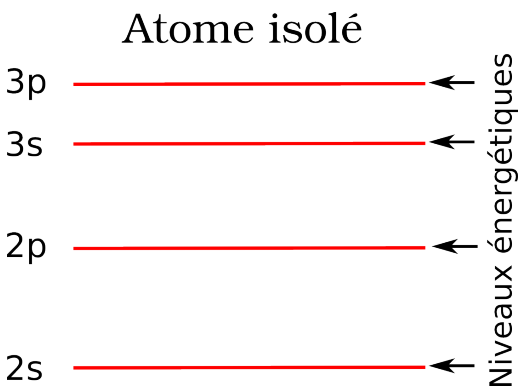


FIGURE 2.2 – Mise en évidence de niveaux d'énergie discrets pour les atomes isolés.

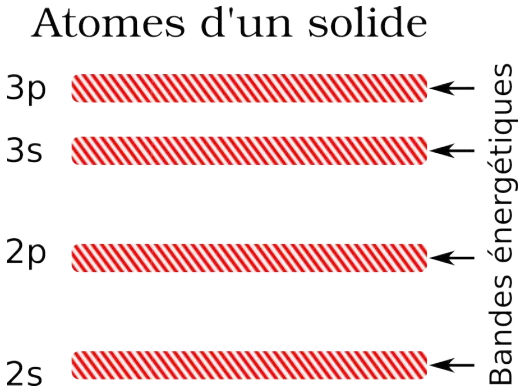


FIGURE 2.3 – Mise en évidence d'intervalles d'énergie (ou *bandes*) pour les atomes d'un solide.

La bande d'énergie dans laquelle se trouve un électron du solide dépend alors de la température. Lorsque celle-ci tend vers 0 K, la dernière bande d'énergie totalement remplie est appelée *bande de valence* et la suivante est la *bande de conduction*. L'écart entre ces deux bandes particulières, formant une bande interdite est appelée *gap*. Ce gap a une largeur $E_g = 1,15\ eV$ relativement faible comparée à l'énergie thermique des électrons des atomes de Si à température ambiante. Cette faible valeur rend possible l'échange d'électrons entre la bande de conduction et la bande de valence, donnant au silicium son caractère semi-conducteur.

La bande de valence contient les électrons assurant les liaisons covalentes entre les atomes du réseau cristallin. La bande de conduction contient ceux participant à la conduction électrique (c'est la bande 4s pour le Si).

2.1.2 Le silicium amorphe

La structure atomique d'une couche de silicium amorphe se caractérise par une absence d'ordre à grande échelle. Le réseau d'atomes est disposé de manière plus ou moins aléatoire. Les atomes de Si n'étant pas parfaitement liés à trois atomes pour former un tétraèdre, certains atomes peuvent posséder des liaisons pendantes. Les liaisons pendantes sont des liaisons non pourvues par un atome seul. Ce sont des défauts de structure physique. En effet, du fait de l'absence de liaison, le comportement électrique d'une couche est influencé. Ceci a pour conséquence la dégradation des performances électriques d'un composant qui serait réalisé avec du silicium amorphe. Néanmoins, certains dispositifs électriques à base de silicium amorphe ont trouvé des applications ne nécessitant pas de hautes perfomances électriques.

Par ailleurs, les défauts que forment les liaisons pendantes peuvent être passivés par injection de dihydrogène dans les couches. Des atomes d'hydrogène viennent alors se lier aux atomes de silicium au niveau des liaisons absentes afin de créer des liaisons $Si - H$. Le matériau ainsi obtenu est appelé silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). La stabilité électrique d'une telle couche est alors améliorée et suffisante pour réaliser des dispositifs photosensibles comme les cellules solaires par exemple. La Figure 2.4 représente de manière schématique une maille de silicium cristalline, de silicium amorphe et de silicium amorphe hydrogéné.

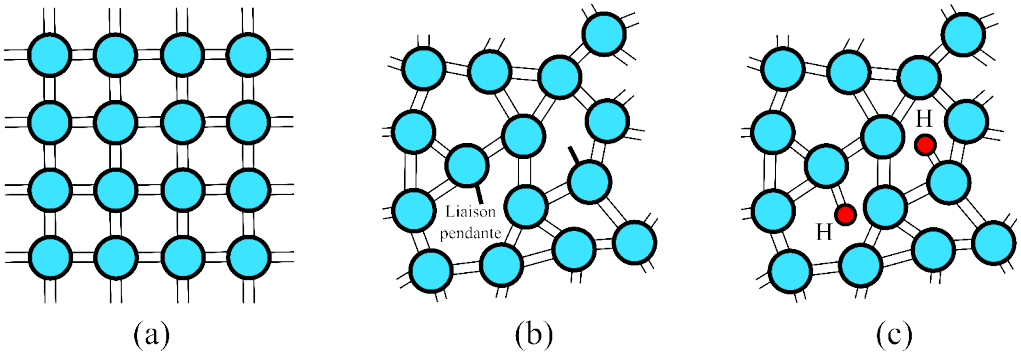


FIGURE 2.4 – Schéma d'illustration d'une maille de silicium monocristallin (a), de silicium amorphe (b) et de silcium amorphe hydrogéné (c).

Le silicium amorphe présente quelques avantages et inconvénients succintement listés ci-dessous.

Avantages :

— Les dépôts basse température (<300°C) sont possibles [88].

— Cette basse température permet de déposer ce matériau sur des substrats souples tels que le PEN [2] [89], le Kapton [3] [90] et même des substrats biodégradables [91].

— Les dépôts de a-Si sont plus facilement maîtrisables sur de grandes surfaces, ce qui permet de réduire le coût d'un process de fabrication.

— Les propriétés optiques du a-Si sont très bonnes, notamment en absorption, d'où son utilisation pour les cellules solaires.

Inconvénients :

— La faible mobilité des porteurs libres et la faible mobilité d'effet de champ (< 1 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) de telles couches limitant l'utilisation du a-Si pour la réalisation de transistors à effet de champ [91].

— L'impossibilité de doper le matériau, excepté pour le a-Si:H.

— Le côté aléatoire des défauts de structure empêchant la reproductibilité du comportement électrique d'un dispositif basé sur ce matériau.

2.1.3 Le silicium polycristallin

Le silicium polycristallin (poly-Si) est une forme particulière du silicium. Il s'agit d'un état intermédiaire entre le silicium amorphe et monocristallin. Il présente ainsi des zones cristallisées bien ordonnées appelées *grains* et des zones non cristallisées appelées *joints de grains*. En réalité ces deux zones présentent des défauts de deux natures : intragranulaires

2. polyéthylène naphtalate
3. type de polyimide fabriqué par la société DuPont

et intergranulaires. Ces défauts sont dépendants des conditions de pression et température fixés durant le dépôt et le recuit des couches. Chaque grain de Si-poly peut avoir une orientation cristalline différente. On peut alors généralement observer une orientation cristalline préférentielle pour des conditions de pression et de température de dépôt données [92].

Dépôt de silicium polycristallin

Il existe plusieurs techniques de dépôt de silicium en couche mince. Parmi celles-ci, existent la pulvérisation cathodique, l'évaporation par effet joule [93] ou les différentes méthodes de décomposition chimique en phase vapeur (CVD). Nous nous intéressons ici à ces dernières. En phase vapeur, nous pouvons distinguer la technique à basse pression (LPCVD [4]), à pression sub-atmosphérique [94] (SAPCVD [5]) ou assistée par plasma (PECVD [6]). Les dépôts LPCVD, maîtrisés à l'IETR, permettent un dépôt de silicium amorphe ou directement cristallisé via la décomposition du silane en phase gazeuse :

$$SiH_{4(gaz)} \longrightarrow Si_{(solide)} + 2H_2$$

Le couple pression/température détermine alors si le dépôt se fait directement cristallisé ou non. La Figure 2.5 illustre le bâti que nous utilisons pour effectuer les dépôts de silicium polycristallin LPCVD.

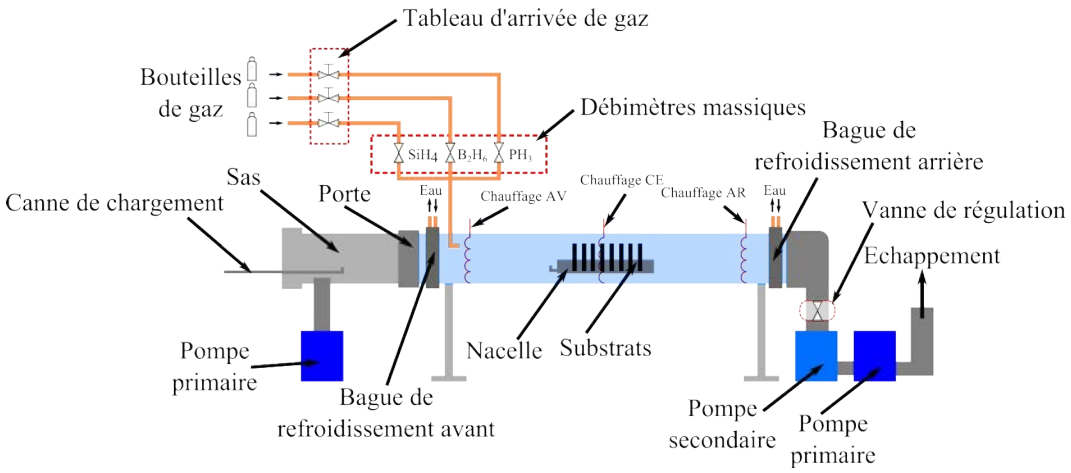


FIGURE 2.5 – Schéma représentant les différentes parties du bâti de dépôt de silicium LPCVD.

Les dépôts que nous réalisons sont généralement réalisés amorphes à 550°C à 90 Pa, avant cristallisation du silicium à 600°C pendant 12 heures. En effet, certains travaux ont montré que la morphologie des grains de silicium déposé amorphe puis recristallisé [95] sont plus gros que ceux du silicium déposé directement cristallisé [96, 97]. Ceci a pour effet un meilleur comportement électrique de la couche conférant de meilleures performances aux

4. Low Pressure Chemical Vapor Deposition
5. Sub-Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition
6. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

dispositifs réalisés avec cette technique.

Les conditions de pression et de température que nous venons de donner ont été choisies à partir d'études réalisées par différents groupes [98, 99, 100]. Elles tendent notamment à montrer que la température de 550°C maximise la taille des grains de silicium.

La pression choisie a également été étudiée. Un passage d'une pression de 10 Pa à 90 Pa (à 550°C) permet par exemple d'améliorer la qualité du matériau sous sa forme amorphe avant recuit de cristallisation [101, 102]. De notre côté, nous avons aussi remarqué que la ruguosité des échantillons était alors faible. La variation de l'épaisseur sur un substrat de deux pouces est de l'ordre 7% ce qui nous assure une plus grande reproductibilité sur nos dispositifs. De plus, cette variation de 7% est plutôt observée sur les bords du wafer, au centre, celle-ci diminue fortement. La Figure 2.6 montre la cartographie d'épaisseur d'une couche de 100 nm de Si-poly déposée sur un wafer de deux pouces. Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un ellipsomètre *Horiba UVISEL2*.

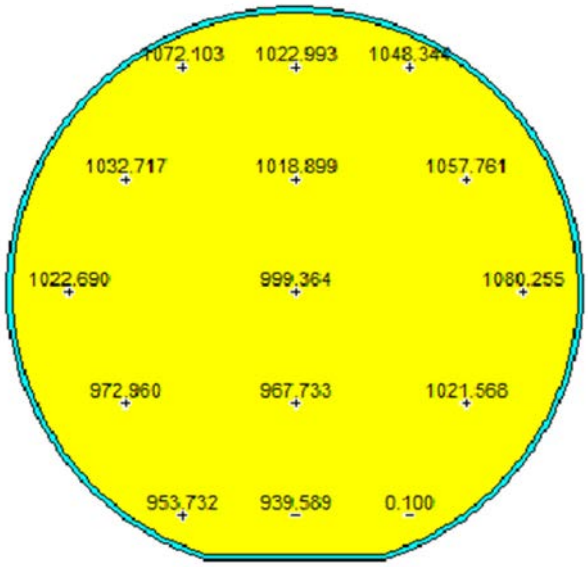


FIGURE 2.6 – Cartographie d'épaisseur (exprimée en Å) d'une couche de 100 nm d'épaisseur de Si-poly réalisée par ellipsométrie. On constate une variation autour de l'épaisseur visée de 7 nm sur les bords du substrat de 2 pouces.

Dopage

Le silicium polycristallin déposé par LPCVD peut également être dopé. Les gaz dont nous disposons au laboratoire permettent de former des couches avec des dopages de type N ou P. L'injection de diborane (B_2H_6) ou de phosphine (PH_3) en plus du silane durant le dépôt permet d'obtenir respectivement des couches de type P ou N. Le dopage est donc

effectué *in situ* par opposition au dopage par diffusion ou par implantation ionique, fréquemment réalisé à haute température par l'industrie de la microélectronique. Par rapport à la méthode de dopage par diffusion, le dopage *in situ* ne nécessite pas de recuit de « guérison » à haute température. Le recuit effectué à 600°C est un recuit d'activation des dopants lors de la cristallisation du silicium.

Les techniques de cristallisation

Il existe différentes techniques de cristallisation du silicium amorphe. Le principal objectif de la cristallisation d'une couche de silicium amorphe est de réagencer l'organisation de ses atomes de Si afin qu'ils forment une maille la mieux ordonnée possible pour que celle-ci se rapproche d'une maille de silicium monocristallin. Ce réagencement se fait nécessairement par le chauffage puisqu'il faut apporter suffisamment d'énergie aux atomes de la couche déposée pour qu'ils forment des cristaux.

Nous allons ici rapidement présenter différentes techniques de cristallisation. Deux grands modes de cristallisations sont possibles : en phase solide et en phase liquide. Nous aurons l'occasion dans la suite de ce chapitre de s'intéresser plus particulièrement à deux sous-techniques que nous allons présenter ici. Nous dresserons un bilan des différentes méthodes afin de déterminer lesquelles sont accessibles, compatibles avec la réalisation de capteurs et présentent un réel intérêt d'étude.

Cristallisation en phase solide

Comme son nom l'indique, cette méthode permet aux atomes de s'arranger dans une couche en phase solide. A cause des fortes contraintes inter-atomiques dans un solide, les grains ainsi formés sont très défectueux. Comme nous l'avons déjà évoqué, la quantité de défauts peut être diminuée, soit en améliorant la couche amorphe de départ, soit en reformant le matériau à plus haute température, soit en utilisant des catalyseurs métalliques. L'amélioration de la couche amorphe de départ n'est pas expliquée ici mais des travaux menés à l'IETR en 1994 ont montré son impact sur les performances de transistors ainsi obtenus [103].

Recuit thermique Nous présentons ici trois types de recuits thermiques aussi appelées techniques « SPC[7] »: le recuit thermique en phase solide, le recuit thermique rapide et le recuit assisté par catalyseur métallique.

Recuit thermique classique Il s'agit d'une technique très étudiée et largement répandue [104, 105, 106]. Généralement, les couches sont recuites à des températures variant de 550°C à 650°C directement dans le bâti de dépôt LPCVD. Il est donc possible de recuire un très grand nombre de substrats en même temps, ces derniers étant situés dans la nacelle

7. Solid Phase Crystallization

porte-substrats. Les temps de cristallisation sont de quelques heures. Les grains sont de taille latérale très importante ($>1\mu$m), supérieure à celles des grains des couches déposées directement cristallisées.

En microélectronique, il est possible de déterminer la qualité d'une couche de silicium en étudiant les performances électriques de transistors dont la couche active est formée par ce matériau à caractériser. Nous aurons l'occasion par la suite d'utiliser cette technique de caractérisation. Ainsi, de nombreuses études sur les TFTs réalisés à partir de couches de silicium polycristallin obtenues par SPC ont été menées, notamment au laboratoire [107, 108]. Nous décrivons ici deux méthodes de dépôts utilisées pour la réalisation de TFTs et comparons les performances obtenues en terme de mobilité. La Figure 2.7 illustre la différence entre les deux techniques.

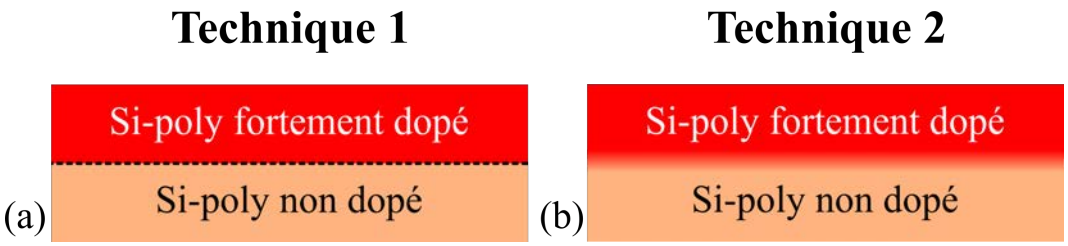


FIGURE 2.7 – Schéma d'illustration de deux types de dépôt et cristallisation de couches de Si-poly. (a) Technique consistant à déposer puis recuire deux couches l'une après l'autre et (b) technique consistant à déposer les deux couches au cours du même dépôt avant de les cristalliser. Les zones de drain/source sont ensuite définies par photolithogravure de la couche dopée (non représenté).

La **Technique 1** consiste à faire deux dépôts différents de couches de a-Si. Lorsque la couche non-dopée est cristallisée, le deuxième dépôt a lieu puis cette couche est cristallisée. Les zones de drain/source du transistor sont ensuite formées dans la couche de Si-poly fortement dopé. Cette technique, du fait des deux dépôts séparés, génère des défauts d'interface. Les transistors (type N) réalisés par cette technique présentent une mobilité d'effet de champ de l'ordre de 60 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ [109].

La **Technique 2** consiste à faire un seul dépôt différent de couche de a-Si dont le dopage change au cours du dépôt. Cette couche à deux dopages est ensuite cristallisée. Les zones de drain/source du transistor sont ensuite formées dans la couche de Si-poly fortement dopé. Cette technique permet une qualité d'interface supérieure à la **Technique 1** et donc de meilleures performances électriques. Les transistors réalisés au laboratoire par cette méthode atteignent une mobilité d'effet de champ de l'ordre de 100 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ [109].

En s'appuyant sur les données présentes dans la littérature et les études menées à l'IETR, on constate donc que la technique consistant à déposer les couches de Si-poly non

dopé et dopé *in-situ* au cours du même dépôt offrent de meilleures performances électriques. Cette remarque est très importante pour le choix du type de Si-poly que nous avons à faire pour la réalisation d'un capteur. De plus, elle évite une étape de photolithographie qui peut-être source de pollution et empêcher une certaine reproductibilité du procédé.

Recuit thermique rapide (RTA) Cette technique, appelée RTA [8] est utilisée pour accélérer le temps de cristallisation des couches amorphes. En pratique, le matériau à cristalliser est illuminé par une lampe halogène pendant des temps très courts (quelques secondes à quelques minutes). Les températures peuvent alors atteindre les 800°C et plus, supérieures aux températures de recuit thermique classique. De plus, plusieurs paramètres peuvent être étudiés pour améliorer la qualité cristalline de la couche. Des rampes de montée et descente de la température peuvent être programmées par exemple.

Cette méthode reste toutefois difficile à mettre en œuvre, notamment à cause de la forte contrainte thermique qu'elle fait subir au substrat [110]. Les mobilités d'effet de champ obtenues une employant ce type de couches sont autour de 30 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ [111]. Elles sont donc généralement moins bonnes que celles obtenues par recuit thermique classique. Certaines études montrent toutefois une amélioration de ces valeurs en combinant recuit thermique classique et RTA et montrent une réduction des défauts dans la couche [112]. Le fait d'associer deux techniques de recuit a pour inconvénient évident de complexifier le procédé et le temps de fabrication.

Cristallisation latérale induite par catalyseur métallique (MILC) Cette méthode de cristallisation utilise un catalyseur métallique pendant la phase de cristallisation. Elle est fréquemment appelée *MILC* [9]. Le principe est de déposer une fine couche de métal (Ni, Al, Pd, etc.) à la surface de la couche amorphe puis d'effectuer un recuit SPC de plusieurs heures afin de produire une réaction entre les atomes de métal et le silicium et d'induire une cristallisation de celle-ci [113, 114, 115]. On peut toutefois noter que l'application d'un champ électrique (50 V/cm) durant la cristallisation pour augmenter sa cinétique.

Le choix du métal est très important pour que la cristallisation soit effective. Ainsi, si l'utilisation de l'aluminium permet effectivement de faire croître des cristaux de silicium, ce métal a tendance à diffuser dans le Si rendant impossible l'emploi de telles couches pour réaliser des composants électroniques [116]. De même, le palladium permet une croissance MILC mais son utilisation a tendance à générer des fissures (ou *microtwins*) dans le matériau ce que rend difficile la maîtrise du procédé [117]. Enfin, le nickel a été très étudié et rend possible l'utilisation de couches dont la cristallinité est améliorée par rapport à la technique

8. Rapid Thermal Annealing
9. Metal Induced Lateral Crystallization

SPC classique pour la fabrication de composants électroniques, notamment des transistors, dont les valeurs de mobilité d'effet de champ varient de 100 à 550 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ [118, 119].

Afin de caractériser l'impact de cette dernière technique sur ces couches, nous en avons réalisé une étude approfondie qui est présentée dans le quatrième chapitre de ce manuscrit (voir paragraphe 4.5).

Cristallisation laser en phase liquide

Cette technique consiste à utiliser un laser pour cristalliser les couches de silicium. Elle a été très étudiée et peut notamment permettre la fabrication d'écrans plats [120]. La cristallisation se fait en effet très rapidement et est compatible avec les substrats de verre.

Parmi les lasers utilisés, on distingue les lasers *excimer* (à gaz) et les lasers solides. Le laser excimer, peut fonctionner avec différents types de gaz. Les couples de molécules les plus fréquemment utilisées sont l'ArF, le XeCl et le KrF. Ils induisent des émisssions ultraviolettes à respectivement 193 nm, 308 nm et 248 nm.

Le bon fonctionnement de cette technique est dû au fait que le silicium absorbe fortement dans cette gamme de longueur d'onde. Même si le rayonnement ne pénètre pas beaucoup la couche ($\approx$50 Å), il est suffisant pour faire fondre la partie supérieure de la couche de Si amorphe. Du fait du contrôle des impulsions lasers qui sont très courtes (inférieures à quelques centaines de nanosecondes), le substrat n'est pas affecté par l'échauffement provoqué par l'agitation moléculaire. Malgré tout, la croissance des grains est limitée avec cette technique à cause des courts temps de refroidissement.

Les résultats obtenus par cette technique restent toutefois très intéressants. On trouve dans la littérature des valeurs de mobilité supérieures à 300 $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ [121] obtenues sur des transisors (type N) dont la couche active a été cristallisée par laser à gaz KrF. Une autre étude annonce même une mobilité de 460 $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ [122].

2.1.4 Mesures de conductivité/température sur de très fines couches de Si-poly

La mesure de la conductivité (σ) en fonction de la température (T) permet de caractériser les couches de semi-conducteurs. Dans nos travaux, nous avons également souhaité évaluer l'influence de la pression de dépôt sur la qualité cristalline du silicium polycristallin dans le cadre d'une cristallisation en phase solide. Nous avons déjà vu que la température de recuit à 600°C donne des tailles de grains, une conductivité et une qualité d'interface acceptables mais les paramètres de dépôt n'ont jusque là pas été étudiés pour des très fines couches ($<$ 100 nm). Nous avons également évoqué le fait que l'amélioration de la qualité de la couche amorphe « de base » était un facteur important pour obtenir une couche cristallisée de bonne qualité. Il a notamment été montré que le procédé de nucléation est

différent dans des couches amorphes déposées par LPCVD et APCVD [10] [123].

L'objectif de cette courte étude a donc été de caractériser des fines couches déposées à différentes pressions par la mesure de conductivité à différentes températures de cristallisation. Nous avons ainsi caractérisé l'impact d'un double recuit SPC à 600°C puis 1000°C.

Tous les dépôts ont été effectués par LPCVD à la température de 550°C et les couches ainsi formées ont une épaisseur de 50 nm. Les dépôts sont faits par décomposition du silane injecté sous un flux de 50 sccm. Dans un premier temps, la cinétique de dépôt a donc été étudiée à 10 Pa et 90 Pa, les deux pressions d'étude. La Figure 2.8 montre une cinétique de 1,5 nm/min pour les couches déposées à 10 Pa et 5,5 nm/min pour celles déposées à 90 Pa.

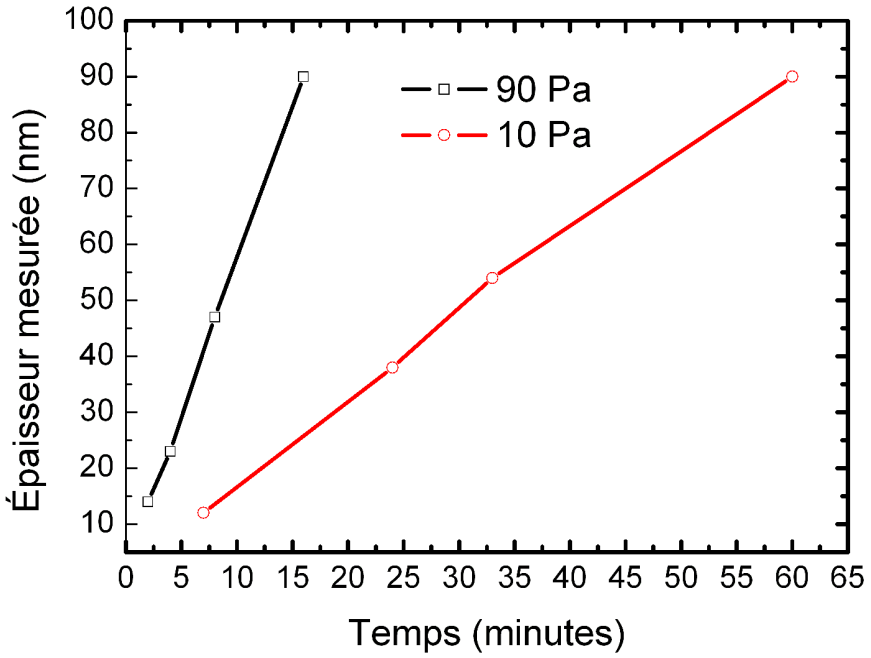


FIGURE 2.8 – Tracés de l'épaisseur mesurée de couches de Si-poly obtenues par LPCVD en fonction du temps de dépôt. Les mesures effectuées à P=10 (noir) Pa et P=90 Pa (rouge) montrent des cinétiques de respectivement 1,5 nm/min et 5,5 nm/min.

Pour les mesures électriques, les électrodes parallèles ont été réalisées en aluminium, et formées par *shadow mask* lors d'une évaporation de l'aluminium par effet Joule. La longueur des électrodes est de 1,6 cm, écartées de 1,2 cm. Les temps de recuit SPC des couches ont été fixés à 12 heures, à très basse pression dans le bâti de dépôt et la couche concernée à ensuite été recuite à 1000°C pendant 6 heures à pression atmosphérique, sous

10. Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition

flux d'azote (2 slm).

Les mesures de conductivité en fonction de la température sont présentées par les diagrammes d'Arrhénius représentés sur la Figure 2.9.

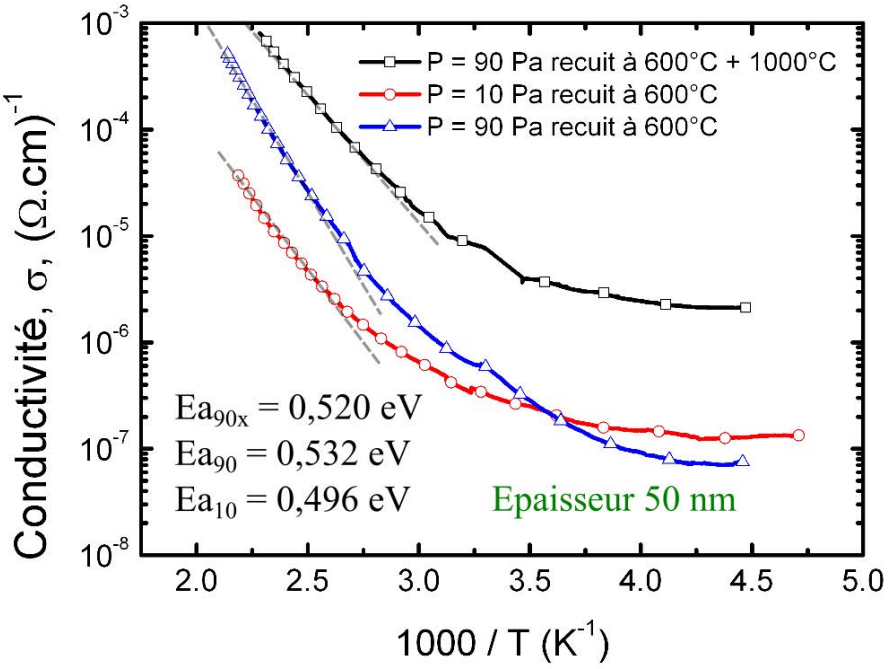


FIGURE 2.9 – Mesure de la conductivité en fonction de la température pour différentes conditions de dépôt. Dépôts réalisés à 90 Pa et recuit à 600°C puis 1000°C (noir), à 90 Pa et recuit à 600°C (bleu) et à 10 Pa et recuit à 600°C (rouge). Détermination des énergies d'activation pour ces différentes couches. En gris : tangentes aux courbes

La fonction d'Arrhénius permet, dans ce cas, d'extraire l'énergie d'activation de la conductivité dans la gamme des hautes températures. L'égalité est la suivante :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{1000 E_a}{kT}\right) \tag{2.1}$$

où $\sigma(T)$ est la conductivité en fonction de la température, σ_0 est un facteur pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation, k la constante de Boltzmann et T la température exprimée en Kelvin. L'énergie d'activation est déduite de l'équation 2.1 aux températures les plus élevées. On constate que la conductivité diminue de manière significative avec la température, sur tous les films. Le logarithme de cette conductivité est proportionnelle à 1000/T, proche des hautes températures sur environ deux décades. La conductivité présente un régime thermiquement activé pour les trois types de couches.

On remarque également que la conductivité électrique est moins élevée pour la couche

déposée à 10 Pa et augmente avec la température de recuit. Dans la mesure où notre dispositif doit pouvoir délivrer un courant suffisamment important pour permettre sa mesure, l'utilisation de la couche déposée à 10 Pa pourrait s'avérer problématique dans un capteur.

Les énergies d'activation des couches cristallisées de silicium polycristallin dans les différentes conditions sont extraites dans le Tableau 2.1.

Matériau	Si-poly	Si-poly	Si-poly
Pression de dépôt	10 Pa	90 Pa	90 Pa
Conditions de recuit	600°C	600°C	600°C puis 1000°C
E_a	0,496 eV	0,532 eV	0,520 eV

TABLE 2.1 – Energies d'activation mesurées sur les trois types de couches étudiées

Le tableau montre que la couche déposée à 10 Pa présente une énergie d'activation un peu plus faible que celles des couches déposées à 90 Pa. La couche déposée à 10 Pa est donc plus défectueuse ou moins bien cristallisée que les autres et explique sa conductivité plus faible. Pour s'en assurer, nous avons réalisé une analyse par spectroscopie Raman de ces différentes couches.

2.1.5 Analyse par spectrométrie Raman

Afin de comparer la qualité cristalline des différentes couches que nous avons choisi d'étudier, nous avons procédé à une analyse au spectromètre Raman de ces trois couches. En effet, comme les grains de silicium polycristallin sont considérés comme des monocristaux et les joints de grains comme du silicium amorphe, il est possible de déterminer la proportion de chacun de ces matériaux par spectrométrie Raman [124].

La proportion de grains de silicium monocristallin par rapport à la quantité totale de silicium est alors appelée « fraction cristalline » (χ_C) (ou « taux de cristallisation »). Si on appelle χ_{mono} la quantité de Si-mono et $\chi_{amorphe}$ la quantitié de a-Si au sein de la couche, alors :

$$\chi_C = \frac{\chi_{mono}}{\chi_{mono} + \chi_{amorphe}}$$

Les mesures permettent d'obtenir des informations sur la nature des molécules observées (ici le silicium).

La théorie de la cristallographie permet alors de remonter à la fraction cristalline de la manière suivante. Le spectre original, formant un pic centré en 519 cm^{-1} peut être décovonlué en une somme de 3 contributions gaussiennes :

— Une courbe C_{am} à bande large et symétrique centrée à environ 490 cm^{-1} correspondant à la phase amorphe du silicium.

— Une courbe C_{mono} à bande étoite et symétrique centrée à 519 cm^{-1} correspondant à la phase cristalline du matériau. La largeur et la position de la gaussienne dépend

de la taille des grains [125, 126] et des contraintes internes du silicium [127].

— Une courbe C_{int} à bande étroite et symétrique centrée à 515 cm^{-1} correspondant à une phase cristalline défectueuse (intermédiaire). Elle met en évidence la présence de joints de grains cristallins [128] et de cristallites de dimensions inférieures à la dizaine de nanomètres [129].

Une fois cette déconvolution réalisée, le calcul de l'aire sous chaque courbe permet de remonter à la fraction cristalline.

$$\chi_C = \frac{A_{mono}}{A_{mono} + A_{int} + A_{am}}$$

où A_{mono}, A_{int} et A_{am} sont respectivement les aires sous les courbes C_{mono}, C_{int} et C_{am}. La Figure 2.10 illustre la déconvolution du spectre Raman mesuré sur un échantillon afin de déterminer la fraction cristalline du poly-Si réalisé au sein de l'IETR. Cette technique de mesure commune permet le contrôle de la cristallinité du matériau employé pour la réalisation de dispositifs. Elle ne donne toutefois pas d'information sur la taille des grains. La mesure a été effectuée à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes, par M^{me} Laëtitia Donero, sur un spectromètre Jobin Yvon T64000 (Excitation laser : λ = 532,8 nm, P = 0,5 W).

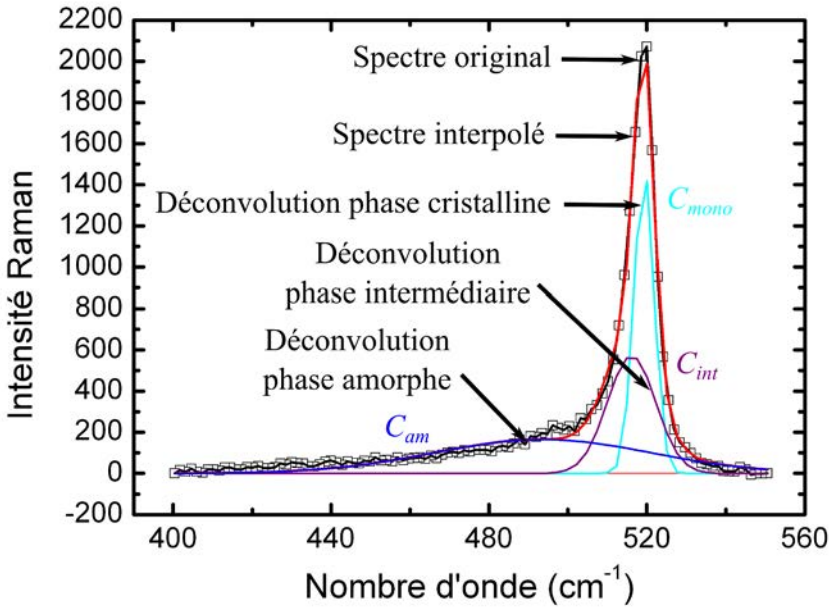


FIGURE 2.10 – Déconvolution du spectre mesuré en trois courbes. Noir et symboles : Spectre Raman original ramené à une ligne de base ; rouge : interpolation du signal original ; bleu : spectre correspondant à la phase amorphe ; bleu clair : spectre correspondant à la phase monocristalline ; mauve : spectre correspondant à la phase intermédiaire. λ = 532,8 nm, P = 0,5 W.

Les mesures réalisées sur les échantillons donnent des valeurs de taux de cristallisation très proches, reportés dans le Tableau 2.2.

Matériau	Si-poly	Si-poly	Si-poly
Pression de dépôt	10 Pa	90 Pa	90 Pa
Conditions de recuit	600°C	600°C	600°C puis 1000°C
χ_C	70,0%	72,6%	75,4%

TABLE 2.2 – Fractions cristallines calculées sur les trois types de couches étudiées.

Ceci nous conduit donc à conclure que dans la gamme de pressions et températures testées, aucune couche ne révèle pas une cristallisation supérieure à une autre de manière significative. Néanmoins, le fait que la cristallinité de la couche déposée à 10 Pa soit légèrement inférieure à celle des autres explique sa plus faible conductivité et énergie d'activation, relevées dans la partie précédente. Même s'il ne s'agit pas de critères déterminants, cette observation nous a conduit à éliminer cette pression de dépôt. En outre, pour la couche doublement recuite, l'étape de recuit à 1000°C est une étape supplémentaire et complexifie le procédé. Elle dégrade aussi le bilan thermique et donc le coût de fabrication. Nous avons donc choisi de retenir le matériau déposé à 90 Pa et recuit une seule fois à 600°C pour la suite de notre étude. Nous proposerons toutefois une technique pour améliorer la qualité du matériau dans la suite de ce chapitre.

2.1.6 Observation au microscope électronique

Nous avons observé la structure des grains de Si-poly sur une couche de 50 nm d'épaisseur, déposée à 90 Pa et 550°C, recuite à 600°C pendant 12h (Figure 2.11).

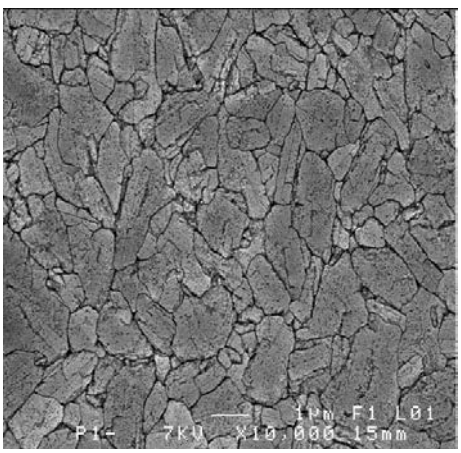


FIGURE 2.11 – Observation MEB d'une couche de 50 nm de silicium polycristallin déposé à partir de silane à 90 Pa et 550°C, recuit à 600°C pendant 12h. Révélation des grains par gravure à la solution SECCO. On observe une dimension latérale des grains très variable, supérieure à 1 μm.

2.2 Réalisation de transistors à base de nanostructures

Jusque là, notre étude s'est limitée aux couches très fines de Si-poly or nous avons vu dans le premier chapitre que les nano-objets offrent de meilleures performances en terme de détection. Nous avons donc voulu caractériser des nanorubans et nanofils de Si-poly utilisés comme canal dans des transistors à effet de champ.

Dans cette partie, nous allons présenter les étapes de fabrication des deux types de transistors réalisés, l'un basé sur des nanofils et l'autre sur des nanorubans de Si-poly. Nous montrerons ensuite les caractéristiques électriques extraites de ces dispositifs et proposerons une comparaison. Nous détaillerons alors la méthode de Suzuki [130] qui est à l'origine de cette étude pour déterminer la densité d'états et les états de surface pour les nanofils et les nanorubans. Nous analyserons les résultats obtenus pour déterminer les avantages et inconvénients de chacun de ces nano-objets pour la réalisation d'un capteur performant.

2.2.1 Étapes de fabrication d'un transistors à base de nanofils de silicium polycristallin

Le transistor à base de nanofils que nous avons réalisé au laboratoire utilise un procédé classique de fabrication des transistors de type MOSFET [11] comprenant trois étapes de masquage par photolithographie UV. Nous avons nous même dessinés les masques en utilisant le logiciel *Cadence* dédié à la conception assistée par ordinateur pour l'électronique. Les masques ont ensuite été fabriqués par la société *Toppan Photomasks*. La technologie sur quartz était ici indispensable car notre procédé nécessite l'utilisation de résine UV210 pour la réalisation de motifs de très petites dimensions. Cette résine photosensible étant insolée à une longueur d'onde de 210 nm, absorbée par les verres classiques, impose l'utilisation de masques « en quartz ». Tous les dépôts et étapes de fabrication de nos dispositifs ont été réalisés au sein de notre laboratoire, notamment dans la salle blanche de l'IETR.

11. Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor

Préparation du substrat

Le substrat choisi est un wafer de silicium monocristallin de deux pouces, fortement dopé de type N. Ce substrat agit comme grille « arrière » (ou *back-gate*) du transistor. Ce substrat subit un nettoyage RCA [12], une technique de nettoyage des substrats très poussée afin d'obtenir une surface de wafer très propre [131, 132].

