



HAL
open science

Conception, étude et modélisation d'une nouvelle génération de transistors à nanofils de silicium pour applications biocapteurs

Maxime Legallais

► To cite this version:

Maxime Legallais. Conception, étude et modélisation d'une nouvelle génération de transistors à nanofils de silicium pour applications biocapteurs. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAT078 . tel-01745520

HAL Id: tel-01745520

<https://theses.hal.science/tel-01745520>

Submitted on 28 Mar 2018

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Nano Electronique Nano Technologies (NENT)**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Maxime LEGALLAIS

Thèse dirigée par **Mme Mireille MOUIS** et
codirigée par **Mme Céline TERNON**

préparée au sein du **LMGP et IMEP-LaHC**
dans **l'École Doctorale Electronique, Electrotechnique,
Automatique, Traitement du Signal (EEATS)**

Conception, étude et modélisation d'une nouvelle génération de transistors à nanofils de silicium pour applications biocapteurs

Thèse soutenue publiquement le **15 Novembre 2017**,
devant le jury composé de :

Mr Jean-Pierre CLOAREC

Professeur, ECL, Lyon, Président du jury et examinateur

Mr Costel-Sorin COJOCARU

Directeur de recherche, LPICM, Palaiseau, Examinateur

Mr Jérémie GRISOLIA

Professeur, INSA, Toulouse, Rapporteur

Mme Anne-Claire SALAÜN

Maitresse de conférences, Université de Rennes 1, Rapporteuse

Mme Mireille MOUIS

Directrice de recherche, IMEP-LaHC, Grenoble, Directrice de thèse

Mme Céline TERNON

Maitresse de conférences, Grenoble INP, Codirectrice de thèse



A mes parents et mes frères,

Remerciements

C'est ainsi que se terminent ces trois années mémorables de thèse avec (sans vous le cacher) une pointe de soulagement. Toutefois, je garderai en mémoire que les moments inoubliables grâce aux merveilleuses personnes rencontrées tout au long de mon séjour, à Grenoble, au Laboratoire des Matériaux et Génie Physique (LMGP) et à l'Institut de Microélectronique Electromagnétisme et Photonique (IMEP-LaHC).

J'exprime ma profonde gratitude à Franz Bruckert, directeur du LMGP, et à Jean-Emanuel Broquin, directeur de l'IMEP-LaHC, pour m'avoir accueilli dans vos laboratoires respectifs.

Je tiens à remercier chaleureusement Céline Ternon et Mireille Mouis, mes directrices de thèse, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce travail de thèse et de la confiance que vous m'avez témoignée durant ces trois années. Travailler sur ce sujet novateur à vos côtés a été particulièrement intéressant, stimulant et épanouissant. J'ai énormément appris grâce à vous autant d'un point de vue scientifique qu'au niveau de la mise en valeur de ce travail. Vous m'avez toujours soutenu dans mes initiatives et m'encouragé tout au long de ce projet, notamment lors des nombreux problèmes technologiques auxquels nous avons été confrontés. Vous n'avez jamais désespéré et cela a permis d'obtenir tous ces magnifiques résultats de thèse. J'ai aussi profondément apprécié travailler avec vous. En effet, je souhaite vous remercier tout particulièrement pour votre aide, votre disponibilité, votre gentillesse et votre attention. Vous avez toujours été prêtes à vous rendre disponibles pour discuter des résultats, préparer les plans de manip... Merci Céline pour avoir réalisé les indénombrables HF, sans quoi nous ne serions pas allés très loin dans ce projet. Je vous suis également très reconnaissant pour votre forte implication. Enfin, je souhaite vous remercier pour m'avoir donné l'opportunité de présenter ces travaux dans de nombreuses conférences et pour m'avoir impliqué dans le projet Européen Nanonets2Sense. Un tel projet dans un environnement Européen a été extrêmement enrichissant. Un grand merci pour tout !

Je remercie vivement tous les membres du jury Jean-Pierre Cloarec (Président et examinateur), Costel-Sorin Cojocar (Examinateur), Anne-Claire Salaün (Rapporteuse) et Jérémie Grisolia (Rapporteur) pour avoir accepté de prendre part à l'évaluation de ce travail et pour tous vos commentaires particulièrement constructifs.

Je remercie chaleureusement Bassem Salem, Thierry Luciani et Thierry Baron pour m'avoir fourni la matière première essentielle à la réalisation de tout ce travail : les nanofils de silicium. Je souhaite aussi vous remercier particulièrement pour votre aide pour l'intégration des dispositifs sous forme de transistor.

Remerciements

Un grand merci Bassem pour ces splendides siliciurations, pour toutes nos discussions et tes conseils ! Je souhaite remercier aussi Marielle Clot pour la gestion de la partie administrative au LTM et CEA.

J'adresse mes sincères remerciements à Valérie Stambouli-Sené pour ton aide technique et scientifique sur toute la partie biocapteur, grâce à toi cela a permis de donner une autre dimension à tout ce travail de thèse. J'ai particulièrement apprécié travailler avec toi. Merci à Franz Bruckert pour toutes tes remarques pertinentes et tes conseils.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Michel Langlet, calife du groupe CLeFs (alias Miche Miche), de m'avoir accepté dans son groupe et de m'avoir nommé membre d'honneur. Malgré nos profondes divergences sur le choix de la bonne équipe de foot à supporter (40 ans que l'OM n'a pas gagné à Bordeaux, c'est un signe...), je garderai de très bons souvenirs de nos discussions et des barbeuCLEFs. Je suis extrêmement reconnaissant à David Riassetto (alias Dave) pour m'avoir accueilli dans son bureau. Nos échanges n'ont pas été nécessairement constructifs mais j'ai passé un très bon moment dans ce bureau tout de même. Au passage, un petit remerciement à Nicolas Ruty pour ses appels téléphoniques (in)utiles.

Je souhaite également remercier l'ensemble du personnel technique du LMGP, notamment Isabelle Paintrand pour les superbes images confocales que tu as réalisées, Hervé Roussel pour les caractérisations DRX, Etienne Pernot pour les caractérisations AFM et pour ton aide lors des animations de l'atelier azote liquide. Je remercie chaleureusement le personnel technique de l'IMEP-LaHC, particulièrement Aude Bouchard pour m'avoir formé sur les différents équipements de la salle blanche et tes conseils précieux, Xavier Mescot pour ton aide pour les caractérisations électriques et pour m'avoir tenu compagnie pendant mes journées (interminables) passées sur la station, Martine Gri pour les découpages des wafers. Je tiens également à remercier Pascale Chenevier (CEA, CNRS) et Eric Robin (INAC) pour ces magnifiques images EDX des nanofils siliciurés.

Mes plus sincères remerciements vont aussi à l'ensemble du personnel du support administratif du LMGP Michèle San Martin, Virginie Charrière et Josiane Viboud pour votre bonne humeur, votre enthousiasme et surtout votre aide précieuse pour la partie logistique pour les conférences. Do not forget, winter is coming !

La fabrication des transistors dans un environnement de salle blanche a également bénéficié de l'expertise du personnel de la plateforme PTA, sans qui ce travail n'aurait jamais pu voir le jour. Pour toute votre aide technique, votre disponibilité, vos conseils pertinents et votre gentillesse, je souhaite vivement remercier Frédéric Gustavo, Thierry Chevolleau, Marlène Terrier, Corinne Perret, Thomas Charvolin et Delphine Constantin.

Je souhaite remercier Ganesh Jayakumar, Per-Erik Hellström et Mickael Östling du laboratoire KTH (Suède) pour les échantillons à nanofils élaborés avec une technologie descendante. Cette collaboration a été extrêmement enrichissante et a permis d'obtenir des résultats très intéressants et encourageants.

Un grand merci aussi à tous les stagiaires, doctorants, post-docs avec qui j'ai passé de très bons moments Viet, Thomas C., Thibault C., Klaasjan, Antalaya, Getnet, Caroline, Dorina, Romain B., Tim, Tom, Lucile B., Sara, Soraya, Evgenii, Pierre, Clément, Guillaume, Tristan, Raquel, Damir, Mirasbek, Théo, César,... Grosses pensées aussi aux jeunes docteurs (ou très prochainement docteurs) avec qui nous avons vécu ensemble

Remerciements

la période de rédaction et à qui je souhaite le meilleur pour leur futur professionnel : João, Hongjun, Long, Thibaut F., Vincent, Thomas S., Claire V., Karim, Shiqi. Mes sincères remerciements vont aussi aux anciens ou actuels membres du groupe CLeFs : Pauline (merci pour m'avoir passé le flambeau), Thomas D. (je te remercie infiniment pour ton aide précieuse et pour tes remarques pertinentes), Thi Thu Thuy (un grand merci pour ton aide en fin de thèse. A mon tour de te passer le flambeau, je te souhaite bon courage pour continuer ce travail et surtout pour l'intégration des dispo), Fanny (merci beaucoup pour ton aide pour la bio-fonctionnalisation), Morgane (je te souhaite bon courage pour la suite de ta thèse). Je souhaite remercier également Thibault Cazimajou pour ton aide pour les caractérisations électriques des dispositifs.

Il y a des personnes que je ne saurais oublier. J'adresse mes plus sincères remerciements à toute ma famille, particulièrement mes parents et mes deux frères, qui m'ont toujours supporté tout au long de mon cursus universitaire, c'est grâce à vous que j'ai pu arriver jusqu'ici. Un grand merci à Aline pour toutes tes corrections. Merci également à Jérôme pour m'avoir apporté ton soutien pendant ces deux années dans les bons mais surtout les moments difficiles et pour avoir fait preuve de patience. Un grand merci à Pierre-Edouard, mon colocataire, ce fût une superbe rencontre et le début d'une grande amitié, que de bons moments et de belles aventures. Je te souhaite bon courage pour la rédaction. Un grand merci aussi à Caro, Geoffrey, Mickaël R., Marouane, Jérôme, Victor pour les afterworks décompressions passés ensemble. Je tiens à remercier vivement tous mes amis landais, particulièrement Damien, Poulex, Julien B., Lou, Jordy, Yoann, JuJu, DouDou, Xavier, Ben L., Rudy, Elie, Ludo, Thomas et Anne D., la famille Vigneau... pour les merveilleuses sessions de surf et tous les bons moments passés ensemble dans notre magnifique contrée !

En bref, merci à tous, je garderai un excellent souvenir de mon séjour à Grenoble.

Liste des acronymes

ADN : Acide DésoxyriboNucléique.

ALD : Atomic Layer Deposition – Dépôt par couche atomique.

AMS : Austria Mikro Systeme.

APTES : AminoPropylTriEthoxySilane.

BEOL : Back-End Of Line.

BOE : Buffured Oxide Etch – Gravure d’oxyde tamponnée.

BOX : Burried Oxide – Oxyde enterré.

CL : ChimiLuminescence.

CMOS : Complementary Metal Oxide Semiconductor – Semi-conducteur Métal Oxyde complémentaire.

CNT : Carbon NanoTube – NanoTube de Carbone.

CVD : Chemical Vapor Deposition – Dépôt chimique en phase vapeur.

EDI : Eau Déionisée.

FET : Field Effect Transistor – Transistor à Effet de Champ.

FEOL : Front-End Of Line.

FMNT : Fédération des Micro et Nano Technologies.

GOPS : 3-GlycidylOxyPropyltriméthoxySilane.

ICP : Inductively Coupled Plasma – Plasma à Couplage Inductif.

ICs : Integrated Circuits – Circuits Intégrés.

IMEP-LaHC : Institut de Microélectronique Electromagnétisme et Photonique.

ITO : Indium Tin Oxide – Oxyde d’étain d’indium.

KTH : Kungliga Tekniska Hoegskolan – Institut Royal de Technologie.

LMGP : Laboratoire des Matériaux et Génie Physique.

LPCVD : Low Pressure Chemical Vapor Deposition – Dépôt chimique en phase vapeur à faible pression.

LTM : Laboratoire des Technologies de la Microélectronique.

MEB : Microscopie Electronique à Balayage.

MOSFET : Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor – Transistor à Effet de Champ Métal Oxyde Semi-conducteur.

MPC-FET : Multiple Parallel Channel Field Effect Transistor – Transistor à Effet de Champ à Multiples Canaux en Parallèle.

NW/NF : NanoWire/NanoFil.

Liste des acronymes

NN-FET : Nanonet Field Effect Transistor – Transistor à Effet de champ à nanonet.

NP : NanoParticules.

NR : NanoRubans.

OLED : Organic Light Emitting Diode – Diodes électroluminescentes organiques.

PTA : Plateforme Technologique Amont.

QCM : Quartz Crystal Microbalance – Microbalance à quartz.

RF : RadioFréquence.

RIE : Reactive Ion Etching – Gravure à Ions Réactifs.

RPCD : Reduced Pressure Chemical Vapor Deposition - Dépôt chimique en phase vapeur à pression réduite.

Salicidation : Self-Aligned Salicide – Siliciure Auto-Aligné.

Sinano : Institute of Silicon-based Nanostructures and Nanodevices – Institut de Nanostructures et Nanodispositifs basés sur du silicium.

SOI : Silicon On Insulator – Silicium sur isolant.

SPICE : Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis – Simulation de Circuits électroniques analogiques.

SPR : Surface Plasma Resonance – Résonance des plasmons de surface.

SS : Subthreshold Slope – Pente sous le seuil.

SSC : Saline Sodium Citrate – Citrate de sodium salin.

TEM : Transmission Electron Microscopy – Microscopie Electronique à Transmission.

VLS : Vapeur-Liquide-Solide.

ZCE : Zone de Charge d'Espace.

$\langle N_p \rangle$: Nombre moyen de chemins de percolation.

$\langle N_j \rangle$: Nombre moyen de jonctions par chemin de percolation.

$\langle L_p \rangle$: Longueur moyenne des chemins de percolation.

Sommaire

Remerciements.....	i
Liste des acronymes.....	v
Sommaire	vii
Introduction générale	1
Chapitre I : Du transistor au biocapteur à base de nanonets de silicium	5
I.1. Les transistors à effet de champ	6
I.1.1. Historique	6
I.1.2. Structure et principe de fonctionnement du transistor MOSFET	6
I.1.2.1. Capacité MOS idéale	7
I.1.2.2. Capacité MOS réelle	9
I.1.2.3. Transistor MOSFET à inversion	10
I.2. L'industrie actuelle des semi-conducteurs.....	14
I.2.1. La structure des circuits intégrés.....	14
I.2.2. La loi de Moore : une ère révolue ?.....	15
I.2.2.1. Loi de Moore	15
I.2.2.2. Approche "More Moore"	16
I.2.2.3. Approche "Beyond CMOS"	16
I.2.2.4. Approche "More Than Moore"	16
I.3. Les nanofils de silicium.....	17
I.3.1. Définition et propriétés remarquables des nano-objets	17
I.3.2. Choix des nanofils de silicium	18
I.3.3. Elaboration	19
I.3.3.1. Approche ascendante	19
I.3.3.2. Approche descendante	20
I.3.4. Les transistors à effet de champ à base de NF de Si	21
I.3.5. Les enjeux d'une intégration industrielle	23
I.4. Les nanonets : une alternative prometteuse	24
I.4.1. Définition, propriétés et avantages d'un réseau de nanostructures.....	24
I.4.2. Les différents nanonets et leurs applications.....	27
I.4.2.1. Méthodes d'assemblage des nanostructures en nanonet	27
I.4.2.2. Les nanonets métalliques.....	27

I.4.2.3.	Les nanonets semi-conducteurs.....	28
I.4.3.	Les nanonets de silicium.....	30
I.5.	Les biocapteurs à ADN	31
I.5.1.	Description de l'ADN	31
I.5.2.	Principe de fonctionnement d'un capteur à ADN	32
I.5.3.	Les différents types de détection	33
I.5.3.1.	Avec ou sans marquage ?.....	33
I.5.3.2.	Les biocapteurs électrochimiques.....	33
I.5.3.3.	Les biocapteurs mécaniques	34
I.5.3.4.	Les biocapteurs optiques	35
I.5.3.5.	Les biocapteurs à effet de champ	35
I.5.4.	Intérêt des nanofils de silicium pour la bio-détection par effet de champ	36
I.5.5.	Bilan comparatif de la détection de l'hybridation de l'ADN	40
I.5.6.	L'utilisation des nanonets comme transducteur pour la détection par effet de champ de l'ADN	40
I.6.	Conclusions du chapitre	41
I.6.1.	Bilan sur l'état de l'art	41
I.6.2.	Les biocapteurs à effet de champ à base de nanonets de silicium : un challenge	42
I.6.3.	Perspective d'intégration sur un circuit intégré : le projet européen Nanonets2Sense	42
I.6.4.	Objectifs de la thèse	43

Chapitre II : Réalisation et caractérisations de transistors à effet de champ à nanonet de silicium45

II.1.	Croissance des nanofils de silicium	46
II.1.1.	Principe de fonctionnement du procédé Vapeur-Liquide-Solide	46
II.1.2.	Préparation des substrats pour la croissance.....	47
II.1.3.	Croissance des nanofils de silicium	48
II.2.	Assemblage des nanonets.....	48
II.2.1.	Dispersion des nanofils en solution.....	49
II.2.2.	Purification de la suspension de NFs par centrifugation	49
II.2.3.	Analyse de la suspension de nanofils par spectroscopie d'absorption	52
II.2.4.	Assemblage des nanofils en nanonet	53
II.2.5.	Transfert des nanonets.....	53
II.2.6.	Morphologie des nanonets	54
II.2.7.	Bilan sur le procédé de fabrication des nanonets	56
II.3.	Transistors à nanonets	56
II.3.1.	Configuration des transistors	56
II.3.2.	Filière d'intégration	58
II.3.2.1.	Isolation des nanonets	59
II.3.2.2.	Frittage des jonctions NF-NF	60
II.3.2.2.1.	Rôle du frittage	60
II.3.2.2.2.	Protocole expérimental	63
II.3.2.3.	Dépôt des contacts électriques source/drain	63
II.3.2.4.	Siliciuration des contacts drain-source	65
II.3.2.4.1.	Principe de fonctionnement et choix du métal	65
II.3.2.4.2.	La siliciuration des nanofils de silicium avec le nickel.....	67
II.3.2.4.3.	Choix des paramètres de recuit et protocole expérimental	68

II.3.2.5.	Bilan sur l'intégration des nanonets de Si en transistor à effet de champ	69
II.3.3.	Propriétés électriques des NFs siliciurés	69
II.4.	Nœuds technologiques importants.....	71
II.4.1.	Dépôt de matériaux.....	71
II.4.1.1.	Contraintes mécaniques liées à l'évaporation	71
II.4.1.2.	Adhésion de la résine et des contacts sur les nanonets	73
II.4.2.	La siliciuration des nanonets	73
II.4.2.1.	La « multi-siliciuration »	73
II.4.2.1.1.	Caractérisations morphologiques.....	73
II.4.2.1.2.	Caractérisations chimiques par EDX	77
II.4.2.2.	Découplage de la siliciuration des NFs du frittage des jonctions NF-NF	79
II.4.3.	Sensibilité des transistors aux plasmas	82
II.4.4.	Etude de la stabilité électrique des dispositifs sous air après siliciuration.....	84
II.5.	Conclusions du chapitre	88

Chapitre III : Propriétés électriques des transistors à nanonets de silicium percolants.....91

III.1.	Généralités sur la percolation	92
III.2.	La percolation dans les réseaux aléatoires de nanostructures à grand facteur de forme	92
III.2.1.	Définition du seuil de percolation	92
III.2.2.	Nanostructures conductrices : résistor à nanonet percolant.....	93
III.2.3.	Nanostructures semi-conductrices : du résistor au transistor à nanonet percolant.....	95
III.2.3.1.	Modélisation des transistors à nanonet percolant	95
III.2.3.2.	Performances des transistors à nanonets percolants	97
III.2.3.2.1.	Les réseaux de CNTs	97
III.2.3.2.2.	Autres types de nanostructures.....	99
III.2.3.2.3.	Bilan	99
III.3.	Modélisation Monte-Carlo des nanonets	100
III.3.1.	Description de la structure du modèle	100
III.3.1.1.	Objectif de la simulation Monte-Carlo.....	100
III.3.1.2.	Génération des nanofils et calcul des intersections.....	101
III.3.1.3.	Détermination des chemins de percolation	102
III.3.1.4.	Paramètres extraits	103
III.3.1.5.	Limitations.....	105
III.3.1.6.	Bilan sur le modèle.....	106
III.3.2.	Propriétés des nanonets modélisés.....	106
III.3.2.1.	Paramètres considérés.....	106
III.3.2.2.	Détermination du seuil de percolation	107
III.3.2.3.	Etude des paramètres extraits des simulations	109
III.3.2.4.	Modèle du résistor appliqué aux simulations	113
III.3.2.5.	Etude du modèle du résistor	115
III.3.2.5.1.	Les différents modes de conduction.....	115
III.3.2.5.2.	Choix du mode de conduction	117
III.3.2.5.3.	Effet de la densité	117
III.3.2.5.4.	Effet de la longueur du système	120
III.3.2.6.	Apport des simulations à la théorie de la percolation	122
III.3.3.	Bilan sur les simulations	126

III.4.	Etude expérimentale des transistors à nanonets de silicium percolants.....	127
III.4.1.	Etude de l'effet de la passivation des nanonets sur les propriétés électriques	127
III.4.1.1.	Comportement hystérétique des dispositifs.....	127
III.4.1.2.	Choix de la couche passivante et protocole expérimental	128
III.4.1.3.	Comparaison des propriétés électriques de transistors à nanonet passivé et non-passivé ...	129
III.4.1.4.	Effet de l'épaisseur de l'alumine sur les propriétés électriques des transistors.....	130
III.4.2.	Fonctionnement des transistors à nanonet de Si passivé	131
III.4.3.	La percolation dans les FETs à nanonet de silicium.....	139
III.4.3.1.	Effet de la longueur du canal	140
III.4.3.2.	Effet de la densité de NFs.....	141
III.4.3.3.	Vers l'optimisation des performances des NN-FETs de silicium	142
III.4.3.4.	Estimation de la mobilité dans les NN-FETs passivés.....	144
III.4.4.	Comparaison des performances des NN-FETs de silicium avec la littérature	146
III.4.5.	Bilan sur l'étude des transistors percolants	149
III.5.	Conclusions du chapitre	150

Chapitre IV : Réalisation de biocapteurs et étude de la détection de l'ADN par effet de champ avec des nanonets de silicium 153

IV.1.	Procédés de bio-fonctionnalisation	154
IV.1.1.	Vue d'ensemble des protocoles utilisés	154
IV.1.2.	Préparation des échantillons et hydroxylation.....	155
IV.1.3.	Protocole APTES	156
IV.1.3.1.	Silanisation	156
IV.1.3.2.	Greffage de l'ADN sonde.....	157
IV.1.4.	Protocole GOPS	159
IV.1.5.	Hybridation de l'ADN cible	159
IV.1.6.	Séquences d'ADN utilisées	160
IV.1.7.	Méthodes de détection	160
IV.1.7.1.	Détection par fluorescence.....	160
IV.1.7.2.	Détection par effet de champ.....	161
IV.2.	Détection de l'hybridation de l'ADN par effet de champ avec des nanostructures obtenues par une technologie descendante	161
IV.2.1.	Procédé de fabrication et géométrie des transistors.....	161
IV.2.2.	Caractéristiques électriques et extraction de la tension de seuil.....	163
IV.2.3.	Suivi de la bio-fonctionnalisation	165
IV.2.3.1.	Caractérisations par microscopie à fluorescence	165
IV.2.3.2.	Caractérisations électriques.....	167
IV.2.4.	Influence de la géométrie des nanostructures sur la détection de l'hybridation de l'ADN	170
IV.2.5.	Reproductibilité des biocapteurs	171
IV.3.	Vers la détection de l'hybridation de l'ADN par effet de champ avec des nanonets de silicium.....	174
IV.3.1.	Biocapteurs APTES à ADN.....	174
IV.3.2.	Influence de la silanisation APTES et GOPS sur les mesures électriques	177
IV.3.3.	Biocapteurs GOPS à ADN.....	180
IV.3.3.1.	Transistors à nanonet passivé à l'alumine	180
IV.3.3.2.	Transistors à nanonet non-passivé	183
IV.4.	Conclusions du chapitre	185

Conclusion générale.....	187
Annexes : Techniques expérimentales.....	191
A.1. Techniques de la microélectronique	192
A.1.1. Techniques de gravure	192
A.1.1.1. Gravure de l'or	192
A.1.1.2. Gravure du dioxyde de silicium	192
A.1.1.3. Gravure par plasma	192
A.1.1.3.1. Plasma à couplage capacitif.....	192
A.1.1.3.2. Plasma à couplage inductif	192
A.1.2. Photolithographie.....	193
A.1.3. Techniques de dépôt	193
A.1.3.1. Evaporation par faisceau d'électrons.....	193
A.1.3.2. Dépôt par couche atomique	194
A.1.4. Technique de recuit rapide.....	195
A.2. Techniques de séparation par centrifugation	195
A.3. Techniques de caractérisations	196
A.3.1. Microscopie électronique à balayage.....	196
A.3.2. Microscopies de fluorescence	197
A.3.2.1. Microscopie d'épifluorescence	197
A.3.2.2. Microscopie confocale	198
A.3.3. Spectroscopie d'absorption	199
A.3.4. Caractérisations électriques	200
Bibliographie	201
Liste des communications	217

Introduction générale

La détection sélective et la quantification d'espèces biologiques (protéines, ADN, virus...) constituent des enjeux scientifiques et sociétaux notamment pour la santé, le diagnostic clinique, la découverte et le dépistage de nouvelles molécules. L'élément clé de ce type de détection est la transduction du signal associée à la reconnaissance sélective de l'espèce ciblée. Cependant, en raison de la difficulté de relier un dispositif électronique à un milieu biologique, la conversion d'une information biologique en un signal électrique reste aujourd'hui un véritable défi. De plus, la demande croissante de biocapteurs miniatures et surtout capables de donner des informations en temps réel et à moindre coût continue d'alimenter activement la recherche dans ce domaine. A ce jour, l'ADN, qui est le support génétique de tout être vivant et le vecteur de l'hérédité, est généralement détecté par des techniques de fluorescence qui reposent sur un marquage au préalable de l'ADN. Toutefois, cette méthode ne permet évidemment pas une détection rapide de l'information ce qui engendre simultanément des coûts supplémentaires.

Au début des années 2000, l'émergence des nanotechnologies et les progrès dans le domaine de la microélectronique ont permis l'apparition d'une nouvelle catégorie de biocapteurs basés sur des transistors à nanostructures unidimensionnelles. Avec une surface spécifique très élevée (rapport de la surface sur le volume) et une taille comparable à la plupart des molécules biologiques, ces nanostructures sont des candidates prometteuses pour la future génération de biocapteurs puisqu'elles ouvrent la voie à des dispositifs portables ultrasensibles, capables de donner une information en temps réel et sans marquage. Parmi ces nanostructures, les nanofils de silicium ont fait l'objet de nombreuses recherches notamment grâce à la maîtrise de leur élaboration et leur comptabilité avec l'industrie actuelle de la microélectronique. Toutefois, bien que d'importants progrès aient été réalisés durant les deux dernières décennies pour leur intégration sous forme de biocapteurs, leur fabrication à l'échelle industrielle peine à se développer. En effet, les procédés mis au point requièrent le plus souvent de nombreuses étapes technologiques complexes, longues et coûteuses et ces dispositifs souffrent aussi d'un manque conséquent de reproductibilité.

Dans ce contexte, les nanonets, qui sont composés d'un réseau de nanostructures aléatoirement orientées sur un substrat, apparaissent comme une alternative innovante car ils possèdent des propriétés remarquables qui proviennent des nanostructures mais aussi de leur utilisation collective en réseau. En effet, un tel réseau bénéficie des propriétés intrinsèques de chaque nanostructure le constituant et particulièrement de leur surface spécifique très importante. De plus, l'utilisation collective de

nanostuctures facilite grandement leur intégration sous forme de dispositifs fonctionnels, à la différence des dispositifs basés sur une unique nanostructure. Par ailleurs, l'utilisation d'un réseau enchevêtré de nanostructures offre d'autres propriétés très intéressantes à savoir une tolérance à la faute élevée, une meilleure reproductibilité et flexibilité que les nanofils seuls.

Durant ce travail de thèse, nous nous sommes donc intéressés aux nanonets constitués de nanofils de silicium car leur utilisation sous forme de réseau permettrait de pallier aux problèmes liés à une utilisation de nanofil seul tout en bénéficiant de leur extrême sensibilité et en offrant d'autres avantages conséquents, notamment pour leur élaboration. Ce travail de thèse a pour objectifs de démontrer, dans un premier temps, la possibilité d'intégrer les nanonets de silicium comme canal de transistor à effet de champ par des techniques standard de la microélectronique. Dans un second temps, le but est de développer avec ces transistors des biocapteurs capables de détecter électriquement l'hybridation de l'ADN. A ce jour et à notre connaissance, aucune étude portant sur des transistors à effet de champ à base de nanonet de silicium n'a été publiée dans la littérature. Ce travail exploratoire nécessite donc une optimisation de l'ensemble de la filière d'intégration et une étude approfondie du comportement électrique de ce type original de transistors à effet de champ.

Ce travail s'inscrit dans le projet RIA Européen appelé Nanonets2Sense de recherche et d'innovation financé par le cadre Horizon EU H2020 sous l'accord de subvention N°688329. Débuté en Février 2016 pour une durée de trois ans, il a pour objectif de développer, à partir de nanonets de silicium et d'oxyde de zinc, une nouvelle approche d'intégration 3D de capteurs pour le domaine biomédical. Pour les nanonets de silicium, l'objectif est d'intégrer les transistors à nanonet sur un circuit de lecture ce qui implique le respect de la température maximale que peut supporter ces circuits soit environ 400°C. De tels biocapteurs miniaturisés et portables permettront une détection en temps réel et sans marquage de l'hybridation de l'ADN.

Ce travail de thèse pluridisciplinaire à l'interface entre chimie, biologie, physique et informatique a été réalisé dans les laboratoires suivants :

- Le Laboratoire des Matériaux et Génie Physique (LMGP) dans l'équipe « Chimie Liquide et Fonctionnalisation de Surface » (CLeFs) du groupe « Films Minces, Nanomatériaux et Nanostructures » (FM2N). Cette équipe possède un savoir-faire dans la réalisation des nanonets par un procédé en phase liquide. Grâce à une collaboration avec le groupe « Interface Matériaux et Matières biologiques », nous avons bénéficié notamment de leurs connaissances dans la fonctionnalisation des matériaux avec des espèces biologiques.
- L'Institut de Microélectronique Electromagnétisme et Photonique (IMEP-LaHC) dans le groupe Composants Micro Nano Electroniques (CMNE) qui possède un savoir-faire dans la caractérisation et la modélisation de composants électroniques.

Ce travail est aussi le fruit d'une étroite collaboration avec le Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM) qui est notamment spécialisé dans l'élaboration de nanostructures et leur intégration au sein de dispositifs fonctionnels. Ces trois laboratoires font partie de la Fédération des Micro et Nano Technologies (FMNT). Cette thèse a aussi bénéficié des équipements technologiques et du savoir-faire de la Plateforme Technologique Amont (PTA) pour la réalisation des transistors à nanonet de silicium.

Ce manuscrit de thèse est organisé en quatre chapitres :

Le **chapitre I** présente une étude bibliographique qui porte tout d'abord sur les propriétés uniques des nanofils de silicium et leur intégration sous forme de transistors à effet de champ pour des applications biocapteurs à ADN. Pour cela, nous rappelons brièvement le principe du fonctionnement de ce type de transistors. Nous décrivons ensuite les différentes méthodes actuelles d'élaboration des nanofils et leurs limites pour leur intégration sous forme de transistor. Enfin, les propriétés remarquables des nanonets au sens large sont illustrées en balayant leurs différents domaines d'applications puis nous expliquons les diverses raisons pour lesquelles les nanonets de silicium constituent une alternative innovante et prometteuse pour la détection de l'hybridation de l'ADN.

Le **chapitre II** se concentre sur la **filière développée pour intégrer les nanonets de silicium sous forme de transistors à effet de champ** à partir de **techniques standard de la microélectronique** tout en respectant une **température maximale de 400°C**. Pour cela, nous décrivons l'ensemble des étapes technologiques qui s'étend de la **synthèse des nanofils de silicium par voie ascendante**, à leur **assemblage** sous forme de réseaux aléatoires de nanofils de silicium jusqu'à la **réalisation des transistors**. Des études approfondies de l'impact des différentes étapes technologiques sur les nanonets ont été réalisées par des caractérisations **microstructurales, chimiques et électriques** afin d'optimiser le procédé d'élaboration. Une attention particulière est portée à la siliciuration des NFs pour la réalisation des contacts électriques source/drain. Les **caractéristiques électriques typiques des transistors** à nanonet de silicium et leur **stabilité sous air** sont illustrées.

Le **chapitre III** est dédié **aux propriétés électriques de ces transistors** qui sont constitués de réseaux de nanofils percolants. Après un préambule détaillé du **comportement électrique d'un système percolant**, la percolation est étudiée, dans un premier temps, par des **simulations Monte-Carlo** qui tiennent compte de la morphologie réelle des nanonets et de la géométrie des transistors fabriqués. Dans un second temps, les propriétés électriques sont étudiées expérimentalement au travers des différents paramètres caractéristiques des transistors à savoir les **courants à l'état On et Off, la tension de seuil, la pente sous le seuil et l'hystérésis**. Une étude de l'effet de la passivation des nanofils sur les performances électriques des transistors est présentée. **Un mécanisme de conduction régissant ces dispositifs** particuliers est proposé.

Le **chapitre IV** est consacré à **l'intégration des transistors à nanonet sous forme de biocapteurs** puis à l'étude de la détection électrique de l'hybridation de l'ADN. Les deux procédés de bio-fonctionnalisation utilisés pour l'immobilisation de l'ADN sont présentés. La **sensibilité électrique vis-à-vis des différentes molécules ajoutées** lors du procédé de bio-fonctionnalisation est **analysée en détails**. L'étude de la détection électrique de l'hybridation de l'ADN avec les transistors à nanonet est réalisée conjointement avec des nanofils de silicium obtenus par une technologie descendante. Tous ces travaux sont appuyés et complétés par des mesures de fluorescence.

Les différentes techniques de la microélectronique utilisées pour l'élaboration des transistors et les différentes méthodes expérimentales nécessaires à leurs caractérisations sont décrites en détails dans l'annexe présentée en fin de ce manuscrit.

Chapitre I : Du transistor au biocapteur à base de nanonets de silicium

Chapitre I : Du transistor au biocapteur à base de nanonets de silicium	5
I.1. Les transistors à effet de champ	6
I.1.1. Historique	6
I.1.2. Structure et principe de fonctionnement du transistor MOSFET	6
I.2. L'industrie actuelle des semi-conducteurs	14
I.2.1. La structure des circuits intégrés	14
I.2.2. La loi de Moore : une ère révolue ?	15
I.3. Les nanofils de silicium	17
I.3.1. Définition et propriétés remarquables des nano-objets	17
I.3.2. Choix des nanofils de silicium	18
I.3.3. Elaboration	19
I.3.4. Les transistors à effet de champ à base de NF de Si	21
I.3.5. Les enjeux d'une intégration industrielle	23
I.4. Les nanonets : une alternative prometteuse	24
I.4.1. Définition, propriétés et avantages d'un réseau de nanostructures	24
I.4.2. Les différents nanonets et leurs applications	27
I.4.3. Les nanonets de silicium	30
I.5. Les biocapteurs à ADN	31
I.5.1. Description de l'ADN	31
I.5.2. Principe de fonctionnement d'un capteur à ADN	32
I.5.3. Les différents types de détection	33
I.5.4. Intérêt des nanofils de silicium pour la bio-détection par effet de champ	36
I.5.5. Bilan comparatif de la détection de l'hybridation de l'ADN	40
I.5.6. L'utilisation des nanonets comme transducteur pour la détection par effet de champ de l'ADN	40
I.6. Conclusions du chapitre	41
I.6.1. Bilan sur l'état de l'art	41
I.6.2. Les biocapteurs à effet de champ à base de nanonets de silicium : un challenge	42
I.6.3. Perspective d'intégration sur un circuit intégré : le projet européen Nanonets2Sense	42
I.6.4. Objectifs de la thèse	43

Formalisée par la célèbre "Loi de Moore", l'industrie de la microélectronique a suivi un rythme régulier, depuis plus de 40 ans, en termes de miniaturisation, de diminution de coût et d'augmentation des performances des circuits intégrés. Cependant, la taille des transistors, constituants phares des circuits, arrive aujourd'hui en bout de course. Afin de prendre acte de la fin imminente de la miniaturisation, de nouvelles pistes de développement décrites par la feuille de route "More Than Moore" ont vu le jour notamment grâce à l'émergence des nanotechnologies dans les années 2000. En effet, ces nanostructures offrent de nouvelles propriétés physico-chimiques très intéressantes par rapport aux matériaux massifs. Après l'ère de la microélectronique, les nanotechnologies connaissent aujourd'hui un développement fulgurant dans de nombreux domaines d'applications tels que l'électronique, l'énergie, la communication et aussi le biomédical.

Nous rappelons dans un premier temps le principe du fonctionnement des transistors à effet de champ et la structure actuelle des circuits intégrés de l'industrie des semi-conducteurs. Nous nous attardons ensuite sur les propriétés uniques des nanofils de silicium et décrivons les différentes méthodes et leurs limites pour leur intégration sous forme de transistor à effet de champ. Après avoir défini les différents domaines d'applications des nanonets, nous expliquons en quoi ces réseaux enchevêtrés de nanofils constituent une structure innovante pour la détection de l'hybridation de l'ADN.

I.1. Les transistors à effet de champ

I.1.1. Historique

Julius Edgar Lilienfeld fut le premier à établir le concept de transistor dans les années 30. Il imagina une structure à trois terminaux à base d'un semi-conducteur constitué de sulfure de cuivre. Selon son brevet d'invention (Lilienfeld, 1933, 1930), il stipula que le flux de courant qui circule entre deux électrodes peut être modulé par l'intermédiaire d'un troisième potentiel. Par manque de connaissances techniques et technologiques de l'époque, il ne parvint pas à démontrer expérimentalement son fonctionnement. Une quinzaine d'années plus tard, Bardeen, Brattain et Schokley réalisèrent en 1947 le premier transistor bipolaire. Pour cette découverte révolutionnaire, ils reçurent le prix Nobel de Physique en 1956. Elle marqua le début de l'ère de la microélectronique et révolutionna dans un premier temps le domaine de la télécommunication. Alors que l'intégration industrielle des transistors bipolaires se développait, Ligenza et Spitzer réalisèrent en 1960 la première capacité Métal-Oxyde-Semi-conducteur (MOS) grâce à la croissance d'un oxyde thermique sur du silicium (Ligenza and Spitzer, 1960). Cette avancée notable permit à Kahng et Atalla (Kahng, 1963; Kahng and Atalla, 1960) de réaliser au cours de la même année le premier Transistor à Effet de Champ basé sur un empilement MOS. Ce composant, communément appelé MOSFET, fit immédiatement l'objet d'un véritable engouement puisqu'il peut servir de circuit logique pour une très faible puissance de consommation. Aujourd'hui, les MOSFETs représentent la brique élémentaire et prépondérante des circuits intégrés (ICs). Son principe de fonctionnement sera détaillé dans la partie suivante.

I.1.2. Structure et principe de fonctionnement du transistor MOSFET

Préalablement à l'introduction des MOSFETs, nous allons nous intéresser dans un premier temps à la capacité MOS qui est à la base du fonctionnement de ces transistors à effet de champ.

I.1.2.1. Capacité MOS idéale

Tout d'abord, nous allons considérer une capacité MOS idéale dont un schéma est représenté en Figure I-1(a). L'application d'une différence de potentiel sur cet empilement permet de moduler, par effet de champ, la concentration des porteurs dans le semi-conducteur. Pour comprendre au mieux ce comportement, il convient d'en étudier le diagramme de bandes dont un schéma est illustré en Figure I-1(b.1) et (b.2).

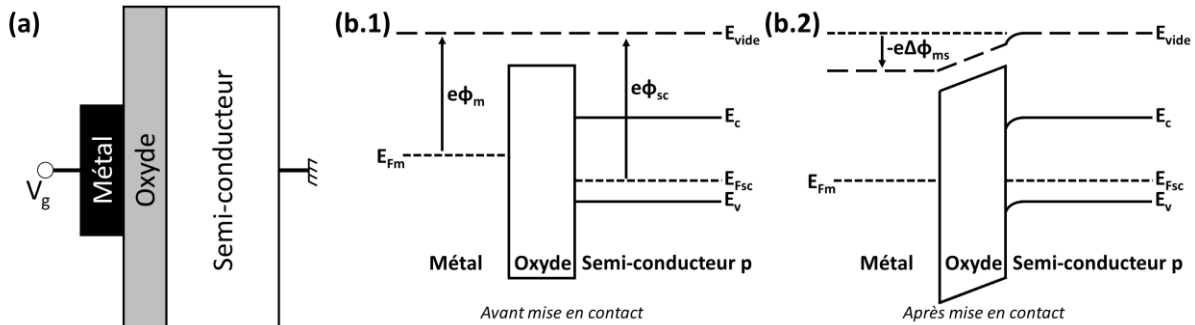


Figure I-1 : (a) Représentation schématique d'un empilement Métal-Oxyde-Semi-conducteur. (b) Diagramme de bandes d'une capacité MOS idéale (b.1) avant et (b.2) après la mise en contact du métal et du semi-conducteur. La situation (b.2) considère le système à l'équilibre thermodynamique.

Avant la mise en contact du métal et du semi-conducteur, les deux systèmes sont indépendants (Figure I-1(b.1)). Le métal se caractérise par un niveau de Fermi E_{Fm} . La différence d'énergie entre ce niveau et celui du vide correspond au travail de sortie du métal noté ϕ_m (Figure I-1(b.1)). De la même façon, un semi-conducteur possède un niveau de Fermi E_{Fsc} et un travail de sortie ϕ_{sc} (Figure I-1(b.1)). E_c et E_v correspondent au bas et au haut des bandes de conduction et de valence du semi-conducteur, respectivement. La différence d'énergie entre ces deux bandes est définie comme la bande interdite. Pour cette étude, le semi-conducteur est considéré de type P. Le niveau de Fermi se situe alors près de la bande de valence.

Lors de la mise en contact du métal avec le semi-conducteur, un échange d'énergie se produit entre les deux matériaux jusqu'à alignement de leur niveau de Fermi (Figure I-1(b.2)). A l'équilibre thermodynamique, cet alignement se traduit par une chute de potentiel ($\Delta\phi_{ms}$) correspondant à la différence entre le travail de sortie du métal (ϕ_m) et celui du semi-conducteur (ϕ_{sc}) :

$$\Delta\phi_{ms} = \phi_m - \phi_{sc} \quad \text{Equation I-1}$$

La chute de potentiel qui en résulte se répartit entre l'oxyde et la zone de charge d'espace du semi-conducteur (ZCE), appelée aussi zone de désertion. La variation de potentiel est linéaire dans l'oxyde alors qu'elle engendre une courbure de bandes plus complexe dans la ZCE du semi-conducteur. Cette courbure, qui est caractéristique de la ZCE, peut être résolue grâce à l'équation de Poisson mais ne sera pas détaillée dans ce travail.