Le principe de cette technique est de créer un oxyde à la surface du wafer dans lequel seront piégés les contaminants organiques et inorganiques. Une dernière étape consiste à graver cet oxyde afin d'éliminer cette couche remplie de polluants et d'obtenir une surface d'une grande propreté.

Dépôt et caractérisation de l'isolant de grille

Un dépôt d'oxyde de silicium à la surface du wafer permet ensuite de définir l'isolant de grille. L'oxyde de silicium est déposé par la technique à pression atmosphérique (APCVD). Ce dépôt est compatible avec les procédés de fabrication basse température puisqu'il est effectué à 420°C. Il a lieu lorsque du silane est injecté avec de l'oxygène :

$$SiH_4 + O_2 \longrightarrow SiO_2 + 2\ H_2$$

La Figure 2.12 présente cette étape du procédé.

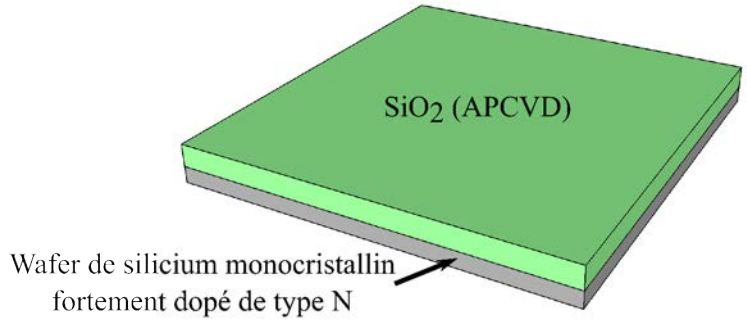


FIGURE 2.12 – Dépôt d'oxyde de silicium sur un substrat de silicium monocristallin fortement dopé N.

12. *Radio Corporation of America*, du nom de l'entreprise où le procédé a été mis au point.

L'épaisseur de l'isolant de grille visée est de 100 nm et un recuit de densification est effectué à 600°C, sous flux de N_2 pendant environ 6 heures. Comme le procédé comporte la réalisation d'une marche pour former les nanofils par la technique des espaceurs, le SiO_2 effectivement déposé a une épaisseur de 350 nm. Une partie sera ensuite gravée pour atteindre les 100 nm visés. Un tel isolant possède des propriétés de qualité suffisante pour réaliser un bon isolant de grille. Pour s'en assurer, nous avons réalisé une capacité MOS à partir de cet oxyde de silicium. Ainsi, la mesure des caractéristiques « capacité-tension » (ou C(V)) a permis de confirmer ce comportement satisfaisant, comme le montre la Figure 2.13.

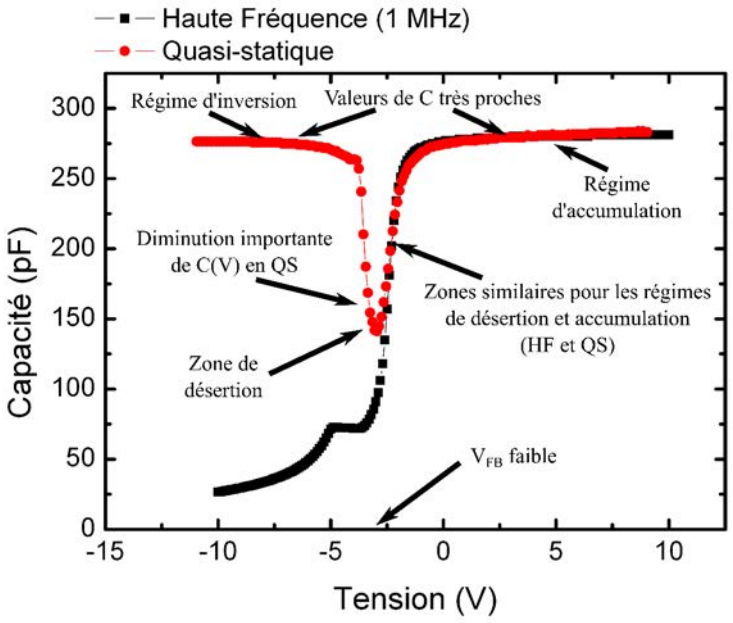


FIGURE 2.13 – Caractéristiques C(V) d'une capacité MOS pour un oxyde de silicium déposé par APCVD de 100 nm d'épaisseur. (a) Caractérisation en fréquence à 1 MHz et (b) en quasi-statique.

On remarque particulièrement la tension de bandes plates conforme à la valeur caractéristique obtenue pour les oxydes déposés par APCVD (V_{FB}=-2,9 V) et la bonne saturation de la capacité.

Formation d'une marche de SiO_2

Cette couche d'oxyde de silicium est ensuite en partie gravée à la suite d'une première étape de photolithographie. Après enduction de résine photosensible UV210, le masque permet de définir 50 motifs en parallèles d'une longueur de 12 μm, espacés de 5 μm. Le SiO_2 est alors gravé par gravure ionique réactive (ou *RIE*[13]). Cette étape est réalisée dans un bâti *Microsys* sous un plasma de tetrafluorure de carbone (CF_4) à une puissance de 30 W et une pression de 1 mT. Cette machine dispose d'un interféromètre laser pour la détection de fin de gravure. La gravure obtenue a une profondeur de 150 nm correspondant à une marche de cette hauteur. L'épaisseur d'oxyde restant est donc d'environ 100 nm. C'est la raison pour laquelle la capacité présentée à l'étape précédente a été testée pour une épaisseur de 100 nm (Figure 2.13). Ce type de gravure permet une gravure verticale pour obtenir des flancs de marches bien définis. La Figure 2.14 illustre la structure ainsi obtenue. Pour plus de clarté, elle ne représente qu'une seule des 50 marches réellement gravées. Des images obtenues par microscope électronique à balayage (MEB) permettent de confirmer la bonne verticalité de la marche comme le montre la Figure 2.15.

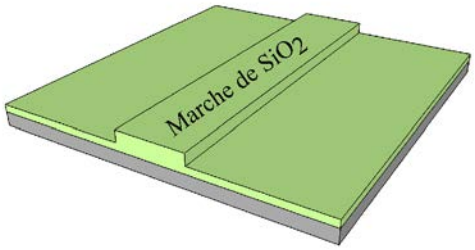


FIGURE 2.14 – Schéma d'illustration de l'étape de fabrication de la marche d'oxyde de silicium. Dans un souci de lisibilité, une seule marche est représentée.

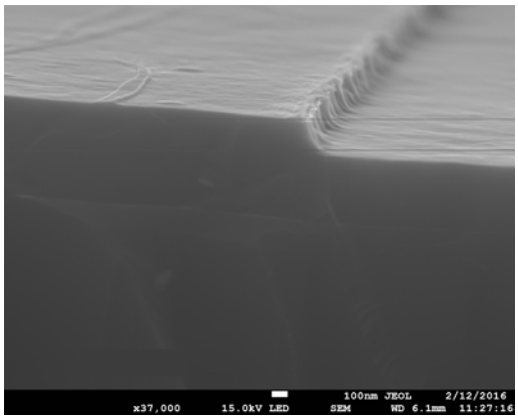


FIGURE 2.15 – Image MEB de la marche d'oxyde de silicium.

Formation des nanofils de silicium polycristallin et définition des contacts

A la suite de cette gravure, une couche de silicium amorphe est déposée par LPCVD suivant les paramètres décrits dans le paragraphe consacré au Si-poly : à une pression de 90 Pa et une température de 550°C puis cristallisée à 600°C. Cette couche est composée de deux régions de dopages différents. La région du dessous, d'une épaisseur de 300 nm est non-intentionnellement dopée. La région supérieure, de 120 nm est très fortement dopée,

13. Reactive-Ion Etching

de type N. Cette étape est représentée par la Figure 2.16. Nous avons donc utilisé la **Technique 2** précédemment présentée sur la Figure 2.7.

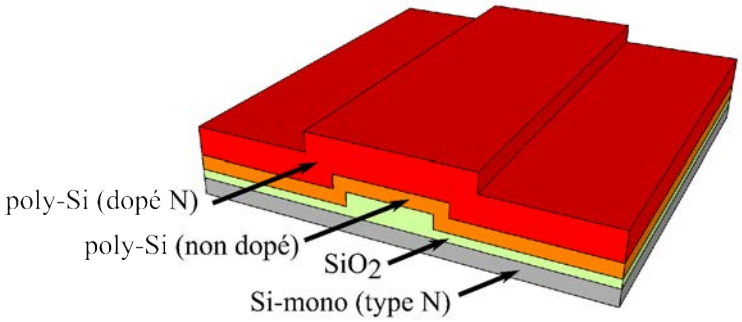


FIGURE 2.16 – Dépôt de la couche de silicium non dopé et dopé par dessus la marche de SiO_2.

Une deuxième étape de photolithographie permet ensuite de former les électrodes ainsi que des contacts déportés via des pistes. Lorsque la couche est totalement gravée au niveau de la marche, la gravure est arrêtée. Il subsiste alors un résidu le long des flancs de la marche. C'est ce résidu de silicium qui constitue le nanofil. La Figure 2.17 propose une illustration de cette étape de la fabrication et la Figure 2.18 montre le nanofil obtenu après la gravure des couches.

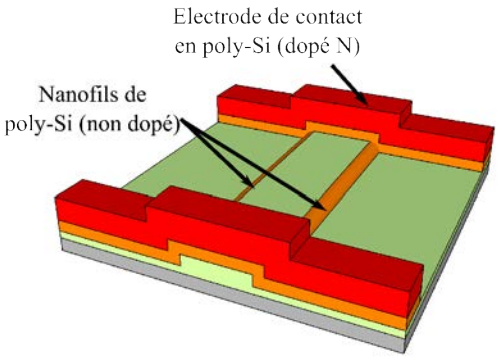


FIGURE 2.17 – Schéma d'illustration de l'étape de fabrication des nanofils de silicium avec définition des contacts en silicium dopé. Le substrat joue le rôle de la grille.

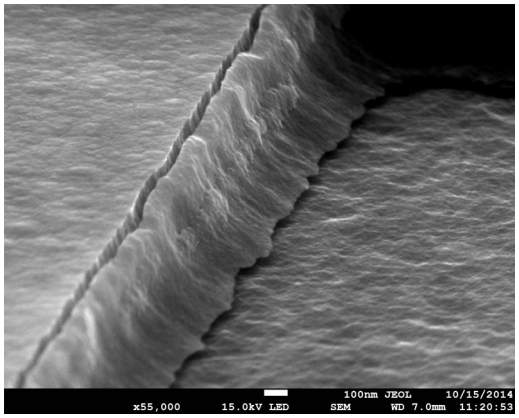


FIGURE 2.18 – Image MEB du résidu obtenu après gravure de la couche de Si-poly par un plasma SF_6 à une pression de 1 mT et une puissance de 30 W.

2.2.2 Étapes de fabrication d'un transistors à base de nanorubans de silicium polycristallin

Les transistors à base de nanorubans de silicium polycristallin ont été réalisés avec les mêmes outils technologiques que les transistors à base de nanofils de silicium. Seules les étapes de photolithographie diffèrent afin d'obtenir une architecture différente.

Préparation du substrat

Le substrat est préparé de la même manière que décrite précédemment.

Dépôt de l'isolant de grille

L'isolant de grille est réalisé de la même façon que pour le transistor à base de nanofils. Il s'agit d'une couche de 70 nm d'épaisseur d'oxyde de silicium déposée par APCVD à 420°C. Cet isolant est ensuite densifié à une température de 600°C sous flux d'azote pendant six d'heures.

Formation des nanorubans

Nous réalisons ensuite un dépôt de silicium amorphe non-intentionnellement dopé de 50 nm d'épaisseur par LPCVD à 550°C. Cette couche est ensuite cristallisée à 600°C pendant 12 heures pour obtenir du silicium polycristallin. Une première étape de photolithographie permet ensuite de définir les nanorubans. Le masque que nous avons dessiné permet de former 100, 200 ou 500 nanorubans suivant le dispositif. Un plasma de SF_6 à 10 mT et une puissance de 30 W est utilisé pour graver les motifs. Les Figures 2.19 et 2.20 montrent la structure obtenue.

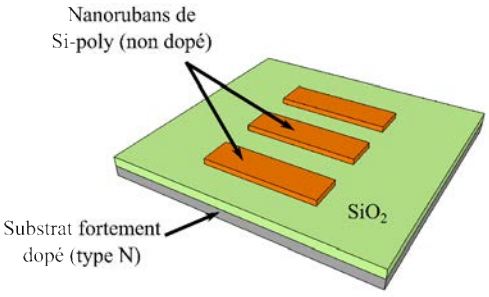


FIGURE 2.19 – Schéma d'illustration de la formation des nanorubans de silicium polycristallin. La rôle de la grille est joué par un substrat fortement dopé. Dans un souci de clarté, seuls 3 nanorubans sont représentés.

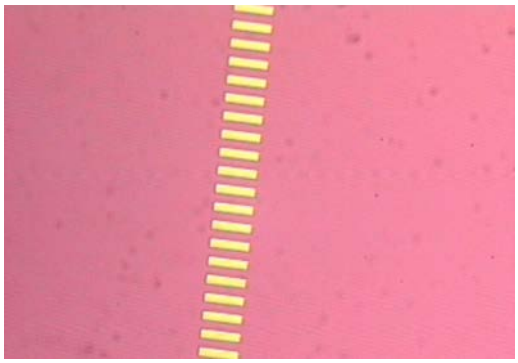


FIGURE 2.20 – Image optique de ces nanorubans (grossissement × 50)

.

Dépôt d'un oxyde de protection

Pour ce process, il est nécessaire d'effectuer le dépôt d'une couche protectrice sur les nanorubans avant la mise en place des électrodes de contact. Il s'agit d'une couche de SiO_2 déposée comme précédemment par APCVD.

Une étape de photolithographie, en utilisant la résine photosensible UV210 permet ensuite de définir une bande d'oxyde de protection perpendiculaire aux rubans par gravure humide (HF 2%), comme le montre la Figure 2.21.

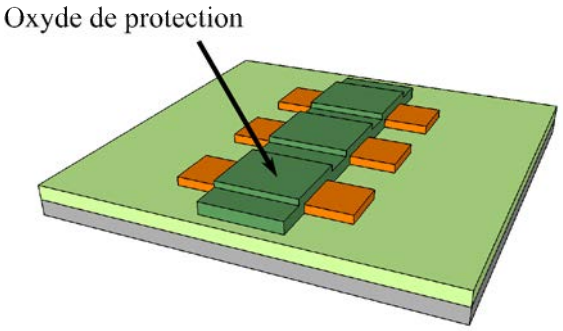


FIGURE 2.21 – Schéma illustrant le dépôt et gravure d'un oxyde de protection pour la mise en place des contacts de drain/source.

Formation des contacts de drain et source

L'étape suivante consiste à déposer une couche de silicium fortement dopé de type N par LPCVD d'une épaisseur de 300 nm. Le dépôt a lieu dans les mêmes conditions que précédemment données, à savoir 550°C et 90 Pa. Suite au dépôt, le recuit de cristallisation à 600°C pendant 12 heures est réalisé. La Figure 2.22 montre la structure à l'issue de cette étape.

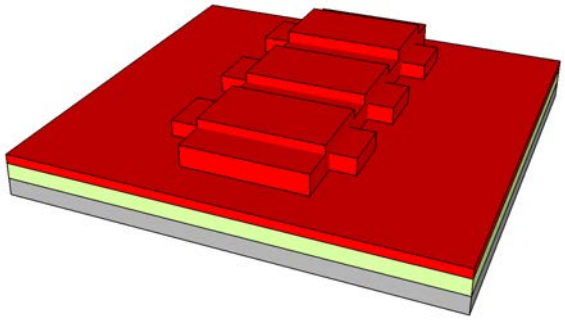


FIGURE 2.22 – Schéma montrant la structure après le dépôt de Si-poly fortement dopé pour la formation des contacts de drain/source.

Cette couche est ensuite gravée après une étape de photolithogravure pour faire apparaître les électrodes (drain/source) ainsi que des pistes et des contacts déportés nécessaires à la mesure sous pointe. L'oxyde de protection est ensuite gravé par voie humide par une solution de HF concentré à 2%. La Figure 2.23 montre le dispositif dans sa configuration finale.

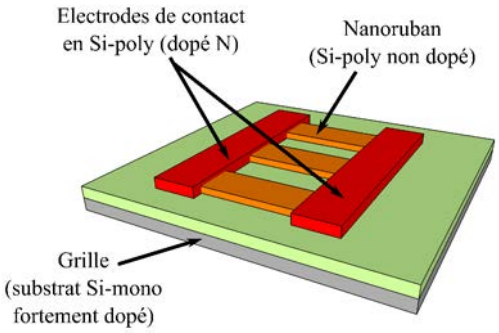


FIGURE 2.23 – Schéma montrant la structure après le dépôt de Si-poly fortement dopé pour la formation des contacts de drain/source.

2.2.3 Caractérisation électrique des transistors

Après l'étape de fabrication, il est nécessaire d'effectuer un test électrique pour vérifier le bon fonctionnement de ces transistors. Les Figures 2.24 et 2.25 présentent respectivement une caractéristique de transfert du transistor à base de nanofils et de nanorubans.

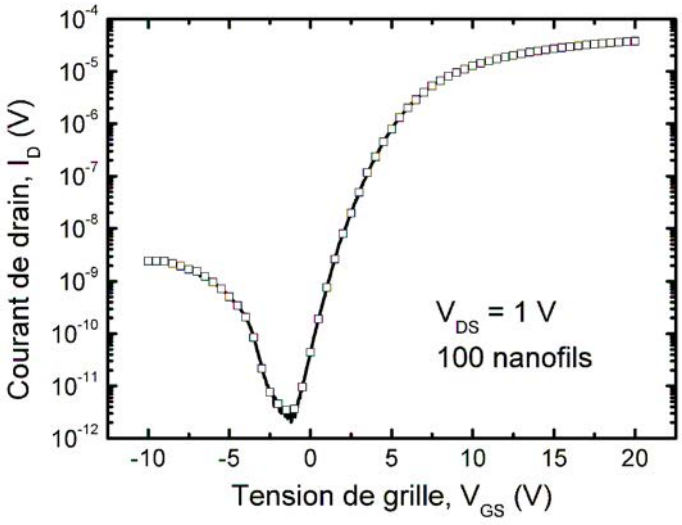


FIGURE 2.24 – Caractéristique de transfert d'un transistor à base de 100 nanofils de silicium polycristallin à V_{DS}=1 V.

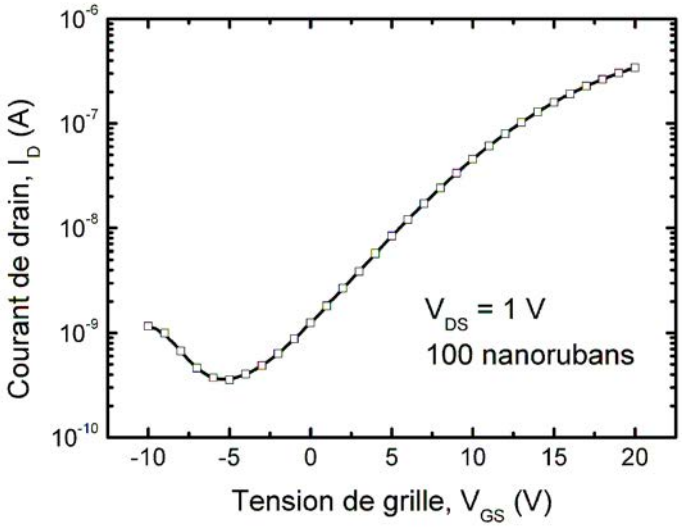


FIGURE 2.25 – Caractéristique de transfert d'un transistor à base de 100 nanorubans de silicium polycristallin à V_{DS}=1 V.

On constate que les performances électriques du transistor à base de nanofils de silicium sont meilleures que celles du transistor composé de nanorubans. Les principales caractéristiques électriques sont données dans le Tableau 2.3.

Dispositif	μ_{FE}	V_{TH}	$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$	SS
Transistor à nanofils	0,9 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	2,6 V	$5{,}2\times10^4$	1,52 V/dec
Transistor à nanorubans	$1{,}3\times10^{-2}$ $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	7,5 V	$1{,}0\times10^3$	7,7 V/dec

TABLE 2.3 – Grandeurs importantes issues des courbes de transfert des deux transistors à savoir la mobilité d'effet de champ (μ_{FE}), la tension de seuil (V_{TH}), le rapport I_{ON}/I_{OFF} et la pente sous le seuil SS. Notons que l'épaisseur d'isolants de grilles sont respectivement 70 nm et 100 nm pour les transistors à nanorubans et à nanofils.

Ces performances sont en fait représentatives de la qualité de la couche qui forme le canal. Comme nous l'avons évoqué précédemment, nous avons justement réalisé ces transistors dans le but de caractériser la couche semi-conductrice active (nanofils ou nanorubans), mais aussi l'interface qu'ils forment avec l'isolant (SiO_2). Une telle étude est possible par différents moyens. Aussi, dans la littérature ont peut trouver des méthodes de caractérisation basées sur l'analyse de la conductance par effet de champ [130], sur la mesure du courant en température [133] et d'autres combinant les deux [134]. Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser la méthode incrémentale de Suzuki, basée sur la mesure de l'effet de champ [130].

Dans un premier temps, nous allons expliquer comment fonctionne la méthode de Suzuki. Nous ferons les rappels théoriques nécessaires, puis nous montrerons comment nous avons appliqué ce modèle à nos dispositifs. Enfin, nous tirerons les conclusions des résultats obtenus.

2.2.4 La méthode incrémentale de Suzuki

Afin de déterminer les caractéristiques physiques des nanofils et nanorubans de silicium polycristallin en terme de densité de défauts, nous avons choisi une méthode alternative à la mesure classique en température ou à la simple caractéristique électrique. En effet, pour qualifier le matériau et la qualité de son interface pour s'assurer de sa possible utilisation en tant que capteur. Aussi, nous avons choisi d'effectuer cette étude suivant le modèle théorique de Suzuki [130]. Cette méthode implique la réalisation de transistors à effet de champ dont le canal est formé par le matériau que l'on souhaite étudier. La méthode est ensuite basée sur l'analyse des données issues des caractéristiques électriques de transfert du transistor.

Rappels théoriques

Une méthode classique de mesure de la densité d'état est la mesure C(V) d'une capacité MOS. Cette méthode n'est pas satisfaisante puisqu'elle empêche la mesure directe sur transistor. La méthode basée sur la mesure d'effet de champ suppose quant à elle une répartition uniforme de la zone de charge d'espace pour calculer la densité d'états. Cette méthode a été proposée par l'équipe de Suzuki pour la caractérisation des couches de silicium amorphe [130]. La méthode a ensuite été étendue au Si-poly par Fortunato *et al.* [133].

Cette technique de calcul relie la variation de la conductance G dans la couche en fonction de la polarisation de grille du transistor V_{GS} dans le but de déterminer la densité d'états N(E) dans la bande interdite. Il s'agit en fait de résoudre l'équation de Poisson dans une seule direction : celle perpendiculaire à l'interface isolant/semi-conducteur (ici SiO_2/Si-poly). La résolution de l'équation permet d'obtenir une relation entre la densité d'états locale $N(E_{F0}+q\psi_S)$ et le potentiel de surface ψ_S. E_{F0} représente le niveau de Fermi au régime de bandes plates. Il est ensuite possible de relier V_{GS} à ψ_S par l'intermédiaire de la conductance G. Ainsi, le balayage de la bande interdite, en faisant varier la polarisation de grille, permet d'obtenir la densité d'états dans ce gap. La Figure 2.26 présente un diagramme de bandes illustrant les principales grandeurs mises en jeu par cette méthode.

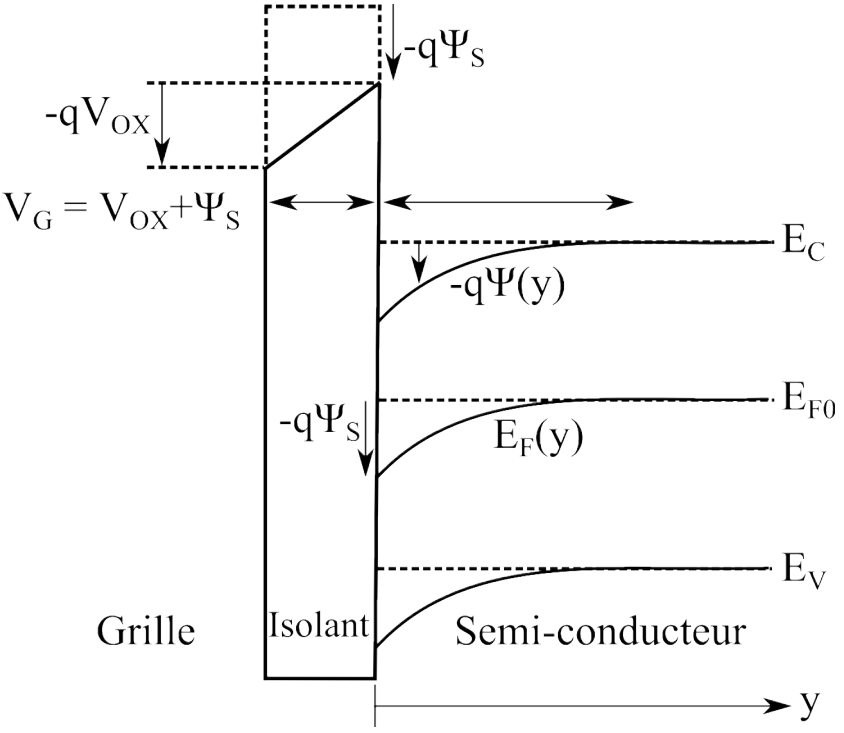


FIGURE 2.26 – Diagramme de bandes d'énergie d'une structure MOS classique. Les courbures de bandes apparaissent sous l'effet d'une tension de grille V_{GS}, ici positive. D'après [130].

Le potentiel $\psi(y)$ dans la couche de Si-poly définit la valeur du potentiel au point y en prendant comme référence un potentiel supposé nul à l'infini dans la condition de bande plates. Par ailleurs, $\psi_S = \psi(0)$ est le potentiel en $y = 0$, c'est-à-dire le potentiel de surface. Ce potentiel décrit donc la courbure des bandes induite à l'interface provoquée par la polarisation de grille. Il est relié à la densité de charge d'espace par la relation suivante (équation de Poisson unidirectionnelle suivant y) :

$$\frac{d^2\psi(y)}{dy^2} = -\frac{\rho(y)}{\epsilon_S} \tag{2.2}$$

où $\rho(y)$ représente la charge volumique dans le Si-poly.

Dans l'hypothèse des basses températures donnée par Suzuki, en supposant que la densité des porteurs libres est négligeable, la charge $\rho(y)$ est reliée à la distribution d'états N(E) dans la bande interdite de la couche active du Si-poly :

$$\rho(y) = -q \int_{E_{F0}}^{E_{F0}+q\psi_y} N(E)\,\mathrm{d}E \tag{2.3}$$

Les deux membres de l'équation 2.2 sont ensuite multipliés par $2 \times \frac{\mathrm{d}\psi(y)}{\mathrm{d}y}$ puis sont intégrés entre y=0 et y=d_{CH} (où d_{CH} est l'épaisseur effective du canal). Ceci revient à intégrer sur toute l'épaisseur du canal de conduction. Comme la zone de bande plate satisfait la condition suivante :

$$\left.\frac{\mathrm{d}\psi(y)}{\mathrm{d}y}\right|_{y=y_0} = 0 \tag{2.4}$$

On obtient la relation suivante :

$$\left[\left.\frac{\mathrm{d}\psi(y)}{\mathrm{d}y}\right|_{y=0}\right]^2 = \frac{2}{\epsilon_S}\int_0^{q\psi_S} \mathrm{d}(q\psi) \int_{E_{F0}}^{E_{F0}+q\psi_y} N(E)\,\mathrm{d}E \tag{2.5}$$

La relation entre la variation du potentiel de surface $\left.\frac{\mathrm{d}\psi(y)}{\mathrm{d}y}\right|_{y=0}$ et la densité d'états au niveau $E_{F0} + \psi_S$ dans la bande interdite est obtenue en dérivant deux fois l'équation 2.5 par rapport à $\mathrm{q}\psi_S$. On obtient alors :

$$N(E_{F0} + q\psi_S) = \frac{\epsilon_S}{2}\frac{\partial^2}{\partial(q\psi_S)^2}\left[\left.\frac{\mathrm{d}\psi(y)}{\mathrm{d}y}\right|_{y=0}\right] \tag{2.6}$$

Comme le champ électrique normal au canal est nécessairement continu (d'après la relation $\overrightarrow{E} = -\overrightarrow{\nabla}V$) en l'absence de charges à l'interface isolant/semi-conducteur, il est possible de relier le potentiel de surface au potentiel électrique V_{OX} dans l'isolant d'épaisseur d_{OX} et de permittivité électrique ϵ_{OX}. On peut ensuite exprimer ce potentiel en fonction du potentiel de grille et de la tension de bandes plates V_{FB} pris loin de la surface. On a alors :

$$\left.\frac{\mathrm{d}\psi(y)}{\mathrm{d}y}\right|_{y=0} = -\frac{\epsilon_{OX}}{\epsilon_S}\frac{V_{OX}}{d_{OX}} = -\frac{\epsilon_{OX}}{\epsilon_S}\frac{V_G - V_{FB} - \psi_S}{d_{OX}} \tag{2.7}$$

NB : Ce modèle comporte des limites car le silicium polycristallin est traité comme un milieu homogène dont le potentiel de surface ψ_S est calculé suivant une valeur moyenne. Celui-ci varie en réalité entre les joints de grains et les grains.

Une fois la relation entre potentiel de surface et densité d'états dans la bande interdite établie, il faut faire le lien avec la variation de la conductance mesurable sur un transistor à effet de champ. En effet, le potentiel de surface est lié à la variation de la conductance dans la couche à caractériser, elle même dépendante de tension de grille appliquée. Aussi, la conductance électrique de la couche active peut s'écrire :

$$G = \frac{W}{L}\int_0^{d_{CH}} \sigma(y)\,\mathrm{d}y \tag{2.8}$$

où W et L sont respectivement la largeur et la longueur du canal et où la conductivité électrique σ s'écrit :

$$\sigma(y) = qn(y)\mu_{FE} \tag{2.9}$$

et avec n, la concentration de charges libres :

$$n(y) = n_0 \exp\left(\frac{q\psi(y)}{kT}\right) \tag{2.10}$$

soit pour la conductance :

$$G = qn_0\mu_{FE}\frac{W}{L}\int_0^{d_{CH}} \exp\left(\frac{q\psi(y)}{kT}\right)\mathrm{d}y \tag{2.11}$$

Si on définit G_0 la conductance en régime de bandes plates, *i.e.* $\forall y$, $\psi(y)= 0$, alors :

$$G_0 = \frac{W}{L}qn_0 \times \mu_{FE} \times d_{CH} \tag{2.12}$$

Par la méthode du changement de variable sur l'équation 2.8, il vient alors :

$$G = G_0 - \frac{G_0}{qd_{CH}}\int_0^{\psi_S} \frac{\exp\left(\frac{q\psi(y)}{kT}\right) - 1}{\frac{\mathrm{d}\psi(y)}{\mathrm{d}y}}\,\mathrm{d}q\psi \tag{2.13}$$

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}\psi_S} = -\frac{G_0}{d_{CH}}\frac{\exp\left(\frac{q\psi_S}{kT}\right) - 1}{\frac{\mathrm{d}\psi(y)}{\mathrm{d}y}\Big|_{y=0}} \tag{2.14}$$

$$\mathrm{d}\psi_S = \frac{\mathrm{d}G}{G_0}\frac{\epsilon_{OX}}{\epsilon_S}\frac{d_{CH}}{d_{OX}}\frac{V_G - V_{FB} - \psi_S}{\exp\left(\frac{q\psi_S}{kT}\right) - 1} \tag{2.15}$$

La relation 2.15 montre bien la relation entre la variation de conductance $\mathrm{d}G$ et la variation du potentiel de surface $\mathrm{d}\psi_S$ provoquée par une variation $\mathrm{d}V_G$ du potentiel appliquée à la grille.

Afin de pouvoir appliquer ce modèle théorique aux mesures réelles de variations de conductance en fonction de la polarisation de grille relevées sur les transistors réalisés au laboratoire, nous avons développé une méthode numérique de calcul. Pour cela, nous avons utilisé les équations précédentes pour calculer de façon approchée la relation $\psi_S - V_G$. En pratique, ψ_S est calculé à partir de son premier terme qui correspond à la valeur $\psi_S(0) \approx V_G - V_{FB}$ au voisinage de la condition de bande plates [135].

Par incrémentation, il est ensuite possible de calculer la variation du potentiel de surface $\mathrm{d}\psi_S$ d'après la variation de la conductance $\mathrm{d}G$. Cet incrément est en fait lié à la variation du courant circulant dans le canal (I_D) lorsque le potentiel de grille varie : $\mathrm{d}G$. Ce calcul numérique n'est donc possible que si l'incrément de mesure sur le potentiel de grille reste faible (en pratique, $\mathrm{d}V_G$<200 mV).

Ensuite, on retrouve l'ensemble des valeurs de ψ_S calculant de proche en proche : $\psi_(i) = \psi_S(i-1) + \mathrm{d}\psi_S$. On peut alors, d'après les équations 2.6 et 2.7, retrouver la distribution de la densité d'états entre le niveau de Fermi E_{F0} et la bande de conduction E_C. Le balayage de la moitié la plus élevée de la bande interdite est donc effectué afin de vérifier la valeur du DOS [14] (distribution des états dans la bande interdite dûs aux défauts).

Dans ce même article, Suzuki présente également le moyen de remonter aux valeurs densité d'états surfacique à l'interface de l'isolant et du semi-conducteur à partir de la valeur de ψ_S. En effet, la densité de charges surfacique Q_{SS} est généralement exprimée de la manière suivante :

$$Q_{SS}(\psi_S) = -q \int_{E_{F0}}^{E_{F0}+\psi_S} N_{SS}(E)\,\mathrm{d}E \tag{2.16}$$

où N_{SS} représente la densité d'états surfacique. Comme la valeur de ψ_S est déterminée par le calcul précédent, on peut alors, en injectant l'équation 2.15 dans l'équation 2.16 obtenir :

$$N_{SS}(\psi_S) = \frac{\mathrm{d}\psi_S}{q}\frac{G_0}{\mathrm{d}G}\frac{\epsilon_S}{d_{CH}}\left[\exp\left(\frac{q\psi_S}{kT} - 1\right)\right] - \frac{\epsilon_{OX}}{d_{OX}}(V_G - V_{FB} - \psi_S) \tag{2.17}$$

14. Density Of States

Application aux transistors réalisés à l'IETR

Nous avons ensuite appliqué ces deux méthodes pour le calcul du DOS et du N_{SS} aux transistors que nous avons réalisés. Nous reportons leurs distributions dans les Figure 2.27 et 2.28. La valeur de d_{CH}, l'épaisseur de canal de conduction effectif est ici fixé à 10 nm, conformément à la littérature [136]. En effet, cette étude montre le canal de conduction (en Si-poly) d'un transistor réellement formé est d'environ 10 nm.

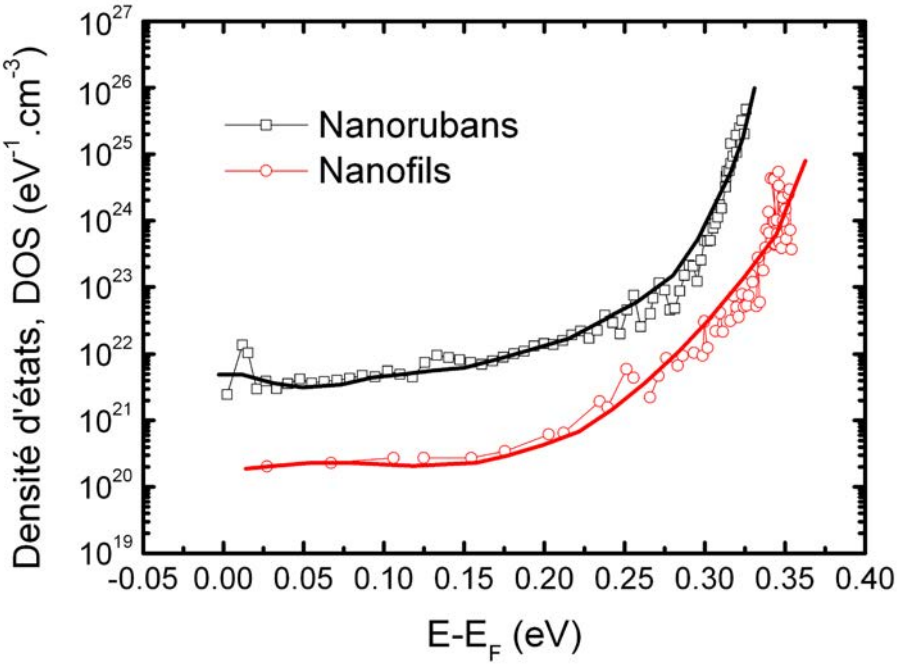


FIGURE 2.27 – Distributions énergétiques de la densité d'états des nanofils et nanorubans de silicium polycristallin obtenues par la méthode de Suzuki.

On observe que le DOS, correspondant à la quantité de défauts dans la couche, est plus élevé pour les nanorubans que pour les nanofils. En effet, tout au long des niveaux d'énergie balayés ([0 eV, 0,35 eV]), le DOS des nanorubans est plus d'une décade au dessus de celui des nanofils. Cela signifie que les défauts sont en plus grandes quantité dans les nanorubans.

Les distributions d'états étant associés à des défauts dans la partie inférieure de la couche, les différences observées sont associées à la qualité cristalline de sa partie inférieure (proche de l'oxyde recouvrant le substrat). De plus, pour les nanofils, la couche de Si-poly déposée est plus épaisse que pour les nanorubans. Ainsi, on peut supposer qu'une couche plus épaisse présente moins de défauts dans sa partie inférieure. Enfin, la présence de la marche de SiO_2 confère aux nanofils un *stress mécanique* ou un arrangement atomique différent, favorisant la qualité de la couche. Ceci se traduit sur les caractéristiques électriques du dispositif, par une déplétion plus importante dans le canal de conduction (voir

Figures 2.24 et 2.25).

Par ailleurs le DOS étant associé à des défauts dans le volume de la couche proche de l'interface, beaucoup considèrent de manière abusive que le DOS est une image de la densité d'états de surface. Cet aspect est rarement évoqué dans la littérature, c'est pourquoi nous nous intéressons au calcul de cette densité d'états surfacique. Nous venons en effet de voir (Équation 2.17) que le modèle des états est construit en considérant les défauts localisés proche de l'interface et non à l'interface. Les distributions des états de surface (N_{SS}) dans les nanofils et nanorubans sont données sur la Figure 2.28 :

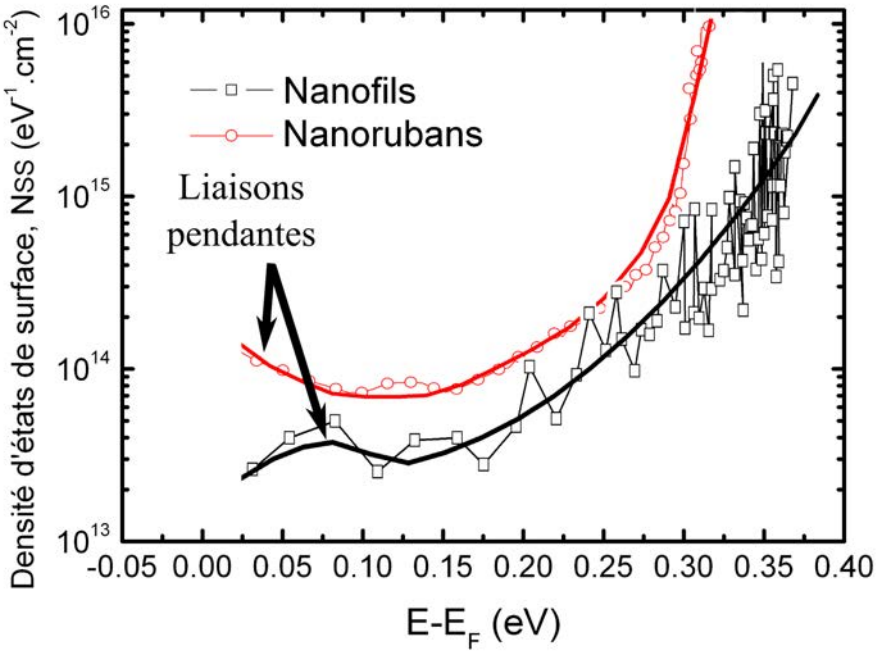


FIGURE 2.28 – Distributions énergétiques de la densité d'états surfacique des nanofils et nanorubans de silicium polycristallin obtenue par la méthode de Suzuki.