L'application d'une polarisation sur le métal, appelée tension de grille (V_g), induit un décalage de son niveau de Fermi. Cela engendre, par effet électrostatique, une variation du potentiel à travers la ZCE et l'oxyde. La charge qui se développe à la surface du semi-conducteur modifie localement la courbure de

ses bandes. Plusieurs régimes représentés en Figure I-2 apparaissent alors suivant le potentiel de grille appliqué :

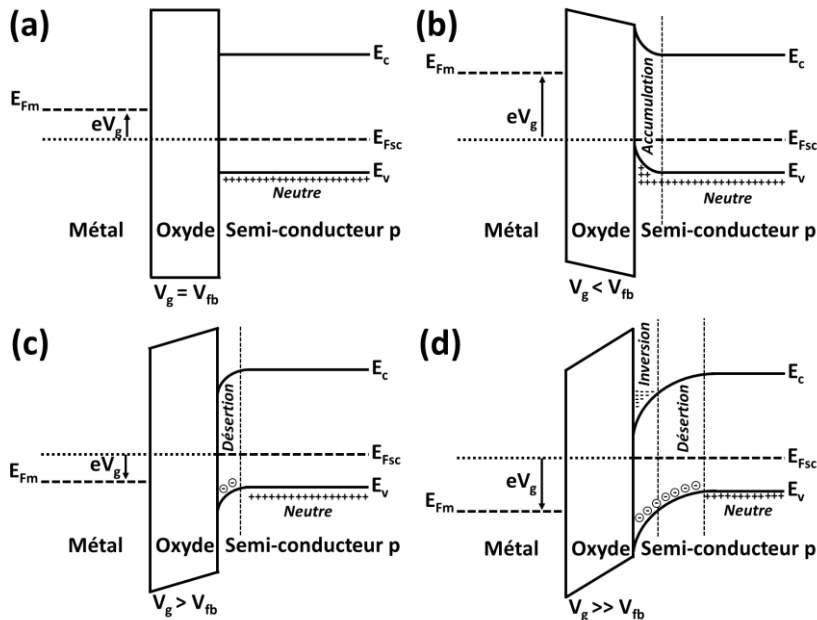


Figure I-2 : Diagrammes de bandes d'une capacité MOS pour différentes tension de grille. Régime (a) de bandes plates, (b) d'accumulation, (c) de désertion et (d) d'inversion forte. Dans cette représentation schématique, l'empilement MOS est considéré comme idéal avec un semi-conducteur de type P.

Il existe une tension de grille, appelée tension de bandes plates (V_{fb}), pour laquelle le semi-conducteur et l'oxyde ne présentent aucune courbure de bandes. Ce cas particulier, représenté sur la Figure I-2(a), est obtenu pour une tension de grille égale à la différence des travaux de sortie ($V_g = V_{fb} = \Delta\phi_{ms}$). Dans cette configuration, aucune charge n'existe ni dans le semi-conducteur ni dans le métal. Cette tension de bandes plates constitue ainsi une référence pour laquelle l'ensemble de l'empilement est électriquement neutre en tout point. Selon la valeur de la tension de grille par rapport à cette référence, plusieurs régimes de fonctionnement apparaissent :

- **Régime d'accumulation $V_g < V_{fb}$ (Figure I-2(b))** : Dans un semi-conducteur de type P, les porteurs majoritaires constitués par les trous sont attirés à l'interface entre le semi-conducteur et l'oxyde ce qui se traduit par une augmentation de leur concentration à la surface. La ZCE est alors chargée positivement en raison de l'excès de trous présents à l'interface.
- **Régime de désertion $V_g > V_{fb}$ (Figure I-2(c))** : A l'inverse, pour $V_g > V_{fb}$, les trous sont repoussés de la surface vers l'intérieur du semi-conducteur. La concentration des trous libres diminue à l'interface entre le semi-conducteur et l'oxyde et devient inférieure à la concentration des porteurs majoritaires dans le volume. Seuls les dopants immobiles et chargés négativement (N_{A-}) sont présents à la surface en raison du départ des trous. La ZCE se retrouve alors chargée négativement ce qui se traduit par un changement de courbure des bandes (courbure de bandes vers le bas).

- **Régime d'inversion $V_g \gg V_{fb}$ (Figure I-2(d)) :** Pour une tension de grille très supérieure à la tension de bandes plates, il se forme un canal d'inversion peuplé d'électrons à l'interface entre le semi-conducteur et l'oxyde.

Ces quatre régimes se retrouvent aussi pour un semi-conducteur de type N. Seules les inégalités de tension de grille par rapport à la tension de bandes plates sont inversées car dans ce cas les porteurs majoritaires sont constitués par les électrons.

Toute l'étude que nous venons de présenter considère un empilement MOS idéal. Or, nous venons de voir que la modulation de la concentration de porteurs, par effet de champ, intervient à l'interface entre le semi-conducteur et l'oxyde. Cette interface comporte en réalité des défauts qui sont susceptibles d'altérer le fonctionnement de la capacité MOS. Pour la partie suivante, nous allons donc nous intéresser au cas d'un empilement MOS réel.

I.1.2.2. Capacité MOS réelle

L'un des enjeux majeurs d'un empilement MOS est la qualité de l'interface entre l'oxyde et le semi-conducteur. Nous allons nous placer dans le cas classique d'un empilement MOS constitué d'un oxyde thermique de silicium (SiO_2) sur du silicium (Si). Dans la réalité, l'interface SiO_2/Si présente des interruptions du réseau cristallin (Figure I-3), appelées liaisons pendantes, qui forment un continuum d'états énergétiques au sein de la bande interdite du silicium (Sze and Ng, 2006). Ces états constituent des pièges d'interface pour les porteurs qui peuvent échanger plus ou moins rapidement des charges avec le semi-conducteur. Ce processus d'échange est appelé piégeage-dépiégeage (« trapping-detrapping ») et le taux de remplissage de ces pièges dépend de la tension de grille. Il est obtenu par un équilibre entre les mécanismes de piégeage et dépiégeage qui ont chacun leur constante de temps. Ces constantes de temps dépendent d'ailleurs de la position des pièges par rapport à l'interface (ceux qui sont proches échangent rapidement, ceux qui sont loin plus lentement). Quand la tension de grille varie, cet équilibre est ainsi modifié. Il s'agit d'un processus dynamique qui va dépendre de la vitesse de balayage de la tension de grille, des constantes de temps d'émission et de capture des pièges. Bien qu'il existe d'autres types de défauts au sein de l'oxyde thermique comme l'illustre la Figure I-3, nous nous concentrerons au cours de ce travail aux pièges d'interface car ce sont les défauts qui affectent majoritairement le comportement des transistors.

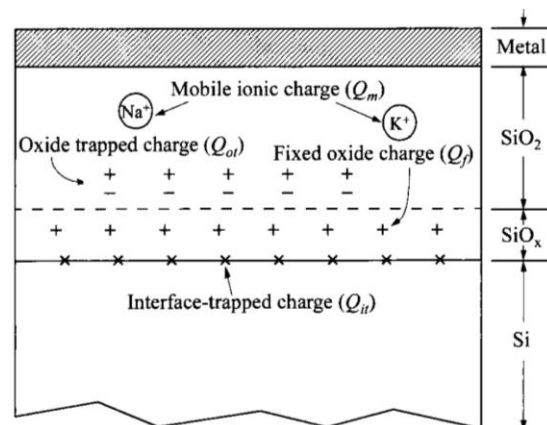


Figure I-3 : Les différents types de défauts de charge associés à un oxyde thermique de silicium (Deal, 1980).

Ces défauts de charge (Figure I-3) affectent la capacité MOS et a fortiori le comportement des transistors MOSFETs. En effet, ils peuvent notamment être responsables du comportement hystérétique des transistors ou encore diminuer la mobilité des porteurs. La fabrication d'une interface de bonne qualité entre l'oxyde et le silicium est indispensable pour optimiser les propriétés électriques des transistors MOSFETs. Historiquement, la difficulté de former une capacité MOS de haute qualité est l'une des raisons pour laquelle la démonstration expérimentale du premier MOSFET n'a vu le jour qu'en 1960 (Ligenza and Spitzer, 1960) malgré un concept établi en 1930 (Lilienfeld, 1933, 1930). Néanmoins, la compréhension des phénomènes de piégeage et de passivation de la surface des semi-conducteurs ont permis de relancer la technologie MOSFET (Skotnicki, 2000).

I.1.2.3. Transistor MOSFET à inversion

Le transistor à effet de champ à capacité MOS (MOSFET) est devenu aujourd'hui le composant prédominant des circuits intégrés. Le principe de fonctionnement du transistor MOSFET à inversion est schématisé sur la Figure I-4. Ce dernier est constitué d'une capacité MOS classique sur laquelle un potentiel de grille (V_g) est appliqué pour contrôler le courant qui circule entre deux électrodes appelées la source et le drain. Alors que la source et le drain sont soumis à une différence de potentiel (V_d), la tension de grille peut influencer sur la densité des porteurs mobiles qui se forme dans le semi-conducteur. Pour les transistors MOSFETs, il existe une tension de grille à partir de laquelle un canal d'inversion apparaît dans le semi-conducteur permettant la circulation du courant entre la source et le drain (I_d). Cette tension connue sous le nom de tension de seuil (V_{th}) marque ainsi la transition d'un état bloquant à passant. Ces deux états constituent les deux états logiques du transistor MOSFET appelés état 'Off' (bloquant) et 'On' (passant).

Prenons l'exemple d'un transistor de type N pour lequel la source et le drain constituent des réservoirs d'électrons (N^+) situés de part et d'autre d'un semi-conducteur de type P (Figure I-4). Lorsque $V_g < V_{th}$, il existe une barrière de potentiel qui empêche la circulation du courant entre la source et le drain : le transistor se trouve alors dans l'état bloquant (Figure I-4(a)). A l'inverse, si $V_g > V_{th}$, les électrons sont attirés à l'interface entre l'oxyde et le semi-conducteur et génèrent la formation d'un canal d'inversion. Le courant peut désormais circuler entre la source et le drain via le canal (Figure I-4(b)) ce qui constitue l'état passant du transistor. Il est intéressant de noter que les transistors MOSFETs fonctionnent en régime d'inversion dans l'état passant. Dans le cas inverse où le semi-conducteur est de type N, la tension de grille doit être inférieure à la tension de seuil pour permettre l'inversion et attirer les trous proches de l'oxyde. Pour résumer, le transistor MOSFET peut ainsi être apparenté à un interrupteur électrostatique commandé par la tension de grille.

La tension de grille et la tension de drain vont toutes deux affecter le courant mesuré dans le drain (I_d). En effet, la tension de grille contrôle la densité de porteurs et permet donc la modulation de la résistance du canal par effet de champ. A cela vient s'ajouter la polarisation longitudinale entre le drain et la source qui influe sur la zone de déplétion. Une étude du courant de drain en fonction de ces deux tensions est ainsi nécessaire pour comprendre le comportement électrique des dispositifs.

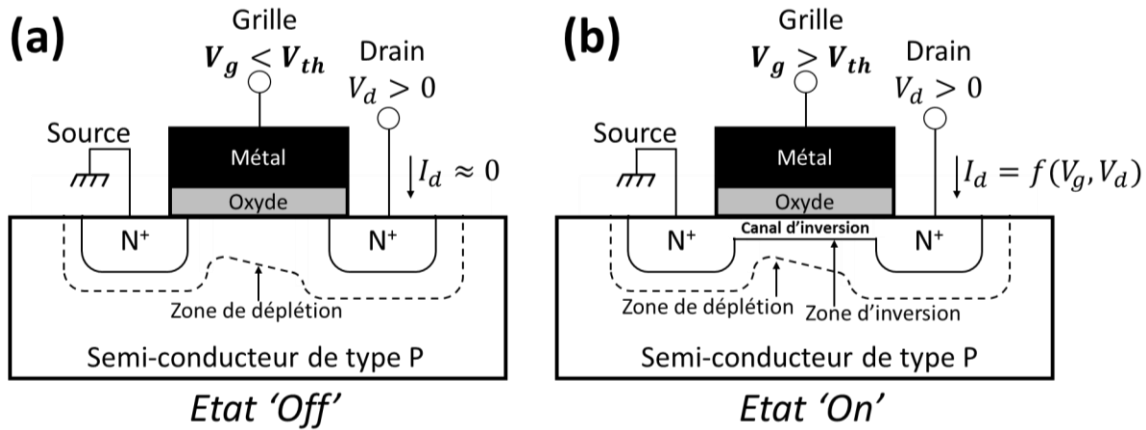


Figure I-4 : Représentation en coupe d'un transistor MOSFET de type N dans l'état (a) 'Off' et (b) 'On'.

• **Caractéristiques de sortie $I_d - V_d$**

Nous allons dans un premier temps nous intéresser aux caractéristiques de sortie ($I_d - V_d$) qui représentent l'évolution du courant de drain en fonction de la tension de drain pour différentes tensions de grille. Pour cette étude illustrée sur la Figure I-5, nous considérons que le transistor fonctionne dans l'état 'On' ce qui implique que la tension de grille est supérieure à la tension de seuil du transistor.

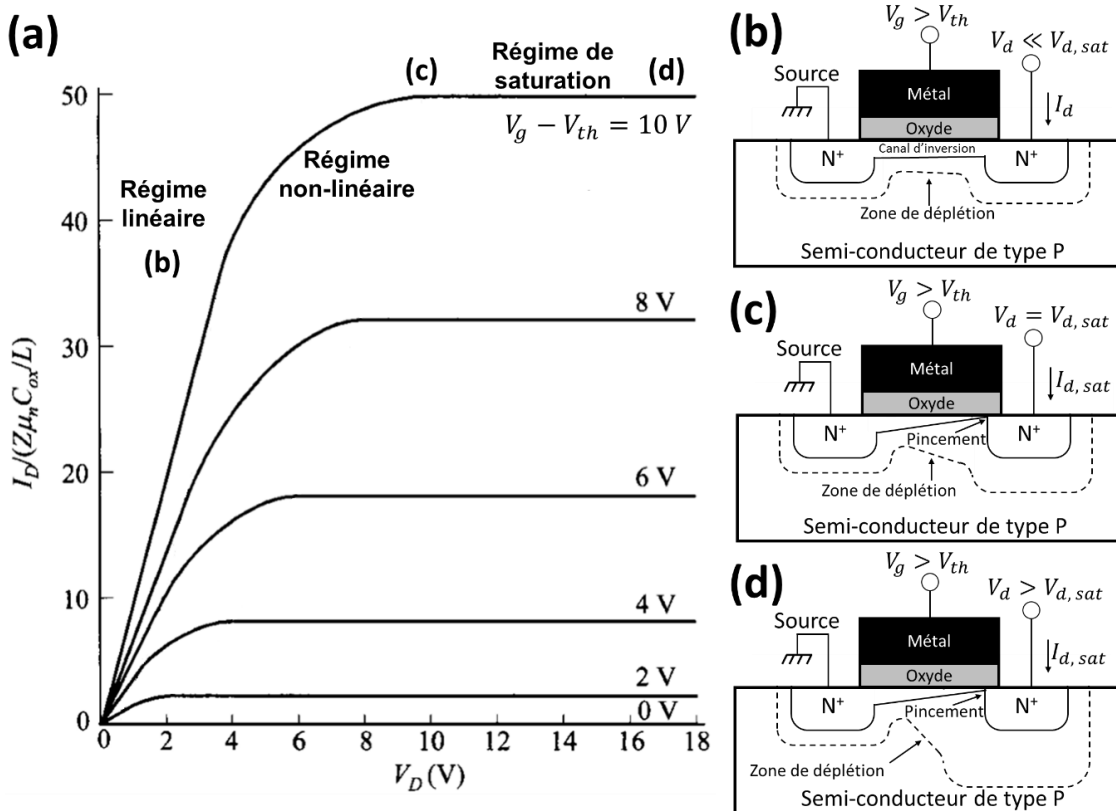


Figure I-5 : (a) Caractéristiques de sortie d'un transistor MOSFET de type N ($I_d - V_d$) (Sze and Ng, 2006). Les différents régimes de fonctionnement sont délimités sur la courbe à savoir le régime linéaire, non-linéaire et de saturation. Représentations schématiques du transistor (b) dans le régime linéaire, (c) au pincement du canal et (d) dans le régime de saturation.

La Figure I-5(a) illustre les trois régimes typiques de fonctionnement d'un transistor MOSFET de type N : le régime linéaire, non-linéaire et de saturation. Pour des faibles tensions de drain, le transistor fonctionne comme une résistance contrôlée par la tension de grille. La caractéristique $I_d - V_d$ est alors linéaire et peut être schématisée selon la Figure I-5(b). Le courant de drain s'exprime comme l'équation ci-dessous dans le cas où $V_g - V_{th} \gg V_d$:

$$I_d = \frac{W_c}{L_c} \mu C_{ox} (V_g - V_{th}) V_d \quad \text{Equation I-2}$$

avec W_c et L_c la largeur et longueur du canal respectivement. μ correspond à la mobilité des porteurs (dans cet exemple ce sont les électrons). C_{ox} représente la capacité de l'oxyde de grille par unité surfacique.

Au fur et à mesure que la tension de drain augmente, on doit tenir compte de la chute de potentiel le long du canal. La caractéristique $I_d - V_d$ devient alors non-linéaire (Figure I-5(a)) et s'exprime par :

$$I_d = \frac{W_c}{L_c} \mu C_{ox} \left(V_g - V_{th} - \frac{V_d}{2} \right) V_d \quad \text{Equation I-3}$$

Lorsque $V_d = V_g - V_{th}$, le canal se pince côté drain (« pinch-off ») provoquant la saturation du courant. En ce point particulier illustré en Figure I-5(c), la tension et le courant de drain correspondent respectivement à la tension $V_{d, sat}$ et au courant $I_{d, sat}$ de saturation. Au-delà du pincement ($V_g - V_{th} < V_d$), le courant de drain est indépendant de la tension de drain appliqué (Figure I-5(d)) et s'exprime selon l'équation ci-dessous :

$$I_d = \frac{W_c}{2L_c} \mu C_{ox} (V_g - V_{th})^2 \quad \text{Equation I-4}$$

- **Caractéristiques de transfert $I_d - V_g$**

Dans le cas où la tension de drain est non nulle et maintenue constante, le courant dans le drain peut être étudié en fonction de la tension de grille du transistor. La caractéristique $I_d - V_g$ dite de transfert est illustrée ci-dessous en échelle linéaire et logarithmique :

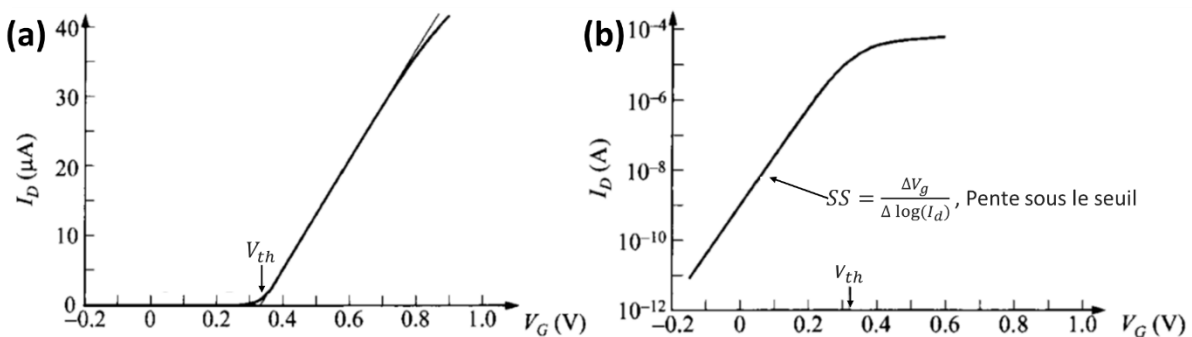


Figure I-6: Caractéristiques de transfert d'un transistor MOSFET de type N en échelle (a) linéaire et (b) logarithmique (Sze and Ng, 2006).

Nous observons sur la caractéristique de transfert illustrée sur la Figure I-6(a) que le transistor fonctionne selon deux régimes. Comme nous l'avons énoncé précédemment, ces derniers correspondent à l'état bloquant ('Off') et passant ('On') du transistor et sont séparés par la tension de seuil V_{th} . En pratique

(Figure I-6(a)), cette tension de seuil peut être extraite en extrapolant la partie linéaire de la caractéristique $I_d - V_g$ sur l'axe des abscisses (lorsque $V_g - V_{th} \gg V_d$). Dans la théorie, elle marque l'apparition d'une couche d'inversion dans le semi-conducteur ce qui se traduit ensuite par la formation du canal. Cette tension de seuil est donc l'un des paramètres fondamentaux des transistors MOSFETs. Par ailleurs, la caractéristique de transfert en échelle logarithmique illustrée en Figure I-6(b) donne aussi des informations importantes sur le transistor. Dans cette représentation, une zone linéaire apparaît pour une tension de grille inférieure à la tension de seuil. Ce régime, qualifié de régime sous le seuil, permet d'extraire un autre paramètre important qui est la pente sous le seuil notée SS (« Subthreshold Slope »). En effet, cette dernière traduit la tension de grille nécessaire pour augmenter d'une décade le courant de drain. En d'autres termes, elle renseigne sur la qualité du contrôle électrostatique du canal par la grille. La pente sous le seuil peut être calculée analytiquement selon l'équation ci-dessous :

$$SS = \ln(10) \frac{k_B T}{q} \left(\frac{C_{ox} + C_D}{C_{ox}} \right) \quad \text{Equation I-5}$$

avec k_B la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), T la température et q la charge élémentaire ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$). C_D correspond à la capacité de déplétion. Dans le cas idéal, la limite théorique est obtenue pour $C_{ox} \gg C_D$ et vaut $60 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ à température ambiante. Néanmoins, nous avons montré dans la partie I.1.2.2, que dans la réalité la capacité MOS présente également des pièges à l'interface entre le semi-conducteur et l'isolant. Ces pièges, qui constituent des sites de stockage de charges, forment des capacités indésirables (C_{it}) qui affectent la capacité MOS. La pente sous le seuil, décrit par la précédente Equation I-5, est alors reformulée selon l'expression ci-dessous :

$$SS = \ln(10) \frac{k_B T}{q} \left(\frac{C_{ox} + C_D + C_{it}}{C_{ox}} \right) \quad \text{Equation I-6}$$

La réduction de la pente sous le seuil est ainsi primordiale pour optimiser les propriétés des transistors MOSFETs. Elle permet de minimiser notamment les tensions de fonctionnement du transistor et donc la puissance de consommation. La réduction de la densité de pièges à l'interface entre le semi-conducteur et l'oxyde est l'un des moyens pour y parvenir. C'est pourquoi il est nécessaire de porter attention à la qualité de l'interface entre le semi-conducteur et l'oxyde.

Nous avons vu précédemment que la mobilité des porteurs libres intervient dans l'expression du courant dans le régime linéaire et de saturation des caractéristiques de sortie ($I_d - V_d$). Cette mobilité, qui est aussi un des paramètres essentiels des transistors MOSFETs, peut être estimée grâce à la caractéristique de transfert selon l'équation ci-dessous :

$$\mu = g_m \frac{L_c}{W_c C_{ox}} \frac{1}{V_d} \quad \text{où } g_m = \left[\frac{dI_d}{dV_g} \right]_{V_d} \quad \text{Equation I-7}$$

avec g_m la transconductance. La mobilité obtenue à partir de cette Equation I-7 est à prendre avec précaution. Cette extraction donne une estimation basse de la mobilité car elle ne tient pas compte de la résistance des contacts. Toutefois, cette technique d'extraction de la mobilité reste un moyen simple de l'estimer.

Enfin, le rapport des courants à l'état On (courant maximum) sur l'état Off (courant minimum) constitue un autre paramètre important qui peut être extrait grâce à la caractéristique de transfert. Ce rapport

communément appelé I_{On}/I_{Off} renseigne sur l'écart de courant existant entre les deux états logiques du transistor.

Pour notre étude basée sur des nanofils, les transistors considérés ne sont pas des transistors à inversion classiques mais des transistors constitués de source et drain métalliques où l'injection des porteurs dans le canal dépend de la jonction entre le métal et le semi-conducteur. De plus, ils fonctionnent en accumulation (ou désertion) ce qui est possible parce que le diamètre des nanofils est suffisamment faible pour désertir les porteurs avec une tension de grille raisonnable. Malgré tout, les équations précédentes restent valables car il s'agit toujours d'un contrôle électrostatique du courant.

Nous venons de voir le principe de fonctionnement du transistor MOSFET. De nombreux paramètres qui caractérisent son comportement peuvent être extraits grâce aux caractéristiques électriques et notamment celles de transfert. La tension de seuil, la pente sous le seuil, la mobilité et le rapport de l'état On sur Off sont essentiels pour étudier le comportement des MOSFETs. Tous ces paramètres seront ainsi estimés dans le cadre de notre étude pour comprendre le fonctionnement de nos dispositifs. Présent par milliards dans les circuits intégrés, le MOSFET est aujourd'hui l'un des composants les plus utilisés dans l'industrie de la microélectronique. Afin de nous positionner pour notre étude, nous allons tout d'abord nous intéresser à l'intégration actuelle des MOSFETs au sein des circuits et présenter les enjeux auxquels l'industrie des semi-conducteurs est confrontée.

I.2. L'industrie actuelle des semi-conducteurs

I.2.1. La structure des circuits intégrés

La réalisation d'un circuit intégré, aussi appelé puce, se fait sur un substrat semi-conducteur (généralement en silicium) sur lequel est empilé deux briques principales : le Front-End Of Line (FEOL) et Back-End Of Line (BEOL). Un schéma des deux niveaux est représenté sur la Figure I-7.

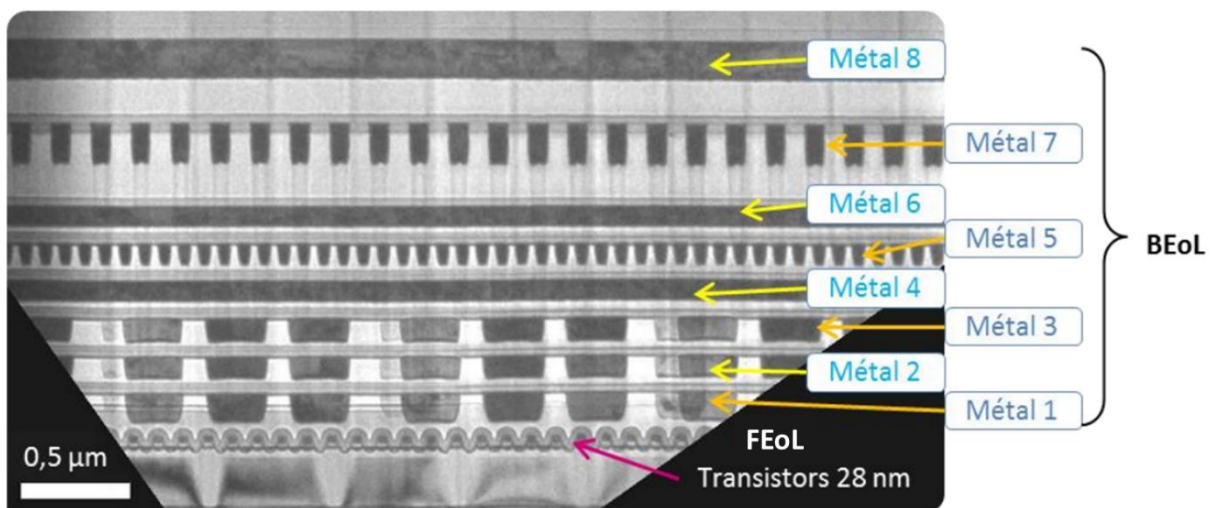


Figure I-7 : Schéma représentant les deux niveaux d'un circuit intégré (Gousseau, 2015). Le premier niveau comprenant les composants est le FEOL. Le second niveau appelé BEOL comporte toutes les interconnexions métalliques entre composants.

Le FEOL est le premier niveau de fabrication sur le substrat. Il contient toutes les étapes nécessaires à la réalisation des composants qui assurent la fonctionnalité de la puce, tels que les MOSFETs. Ce niveau se

termine avec la fabrication de la grille et des contacts source et drain des transistors. Le BEOL comporte toutes les interconnexions destinées à connecter les composants entre eux. Comme l'indique la Figure I-7, le BEOL peut comporter un grand nombre de niveaux. Ces connections métalliques sont noyées dans un diélectrique. Une fois le BEOL réalisé, la température maximale que peut supporter un circuit intégré est d'environ 400 – 450°C sous peine de détériorer les contacts électriques reliant les composants. Nous verrons par la suite que, dans le cadre de notre étude, cette température maximale doit être prise en compte pour la réalisation des transistors.

I.2.2. La loi de Moore : une ère révolue ?

I.2.2.1. Loi de Moore

En 1965, Gordon Moore qui était ingénieur dans la société Fairchild Semiconductor chercha à donner une tendance générale en extrapolant l'évolution de l'industrie des semi-conducteurs de l'époque. Il estima que le nombre de transistors par puce doublerait chaque année (Moore, 1998). Alors qu'il fonda la société Intel en 1968, il se révisa en 1975 pour finalement prédire que le nombre de transistors par puce doublerait tous les deux ans. Cette loi dite de "Moore" fut initialement une simple constatation empirique mais devint rapidement une réalité industrielle à la base de l'évolution de la microélectronique pendant une quarantaine d'années comme l'illustre la Figure I-8(a). Elle s'est peu à peu imposée comme le moteur naturel de l'innovation de cette industrie. Pour s'en rapprocher, la ligne de conduite consistait à diminuer la taille des transistors afin d'augmenter la densité surfacique (« scaling »). Les industriels se sont lancés dans une compétition effrénée pour proposer des puces de plus en plus performantes pour des tailles et des coûts de plus en plus faibles.

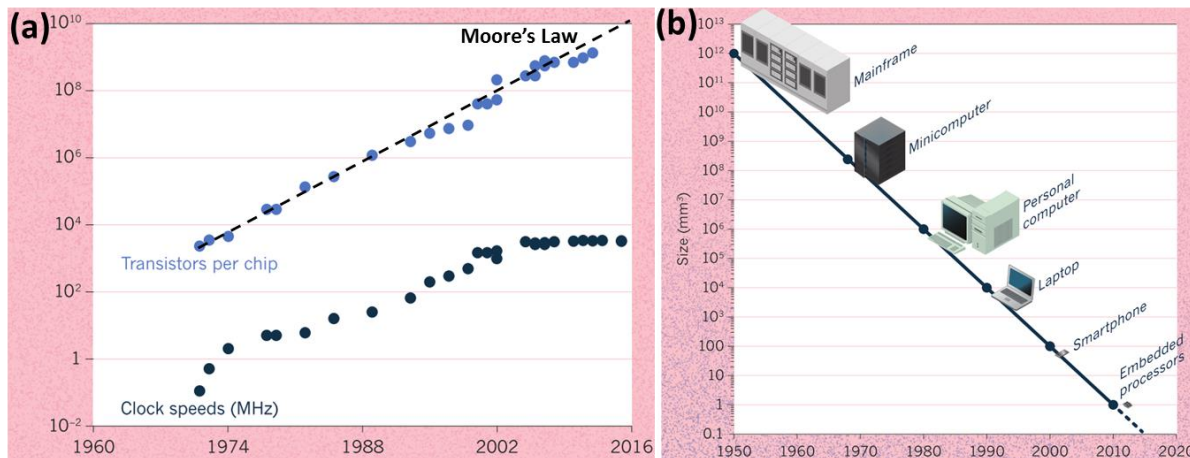


Figure I-8 : Nombre de transistors par puce et fréquence d'horloge (en MHz) depuis 1970. La fréquence d'horloge correspond au nombre d'instructions réalisées par seconde. (b) Evolution de la taille des objets électroniques depuis 1950 (Waldrop, 2016).

Une des conséquences directes de cette loi est la diminution exponentielle de la taille des objets électroniques comme le montre la Figure I-8(b). Au début des années 50, la première unité centrale mesurait plusieurs centaines de mètres cube. De l'ordinateur domestique à l'ordinateur portable dans les années 90, le smartphone d'aujourd'hui ne mesure que quelques dizaines de centimètres carrés et combine de nombreuses fonctionnalités telles que le Wi-Fi haut débit, le Bluetooth, la géolocalisation, la mesure de l'accélération et du champ magnétique... Simultanément, cet accroissement du nombre de

transistor par puce s'est traduit par une diminution drastique du coût de fabrication. En 1954, 5 ans avant l'invention du premier circuit intégré, le prix de vente moyen d'un transistor était de 5,54\$ (Arden et al., 2010). 50 ans plus tard, son prix moyen a chuté à un milliardième de dollars rendant accessible au grand public des outils très performants (Arden et al., 2010).

A l'heure actuelle, les transistors sont gravés avec une finesse de l'ordre de 14 *nm* ce qui est plus petit que la plupart des virus biologiques (Waldrop, 2016). Les MOSFETs se dénombrent désormais par milliards dans les microprocesseurs. La recherche en microélectronique se développe désormais selon trois axes qui sont détaillés dans les parties suivantes : "More Moore", "Beyond CMOS" et "More Than Moore" (Arden et al., 2010).

1.2.2.2. Approche "More Moore"

L'approche "More Moore" consiste à poursuivre la miniaturisation des circuits logiques avec pour objectif de continuer à augmenter les performances des circuits. Ces améliorations ne tiennent pas compte uniquement de la réduction de la taille des transistors mais aussi de l'insertion de nouveaux matériaux et nouvelles architectures. En effet, en 2012, Intel (Intel, n.d.) lançait le premier transistor à grille tridimensionnel de taille 22 *nm* (« 22 nm 3D tri-gate silicon transistor »). Cette nouvelle structure de transistors offre d'excellentes performances grâce à un meilleur contrôle électrostatique du canal et permet ainsi de palier les problèmes liés aux faibles dimensions. Avec une taille actuelle de transistors de 14 *nm* en production (Waldrop, 2016), les industriels envisagent de descendre d'abord à 10, puis 7 et peut être 5 *nm*. Néanmoins, la miniaturisation devrait atteindre sa limite pour des tailles de l'ordre de 2 à 3 *nm*. Pour de telles tailles, ils seront en effet composés de seulement une dizaine d'atomes. D'après les prévisions des industriels, la miniaturisation devrait arriver en bout de course au début des années 2020 (Waldrop, 2016).

1.2.2.3. Approche "Beyond CMOS"

L'approche "Beyond CMOS" (« Complementary Metal Oxide semiconductor ») consiste à réaliser la fonction électronique avec d'autres concepts comme par exemple les transistors à effet tunnel ou l'électronique moléculaire.

1.2.2.4. Approche "More Than Moore"

L'approche "More Than Moore" concerne l'intégration de nombreuses fonctions au sein d'un système compact capable d'interagir avec le monde extérieur et l'utilisateur. Cette diversification est un complément de l'ère numérique actuel et en aucun cas une entrave à la loi de "Moore". Un tel système peut incorporer des composants passifs, à haute tension, micromécaniques, des capteurs à gaz ou biologiques, des dispositifs de micro-fluidique...

La demande accrue de nouvelles fonctionnalités embarquées dans un même système nécessite d'étudier d'autres matériaux et architectures. Depuis le début des années 2000, les recherches menées sur les nanofils ont montré que ces derniers offrent un large panel de fonctionnalités. En effet, leur caractéristique unidimensionnelle et leur taille nanométrique leur confèrent notamment une très grande sensibilité à leur environnement extérieur. Nous allons à présent nous intéresser aux propriétés de ces nanostructures et nous focaliser plus particulièrement sur la fabrication et l'intégration des nanofils de silicium sous forme de transistors qui sont au cœur de ce travail de thèse.

I.3. Les nanofils de silicium

I.3.1. Définition et propriétés remarquables des nano-objets

Le préfixe « nano » est devenu depuis quelques années d'un usage courant mais il nécessite cependant d'être précisé. Selon la norme Européenne ("ISO/TS 80004-2:2015(fr): Nanotechnologies - Vocabulaire," 2015), un système est qualifié de « nano » lorsqu'une, deux ou trois de ses dimensions externes sont à l'échelle nanométrique. Selon cette norme, cette échelle s'étend de 1 à 100 *nm*. Les matériaux qualifiés de « nano » peuvent ainsi être classés selon le nombre de dimension à l'échelle nanométrique :

- Trois dimensions à l'échelle nanométrique : ce groupe contient par exemple les nanoparticules ('nanoparticles') ou agrégats.
- Deux dimensions à l'échelle nanométrique : cette classe comprend les nanofils ('Nanowire' ou 'Nanorod') et les nanotubes ('Nanotube').
- Une dimension à l'échelle nanométrique : cette catégorie contient par exemple les films minces.

L'étude des nano-objets révèle un nouveau monde dans lequel les propriétés observées peuvent différer de celles du matériau massif. Prenons l'exemple de l'or massif qui est connu comme un métal noble de couleur jaune avec une température de fusion de 1336 *K*. Sous forme de nanoparticules, la température de fusion chute brusquement lorsque leur diamètre diminue à l'échelle nanométrique (Roduner, 2006). Une autre particularité intéressante des nanoparticules d'or est leur changement de couleur à l'échelle nanométrique. Pour un diamètre de 10 *nm*, elles absorbent la lumière verte pour finalement apparaître rouge (Roduner, 2006). Ce phénomène, appelé plasmon de surface, provient de l'excitation par la lumière des électrons proches de la surface. Pour comprendre ces nouvelles propriétés, il est nécessaire de considérer les atomes de surface en plus de ceux dans le volume. Ces atomes localisés en surface partagent nécessairement moins de liaisons chimiques avec leurs atomes voisins que ceux dans le volume. Par conséquent, ces atomes dits « frustrés » sont extrêmement réactifs et sensibles à leur environnement extérieur. Or, lorsque la taille des structures atteint l'échelle nanométrique, le rapport de la surface sur le volume des structures augmente drastiquement comme cela est illustré sur la Figure I-9(a). Puisque le nombre d'atomes en surface devient alors comparable à celui dans le volume, les propriétés physico-chimiques des nanostructures se retrouvent modifiées et gouvernées par les effets de surface. Ces effets de surface induisent de nouvelles propriétés par rapport au matériau massif qui multiplient les domaines d'investigation. Aujourd'hui, l'étude des nano-objets est en plein essor et est en passe de devenir une révolution scientifique et technologique.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés aux nanofils en raison de leur caractéristique unidimensionnelle qui leur confère des propriétés remarquables pour de nombreuses applications comme l'électronique, l'optoélectronique, l'énergie et le biomédical. Pour se rendre compte de l'attractivité que suscitent les nanofils au sens large, nous avons représenté sur la Figure I-9(b) le résultat d'une recherche sur le site Web Of Knowledge avec le mot clé « Nanowire ».

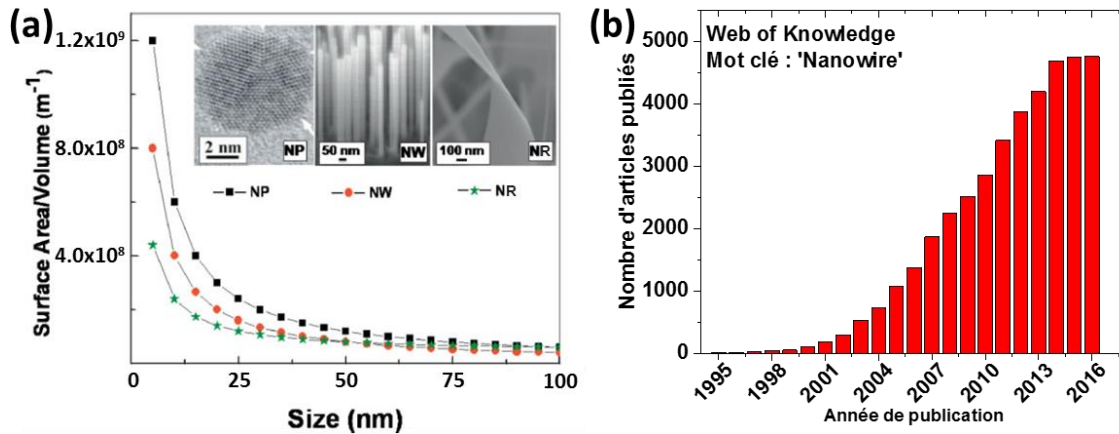


Figure I-9 : (a) Rapport surface sur volume en fonction de la taille de la nanostructure pour des nanoparticules (NP), des nanofils (NW) et des nanorubans (NR) (Ramgir et al., 2010). Une longueur de $10 \mu m$ est considérée pour la longueur des nanofils et nanorubans. La largeur des nanorubans est de $50 nm$. (b) Nombre d'articles publiés par an d'après une recherche réalisée avec le mot clé « Nanowire » sur le site internet Web Of Knowledge.

L'explosion du nombre d'articles publiés sur les nanofils au début des années 2000 (Figure I-9(b)) s'explique notamment par les progrès réalisés sur leur élaboration. En 1998, Morales et Lieber ont réussi à synthétiser les premiers nanofils de silicium et de germanium avec des diamètres inférieurs à $20 nm$ pour des longueurs supérieures à $1 \mu m$ (Morales and Lieber, 1998). Cette avancée majeure reçut immédiatement un véritable succès au sein de la communauté scientifique puisque un nouveau domaine de recherche s'ouvrait, celui de la nanoélectronique. En raison de son fort potentiel pour l'application visée pour ce travail de thèse, nous nous sommes focalisés sur les nanofils de silicium (NFs de Si). Les raisons de ce choix sont présentées dans la partie suivante.

1.3.2. Choix des nanofils de silicium

Le matériau lui-même, le silicium, est l'un des éléments chimiques les plus abondants sur Terre puisqu'il représente environ 25,7% de la croûte terrestre. En plus de son abondance, ce dernier ne présente aucune toxicité apparente pour l'être humain car le silicium sous sa forme élémentaire est inerte. Cet élément de la colonne IV de la classification périodique possède une structure cristallographique de type « diamant ». Elle est décrite par une maille cubique à faces centrées dont la moitié des sites tétraédriques est occupée. Avec un paramètre de maille de $5,43 \text{ \AA}$ et une masse molaire de $28,0855 g \cdot mol^{-1}$, sa densité volumique est de $2,33 g \cdot cm^{-3}$ à température ambiante (Morris et al., 1976). De plus, le silicium est caractérisé par une bande interdite indirecte de $1,11 eV$ et directe de $3,11 eV$ à température ambiante (Streetman and Banerjee, 2006). Il est surtout connu pour ses très bonnes propriétés semi-conductrices et notamment pour l'excellente mobilité de ses porteurs. En effet, les électrons et les trous présentent une mobilité respective de l'ordre de 1000 et $500 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ à température ambiante (Jacoboni et al., 1977; Sze and Irvin, 1968). Un autre avantage majeur est la possibilité de former un oxyde de silicium très stable et d'excellente qualité, caractéristique essentielle pour la réalisation des MOSFETs comme nous l'avons vu précédemment (partie I.1.2, page 6).

Tous ces atouts majeurs ont fait du silicium le matériau prépondérant de l'industrie de la microélectronique depuis plus de 40 ans. De plus, les technologies actuelles permettent de réaliser du silicium monocristallin de haute pureté sur de larges surfaces. Aujourd'hui, les circuits intégrés sont conçus

sur des substrats de 300 *mm* voire 450 *mm* de diamètre. Les propriétés du silicium sont désormais bien connues au niveau technologique que fondamental.