On remarque que le N_{SS} est 1,5 à 2 décades plus élevé pour les nanorubans que pour les nanofils, avec une densité de défauts associée à des liaisons pendantes plus importante. Il semble donc que la qualité de l'interface d'un nanofil avec l'isolant soit meilleure que celle d'un nanoruban avec ce même isolant. Les résultats sont en accord avec les performances du transistor. On constate en effet que la tension de seuil des transistors est très différente et est bien plus élevée pour les nanorubans (voir Tableau 2.3). La pente sous le seuil, également plus élevée pour le transistor à base de nanorubans montre une difficulté pour les électrons à former le canal.

Ceci n'est guère surprenant. En effet, si l'isolant a été déposé dans les mêmes conditions,

la surface de contact entre celui-ci et les nanorubans très défecteux (voir les valeurs de DOS) est bien plus grande qu'entre l'isolant et les nanofils. Ceci explique la forte dégradation des performances électriques d'un transistor basé sur des nanorubans de Si-poly par rapport à un transistor basé sur des nanofils de Si-poly.

On constate malgré tout que les valeurs du DOS et du N_{SS} sont relativement élevées et caractéristiques des fines couches de silcium polycristallin. Ces résultats sont toutefois conformes à ceux que l'ont peut trouver dans la littérature [119].

2.3 Conclusion

Ce chapitre a été consacré au choix du matériau le plus adapté pour la conception et la fabrication d'un capteurs à base de nanostructures pour la détection d'ions de plomb. Nous avons vu que pour des raisons de coûts de fabrication, notre choix s'est porté sur le silicium polycristallin. Le silicium monocristallin et notamment les substrats SOI permettant la fabrication de nanostructures de haute qualités électriques sont effectivement coûteux. Par ailleurs, les procédés de dépôts par LPCVD, réalisés à des températures inférieures à 600°C nous permettent d'obtenir des taux de cristallisation de l'ordre de 75% conférant aux nanorubans et nanofils fabriqués une conductivité suffisamment élevée pour permettre la mesure du courant traversant les structures. Le recuit de ces couches à 1000°C n'améliore pas cette conductivité de manière significative.

Pour aller plus loin dans l'étude de notre matériau de base, nous avons ensuite développé la mise en forme de deux types de structures à base de Si-poly. Suivant des techniques de photolithographie classique, nous avons fabriqué des nanofils (par le méthode des espaceurs) et des nanorubans. Une approche *top-down* nous a paru plus adaptée pour le contrôle des dimensions de nos structures.

Les deux types de nanostructures ont été caractérisées en terme de densité d'états et la qualité de l'interface isolant/nanostructure a été estimée. Pour cela, nous avons utilisé la méthode incrémentale de Suzuki impliquant la réalisation de transistors à base de nanofils et nanorubans. L'utilisation de cette méthode pour le calcul de la densité d'états surfacique n'avait jamais été réalisée jusque là.

Cette étude nous a permis de voir que les nanofils présentent une densité de défauts plus faible que les nanorubans. De même, l'interface isolant/nanofils est meilleure que l'interface isolant/nanorubans. Nous avons pu en conclure qu'un dépôt à 550°C et 90 Pa permettent la réalisation de très fines couches de Si-poly dont la qualité cristalline et électrique est estimée suffisante pour notre application. Pour obtenir des qualité de structures à base de Si-poly supérieures, l'emploi de nanofils est donc à préconiser. Néanmoins, le procédé de fabrication (méthode des espaceurs) n'est pas d'une grande reproductibilité, la gravure plasma des nanofils n'étant pas toujours constante.

La mise en forme des nanorubans utilise la photolithographie classique et est donc

très reproductible. Dans la suite de ces travaux de thèse, nous présenterons donc des dispositifs à base de nanorubans et de nanofils pour une « utilisation capteur ». Le chapitre suivant, consacré à la mise en œuvre d'un capteur pour la détection de plomb est à base de nanorubans. Le dernier chapitre montrera qu'il est possible de réaliser des transistors originaux à base de nanofils de silicium de Si-poly dont les performances électriques sont prometteuses.

Chapitre 3

Élaboration d'un capteur de plomb à base de nanorubans de silicium polycristallin

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'élaboration du capteur d'ions de plomb (Pb^{2+}) en tant que tel. Nous avons d'abord vu, dans le premier chapitre de cette thèse, que le silicium est un bon candidat pour la réalisation de capteurs chimiques. Il offre en effet des sensibilités intéressantes, qu'il soit utilisé en simple résistance ou comme matériau de base pour la fabrication d'un transistor.

Nous avions toutefois souligné que la grande sensibilité du silicium à diverses espèces chimiques peut poser problème. En effet, il se révèle capable de détecter plusieurs espèces chimiques chargées en même temps, ce qui soulève la question de la sélectivité du capteur dont il sera le matériau principal.

Dans le deuxième chapitre, nous avons réalisé une étude approfondie du silicium polycristallin. Cela nous a permis de déterminer quelles sont les conditions optimales de dépôt, de recuit et de caractérisation pour obtenir des couches aux performances intéressantes. Le travail sur l'étude des nanofils et des nanorubans a notamment permis de mettre en évidence, les différences de caractéristiques électriques entre ces deux types de nano-objets.

Ces deux chapitres nous ont donc amenés à faire le choix d'un matériau adapté pour la réalisation d'un capteur d'ions de plomb mais une question reste encore à poser. Comment rendre sélectif un capteur à base de nano-objets de silicium ? Là encore, nous avons vu dans le premier chapitre que la fonctionnalisation des surfaces est aujourd'hui une thématique de recherche importante au sujet des capteurs. La sélectivité d'un capteur est en effet directement liée à sa surface sensible qui interagit avec l'analyte. En faisant le bon choix sur la couche à employer pour fonctionnaliser le silicium polycristallin, il est donc possible

de rendre un composant électronique spécifiquement sensible aux ions Pb^{2+}.

3.1 Fonctionnalisation des nanorubans

Dans cette partie, nous allons exposer comment nous avons choisi cette couche fonctionnalisante ainsi que les structures que nous avons choisies de fonctionnaliser.

3.1.1 Contexte

Dans le domaine des capteurs, l'un des paramètres importants est la surface de la couche sensible. Plus l'aire de cette zone est grande, plus la densité des sites où peuvent se former une liaison avec l'espèce à détecter est importante. Néanmoins, la surface sensible est limitée par l'architecture du capteur. Ceci est d'autant plus limitant lorsque l'on travaille avec des nano-objets. L'une des façons d'accroître la surface d'échange avec les espèces à détecter est d'en augmenter le rapport surface sur volume. La modification de l'état de surface peut être réalisée par le greffage d'espèces à la surface de la couche sensible.

Le greffage sur des couches à base de silicium est encore une fois une technique qui a fait l'objet de nombreuses études, du fait de la possibilité de les intégrer dans des dispositifs électroniques [137, 138]. Le greffage électrochimique, qui consiste à faire circuler un courant dans les structures à fonctionnaliser, est notamment une technique privilégiée rendue possible par le caractère semi-conducteur du Si [139]. Cette technique fonctionne relativement bien sur les surfaces comportant des liaisons hydrogénées, faciles à créer sur le silicium. Ce procédé de greffage rapide permet la formation de liaisons covalentes entre l'espèce à greffer et la couche de silicium.

Enfin, certaines espèces peuvent être greffées spontanément. L'intéraction entre le substrat et l'espèce à greffer se fait naturellement, sans nécessiter d'actions extérieures (faire circuler du courant par exemple). L'avantage d'une telle technique se comprend facilement puisqu'elle facilite la mise en œuvre du greffage. Aussi, nous nous sommes intéressés particulièrement à ce type de procédé de fonctionnalisation afin de faciliter notre procédé de fabrication.

3.1.2 Choix des sels de diazonium

Le diazonium est une molécule comprenant un groupement $-N_2^+$ (Figure 3.1). Les sels d'aryle diazonium (3.2), que nous appellerons simplement « sels de diazonium »par la suite, sont souvent utilisés du fait de leur plus grande stabilité. Il s'agit d'une molécule de diazonium auquel un cycle aromatique est ajouté. Nous allons voir dans cette partie pourquoi cette molécule est particulièrement intéressante pour la fonctionnalisation de

structures en Si-poly. Il est également à souligner que les sels de diazonium sont des isolants.

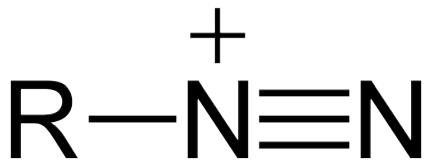


FIGURE 3.1 – Représentation d'une molécule de diazonium, d'après [140]. $-R$ représente un radical qui peut différer suivant la molécule synthétisée.

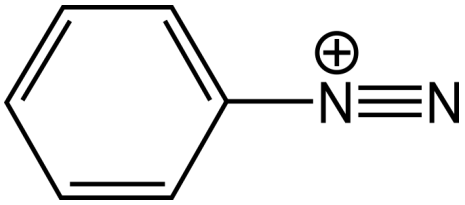


FIGURE 3.2 – Représentation d'une molécule de sel d'aryle diazonium, d'après [141].

Intérêt pour la détection d'ions de plomb (Pb^{2+})

De nombreuses études ont été menées sur la possibilité de piéger des atomes ou des ions de métaux lourds (Cu, Pb, Li, *etc.*) en utilisant des sels de diazonium. En effet, lors de l'élaboration d'une molécule de sel, il est possible de placer une terminaison de type $CH_2 - COOH$. La molécule devient alors comme présentée sur la Figure 3.3. L'accroche des ions de plomb sur les sels de diazonium est appelée « complexation ».

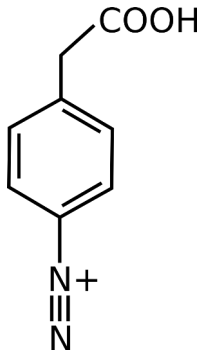


FIGURE 3.3 – Représentation d'une molécule de sel de diazonium avec une terminaison de type $CH_2 - COOH$

Des études ont récemment montré que la terminaison carboxylate ($CH_2 - COO^-$) peut former un complexe capable de piéger des ions chargés positivement. Ces travaux rapportent la possibilité de détecter du cuivre [142, 143], du cadmium et du plomb [144]. Le principe est le suivant : lorsque l'ion carboxylate est mis en contact avec le Pb^{2+}, un complexe se forme. L'ion de plomb se retrouve alors « piégé » au bout du sel de diazonium, comme le montre la Figure 3.4.

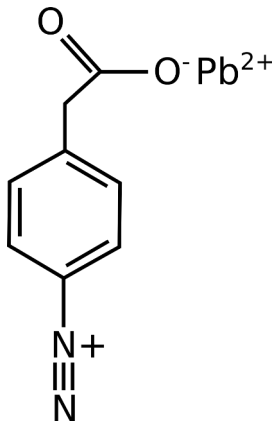


FIGURE 3.4 – Schéma de principe du mécanisme de piégeage d'un ion de plomb sur une molécule de sel de diazonium.

L'idée de notre travail est donc de venir piéger ces ions Pb^{2+} sur des molécules de sels de diazonium, elles-mêmes accrochées sur des nano-structures de silicium. Pour en évaluer la faisabilité, nous avons étudié de précédents travaux, rapidement présentés dans le paragraphe suivant.

Fonctionnalisation de surfaces à base de silicium

En 2013, une étude conjointe de l'IETR et de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) a mis en évidence la possibilité de greffer des sels de diazonium à la surface de couches de Si-poly [145]. Ce type de greffage permet la formation de multicouches. Les sels se lient les uns aux autres, permettant d'obtenir une certaine épaisseur de sel en fonction du temps de greffage. Le but de ces travaux était de montrer que le greffage spontané de sels de diazonium était possible sur du Si-poly.
La Figure 3.5 présente une image AFM et une mesure d'épaisseur par profilométrie d'une couche de Si-poly faiblement dopée dont la partie gauche est dépourvue de sels de diazonium et la partie droite comporte des sels. Cette observation montre que les sels modifient bien l'état de surface de la couche. L'épaisseur ainsi relevée est d'environ 4,3 nm. Cette valeur est intéressante dans notre cas. En effet, dans le cadre d'une fonctionnalisation de surface et dans la mesure où les sels de diazonium constituent un isolant électrique, il est important que la couche soit uniforme et que son épaisseur ne soit pas trop importante. Ainsi les ions de plomb à piéger en surface seront capables d'influencer la conduction du silicium constituant la partie sensible de notre dispositif, ce qui permettra une utilisation en tant de capteur. Une couche d'environ 4 nm d'épaisseur pourraît être suffisamment faible pour que l'influence d'une charge en surface soit détectable.

Plus généralement, l'efficacité du greffage des sels de diazonium a été beaucoup étudiée et a été montrée sur silicium monocristallin. Par ailleurs, en plus du travail présenté

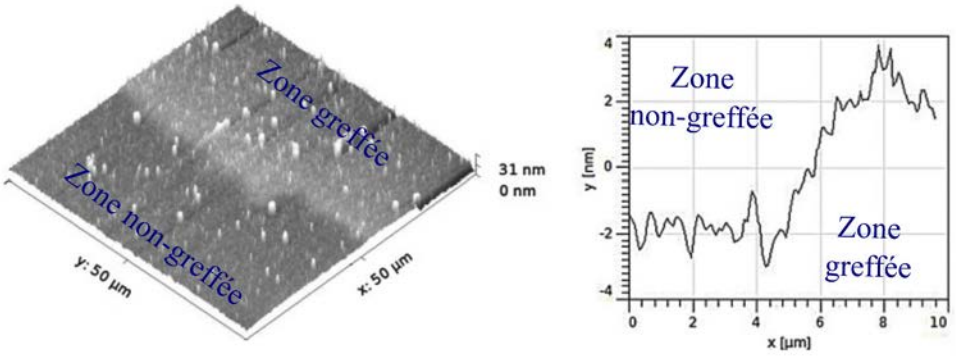


FIGURE 3.5 – Image AFM d'une marche de sels de diazonium réalisée par gravure plasma O_2 et mesure d'épaisseur de cette marche par profilométrie, d'après [145].

précédemment, quelques études sur le greffage à la surface de couches de Si-poly dopées existent dans la littérature [146, 147]. En revanche, peu de travaux relatent le greffage sur des nano-objets. L'étude de Haight et *al.* traite du greffage sur nanofils de silicium monocristallin [148].

Nous verrons dans la suite de ce chapitre que nous avons prouvé l'efficacité du greffage sur des nanorubans de silicium polycristallin non-intentionnellement dopé.

3.1.3 Structures utilisées pour le capteur

Dans cette étude, nous avons utilisé un capteur résistif à base de nanorubans de silicium polycristallin. La facilité de fabrication de tels dispositifs a largement motivé notre choix. La reproductibilité des dimensions et des performances électriques de telles structures sont particulièrement à souligner. Le procédé ne nécessite que trois masques et étapes de photolithogravure. Nous présentons rapidement le procédé de fabrication de ces résistances. Il est très proche de celui présenté dans le chapitre 2 pour la fabrication de transistors à base de nanorubans, utilisé pour caractériser ces structures.

Préparation du substrat

Le substrat utilisé est un wafer de silicium de 2 pouces de résistivité comprise entre 1 et 10 Ω.cm (type N). Celui-ci est nettoyé suivant la technique RCA puis une couche d'isolation d'1,2 μm d'épaisseur de SiO_2 APCVD y est déposée (voir Figure 3.6).

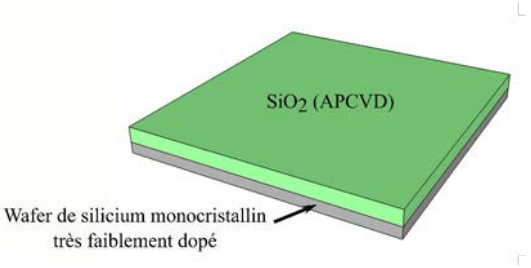


FIGURE 3.6 – Schéma d'illustration de la préparation du substrat : dépôt d'un oxyde de silicium APCVD.

Formation des nanorubans

Une couche de silicium polycristallin non-intentionellement dopé de 50 nm d'épaisseur est ensuite déposée à la surface de l'oxyde de silicium. Ce Si-poly est déposé dans les conditions de pression et de température définies dans le chapitre précédent : par LPCVD à 550°C et 90 Pa puis cristallisé à 600°C. Après une étape de photolithographie, les nanorubans sont gravés par plasma SF_6. La largeur des nanorubans est $W = 5$ μm et leur longueur est de 24 μm. Ils sont espacés de 5 μm. La Figure 3.7 montre la structure obtenue après cette étape. L'architecture de notre masque permet de définir des dispositifs comprenant 100, 200 et 500 nanorubans en parallèle.

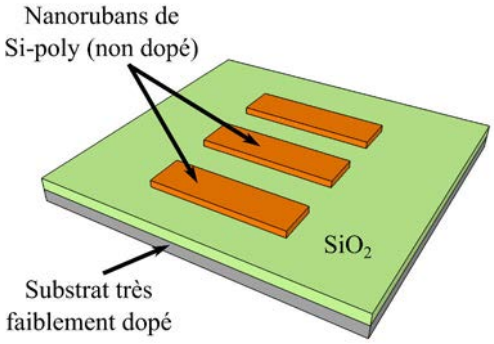


FIGURE 3.7 – Schéma d'illustration de la formation des nanorubans.

Formation des électrodes de contact

Un oxyde de protection (100 nm d'épaisseur) est ensuite déposé à 420°C par APCVD et gravé pour définir la longueur finale des nanorubans. La largeur de cette bande de SiO_2 est $L = 8$ μm, laissant 8 μm de chaque côté pour la prise de contact (voir Figure 3.8).
Une couche de 300 nm de Si-poly très fortement dopé (type N) est ensuite déposée pour réaliser les électrodes. Cette couche est donc gravée pour définir la dimension des contacts ainsi que des pistes et plots pour leur caractérisation. Le rectangle d'oxyde de protection

est ensuite gravé par voie humide. La structure obtenue est représentée sur la Figure 3.9.

Ces électrodes ne sont pas métalliques, contrairement à la majorité des électrodes employées en microélectronique. Ce choix est lié au protocole de greffage qui nécessite l'utilisation d'une solution de HF, qui grave les métaux (voir paragraphe 3.2.1). C'est la raison pour laquelle les électrodes de notre capteur sont en Si-poly. La Figure 3.10 montre une image MEB du dispositif ainsi obtenu.

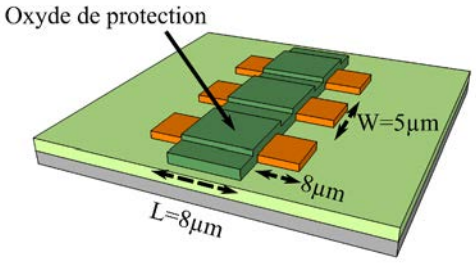


FIGURE 3.8 – Schéma d'illustration de la mise en forme de l'oxyde de protection pour permettre le dépôt des électrodes et de définir la longueur finale des nanorubans. Mise en évidence des dimensions principales.

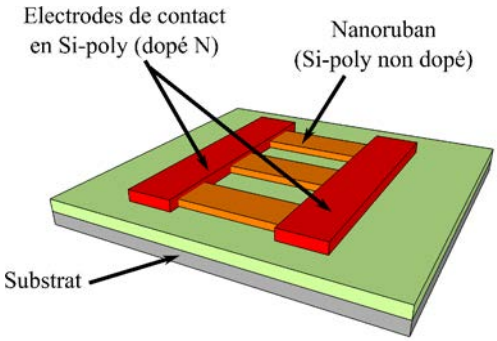


FIGURE 3.9 – Schéma d'illustration du dispositif obtenu après la formation des électrodes de contact en Si-poly fortement dopé de type N.

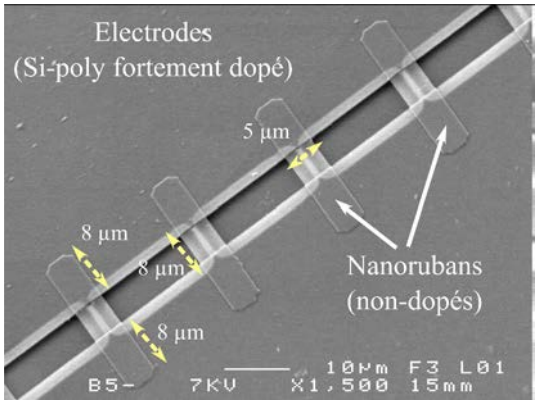


FIGURE 3.10 – Image MEB des structures à plusieurs centaines des nanorubans en parallèle. Seuls 5 nanorubans sont visibles pour une meilleure lecture.

Caractérisation électrique

Une fois ces dispositifs réalisés, nous avons testé leur comportement électrique. Celui-ci est reporté dans la Figure 3.11.

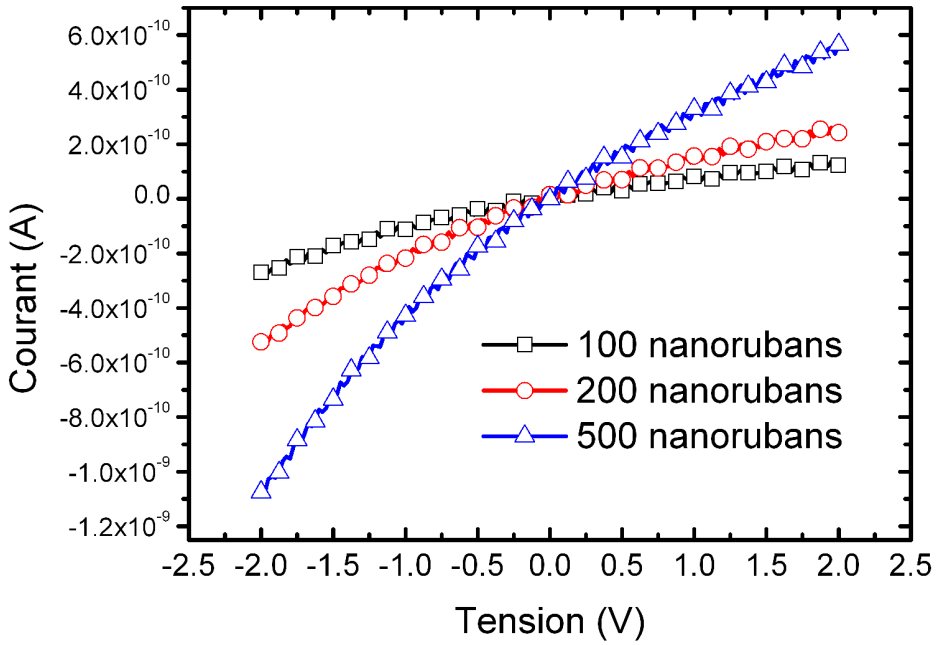


FIGURE 3.11 – Mesures I(V) sur les dispositifs résistifs à base de 100, 200 et 500 nanorubans de Si-poly entre -2 V et 2 V.

On constate que le comportement est ohmique dans l'intervalle [-1 V;1 V]. Au-delà, on observe un léger comportement redresseur dû au contact Si-poly non-dopé/Si-poly dopé. Cette observation est donc à prendre en compte dans les futures mesures. Le niveau de courant à 1 V est respectivement de $8{,}06\times10^{-11}$ A, $1{,}56\times10^{-10}$ A et $3{,}29\times10^{-10}$ A pour les structures comportant 100, 200 et 500 nanorubans. La proportionnalité est donc bien respectée suivant le nombre de nanorubans en parallèle ce qui montre la bonne reproductibilité du procédé de fabrication. Ces niveaux de courants ont été systématiquement mesurés sur les différents dispositifs réalisés pour cette étude.
Nous avons ensuite réalisé le greffage de sels de diazonium à la surface de ces nanorubans.

3.2 Mise en œuvre du greffage de sels de diazonium

Dans cette partie, nous allons exposer les différentes étapes de mise en œuvre du greffage des sels. Nous détaillerons donc le protocole de greffage, puis les différentes méthodes d'analyse qui nous ont permis de confirmer le bon greffage de ces molécules à la surface de nos structures. Le greffage sur de très fines couches de Si-poly non-intentionnellement dopées n'a jamais été réalisé jusque là. Par conséquent, nous avons d'abord effectué des mesures pour vérifier l'efficacité du greffage sur des couches de Si-poly de 50 nm d'épaisseur déposées « pleine plaque », afin de déterminer les conditions expérimentales optimales à ce

greffage. Puis nous l'avons réalisé directement sur des nanorubans fabriqués avec le même matériau.

3.2.1 Protocole de greffage

Comme nous l'avons écrit au début de ce chapitre, les sels de diazonium ont la capacité de se greffer spontanément à la surface de certains matériaux comme le Si. La technique de greffage spontané est liée à la réduction de sels d'aryle diazonium par le substrat.
Nous avons préparé les sels de 4-carboxyméthyl-benzènediazonium conformément à la littérature [149]. La **Solution 1** utilisée, contenant les espèces à greffer, est composée de 100 mg de sels de 4-carboxyméthyl-benzènediazonium dilués dans 50 mL d'acétonitrile anhydre désoxygéné.
Les manipulations ont été réalisées sous flux d'argon, en utilisant une rampe à vide.
Le protocole est ensuite reporté dans le Tableau 3.1.

Description	Temps	Commentaires
Placer les échantillons dans un réacteur placé à 0°C	—	Réacteur de type ballon
Ajouter du HF 2% jusqu'à recouvrir les échantillons	$\approx$ 30 s	Désoxydation des surfaces, création de liaisons $Si-H$
Ajouter la **Solution 1** dans le réacteur	15-60 min	Différents temps de greffage ont été testés (voir paragraphe 3.2.2)
Rincer les échantillons dans 5 bains successifs d'acétonitrile	$\approx$ 1 min	Nettoyage des surfaces greffées pour éliminer les espèces adsorbées

TABLE 3.1 – Protocole utilisé pour le greffage des sels de diazonium à la surface des nanorubans de Si-poly.

Les réactions qui se produisent spontanément à la surface du Si-poly pendant la réalisation de ce protocole sont illustrées par la Figure 3.12. La figure montre une surface de Si-poly sur laquelle une étape de désoxydation a été réalisée par utilisation d'une solution de HF dilué à 2%. Cette opération crée des liaisons $Si-H$ rendant possible l'accroche du sel à sa surface.

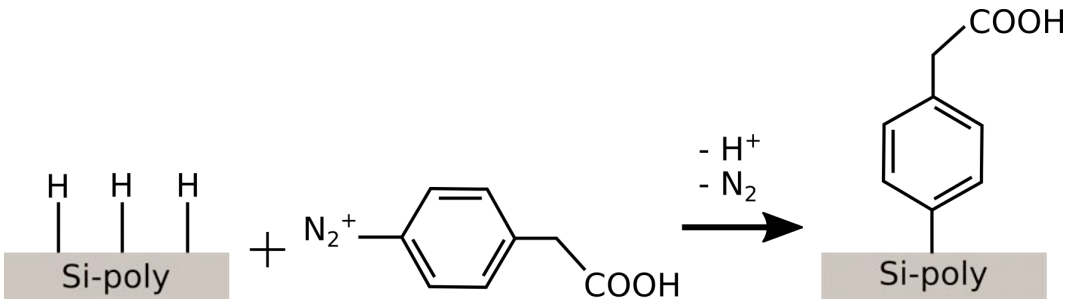


FIGURE 3.12 – Schéma de principe du greffage sur des surfaces de Si-poly par réduction spontanée de sels de diazonium.

3.2.2 Vérification de l'efficacité du greffage

Nous avons ensuite validé notre protocole de greffage et vérifié l'homogénéité de l'épaisseur de la couche sur des nanorubans, en utilisant différentes techniques. En effet, l'observation du greffage de telles molécules étant difficile à réaliser, la mise en évidence d'un seul indice suggérant le greffage est insuffisant et peut mener à des conclusions trop hâtives.

Étude de mouillabilité

Une manière assez simple de discriminer deux types de surfaces est d'évaluer leur mouillabilité. En effet, certains matériaux ont des propriétés plutôt hydrophobes ou hydrophiles. Aussi, nous savons que le Si-poly, lorsqu'il est légèrement oxydé par une fine couche d'oxyde natif est hydrophile.

Mesure d'angle de contact Nous avons réalisé une mesure d'angle de contact pour analyser si une modification de surface a réellement eu lieu après le greffage. Ces mesures ont été réalisées sur un appareil *Krüss DSA 30* muni d'une caméra *Allied Vision*. L'analyse et les mesures d'angles de contact ont été faites via le logiciel *Drop Shape Analysis*. Pour chaque surface et solvant, dix mesures ont été faites pour s'assurer de leur pertinence.
Une mesure est réalisée en déposant une goutte de solvant (2 μL) sur la surface à analyser. Le solvant choisi est l'eau désionisée, qui est un solvant dont le comportement est bien connu. Une caméra placée à hauteur de la goutte permet sa visualisation. L'image est ensuite transmise au logiciel de traitement qui analyse alors son profil. Le traitement de cette image permet ensuite de reconnaître le contour de la goutte. Un modèle géométrique lui est alors associé et permet de déterminer l'angle entre la ligne de base du substrat et les bords de la goutte. Les résultats de cette analyse sont présentés sur les Figures 3.13 et 3.14.

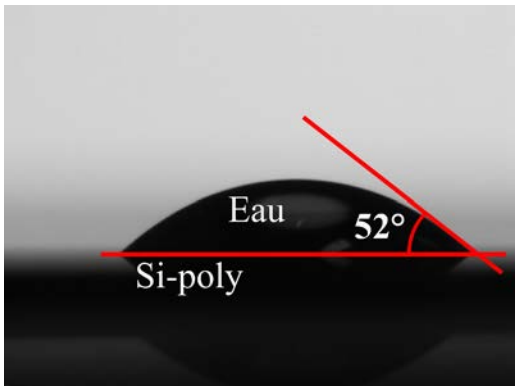


FIGURE 3.13 – Mesure de l'angle de contact entre une goutte d'eau et une surface de Si-poly (50 nm). L'angle moyen mesuré est de 52°± 4,3°.

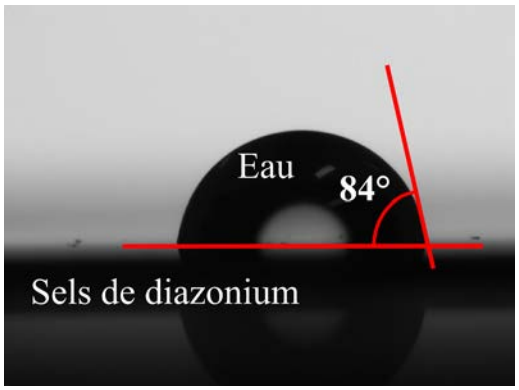


FIGURE 3.14 – Mesure de l'angle de contact entre une goutte d'eau et une surface de Si-poly (50 nm) sur laquelle une couche de sels de diazonium a été greffée pendant 15 minutes. L'angle moyen mesuré est de 84°± 5,2°.

On remarque facilement que la goutte déposée à la surface d'une couche de Si-poly greffé ou non-greffé a une forme très différente. Les sels de diazonium confèrent à la couche un caractère nettement plus hydrophobe, ce qui a pour effet d'augmenter l'angle de contact de 52° à 84°. Une telle variation est sans équivoque et permet d'affirmer que le greffage a bien eu lieu et que la surface a été modifiée. Rien ne permet toutefois d'affirmer que ce film est homogène en épaisseur pour le moment. Des études complémentaires sont donc à réaliser car il est important que le film soit « continu » pour assurer le bon fonctionnement du capteur fonctionnalisé.

Calcul de l'énergie de surface L'énergie de surface (ou *SFE*[1]) est une grandeur permettant de caractériser de manière quantitative la mouillabilité d'une couche.
Pour cela, nous avons utilisé la méthode de Wu qui permet d'extraire la valeur du *SFE* [150]. Elle nécessite la mesure d'un autre angle de contact, déterminé à l'aide d'un autre solvant. Nous avons choisi le diiodométhane (CH_2I_2). C'est un solvant classiquement utilisé car il est très différent de l'eau (en terme de polarité notamment). Les Figures 3.15 et 3.16 montrent la mesure de ces angles. Le Tableau 3.2 rappelle les valeurs d'angles de contact et les énergies de surface déduites, associées aux deux types de couches.

1. Surface Free Energy

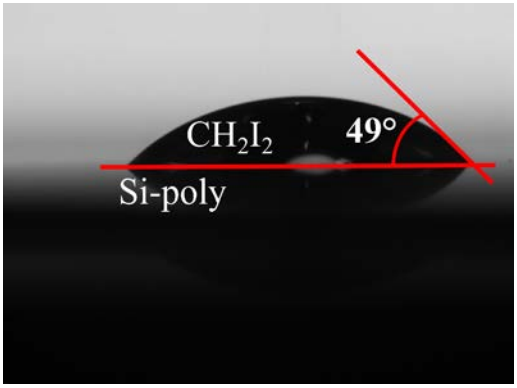


FIGURE 3.15 – Mesure de l'angle de contact entre une goutte de CH_2I_2 et une surface de Si-poly (50 nm). L'angle mesuré moyen est de 49°± 1,4°.

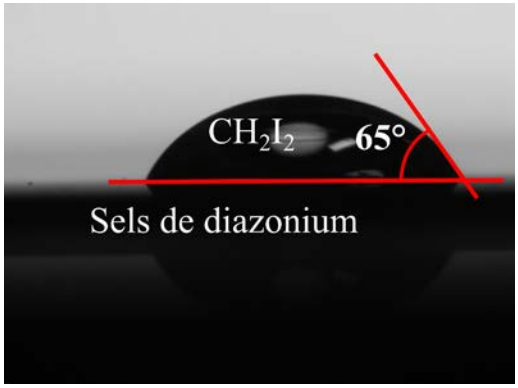


FIGURE 3.16 – Mesure de l'angle de contact entre une goutte de CH_2I_2 et une surface de Si-poly (50 nm) sur laquelle une couche de sels de diazonium a été greffée pendant 15 minutes. L'angle moyen mesuré est de 65°± 2,6°.

	Si-poly	Sels de diazonium sur Si-poly
Angle de contact (H_2O)	$52°(\pm 4,3°)$	$84°(\pm 5,2°)$
Angle de contact (CH_2I_2)	$49°(\pm 1,4°)$	$65°(\pm 2,6°)$
SFE ($mN.m^{-1}$)	58,6	36,6

TABLE 3.2 – Valeurs moyennes et dispersion des angles de contact et valeurs moyennes des énergies de surface sur des couches de silicium polycristallin (50 nm) et de couches de sels de diazonium greffées sur du silicium polycristallin.

Grâce à cette méthode rapide et simple pour caractériser les modifications de surfaces, l'écart entre les valeurs d'énergie de surface montre bien que la surface a été modifiée et rendue plus hydrophobe. Ce caractère se traduit par une énergie de surface plus faible sur la couche ayant subi le greffage. Il est à noter que cette propriété peut être intéressante dans le domaine du traitement chimique des surfaces, notamment pour le traitement contre la corrosion.
L'étape suivante de l'étude est de déterminer l'épaisseur effectivement greffée en surface du Si-poly.

Mesure d'épaisseur par ellipsométrie

Comme nous l'avons déjà évoqué, il est nécessaire de déterminer l'épaisseur de sels de diazonium greffés en surface de nos couches. En effet, l'idée étant de piéger des ions de plomb en surface de la couche de sels, il est important que celle-ci ne soit pas trop

épaisse pour que les ions agissent sur le semi-conducteur. Si la couche est trop épaisse, leur influence pourrait s'avérer négligeable. Si elle est trop fine, la couche risque de ne pas être homogène et comporter des « trous » qui laisseraient passer les ions Pb^{2+} et pourraient perturber la qualité de la détection.
Nous avons donc réalisé le protocole de greffage sur une couche de Si-poly de 50 nm d'épaisseur déposé sur un wafer isolé par 1,2 μm de SiO_2 déposé par APCVD. Sur cette couche issue du même dépôt, nous avons fait réagir les sels pendant 15, 30, 60 et 180 minutes afin d'obtenir différentes épaisseurs de couches. Une fois cette étape effectuée, nous avons mesuré les épaisseurs de sels par ellipsométrie (*ellipsomètre Horiba UVISEL 2*). Les différentes épaisseurs relevées pour ces différents temps de greffage sont données dans la Figure 3.17. Pour chaque temps de greffage, la mesure a été répétée 5 fois.

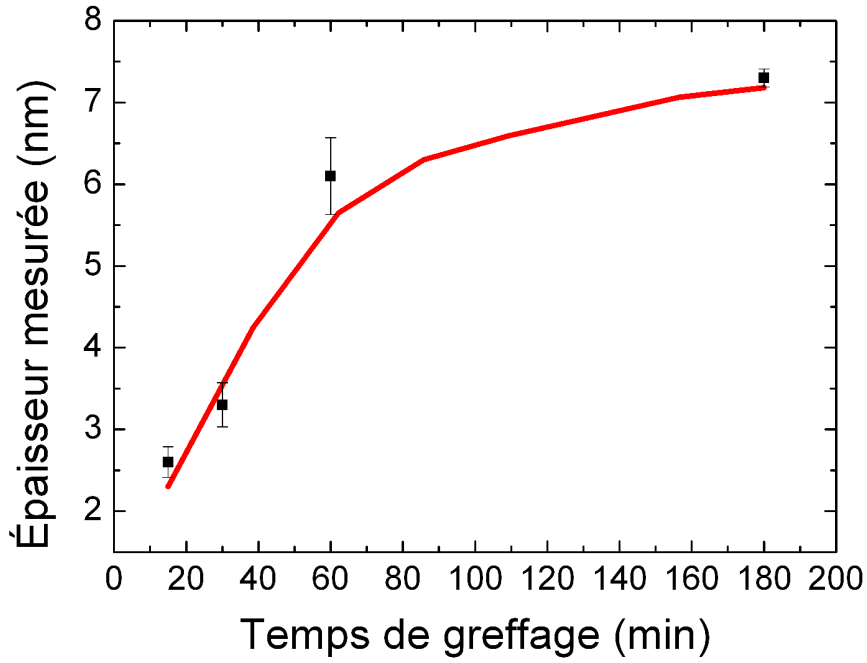


FIGURE 3.17 – Épaisseur de sels de diazonium greffés en fonction du temps de greffage, mesurée par ellipsométrie.

Comme nous l'attendions, on constate une augmentation de l'épaisseur de sels en fonction du temps de greffage. Un effet de saturation de l'épaisseur est observé au bout d'environ 140 minutes. L'épaisseur n'augmente ensuite presque pas. Cette observation est conforme à ce qui a déjà été rapporté dans la littérature [151].
Après 15 minutes de greffage, on relève une épaisseur de sels de 2,6 nm. Cette couche très fine semble bien adaptée pour permettre la détection d'ions de plomb. Néanmoins, il faudra vérifier par la suite qu'en présence d'espèces chargées telles que le Pb^{2+}, une telle épaisseur n'écrantera pas l'influence de ces charges.

C'est ce temps de greffage que nous avons choisi pour la réalisation de notre capteur. L'homogénéité de la couche reste toutefois à vérifier. Pour cela, nous avons réalisé des mesures à l'aide du NanoSIMS, équipement de caractérisation de couche dont nous allons décrire le fonctionnement dans le paragraphe suivant.

Vérification du greffage par NanoSIMS

Nous avons voulu nous assurer que la durée de greffage choisie (15 minutes) permettait de saturer la surface sensible du capteur. Nous vérifions dans cette partie le greffage homogène de la couche de sels, directement greffée sur des nanorubans de Si-poly de 50 nm d'épaisseur. Pour cela, nous avons utilisé un appareil de caractérisation des structures nanométriques : le NanoSIMS.
Dans un premier temps, nous allons rapidement décrire le principe de fonctionnement de cet appareil. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus par cette mesure.

Le NanoSIMS L'analyse par NanoSIMS est un type d'analyse de spectroscopie de masse à ionisation secondaire ($SIMS$[2]) et à haute résolution spatiale permettant l'analyse d'échantillons de taille nanométrique. Il existe moins d'une vingtaine d'appareils de ce type dans le monde, dont trois en France. Nous avons réalisé ces mesures au pôle microscopie de l'Université de Rennes 1, avec l'aide de M. Thomas Delhaye.