Nous avons choisi d'utiliser le silicium sous forme de nanofils (NFs de Si) pour trois raisons principales :

- **La maîtrise de leur croissance** : les mécanismes de croissance ont été amplement étudiés dans la littérature et leur synthèse est aujourd'hui très bien maîtrisée (Dasgupta et al., 2014; Schmidt et al., 2009).
- **Les connaissances technologiques** : l'intégration des NFs de Si sous forme de transistor bénéficie des connaissances technologiques liées à la fabrication des MOSFETs, notamment pour la réalisation des contacts électriques.
- **Son extrême sensibilité aux molécules biologiques** : les nanostructures, dominées par les effets de surface, sont extrêmement sensibles à leur l'environnement électrique extérieur. Cette caractéristique est un atout majeur qui fait des nanostructures des candidates prometteuses pour des capteurs ultra-sensibles. Par ailleurs, les NFs présentent un rapport longueur sur diamètre très important appelé **facteur de forme**. En raison de cette forme unidimensionnelle comparable à la plupart des molécules biologiques telles que les protéines, les NFs représentent ainsi le transducteur idéal pour la bio-détection. En 2001, le groupe de Lieber (Cui et al., 2001b) a été le premier à mettre en évidence le potentiel prometteur des NFs de Si comme biocapteur. Cette technologie suscite aujourd'hui toujours autant de curiosité et un état de l'art sur les biocapteurs à base de NFs de Si sera présenté à la fin de ce chapitre.

Différentes méthodes de fabrication ont été développées dans la littérature pour réaliser des NFs de Si. Ces méthodes sont regroupées selon deux approches qui sont décrites dans la partie suivante.

I.3.3. Elaboration

I.3.3.1. Approche ascendante

L'approche ascendante connue selon le terme anglophone « bottom-up » consiste à réaliser des NFs par dépôt ou assemblage organisé des atomes les uns par rapport aux autres. Plusieurs méthodes illustrées en Figure I-10 ont été développées dans la littérature pour mettre au point des NFs de Si (Dasgupta et al., 2014; Schmidt et al., 2009). Elles peuvent être divisées en deux catégories :

- **Dépôt en phase vapeur (Figure I-10(a) à (e))** : Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) (Wagner and Ellis, 1964), le recuit sous atmosphère réactive (Nagayoshi et al., 2008), l'évaporation de monoxyde de silicium sous gaz inerte (Pan et al., 2001), l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) (Fuhrmann et al., 2005) et l'ablation par faisceau laser (Zhang et al., 1998) constituent les diverses méthodes qui sont réalisées en phase vapeur.
- **Dépôt en phase liquide (Figure I-10(f))** : Dans ce cas la croissance des NFs se fait en solution (Heitsch et al., 2008; Holmes et al., 2000; Tuan et al., 2008).

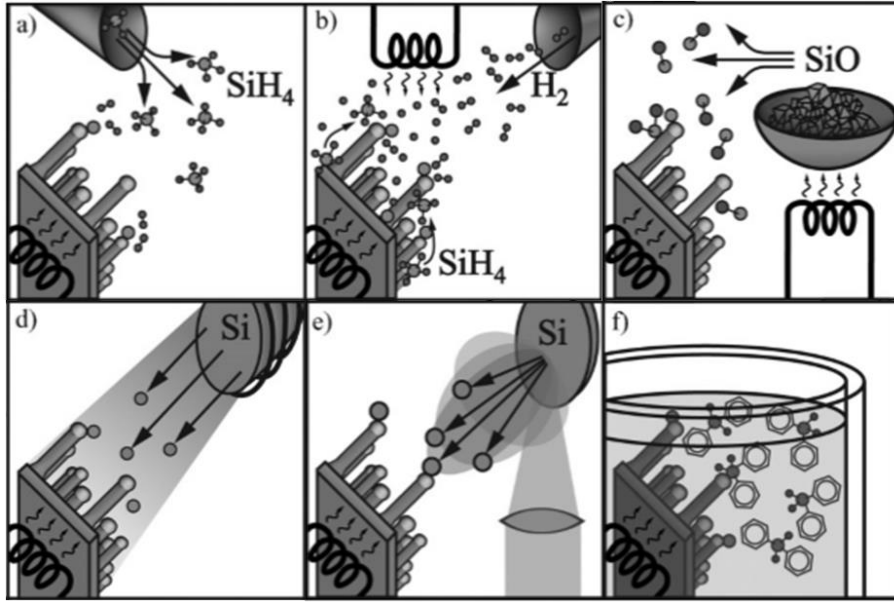


Figure I-10 : Les différentes techniques de fabrication des NFs de Si par l'approche ascendante (Schmidt *et al.*, 2009) : (a) Dépôt chimique en phase vapeur (CVD), (b) recuit sous atmosphère réactive, (c) évaporation de monoxyde de silicium, (d) épitaxie par jet moléculaire (MBE), (e) ablation par faisceau laser et (f) croissance en solution.

Il est important de préciser que pour la plupart de ces méthodes, un catalyseur (tel que l'or) est nécessaire pour la croissance. Pour une description détaillée des différents mécanismes de croissance, il est possible de se référer à l'article de Schmidt *et al.* (Schmidt *et al.*, 2009). Parmi les différentes méthodes de CVD, la croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS) est certainement la technique la plus répandue et la plus versatile. Le diamètre, la longueur et le dopage des NFs peuvent être contrôlés durant la croissance (Cui *et al.*, 2001a). Le type et la quantité de dopants peuvent tous deux être ajustés durant la croissance selon le type et la quantité de précurseurs injectés. Cela permet par exemple de réaliser un profil de dopage le long du NF (Brouzet *et al.*, 2015). Par ailleurs, ce type de croissance peut être réalisé sur de larges substrats (100 mm).

I.3.3.2. Approche descendante

L'approche descendante (« top-down ») consiste à affiner un substrat de silicium et à le structurer par gravure jusqu'à former des NFs. Ces derniers peuvent être réalisés aussi bien horizontalement que verticalement. Pour cela, une résine est tout d'abord structurée par des méthodes de lithographie telles que la photolithographie (Zhang *et al.*, 2009), la lithographie par faisceau d'électrons (Chu *et al.*, 2013; Elfström *et al.*, 2007) ou encore la nanoimpression (Morton *et al.*, 2008). Après la dissolution locale de la résine, les motifs sont transférés par gravure jusqu'à la formation des NFs, par exemple avec une méthode de gravure ionique réactive (Bunimovich *et al.*, 2006). D'autres techniques consistent à réaliser des NFs contre les parois latérales d'une « marche » (Demami *et al.*, 2009) (« sidewall spacer formation ») ou alors par transfert de ces parois sur un substrat de silicium (Jayakumar *et al.*, 2014a, 2014b) (« sidewall transfer lithography »).

Cette approche descendante a un avantage majeur car elle s'inscrit parfaitement dans l'industrie actuelle de la microélectronique. Elle bénéficie directement des connaissances technologiques de cette filière. Elle

permet de contrôler précisément le diamètre, la longueur et le dopage des NFs. Le diamètre des NFs peut éventuellement être réduit par oxydation ce qui permet d'atteindre des diamètres inférieurs à 10 nm (Singh et al., 2008).

Nous venons de présenter les deux approches, ascendante et descendante, qui sont couramment employées dans la littérature pour fabriquer des NFs de Si. Nous allons à présent discuter des propriétés électriques des transistors à effet de champ réalisés à partir de ces NFs et les enjeux liés à leur intégration à l'échelle industrielle.

I.3.4. Les transistors à effet de champ à base de NF de Si

D'après la littérature, l'utilisation des NFs de Si comme canal de transistor peut se distinguer selon deux approches qui sont directement liées au futur de la microélectronique.

L'une d'entre elles est ancrée dans une logique de poursuivre la miniaturisation des transistors tout en améliorant leurs performances. Elle correspond à l'approche "More Moore" décrite précédemment. La diminution continue de la longueur des transistors engendre la perte progressive du contrôle électrostatique du canal. Pour remédier aux problèmes liés aux faibles dimensions, il est nécessaire d'évoluer d'une structure bidimensionnelle sous forme de film mince à tridimensionnelle. En 2012, Intel (Intel, n.d.) lançait la production du premier transistor tridimensionnel qui a permis d'améliorer drastiquement le contrôle électrostatique du canal. C'est dans ce contexte que l'utilisation des NFs prend tout son sens. L'idée est d'encapsuler les NFs dans l'oxyde de grille et la grille. Dans cette configuration appelée grille enrobante (« gate all around »), le contrôle électrostatique se déroule tout autour du NF ce qui permet un contrôle optimum du canal. Ce type de transistor pourrait alors répondre aux attentes de la loi More Moore. Ces dispositifs à grille enrobante peuvent être fabriqués par une approche descendante aussi bien avec des NFs orientés verticalement (Guerfi and Larrieu, 2016) que horizontalement (Mertens et al., 2016). Un exemple pour chacune de ces configurations est présenté en Figure I-11. L'approche ascendante est aussi envisageable pour réaliser ce type de transistors (Rosaz et al., 2011a).

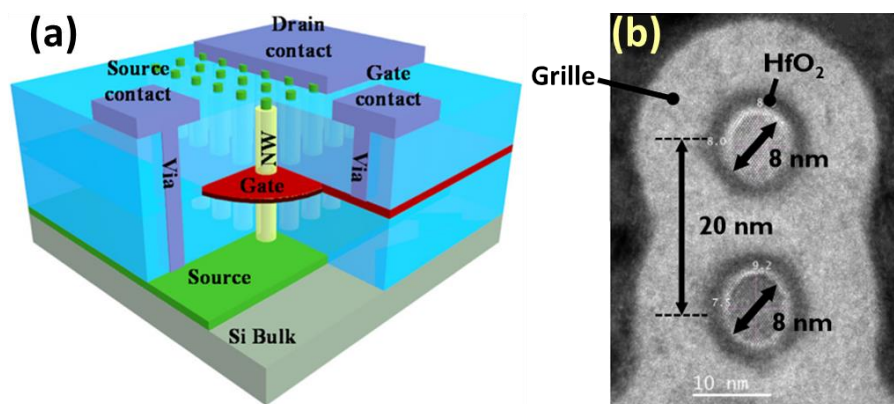


Figure I-11 : Transistors à grille enrobante constitués de NFs orientés (a) verticalement (Guerfi and Larrieu, 2016) et (b) horizontalement (Mertens et al., 2016). Ce dernier est une image de microscopie électronique en transmission de deux NFs orientés horizontalement qui sont empilés l'un sur l'autre. Pour ces deux exemples, les NFs ont été fabriqués par une technologie descendante.

En revanche, pour une utilisation du transistor comme détecteur, la configuration grille enrobante n'est plus utilisable car l'espèce à détecter (par exemple l'ADN) ne peut pas être mise directement en contact avec la surface du canal du transistor. Ainsi, les transistors doivent être conçus de telle sorte que le ou les NFs puissent interagir avec le milieu extérieur. Le moyen le plus aisé pour y parvenir est de fabriquer un transistor avec une grille en face arrière. Un exemple d'un tel transistor est illustré sur la Figure I-12(a). En 2000, le groupe de Lieber fut le premier à réaliser ce type de dispositif avec un canal constitué d'un NF unique de Si obtenu par croissance VLS (Cui et al., 2000). Quelques années plus tard seulement (Cui et al., 2003), le même groupe étudia l'influence de la modification de la surface des NFs de Si sur les propriétés électriques des transistors (Figure I-12(b)). Il parvint à obtenir des mobilités de trous comparables voire supérieures à celles du silicium massif grâce à la passivation de la surface des NFs (Figure I-12(c)). Un tel résultat démontre d'une part que les transistors à NF de Si avec une grille en face arrière peuvent présenter d'excellentes caractéristiques électriques. D'autre part, cela montre que la surface des NFs impacte considérablement les propriétés électriques des transistors et que les NFs sont donc extrêmement sensibles à leur environnement électrique. Cette avancée majeure est un premier et grand pas vers l'utilisation des transistors à NF de Si comme capteurs. Après ces travaux, d'autres groupes ont aussi étudié les propriétés électriques de transistors à grille en face arrière avec des NFs de Si obtenus par croissance VLS (Appenzeller et al., 2006; Hayden et al., 2007; Lew et al., 2004). L'approche descendante peut aussi être employée pour fabriquer des transistors avec une grille en face arrière avec les méthodes décrites dans la section I.3.3.2. Ces transistors sont généralement réalisés sur des substrats de type silicium sur isolant (SOI) et offrent aussi de très bonnes performances électriques (Bunimovich et al., 2006; Jayakumar et al., 2014a; Li et al., 2005).

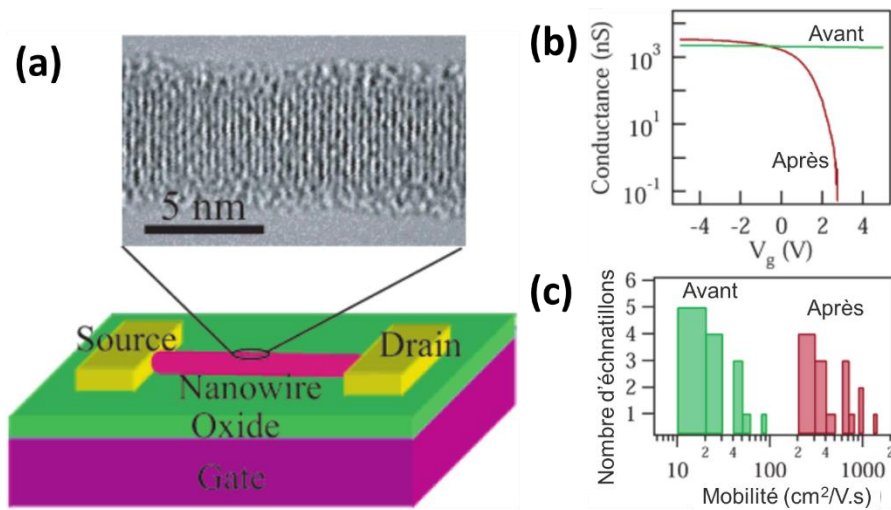


Figure I-12 : (a) Image par microscopie électronique à transmission d'un NF de 5 nm de diamètre obtenu par croissance VLS et représentation schématique d'un transistor à NF de Si avec une grille en face arrière. (b) Caractéristique de transfert et (c) mobilité des trous, avant (vert) et après (rouge) passivation de la surface du NF de Si (Cui et al., 2003).

Nous venons de voir que, depuis une quinzaine d'années, la recherche intensive menée sur les transistors à NF de Si avec une grille en face arrière a montré que ces dispositifs présentent d'excellentes caractéristiques électriques. Les travaux pionniers réalisés par le groupe de Lieber ont aussi prouvé que l'état de surface des NFs joue un rôle primordial dans le comportement des transistors. Les NFs de Si sont

ainsi des candidats prometteurs pour répondre aux attentes de la loi "More Than Moore". Cependant, toutes ces études restent à l'échelle du laboratoire. Qu'en est-il de leur intégration à plus grande échelle ? Quel type d'approche est préférable pour la réalisation des transistors : ascendante ou descendante ?

I.3.5. Les enjeux d'une intégration industrielle

Les transistors à NF de Si avec une configuration de grille en face arrière peuvent être élaborés à partir des deux approches présentées précédemment : ascendante ou descendante. Un récent article a fait le bilan des avantages et des inconvénients de chacune de ces deux approches pour la réalisation de biocapteurs à base de ces transistors (Noor and Krull, 2014). Ces dernières sont comparées dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Comparaison de l'approche descendante et ascendante pour la réalisation de biocapteurs à base de transistors à NFs. Adapté d'après (Noor and Krull, 2014).

	Approche descendante	Approche ascendante
<i>Avantages</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Adaptée pour une production en masse. • Fiabilité et reproductibilité du procédé de fabrication. • Le nombre, la position, la taille des NFs... ne dépendent que du masque et de la résolution des systèmes de lithographie. • Les NFs peuvent être élaborés avec différentes sections pour améliorer la sensibilité des capteurs. 	<ul style="list-style-type: none"> • Flexibilité dans le choix du matériau constituant les NFs. • Concentration et type de dopage ajustable durant la croissance. • Croissance des NFs possible avec des diamètres inférieurs à 10 nm. • L'orientation cristallographique et la direction de croissance peuvent être contrôlées. • Intégration possible sur des substrats flexibles et transparents.
<i>Inconvénients</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Procédé d'intégration long, couteux et complexe. • Choix limité des matériaux constituants les NFs. • Dimensions des NFs limitées par le procédé de fabrication (diamètre des NFs compris entre environ 20 nm et 100 nm). 	<ul style="list-style-type: none"> • Dispersion en longueur et diamètre des NFs. • La fabrication des transistors nécessite de positionner et localiser précisément les NFs ce qui engendre des problèmes d'intégration à grande échelle. • Limitée pour une production de masse. • Difficulté de contrôler précisément le nombre de NFs pontant la source et le drain d'un dispositif à un autre.

Cette liste non-exhaustive dresse les avantages et les inconvénients de la fabrication des transistors à NFs par l'approche descendante ou ascendante. L'approche descendante bénéficie des connaissances technologiques de l'industrie de la microélectronique. Le procédé d'élaboration des transistors est reproductible sur de larges surfaces et il est adapté pour une production en masse. Cependant, la

fabrication nécessite de nombreuses étapes successives complexes qui requièrent des appareils coûteux. De plus, malgré les hautes technologies actuelles, les outils utilisés permettent difficilement d'obtenir des diamètres de NFs en deçà de 20 nm tout en conservant une longueur de plusieurs micromètres. A l'inverse, l'approche ascendante est extrêmement flexible au niveau de la croissance des NFs puisque le choix du matériau, la longueur, le diamètre, le type et la concentration de dopants, l'orientation cristalline peuvent être ajustés durant la synthèse. De plus, des NFs de haute cristallinité et avec des diamètres inférieurs à 10 nm peuvent être obtenus avec cette approche. Cependant, la reproductibilité de la longueur et du diamètre d'un NF à un autre reste difficile. Par ailleurs, le frein principal de cette approche est la complexité de mettre au point une méthode d'intégration des transistors à grande échelle. En effet, la fabrication des dispositifs nécessite d'ajuster manuellement la position d'un NF pour le dépôt des contacts électriques (source et drain). Cette approche ne peut être envisagée pour une production industrielle.

Néanmoins, des techniques se sont développées pour assembler et aligner les NFs entre eux dans des zones bien définies. Ces alignements peuvent être réalisés par la technique « Langmuir-Blodgett » (Whang et al., 2003), par soufflage d'une bulle dans une solution visqueuse de NFs (« blown-bubble ») (Yu et al., 2007), par un flux micro-fluidique (Huang et al., 2001b), par application d'un champ électrique (Freer et al., 2010) ou encore par transfert par contact (« contact printing ») (Javey et al., 2007). Ce type de conception est bien plus adapté pour une production à grande échelle puisque la manipulation d'une importante quantité de NFs permet de faciliter considérablement la fabrication de dispositifs fonctionnels. Toutefois, ces méthodes d'alignement ne permettent pas de garantir avec certitude qu'au moins un NF pontera la source et le drain compromettant ainsi le fonctionnement du transistor. Par ailleurs, le nombre de NFs reliant la source et le drain est aussi difficile à maîtriser et peut engendrer des variations de fonctionnement d'un dispositif à un autre (Noor and Krull, 2014).

D'autres méthodes se sont développées pour assembler les NFs sans la nécessité de les aligner les uns par rapport aux autres. Les NFs forment alors des réseaux aléatoires appelés nanonets qui sont nettement plus faciles à intégrer à grande échelle. Ces nanonets font l'objet de la partie suivante.

I.4. Les nanonets : une alternative prometteuse

I.4.1. Définition, propriétés et avantages d'un réseau de nanostructures

« Nanonet », acronyme de NANOstructured NETwork, est un terme qui a été introduit par George Grüner en 2006 (Grüner, 2007, 2006). Il désigne un réseau de nanostructures unidimensionnelles, aléatoirement orientées à la surface d'un substrat. Deux types de nanonets se distinguent selon l'épaisseur du film formé :

- Les nanonets tridimensionnels présentent une épaisseur comparable à la longueur des nanostructures (Figure I-13(a)).
- Les nanonets bidimensionnels sont définis par une épaisseur de film très inférieure à la longueur des nanostructures (Figure I-13(b)).

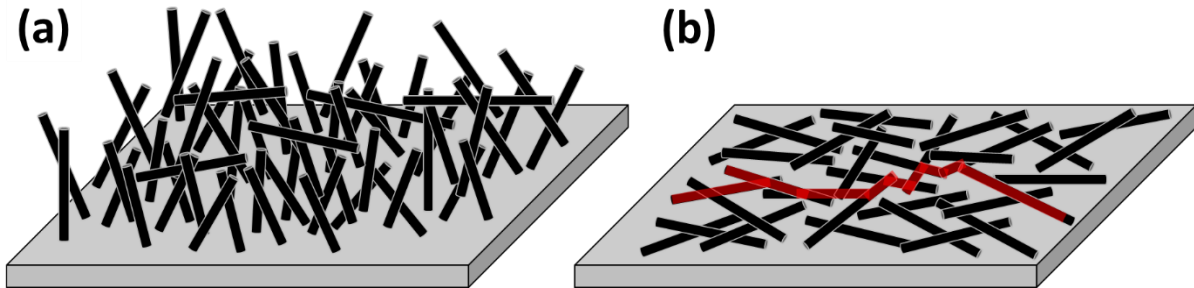


Figure I-13 : Représentation schématique d'un nanonet (a) tridimensionnel et (b) bidimensionnel. Un chemin de percolation est mis en évidence en rouge sur la figure (b).