Le principe de la mesure consiste à envoyer un faisceau d'ions à la surface de l'échantillon à analyser. La surface de l'échantillon est ainsi pulvérisée et la matière se dégageant de la surface est ionisée. Les ions ainsi obtenus (appelés « ions secondaires ») sont alors envoyés à haute vitesse vers un spectromètre de masse qui permet de déterminer la composition chimique de la surface de l'échantillon. La composition isotopique ou moléculaire de chaque élément chimique peut ainsi être relevée. Pour cela, il est nécessaire d'effectuer la mesure sous un vide très poussé et de cibler l'analyse élément par élément. L'intensité du signal qui apparaît sur l'image dépend alors de la concentration de l'élément chimique ciblé à la surface de l'échantillon. Par ailleurs, ce type d'analyse permet de détecter des traces d'éléments de l'ordre de 10^{13} atomes/cm^3 (dépendant de l'élément chimique) ce qui est relativement faible.
Dans le cadre de l'observation par NanoSIMS, la reconstruction spatiale de l'image (plan XY) est assurée par le balayage du faisceau ionique à la surface de l'échantillon. Il est à noter que ce faisceau peut être utilisé pour éliminer une ou plusieurs couches atomiques à chaque balayage afin de faire une analyse couche par couche de la surface. Cependant, la mesure est destructive puisque la surface de l'échantillon est pulvérisée.
Dans notre cas, nous avons utilisé le *CAMECA NanoSIMS 50L*. Cet appareil est présenté dans la Figure 3.18.

2. Secondary Ion Mass Spectrometry

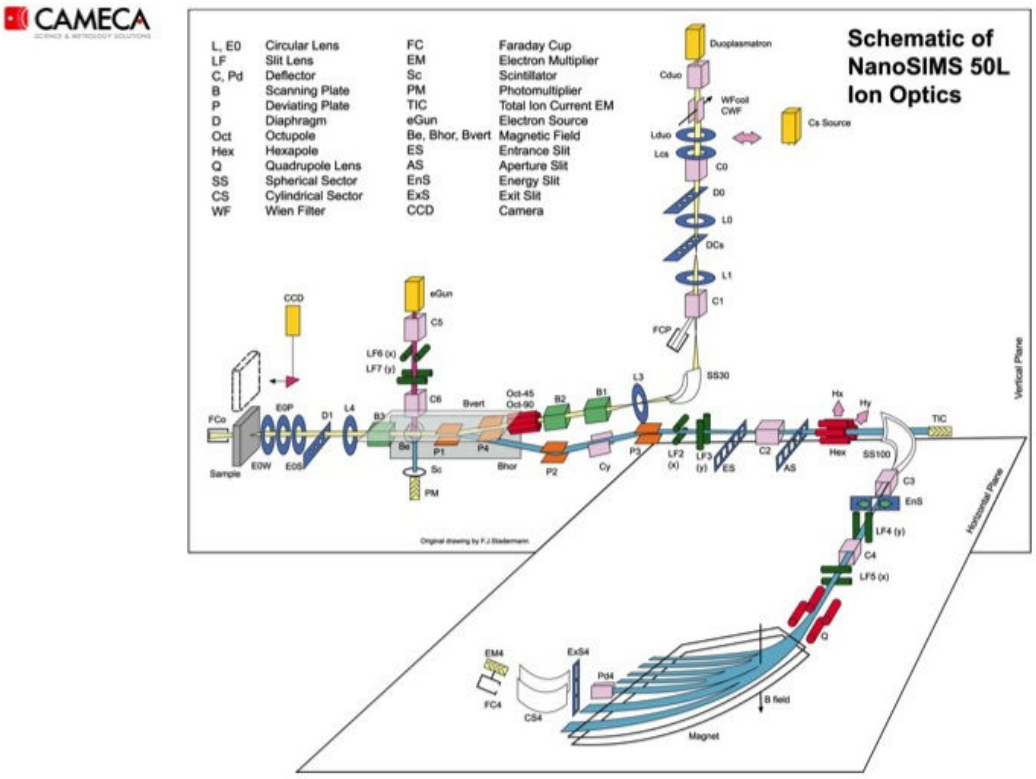


FIGURE 3.18 – Schéma de l'architecture du *CAMECA NanoSIMS 50L* issu de la documentation du fabricant [152].

Présentation des résultats obtenus Nous avons préparé des échantillons en suivant le procédé de fabrication expliqué dans la partie 3.1.3 et en appliquant le protocole de greffage précédemment énoncé (15 minutes de greffage).

Nous avons réalisé la mesure en ciblant deux espèces chimiques présentes sur le dispositif afin d'analyser leur évolution selon que la surface ait été fonctionnalisée ou non. Ces espèces sont le $^{28}Si_2$ et le $^{12}C_2$, les isotopes 28 et 12 du silicium et du carbone respectivement. Cela correspond à mesurer l'énergie des liaisons $Si - Si$ et $C = C$ constituant les éléments. Ces deux espèces ont été choisies car le dispositif est fait de silicium et que les sels de diazonium sont des molécules organiques et donc contiennent du carbone. Choisir ces éléments pour discriminer la surface des structures permet ainsi leur observation. Les échantillons ont été analysés dans les mêmes conditions et pendant la même demi-journée afin de s'assurer que leur comparaison est possible.
Nous présentons d'abord les résultats obtenus sur deux dispositifs non greffés (appelés « blancs ») sur les Figures 3.19 et 3.20.

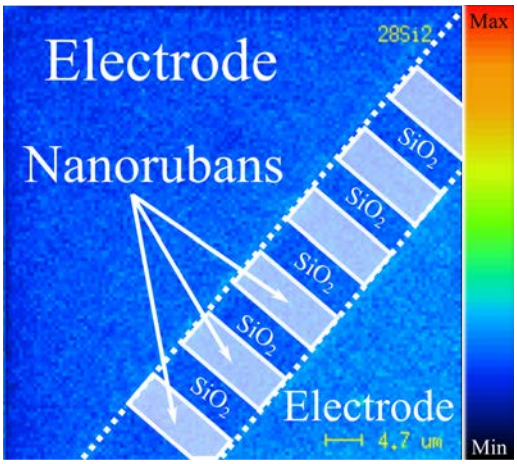


FIGURE 3.19 – Image NanoSIMS de nanorubans de Si-poly non greffés. L'espèce chimique ciblée est le $^{28}Si_2$. Pour plus de clarté, les nanorubans ont été mis en évidence.

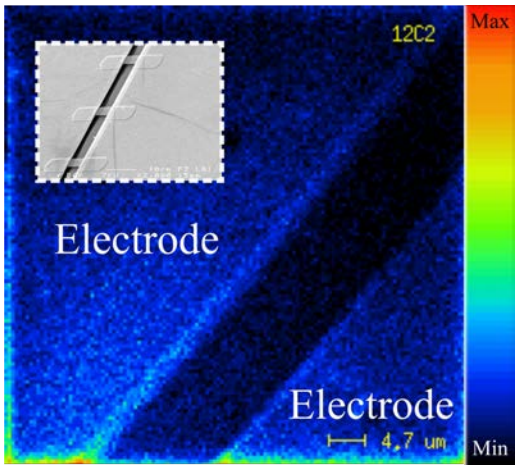


FIGURE 3.20 – Image NanoSIMS de nanorubans de Si-poly non greffés. L'espèce chimique ciblée est le $^{12}C_2$. Image insérée : Observation MEB des nanorubans pour une bonne compréhension du dispositif. Seuls 3 nanorubans apparaissent.

La Figure 3.19 est l'image de nos structures lorsque la cible du NanoSIMS est calibrée sur le silicium. On constate que les nanorubans n'apparaissent pas clairement. Ce problème a été souligné sur toutes nos mesures. Ceci est dû au fait que le contraste est trop faible entre les zones consituées de Si et de SiO_2 (situées entre chaque nanorubans).
Sur cette première image, on distingue toutefois les deux électrodes (partie plus claire) de la zone où se trouvent les nanorubans. En effet, sur la zone des électrodes, en Si-poly dopé, le Si est le seul élément en présence, tandis que du SiO_2 est présent dans la zone des nanorubans. Ceci explique pourquoi l'image est plus sombre dans cette région.

Sur la Figure 3.20, l'élément ciblé est le carbone. Bien que ces structures n'aient pas subi l'étape de greffage de sels de diazonium, nous constatons la présence de carbone en faible quantité. Ceci est dû à une pollution au carbone, inévitable lors de la préparation des couches, cette étape étant obligatoirement préparée à l'air. Il faut donc comparer les résultats obtenus sur ces échantillons avec les échantillons ayant subi le greffage.

Les Figures 3.21 et 3.22 montrent l'acquisition sur des échantillons sur lesquels le greffage de sels a eu lieu pendant 15 minutes. Comme il s'agit d'un autre échantillon, l'angle de l'image n'est pas le même que pour les Figures 3.19 et 3.20.

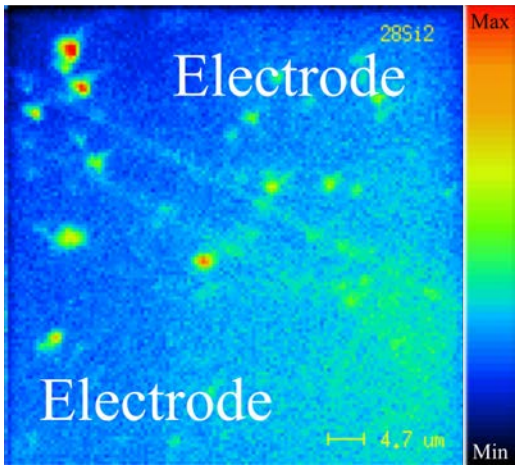


FIGURE 3.21 – Image NanoSIMS de nanorubans de Si-poly ayant subi un greffage de sels de diazonium (15 min). L'espèce chimique ciblée est le $^{28}Si_2$.

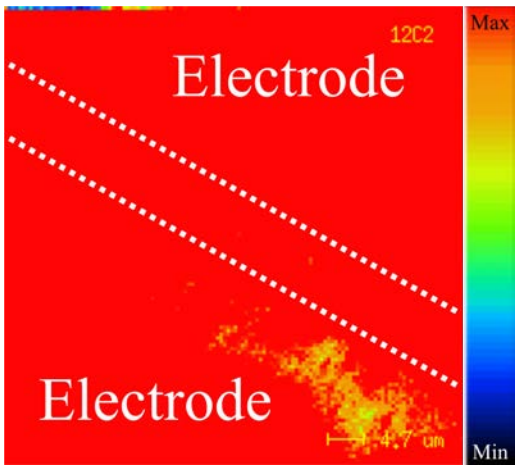


FIGURE 3.22 – Image NanoSIMS de nanorubans de Si-poly ayant subi un greffage de sels de diazonium (15 min). L'espèce chimique ciblée est le $^{12}C_2$.

La Figure 3.21 présente l'image obtenue en ciblant le Si. On constate que l'intensité du signal est presque identique à celui issu de la structure lorsque les sels ne sont pas greffés (Figure 3.19). Cela signifie donc que le dispositif contient bien la même quantité de silicium, dont il principalement composé, avec une atténuation du signal dans la zone des nanorubans (où est également présente la couche de SiO_2).

La Figure 3.22 est en revanche totalement différente de son homologue exempt de sels (Figure 3.20). Ce signal d'intensité très forte, sur la totalité de la zone analysée, montre la présence de carbone partout en surface. Cette grande différence d'intensité nous permet d'affirmer que la surface a bien été modifiée par des éléments carbonés. De plus, si l'on excepte la tâche de plus faible intensité en bas à droite de l'image, on constate que la répartition du carbone se fait de manière homogène sur toute la surface, y compris dans la zone des nanorubans. Cette étude nous permet donc d'affirmer que les nanorubans ont bien été greffés en surface par des sels de diazonium, et ce de manière homogène. Il s'agissait d'atteindre cet objectif pour correctement fonctionnaliser la surface sensible du capteur. Néanmoins, la qualité des images obtenues reste en-dessous de nos attentes. Les nanorubans sont en effet difficiles à voir sur les clichés ce qui pose un problème de compréhension et de rigueur. Nous avons donc souhaité poursuivre les mesures sur des structures de mêmes dimensions à l'aide de la technique d'imagerie XPS.

Imagerie par spectrométrie photoélectronique X

La spectrométrie photoélectronique X (ou XPS[3]) est une technique d'analyse permettant de mesurer la composition élémentaire constituant un matériau. Un spectre XPS est relevé en irradiant la surface à analyser par un faisceau de rayons X ($\lambda = 10^{-12}$ m à 10^{-8} m) sous un vide très poussé. Ces rayons X ionisent les atomes présents sur l'échantillon ce qui provoque une émission d'électrons dont l'énergie cinétique est mesurée par un détecteur. Cette énergie cinétique dépend directement de l'énergie de liaison des atomes en présence. Ces énergies de liaisons diffèrent suivant les espèces chimiques et permettent donc de remonter à la composition élémentaire des couches à analyser.
Dans notre cas, nous avons utilisé un appareil *Kratos Nova* dont la résolution spatiale est de 300 μm $\times$ 700 μm. La source X employée est de l'aluminium monochromatique. Les mesures ont été effectuées à l'Institut des Matériaux de Nantes par M^{me} Aurélie Girard. Cet appareil permet de faire balayer le faisceau de rayons X à la surface de l'échantillon pour reconstituer une image du dispositif dans le plan XY.

Les échantillons étudiés ont été préparés légèrement différemment de ceux analysés par le NanoSIMS. En effet, la forte présence de carbone et d'oxygène sur les échantillons contenant des sels de diazonium à terminaison $CH_2 - COOH$ sont de nature à perturber l'analyse par imagerie XPS. Pour cette raison, nous avons cette fois greffé des sels dont la terminaison est formée par un atome d'iode (voir Figure 3.23). Ainsi, alors que nous ciblions le carbone uniquement pour vérifier l'accroche des sels lors de la mesure au NanoSIMS, nous avons ici ciblé la réponse du carbone et de l'iode sur les spectres XPS. Le protocole et le mécanisme de greffage restent inchangés par rapport aux précédentes mesures.

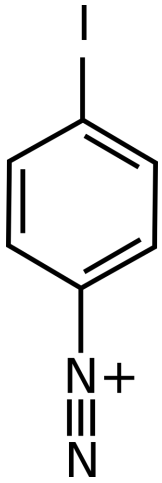


FIGURE 3.23 – Représentation d'une molécule de sel de diazonium avec une terminaison de type $C - I$.

Une première mesure en ciblant le carbone sur le blanc et sur des couches fonctionnali-

3. X-ray Photoelectron spectrometry

sées est donc d'abord réalisée. Les Figures 3.25 et 3.24 présentent les spectres obtenus sur ces deux structures.

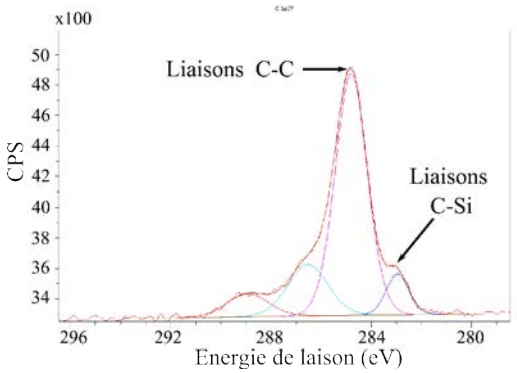


FIGURE 3.24 – Spectre XPS obtenu sur une couche de Si-poly de 50 nm n'ayant pas subi le greffage de sels.

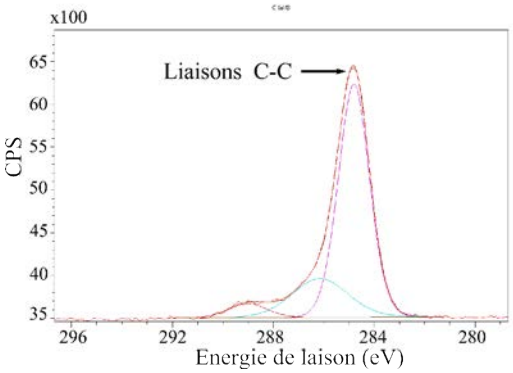


FIGURE 3.25 – Spectre XPS obtenu sur une couche de Si-poly de 50 nm ayant subi le greffage de sels à terminaison iodée (30 min).

On remarque sur la Figure 3.24 la présence d'un pic à 285 eV qui correspond à la présence de liaisons $C-C$. On observe également un pic présent à 283,8 eV, caractéristique des liaisons $C-Si$. La présence de ces pics, même si la structure n'a pas subi de fonctionnalisation à base de molécules carbonées, s'explique par la pollution de l'échantillon au carbone, inévitable du fait que l'échantillon est préparé à l'air.
Si l'on compare ce spectre avec celui présenté sur la Figure 3.25, on constate que le pic correspondant à la liaison $C-Si$ est largement atténué. Ceci semble montrer que la présence de silicium est écrantée par la présence d'une autre couche ou espèce. En outre, ce spectre met en avant une augmentation de la quantité de liaisons $C-C$, ce qui permet de supposer la présence de la couche carbonée en surface.
Cependant, du fait de la pollution des échantillons au carbone, il est difficile de conclure quant au bon greffage des sels de diazonium à l'aide de ces deux spectres. C'est la raison pour laquelle les spectres ont été étudiés sur la zone énergétique correspondant à la signature de l'iode.

Nous avons donc relevé un simple spectre sur une couche non fonctionnalisée et sur une couche ayant subi le greffage de ces sels à terminaison iodée. Les mesures sont présentées sur les Figures 3.26 et 3.27.

On remarque une nette différence entre les deux spectres. Sur la première mesure, aucun pic correspondant à la signature de l'iode n'est à relever. Sur la deuxième mesure, deux pics apparaissent et montrent bien la présence d'iode en surface, confirmant l'efficacité du greffage de sels de diazonium.

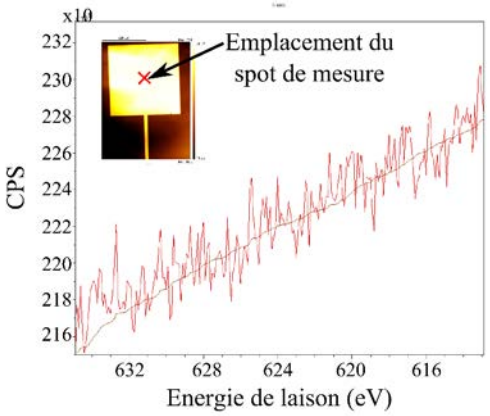


FIGURE 3.26 – Spectre XPS obtenu sur une couche de Si-poly de 50 nm n'ayant pas subi le greffage de sels. Le spot de mesure est représenté par la croix rouge sur l'image insérée.

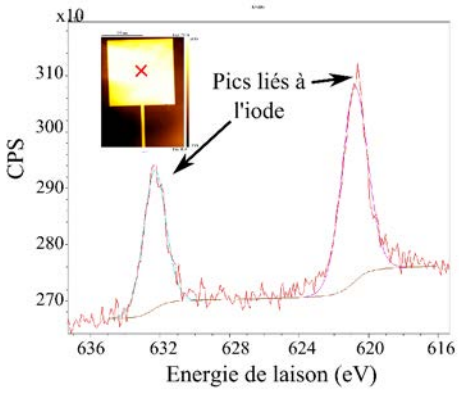


FIGURE 3.27 – Spectre XPS obtenu sur une couche de Si-poly de 50 nm ayant subi le greffage de sels à terminaison iodée (30 min). Le spot de mesure est représenté par la croix rouge sur l'image insérée.

Pour vérifier l'homogénéité de la couche, nous avons ensuite imagé des structures nanométriques. Nous présentons ici les images obtenues, correspondant aux éléments de silicium et d'iode. Nous comparons les structures greffées et les blancs de référence. Ces dispositifs sont composés d'un motif en forme de croix de 30 μm de largeur et de structures en forme de peigne dont la largeur est de 5 μm, largeur égale à celle des nanorubans de nos structures. Elles sont réalisées en Si-poly (50 nm) déposé sur du SiO_2. Cette structure est illustrée par la Figure 3.28.

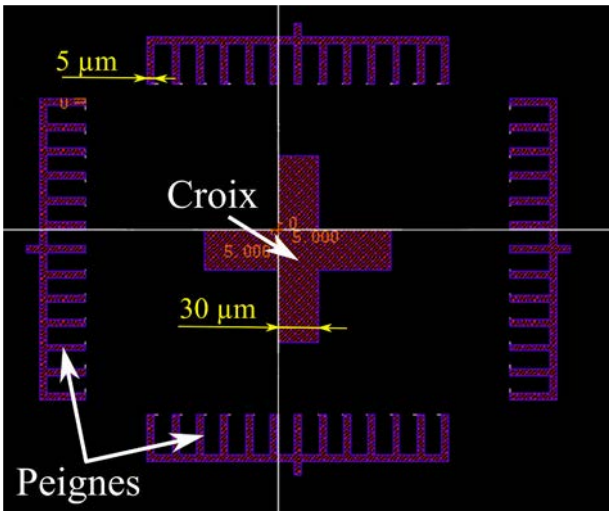


FIGURE 3.28 – Motif sur lequel les images XPS ont été réalisées. Mise en évidence des dimensions de la croix (30 μm de largeur) et des peignes (5 μm, égale à la largeur des nanorubans).

Une fois encore, les nanorubans n'ont pas été directement mis en évidence car ils restent difficiles à imager par cette technique. Cependant, nous avons à faire à des structures de dimensions comparables.
Les résultats obtenus par cette mesure sur un blanc et sur une structure greffée sont présentés dans les Figures 3.29 et 3.30.

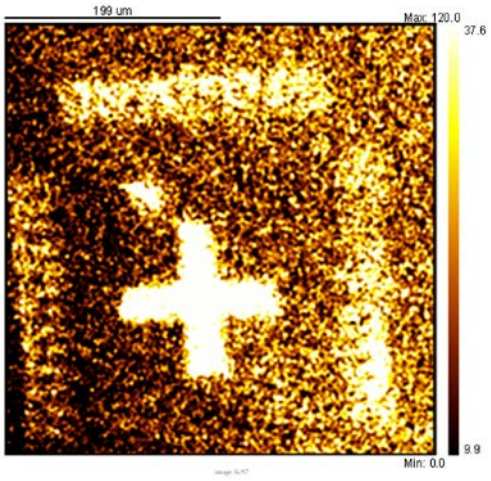


FIGURE 3.29 – Image obtenue par spectrométrie XPS de nanostructures de Si-poly. L'espèce chimique ciblée est le silicium.

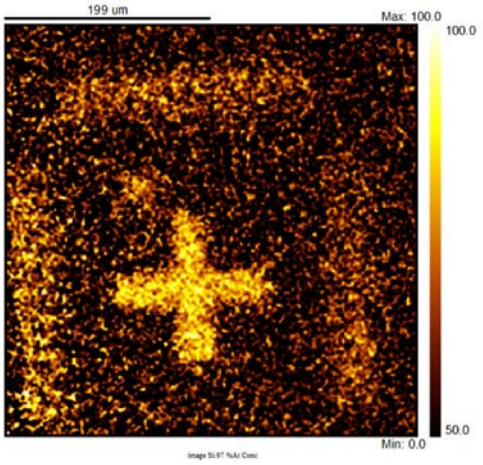


FIGURE 3.30 – Image obtenue par spectrométrie XPS de nanostructures de Si-poly ayant subi le greffage. L'espèce chimique ciblée est le silicium.

On constate bien entendu la présence de silicium sur le blanc, visible sur la Figure 3.29. On remarque également que l'intensité du signal associé au silicium, présenté sur la Figure 3.30 est plus faible que sur la Figure 3.29. Cela signifie que le signal a été écranté par la présence d'un autre matériau en surface, observation à laquelle nous pouvions nous attendre. Cette fois, on voit nettement la différence entre les zones de Si-poly (forte intensité) avec les zones de SiO_2, contrairement aux acquisitions du NanoSIMS.

Pour vérifier l'hypothèse du bon greffage à la surface des structures, nous avons effectué le même type d'acquisition en ciblant l'élément Iode. Le résultat de cette acquisition est présenté par la Figure 3.31.

L'acquisition illustrée par la Figure 3.31 confirme bien l'hypothèse. On note la présence d'iode sur les structures en peignes de 5 μm de largeur ainsi que sur la croix. L'intensité du signal est forte et relativement homogène le long de ces structures. Cela confirme l'efficacité du greffage et son homogénéité le long de nano-structures de Si-poly de 50 nm d'épaisseur.

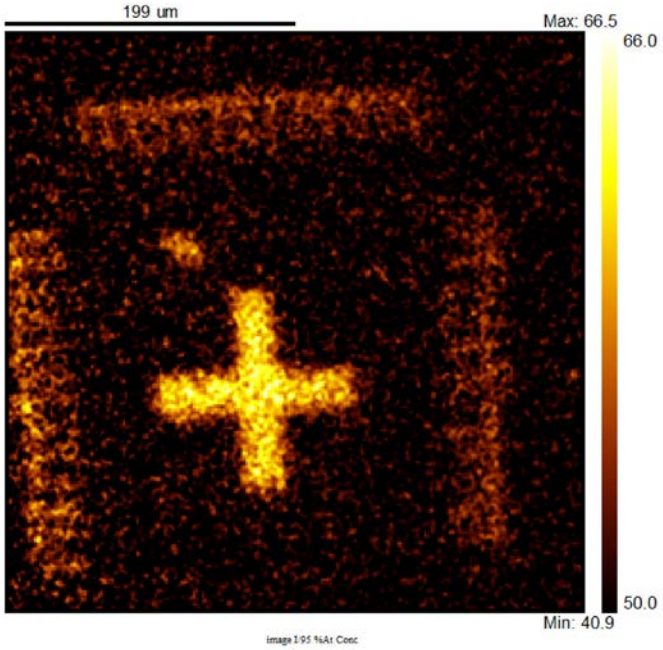


FIGURE 3.31 – Image obtenue par spectrométrie XPS de nanostructures de Si-poly ayant subi le greffage. L'espèce chimique ciblée est l'iode.

3.2.3 Conclusion

La validation du bon greffage d'un matériau tel que les sels de diazonium pour la fonctionnalisation de nanorubans de silicium polycristallin nécessite de nombreux indices. En effet, nous avons vu qu'il est difficile de conclure quant au greffage et à l'homogénéité de la couche via un seul type de mesure. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'utiliser quatre techniques d'analyse de surface pour s'assurer de la validité de nos hypothèses.
Ainsi, l'étude de la mouillabilité nous a permis de voir que l'énergie de surface de Si-poly est largement modifiée par le greffage de sels de diazonium ce qui confirme une réaction entre les deux matériaux.
Une mesure par ellipsométrie a rendu possible la détermination d'un temps de greffage approprié à la détection de plomb. Pour 15 minutes de greffage, nous avons relevé une épaisseur de couche de 2,6 nm ce qui est suffisamment faible pour l'application visée.
Les mesures par NanoSIMS nous ont permis de vérifier la bonne accroche des sels à la surface de nanorubans de Si-poly. Elles peuvent cependant laisser un doute car l'intensité du signal est atténuée sur les nanorubans, les limites de détection de la machine étant proches d'être atteintes.
Enfin, les mesures par imagerie XPS montrent des structures de dimensions proches de celles des nanorubans et mettent bien en évidence le greffage de sels de diazonium sur le Si-poly. Cette somme de preuves nous a menés à la conclusion que nos structures sont correctement fonctionnalisées en utilisant le protocole précédemment énoncé. Dans la suite

nous allons donc pouvoir passer à la détection d'ions de plomb (Pb^{2+}).

3.3 Utilisation des nanorubans de silicium polycristallin en tant que capteur

Dans cette partie nous allons traiter de la détection des ions de plomb par des structures résistives à base de nanorubans de Si-poly fonctionnalisés par des sels de diazonium.

Dans un premier temps, nous allons valider l'accroche des ions de plomb à la surface des sels de diazonium à terminaison $CH_2 - COOH$. En effet, si la littérature rapporte que cette terminaison agit comme un complexe qui piège les ions de plomb à sa surface, rien ne dit que ce mécanisme se produit dans le cas de nos structures particulières. Il a donc fallu valider cette hypothèse.
Dans un second temps, nous présenterons la caractérisation électrique des dispositifs afin d'en évaluer les performances en tant que capteur.

3.3.1 Vérification de l'accroche des ions de plomb en surface des nanorubans

Cette étape de validation nous a permis de vérifier si les ions de plomb sont préconcentrés en quantité suffisante à la surface des nanorubans. Nous avons également voulu vérifier si la quantité d'espèces concentrées en surface était plus importante lorsque les sels sont présents ou si leur effet est négligeable. Pour cela, nous avons à nouveau utilisé les techniques d'imagerie par NanoSIMS et la spectrométrie XPS.

Vérification de l'accroche du Pb^{2+} par NanoSIMS

La première partie de l'étude consiste à effectuer la comparaison de la quantité d'ions présents en surface des nano-structures ayant subi le greffage ou non. Nous avons donc greffé des sels de diazonium à la surface de nanorubans de Si-poly de 50 nm d'épaisseur. Une solution contenant des ions Pb^{2+} a ensuite été mise en contact avec la surface pendant 15 minutes. Pour cela, la solution a été réalisée par dissolution de sels de plomb ($Pb(NO_3)_2$) dans de l'eau ultrapure (de résistivité égale à 18,2 MΩ) afin d'obtenir une solution relativement concentrée à 10^{-3} mol.L^{-1}. La mise en contact de cette solution à la surface du dispositif se fait simplement par le dépôt de 20 μL de solution à la surface des rubans. Ce volume est canalisé par la mise en place d'un réservoir en PDMS collé sur le substrat sur lequel les dispositifs sont réalisés, comme le montre la Figure 3.32. La Figure 3.33 illustre une vue en coupe du dispositif lors de l'exposition au plomb.

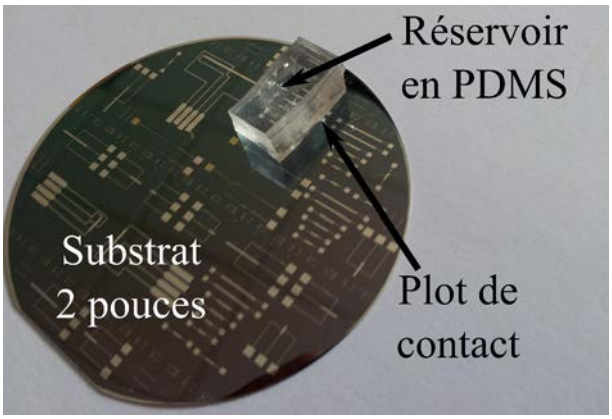


FIGURE 3.32 – Photographie du dispositif pour la phase de caractérisation électrique. Mise en évidence du réservoir en PDMS.

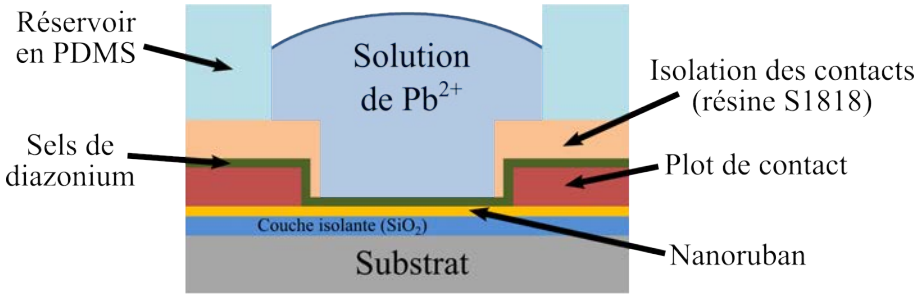


FIGURE 3.33 – Schéma d'illustration de la structure lors de l'exposition au plomb.

Après les 15 minutes d'exposition au plomb, le PDMS est retiré et l'échantillon est séché par un flux d'azote.

Les acquisitions par le NanoSIMS ont cette fois été réalisées en ciblant l'élément ^{208}Pb, l'isotope 208 du plomb. Les résultats de ces mesures sont présentés sur les Figures 3.34 et 3.35.

On constate que dans les deux cas, un signal lié à la présence de l'élément plomb apparaît. Ceci montre bien que les deux échantillons ont été mis en contact avec la solution. On remarque pourtant d'évidentes différences quant à l'intensité du signal.
Sur le blanc, la présence de plomb est localisée sur les bords de la « tranchée » où se trouvent les nanorubans. En effet, les électrodes, qui ont une épaisseur de 300 nm forment un conduit dans lequel la solution de plomb pénètre et se concentre pendant le séchage. C'est pourquoi nous observons une quantité supérieure de résidus de plomb dans cette zone. On note toutefois que la quantité de plomb n'est pas homogène le long de cette tranchée. Une telle configuration ne permet donc pas de pré-concentrer les ions Pb^{2+} à la surface des nanorubans. Par ailleurs, ils ne s'accrochent pas sur toute la surface, une grande partie d'entre eux étant probablement évacués durant la phase de séchage.

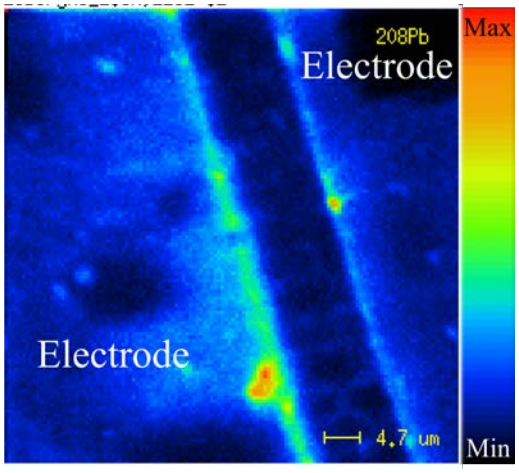


FIGURE 3.34 – Image NanoSIMS de nanorubans de Si-poly non greffés, mis en contact avec une solution de plomb (10^{-3} M). L'espèce chimique ciblée est le ^{208}Pb.

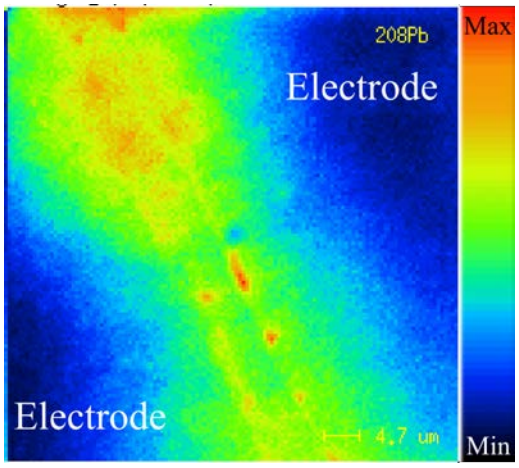


FIGURE 3.35 – Image NanoSIMS de nanorubans de Si-poly ayant subi un greffage de 15 minutes, mis en contact avec une solution de plomb (10^{-3} M). L'espèce chimique ciblée est le ^{208}Pb.

Ce comportement nuit probablement à la reproductibilité de la mesure et conduit à une influence plus faible des ions sur le comportement électrique du dispositif.

Sur la Figure 3.35, on constate que la complexation du plomb avec les sels est beaucoup plus homogène. L'accroche des ions semble là encore avoir été favorisée par la présence de la tranchée au niveau des nanorubans, ce qui est plutôt favorable à notre application. La pré-concentration des espèces en surface, capitale pour une bonne qualité de la détection, semble donc satisfaisante. L'homogénéité de l'accroche est aussi un point important, souligné par le fait que le plomb ressort avec une intensité principalement située au milieu de l'échelle dans la zone des nanorubans. Ces indices nous conduisent à penser que l'accroche des ions de plomb se fait correctement à la surface des éléments sensibles du capteur. Rappelons que cette observation a été faite avec une solution de Pb^{2+}, volontairement très concentrée : 10^{-3} mol.L^{-1}. Le mécanisme d'accroche n'est pas dépendant de la concentration de la solution et nous pouvons donc penser que la complexation aura également lieu pour des concentrations plus faibles. La concentration a simplement un effet sur la cinétique d'accroche.
Enfin, notons toutefois que le plomb ne semble pas s'accrocher au niveau des électrodes en Si-poly fortement dopé, pourtant elles aussi fonctionnalisées. Si la tranchée centrale conduit certainement à ce que le liquide a tendance à venir stagner dans cette zone, une autre hypothèse est que le dopage du silicium a une influence sur la complexation Pb/sels de diazonium. Nous n'avons pas poursuivi l'étude pour vérifier cette hypothèse dans la mesure où cela ne présentait ni un avantage ni un inconvénient pour la réalisation de notre capteur.

3.3.2 Caractérisation électrique des capteurs d'ions de plomb

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les résultats de la caractérisation électrique de nos dispositifs utilisés en tant que capteurs de Pb^{2+}. Dans un premier temps, nous présenterons rapidement le protocole de mesure puis nous détaillerons le comportement électrique des dispositifs en présence de plomb.

Protocole de caractérisation électrique

La caractérisation électrique a été réalisée en plaçant le dispositif sous pointes. Pour cela, deux pointes sont reliées à un générateur de tension (*Keithley 2635A*). Ce générateur communique avec un ordinateur via un module *KUSB*. Nous avons associé le *Keithley* à une interface adaptée à la caractérisation de nos structures, développée avec le logiciel *Labview*, permettant le contrôle de la tension de polarisation et l'enregistrement de la valeur du courant. Le pas de mesure est d'une seconde.

Lors de la caractérisation électrique des capteurs, toutes les mesures ont été réalisées sous une tension de polarisation de 1 V dans la zone de comportement ohmique des nanorubans. L'acquisition de la valeur du courant démarre ensuite 100 secondes avant le dépôt de 20 μL de solution de Pb^{2+} à l'intérieur du réservoir en PDMS. Ce délai a été choisi afin de stabiliser la mesure, le signal étant parfois perturbé en début d'acquisition. Le réservoir est ensuite couvert d'un capot pour éviter les phénomènes d'évaporation.
Comme nous allons le voir, nous avons testé différentes concentrations de solution de Pb^{2+} afin de déterminer la sensibilité du capteur. Pour chaque concentration, les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions. Un rinçage à l'acide nitrique, puis à l'eau désionisée, est réalisé entre chaque mesure. L'acide nitrique a été employé pour décomplexer le plomb des sels de diazonium. Il n'a aucun effet sur la stabilité des ions carboxylate à la surface du silicium puisque ce greffage est covalent. En revanche, il permet de décrocher les ions de plomb en surface. Le dispositif est ensuite séché par un flux d'azote. Les mesures ont été réalisées 5 fois pour chaque concentration.

Influence des sels de diazonium

Avant d'entamer toute mesure de détection, nous avons vérifié l'influence des sels de diazonium sur la conduction des couches, à l'air. La Figure 3.36 présente une mesure I(V) d'un même dispositif avant et après greffage de sels de diazonium pendant 30 minutes.

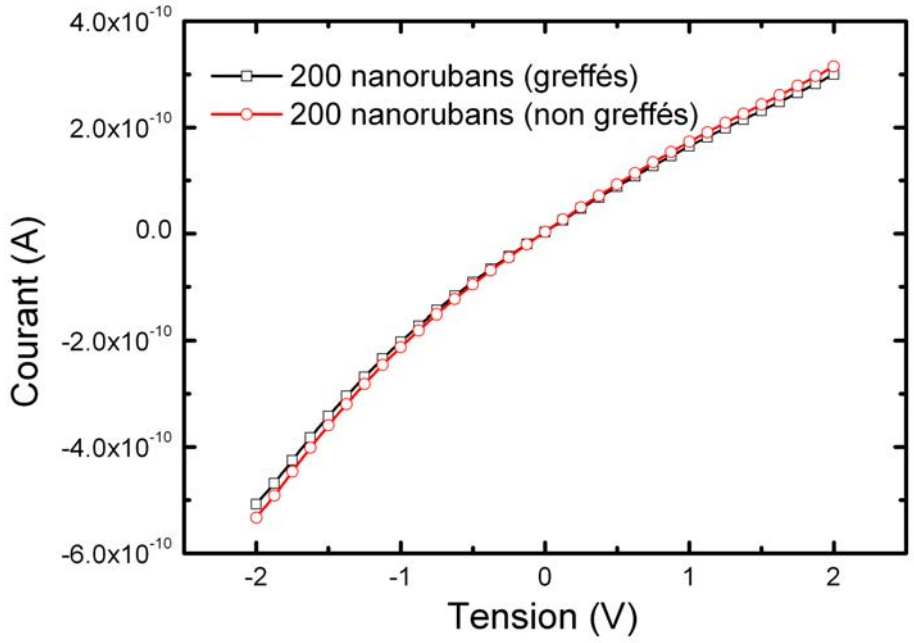


FIGURE 3.36 – Mesures I(V) de deux dispositifs à base de nanorubans de Si-poly ayant et n'ayant pas subi le greffage. Les sels de diazonium influencent peu la résistivité du matériau.

On constate que la résistance ($\approx 4{,}7\times 10^9\ \Omega$) a été très légèrement modifiée (moins de 5% de variation) mais on peut penser que cette influence est négligeable. Ceci s'explique par le fait que les sels de diazonium ont un caractère isolant. Il n'y a donc pas de charge en surface des sels et donc, pas de changement du comportement électrique du capteur. On remarque également que la zone où le comportement électrique est ohmique se situe entre -1 V et 1 V. Cela situe notre gamme de mesure pour la caractérisation électrique en tant que capteur.

Influence de l'eau désionisée

Nous avons ensuite souhaité connaître l'influence de l'eau désionisée (DI) sur des structures ayant subi un greffage afin de voir si la couche se comporte différemment lorsqu'elle est en contact avec un milieu liquide, même en absence de charge. Pour cela, nous avons suivi le même protocole que décrit au début de cette partie, mais en utilisant de l'eau désionisée. Les électrodes ont été préalablement isolées par de la résine S1818. Une étape de photolithographie a permis d'ouvrir une fenêtre au niveau des nanorubans afin qu'ils puissent être mis en contact avec l'eau. La Figure 3.37 illustre le dispositif utilisé lors de ce test électrique.

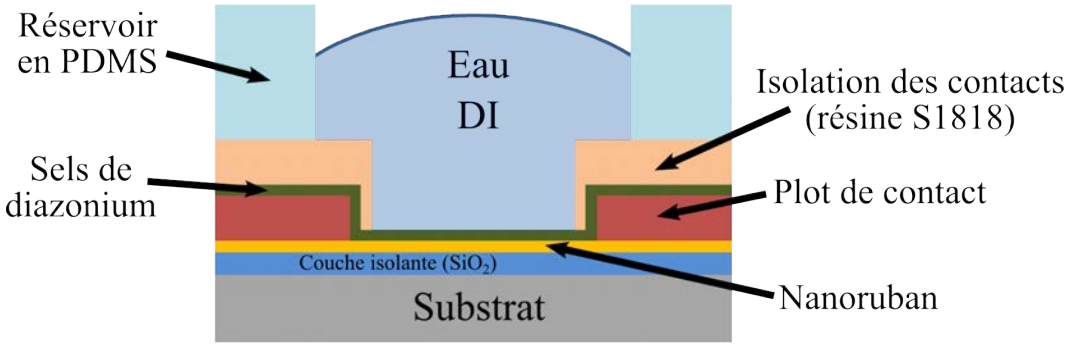


FIGURE 3.37 – Schéma d'illustration du dispositif ayant subi une isolation par S1818 au niveau des électrodes de contact.

Nous avons suivi l'évolution du courant en fonction du temps sur les deux structures. Le résultat de cette mesure est présenté par la Figure 3.38. L'eau est déposée après 200 secondes d'acquisition.

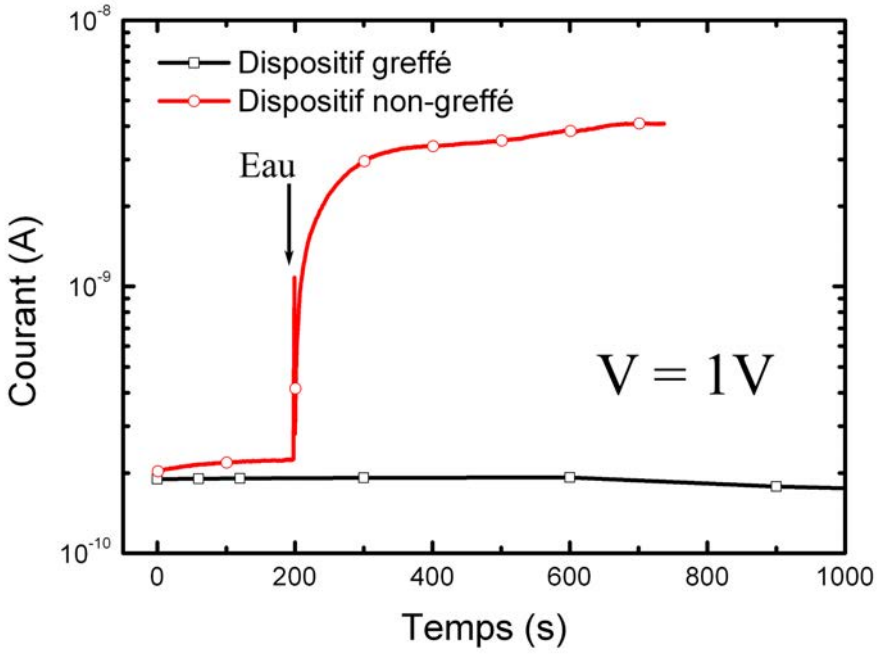


FIGURE 3.38 – Mesures I(t) pendant 12 min et 15 min de deux dispositifs à base de nanorubans de Si-poly non greffé (rouge) et greffé (noir), polarisés à 1 V. Représentation en échelle semi-logarithmique.

Sur la courbe rouge, on constate que l'eau a un effet sur la conduction électrique. Le courant augmente brutalement après 200 s, moment où la goutte d'eau DI est déposée en surface du silicium. Ce comportement s'explique par le fait que les rubans « nus » sont

très sensibles au milieu extérieur et la conductivité du matériau augmente. Par ailleurs, on constate que le courant augmente en permanence. Cela s'explique par le fait que l'eau DI se charge naturellement au cours du temps. Les rubans n'étant pas isolés, le courant peut alors circuler à travers l'eau qui joue alors le rôle d'une résistance en parallèle avec celle constituée par le dispositif. Le courant mesuré après 12 min est 20 fois supérieur au courant initial.

La courbe noire, associée aux structures comportant des sels de diazonium, est pour sa part relativement stable. A l'inverse, on constate une légère diminution du courant au bout de 600 s (10 min). Cette variation peut également être expliquée par le fait que des charges sont présentes en quantité suffisante dans l'eau et produisent un effet inverse en présence de sels de diazonium que sur des nanorubans nus. Ceci reste une hypothèse. La variation n'excède toutefois pas 6% du courant initial.

Par la suite, nous avons observé que l'isolation des contacts par de la S1818 était inutile. Les sels de diazonium se déposant également sur les électrodes, leur caractère isolant est suffisant pour assurer que le courant ne passe pas par la solution lors des mesures.

Mesures pour différentes concentrations de solutions de Pb^{2+}

Nous avons défini une gamme de concentration pour réaliser nos mesures. Elle va de 10^{-8} à 10^{-4} M. Cette gamme a été choisie afin de nous situer par rapport aux capteurs du commerce ou présents dans la littérature, et dont nous avons donné quelques exemples dans le premier chapitre de cette thèse.

De plus, nous avons choisi de présenter nos résultats en calculant la quantité de charges passant à travers les nanorubans en parallèle en fonction du temps, plutôt qu'en traçant directement le courant mesuré. Ce choix a été motivé par le fait qu'il semble plus correct de s'intéresser à la quantité de charges apportées par des ions de plomb plutôt que par la variation du courant. En effet, l'influence des ions sur le silicium est lié à l'apport de charges en surface et il est donc intéressant de l'évaluer. Un autre point est le fait que de nombreux capteurs d'ions de plomb ont été développés par la communauté des électrochimistes. Cette communauté présente fréquemment ses résultats en montrant les variations de charges relevées sur leurs capteurs [153]. Il est alors plus facile pour nous, électroniciens, de comparer les perfomances de nos dispositifs aux leurs.

Concrètement, la mesure se réalise par un relevé de la valeur du courant en fonction du temps. Or, le courant est directement relié à la charge par l'égalité suivante :

$$q(t) = \int_0^t i(t)\,\mathrm{d}t \tag{3.1}$$

Une fois le courant relevé, nous avons donc simplement intégré sa valeur au cours du temps.

La valeur est ensuite normalisée par rapport à la charge Q_0 mesurée à $t_0 = 1$ s à partir du courant I_0. Comme le temps de mesure Δt est fixé à 1 s, la valeur de la charge normalisée est donc obtenue en faisant une somme discrète de la manière suivante :

$$\frac{q(t)}{Q_0} = \frac{\sum_{t=1s}^{T} i(t) \times \Delta t}{I_0 \times t_0} \tag{3.2}$$

La Figure 3.39 présente la quantité de charges ayant traversé les nanorubans en fonction de la concentration, pour différents temps de mise en contact de la solution avec les structures. Le relevé de la valeur de la charge a été effectué après 1, 2, 5, 10 et 50 minutes.

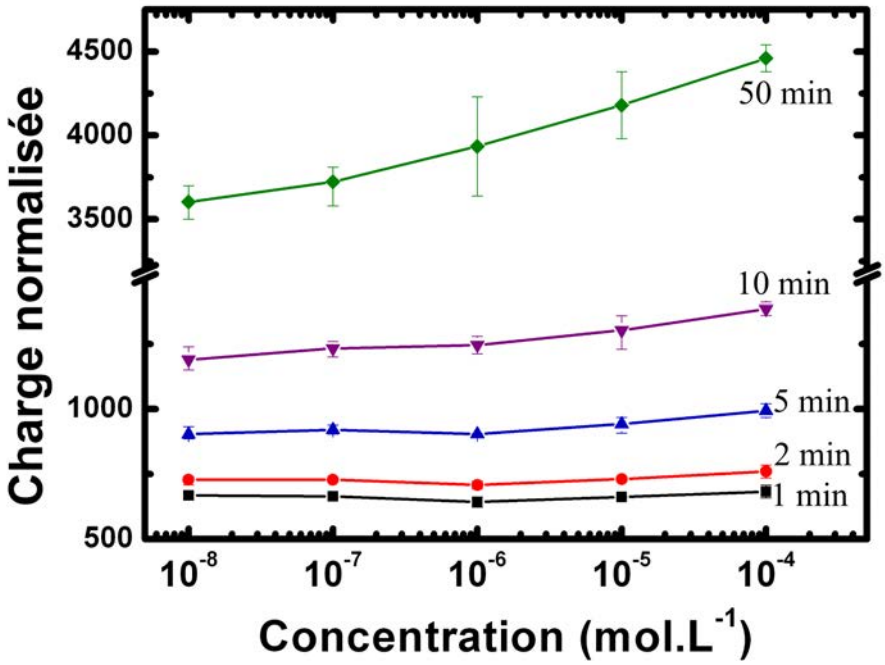


FIGURE 3.39 – Tracé de la charge moyenne en fonction de la concentration en ions Pb^{2+}. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type des mesures (5 mesures).

Sur cette figure, on ne constate pas de tendance claire sur les relevés de la valeur de la charge après 1, 2 et 5 minutes d'exposition au plomb. En effet, la quantité de charges apportée par les ions de plomb semble être la même quelque soit la concentration de ceux-ci dans la solution à analyser. Une légère augmentation de la charge apparaît toutefois après 5 minutes d'exposition pour une concentration de 10^{-4} M.

En revanche, après 10 minutes d'exposition au plomb, une tendance commence à se dégager. On remarque effectivement une augmentation de la charge normalisée avec la

concentration de la solution. Ceci montre donc une influence des charges du Pb^{2+} sur le silicium lorsque le temps d'exposition aux ions est supérieur à 10 minutes.
Nous nous sommes donc intéressés à la gamme de temps comprise entre 10 et 50 minutes d'exposition et nous avons étudié l'influence des sels de diazonium sur la charge mesurée.

Influence des sels de diazonium sur la détection

Influence après 10 minutes d'exposition au plomb L'idée est donc désormais de caractériser les dispositifs avec et sans greffage de sels de diazonium sur les nanorubans afin de savoir si la pré-concentration des ions de plomb à leur surface impacte réellement la qualité de la détection. Pour cela, nous traçons, pour des temps de 10, 30 et 50 minutes, le relevé de la charge normalisée pour des concentrations allant de 10^{-8} à 10^{-4} M. La Figure 3.40 montre les mesures effectuées après 10 minutes de détection.

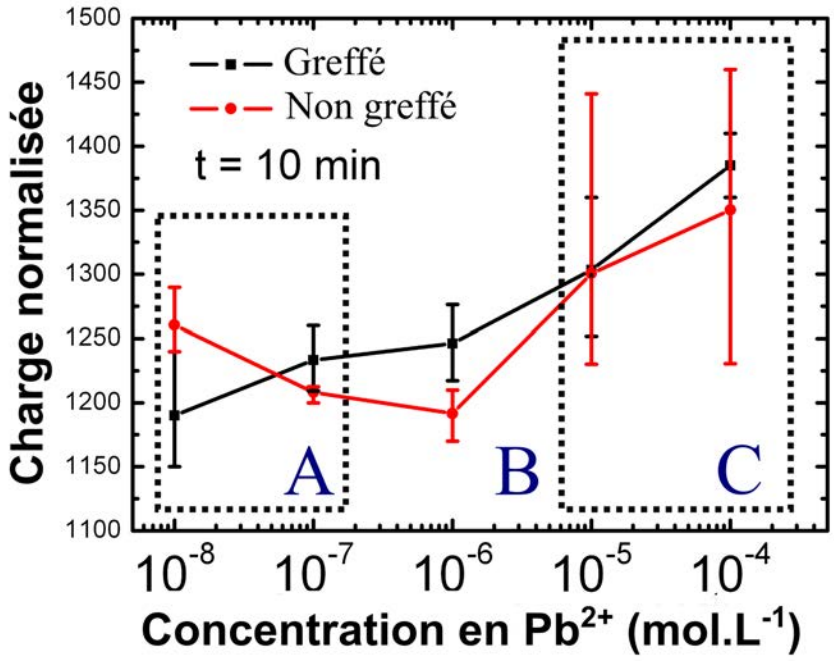


FIGURE 3.40 – Tracé de la charge moyenne en fonction de la concentration en ions Pb^{2+} après 10 minutes de détection. Les barres d'erreurs correspondent aux valeurs maximales et minimales des mesures (5 mesures).

On remarque que la courbe rouge, correspondant aux structures non greffées ne semble pas donner de réelle tendance. En effet, le signal diminue lorsque la concentration augmente jusqu'au milieu de la gamme mesurée, puis elle augmente avec la concentration, jusqu'à 10^{-4} M.

Concernant la courbe noire qui correspond aux structures greffées, la quantité de charges augmente avec la concentration. Ce phénomène s'explique par le fait que les charges Pb^{2+}, pré-concentrées en surface par la complexation des ions avec les sels de diazonium, influencent la conduction dans le semi-conducteur. La résistivité du matériau global (Si-poly/sels/Pb^{2+}) s'en trouve alors diminuée et la quantité de charges calculée augmente.

Lorsque l'on compare les structures greffées et non greffées, on distingue 3 zones correspondant à des comportements électriques différents. Nous les appelons zones **A**,**B** et **C**. Dans la zone **A**, allant de 10^{-8} à 2×10^{-7} M, on ne distingue pas de différence notable entre les réponses du capteur dans les configurations greffées et non-greffées. Les barres d'erreurs confirment qu'il n'y a pas de tendance claire.
Nous observons la même incertitude dans la zone **C**, allant de 7×10^{-6} à 10^{-9} M, où la dispersion des mesures devient très grande. Ceci est probablement dû à la forte concentration des solutions analysées. L'influence des charges, surtout sur le silicium « nu » devient importante et aléatoire. Des mouvement de convexion dans le liquide peuvent induire un piégeage et un dépiègeage des charges conduisant à un manque de reproductibilité de la mesure. Ces fortes variations ne permettent donc pas de distinguer la différence entre les deux types de structures.
A l'opposé, dans la zone **B** (allant de 2×10^{-7} à 7×10^{-6} M) les courbes s'éloignent de manière significative, la quantité de charges apportées à la surface des structures greffées étant plus importante. Une telle observation semble montrer que dans cette gamme de concentration, la pré-concentration des ions de plomb (II) à la surface des nanorubans de Si-poly fonctionnalisés est bénéfique à la détection.

Influence après 30 minutes d'exposition au plomb Il faut néanmoins s'intéresser à ce qui se passe dans le temps pour savoir si ce phénomène est persistant. La quantité de charges est donc relevée au bout de 30 minutes (Figure 3.41).

Sur cette figure, on distingue à nouveau le même comportement global des courbes correspondant aux structures greffées et non-greffées. La quantité de charges correspondant aux structures non-greffées n'est pas dépendante de la concentration. Au contraire, la courbe correspondant aux structures greffées semble montrer une augmentation de la quantité de charges avec la concentration. On constate à nouveau la présence des trois zones **A**, **B** et **C**, correspondant aux mêmes gammes de concentrations que sur la Figure 3.40. Le comportement des dispositifs dans ces zones est cependant légèrement différent.

Dans la zone **A**, le comportement est sensiblement le même qu'après 10 minutes de détection : il n'y a pas de tendance claire quant à la différence entre les deux types de structures.

Dans la zone **C**, les deux niveaux de charges tendent à se rapprocher. Cette observation peut à nouveau s'expliquer par le fait que la concentration en ions est tellement importante que la surface du silicium (ou du silicium greffé) commence à saturer en ions.

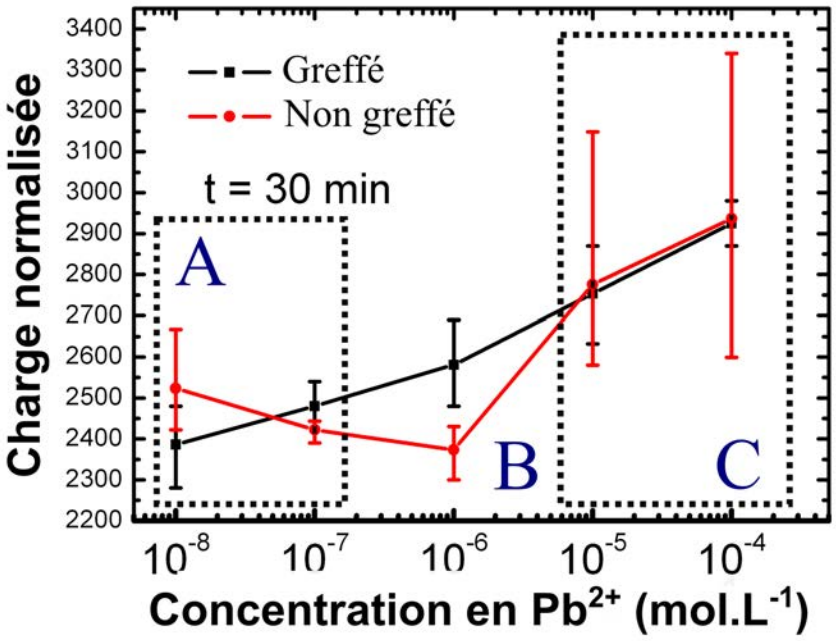


FIGURE 3.41 – Tracé de la charge moyenne en fonction de la concentration en ions Pb^{2+} après 30 minutes de détection. Les barres d'erreurs correspondent aux valeurs maximales et minimales des mesures.

Le phénomène lié à la pré-concentration des espèces en surface n'a donc plus d'intérêt : la quantité de charges apportée par les ions est la même, que ces charges soient fixées grâce à la complexation ou influencent directement le silicum non greffé. La différence principale se trouve dans l'écart-type des mesures. Celui-ci est bien plus conséquent lorsque le silicium n'est pas fonctionnalisé. Là encore, les mouvements de convection dans l'analyte, aléatoires, expliquent ce phénomène. Les sels de diazonium confèrent donc une certaine stabilité à la mesure pour les fortes concentrations.
Dans la zone **B** enfin, on retrouve la séparation des deux courbes soulignant l'effet des sels de diazonium sur la qualité de la détection. Cela s'explique encore une fois par l'efficacité de la pré-concentration des espèces dans cette gamme de concentration.

Influence après 50 minutes d'exposition au plomb Pour confirmer cette tendance, nous avons réalisé le relevé de la quantité de charges après 50 minutes d'exposition au plomb. Les résultats sont présentés par la Figure 3.42.

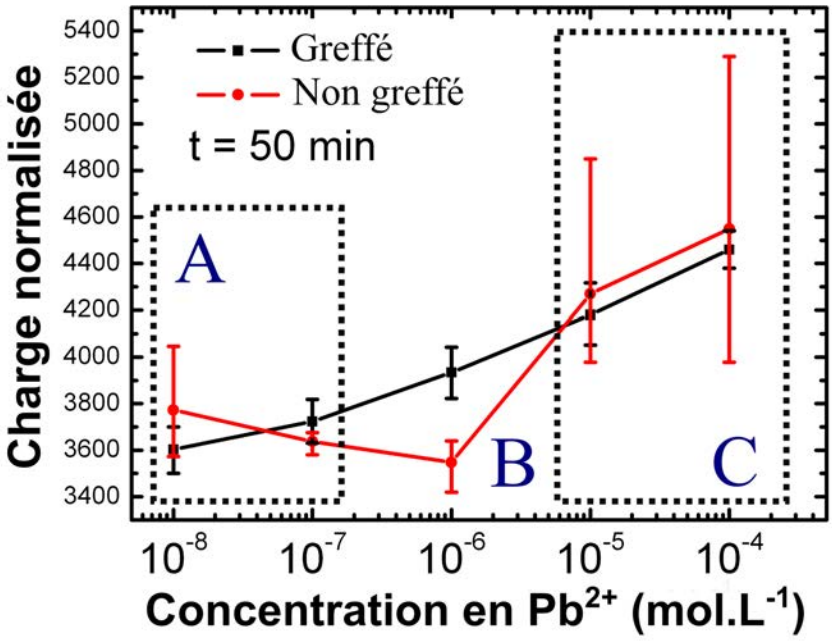


FIGURE 3.42 – Tracé de la charge moyenne en fonction de la concentration en ions Pb^{2+} après 50 minutes de détection. Les barres d'erreurs correspondent aux valeurs maximales et minimales des mesures.

Sur ce graphique, on constate les mêmes tendances que les relevés réalisés après 30 minutes de détection. La différence principale est visible dans la zone **B** où l'écart entre la quantité de charges mesurées entre les structures fonctionnalisées et non fonctionnalisées est plus important, le temps d'exposition au plomb étant plus long.
Le temps de mise en contact des structures avec l'analyte permet donc d'exacerber l'intérêt des sels de diazonium et d'améliorer la qualité de la détection.

Bilan Nous sommes donc capables de mettre en évidence la gamme d'utilisation de ce capteur par la caractérisation électrique. En effet, rien ne permet de différencier la quantité de charges pour des temps d'exposition inférieurs à 10 minutes. En revanche, pour des durées supérieures, nous avons mis en évidence la possibilité de détecter l'apport de charges généré par des solutions de Pb^{2+}. Cependant, pour des raisons de saturation de capteur (pour les concentrations supérieures à 7×10^{-6} mol.L^{-1}) ou de limite de détection (pour des concentrations inférieures à 2×10^{-7} mol.L^{-1}), la gamme détectable par les nanorubans est comprise entre ces deux bornes.
Il est évident que tout capteur possède une gamme où il est plus sensible et où son fonc-

tionnement est reproductible. En terme de reproductibilité justement, nos mesures ont été réalisées seulement 5 fois par concentration sur les dispositifs fonctionnalisés et non fonctionnalisés. Ce nombre de mesures n'est pas conséquent mais nous avons systématiquement observé les mêmes tendances et celles-ci sont conformes à ce qui est généralement observé sur ce type de capteurs d'ions par complexation.

La limite de détection atteinte est donc d'environ 2×10^{-7} mol.L^{-1} et la gamme d'utilisation va jusqu'à une valeur 35 fois plus élevée. Cette gamme n'est pas très étendue mais nous place au niveau des capteurs électrochimiques à base d'électrodes poreuses que nous avions décrits au premier chapitre [83]. Ce type de capteurs est commercialisé.
Enfin, le volume de solution que nous utilisons est relativement faible (quelques dizaines de microlitres). Ceci peut être un avantage lorsque la quantité d'analyte disponible est limitée.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mené une étude aboutissant à l'élaboration d'un capteur d'ions de plomb à base de nanorubans de silicium polycristallin. Pour cela, nous avons choisi de fonctionnaliser ces nano-structures avec une couche organique faite de molécules de sels de diazonium. En effet, la littérature montre que ce type de sels permet, grâce à des terminaisons $CH_2 - COO^-$ de piéger des ions de plomb qui se complexent avec les sels.

Comme peu de travaux relatent le greffage de sels de diazonium par des nano-objets de silicium polycristallin, nous avons donc montré l'efficacité de la fonctionnalisation de ces structures puis celle de l'accroche du plomb à la surface des sels. Pour le démontrer, nous avons utilisé quatre techniques de caractérisation de modification de surface. Nous avons fait appel à des techniques simples (mesure d'angle de contact) mais également des technologies très poussées (XPS, NanoSIMS). L'accumulation d'indices nous permettant à la fin de conclure au greffage spontané, homogène et covalent de la couche par réduction de sels de diazonium.

Nous avons ensuite prouvé par deux techniques l'accroche des ions Pb^{2+} à la surface des sels. La première employait à nouveau le NanoSIMS tandis que la deuxième consistait à caractériser électriquement les dispositifs. Les mesures électriques ont montré que le plomb influence la conduction du Si-poly, qu'il soit ou non fonctionnalisé. Néanmoins, la fonctionnalisation permet de pré-concentrer les espèces contenues dans l'analyte à la surface des éléments sensibles du dispositif. Elle permet également d'améliorer la justesse du capteur et d'en augmenter la sensibilité. La limite de détection obtenue est proche de 10^{-7} M ce qui est très encourageant pour ce type de dispositif, loin d'avoir atteint sa maturité. Cette limite permet de situer les performances de notre capteur au niveau de certains capteurs électrochimiques, y compris du commerce. Des composants électroniques aussi simples que

des résistances permettent donc la détection des ions de plomb. La gamme de concentration détectable reste restreinte pour le moment, comme cela est souvent le cas pour ce type de capteurs.

Par ailleurs, la faible quantité de volume de solution nécessaire pour l'analyse ainsi que les dimensions du dispositif le rendent embarquable dans un système autonome afin de permettre des mesures *in-situ*. De plus, le temps nécessaire à la mesure (10 minutes au minimum) est très court puisque l'échantillon à analyser peut rester à l'endroit où a lieu la mesure.

Nous avons souhaité développer un autre dispositif à base de nanofils de silicium en vue d'une potentielle utilisation en tant que capteur pour la détection d'espèce chimiques. Il s'agit d'un transistor à grille entourant le canal dont l'architecture est communément appelée « *gate-all-around* ». Dans le chapitre suivant, nous allons donc détailler le procédé de fabrication d'une telle structure et nous évoquerons quels sont les avantages et inconvénients qu'elle offre pour la réalisation de capteurs bio-chimiques.

Chapitre 4

Réalisation d'un transistor *gate-all-around* à base de nanofils de silicium polycristallin.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au développement d'une structure originale dont nous allons étudier le potentiel pour une utilisation en tant que capteur. Nous avons pour le moment vu que les résistances à base de nanorubans en silicium polycristallin permettent la détection d'espèces chimiques chargées. Cependant, dans la littérature, beaucoup de capteurs chimiques sont réalisés à base de transistors, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre. L'effet de champ permet souvent d'abaisser les limites de détection et d'augmenter la sensibilité des dispositifs. L'emploi des nanofils, très sensibles aux charges, a aussi motivé notre volonté d'étudier la possibilité de réaliser des transistors à base de nanofils de silicium polycristallin pour la détection.

Dans un premier temps, nous allons présenter le procédé de fabrication d'une telle structure. Nous la caractériserons ensuite afin d'évaluer ses performances électriques et de statuer quant à l'intérêt de ce type de dispositif pour une « utilisation capteur ». Dans une seconde partie, nous nous intéresserons à la caractérisation des nanofils en terme de densité d'états surfacique et volumique pour mieux connaître les paramètres physiques de ces nanostructures. En effet, l'architecture *« gate-all-around »* (**GAA**), dont la grille entoure totalement les nanofils permet une caractérisation de la qualité de l'interface semiconducteur/isolant, tout autour de ces nanofils. Nous expliquerons en quoi caractériser le matériau de cette manière est important.

Ces transistors, qui nécessitent un travail de développement technologique conséquent, n'ont pas pu être testés en tant que capteur pour des raisons liées au procédé de fabrication. Néanmoins, nous décrirons les verrous technologiques restant à lever pour atteindre un fonctionnement comme capteur basé sur ces structures originales en conclusion de ce

chapitre.

Dan la dernière partie de ce chapitre, nous proposerons une méthode pour améliorer la cristallinité des nanofils en utilisant la technique de cristallisation MILC dont la principe a été présenté au deuxième chapitre (paragraphe 2.1.3).

4.1 Introduction

Les transistors à grilles multiples tels que les FinFETs [154], les dual-gate [155], les tri-gate [156] et les transistors *gate-all-around* [157, 158, 159] sont très étudiés depuis plus d'une quinzaine d'années. Ces transistors, pouvant adopter une architecture planaire ou non-planaire, sont particulièrement adaptés pour permettre une réduction importante de la taille des MOSFETs et donc pour en augmenter l'intégration. Les Figures 4.1, 4.2 et 4.3 illustrent trois de ces types de structures.

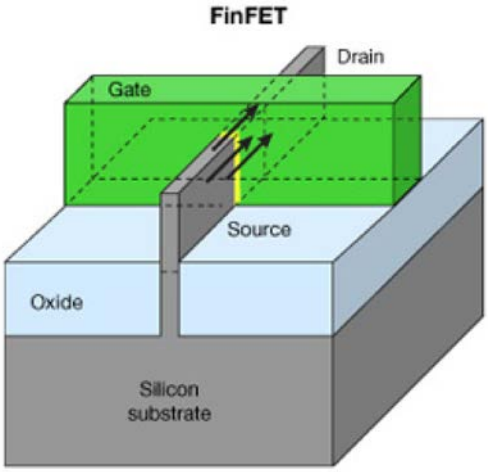


FIGURE 4.1 – Schéma d'illustration d'une architecture d'un transistor FinFET, d'après [160].

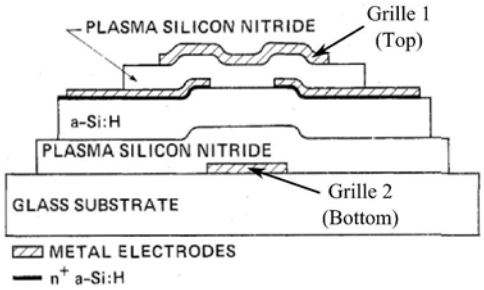


FIGURE 4.2 – Schéma d'illustration d'une architecture d'un transistor *dual-gate*, d'après [161].

Le FinFET présente une architecture non-planaire où le canal de conduction est entouré d'une mince structure en silicium. La largeur de cette structure (appelée « *fin* ») détermine la longueur du canal du transistor et fait office de grille. Le fait d'entourer partiellement le canal de conduction permet un meilleur contrôle du comportement électrique du composant. Cela a pour conséquence une déplétion plus importante dans le canal et permet d'améliorer les propriétés de commutation de circuits électroniques à base de FinFETs. Les compagnies *Intel* et *AMD* utilisent ce type de transistors dans certains de leurs processeurs (technologies 14 nm et 16 nm).

Les transistors à deux grilles, ou « *dual-gate* », disposent quand à eux d'un canal de

conduction inséré entre les deux électrodes de grilles. Cela rend possible leur fabrication en technologie planaire, par dépôts successifs des matériaux les constituant. On peut tirer différents avantages de ce type de structures. Tout d'abord, leur procédé de fabrication est relativement simple et classique. Par ailleurs, il est possible de polariser de manière indépendante les deux grilles ce qui permet une modulation du courant optimale au sein de la couche active. Certains travaux soulignent la possibilité d'ajuster la tension de seuil de ce type de transistor en utilisant la seconde grille pour compenser la dérive de V_{TH} liée au stress électrique [162]. Cela peut être un avantage évident pour les dispositifs particulièrement sensible à la dérive au cours du temps, comme les matrices d'adressage pour les OLEDs utilisées pour l'affichage des téléphones portables par exemple [163].

Les structures de type *gate-all-around*, se rapprochent de celles du FinFET. La différence principale réside dans le fait que la grille entoure la canal sur toute la longueur, jusqu'aux zones de drain/source, comme l'illustre la Figure 4.3. Le canal de conduction est toujours constitué d'un nano-objet et très souvent d'un nanofil qui est plus facile à entourer par la grille du fait de sa géométrie. Les performances de ce type de transistors sont particulièrement à souligner dans la mesure où l'architecture permet une déplétion totale du canal en porteurs de charges [158], ce qui confère à ces transistors des rapports $\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$ très élevés.

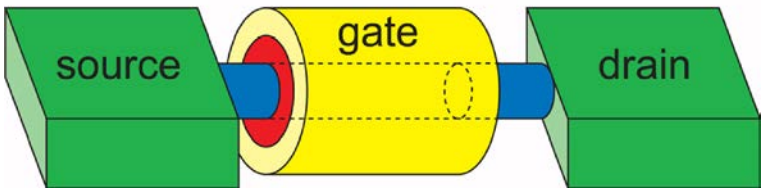


FIGURE 4.3 – Schéma d'illustration du principe de l'architecture d'un transistor *gate-all-around* dont la grille entoure le canal formé par un nanofil, d'après [164].

Durant nos travaux, nous nous sommes particulièrement intéressés à cette dernière structure. En effet, pour le moment, la majorité des transistors **GAA** ont été développés sur substrats SOI et les études concernant leur réalisation à base Si-poly reste marginale dans la littérature. Pourtant, la structure **GAA** permet d'éviter certains phénomènes indésirables tels que le « *roll-off*[1] » [165] de la tension de seuil dû aux effets de canaux courts.

De plus, comme nous l'avons vu dans les précédents chapitres, nous maîtrisons la synthèse des nanofils par la méthode des espaceurs qui est une technique utilisant des outils technologiques classiques de la microélectronique pour la réalisation de nano-structures de ce type. Bien qu'il existe d'autres techniques de synthèse des nanofils (VLS, photolithographie, *etc.*), celle-ci semble être une technique à bas coût intéressante pour le réalisation

1. Phénomène indésirable de dérive de la tension de seuil en fonction de la longueur de la grille des transistors à canaux courts

de transistors **GAA**.

Enfin, l'un des points qui a motivé notre choix de réaliser ce type de transistor est la présence accrue des capteurs utilisant les transistors à base de nanofils de Si-poly dans la littérature. Ces capteurs présentent souvent l'inconvénient d'un mauvais contrôle de la tension de seuil, rendant difficile leur étalonage. Le contrôle de la calibration via une seconde grille peut donc s'avérer intéressant.

La structure que nous avons choisi de réaliser comporte une grille en dessous et au dessus des nanofils (type *dual-gate*). Ces grilles peuvent être interconnectées et placées au même potentiel pour réaliser une grille unique entourant les nanofils (type **GAA**). Cette structure originale a été mise au point dans le but de nous permettre de caractériser le dispositif par plusieurs méthodes. Cette étude a fait l'objet d'une publication [166], dont une copie est disponible en Annexe A.

4.2 Procédé de fabrication

Nous détaillons dans cette partie les principales étapes de fabrication d'un transistor **GAA** de type N à base de nanofils de Si-poly que nous avons réalisé au laboratoire. Ce procédé nécessite l'emploi de quatre étapes de photolithographies.

Préparation du substrat

Le substrat utilisé est un wafer de silicium de 2 pouces de résistivité comprise entre 1 et 10 Ω.cm (type N). Celui-ci est nettoyé suivant la technique RCA puis une couche d'isolation d'1,2 μm d'épaisseur de SiO_2, y est déposée par APCVD (420°C).

Formation de la grille inférieure

Le dépôt d'une couche de Si-poly fortement dopé *in-situ*, par LPCVD à 550°C à 90 Pa puis cristallisée à 600°C, est ensuite réalisé. L'épaisseur de cette couche est de 750 nm. Après une photolithographie, cette couche est gravée par RIE en utilisant du SF_6, à une puissance de 100 W et une pression de 10 mT. Cette gravure permet de définir un pavé de Si-poly qui constituera la grille du dessous (ou « *bottom-gate* »).

Une deuxième étape de photolithographie est ensuite réalisée pour former une série de 1000 marches parallèles dans cette grille. Ces marches, d'une hauteur de 400 nm et espacées de 5 μm seront utilisées pour la formation des nanofils par la méthode des espaceurs. La Figure 4.4 présente la structure obtenue après ces deux étapes de photolithogravure.

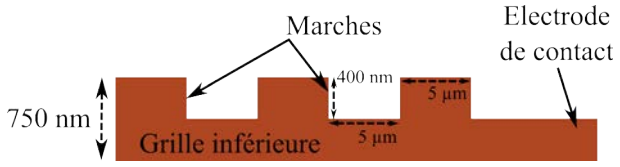


FIGURE 4.4 – Schéma d'illustration d'une vue en coupe de la structure obtenue après définition de la grille inférieure. Mise en évidence des marches de 400 nm de hauteur.

Dépôt du premier isolant de grille

La grille est ensuite recouverte d'une couche d'oxyde de silicium déposé par APCVD à 420°C, qui est ensuite densifiée pendant 6 heures à 600°C sous flux d'azote à pression atmosphérique. Ce type de dépôt étant conforme, les marches sont recouvertes d'une couche de 70 nm de SiO_2, de manière homogène. La Figure 4.5 présente la structure obtenue après cette étape.

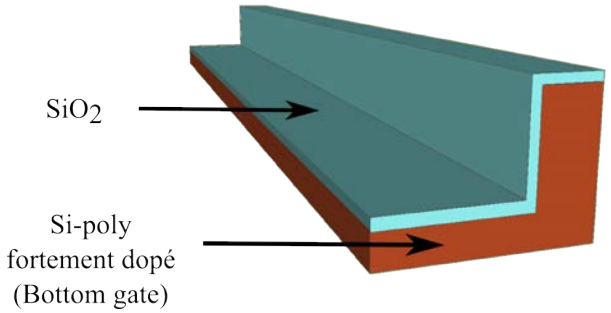


FIGURE 4.5 – Schéma d'illustration d'une marche formée dans la grille inférieure, recouverte de SiO_2. Pour plus de clarté, une seule marche est représentée.

Formation des nanofils et zones de drain/source

Une couche de 750 nm d'épaisseur de Si-poly présentant des dopages différents est ensuite déposée par LPCVD à 550°C à 90 Pa puis cristallisée à 600°C. Suivant le procédé déjà décrit dans le chapitre 2 (voir paragraphe 2.1.3), la partie inférieure de la couche est non-intentionellement dopée et la partie supérieure est fortement dopée de type N. Les conditions de dopage par de la phosphine sont les mêmes que dans les procédés décrits précédemment. Les régions non-dopées et dopées ont une épaisseur de respectivement 450 nm et 300 nm.

Une étape de photolithogravure permet ensuite, via une gravure plasma de SF_6 réalisée à une pression de 4 mT et une puissance de 30 W, de former les espaceurs (constituant les nanofils) et les électrodes de drain/source. Les nanofils présentent une géométrie triangulaire du fait de leurs conditions de gravure. Grâce aux 1000 marches réalisées dans la grille inférieure, on dénombre la présence de 1000 nanofils en parallèle. Nous avons choisi

un nombre de nanofils suffisamment important pour obtenir un courant I_{ON} relativement important. La structure obtenue après cette étape est présentée sur la Figure 4.6.

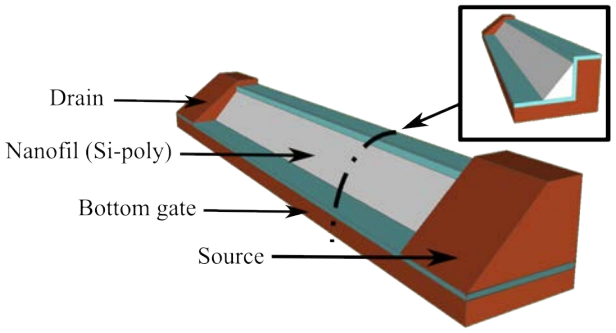


FIGURE 4.6 – Schéma d'illustration de la structure après la formation des nanofils de Si-poly et des électrodes de drain/source.

Dépôt du deuxième isolant de grille

Le deuxième isolant de grille est déposé sur toute la surface du substrat, dans les mêmes conditions que le premier. Il s'agit d'un oxyde de silicium de 70 nm d'épaisseur. Les deux isolants ont donc la même épaisseur. La seule différence entre ces couches est qu'elles sont déposées sur des surfaces bien différentes en terme de morphologie.