Un tel réseau qu'il soit tridimensionnel ou bidimensionnel est régi par la théorie de la percolation. La percolation est souvent définie comme un système dans lequel des objets, aléatoirement répartis et de géométrie donnée, peuvent former ou non des connexions entre eux (Broadbent and Hammersley, 1957; Pike and Seager, 1974). Un nanonet est alors défini comme percolant lorsqu'un réseau de taille infinie peut communiquer (par exemple conduire le courant) sur l'ensemble du réseau par l'intermédiaire de chemins de percolation qui implique des nanostructures et des connexions entre nanostructures (Figure I-13(b)). La densité de nanostructures est un paramètre clé pour contrôler la communication dans le milieu via les interconnexions entre nanostructures. De ce fait, il existe une densité critique, appelée **seuil de percolation**, à partir de laquelle des chemins de percolation permettent d'assurer la communication dans le nanonet. La fabrication de dispositifs électriques fonctionnels à partir de nanonets nécessite d'utiliser des densités supérieures au seuil de percolation.

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés aux nanonets bidimensionnels car ils présentent des propriétés remarquables qui sont issues **des nanostructures** mais aussi du **réseau formé par ces nanostructures**. En effet, une fois les nanostructures rassemblées pour former le réseau, de nouvelles propriétés apparaissent et multiplient le nombre de degré de liberté. Ces propriétés ont été séparées suivant les propriétés intrinsèques des nanostructures qui apparaissent à l'échelle nano et microscopique et celles macroscopiques qui proviennent du nanonet (Grüner, 2006; Serre et al., 2015a) :

Propriétés intrinsèques des nanostructures :

- **Nanostructures unidimensionnelles de haute qualité** : Les nanonets peuvent être constitués de nanostructures unidimensionnelles obtenues par l'approche ascendante et bénéficient ainsi des avantages issus de la croissance. Comme nous l'avons vu précédemment, les nanostructures obtenues par cette approche présentent des faibles diamètres pour une haute qualité cristalline et un procédé extrêmement flexible. Les nanonets bénéficient ainsi des propriétés intrinsèques des nanostructures qui le constituent.
- **Surface spécifique** : Par définition, les nanostructures unidimensionnelles sont caractérisées par un rapport longueur sur diamètre, appelé facteur de forme, d'environ deux ordres de grandeur. Cette particularité géométrique leur confère une surface spécifique très élevée qui est en partie responsable des propriétés uniques de ce type de structure. Les nanostructures unidimensionnelles sont naturellement sensibles à leur environnement électrique les plaçant comme des candidates prometteuses pour des applications capteurs.

Propriétés du nanonet :

- **Conductivité électrique** : Au-delà du seuil de percolation, le courant est susceptible de circuler via des chemins de percolation (appelés aussi chemins de conduction) qui impliquent les nanostructures et les connexions entre nanostructures. Ces jonctions entre nanostructures apparaissent comme une barrière énergétique pour les porteurs et sont donc susceptibles d'être plus résistives que les nanostructures (Grüner, 2006; Hu et al., 2010). Elles peuvent alors gouverner la conduction au sein du nanonet. Bien que ces jonctions engendrent des résistances supplémentaires, les auteurs dans la littérature ont su tirer profit de leur potentiel. En effet, de multiples applications en électronique et optoélectronique basées sur des jonctions entre des NFs de type P et N ont vu le jour telles que des diodes (Cui and Lieber, 2001), des transistors ambipolaires (Cui and Lieber, 2001), des portes logiques (Huang et al., 2001a), des photodétecteurs ou encore des diodes électroluminescentes (Li et al., 2006). Les jonctions entre nanostructures jouent ainsi un rôle primordial dans les propriétés du nanonet et nécessitent d'être optimisées.
- **Porosité et transparence optique** : En raison du facteur de forme très élevé des nanostructures, les nanonets ont une transparence optique qui approche 90%. En effet, pour des réseaux percolants peu denses, les nanonets sont essentiellement constitués de vide. Cette propriété rend les nanonets particulièrement attractifs comme électrodes transparentes (Langley et al., 2013). Par ailleurs, l'importante porosité du nanonet peut permettre l'insertion de matériaux fonctionnels (Hu et al., 2010).
- **Résistance mécanique et flexibilité** : Les nanostructures unidimensionnelles présentent une excellente flexibilité grâce à leur facteur de forme élevé. Lorsque ces nanostructures sont rassemblées sous forme de nanonet, l'ensemble du réseau est capable d'être soumis à des déformations mécaniques (Cao et al., 2008) et de s'adapter à la morphologie du substrat (Ternon et al., 2013).
- **Tolérance à la faute et reproductibilité** : Pour des dispositifs électriques, la conduction dans un nanonet est assurée par de multiples chemins de percolation qui relient les deux contacts. Même si un chemin venait à être défectueux, d'autres chemins de conduction subsistent et peuvent garantir la fonctionnalité du dispositif (Grüner, 2006). Par ailleurs, les propriétés macroscopiques du nanonet sont la résultante d'un nombre considérable de nanostructures, ce qui permet de lisser les disparités qui peuvent exister d'un NF à un autre. Par conséquent, les propriétés des nanonets présentent une meilleure reproductibilité que des dispositifs à NF unique comme a pu le montrer Pauline Serre durant ses travaux de thèse (Serre, 2014; Serre et al., 2015a).
- **Possibilité de fonctionnalisation** : Comme pour les films minces, les nanostructures composant le nanonet peuvent être fonctionnalisées avec par exemple des molécules ou des protéines.

Les nanonets présentent des avantages incontestés grâce à la combinaison astucieuse des propriétés intrinsèques des nanostructures avec celles du nanonet. Selon Zhao et Grüner, la morphologie « nanonet » peut être considérée comme une quatrième phase de matériau, venant s'ajouter aux structures monocristalline, polycristalline et amorphe (Zhao and Grüner, 2012). La flexibilité dans le choix des nanostructures et la structure unique du réseau laissent imaginer un large spectre applicatif pour les nanonets comme nous allons le voir dans la partie suivante.

I.4.2. Les différents nanonets et leurs applications

I.4.2.1. Méthodes d'assemblage des nanostructures en nanonet

Outre les propriétés remarquables des nanonets, la conception aisée de ces réseaux les rend aussi particulièrement attractifs. Pour cela, les nanostructures sont généralement dispersées en solution pour former une suspension colloïdale. Puis, de nombreuses techniques se sont développées pour déposer les nanostructures sous formes de réseaux aléatoires telles que le dépôt de goutte (Lee et al., 2008), la tournette (Meitl et al., 2004), le spray (Tenent et al., 2009), le procédé Langmuir-Blodgett (Acharya et al., 2006) ou encore la filtration sous vide (Wu et al., 2004). Toutes ces méthodes nécessitent un faible budget thermique (inférieur à 200°C) et sont aisément transférables à grande échelle.

Parmi ces techniques de dépôt, la filtration sous vide (Wu et al., 2004) est amplement utilisée dans la littérature car elle permet de produire des réseaux de nanostructures homogènes à faible coût et sur de grandes surfaces. Durant la filtration de la solution, les nanostructures sont piégées aléatoirement à la surface d'un filtre poreux. L'accumulation progressive des nanostructures sur la surface du filtre diminue la vitesse du débit dans ces zones induisant une augmentation du flux dans les zones démunies de nanostructures. Ces différentes vitesses de débit mises en jeu sont à l'origine du mécanisme d'auto-assemblage et de l'homogénéité du nanonet. Une fois le nanonet formé après la filtration, ce dernier est transféré sur le substrat désiré soit par dissolution du filtre (Wu et al., 2004) soit par contact (Zhang et al., 2006). Ce procédé peut être adapté pour une large variété de nanostructures telles que des NFs d'oxyde de zinc (Demes et al., 2017), de silicium (Mulazimoglu et al., 2013; Serre et al., 2014), de germanium (Aksoy et al., 2012) ou encore des nanotubes de carbone (CNTs) (Hu et al., 2004; Wu et al., 2004). Par ailleurs, la taille du nanonet est conditionnée uniquement par la taille du filtre utilisé et il peut donc être facilement agrandi. Enfin, les nanonets formés peuvent être transférés sur différents types de substrats (isolant, conducteur, transparent, rigide, flexible...) comme l'atteste la Figure I-14.

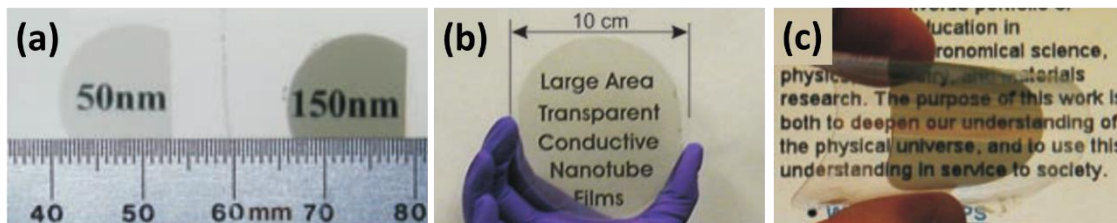


Figure I-14 : Nanonets de nanotubes de carbone fabriqués par filtration sous vide puis transférés sur des substrats (a) en quartz, (b) en saphir et (c) en plastique. D'après (Wu et al., 2004).

L'assemblage des nanostructures sous forme de nanonet est une étape critique pour contrôler les propriétés physico-chimiques qui en découlent. Ces propriétés sont discutées dans la partie ci-dessous pour des nanonets constitués de nanostructures métalliques et semi-conductrices.

I.4.2.2. Les nanonets métalliques

Les nanonets formés par des nanostructures métalliques ou par des CNTs métalliques peuvent être utilisés par exemple comme matériau conducteur transparent (Hu et al., 2010; Langley et al., 2013). Cet exemple d'application est une combinaison astucieuse du potentiel des nanonets qui tire profit des nanostructures conductrices et de leur assemblage en réseau. En effet, d'une part, les NFs métalliques comme l'argent ou les CNTs présentent une excellente conductivité électrique. D'autre part, leur assemblage en réseau forme

des chemins de percolation qui permettent d'assurer la conduction électrique sur de larges surfaces. De plus, l'utilisation d'une faible densité permet aux nanonets d'être transparents sur une large gamme spectrale et notamment dans le visible comme l'atteste la Figure I-15(a). Il en résulte que les nanonets métalliques sont des candidats prometteurs pour la fabrication de matériaux flexibles, conducteurs et transparents. De fait, les performances électriques et optiques des nanonets à NFs d'argent ou à CNTs sont capables de rivaliser avec l'oxyde d'étain dopé indium (ITO), matériau actuellement utilisé pour la réalisation d'électrodes transparentes. Toutefois, l'ITO est un matériau coûteux, peu abondant et fragile, c'est pourquoi des recherches intensives sont menées aujourd'hui pour le remplacer afin de subvenir aux besoins grandissants de l'électronique flexible. Par exemple, de tels nanonets transparents et conducteurs peuvent être intégrés comme électrode au sein de diodes électroluminescentes organiques (OLED) (Aguirre et al., 2006). Un exemple d'OLED contenant une électrode en nanonet de CNTs est illustré en Figure I-15(b).

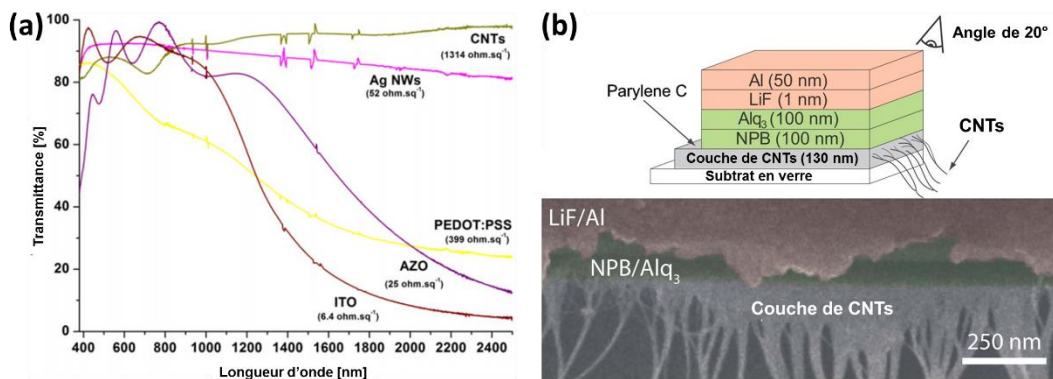


Figure I-15 : (a) Transmittance optique des nanonets à NFs d'argent (Ag NWs), des CNTs, d'un polymère conducteur (PEDOT:PSS) et de deux matériaux inorganiques (l'ITO et l'oxyde de zinc dopé aluminium noté AZO) (Langley et al., 2013). (b) Schéma et image en coupe de microscopie électronique à balayage d'un dispositif OLED constitué d'une électrode en nanonet de CNTs (Aguirre et al., 2006).

I.4.2.3. Les nanonets semi-conducteurs

Parmi les nanonets à nanostructures semi-conductrices, les oxydes métalliques ont été étudiés dans la littérature. Des nanonets à NFs d'oxyde de zinc (ZnO) (Dalal et al., 2008; Sun and Siringhaus, 2005; Unalan et al., 2009) ou à NFs d'oxyde d'étain alignés (SnO₂) (Sun et al., 2010) ont été utilisés par exemple comme canal d'un transistor à effet de champ. Unalan *et al* (Unalan et al., 2009) ont montré que les transistors à nanonets de ZnO présentent de bonnes performances électriques avec des rapports On sur Off atteignant 10⁵ et des mobilités de l'ordre de 10 cm²V⁻¹s⁻¹. De plus, ces transistors offrent des mobilités supérieures à celles des dispositifs organiques tout en étant flexibles et transparents dans le domaine du visible. Sun *et al* (Sun et al., 2010) ont observé une amélioration de la mobilité des transistors formés de NFs alignés de SnO₂ lorsque ces derniers sont mesurés sous vide ou sous éclairage. Cette sensibilité des transistors à leur environnement résulte d'un processus d'adsorption et de désorption de molécules présentes en surface des NFs. En effet, les ions OH⁻ et O₂⁻ apportés par l'humidité et le dioxygène de l'air créent une zone de déplétion dans les NFs lorsqu'ils sont adsorbés à leur surface. L'augmentation de la zone de déplétion empêche le passage des porteurs à travers les jonctions entre les NFs ce qui diminue le courant dans le transistor (Figure I-16(a)). Cette particularité rend les nanonets à NFs d'oxydes métalliques particulièrement intéressants pour des applications capteurs. Bai *et al* (Bai et al., 2014) ont, quant à eux,

fabriqué des détecteurs d'ultra-violet avec des nanonets de NFs de ZnO. D'après leur modèle, l'augmentation du courant sous éclairage est due d'une part à une diminution de la hauteur de la barrière de Schottky à l'interface du contact métallique et des NFs. D'autre part, cette augmentation tient compte aussi d'une diminution de la hauteur de barrière énergétique au niveau des jonctions NF-NF. Par ailleurs, Zhang *et al* (Zhang et al., 2004) ont reporté une amélioration notable de la sensibilité des NFs d'oxyde d'indium aux dioxydes d'azote lorsque des jonctions entre NFs sont présentes. Nous pouvons en déduire, tout d'abord, que le courant est majoritairement gouverné par les jonctions entre NFs. De plus, ces dernières jouent un rôle primordial dans le fonctionnement des capteurs (gaz, chimique ou lumière) puisqu'elles améliorent leur sensibilité.

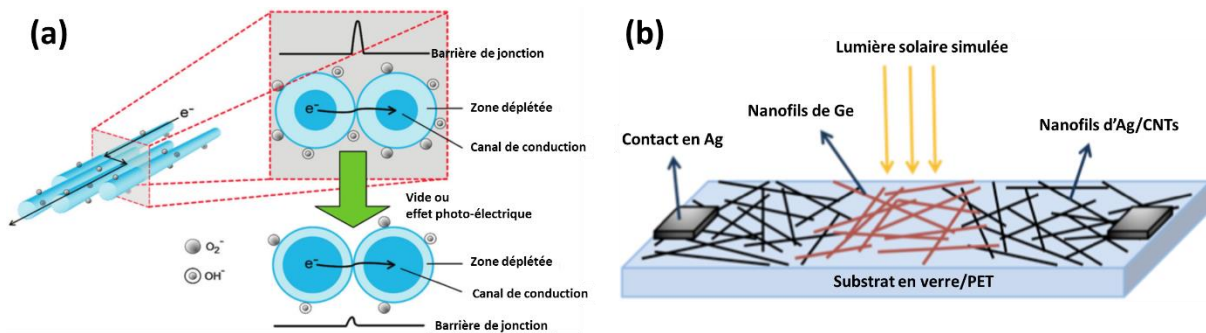


Figure I-16 : Illustration schématique du transfert des électrons au niveau des jonctions entre NFs de SnO₂ alignés. Sous vide ou sous éclairage, la diminution de la quantité de molécules adsorbées diminue la zone de déplétion et facilite le passage des électrons au niveau des jonctions entre NFs (Sun *et al.*, 2010). (b) Photodétecteur constitué entièrement de nanonets. La couche active est en NFs de germanium et les électrodes en NFs d'argent et CNTs (Aksoy *et al.*, 2012).

Nous avons vu précédemment que les nanonets de CNTs entrent dans la catégorie métallique. Toutefois, ces nanonets peuvent aussi exprimer un caractère semi-conducteur puisqu'ils sont composés naturellement d'un mélange d'environ 2/3 de CNTs semi-conducteurs pour 1/3 de métalliques. Ainsi, en ajustant la densité de sorte à se trouver sous le seuil de percolation métallique, ces réseaux peuvent donc aussi être utilisés pour leur propriété semi-conductrice et ouvrent un champ d'applications conséquent. Par exemple, les nanonets de CNTs peuvent être intégrés sous forme de transistor à effet de champ flexible. Ainsi, Cao *et al* (Cao et al., 2008) ont démontré que ces transistors offrent de bonnes performances électriques avec une mobilité de $80 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et une pente sous le seuil de $140 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$. De nombreux groupes ont travaillé sur ces transistors à nanonets de CNTs dès le début des années 2000 (Hu et al., 2010). Bien que d'importants progrès aient été réalisés sur l'amélioration des transistors à nanonets de CNTs, la reproductibilité des dispositifs reste à ce jour un défi. Par ailleurs, les transistors à base de nanonets de CNTs ont aussi été utilisés pour la détection de molécules biologiques telle que le glucose, la dégradation enzymatique ou encore l'hybridation de l'ADN (Hu et al., 2010). Ce type de transistors a aussi été intégré comme détecteur de gaz (Hu et al., 2010).

Enfin, des nanonets à base de NFs de germanium ont été étudiés dans la littérature bien que cela reste anecdotique. Ils ont été utilisés notamment comme couche active pour la photodétection (Aksoy et al., 2012; Rabbani et al., 2016). Aksoy *et al* (Aksoy et al., 2012) ont démontré que les propriétés de différents nanonets peuvent être associées astucieusement de sorte à former un dispositif fonctionnel et ont

proposé un photodétecteur constitué uniquement de nanonets dans lequel la couche active est en NFs de germanium alors que les électrodes sont en CNTs et en NFs d'argent (Figure I-16(b)).

Les nanonets de silicium, qui sont au cœur de ce travail, entrent aussi dans la catégorie des « nanonets semi-conducteurs » et sont abordés en détails dans la partie suivante.

I.4.3. Les nanonets de silicium

Comme pour le germanium, la littérature portant sur les nanonets de silicium reste peu abondante et ce, en dépit d'une croissance très bien maîtrisée des NFs et de l'excellente mobilité des porteurs des matériaux massifs (Jacoboni et al., 1977; Sze and Irvin, 1968). L'une des raisons plausibles du désintérêt pour ces nanonets est la formation d'un oxyde qui se forme autour des NFs dès lors qu'ils sont exposés à l'air. Cet oxyde natif est un isolant électrique et limite ainsi la conduction à travers les jonctions entre NFs et la fabrication de dispositifs à long canal (Heo et al., 2008). Pour remédier à cet inconvénient majeur, Heo *et al* (Heo et al., 2008) ont eu recours à des contacts métalliques intermédiaires dans le canal du transistor pour permettre au courant de circuler malgré des jonctions isolantes entre NFs de Si. Le groupe de Lieber (Whang et al., 2003) a également réalisé des dispositifs avec des réseaux de NFs de silicium. Cependant la longueur des NFs reste proche de la longueur du canal et par conséquent le courant peut circuler directement d'un contact à un autre sans emprunter des jonctions entre NFs. Les nanonets de Si ont enfin aussi été étudiés par le groupe d'Unalan pour des applications de photodétection (Mulazimoglu et al., 2013). D'après leurs observations, la lumière permet de diminuer la hauteur de barrière énergétique au niveau des jonctions entre NFs et donc autoriser le passage du courant dans les dispositifs. Toutefois, la longueur du canal reste comparable à celle des NFs.

D'autres études sur les nanonets de Si ont été réalisées au sein du LMGP durant les précédents travaux de thèse de Pauline Serre (Serre, 2014). Elle a étudié les propriétés électriques de résistors constitués de réseaux de NFs de Si dégénérés (NFs fortement dopés). Elle a tout d'abord montré que lorsque les NFs sont désoxydés, les dispositifs peuvent être stabilisés électriquement dès lors qu'ils sont maintenus sous azote (Serre et al., 2015a). Ainsi, en l'absence de son oxyde natif, le courant peut circuler à travers le réseau en empruntant les jonctions entre NFs de Si. De plus, les dispositifs réalisés présentent une excellente reproductibilité électrique. En effet, en comparant des résistors constitués de nanonets (Figure I-17(a)) à des dispositifs à NF unique provenant de la même croissance (Figure I-17(b)), la gamme de fluctuation a pu être estimée et comparée. D'après la Figure I-17, la dispersion en courant mesuré sur un grand nombre de dispositifs est clairement plus faible pour les réseaux de NFs (18 %) que pour les NFs les constituant (64%) ce qui témoigne de l'effet de moyenne provenant du nanonet. Néanmoins, cette contrainte de stockage sous azote qui est nécessaire pour éviter l'oxydation des NFs compromet toute réalisation d'un dispositif fonctionnel à l'air. Pour remédier à ce problème majeur, Pauline Serre a également montré dans sa thèse que les propriétés électriques de ces dispositifs peuvent être stabilisées grâce à un traitement thermique approprié. En effet, ce recuit permet de fritter les jonctions entre les NFs¹ empêchant ainsi

¹ C. Ternon, P. Serre, J. M. Lebrun, V. Brouzet, **M. Legallais**, S. David, T. Luciani, C. Pascal, T. Baron, and J. M. Missiaen, "Low Temperature Processing to Form Oxidation Insensitive Electrical Contact at Silicon Nanowire/Nanowire Junctions," *Adv. Electron. Mater.*, vol. 1, no. 10, pp. 1–8, Oct. 2015.

toute réoxydation ultérieure sous air. Cela permet d'assurer le passage des porteurs à travers les jonctions et ainsi de stabiliser les propriétés électriques à l'air pour une durée probable de plusieurs années.