Formation de la grille supérieure

Une couche de Si-poly fortement dopé de type N de 300 nm d'épaisseur est ensuite déposée par LPCVD dans les conditions habituelles. Cette couche est mise en forme par gravure RIE afin de définir une deuxième grille au dessus de la structure, appelée « *top-gate* ». Le suivi de la gravure est effectué grâce à un interféromètre laser et l'arrêt de gravure a lieu lorsque le laser est réfléchi sur la couche de SiO_2 déposée à l'étape précédente.

La Figure 4.7 présente la structure après cette dernière étape de fabrication.

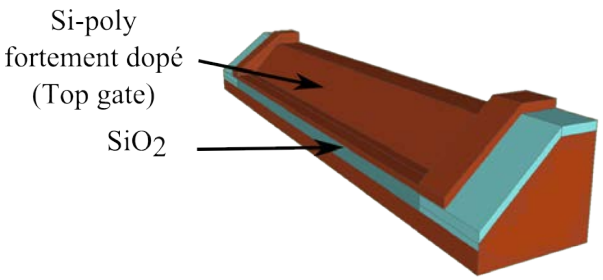


FIGURE 4.7 – Schéma d'illustration de la structure après la formation de la grille du dessus.

La Figure 4.8 propose une vue en coupe au milieu du canal de la structure finale. La longueur du canal de conduction ainsi formé est $L = 5$ μm et les largeurs sont de dimen-

sions différentes. On distingue la largeur du canal dans la partie inférieure des nanofils, W_{BOT} = 600 nm et dans leur partie supérieure, W_{TOP} = 425 nm.

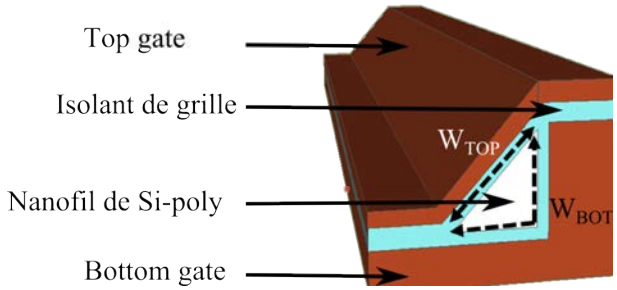


FIGURE 4.8 – Schéma d'illustration d'une vue en coupe de la structure finale. Mise en évidence d'un nanofil, et de l'ensemble top-gate/bottom-gate permettant de réaliser une structure **GAA**. Les dimensions des nanofils sont rappelées : W_{TOP} = 425 nm, W_{BOT} = 600 nm.

La Figure 4.9 présente une vue du dessus prise au MEB pour illustrer l'architecture finalement obtenue. Un schéma reprenant les zones principales visibles au MEB permet de visualiser l'emplacement des zones d'intérêt.

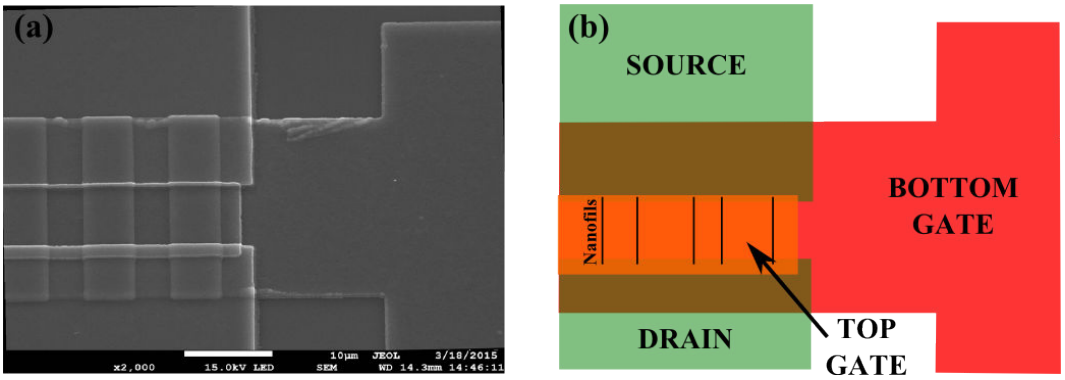


FIGURE 4.9 – (a) Image MEB du dispositif mettant en avant les zones de drain/source, les nanofils en parallèle et les grilles du dessus et du dessous, entourant les nanofils. (b) Mise en évidence de ces zones d'intérêt par un schéma.

Une fois les dispositifs réalisés, nous les avons caractérisés électriquement afin d'en évaluer les performances.

4.3 Caractérisation électrique des transistors

Nous avons dans un premier temps caractérisé électriquement nos structures dans les différentes configurations possibles à savoir lorsque la grille inférieure ou supérieure est polarisée. Nous avons ensuite effectué des mesures sur les transistors en configuration *gate-all-around*.

4.3.1 Caractérisation électrique en configuration *top-gate* et *bottom-gate*

Comme nous l'avons expliqué précédemment, nous avons choisi , dans un premier temps, de discriminer les deux grilles, *top* et *bottom* plutôt que de les connecter physiquement, dans le but de caractériser le comportement des transistors *top-gate* (**TGT**) et *bottom-gate* (**BGT**). La Figure 4.10 présente le réseau des caractéristiques de transfert obtenues pour les deux types de configurations.

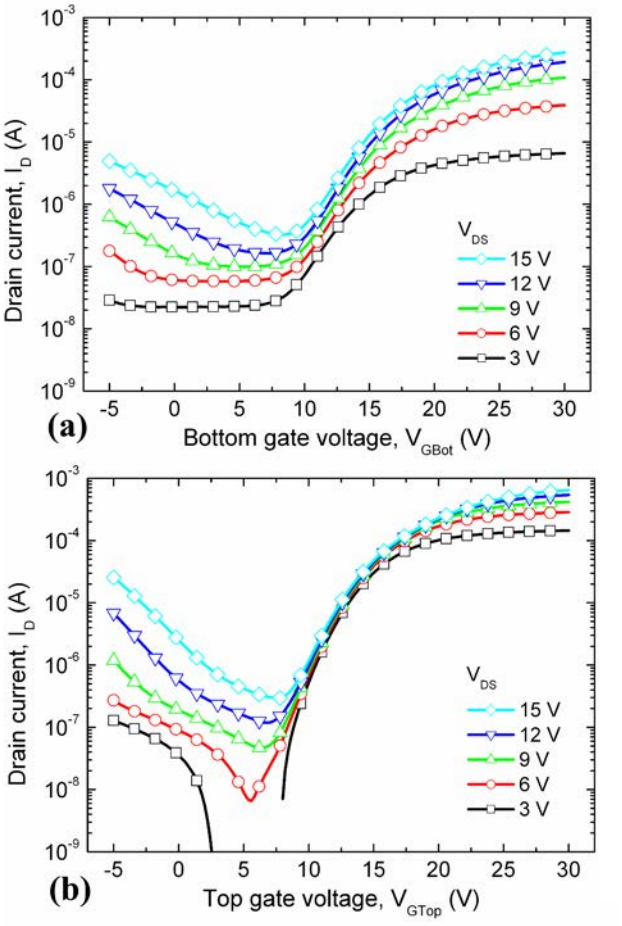


FIGURE 4.10 – Caractéristiques de transfert des transistors à base de nanofils de Si-poly : (a) bottom-gate et (b) top-gate (1000 nanofils, L = 5 μm, W_{TOP}=425 nm, W_{BOT} = 600 nm).

On constate que le comportement électrique est conforme à ceux des transistors de type N. Le transistor *top-gate* (Figure 4.10(b)) présente cependant de meilleures performances électriques : sa tension de seuil (V_{TH}) est plus faible que celle des transistors *bottom-gate* (Figure 4.10(a)). De même, le rapport $\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$ et la pente sous le seuil (SS) sont plus élevés pour le **TGT** que pour le **BGT**. Ces paramètres sont résumés dans le Tableau 4.2 à la fin

du paragraphe 4.3.6.

Pour le **BGT**, le canal de conduction se forme en effet dans la zone où se forment les premières couches atomiques de Si lors du dépôt. La Figure 4.11 illustre ce phénomène et montre bien que, pour les couches pleines comme sur les nanofils, la zone correspondant aux premières couches atomiques déposées sont plus riches en défauts que leur partie supérieure.

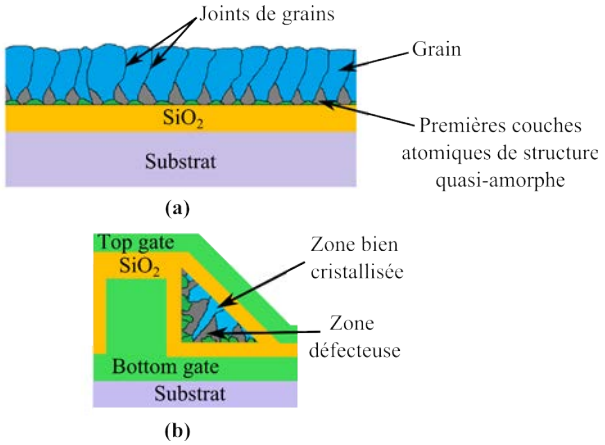


FIGURE 4.11 – Schéma d'illustration d'une vue en coupe montrant (a) la structure colonaire d'une couche pleine de silicium polycristallin. (b) Mise en évidence que la réduction des dimensions de la structure entraîne une augmentation de la quantité de défauts dans des nanofils réalisés avec le même matériau que les couches pleines.

Cette particularité caractéristique des couches déposées par LPCVD a été mise en évidence par imagerie TEM[2] lors d'une précédente étude [104]. Nous confirmerons par la suite ces observations dans le paragraphe consacré au calcul de la densité d'états (voir paragraphe 4.3.5). La zone où se forme le canal du transistor **BGT** est donc de moins bonne qualité cristalline que celle où se forme le canal du **TGT**. C'est pourquoi les performances électriques de ce transistor sont plus élevées. Ce genre de comportement a été expliqué dans la littérature sur des strucutures *dual-gate* à base de couches minces de Si-poly [162].

De plus, de tels défauts ont pour conséquence un mauvais contact à l'interface entre les électrodes et le canal. La présence d'une résistance de contact parasite confirme cette remarque. En effet, on constate sur la Figure 4.12, présentant un réseau de caractéristiques de sortie du transistor **BGT**, un comportement non-linéaire (effet redresseur) du courant de drain pour les faibles valeurs de tensions, contrairement au transistor **TGT**. Ceci est dû au piégeage de porteurs qui induit la formation d'une zone de charge d'espace à l'interface entre le canal et les électrodes de Si-poly fortement dopé.

2. Transmission Electron Microscopy

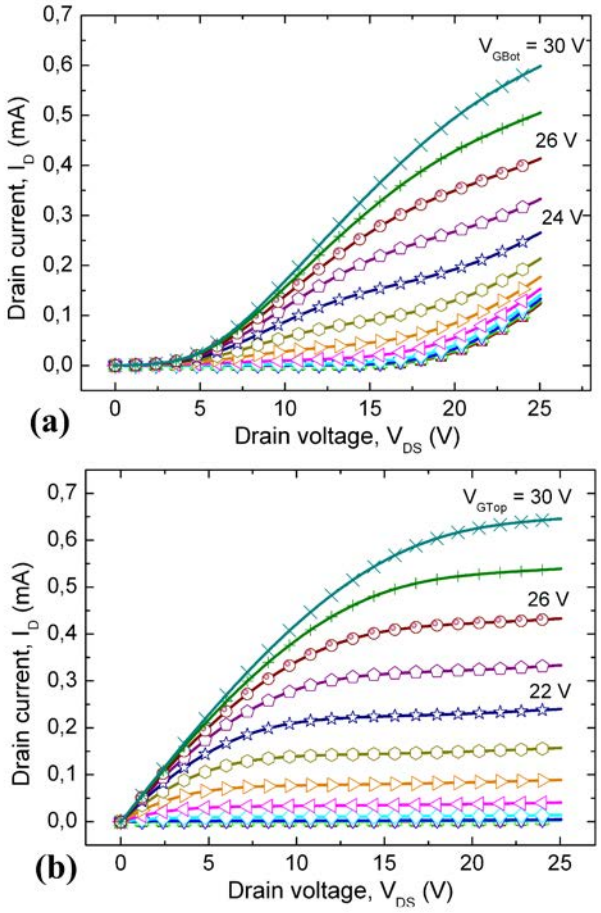


FIGURE 4.12 – Caractéristiques de sortie des transistors à base de nanofils de Si-poly : (a) *bottom-gate* et (b) *top-gate* (1000 nanofils, L = 5 μm). Le pas de mesure de V_{GS} est de 2 V. Le régime de saturation n'est pas atteint pou le transistor **BGT**.

4.3.2 Caractérisation électrique en configuration *dual-gate*

Nous avons ensuite caractérisé la structure en configuration *dual-gate*, à savoir en traçant des caractéristiques de transfert du transistor **TGT** pour différentes valeurs de V_{GBot}. La Figure 4.13(a) et (b) présente ces caractéristiques pour des valeurs négatives (a) et positives (b) de V_{GBot}.

Dans les deux cas, le transistor présente des caractéristiques conformes au comportement des transistors de type N. On observe également une dépendance du comportement électrique de **TGT** en fonction du signe de V_{GBot}. Par ailleurs, les valeurs du « courant OFF », de la pente sous le seuil et de la tension de seuil dépendent de la polarisation de la grille inférieure. Les valeurs de V_{TH} et SS en fonction de V_{GBot} sont reportées dans la Figure 4.14.

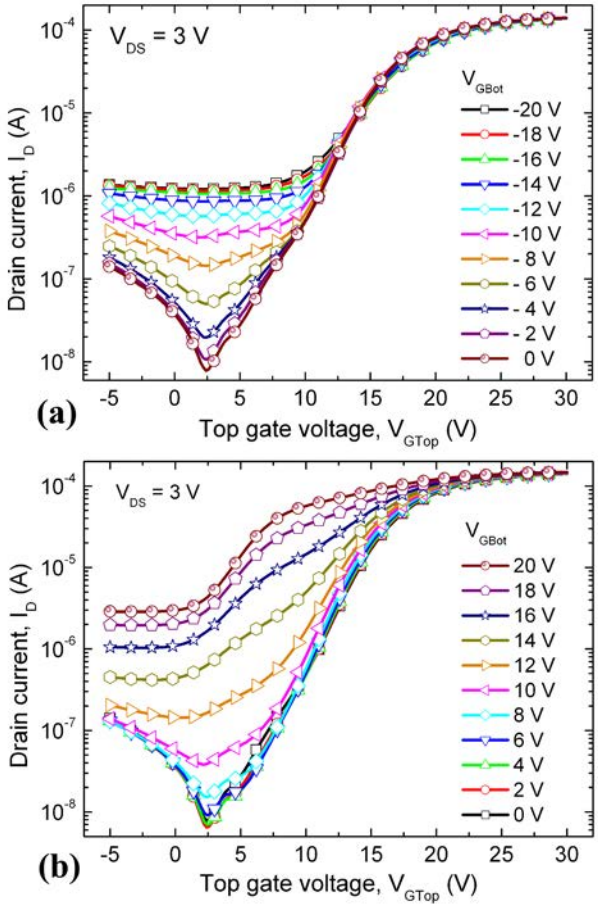


FIGURE 4.13 – Caractéristiques de transfert du transistor *top-gate* à base de nanofils de Si-poly. (a) Polarisation négative et (b) polarisation positive de la grille inférieure. Les mesures ont été relevées à $V_{DS} = 3$ V.

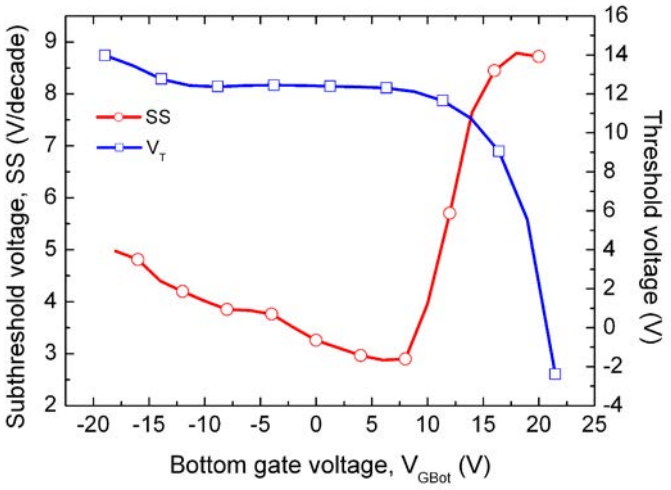


FIGURE 4.14 – Effets de la polarisation de la grille inférieure sur la pente sous le seuil et la tension de seuil du transistor *top-gate* à $V_{DS} = 3$ V. On observe une stabilité relative de ces paramètres pour $V_{GBot} < 10$ V.

Pour les valeurs négatives de V_{GBot}, les valeurs de SS, V_{TH} et I_{ON} varient peu, et valent respectivement 4,0 V/decade, 12,6 V et $1{,}4\times10^{-4}$ A. Cela indique que, dans ces conditions, les dispositifs présentent une stabilité satisfaisante.
En revanche, I_{OFF} dépend fortement de la polarisation de la grille inférieure et augmente lorsque la tension V_{GBot} est de plus en plus négative (voir Figure 4.13(a)). Habituellement, à l'état bloquant, le formation d'un canal d'inversion engendre un faible courant de fuite à travers la jonction PN^+ polarisée en inverse, au niveau du drain. Dans notre cas, une valeur négative de V_{GBot} empêche la formation de ce canal d'inversion dans la partie supérieure des nanofils. Les électrons sont en fait repoussés dans cette partie supérieure ce qui a pour effet d'augmenter la conduction dans le nanofil et donc, la valeur du courant I_{OFF}.

De manière réciproque, la Figure 4.13(b) montre une dépendance de SS, V_{TH} et I_{OFF} pour les valeurs positives élevées de V_{GBot} (> 10 V). On remarque en effet que V_{TH} passe de 12,4 V à 3 V et que SS passe de 3,3 V/dec à 8,7 V/dec quand V_{GBot} augmente. Cela conduit donc à une dégradation du rapport $\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$ du transistor.

Pour les valeurs de V_{GBot} positives, le champ électrique semble suffisamment important pour attirer les électrons dans la partie inférieure des nanofils. Cela a pour conséquence la formation d'un canal de conduction parasite dans cette zone lorsque V_{GTop} augmente. Ainsi, la valeur de V_{TH} diminue lorsque V_{GBot} augmente. Au même moment, la pente sous le seuil augmente avec V_{GTop}.

Ces explications restent des hypothèses. Nous avons donc voulu les confirmer en effectuant une simulation numérique pour estimer la concentration de porteurs dans les nanofils en fonction de la tension de polarisation. Nous présentons les résultats de ces simulations dans le paragraphe suivant.

4.3.3 Estimation de la concentration de porteurs dans les nanofils

Dans ce paragraphe nous présenterons la méthode utilisée pour simuler numériquement la variation de la concentration de porteurs de charges (électrons et trous) dans les nanofils de Si-poly en fonction des différentes tensions de polarisation du transistor *dual-gate*.
Pour cela, nous avons repris une méthode de simulation précédemment développée au laboratoire [167, 168] que nous avons appliquée au *dual-gate*.

Le modèle passe par la résolution numérique de l'équation de Poisson qui permet de calculer un potentiel électrostatique. Nous avons donc défini un maillage représentant la structure comportant une grille, un isolant, un nanofil de Si-poly, un deuxième isolant et une deuxième grille. Les contacts de grille sont considérés comme métalliques. Cette structure est représentée Figure 4.15.

Le potentiel électrostatique peut être déterminé en tout point du maillage grâce à la

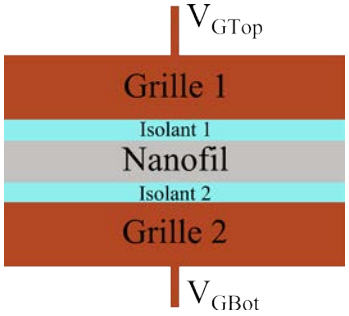


FIGURE 4.15 – Schéma d'illustration de la structure *dual-gate* simulée.

résolution numérique qui prend en compte les différentes grandeurs mises en jeu (epaisseurs, paramètres physiques de matériaux, *etc.*).

Le maillage que nous avons défini prend en compte les joints de grains et les grains constituant le nanofil. Les grains sont considérés comme du silicium monocristallin et les joints de grains sont assimilés à une structure amorphe hautement défectueuse. Les dimensions de ces deux éléments sont également paramétrées, ainsi que la quantité de pièges à leurs interfaces.

La calcul du potentiel électrostatique permet ensuite de remonter à la densité de porteurs en tout point du maillage. L'intérêt de cette courte étude est donc de faire varier les potentiels des grilles afin de confirmer le comportement observé sur les structures réelles. La structure simulée ainsi que le maillage retenu pour le calcul sont présentés sur la Figure 4.16. Ce maillage à pas variable est plus resserré au niveau des joints de grains ainsi qu'aux interfaces isolant/semi-conducteur. Suivant l'axe **X**, le pas est de 1 nm à cette interface et augmente lorsque l'on s'en éloigne. Suivant l'axe **Y**, chaque ligne est espacée d'1 nm.

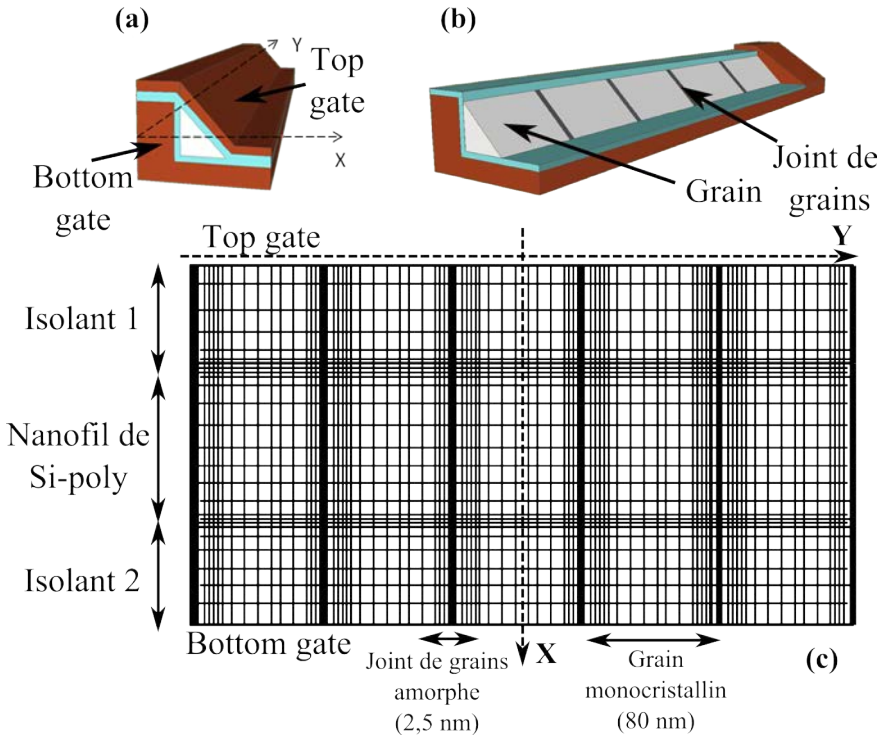


FIGURE 4.16 – (a) Vue en coupe de cette structure comportant les grains et les joints de grains, (b) schéma d'illustration de la structure simulée (grille supérieure non-visible) et (c) maillage retenu pour le calcul numérique de la densité de porteurs.

Le modèle est donc défini comme tel :

— Les nanofils comportent 5 grains monocristallins de 80 nm de large (axe **Y**).

— Ils sont séparés par 4 joints de grains de silicium amorphe de 2,5 nm de large (axe **Y**).

— Deux joints de grains sont modélisés à chaque extrémités pour définir les conditions aux limites.

— Les joints de grains sont perpendiculaires à l'interface SiO_2/nanofil de Si-poly.

— Les liaisons pendantes, queues de bandes et pièges discrets sont pris en compte dans le modèle des joints de grains (modèle d'après [167]).

La résolution de l'équation différentielle impose de connaître les conditions aux limites du système. La valeur de la solution en un point de coordonnées (x,y) aux frontières de la structure répond à des conditions de type Dirichlet et de type Neumann. Le premier type de conditions aux limites consiste à imposer un potentiel pour les points du maillage qui appartient à la zone de contact où la tension est fixée (interface isolant/grille *top* ou *bottom*). Les conditions du deuxième type sont les conditions à imposer sur les bords libres du système. Le Tableau 4.1 présente les paramètres utilisés lors du calcul numérique.

Grandeur	Valeur appliquée
Permittivité relative du silicium	$\epsilon_{Si} = 11{,}7$
Permittivité relative de l'isolant	$\epsilon_{SiO_2} = 3{,}82$
Dopage du nanofil de silicium	10^{15} cm^{-3} *
Travail de sortie de l'aluminium	$\phi_M = 4{,}1$ eV
Affinité électronique du silicium	$\chi = 4{,}04$ eV
Largeur de la bande interdite	$E_G = 1{,}12$ eV
Densité d'états dans la bande de conduction	$N_C = 2{,}8\times10^{-19}$ cm^{-3}
Densité d'états dans la bande de valence	$N_V = 1{,}04\times10^{-19}$ cm^{-3}
Epaisseurs des isolants 1 et 2	$e_{SiO_2} = 70$ nm

TABLE 4.1 – Grandeurs principales mises en jeu dans le calcul numérique de la concentration de porteurs. Constantes prises à 300 K. * *Valeur estimée pour du silicium polycristallin non-intentionnellement dopé, d'après* [169].

Enfin, pour préciser ces paramètres, nous représentons le diagramme d'énergie de la structure employée à l'équilibre thermodynamique sur la Figure 4.17.

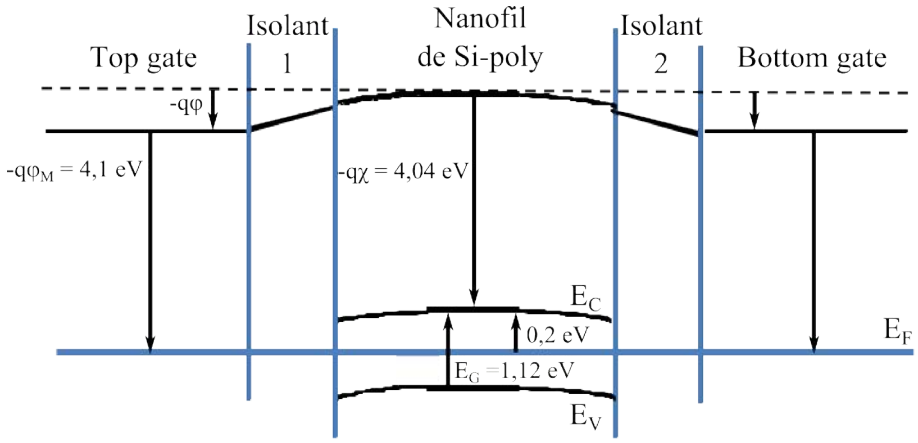


FIGURE 4.17 – Représentation schématique du diagramme de bandes d'énergie du nanofil de silicium non-intentionellement dopé à l'équilibre thermodynamique.

Dans le Si-poly, la courbure de bandes dans la région voisine de l'interface SiO_2/poly-Si montre que cette région est appauvrie en trous et enrichie en électrons. Il y a donc toujours une accumulation d'électrons à l'interface, à l'équilibre thermodynamique.

La Figure 4.18 présente les résultats obtenus par cette simulation.

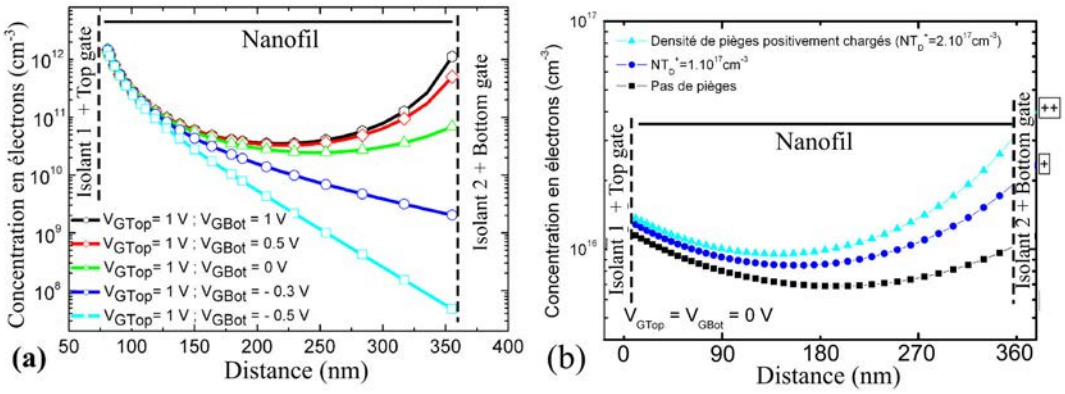


FIGURE 4.18 – Calcul numérique (a) de la distribution des électrons des électrons à travers un nanofil de 300 nm de largeur, pour V_{GTop} = 1 V (et V_{GBot} = -0,5 V à 1 V). (b) Effet de deux concentrations de pièges donneurs d'électrons à l'interface entre le nanofil et l'isolant.

Ce calcul permet de mettre en évidence la distribution des électrons et l'influence des tensions de grille sur le nanofil. Ce qui nous intéresse ici est de comparer les quantités de porteurs le long d'un nanofil. Nous n'avons pas cherché à simuler exactement les paramètres de notre dispositif, mais plutôt de vérifier comment il se comporte. Sur la Figure 4.18(a), on remarque que pour une tension de polarisation positive de V_{GTop} = 1 V et pour des tensions V_{GBot} négatives, la partie inférieure du nanofil est déplétée. Lorsque le potentiel de la grille inférieure atteint une valeur positive, il apparaît une augmentation de la concentration en électrons dans la partie inférieure du nanofil, ce qui suggère la formation d'un canal d'électrons dans cette zone. Dans ce cas, on peut considérer que la conduction électrique dans cette partie inférieure n'est plus négligeable. Cette observation est en accord avec la formation d'un canal de conduction parasite dans la partie inférieure des nanofils expliquant l'augmentation du courant I_{OFF} relevé sur la Figure 4.13(b) en configuration *dual-gate*.

La Figure 4.18(b) présente le même dispositif simulé en ajoutant des pièges (donneurs d'électrons) à l'interface inférieure du nanofil avec l'isolant. On constate que, du fait de la présence de ce type de pièges et sans appliquer de tension sur les grilles, la concentration d'électrons est logiquement plus élevée près de cette interface. Ainsi, on peut considérer que l'effet de l'excès d'électrons sera amplifié par l'application d'une tension négative sur la grille inférieure du dispositif par dépiégeage des porteurs (électrons) dû à l'abaissement du niveau de Fermi. Ceci devrait donc avoir pour effet de contribuer à l'élévation du niveau de courant à l'état bloquant comme observé sur la Figure 4.13(a).

Ces calculs sont donc en accord avec les tendances des caractéristiques mesurées sur le transistor *dual-gate*. En effet, il semble que les tensions de polarisation des deux grilles soient en mesure de générer un canal de conduction dans le bas ou dans le haut des

nanofils. Ainsi, une tension négative appliquée sur l'une des grilles a tendance à repousser les électrons dans la partie du nanofil opposée à cette grille. Une tension positive aura tendance à attirer les électrons et favoriser la formation d'un canal dans la région du nanofil où se situe la grille.

Connaissant ce comportement « asymétrique » des transistors *dual-gate* à base de nanofils de silicium, nous avons ensuite caractérisé notre structure en configuration *gate-all-around*.

4.3.4 Caractérisation en configuration *gate-all-around*

Dans ce paragraphe, nous présentons et analysons les caractéristiques électriques des transistors **GAA** obtenus en reliant électriquement les deux grilles présentées dans la paragraphe suivant. Les deux grilles sont ainsi en permanence au même potentiel V_G. La double grille agit alors comme une seule grille entrourant la totalité des nanofils.

La Figure 4.19 présente les caractéristiques de transfert et de sortie obtenues pour une transistor **GAA** à base de nanofils de Si-poly.

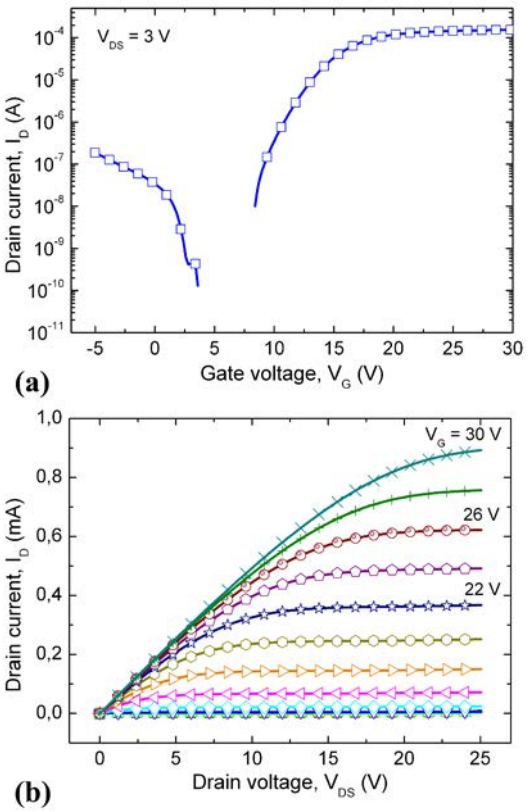


FIGURE 4.19 – (a) Caractéristique de transfert et (b) réseau de caractéristiques de sortie d'un transistor **GAA** à base de nanofils de Si-poly.

On retrouve un comportement caractéristique d'un transistor de type N. Par ailleurs,

les principaux paramètres électriques relevés sont V_{TH} = 13,4 V, I_{ON} = 2,2×10^{-4} A et une valeur de pente sous le seuil estimée à SS = 2,3 V/dec. Ces paramètres sont proches de ceux obtenus sur le **TGT**.

On remarque qu'il n'apparaît pas de comportement redresseur, d'après la Figure 4.19(b) contrairement au **BGT**. Cela signifie que dans cette configuration le canal de conduction créé dans la partie inférieure du nanofil ne « domine » pas par rapport à celui créé dans la partie supérieure. Le rapport $\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$ estimé est quant à lui plus élevé que lorsque pour les transistors en configuration **BGT** ou **TGT**. Cela semble être dû à une déplétion totale des nanofils dans l'intervalle 4 V < V_{GS} < 7 V. Le transistor **GAA** présente globalement des performances électriques supérieures aux transistors précédemment testés.

Nous avons alors souhaité calculer les densité d'états aux interfaces (supérieures et inférieures) ainsi que dans les nanofils pour mieux comprendre cet effet.

4.3.5 Densité d'états dans les nanofils de Si-poly (DOS)

Une fois encore, nous avons choisi d'analyser la qualité des nanofils en utilisant la méthode incrémentale de Suzuki, présentée dans le chapitre 2 [130]. Ces résultats sont obtenus à partir des courbes de transfert à V_{DS} = 3 V. La Figure 4.20 montre le résultat de ce calcul sur les structure *bottom-gate* et *top-gate*, permettant d'étudier la qualité des nanofils dans leur partie supérieure (grâce au **TGT**) et inférieure (grâce au **BGT**).

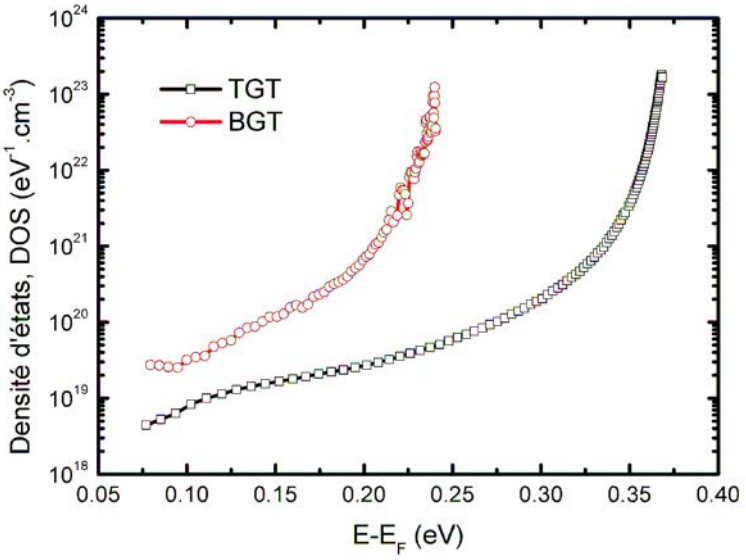


FIGURE 4.20 – Distributions des densités d'états calculées pour les transistors *top-gate* et *bottom-gate*, déterminées par la méthode de Suzuki.

On remarque que la valeur du DOS est bien plus élevée sur le **BGT** que sur le **TGT**. En effet, le DOS est plus d'une décade supérieure dans la partie inférieure du nanofil pour

les niveaux d'énergie proches de la bande interdite, c'est-à-dire des queues de bandes. On peut alors considérer, comme nous l'avions suggéré précédemment, que la qualité cristalline des nanofils dans leur partie inférieure est moins bonne. La quantité de défauts dans cette zone est très importante et rend difficile la circulation des électrons et explique la valeur de courant I_{ON} plus faible sur les structures **BGT** (voir Figure 4.10).
A l'inverse, la partie supérieure des nanofils, est moins défectueuse et permet une circulation plus facile des électrons, conduisant à une meilleure modulation du canal lorsque le transistor en utilisé en **TGT**.

Ce calcul explique pourquoi, en configuration **GAA**, la formation du canal dans la partie supérieure du nanofil semble « prendre le dessus » sur la formation du canal dans la partie inférieure. La conduction se faisant principalement dans le haut des nanofils, on retrouve un courant I_{ON} proche de celui mesuré en **TGT**. C'est pour cette raison qu'à l'état bloquant, la grille semble parvenir à dépléter totalement le canal.
Les états à l'interface SiO_2/nanofils de silicium sont également à étudier. Nous avons donc réalisé le calcul de la densité d'états de surface pour les deux configurations de transistors.

4.3.6 Densités d'états à l'interface nanofils de Si-poly/SiO_2

Ce calcul à été réalisé en utilisant la méthode de calcul numérique présentée au chapitre 2 en suivant la méthode incrémentale de Suzuki pour la détermination du N_{SS}. Ces résultats sont obtenus à partir des courbes de transfert à $V_{DS} = 3$ V. La Figure 4.21 montre le résultat de ce calcul sur les structure *bottom-gate* et *top-gate*.

On remarque bien que la densité d'états à l'interface supérieure des nanofils est plus faible que celle à l'interface inférieure. Ceci confirme le fait que l'interface inférieure d'un nanofil comporte beaucoup de pièges. Cette observation est conforme aux études menées dans le chapitre 2 concernant les interfaces inférieures de nanofils et nanorubans.

Cette différence de qualité dans les deux parties des nanofils agit également sur la tension de seuil. Dans une zone plus défecteuse, les pièges à l'interface s'opposent à la formation du canal ce qui a pour conséquence une valeur plus élevées de V_{TH} en configuration **BGT** qu'en **TGT**.

Par ailleurs, la densité d'états de surface à l'interface de la partie supérieure des nanofils et de l'isolant est du même ordre de grandeur que celle de structures TFTs planaires utilisant le même type de matériau [170]. La quantité de défauts estimée reste néanmoins importante et est probablement liée à la gravure par plasma, nécessaire à la synthèse des nanofils par la méthode des espaceurs, et à la réalisation de transistors planaires. Le plasma induit en effet des artéfacts de morphologie et une certaines rugosité à leur surface, dégradant la qualité de celle-ci.

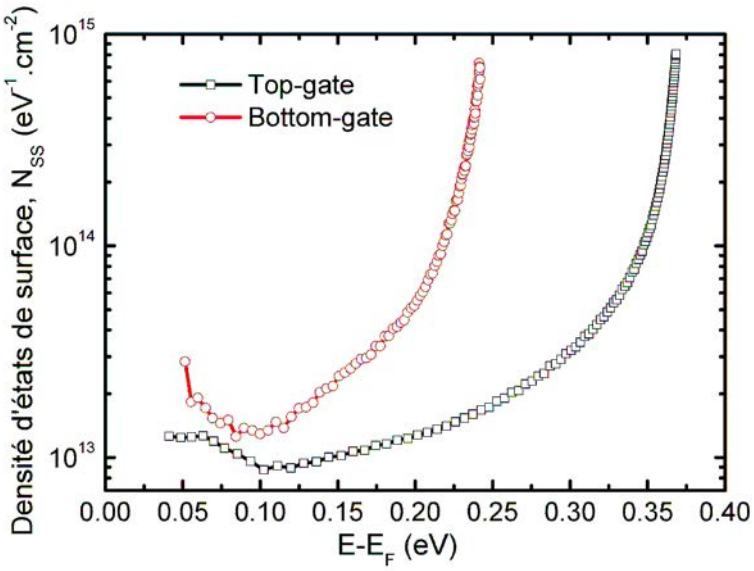


FIGURE 4.21 – Distributions des densités d'états surfaciques calculées pour les transistors *top-gate* et *bottom-gate* déterminées par la méthode de Suzuki.

Résumé des paramètres mesurés

Le Tableau 4.2 présente un récapitulatif des paramètres électriques extraits des mesures.

	V_{TH}	SS	$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$
BGT	13,3 V	2,6 V/dec	$1{,}9\times10^{4}$
BGT	14,4 V	3,0 V/dec	$1{,}6\times10^{2}$
GAA	13,4 V	2,3 V/dec	$5{,}5\times10^{5}$

TABLE 4.2 – Extractions des principaux paramètres obtenus sur les trois configurations de transistors par mesure électrique à V_{DS} =3 V.

4.3.7 Bilan

Nous avons donc été en mesure de réaliser des transistors dont la grille entoure des nanofils de Si-poly formant le canal. Cette architecture complexe nous a permis d'obtenir des performances électriques intéressantes malgré les valeurs de tension de seuil élevées. L'architecture permettant de polariser la grille dans sa partie inférieure ou supérieure rend possible l'estimation de la qualité des nanofils dans le volume et à leur interface inférieure et supérieure par le calcul de densités d'états. Cette étude montre donc que la partie inférieure d'un nanofil est plus défectueuse que sa partie supérieure. Nous avons pu vérifier ce phénomène grâce aux mesures électriques mais aussi par simulation de la structure

et analyse via la méthode incrémentale de Suzuki. Cela se traduit par des performances électriques plus faibles pour les transistors *bottom-gate* que *top-gate*.

Lorque les transistors sont caractérisés en fonctionnement *gate-all-around*, ceux-ci présentent des performances légèrement supérieures aux deux autres. Cela s'explique par le fait que le canal peut être totalement déplété de porteurs de charges grâce à l'action de la grille qui entoure totalement les nanofils. Les performances de ce type de transistors nous ont semblé suffisamment intéressantes pour pouvoir développer un capteur à partir de cette architecture. En effet, le fait de pouvoir dépléter totalement le canal de conduction grâce à la structure **GAA** devrait offrir la possibilité d'augmenter la sensibilité ou la limite de détection des dispositifs. Dans la partie suivante, nous allons montrer le procédé de fabrication que nous avons imaginé pour permettre aux transistors **GAA** d'être potentiellement utilisés en tant que capteurs.

4.4 Vers une utilisation en tant que capteur

4.4.1 Principe de fonctionnement

L'idée de base est de venir libérer (ou suspendre) les nanofils qui forment le canal par gravure de l'isolant de grille du transistor utilisé comme couche sacrificielle. Ainsi, en mettant en contact des espèces chimiques en solution avec le canal, il est possible de les détecter. La libération des nanofils est rendue possible par des ouvertures pratiquées dans la partie supérieure de l'électrode de grille du transistor. Il s'agit en fait d'utiliser le principe des capteurs à base de transistors *air-gap* [171] appliqué aux structures *gate-all-around*. Ce type de transistor permet de faire circuler du liquide entre la grille et le canal séparés par de l'air. Lorsque le liquide remplace l'air, la caractéristique du transistor est modifiée et on observe un déplacement de la tension de seuil (ΔV_{TH}). Par ailleurs, V_{TH} est dépendant de la concentration en espèces chargées contenue dans la solution. Au vu des faibles dimensions, la circulation de l'analyte se ferait dans notre cas par capillarité. La Figure 4.22 illustre ce principe détection.

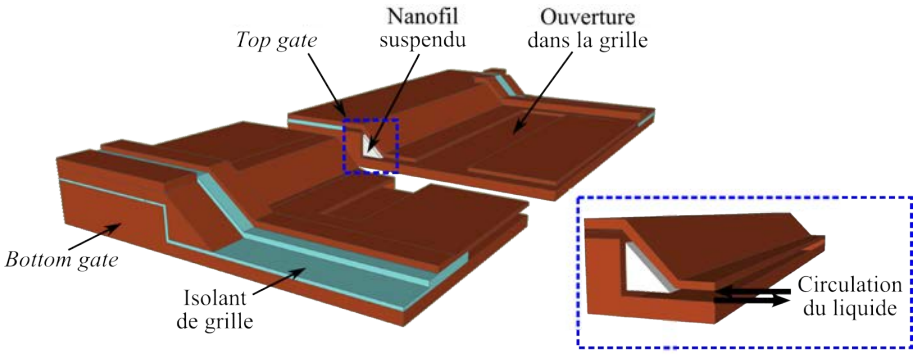


FIGURE 4.22 – Schéma d'illustration du transistor **GAA** utilisé en tant que capteur chimique.

4.4.2 Procédé de fabrication

Pour rendre possible la détection d'espèces chimiques, il faut donc permettre l'échange entre l'élément sensible et l'espèce à détecter. Or, telle que présentée sur la Figure 4.8, il n'y a pas de surface d'échange entre les nanofils confinés entre la grille et l'isolant. Nous avons donc réalisé un masque permettant une dernière étape de photolithographie après la formation de la grille supérieure. Cette étape consiste à ouvrir cette grille de Si-poly fortement dopé par plasma SF_6. La grille est totalement percée sur ses 300 nm d'épaisseur jusqu'à atteindre le SiO_2 (couche sacrificielle). L'ouverture a une dimension de 3 μm $\times$ 5 μm et est située entre les nanofils. L'espacement entre chaque nanofil étant d'environ 5 μm, ceux-ci restent recouverts par la grille et l'isolant de grille. La Figure 4.23 illustre la configuration de la grille après l'ouverture de motifs entre chaque nanofils.

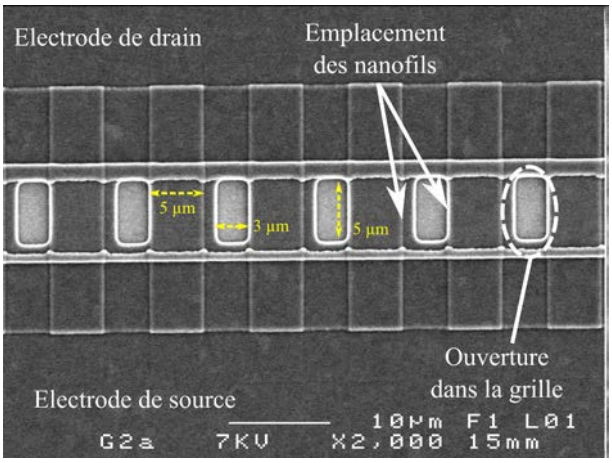


FIGURE 4.23 – Image MEB de la structure après gravure de la grille supérieure. Mise en évidence des ouvertures pratiquées de 3 μm $\times$ 5 μ m.

Afin de libérer les nanofils, on pratique ensuite une gravure par voie humide (HF 2% en phase vapeur). Cette étape consiste à placer le dispositif dans une enceinte fermée contenant 100 mL de HF dilué à 2% puis à chauffer légèrement l'enceinte (environ 40°C). Cela créé une atmosphère saturée en HF dans l'enceinte et permet une gravure lente du SiO_2 composant la grille. Les ouvertures pratiquées dans la grille permettent la gravure de l'oxyde pour libérer les nanofils, situés à envrion 1 μm des bords de l'ouverture. La Figure 4.24 montre comment se produit cette étape (flèches rouges).

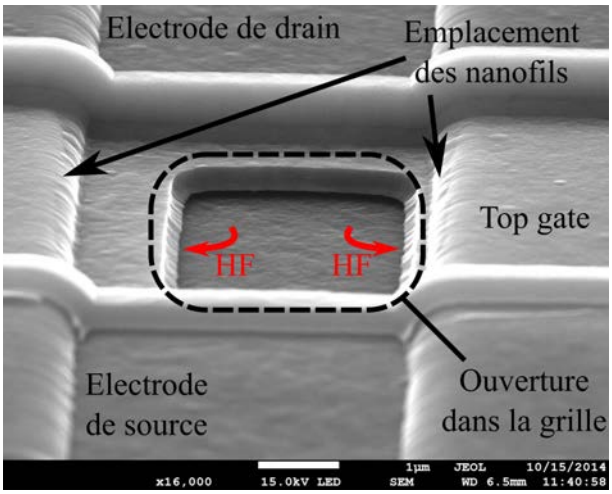


FIGURE 4.24 – Cliché MEB illustrant l'étape de libération des nanofils par gravure de la couche sacrificielle de SIO_2. Les flèches en rouge représentent la direction du HF lors de la gravure humide.

Ainsi, la libération des nanofils peut permettre leur mise en contact avec des espèces chimiques à détecter. La fonctionnalisation de ces nanofils pouvant être réalisée en solution, on peut imaginer qu'elle est possible, mais cette étape n'a pas été réalisée. En effet, durant

le processus de libération, nous avons été confrontés à un problème récurrent : le collage des nanofils sur la grille, appelé phénomène de « *sticking* ». La libération s'effectuant par voie humide, même en phase vapeur, suffit à ce que le nanofil se déforme et vienne se coller à la grille, à cause de son poids et des intéractions avec le milieu. Un pont capillaire a probablement tendance à amplifier le phénomène.

Nous avons pu observer ce phénomène par imagerie au MEB. L'observation a été faite avant le dépôt de la seconde grille pour pouvoir visualiser le problème technologique lié à la gravure HF d'une telle structure. La Figure 4.25 montre l'image obtenue.

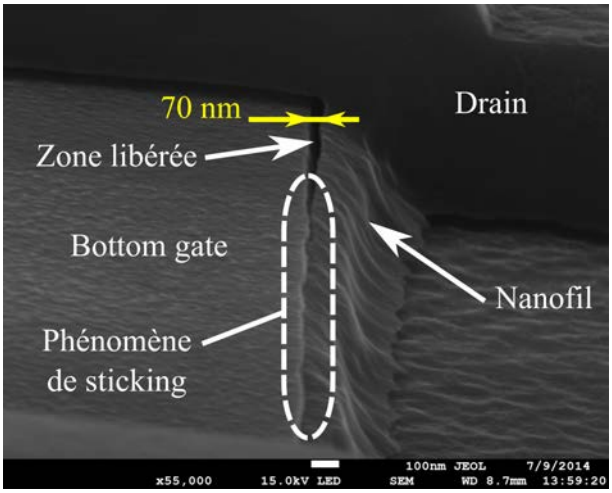


FIGURE 4.25 – Mise en évidence du phénomène de *sticking* d'un nanofil contre la grille inférieure provoquant un court-circuit entre le canal et la grille.

On constate que le nanofil est en contact avec la grille, rendant impossible l'utilisation en tant que transistor dans la mesure où il y a un court-circuit entre la grille et le canal formé par le nanofil. Ce court-circuit a été vérifié en traçant une caractéristique de transfert. On constate alors que le courant de grille mesuré est égal au courant de drain.

Malgré plusieurs essais de gravure, à des concentrations plus faibles de HF ou en plongeant directement le dispositif dans une solution de HF, nous n'avons pas été en mesure de lever ce verrou technologique. Ce problème explique pourquoi cette structure n'a pas été testée en tant que capteur. Nous sommes toutefois en mesure d'expliquer pourquoi et de proposer des solutions pour rendre possible l'utilisation d'un transistor **GAA** pour réaliser un capteur chimique.

Comme on le voit sur la Figure 4.25, l'écart entre la grille et le nanofil (70 nm) est faible devant la largeur du nanofil. Par ailleurs, celui-ci est très long (8 μm). Ainsi, lors de la libération du nanofil, celui-ci a tendance à s'affaisser sous son propre poids, le maintien mécanique au niveau du drain et de la source étant insuffisant. Des solutions existent pour contraindre différemment le silicium. Des procédés multicouches (utilisant du nitrure de silicium pour encapsuler les nanofils par exemple) permettent de créer un gradient de stress

plus faible dans la structure. Ceci peut avoir pour conséquence un maintien mécanique plus approprié pour les structures suspendues [172].

Le recuit pourrait également être effectué à la fin du procédé de fabrication pour obtenir des contraintes différentes au sein du matériau.
La réduction de la longueur du canal est également une solution à étudier. En diminuant la longueur des nanofils, la flèche de ceux-ci sera diminuée et peut éviter le contact avec la grille lors de la libération.

En outre, la grille étant située à 70 nm des nanofils après libération (soit l'épaisseur de l'oxyde sacrificiel). Cette écart semble insuffisant pour éviter l'effet de *sticking*. Une augmentation de l'épaisseur des deux isolants de grille (au-dessus et en-dessous des nanofils) jusqu'à environ 500 nm est envisageable. Cela aurait cependant une incidence importante sur la tension de seuil du transistor qui augmenterait. Dans le cadre d'une application capteur, la valeur de la tension de seuil, même élevée est moins préjudiciable que pour les transistors utilisés pour leurs propriétés de commutation. Un travail technologique pourrait permettre d'aller jusqu'à l'utilisation des transistors **GAA** en tant que capteur. Néanmoins, nous avons vu que le matériau qui constituerait la couche sensible s'avère très défectueux. Ceci a pour conséquence des performances électriques moyennes, qui peuvent dégrader la limite de détection des capteurs. De ce fait, nous avons vu les nombreux avantages dans les chapitres 1 et 2, nous avons souhaité mener une étude afin de trouver une méthode d'amélioration de la qualité cristalline des nanofils. Pour cela, nous avons mis aux point le procédé technologique de cristallisation latérale induite par catalyseur métallique (MILC), présenté dans le paragraphe 2.1.3. Nous présentons dans le paragraphe suivant la technique de fabrication MILC sur nos transistors ainsi que les résultats de calculs du DOS et N_{SS} obtenus par la méthode incrémentale de Suzuki.

4.5 Cristallisation latérale induite par catalyseur métallique (MILC)

Pour cette étude, nous avons réalisé des transistors par la même technique que précédemment. La qualité de la partie inférieure des nanofils étant particulièrement remise en cause, nous avons choisi de réaliser un transistor *bottom-gate* pour caractériser cette zone défectueuse. Nous expliquons ici simplement les détails qui diffèrent du procédé de fabrication précédent, liés à la cristallisation MILC. Le substrat est d'abord préparé comme détaillé dans le paragraphe précédent et une couche de SiO_2 (APCVD) de 100 nm d'épaisseur est déposée à la surface d'un wafer de Si-mono fortement dopé (type N). Après dépôt de la double couche de silicium amorphe de 120 nm (non-intentionnellement dopé) et 300 nm (fortement dopé de type N) d'épaisseur à 550°C et 90 Pa, la double couche est recuite à 600°C pendant 12 heures. Une étape de photolithogravure permet ensuite de former des nanofils par la méthode des espaceurs. Comme nous l'avons le nickel offre les meilleures performances lors de la cristallisation de couches de silicium par la technique du MILC. Notre choix s'est donc porté sur ce métal pour réaliser cette cristallisation.

Une fine couche de nickel de 5 nm d'épaisseur est donc ensuite déposée dans une « fenêtre » rectangulaire située à l'une des extrémités des nanofils. Ce *pad* de nickel est ensuite gravé à l'aide d'une solution d'eau oxygénée diluée à 40% à 60°C afin qu'il ne reste qu'une fine couche de Ni résiduelle. Il est d'ailleurs à noter que certaines équipes ont montré que déposer des couches de Ni de quelques Angström seulement peut suffire à rendre possible la cristallisation MILC [118, 173]. Nous avons préféré choisir de déposer une couche plus épaisse pour obtenir un dépôt 5 nm bien homogène. Cela permet alors de réaliser la gravure du nickel de manière plus reproductible. La cristallisation MILC de la couche de silicium amorphe se fait ensuite à 450°C sous flux d'azote à pression atmosphérique.

Durant ce recuit thermique, le nickel restant en surface créé un front de cristallisation mobile. Celui-ci se déplace parallèlement à la limite du pad qui a été déposé. Ce phénomène a été observé par Jagar *et al.* [174] puis lors de travaux menés antérieurement à l'IETR [175]. Pendant le recuit thermique, le déplacement du front de cristallisation est rendu possible par la formation d'une fine couche de $NiSi_2$ au bout de la cristallite formée. Ce phénomène a été observé par de l'imagerie TEM [118]. Les nanofils mesurant 8 μm, il faut environ 36 heures pour que la cristallisation se fasse tout au long de la structure. Ceci donne une cinétique de cristallisation d'environ 200 nm/h à 450^{circ}C, ce qui est inférieur aux valeurs obtenues dans la littérature pour des recuits MILC effectués à 550°C (1,6 μm/h).

La Figure 4.26 illustre le phénomène de la cristallisation assistée par du métal sur une couche pleine.

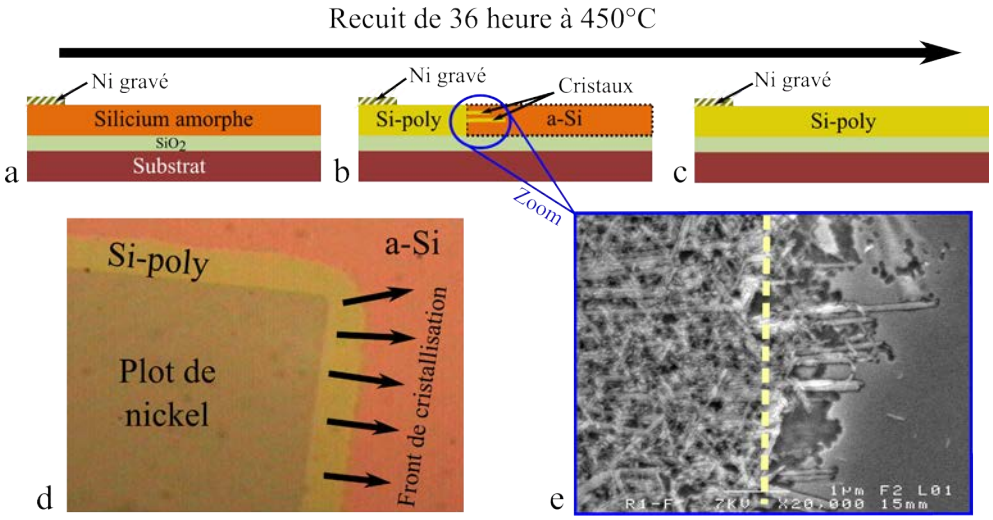


FIGURE 4.26 – (a,b,c) Schéma d'illustration de la technique MILC pour la cristallisation totale d'une couche de 100 nm d'épaisseur de silicium amorphe. (d) Vue optique du dessus de la couche montrant le plot de nickel résiduel et le front de cristallisation. (e) Observation MEB des cristallites en forme d'aiguilles révélées par gravure Secco.

On constate que les cristallites créées sont en forme d'aiguilles qui sont en réalité des cristaux orientés (Figure 4.26(e)). Une précédente étude consacrée à l'orientation des cristaux formés lors du MILC confirme nos observations [176].

Le phénomène observé est ensuite exactement le même sur les nanofils que sur les couches pleines. L'imagerie du front de cristallisation étant difficile à réaliser, nous illustrons le principe par la Figure 4.27.

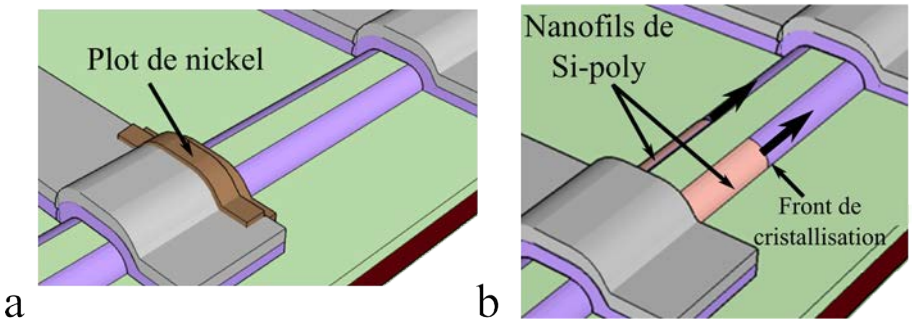


FIGURE 4.27 – (a) Plot de nickel déposé à la surface des nanofils de silicium. (b) Après gravure du nickel, la technique MILC génère un front de cristallisation qui se déplace le long des nanofils durant le recuit thermique effectué à 450°C sous flux de N_2.

Comparaison des transistors à nanofils MILC et SPC

Nous présentons ici les différences obtenues entre les transistors à nanofils MILC et SPC présentés précédemment. Les caractéristiques électriques sont reportées dans la Figure 4.28.

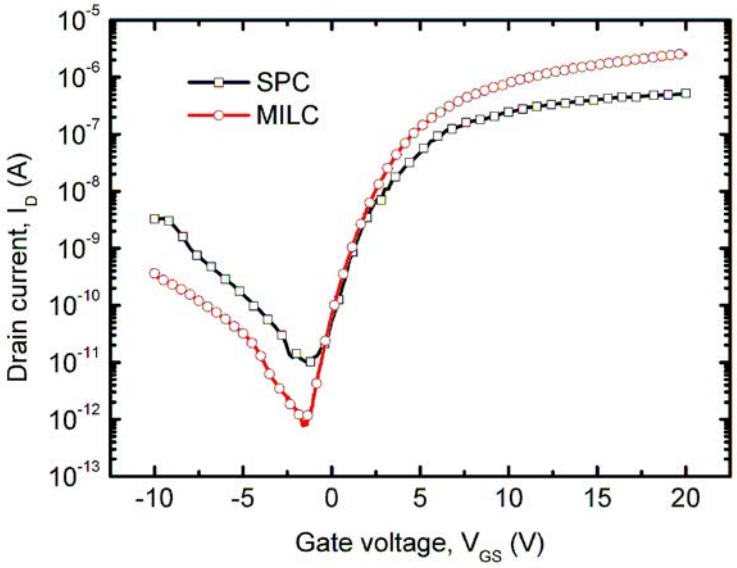


FIGURE 4.28 – Caractéristiques de transfert des transistors *bottom-gate* SPC et MILC à base de nanofils de silicium polycristallins. Les dispositifs comportent 100 nanofils en parallèle. W/L = 100nm/8μm. V_{DS}=1V.

On constate que les performances électriques du transistor MILC sont meilleures que celui dont la couche a été cristallisée par SPC « classique ». Les paramètres principaux sont relevés dans le Tableau 4.3. Nous rappelons également les grandeurs des transistors SPC à nanofils déjà présentés dans le Tableau 2.3 du paragraphe 2.2.3.

Dispositif	μ_{FE}	V_{TH}	$\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$	SS
Transistor SPC	0,9 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	2,6 V	$5{,}2\times10^4$	1,52 V/dec
Transistor MILC	80 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	2,0 V	$3{,}3\times10^6$	1,10 V/dec

TABLE 4.3 – Grandeurs importantes issues des courbes de transfert des deux transistors.

On remarque alors que la technique MILC a une influence particulièrement importante sur la mobilité qui a été mulitpliée par 88. On trouve toutefois dans la littérature des valeurs de mobilité pouvant atteindre 250 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ [173]. La tension de seuil et la pente sous le seuil, elles aussi, diminuent légèrement ce qui prouve une action du MILC sur l'interface. Les propriétés de commutation du transistor sont améliorées de près de 2 ordres de grandeurs.

Afin de caractériser cela plus en détails, nous avons à nouveau utilisé la méthode de Suzuki pour la détermination de la densité d'états et la densité d'états de surface. Le

résultat de ces calculs sont présentés par les Figures 4.29 et 4.30.

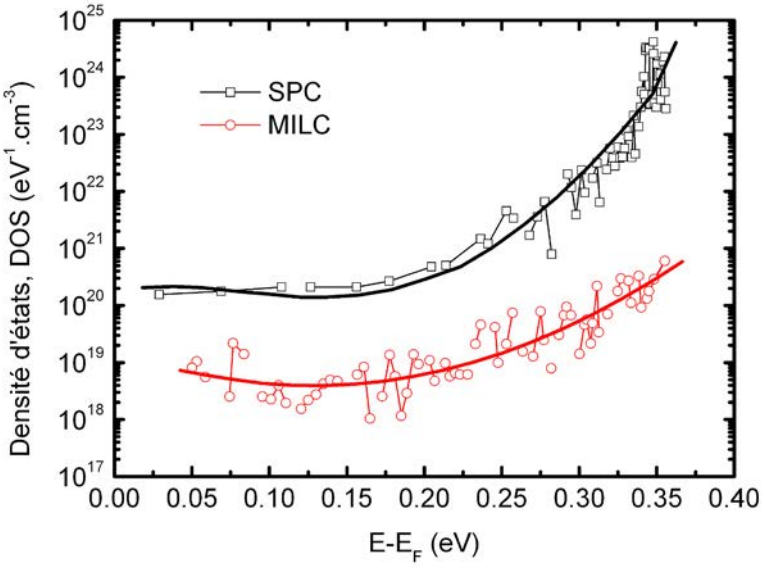


FIGURE 4.29 – Distributions énergétiques de la densité d'états (DOS) des nanofils de silicium polycristallin cristallisés par la technique SPC et MILC.

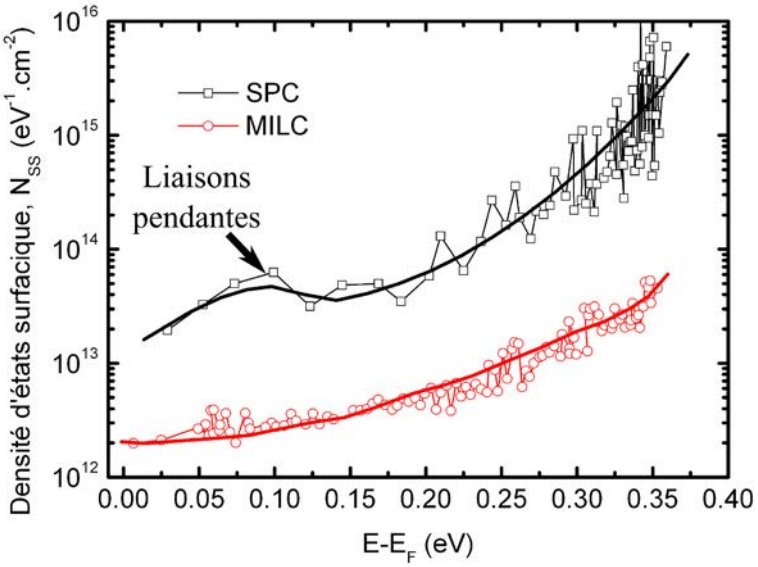


FIGURE 4.30 – Distributions énergétiques de la densité d'états surfacique (N_{SS}) des nanofils de silicium polycristallin cristallisés par la technique SPC et MILC.

Dans ce cas, on remarque que le DOS et le N_{SS} des nanofils SPC est plus élevé que celui des nanofils MILC. La cristallisation MILC semble permettre de guérir certains défauts.

En effet, il est possible que le nickel, catalyseur métallique vienne assurer une meilleure liaison entre atomes de Si et passiver certaines liaisons pendantes.

L'influence de la cristallisation MILC sur le DOS et le N_{SS} montre que le nickel diffuse depuis la surface dans tout le volume des nanofils.

Ces résultats sont en accord avec les mesures électriques réalisées sur les deux types de transistors et soulignent que les nanofils SPC sont plus défecteux que les nanofils MILC. En particulier, la densité de défauts des états localisés dans la partie la plus basse de la bande interdite et qui correspondent aux liaisons pendantes est plus d'un ordre de grandeur plus élevée. Cette observation est confirmée par une valeur de la pente sous le seuil plus élevée pour les transistors à nanofils SPC.

On peut également supposer que les observations concernant ces derniers transistors sont liées à la distribution des défauts dans l'espace du fait du rayon de courbure des nanofils. En effet, ces défauts peuvent être localisés soit en surface des nanofils soit dans le volume du nanofil de Si-poly. Là encore, du fait du procédé de fabrication, le dépôt de la couche active se fait sur l'interface avec le SiO_2. D'après des travaux antérieurs, détaillés en début de chapitre, la morphologie des grains et la densité de défauts ont été observées par mesures microscopie électronique à transmission *TEM* [104] sur des couches Si-poly cristallisées par SPC utilisées pour former des nanofils. Cela montre que la densité de défauts est donc plus élevée dans la partie inférieure du nanofil sur quelques nanomètres.

Par conséquent, dans le cas des transistors à nanofils SPC, le canal de conduction se forme dans une région hautement défectueuse, ce qui explique les performances électriques moins importantes que celles du transistor MILC. La valeur du DOS, inférieure sur le transistor MILC corrobore cette observation. La qualité cristalline des nanofils cristallisés par MILC est totalement différente de celle des structures ayant subi une croissance colonaire des grains. Comme nous l'avions vu sur l'observation MEB de la Figure 4.26(e), les cristaux ont des formes d'aiguilles. La Figure 4.31 illustre la différence entre les couches (ou nanofils) SPC et MILC.

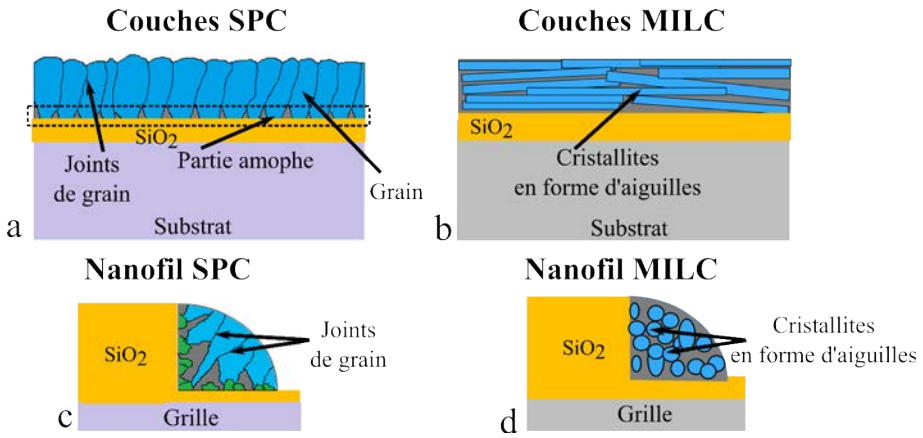


FIGURE 4.31 – Vue schématique en coupe illustrant (a) la structure colonaire d'une couche de silicium polycristallin obtenue par SPC et (b) la structure cristalline en aiguilles pour les couches de silicium MILC. La diminution de la taille engendre une plus grande densité de défauts à l'interface nanofils SPC/SiO_2 (c). Celle-ci est moins importante pour les nanofils MILC (d).

Nous n'avons toutefois pas pu réaliser d'analyse *TEM* d'une vue en coupe d'un nanofil pour vérifier l'homogénéité de la taille des cristallites dans l'épaisseur du nanofil. Des travaux complémentaires devraient permettre d'utiliser des nanofils cristallisés par MILC, en configuration **GAA** pour analyser la partie supérieure des nanofils.

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que la réalisation de transistors à grille entourant le canal à base de nanofils de silicium polycristallin est réalisable. Afin de permettre une étude plus globale des nanofils de silicium dans le but de les utiliser comme éléments sensibles d'un capteur, nous avons également imaginé une structure *dual-gate*. Cette structure permet de séparer la grille du transistor **GAA** en deux grilles indépendantes ou dessus et en dessous des nanofils consituant le canal. Nous avons alors vu que les transistors *top-gate* présentent de meilleures performances électriques globales. Nous avons pu nous assurer de ce comportement en utilisant une méthode de calcul numérique permettant la détermination de la quantité de porteurs de charges dans ces structures, confirmant la création d'un canal dans le haut et dans le bas des nanofils suivant les conditions de polarisation des grilles. Cette différence de comportement électriques s'expliquent par le fait que les nanofils présentent une densité de défauts plus importantes dans le bas que dans le haut des nanofils. Nous avons pu expliquer ces phénomènes physiques par le calcul des densité d'état à l'interface SiO_2/Si-poly et dans le volume des nanofils par la méthode incrémentale de Suzuki.

Nous avons également vu que l'utilisation d'une seule grille (architecture **GAA**) permet de dépléter totalement le canal, conférant ainsi des performances éléctriques correctes à

nos dispositifs. Ceci a confirmé l'intérêt que nous portions à ces structures en vue d'une utilisation potentielle en tant que capteurs. Nous avons donc appliqué à nos structures la technique de cristallisation MILC qui a montré une nette amélioration de la qualité de cette zone inférieure des nanofils de silicium polycristallin. Cette technique pourraît être utilisée pour de futures réalisations de capteurs.

Nous avons également présenté la mise en œuvre du procédé technologique nécessaire pour permettre une détection d'espèces chargées en milieu liquide. La solution retenue a été d'ouvrir la grille supérieure afin de graver l'isolant de grille, utilisé comme couche sacrificielle, en vue de susprendre les nanofils. Cela permet alors de mettre une solution à analyser entre le canal et la grille, à la manière des transistors *air-gap*. Nous nous sommes alors confrontés à des problèmes technologiques liées à la gravure de cet isolant de grille qui est difficile à contrôler.

Cela nous a toutefois permis de montrer que la fabrication de ce type de capteur original est tout à fait envisageable. Il s'agit là d'une piste de travail intéressante pour la suite de ces travaux de thèse.

Conclusion générale et perspectives

Nous venons de rapporter dans ce manuscrit les travaux que nous avons réalisés durant cette thèse consacrée au développement de microcapteurs à base de nanostructures de silicium polycristallin pour la détection d'ions de plomb.

Nous avons tout d'abord présenté une étude bibliographique pour présenter et définir ce que sont les nano-objets, leurs intérêts et montrer en quoi, grâce à leurs propriétés physiques atypiques, ils font partie de l'avenir de la microélectronique. Dans ce premier chapitre, nous avons montré que les capteurs utilisant des matériaux à l'échelle nanométrique offrent des perfomances intéressantes. Nous nous sommes alors intéressés spécifiquement aux nanostructures de silicium, qui sont intensivement étudiées à l'IETR depuis quelques années et dont l'expertise en matière de silicium – notamment polycristallin – est indéniable.

La deuxième partie de ce manuscrit a été consacrée à la caractérisation physique et électrique du matériau de base de nos nanostructures : le silicium polycristallin. En effet, si ce type de silicium est étudié depuis des décennies, la mise en forme et la caractérisation de matériaux désordonnés à l'échelle nanométrique reste au cœur de travaux de recherche aujourd'hui. Le comportement de tels matériaux à des échelles aussi petites (d'épaisseur inférieure à 100 nm dans notre cas) n'est pas nécessairement bien connu pour des applications capteurs. Notre étude a donc permis de mettre en évidence la faible qualité cristalline de nanofils ou nanorubans de silicium, y compris déposés à 550°C et cristallisés à 600°C. Pour quantifier cette qualité cristalline, nous avons utilisé des techniques de caractérisation issue du domaine des matériaux (spectroscopie Raman, révélant des taux de cristallinité d'environ 70% sur nos couches) et du domaine de l'électronique. Ainsi, en utilisant une technique originale, basée sur le modèle théorique de Suzuki, nous avons pu confirmer la faible qualité des interfaces nano-objet/isolant, dûe au désordre cristallin des nanostructures étudiées dans cette thèse. Cette analyse a été rendue possible grâce à une méthode de calcul numérique, utilisant simplement les caractéristiques de transfert de transistors dont le canal est formé dans ces nanostructures. Une telle étude nous a permis de bien connaître notre matériau. Nous l'avons jugé approprié pour son utilisation en tant qu'élément sensible d'un capteur. Nous proposons également une technique pour améliorer la

cristallinité des nanostructures, appelée cristallisation latérale par catalyseur métallique (MILC). L'amélioration de la qualité cristalline des couches est non-négligeable et est en accord avec les travaux présents dans la littérature concernant les couches plus épaisses ($\leq$ 500 nm) que celles que nous avons étudiées.

Dans la troisième partie de la thèse, nous exposons le procédé de fabrication et la caractérisation du capteur d'ions de plomb en tant que tel. Pour cela, nous avons choisi de réaliser un dispositif électronique simple (à savoir des résistances) dont l'élément sensible est constitué de nanorubans de silicium polycristallin. Les nanorubans, réalisés par photolithographie classique, permettent une bonne reproductibilité du procédé de fabrication, essentielle pour caractériser des capteurs. Comme l'exposait le premier chapitre, ces nanostructures de silicium sont sensibles à tous types d'espèces chimiques chargées. Nous avons donc fait le choix de les fonctionnaliser à l'aide d'un composé organique : les sels de diazonium. Ils ont la particularité de pouvoir préconcentrer les espèces, contenues dans une solution de Pb^{2+}, en surface des nanorubans. Nous avons prouvé par plusieurs techniques l'efficacité du greffage sur des nanorubans de silicium polycristallin. Le protocole de greffage que nous avons employé, permet d'obtenir des couches homogènes en épaisseur d'environ 2,5 nm, suffisamment fines pour permettre la détection des espèces.

En effet, la dernier partie de ce chapitre, consacrée à la caractérisation électrique des capteurs, nous a permis de définir une gamme et une limite de détection correspondant à nos nanorubans de silicium polycritallin. Ainsi, le greffage des sels de diazonium permet une détection de plomb, dans la gamme 2×10^{-7} à 7×10^{-6} mol.L^{-1}. Cette gamme et ce seuil de détection sont encourageants car ils sont dans la gamme des valeurs obtenues par de nombreuses études concernant les capteurs électrochimiques dont la technologie est plus mature.

Enfin, dans le but d'améliorer les performances du capteur, nous avons développé le procédé de fabrication de transistors *gate-all-around* à base de nanofils de silicium polycristallin. En effet, les performance de ce type de transistors sont tout à fait intéressantes mais leur emploi en tant que capteur reste marginale.

Nous avons alors réalisé une architecture permettant d'utiliser le transistor en utilisant deux grilles indépendantes. Cela nous a permis de caractériser électriquement et physiquement les nanofils de silicium polycristallin. La méthode de Suzuki nous a permis de montrer que les nanofils présentaient moins de défauts (dans le volume et à sa surface), dans sa partie supérieure que sa partie inférieure. Par ailleurs, les caractéristiques électriques montrent que le transistor GAA parvient à dépléter le canal en porteurs de charges, lui conférant un rapport $\frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$ plus élevé. Ces paramètres nous ont donc suggéré que son emploi en tant que capteur pouvaient mener à réduire les limites de détection d'ions de plomb atteintes avec les nanorubans.

A cette fin, nous avons développé un procédé de fabrication permettant d'ouvrir la

grille supérieure et la suspension des nanofils afin de les mettre en contact avec des espèces chimiques. Nous avons proposé des solutions pour lever les verrous technologiques dans le but de permettre le développement d'un tel capteur à court terme.

Nous pensons toutefois que le développement de structures nanométriques simples comme les nanorubans font partie de l'avenir en terme de capteur. Le silicium polycristallin, dont la technologie est relativement bas coût est un matériau efficace pour réaliser ces capteurs. Il peut en effet être mis en forme et fonctionnalisé par des procédés classiques et offre une gamme de détection du plomb intéressante.

Les performances de ce type de capteurs peuvent largement être améliorées. Ainsi, pour choisir la spécificité du capteur, d'autres terminaisons des sels de diazonium pourraient être employées en fonction de l'espèces à détecter. Des structures plus complexes peuvent aussi être élaborés, comme le transistor *gate-all-around* peuvent aussi être développés pour améliorer les seuils de détection, ceux-ci dépendant des besoins des utilisateurs.

Ces travaux de thèse ouvrent donc des perspectives intéressantes sur deux axes de recherche concernant les nanotechnologies : la fonctionnalisation et la mise au point de dispositifs à base de nanostructures de silicium.

Liste des communications

Communications dans un journal

— **Manuscrit accepté** – B. Le Borgne, L. Pichon, M. Thomas, A.-C. Salaün. Reduced bulk and surface states densities in metal induced crystallized polycrystalline silicon nanowires. *Physica Status Solidi A*, 2016. (http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201600375).

— B. Le Borgne, A.-C. Salaün, L. Pichon. Electrical properties of self-aligned gate-all-around polycrystalline silicon nanowires field-effect transistors. *Microelectronic Engineering*, 2016, vol. 150, p. 32-38. (http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2015.11.001).

— L. Donero, N. Bouts, A.A. El Mel, B. Le Borgne, E. Gautron, L. Le Brizoual, F. Le Bihan, P.-Y. Tessier. Effect of temperature on the synthesis of nanoporous carbon from copper/carbon thin films to nanoporous carbon for sensing applications. *Thin Solid Films*, 2016. (http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2016.10.014).

Communications dans un congrès

— **Oral** – B. Le Borgne, A.C. Salaün, L. Pichon, F. Geneste. Resistors based on polycrystalline silicon nanoribbons for lead ions detection, *European Materials Research Society (EMRS) Spring Meeting 2016, Symposium O*, du 3 au 6 mai 2016, Lille (France).