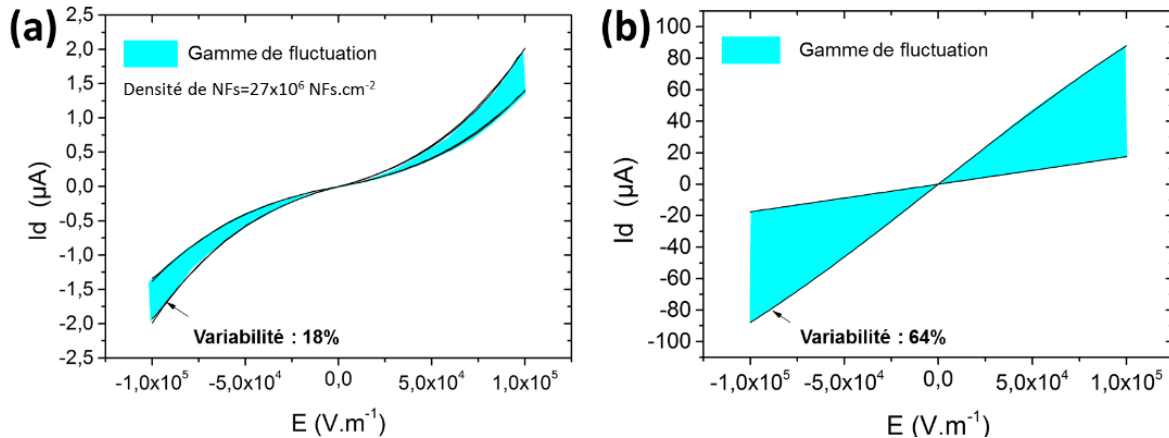


Figure I-17 : Comparaison des caractéristiques électriques de résistors élaborés avec (a) des nanonets et (b) des NFs uniques provenant de la même croissance. La gamme de fluctuation a été obtenue à partir des caractéristiques extrémales déterminées sur 100 et 6 dispositifs pour (a) et (b) respectivement (Serre, 2014).

Malgré leur potentiel évident, nous avons vu que les nanonets de Si ont été peu étudiés dans la littérature probablement en raison de leur oxydation rapide lorsqu'ils sont exposés à l'air. Grâce à l'optimisation des jonctions entre NFs par frittage, nous avons réussi à démontrer que ces jonctions peuvent être stabilisées sous air, maintenant ainsi la circulation du courant au travers du nanonet. Par conséquent, cette avancée majeure ouvre un champ d'applications conséquent pour les nanonets de Si. Nous allons désormais nous focaliser sur les biocapteurs à ADN qui suscitent aujourd'hui une grande effervescence et montrer en quoi les nanonets de Si peuvent être des candidats prometteurs pour cette application.

I.5. Les biocapteurs à ADN

I.5.1. Description de l'ADN

L'Acide DésoxyriboNucléique, communément appelé ADN, constitue le patrimoine génétique de tout être vivant et le vecteur de l'hérédité. Sa structure particulière a été mise en évidence par Franklin, Watson et Crick en 1953 grâce à des analyses par diffraction des rayons X de fibres d'ADN. Leur découverte révolutionnaire, publiée dans un article de deux pages, a bouleversé le domaine de la biologie (Watson and Crick, 1953). Ils ont montré que l'ADN est une structure tridimensionnelle à deux chaînes hélicoïdales enroulées chacune autour de l'autre autour du même axe (Figure I-18(a)). Elle est composée d'une succession d'unités de bases appelées nucléotides qui sont constituées chacune d'un désoxyribose (un sucre), d'un groupement phosphate et d'une base azotée. Il existe quatre bases azotées différentes : l'adénine (A), la thymine (T), la cytosine (C) et la guanine (G). Les deux chaînes sont liées entre elles par l'intermédiaire des ponts hydrogènes qui se forment entre les nucléotides. Le rapprochement entre ces deux brins n'est rendu possible que par la complémentarité des nucléotides. En effet, A ne peut se lier qu'avec T puisqu'ils forment entre eux deux liaisons hydrogènes alors que G et C en partagent trois (Figure I-18(b)). De ce fait, la séquence des nucléotides d'une chaîne doit être parfaitement complémentaire à l'autre chaîne pour qu'elles s'apparient entre elles. Par ailleurs, au niveau de sa morphologie, le diamètre de la double hélice est de 2 nm et sa longueur dépend du nombre de nucléotides. Sachant que la distance entre deux nucléotides est de $0,34 \text{ nm}$ et le pas de l'hélice est de $3,4 \text{ nm}$, l'ADN contient ainsi 10 paires

de nucléotides par tour. De plus, il est intéressant de préciser que le groupement phosphate de chaque base porte une charge négative (Figure I-18(b)). La charge totale d'un brin d'ADN est donc le produit du nombre de nucléotides avec la charge élémentaire. C'est la présence de ces charges négatives que nous allons exploiter dans nos biocapteurs.

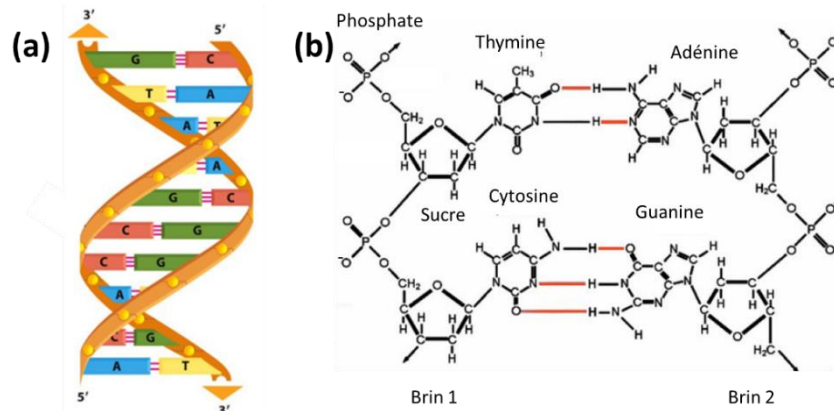


Figure I-18 : (a) Représentation schématique en double hélice de deux chaînes complémentaires d'ADN. (b) Formules chimiques développées des bases T et C liées respectivement par des ponts hydrogènes avec les bases A et G. Pour (a) et (b), les liaisons hydrogènes sont mises en évidence en rouge (Serre, 2014).

I.5.2. Principe de fonctionnement d'un capteur à ADN

La détection d'une substance biologique (par exemple une protéine ou l'ADN) nécessite généralement deux éléments :

- **Un récepteur** qui interagit spécifiquement avec la substance biologique à détecter.
- **Le transducteur** qui convertit l'information qui provient du récepteur en une grandeur physique. Il va ainsi exploiter une propriété de la molécule biologique pour le traduire en un signal (optique, électrique...).

Le principe de fonctionnement d'un capteur à ADN est de détecter l'hybridation d'un brin d'ADN nommé **ADN cible**. Cette hybridation survient lorsque les récepteurs du capteur, appelé **ADN sonde**, sont constitués du brin complémentaire de celui à détecter. On parle alors de concept de détection de type « clé-serrure » puisqu'en raison de la spécificité de l'ADN, la détection ne peut avoir lieu qu'avec son brin parfaitement complémentaire. Comme pour tout capteur, les biocapteurs à ADN doivent satisfaire de nombreuses spécifications dont les plus importantes sont listées ci-dessous :

- La **sensibilité** du capteur est le rapport entre la variation du signal et la variation de la concentration de l'ADN cible.
- La **limite de détection**, liée à la sensibilité, correspond à la concentration minimale d'ADN cible que le capteur est susceptible de détecter.
- La **sélectivité** du capteur est définie comme l'aptitude du dispositif à distinguer la réponse provenant de l'ADN complémentaire de celle d'autres brins d'ADN non-complémentaires.
- L'**interférence** définit la stabilité du capteur vis-à-vis d'autres espèces biologiques, molécules ou ions qui seraient susceptibles d'entraver sa réponse. Les matrices complexes comme le sang qui

est composé d'une importante quantité de composés chimiques (oxygène, sels, nutriments, protéines...) peuvent modifier le fonctionnement du capteur.

- Le **temps de réponse** correspond au temps requis pour que le signal mesuré atteigne 90 % de sa valeur maximale après mise en contact avec l'ADN cible.
- La **dérive** du capteur est définie comme l'évolution de la ligne de base du capteur en l'absence d'ADN cible.

Le domaine des capteurs à ADN s'est considérablement développé dans les années 2000, notamment grâce au vaste projet de décryptage du génome humain (« Human Genome Project »). De plus, poussée par la feuille de route "More Than Moore", la demande croissante de capteurs miniatures, toujours plus performants et capables de donner une information en temps réel, continue d'alimenter activement la recherche dans ce domaine. Nous allons à présent nous concentrer sur les différentes techniques développées dans la littérature pour détecter l'hybridation de l'ADN. Quatre systèmes de transduction basés sur différents principes physico-chimiques sont généralement utilisés : les biocapteurs électrochimiques, mécaniques, optiques et à effet de champ.

1.5.3. Les différents types de détection

1.5.3.1. Avec ou sans marquage ?

La détection de l'hybridation de l'ADN cible à partir des différentes méthodes qui seront décrites ci-dessous peut ou non nécessiter un marquage de l'ADN. Les méthodes de détection avec marquage consistent à modifier l'espèce biologique avec un marqueur qui servira ensuite pour sa détection. Pour la détection de l'hybridation de l'ADN, le marquage est généralement réalisé sur l'ADN cible qui sera ensuite détecté après son hybridation avec l'ADN sonde. Différents types de marqueur peuvent être utilisés comme des fluorophores, des nanoparticules (d'or ou d'argent), des organométalliques comme le ferrocène ou encore des enzymes (Sassolas et al., 2008).

A la différence des techniques avec marquage, les méthodes sans marquages sont très attractives puisqu'elles évitent une étape de préparation. Les méthodes de détection qui en découlent sont basées directement sur les propriétés physico-chimiques de l'ADN.

Pour chacune des méthodes de détection présentées ci-dessous, il sera précisé si elles ont recours ou non à un marquage de l'ADN.

1.5.3.2. Les biocapteurs électrochimiques

D'une manière générale, un biocapteur électrochimique repose sur l'immobilisation du récepteur sur une électrode qui est sensible aux espèces libérées ou absorbées lors de la réaction chimique entre le récepteur et la biomolécule cible. Le premier biocapteur mis au point en 1962 était électrochimique et permettait de mesurer le glucose (Clark and Lyons, 1962). Un biocapteur électrochimique peut mesurer, par exemple, le courant qui traverse la cellule électrochimique (ampérométrie), la différence de potentiel entre une électrode de travail et de référence (potentiométrie) ou encore l'impédance (impédancemétrie). Dans le cas de la détection de l'hybridation de l'ADN, les biocapteurs électrochimiques ont été amplement étudiés en raison de leur haute sensibilité, faible taille, faible coût de fabrication et leur compatibilité avec l'industrie de la microélectronique (Bakker and Telting-diaz, 2002). La détection électrochimique de l'hybridation de l'ADN peut être réalisée indirectement par marquage avec du

ferrocène, des nanoparticules ou des enzymes. A l'inverse, elle peut se faire directement grâce à l'électroactivité des nucléotides de l'ADN. Cette propriété de l'ADN a été reportée pour la première fois par Palecek (Paleček, 1960) qui a mis en évidence des réactions d'oxydo-réduction lors de l'hybridation de l'ADN. La détection électrochimique permet d'atteindre des seuils de détection jusqu'à environ 1 fM . Le manque de sélectivité de ces types de capteurs peut être un frein à leur utilisation. En effet, dans les matrices complexes, d'autres espèces électroactives peuvent altérer le fonctionnement du capteur en s'agglomérant au niveau de l'électrode.

I.5.3.3. Les biocapteurs mécaniques

Les avancées majeures dans le domaine de la micro et nanofabrication ont permis de fabriquer des dispositifs mécaniques à l'échelle nanométrique. Les biocapteurs mécaniques bénéficient ainsi des connaissances technologiques de l'industrie de la microélectronique. Cela permet la conception de nanosystèmes de plus en plus petits, reproductibles et surtout compatibles avec une production de masse à grande échelle. De plus, la miniaturisation continue des dispositifs améliore drastiquement la sensibilité de ces biocapteurs mécaniques car la masse minimum détectable est proportionnelle à la masse du dispositif (Arlett et al., 2011). Deux principaux types de biocapteurs mécaniques ont été étudiés dans la littérature pour la détection de l'hybridation de l'ADN :

- **Des microbalances à quartz** : Ce type de biocapteur tire profit des propriétés de piézoélectricité du quartz. L'application d'un champ électrique extérieur déforme le cristal et le fait résonner à une fréquence d'oscillation donnée. La variation de masse qui survient lors de l'hybridation de l'ADN modifie cette fréquence d'oscillation et peut être ainsi détectée. Cette méthode de détection peut être réalisée sans marquage. L'ADN cible peut être marqué avec des nanoparticules afin de décupler sa masse et a fortiori amplifier le signal du biocapteur (Mao et al., 2006). Ces biocapteurs mécaniques peuvent atteindre un seuil de détection de l'ordre de 1 fM .
- **Des microcantilevers** : Un tel biocapteur, illustré sur la Figure I-19, mesure les déformations mécaniques d'un cantilever lors l'hybridation de l'ADN cible (Fritz et al., 2000). Pour cela, l'ADN sonde est immobilisé sur le levier puis, lors de l'hybridation, la variation de masse apportée par l'ADN cible provoque une déflexion (en mode statique) ou une modification de la fréquence de résonance (en mode dynamique) du cantilever qui sont mesurées avec un laser. Ces nanosystèmes ne nécessitent pas de marquage. Cependant, ils sont relativement fragiles ce qui peut rendre difficile leur fonctionnalisation.

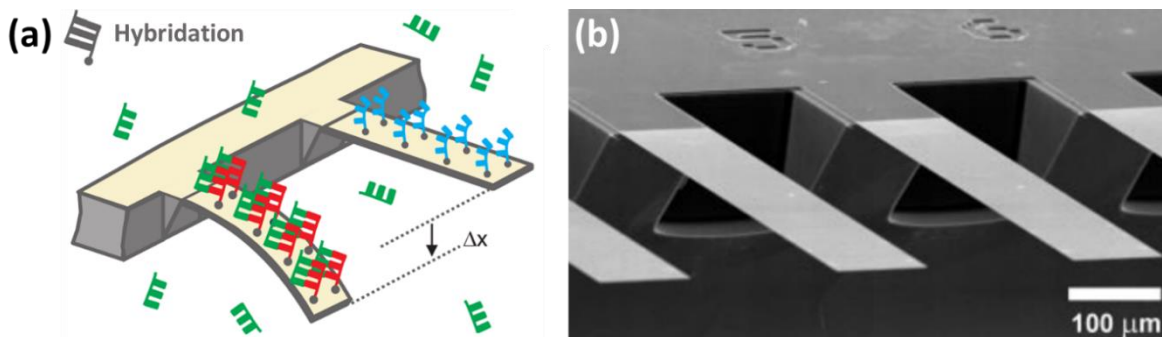


Figure I-19 : (a) Représentation schématique et (b) image de microscopie électronique à balayage d'un microcantilever utilisé pour la biodétection (Fritz et al., 2000).

I.5.3.4. Les biocapteurs optiques

Pour la détection de l'ADN, une large variété de biocapteurs optiques a été développée dans la littérature (Sassolas et al., 2008). Un bref descriptif du principe de fonctionnement des principaux différents biocapteurs est présenté ci-dessous :

- La **fluorescence** consiste à détecter optiquement un fluorophore préalablement fixé sur les brins d'ADN cible. Ce fluorophore est excité par l'intermédiaire d'une source lumineuse à une longueur d'onde donnée. Lors de son retour à l'état fondamental, ce dernier réémet un signal de fluorescence à une longueur d'onde plus élevée qui est détecté par un microscope optique. Ces biocapteurs peuvent être extrêmement sensibles puisque le seuil de détection de l'ADN peut atteindre 10 aM .
- La **résonance des plasmons de surface** (SPR) repose sur la mesure des changements d'indice de réfraction à l'interface entre un prisme métallisé et une solution. L'ADN sonde est immobilisé à la surface du prisme puis lors de l'hybridation de l'ADN cible, la présence des biomolécules modifie localement l'indice de réfraction. Cette technique permet de détecter l'ADN à des seuils de l'ordre de 1 fM et ne nécessite aucun marquage.

La détection optique de l'ADN a été largement publiée dans la littérature et ces techniques ne sont pas les seules à avoir été étudiées. Citons aussi la détection par interférométrie, colorimétrie, la chimiluminescence ou encore la spectroscopie Raman de surface exaltée.

I.5.3.5. Les biocapteurs à effet de champ

Ces biocapteurs reposent sur l'effet de champ décrit précédemment pour les transistors MOSFETs (partie I.1.2.3 de la page 10). L'adsorption d'espèces chargées à la surface du canal du transistor modifie la charge de surface ce qui influe sur la densité de porteurs libres au sein du canal. Par exemple, l'adsorption de charges négatives en surface d'un canal dopé N repousse les électrons de la surface tandis que, pour un type P, les trous sont attirés à la surface. Comme énoncé précédemment, un tel biocapteur à effet de champ présente généralement une configuration de grille en face arrière comme l'illustre la Figure I-20(a). Après avoir immobilisé un premier brin d'ADN (ADN sonde) à la surface du canal, la caractéristique de transfert du transistor est mesurée. Lors de l'hybridation avec le second brin complémentaire (ADN cible), la caractéristique de transfert du transistor se retrouve décalée vers des tensions de grille positives pour contrebalancer les charges négatives apportées par l'ADN (Figure I-20(b)). Ainsi, la détection de l'hybridation de l'ADN peut être réalisée soit par la mesure du décalage de la tension de seuil soit par mesure de la variation du courant de drain du transistor.

Cette méthode de détection ne nécessite aucun marqueur sur l'ADN puisqu'elle repose sur la charge naturellement portée par chaque nucléotide. De plus, cette technique offre une bonne sensibilité et sélectivité car le capteur ne répond qu'en présence de l'ADN cible hybridé à la surface du canal. Enfin, elle bénéficie des progrès conséquents réalisés dans le domaine de la microélectronique et permet la réalisation de capteurs reproductibles à grande échelle. Toutefois, une attention particulière doit être portée aux autres espèces chargées (ions ou autres molécules biologiques) présentes simultanément dans l'analyte car elles sont susceptibles de perturber le signal provenant de l'ADN. Ce type de détection a été introduit pour la première fois par Bergveld en 1972 qui a démontré que le courant du transistor est modulé en présence d'ions à la surface de l'oxyde de grille (Bergveld, 1972). En 1997, la détection

d'espèces chargées par effet de champ a été étendue à l'ADN par Souteyrand *et al* (Souteyrand et al., 1997).

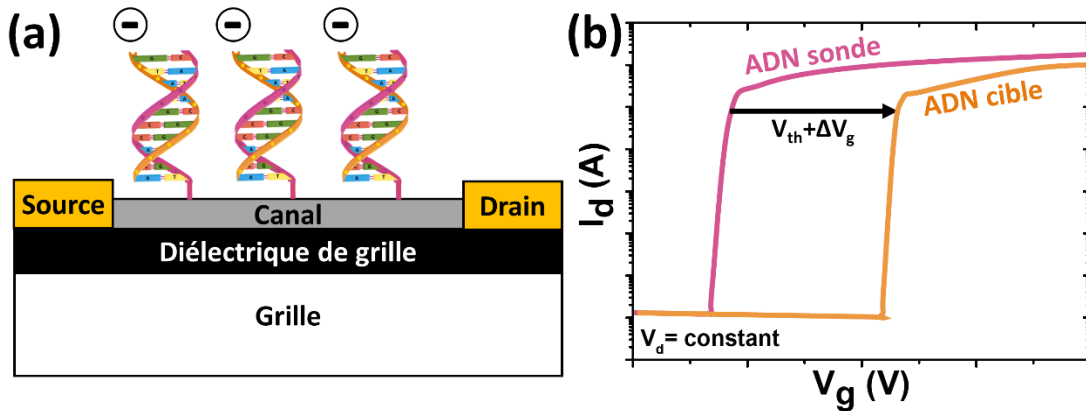


Figure I-20 : Principe de fonctionnement d'un biocapteur à effet de champ pour la détection de l'hybridation de l'ADN. (a) Schéma d'un biocapteur typique avec une grille en face arrière. (b) Caractéristiques de transfert avant puis après hybridation de l'ADN cible complémentaire.

Nous allons à présent nous intéresser aux nanofils de silicium pour la bio-détection par effet de champ.