— **Poster** – B. Le Borgne, A.C. Salaün, L. Pichon. Dual-gate transistors based on polycristalline silicon nanowires, *European Materials Research Society (EMRS) Spring Meeting 2016, Symposium O*, du 3 au 6 mai 2016, Lille (France).

— **Poster** – B. Le Borgne, M. Thomas, A.C. Salaün, R. Rogel, L. Pichon. Electrical characterization of Si nano-structures/SiO_2 interfaces by field-effect conductance method, *European Materials Research Society (EMRS) Fall Meeting 2015, Symposium P*, du 15 au 18 septembre 2015, Warsaw University of Technology, Varsovie (Pologne).

— **Poster** – B. Le Borgne, A.-C. Salaün, F. Geneste, L. Pichon. Fabrication and characterization of functionnalized nanostructures for lead detection sensor, *NAMIS (Nano and Microsystems) International Summer School 2015* du 29 juin au 3 juillet 2015, Ecole Polytechnique de Montréal, Montréal (Canada).

— **Poster** – L. Pichon, B. Le Borgne, A.C. Salaün, R. Rogel, F. Geneste. Silicon 3D nanostructures for highly sensitive chemical sensors, *NAMIS (Nano and Microsystems) Workshop* du 4 au 6 juillet 2016, Enschede (Pays-Bas).

— **Poster** – Journées Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique (JNRDM) 2015 du 26 au 28 mai 2014, Lille (France).

Bibliographie

[1] M. Suchea, N. Katsarakis, S. Christoulakis, S. Nikolopoulou, and G. Kiriakidis. Low temperature indium oxide gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 118(1):135–141, 2006.

[2] Ting-Jen Hsueh and Cheng-Liang Hsu. Fabrication of gas sensing devices with ZnO nanostructure by the low-temperature oxidation of zinc particles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 131(2):572–576, 2008.

[3] Richard M. Powers, Wil McCarthy, and Paul Ciszek. Electromagnetic sensor incorporating quantum confinement structures, October 13 2009. US Patent 7,601,946.

[4] Jianhua Shen, Yihua Zhu, Xiaoling Yang, and Chunzhong Li. Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices. *Chemical Communications*, 48(31):3686–3699, 2012.

[5] Eric Stern, James F. Klemic, David A. Routenberg, Pauline N. Wyrembak, Daniel B. Turner-Evans, Andrew D. Hamilton, David A. LaVan, Tarek M. Fahmy, and Mark A. Reed. Label-free immunodetection with CMOS-compatible semiconducting nanowires. *Nature*, 445(7127):519–522, 2007.

[6] Liang Ni. *Silicon nanowires synthesized by VLS growth mode for gas sensing applications.* Theses, Université de Rennes 1, February 2012.

[7] Gertrude Wenga. *Mise en œuvre d'un capteur chimique et biologique à base de nanofils de silicium.* PhD thesis, Rennes 1, 2013.

[8] D.T. Dexter, F.R. Wells, A.J. Lee, F. Agid, Y. Agid, P. Jenner, and C.D. Marsden. Increased nigral iron content and alterations in other metal ions occurring in brain in parkinson's disease. *Journal of neurochemistry*, 52(6):1830–1836, 1989.

[9] Katsuhiro Tomioka, Masatoshi Yoshimura, and Takashi Fukui. A III-V nanowire channel on silicon for high-performance vertical transistors. *Nature*, 488(7410):189–192, 2012.

[10] Martin Fuechsle, Jill A. Miwa, Suddhasatta Mahapatra, Hoon Ryu, Sunhee Lee, Oliver Warschkow, Lloyd C.L. Hollenberg, Gerhard Klimeck, and Michelle Y. Simmons. A single-atom transistor. *Nature Nanotechnology*, 7(4):242–246, 2012.

[11] Dictionnaire Larousse 2016.

[12] ISO/TS 80004-2:2015.

[13] Chu-Young Cho, Min-Ki Kwon, Sang-Jun Lee, Sang-Heon Han, Jang-Won Kang, Se-Eun Kang, Dong-Yul Lee, and Seong-Ju Park. Surface plasmon-enhanced light-emitting diodes using silver nanoparticles embedded in p-GaN. *Nanotechnology*, 21(20):205201, 2010.

[14] Konstantin S. Novoselov, V.I. Fal, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K. Kim, et al. A roadmap for graphene. *Nature*, 490(7419):192–200, 2012.

[15] Liying Jiao, Li Zhang, Xinran Wang, Georgi Diankov, and Hongjie Dai. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature*, 458(7240):877–880, 2009.

[16] Dmitry V. Kosynkin, Amanda L. Higginbotham, Alexander Sinitskii, Jay R. Lomeda, Ayrat Dimiev, B. Katherine Price, and James M. Tour. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 458(7240):872–876, 2009.

[17] Chuhei Oshima and Ayato Nagashima. Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(1):1, 1997.

[18] U. Starke and C. Riedl. Epitaxial graphene on SiC (001) and: from surface reconstructions to carbon electronics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(13):134016, 2009.

[19] Jessica Campos-Delgado, José Manuel Romo-Herrera, Xiaoting Jia, David A. Cullen, Hiroyuki Muramatsu, Yoong Ahm Kim, Takuya Hayashi, Zhifeng Ren, David J. Smith, Yu Okuno, et al. Bulk production of a new form of sp2 carbon: crystalline graphene nanoribbons. *Nano letters*, 8(9):2773–2778, 2008.

[20] Decai Yu and Feng Liu. Synthesis of carbon nanotubes by rolling up patterned graphene nanoribbons using selective atomic adsorption. *Nano letters*, 7(10):3046–3050, 2007.

[21] B. Obradovic, R. Kotlyar, F. Heinz, P. Matagne, T. Rakshit, M.D. Giles, M.A. Stettler, and D.E. Nikonov. Analysis of graphene nanoribbons as a channel material for field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 88(14):142102, 2006.

[22] Jiong Lu, Jia-xiang Yang, Junzhong Wang, Ailian Lim, Shuai Wang, and Kian Ping Loh. One-pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids. *ACS nano*, 3(8):2367–2375, 2009.

[23] Bing Huang, Zuanyi Li, Zhirong Liu, Gang Zhou, Shaogang Hao, Jian Wu, Bing-Lin Gu, and Wenhui Duan. Adsorption of gas molecules on graphene nanoribbons and its implication for nanoscale molecule sensor. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(35):13442–13446, 2008.

[24] Jessica Campos-Delgado, Y.A. Kim, T. Hayashi, A. Morelos-Gómez, M. Hofmann, H. Muramatsu, M. Endo, H. Terrones, R.D. Shull, M.S. Dresselhaus, et al. Thermal

stability studies of CVD-grown graphene nanoribbons: Defect annealing and loop formation. *Chemical Physics Letters*, 469(1):177–182, 2009.

[25] Melinda Y Han, Barbaros Özyilmaz, Yuanbo Zhang, and Philip Kim. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical review letters*, 98(20):206805, 2007.

[26] Xinglong Gou, Guoxiu Wang, Juan Yang, Jinsoo Park, and David Wexler. Chemical synthesis, characterisation and gas sensing performance of copper oxide nanoribbons. *Journal of Materials Chemistry*, 18(9):965–969, 2008.

[27] Han Liu and D. Ye Peide. Atomic-layer-deposited Al_2O_3 on Bi_2Te_3 for topological insulator field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 99(5):052108, 2011.

[28] Zheng Wei Pan, Zu Rong Dai, and Zhong Lin Wang. Nanobelts of semiconducting oxides. *Science*, 291(5510):1947–1949, 2001.

[29] Branimir Radisavljevic, Aleksandra Radenovic, Jacopo Brivio, V. Giacometti, and A. Kis. Single-layer MoS_2 transistors. *Nature nanotechnology*, 6(3):147–150, 2011.

[30] Qiming Li, J. Randall Creighton, and George T. Wang. The role of collisions in the aligned growth of vertical nanowires. *Journal of Crystal Growth*, 310(16):3706–3709, 2008.

[31] Vladimir G. Dubrovskii and Nickolai V. Sibirev. Growth rate of a crystal facet of arbitrary size and growth kinetics of vertical nanowires. *Physical Review E*, 70(3):031604, 2004.

[32] Thirumal Krishnamoorthy, Velmurugan Thavasi, Seeram Ramakrishna, et al. A first report on the fabrication of vertically aligned anatase TiO_2 nanowires by electrospinning: preferred architecture for nanostructured solar cells. *Energy & Environmental Science*, 4(8):2807–2812, 2011.

[33] Chi-Liang Kuo and Michael H. Huang. The growth of ultralong and highly blue luminescent gallium oxide nanowires and nanobelts, and direct horizontal nanowire growth on substrates. *Nanotechnology*, 19(15):155604, 2008.

[34] Julien Borghetti, Gregory S. Snider, Philip J. Kuekes, J. Joshua Yang, Duncan R. Stewart, and R. Stanley Williams. Memristive switches enable stateful logic operations via material implication. *Nature*, 464(7290):873–876, 2010.

[35] David Tsivion, Mark Schvartzman, Ronit Popovitz-Biro, Palle von Huth, and Ernesto Joselevich. Guided growth of millimeter-long horizontal nanowires with controlled orientations. *Science*, 333(6045):1003–1007, 2011.

[36] Xiangfeng Duan and Charles M. Lieber. Laser-assisted catalytic growth of single crystal GaN nanowires. *Journal of the American Chemical Society*, 122(1):188–189, 2000.

[37] Ann I. Persson, Magnus W. Larsson, Stig Stenström, B. Jonas Ohlsson, Lars Samuelson, and L. Reine Wallenberg. Solid-phase diffusion mechanism for GaAs nanowire growth. *Nature materials*, 3(10):677–681, 2004.

[38] Xinhui Xia, Jiangping Tu, Yongqi Zhang, Xiuli Wang, Changdong Gu, Xin-bing Zhao, and Hong Jin Fan. High-quality metal oxide core/shell nanowire arrays on conductive substrates for electrochemical energy storage. *ACS nano*, 6(6):5531–5538, 2012.

[39] Candace K. Chan, Hailin Peng, Gao Liu, Kevin McIlwrath, Xiao Feng Zhang, Robert A. Huggins, and Yi Cui. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature nanotechnology*, 3(1):31–35, 2008.

[40] X. Zhao and J. A. del Alamo. Nanometer-scale vertical-sidewall reactive ion etching of InGaAs for 3-D III-V MOSFETs. *IEEE Electron Device Letters*, 35(5):521–523, May 2014.

[41] Ralf Kaegi, Brian Sinnet, Steffen Zuleeg, Harald Hagendorfer, Elisabeth Mueller, Roger Vonbank, Markus Boller, and Michael Burkhardt. Release of silver nanoparticles from outdoor facades. *Environmental pollution*, 158(9):2900–2905, 2010.

[42] Lijin Xia, Scott C. Lenaghan, Mingjun Zhang, Zhili Zhang, and Quanshui Li. Naturally occurring nanoparticles from English ivy: an alternative to metal-based nanoparticles for UV protection. *Journal of nanobiotechnology*, 8(1):12, 2010.

[43] A. Hernández Battez, R. González, J.L. Viesca, J.E. Fernández, J.M. Díaz Fernández, A. Machado, R. Chou, and J. Riba. CuO, ZrO_2 and Zno nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants. *Wear*, 265(3):422–428, 2008.

[44] Guozhong Cao. *Synthesis, properties and applications*. World Scientific, 2004.

[45] Ling Miao, Venkat R. Bhethanabotla, and Babu Joseph. Melting of Pd clusters and nanowires: A comparison study using molecular dynamics simulation. *Phys. Rev. B*, 72:134109, Oct 2005.

[46] Vignesh Palanivel, Danqing Zhu, and Wim J. van Ooij. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys. *Progress in Organic Coatings*, 47(3):384–392, 2003.

[47] Michael Faraday. The Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 147:145–181, 1857.

[48] Nathaniel L. Rosi and Chad A. Mirkin. Nanostructures in biodiagnostics. *Chemical reviews*, 105(4):1547–1562, 2005.

[49] D.D.D. Ma, C.S. Lee, F.C.K. Au, S.Y. Tong, and S.T. Lee. Small-diameter silicon nanowire surfaces. *Science*, 299(5614):1874–1877, 2003.

[50] Jonathan Bernstein, Raanan Miller, William Kelley, and Paul Ward. Low-noise mems vibration sensor for geophysical applications. *Journal of microelectromechanical systems*, 8(4):433–438, 1999.

[51] Goran Stemme. Resonant silicon sensors. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 1(2):113, 1991.

[52] Tomoyuki Ishii, Taro Osabe, Toshiyuki Mine, Toshiaki Sano, Bryan Atwood, and Kazuo Yano. A poly-silicon TFT with a sub-5-nm thick channel for low-power gain cell memory in mobile applications. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 51(11):1805–1810, 2004.

[53] Maxime Harnois. *Étude et réalisation d'un biocapteur de type transistor à grille suspendue pour la reconnaissance de l'hybridation moléculaire de l'ADN.* PhD thesis, Rennes 1, 2008.

[54] B. Hespeels. Les marqueurs moléculaires en génomique structurelle et fonctionnelle, les SNP concepts et applications.

[55] http://www.hapmap.org/whatishapmap.html.fr.

[56] H.A. Bennett M.J. Marton, J.L. DeRisi. Drug target validation and identification of secondary drug target eeffect using DNA microarrays. *Nature Medicine*, (4):1293–1301, 1998.

[57] *AQUAGEN project : a full process for controlling microbiological quality of drinking water using a high-density microarray*, number Action 853. Agricultural biomarkers for array-technology, Combined WG4 & WG5, Lyon, France, 2005.

[58] G Wenga, Emmanuel Jacques, Anne-Claire Salaün, Régis Rogel, Laurent Pichon, and Florence Geneste. Step-gate polysilicon nanowires field effect transistor compatible with CMOS technology for label-free DNA biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 40(1):141–146, 2013.

[59] Søren Peter Lauritz Sørensen. Über die messung und die bedeutung der wasserstoffionenkonzentration bei enzymatischen prozessen. 1909.

[60] Arthur K. Covington, R.G. Bates, and R.A. Durst. Definition of pH scales, standard reference values, measurement of pH and related terminology (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(3):531–542, 1985.

[61] Ismaïl Bouhadda. *Élaboration et réalisation de transistors à effet de champ à canal microfluidique intégré dédiés à la détection en milieu liquide.* PhD thesis, Université Rennes 1, 2014.

[62] Y. Kervran, O. De Sagazan, S. Crand, N. Coulon, T. Mohammed-Brahim, and O. Brel. Microcrystalline silicon: Strain gauge and sensor arrays on flexible substrate for the measurement of high deformations. *Sensors and Actuators A: Physical*, 236:273–280, 2015.

[63] Liang Ni, Aurélie Girard, Peng Zhang, Emmanuel Jacques, Regis Rogel, A.-C. Salaun, and Laurent Pichon. Au-catalyst silicon nanowires synthesized by Vapor-Liquid-Solid technique in a V-shaped groove: Application for gas sensors. *Sensor letters*, 11(8):1541–1544, 2013.

[64] Fouad Demami, Liang Ni, Regis Rogel, Anne-Claire Salaun, and Laurent Pichon. Silicon nanowires based resistors as gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 170:158–162, 2012.

[65] Liang Ni, Emmanuel Jacques, Régis Rogel, Anne-Claire Salaün, Laurent Pichon, and Gertrude Wenga. VLS silicon nanowires based resistors for chemical sensor applications. *Procedia Engineering*, 47:240–243, 2012.

[66] Fouad Demami. *Synthèse de nanofils de silicium par la méthode des espaceurs pour dispositifs électroniques*. PhD thesis, Rennes 1, 2011.

[67] H.-C. Lin, M.-H. Lee, C.-J. Su, T.Y. Huang, C.C. Lee, and Y.-S. Yang. A simple and low-cost method to fabricate TFTs with poly-Si nanowire channel. *Electron Device Letters, IEEE*, 26(9):643–645, 2005.

[68] Yang-Kyu Choi, Ji Zhu, Jeff Grunes, Jeffrey Bokor, and Gabor A. Somorjai. Fabrication of sub-10-nm silicon nanowire arrays by size reduction lithography. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(15):3340–3343, 2003.

[69] Dong-Hyuk Ju. CMOS processing employing removable sidewall spacers for independently optimized N-and P-channel transistor performance, December 8 1998. US Patent 5,846,857.

[70] John P. Barnak, Robert S. Chau, and Chunlin Liang. MOSFET gate electrodes having performance tuned work functions and methods of making same, April 4 2006. US Patent 7,022,559.

[71] Laurent Pichon, A-C Salaün, Gertrude Wenga, Régis Rogel, and Emmanuel Jacques. Ammonia sensors based on suspended silicon nanowires. *Procedia Engineering*, 87:1003–1006, 2014.

[72] Diagramme de voltammétrie cyclique - http://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/teaching-notes/linear-sweep-and-cyclic-voltametry-the-principles (Cambridge University).

[73] Kunashegaran Hamsawahini, Palanivel Sathishkumar, Rahmalan Ahamad, and Abdull Rahim Moh Yusoff. A sensitive, selective and rapid determination of lead(II) ions in real-life samples using an electrochemically reduced graphene oxide-graphite reinforced carbon electrode. *Talanta*, 144:969–976, 2015.

[74] Nobumitsu Hirai and Yui Yamamoto. Effect of various alkaline metal ions on electrochemical behavior of lead electrode in sulfuric acid solution. *Journal of Power Sources*, 293:1073–1076, 2015.

[75] Richard S. Nicholson. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics. *Analytical Chemistry*, 37(11):1351–1355, 1965.

[76] Edith Chow, D. Brynn Hibbert, and J. Justin Gooding. Electrochemical detection of lead ions via the covalent attachment of human angiotensin I to mercaptopropionic acid and thioctic acid self-assembled monolayers. *Analytica chimica acta*, 543(1):167–176, 2005.

[77] Nadrian C. Seeman. DNA in a material world. *Nature*, 421(6921):427–431, 2003.

[78] Zidong Wang, Jung Heon Lee, and Yi Lu. Label-free colorimetric detection of lead ions with a nanomolar detection limit and tunable dynamic range by using gold nanoparticles and DNAzyme. *Advanced Materials*, 20(17):3263–3267, 2008.

[79] Document technique sur les machines HPLC. Technical report, Compagnie Waters.

[80] Qiufen Hu, Guangyu Yang, Yiyun Zhao, and Jiayuan Yin. Determination of copper, nickel, cobalt, silver, lead, cadmium, and mercury ions in water by solid-phase extraction and the rp-hplc with uv-vis detection. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 375(6):831–835, 2003.

[81] Zhangjie Huang, Guangyu Yang, Qiufen Hu, and Jiayuan Yin. Determination of lead, cadmium and mercury in microwave-digested foodstuffs by rp-hplc with an on-line enrichment technique. *Analytical sciences*, 19(2):255–258, 2003.

[82] Brochure technique de l'appareil ANDalyze. Technical report, Environnemental Expert.

[83] Document technique du capteur ENCHL a018a de la société einstein. Technical report.

[84] Feng Li, Yan Feng, Can Zhao, and Bo Tang. Crystal violet as a G-quadruplex-selective probe for sensitive amperometric sensing of lead. *Chemical Communications*, 47(43):11909–11911, 2011.

[85] Abigail Asha Abraham, Majid Rezayi, Ninie SA Manan, Leila Narimani, Ahmad Nazmi Bin Rosli, and Yatimah Alias. A novel potentiometric sensor based on 1, 2-Bis (N'-benzoylthioureido) benzene and reduced graphene oxide for determination of lead(II) cation in raw milk. *Electrochimica Acta*, 165:221–231, 2015.

[86] Maurice Gerl and Jean-Paul Issi. *Physique des matériaux*, volume 8. PPUR presses polytechniques, 1997.

[87] Jan Czochralski. Ein neues verfahren zur messung der kristallisationsgeschwindigheit der metalle. *Z. phys. Chemie.*, 92:219–221, 1918.

[88] R.C. Chittick, J.H. Alexander, and H.F. Sterling. The preparation and properties of amorphous silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 116(1):77–81, 1969.

[89] T. Söderström, F.-J. Haug, V. Terrazzoni-Daudrix, and C. Ballif. Optimization of amorphous silicon thin film solar cells for flexible photovoltaics. *Journal of Applied Physics*, 103(11):114509, 2008.

[90] H. Gleskova, S. Wagner, W. Soboyejo, and Z. Suo. Electrical response of amorphous silicon thin-film transistors under mechanical strain. *Journal of Applied Physics*, 92(10):6224–6229, 2002.

[91] Seung-Kyun Kang, Gayoung Park, Kyungmin Kim, Suk-Won Hwang, Huanyu Cheng, Jiho Shin, Sangjin Chung, Minjin Kim, Lan Yin, Jeong Chul Lee, et al. Dissolution chemistry and biocompatibility of silicon-and germanium-based semiconductors for transient electronics. *ACS applied materials & interfaces*, 7(17):9297–9305, 2015.

[92] Masami Nakata, Tatsuru Namikawa, Hajime Shirai, Jun-ichi Hanna, and Isamu Shimizu. Nucleation and growth in vicinity of growing surface in making microcrystalline silicon. In *MRS Proceedings*, volume 192, page 481. Cambridge Univ Press, 1990.

[93] Hideki Matsumura. Formation of silicon-based thin films prepared by catalytic chemical vapor deposition (Cat-CVD) method. *Japanese journal of applied physics*, 37(6R):3175, 1998.

[94] Peter Münster, Michel Sarret, Tayeb Mohammed-Brahim, Nathalie Coulon, and Jean-Yves Mevellec. Polycrystalline silicon deposited on glass by subatmospheric-pressure chemical vapour deposition at a high rate. *Philosophical Magazine B*, 82(15):1695–1701, 2002.

[95] ME Cowher and TO Sedgwick. Chemical vapor deposited polycrystalline silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 119(11):1565–1570, 1972.

[96] G. Harbeke, L. Krausbauer, E.F. Steigmeier, A.E. Widmer, H.F. Kappert, and G. Neugebauer. Growth and physical properties of LPCVD polycrystalline silicon films. *Journal of the Electrochemical Society*, 131(3):675–682, 1984.

[97] M. Sarret, A. Liba, and O. Bonnaud. Low-pressure chemical vapor deposition of low in situ phosphorus doped silicon thin films. *Applied physics letters*, 59(12):1438–1439, 1991.

[98] Miltiadis K. Hatalis and David W. Greve. Large grain polycrystalline silicon by low-temperature annealing of low-pressure chemical vapor deposited amorphous silicon films. *Journal of applied physics*, 63(7):2260–2266, 1988.

[99] T. Aoyama, G. Kawachi, N. Konishi, T. Suzuki, Y. Okajima, and K. Miyata. Crystallization of LPCVD silicon films by low temperature annealing. *Journal of The Electrochemical Society*, 136(4):1169–1173, 1989.

[100] Akio Mimura, Nobutake Konishi, Kikuo Ono, J.-I. Ohwada, Yoshikazu Hosokawa, Yoshimasa A. Ono, Takaya Suzuki, Kenji Miyata, and Hideaki Kawakami. High performance low-temperature poly-Si N-channel TFTs for LCD. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 36(2):351–359, 1989.

[101] King Kis Sion. *Etudes et réalisation de cellules photovoltaïques en silicium polycristallin déposé sur verre par LPCVD*. PhD thesis, 1997.

[102] Régis Rogel. *Etude de la fiabilité de diodes Pin par dépôts LPCVD sur substrats de verre en vue d'applications photovoltaïques.* PhD thesis, ANRT, 2001.

[103] M. Sarret, A. Liba, F. Le Bihan, P. Joubert, and B. Fortin. N-type polycrystalline silicon films obtained by crystallization of insitu phosphorus-doped amorphous silicon films deposited at low pressure. *Journal of applied physics*, 76(9):5492–5497, 1994.

[104] L. Haji, P. Joubert, J. Stoemenos, and N.A. Economou. Mode of growth and microstructure of polycrystalline silicon obtained by solid-phase crystallization of an amorphous silicon film. *Journal of applied physics*, 75(8):3944–3952, 1994.

[105] Eun Gu Lee and Sa Kyun Rha. A study of the morphology and microstructure of LPCVD polysilicon. *Journal of materials science*, 28(23):6279–6284, 1993.

[106] M. Guendouz, J. Richard, P. Joubert, and L. Haji. Lateral solid phase crystallization of amorphous Si induced by patterned indium tin oxide on a glass substrate. *Applied physics letters*, 59(12):1430–1432, 1991.

[107] Laurent Pichon. *Transistors en couches minces de silicium polycristallin dopé in situ: mise au point d'un procédé de fabrication basse température($\leq 600°C$). Améliorations des performances électriques par faible dopage du drain.* PhD thesis, 1993.

[108] Karine Mourgues. *Réalisation de transistors en couches minces de silicium polycristallin par des procédés basse température ($\leq 600°C$) sans étape d'hydrogénation.* PhD thesis, 1999.

[109] Laurent Pichon, K. Mourgues, F. Raoult, T. Mohammed-Brahim, K. Kis-Sion, D. Briand, and O. Bonnaud. Thin film transistors fabricated by in situ doped unhydrogenated polysilicon films obtained by solid phase crystallization. *Semiconductor science and technology*, 16(11):918, 2001.

[110] L. Plevert, L. Haji, M. Bonnel, N. Duhamel, and B. Loisel. Thermal stability of glass substrates during solid phase crystallisation of a-Si on glass by rapid thermal annealing. In *Solid State Phenomena*, volume 37, pages 547–552. Trans Tech Publ, 1994.

[111] N. Duhamel and B. Loisel. Polysilicon technologies for large area displays. In *Solid State Phenomena*, volume 37, pages 535–546. Trans Tech Publ, 1994.

[112] Vivek Subramanian, Paul Dankoski, Levent Degertekin, Butrus T. Khuri-Yakub, and Krishna C. Saraswat. Controlled two-step solid-phase crystallization for high-performance polysilicon TFTs. *IEEE Electron Device Letters*, 18(8):378–381, 1997.

[113] Oliver Nast, Stephan Brehme, Drik H. Neuhaus, and Stuart R. Wenham. Polycrystalline silicon thin films on glass by aluminum-induced crystallization. *IEEE transactions on electron devices*, 46(10):2062–2068, 1999.

[114] Zhonghe Jin, Gururaj A. Bhat, Milton Yeung, Hoi S. Kwok, and Man Wong. Nickel induced crystallization of amorphous silicon thin films. *Journal of Applied Physics*, 84(1):194–200, 1998.

[115] Gururaj A. Bhat, Zhonghe Jin, Hoi S. Kwok, and Man Wong. Effects of longitudinal grain boundaries on the performance of MILC-TFTs. *IEEE Electron Device Letters*, 20(2):97–99, 1999.

[116] G. Radnoczi, A. Robertsson, H.T.G. Hentzell, S.F. Gong, and M.-A. Hasan. Al induced crystallization of a-Si. *Journal of Applied physics*, 69(9):6394–6399, 1991.

[117] Seok-Woon Lee, Yoo-Chan Jeon, and Seung-Ki Joo. Pd induced lateral crystallization of amorphous Si thin films. *Applied Physics Letters*, 66(13):1671–1673, 1995.

[118] Seok-Woon Lee and Seung-Ki Joo. Low temperature poly-Si thin-film transistor fabrication by metal-induced lateral crystallization. *IEEE Electron Device Letters*, 17(4):160–162, 1996.

[119] C.-J. Su, H.-C. Lin, and T.-Y. Huang. High-performance TFTs with Si nanowire channels enhanced by metal-induced lateral crystallization. *IEEE electron device letters*, 27(7):582–584, 2006.

[120] James S. Im. A new excimer-laser-annealing method for manufacturing large OLED displays. In *MRS Proceedings*, volume 1426, pages 239–249. Cambridge Univ Press, 2012.

[121] Hongyong Zhang, N. Kusumoto, T. Inushima, and S. Yamazaki. KrF excimer laser annealed TFT with very high field-effect mobility of 329 $cm^2/V.s$. *IEEE electron device letters*, 13(5):297–299, 1992.

[122] M.A. Crowder, P.G. Carey, P.M. Smith, Robert S. Sposili, Hans S. Cho, and James S. Im. Low-temperature single-crystal Si TFTs fabricated on Si films processed via sequential lateral solidification. *IEEE Electron Device Letters*, 19(8):306–308, 1998.

[123] R. Bisaro, Ji Magariño, N. Proust, and K. Zellama. Structure and crystal growth of atmospheric and low-pressure chemical-vapor-deposited silicon films. *Journal of applied physics*, 59(4):1167–1178, 1986.

[124] P.R. Graves and D.J. Gardiner. Practical Raman Spectroscopy, 1989.

[125] G. Viera, S. Huet, and L. Boufendi. Crystal size and temperature measurements in nanostructured silicon using Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 90(8):4175–4183, 2001.

[126] Jian Zi, H. Büscher, C. Falter, W. Ludwig, Kaiming Zhang, and Xide Xie. Raman shifts in Si nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 69(2):200–202, 1996.

[127] E. Anastassakis. Strain characterization of polycrystalline diamond and silicon systems. *Journal of applied physics*, 86(1):249–258, 1999.

[128] Z. Iqbal, A.P. Webb, and S. Vepřek. Polycrystalline silicon films deposited in a glow discharge at temperatures below 250°c. *Applied Physics Letters*, 36(2):163–165, 1980.

[129] Md N. Islam and Satyendra Kumar. Influence of crystallite size distribution on the micro-Raman analysis of porous Si. *Applied Physics Letters*, 78(6):715–717, 2001.

[130] Tohru Suzuki, Yukio Osaka, and Masataka Hirose. Theoretical interpretations of the gap state density determined from the field effect and capacitance-voltage characteristics of amorphous semiconductors. *Japanese Journal of Applied Physics*, 21(3A):L159, 1982.

[131] Werner Kern. The evolution of silicon wafer cleaning technology. *Journal of the Electrochemical Society*, 137(6):1887–1892, 1990.

[132] W. Kern and D. Puotinen. The RCA-clean. *RCA Rev*, 31:197, 1970.

[133] G. Fortunato, D.B. Meakin, P. Migliorato, and P.G. Le Combers. Field-effect analysis for the determination of gap-state density and Fermi-level temperature dependence in polycrystalline silicon. *Philosophical Magazine B*, 57(5):573–586, 1988.

[134] G. Fortunato and P. Migliorato. Determination of gap state density in polycrystalline silicon by field-effect conductance. *Applied physics letters*, 49(16):1025–1027, 1986.

[135] Francis Petinot. *Contribution à l'étude de transistors en couches minces en silicium polycristallin: Hydrogène et stabilité*. PhD thesis, 1998.

[136] J.G. Fossum and A. Ortiz-Conde. Effects of grain boundaries on the channel conductance of SOI MOSFETs. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 30(8):933–940, 1983.

[137] Yan Li, Steven Calder, Omer Yaffe, David Cahen, Hossam Haick, Leeor Kronik, and Han Zuilhof. Hybrids of organic molecules and flat, oxide-free silicon: high-density monolayers, electronic properties, and functionalization. *Langmuir*, 28(26):9920–9929, 2012.

[138] Steffen Onclin, Bart Jan Ravoo, and David N. Reinhoudt. Engineering silicon oxide surfaces using self-assembled monolayers. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(39):6282–6304, 2005.

[139] Daniel Belanger and Jean Pinson. Electrografting: a powerful method for surface modification. *Chemical Society Reviews*, 40(7):3995–4048, 2011.

[140] Benjah-bmm27. Représentation d'une molécule de diazonium (wikipedia).

[141] Javitomad. Représentation d'une molécule de sel de diazonium (wikipedia).

[142] Bogdan Feier, Didier Floner, Cecilia Cristea, Robert Sandulescu, and Florence Geneste. Development of a novel flow sensor for copper trace analysis by electrochemical reduction of 4-methoxybenzene diazonium salt. *Electrochemistry Communications*, 31:13–15, 2013.

[143] Bogdan Feier, Ionel Fizesan, Cristelle Mériadec, Soraya Ababou Girard, Cecilia Cristea, Robert Sandulescu, and Florence Geneste. Influence of the electrografting method on the performances of a flow electrochemical sensor using modified electrodes for trace analysis of copper(II). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 744:1–7, 2015.

[144] Lishuang Fan, Jiuan Chen, Shuyun Zhu, Min Wang, and Guobao Xu. Determination of Cd^{2+} and Pb^{2+} on glassy carbon electrode modified by electrochemical reduction of aromatic diazonium salts. *Electrochemistry Communications*, 11(9):1823–1825, 2009.

[145] A. Girard, Nathalie Coulon, Christophe Cardinaud, Tayeb Mohammed-Brahim, and Florence Geneste. Effect of doping on the modification of polycrystalline silicon by spontaneous reduction of diazonium salts. *Applied Surface Science*, 314:358–366, 2014.

[146] Michael P. Stewart, Francisco Maya, Dmitry V. Kosynkin, Shawn M. Dirk, Joshua J. Stapleton, Christine L. McGuiness, David L. Allara, and James M. Tour. Direct covalent grafting of conjugated molecules onto Si, GaAs, and Pd surfaces from aryldiazonium salts. *Journal of the American Chemical Society*, 126(1):370–378, 2004.

[147] Julienne Charlier, Elisabeth Clolus, Christophe Bureau, and Serge Palacin. Selectivity of organic grafting as a function of the nature of semiconducting substrates. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 625(1):97–100, 2009.

[148] Richard Haight, Lidija Sekaric, Ali Afzali, and Dennis Newns. Controlling the electronic properties of silicon nanowires with functional molecular groups. *Nano letters*, 9(9):3165–3170, 2009.

[149] Christian Bourdillon, Michel Delamar, Christophe Demaille, Rachid Hitmi, Jacques Moiroux, and Jean Pinson. Immobilization of glucose oxidase on a carbon surface derivatized by electrochemical reduction of diazonium salts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 336(1-2):113–123, 1992.

[150] Wen-tsün Wu. On the decision problem and the mechanization of theorem-proving in elementary geometry. *Scientia Sinica*, 21(2):159–172, 1978.

[151] Bo Chen, Austen K. Flatt, Huahua Jian, Jared L. Hudson, and James M. Tour. Molecular grafting to silicon surfaces in air using organic triazenes as stable diazonium sources and HF as a constant hydride-passivation source. *Chemistry of materials*, 17(19):4832–4836, 2005.

[152] Documentation technique du CAMECA NanoSIMS 50L.

[153] Fatima AlZahra' Alatraktchi, Tanya Bakmand, Maria Dimaki, and Winnie E. Svendsen. Novel membrane-based electrochemical sensor for real-time bio-applications. *Sensors*, 14(11):22128–22139, 2014.

[154] Michal Zaborowski, Daniel Tomaszewski, Andrzej Panas, and Piotr Grabiec. Double-fin FETs based on standard CMOS approach. *Microelectronic Engineering*, vol. 87(508):pp. 1396 – 1399, 2010. The 35th International Conference on Micro- and Nano-Engineering (MNE).

[155] Seyoung Kim, Junghyo Nah, Insun Jo, Davood Shahrjerdi, Luigi Colombo, Zhen Yao, Emanuel Tutuc, and Sanjay K. Banerjee. Realization of a high mobility dual-

gated graphene field-effect transistor with Al_2O_3 dielectric. *Applied Physics Letters*, 94(6):–, 2009.

[156] B.S. Doyle, S. Datta, M. Doczy, S. Hareland, B. Jin, J. Kavalieros, T. Linton, A. Murthy, R. Rios, and R. Chau. High performance fully-depleted tri-gate CMOS transistors. *Electron Device Letters, IEEE*, vol. 24(no. 4):pp. 263–265, April 2003.

[157] Jean-Pierre Colinge, M.H. Gao, A. Romano-Rodriguez, H. Maes, and C. Claeys. Silicon-on-insulator gate-all-around device. In *Electron Devices Meeting, 1990. IEDM'90. Technical Digest., International*, pages 595–598. IEEE, 1990.

[158] N. Singh, A. Agarwal, L.K. Bera, T.Y. Liow, R. Yang, S.C. Rustagi, C.H. Tung, R. Kumar, G.Q. Lo, N. Balasubramanian, and D.-L. Kwong. High-performance fully depleted silicon nanowire (diameter ≤ 5 nm) gate-all-around CMOS devices. *Electron Device Letters, IEEE*, 27(5):383–386, May 2006.

[159] K. Nayak, M. Bajaj, A. Konar, P.J. Oldiges, K. Natori, H. Iwai, K.V.R.M. Murali, and V.R. Rao. CMOS logic device and circuit performance of Si gate all around nanowire MOSFET. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 61(9):3066–3074, Sept 2014.

[160] Jamil Kawa. FinFET design, manufacturability and reliability. Synopsis DesignWare Technical Bulletin, 2013.

[161] H.C. Tuan, M.J. Thompson, N.M. Johnson, and R.A. Lujan. Dual-gate a—Si:H thin film transistors. *IEEE Electron Device Letters*, 3(12):357–359, 1982.

[162] K. Kandoussi, E. Jacques, N. Coulon, C. Simon, and T. Mohammed-Brahim. Highly controllable dual-gate microcrystalline silicon thin film transistor processed at low temperature (T$<$180°C). *Solid-State Electronics*, 63(1):140 – 144, 2011.

[163] J. Boizot, V. Gohri, and H. Doyeux. Single-carrier devices for the understanding of the voltage drift in organic light emitting diodes. In *Symposium NN : Electronic Organic and Inorganic Hybrid Nanomaterials and Synthesis, Device Physics and Their Applications*, volume 1359 of *MRS Proceedings*, 2011.

[164] Joerg Appenzeller. Carbon nanotubes for high-performance electronics—progress and prospect. *Proceedings of the IEEE*, 96(2):201–211, 2008.

[165] Hamdy Abd-Elhamid, Benjamin Iniguez, David Jimenez, Jaume Roig, Josep Pallaros, and Lluos F. Marsal. Two-dimensional analytical threshold voltage roll-off and subthreshold swing models for undoped cylindrical gate all around MOSFET. *Solid-State Electronics*, 50(5):805 – 812, 2006.

[166] Brice Le Borgne, Anne-Claire Salaün, and Laurent Pichon. Electrical properties of self-aligned gate-all-around polycrystalline silicon nanowires field-effect transistors. *Microelectronic Engineering*, 150:32–38, 2016.

[167] A.C. Salaün. Etude et réalisation de transistors à effet de champ pour la détection de charge électriques. Application à la détection d'espèces chimiques et biologiques. *Habilitation à Diriger des Recherches, Université de Rennes*, 1, 2010.

[168] A.-C. Salaün, France Le Bihan, and Tayeb Mohammed-Brahim. Modeling the high pH sensitivity of suspended gate field effect transistor (SGFET). *Sensors and Actuators B: Chemical*, 158(1):138–143, 2011.

[169] David Briand. *Silicium déposé par LPCVD et dopé in-situ: dépôt, caractérisation et application.* PhD thesis, 1995.

[170] Laurent Pichon, Bogdan Cretu, and Abdelmalek Boukhenoufa. Thermal dependence of low-frequency noise in polysilicon thin film transistors. *Thin Solid Films*, 517(23):6367–6370, 2009.

[171] H. Mahfoz-Kotb, Anne-Claire Salaun, Tayeb Mohammed-Brahim, and Olivier Bonnaud. Air-gap polycrystalline silicon thin-film transistors for fully integrated sensors. *IEEE Electron Device Letters*, 24(3):165–167, 2003.

[172] Farida Bendriaa. *Conception et fabrication de transistors à effet de champ à grille suspendue utilisables dans la détection d'espèces chimiques ou biologiques.* PhD thesis, 2005.

[173] Seok-Woon Lee, Tae-Hyung Ihn, and Seung-Ki Joo. Fabrication of high-mobility p-channel poly-Si thin film transistors by self-aligned metal-induced lateral crystallization. *IEEE Electron Device Letters*, 17(8):407–409, 1996.

[174] Singh Jagar, Hongmei Wang, and Mansun Chan. Effects of longitudinal and latitudinal grain boundaries on the performance of large-grain polysilicon MOSFET. *IEEE Electron Device Letters*, 22(5):218–220, 2001.

[175] M. Thomas, R. Rogel, and L. Pichon. Metal induced lateral crystallization of amorphous silicon nanowires. In *EMRS Spring Meeting 2013*, 2013.

[176] Mitsutoshi Miyasaka, Kenji Makihira, Tanemasa Asano, Efstathios Polychroniadis, and John Stoemenos. In situ observation of nickel metal-induced lateral crystallization of amorphous silicon thin films. *Applied physics letters*, 80(6):944–946, 2002.