I.5.4. Intérêt des nanofils de silicium pour la bio-détection par effet de champ

Depuis les années 2000, les biocapteurs à effet de champ composés de nanofils de silicium ont attiré l'intérêt des chercheurs. En raison de leur diamètre comparable avec de nombreuses macromolécules biologiques, ces nanostructures offrent la possibilité de développer des transducteurs à l'échelle moléculaire qui sont un lien direct avec le monde biologique. De plus, comme nous l'avons vu précédemment, les NFs de Si présentent un rapport surface sur volume très important pour lequel la proportion d'atomes en surface est similaire à celui dans le volume. Ces nanostructures sont ainsi dominées par les effets de surface les rendant ultra-sensibles à leur environnement électrique extérieur. Prenons l'exemple illustré en Figure I-21(a) d'un NF de Si dopé P sur lequel de l'ADN (chargé négativement) est immobilisé. Lorsque ces espèces chargées interagissent avec la surface du NF, les porteurs majoritaires, constitués par les trous, sont attirés à la surface du NF. Pour un NF avec un diamètre à l'échelle nanométrique, l'ensemble de son volume peut être affecté par cette perturbation électrostatique améliorant ainsi la sensibilité (Gao et al., 2010). Cette particularité est un avantage majeur par rapport aux films minces dans lesquels l'interaction se déroule uniquement à sa surface (Figure I-21(b)).

A noter que, dans le cas d'un semi-conducteur de type N, les électrons sont eux repoussés de la surface vers le cœur du NF créant cette fois-ci une zone de désertion. Enfin, l'oxyde natif (SiO_2) qui recouvre naturellement les NFs de Si peut être fonctionnalisé aisément avec des molécules biologiques (Noor and Krull, 2014). Cette caractéristique favorise alors l'immobilisation des récepteurs qui est indispensable pour la réalisation d'un biocapteur.

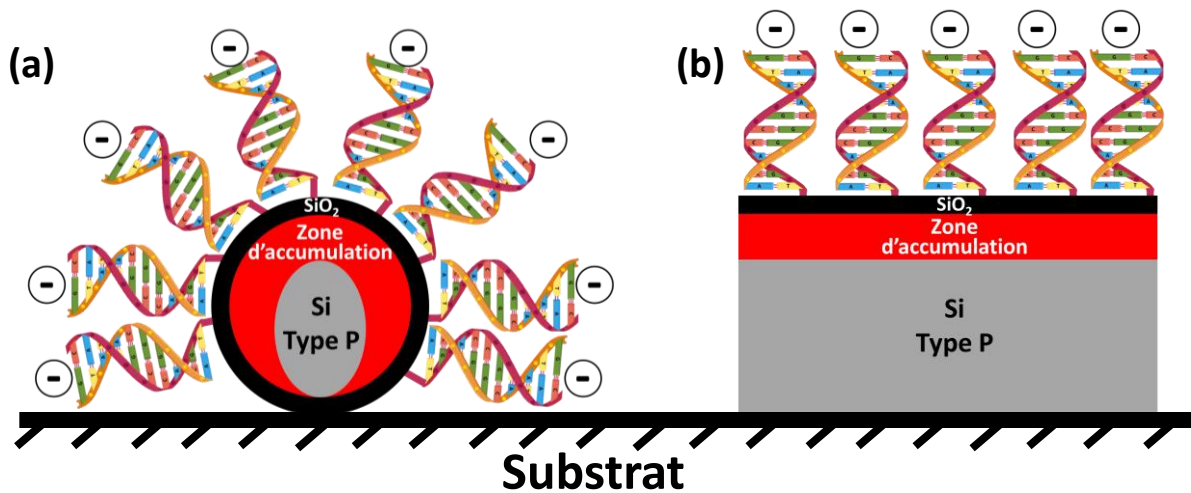


Figure I-21 : Comparaison de l'effet électrostatique de l'ADN (chargé négativement) sur un (a) NF et (b) une couche mince de silicium dopé P.

Une année après la réalisation du premier transistor à NF de Si, le groupe de Lieber présenta en 2001 leurs premiers résultats de détection d'espèces chargées par effet de champ avec des NFs de Si (Cui et al., 2001b). Après avoir fonctionnalisé les NFs, les transistors à effet de champ élaborés présentaient une sensibilité aux variations de pH suite à des phénomènes de protonation et dé-protonation. De plus, l'immobilisation de récepteurs biologiques leur a permis de détecter en temps réel, rapidement et surtout sans marqueur des protéines chargées jusqu'à des concentrations de l'ordre de 1 pM . Toutes ces perturbations électrostatiques de la surface des NFs impliquent une modification de la répartition des porteurs mobiles au sein des NFs ce qui engendre des variations du courant dans le transistor. En 2004, le même groupe (Hahm and Lieber, 2004) présenta le premier capteur à ADN par effet de champ à base de NF de Si (Figure I-22(a)). Grâce à la charge négative portée par le groupement phosphate de chaque nucléotide, ils sont parvenus à détecter sélectivement l'ADN sans marqueur avec une limite de 10 fM . Cette avancée majeure reçut immédiatement un véritable succès.

De nombreux groupes ont travaillé sur l'amélioration du seuil de détection de l'hybridation de l'ADN comme l'illustre la Figure I-22(b). Cette liste non-exhaustive montre une diminution du seuil de détection de l'ordre d'une décade tous les deux ans entre 2004 et 2013. Même si les variations dans les méthodes d'élaboration des biocapteurs ne permettent pas une comparaison directe d'un groupe à l'autre, cette Figure I-22(b) témoigne de l'attractivité que suscitent les biocapteurs à NFs de Si. Un constat intéressant nécessite d'être apporté sur le choix de la technique d'élaboration des NFs de Si. Malgré un premier biocapteur à ADN fabriqué avec une approche ascendante (Hahm and Lieber, 2004), il semblerait que l'approche descendante soit favorisée dans la littérature probablement en raison d'une production possible à grande échelle compatible avec l'industrie de la microélectronique (partie I.3.5, page 23).

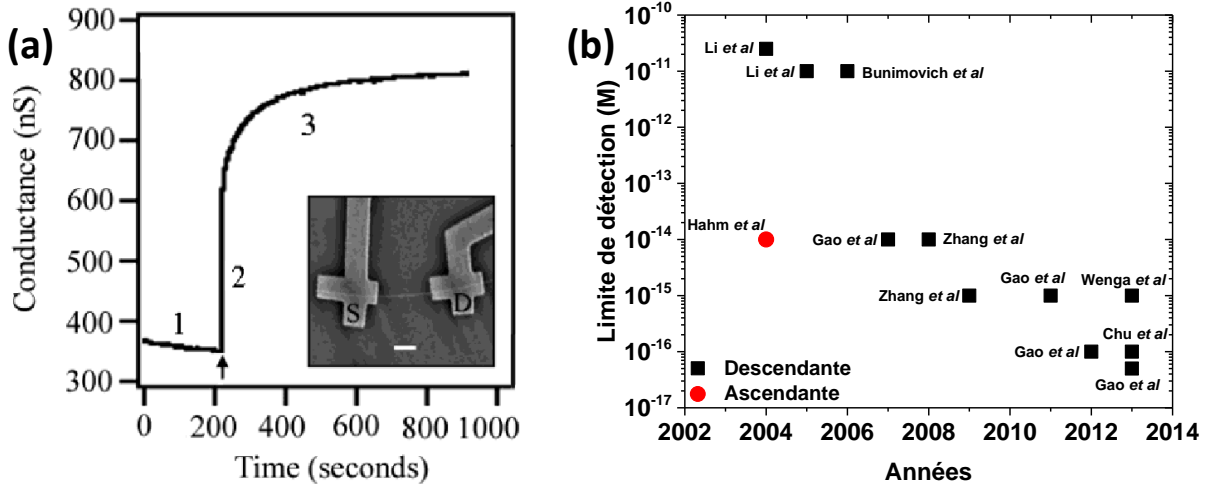


Figure I-22 : (a) Détection en temps réel de l'hybridation de l'ADN par mesure du courant d'un transistor à effet de champ à base d'un NF de Si (Hahm and Lieber, 2004). La flèche marque le point de départ de l'injection de 60 fM d'ADN complémentaire. L'insert représente une image de microscopie à balayage du biocapteur. (b) Limite de détection de l'hybridation de l'ADN par effet de champ à l'aide de biocapteurs à NFs de Si d'après 11 références (Bunimovich et al., 2006; Chu et al., 2013; Gao et al., 2013, 2012, 2011, 2007; Hahm and Lieber, 2004; Li et al., 2005, 2004; Wenga et al., 2013; Zhang et al., 2009, 2008).

L'amélioration du seuil de détection est le fruit de nombreuses recherches menées dans la littérature pour améliorer en amont la sensibilité des transistors à NFs de Si. Ces améliorations, énoncées sur la Figure I-23 (Noor and Krull, 2014; Shen et al., 2014), reposent aussi bien sur les propriétés intrinsèques des NFs que sur la qualité du contrôle électrostatique du transistor.

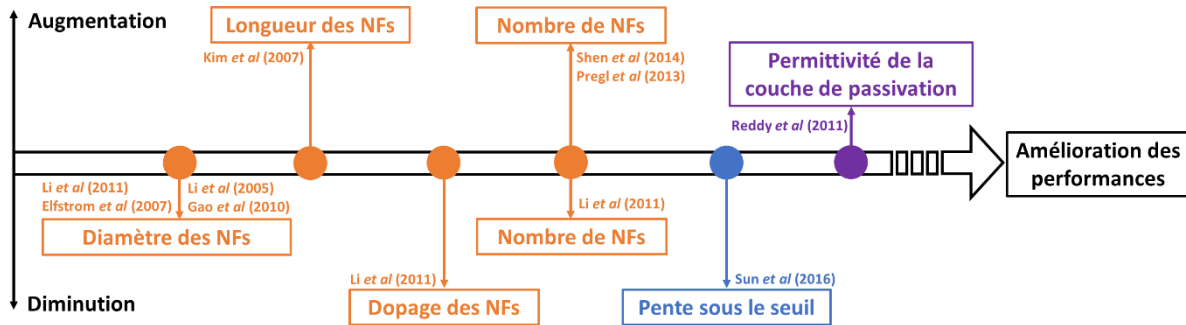


Figure I-23 : Stratégies rencontrées pour améliorer les performances des FETs à NFs de Si pour la biodétection. Les paramètres qui sont dirigés vers le bas doivent être diminués tandis que ceux dirigés vers le haut doivent être augmentés pour améliorer les performances de la détection. Cette liste non-exhaustive a été réalisée à partir de 9 références (Elfström et al., 2007; Gao et al., 2012; Kim et al., 2007; Li et al., 2011, 2005; Pregl et al., 2013; Reddy et al., 2011; Shen et al., 2014; Sun et al., 2016).

Tout d'abord, nous allons nous intéresser aux paramètres qui sont propres aux NFs à savoir le diamètre, la longueur, le dopage et le nombre de NFs (paramètres indiqués en orange sur la Figure I-23). Plusieurs groupes (Elfström et al., 2007; Gao et al., 2010; Li et al., 2011, 2005) ont étudié l'influence du diamètre des NFs de Si sur la sensibilité des biocapteurs. Toutes les analyses convergent vers le même résultat. La réduction du diamètre du NF engendre une augmentation du rapport surface sur volume le rendant ainsi plus sensible à son environnement électrique extérieur. Le dopage doit être aussi ajusté minutieusement selon le diamètre des NFs. En effet, la meilleure sensibilité est attendue lorsque les porteurs mobiles du

canal sont affectés sur l'ensemble du volume du NF par les charges apportées par l'ADN (Gao et al., 2010). Pour cela, un faible dopage est nécessaire car moins de porteurs sont disponibles pour pouvoir écranter les charges apportées par l'ADN. Par conséquent, ils vont devoir parcourir une distance plus importante dans le NF pour assurer l'électroneutralité. Par ailleurs, une étude menée sur la détection d'un antigène a montré que l'augmentation de la longueur des NFs améliore la sensibilité des capteurs en raison d'une augmentation de la résistance du canal (Kim et al., 2007). Le nombre optimal de NFs, configurés en parallèle, résulte quant à lui d'un compromis entre sensibilité, reproductibilité et stabilité. Un nombre important de NFs en parallèle permet logiquement d'augmenter le courant dans le dispositif (Pregl et al., 2013) et donc d'améliorer le rapport signal sur bruit de la biodétection. Selon Shen *et al* (Shen et al., 2014), l'utilisation de plusieurs NFs offrent une meilleure stabilité et reproductibilité puisque les dispositifs sont moins sensibles à des fluctuations de dopage, propriétés communes aux nanonets. Néanmoins, Li *et al* (Li et al., 2011) ont observé une diminution de la sensibilité lorsque le nombre de NFs pontant la source et le drain augmente. Selon leurs travaux, les espèces biologiques se retrouvent réparties sur plusieurs NFs au lieu d'un seul ce qui se traduit par une variation plus faible de courant dans le biocapteur.

Par ailleurs, les NFs de Si sont souvent encapsulés dans une couche protectrice dite de passivation qui doit être choisie et réalisée de façon judicieuse. En effet, d'une part, cette couche passivante doit être compatible avec le procédé d'immobilisation du récepteur (ADN sonde). D'autre part, elle doit être stable chimiquement vis-à-vis d'éventuels ions, molécules, autres espèces biologiques présents dans l'analyte. Le dioxyde de silicium est traditionnellement utilisé puisqu'il peut être formé facilement grâce au silicium provenant du NF. Néanmoins, ce dernier présente une permittivité relativement faible ($\epsilon_r = 3,9$) et peut engendrer des courants de fuites à travers la couche en raison d'une incorporation des ions (Noor and Krull, 2014). Son remplacement par un matériau avec une haute permittivité diélectrique telle que l'alumine (Al_2O_3 , $\epsilon_r = 9$) ou l'oxyde d'hafnium (HfO_2 , $\epsilon_r = 25$) (Robertson, 2004) permet de réduire ces courants de fuite tout en conservant la sensibilité des NFs (Reddy et al., 2011). De plus, nous avons mentionné sur la Figure I-23 que la pente sous le seuil du transistor (SS) joue aussi un rôle important sur la sensibilité des NFs. Sun *et al* (Sun et al., 2016) ont récemment montré que la sensibilité des nanostructures au pH (nanorubans et nanofils) augmente considérablement lorsque SS diminue. Comme nous l'avons vu précédemment (partie I.1.2.3 de la page 10), ce paramètre dépend de la qualité de l'interface entre le silicium et le diélectrique et peut donc être optimisé lors du dépôt de la couche de passivation. Enfin, il est intéressant de préciser que le mode de fonctionnement du transistor peut aussi contribuer à améliorer considérablement la sensibilité. Gao *et al* ont proposé une méthode originale de détection d'un antigène en opérant dans le régime sous le seuil du transistor (Gao et al., 2010). En effet, dans ce régime de fonctionnement, de faibles variations de charges en surface des NFs engendrent des variations exponentielles du courant. Il en résulte alors une amélioration par trois ordres de grandeur de la limite de détection.

Suite à cet état de l'art réalisé sur les différentes méthodes de détection de l'hybridation de l'ADN, un bilan comparatif de ces diverses techniques est présenté dans la partie suivante.

I.5.5. Bilan comparatif de la détection de l'hybridation de l'ADN

Afin d'établir un bilan sur ces diverses techniques, la Figure I-24 présente les seuils de détection observés dans la littérature en fonction de la méthode de détection :

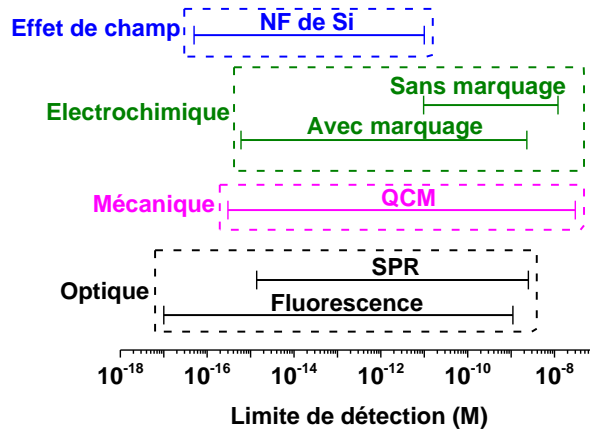


Figure I-24 : Limite de détection de l'hybridation de l'ADN en fonction de différentes méthodes. Les acronymes QCM et SPR font références à la détection par microbalance à quartz et résonance de plasmons de surface, respectivement. D'après (Sassolas et al., 2008) et les références de la Figure I-22(b).

Parmi les différentes méthodes résumées sur la Figure I-24, la détection de l'hybridation de l'ADN par fluorescence est couramment utilisée pour sa haute sensibilité. Néanmoins, le marquage de l'ADN et la technique de détection (laser, photodiode, filtre) engendrent des surcoûts et augmentent considérablement la durée d'analyse. De plus, cette méthode n'est pas adaptée pour une miniaturisation des biocapteurs. Partant de ce constat, les recherches actives menées dans ce domaine se sont tournées vers d'autres méthodes de détection incluant notamment les nanostructures. Du premier transistor à effet de champ en 2000 au premier biocapteur à ADN en 2004, les NFs de Si sont devenus en une quinzaine d'années des candidats prometteurs pour relever le défi de la détection de l'ADN sans marquage et en temps réel. En effet, ces biocapteurs combinent haute sensibilité (Figure I-24), portabilité, sélectivité et compatibilité avec l'industrie de la microélectronique. A l'heure actuelle, ces dispositifs restent difficilement industrialisables et souffrent d'un manque considérable de reproductibilité. Cependant, pour les raisons énoncées précédemment, l'utilisation des nanonets en remplacement des NFs, seuls ou en parallèle, pourrait palier à ces défaillances.

I.5.6. L'utilisation des nanonets comme transducteur pour la détection par effet de champ de l'ADN

Un biocapteur à effet de champ constitué d'un nanonet repose sur le même principe de fonctionnement qu'un dispositif à NF à la différence que, pour le nanonet, le canal du transistor est formé d'un réseau enchevêtré de NFs. Une représentation schématique d'un biocapteur à nanonet est illustrée en Figure I-25. Au regard des différentes stratégies d'améliorations de la détection avec des NFs énoncées précédemment (Figure I-23), il est possible de positionner les biocapteurs à nanonet sur la base de ces tendances. Les nanonets bénéficient de la flexibilité de l'approche ascendante pour leur élaboration. Par conséquent, le diamètre, le dopage et la longueur des dispositifs (en remplacement de la longueur des NFs) peuvent être ajustés. De plus, la densité de NFs, par analogie au nombre de NFs, peut aussi être ajustée et optimisée selon les spécifications visées notamment la quantité de courant. Comme pour les

dispositifs à NFs, les nanonets peuvent être passivés avec les matériaux souhaités pour améliorer la stabilité des dispositifs ainsi que la pente sous le seuil. Par anticipation, les nanonets peuvent alors satisfaire à tous ces paramètres tout en offrant d'autres avantages importants tels que la reproductibilité, la tolérance à la faute et la facilité d'intégration. Il est important de souligner que la présence des jonctions entre NFs, autre caractéristique essentielle des nanonets, pourrait également améliorer la sensibilité des biocapteurs. En effet, nous avons vu précédemment (partie I.4.2.3, page 28) que des auteurs ont su tirer profit de ces jonctions pour améliorer la sensibilité de capteurs à gaz (Zhang et al., 2004).

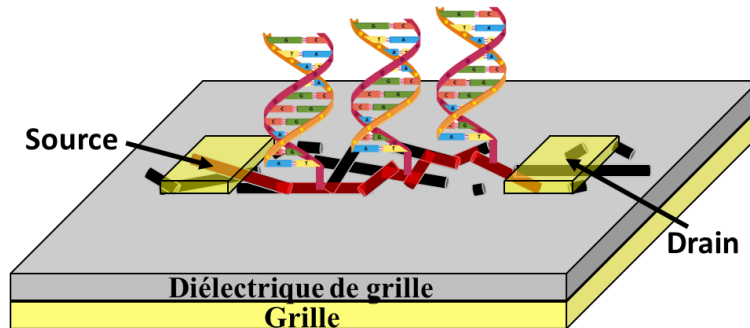


Figure I-25 : Représentation schématique d'un biocapteur FET à ADN pour lequel le canal du transistor est formé d'un nanonet. La configuration représentée tient compte d'une grille en face arrière. Un chemin de percolation est mis en évidence en rouge.

En pratique, ce type de dispositif a déjà été utilisé pour la détection de l'hybridation de l'ADN grâce à un canal formé d'un nanonet de CNTs. Star *et al* (Star et al., 2006) sont parvenus à détecter sélectivement l'immobilisation ainsi que l'hybridation de l'ADN jusqu'à des concentrations de l'ordre du picomolaire. Dong *et al* (Dong et al., 2008) ont proposé une amélioration de la sensibilité grâce à l'utilisation de nanoparticules d'or. Toutefois, comme nous l'avons vu précédemment pour les nanonets de CNTs, la reproductibilité d'un dispositif à un autre reste à l'heure actuelle un challenge. A ce jour et à notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée sur la détection de l'hybridation de l'ADN par effet de champ avec un nanonet de silicium malgré leur potentiel. Toutefois, des études préliminaires ont été menées au sein du LMGP afin de mettre au point un protocole d'immobilisation et de détection par fluorescence de l'hybridation de l'ADN sur des nanonets. Au cours de ses travaux de thèse, Pauline Serre (Serre, 2014; Serre et al., 2015b, 2013) a présenté la fabrication de biocapteurs à ADN par fluorescence à base de nanonets de silicium. L'utilisation de nanonets de silicium a permis de détecter sélectivement et surtout d'exacerber le signal de fluorescence provenant de l'ADN cible marqué, avec une limite de détection de l'ordre du nanomolaire. Cette méthode de détection a aussi été étendue aux nanonets de ZnO durant les travaux de thèse de Thomas Demes (Demes, 2017). Toutes ces études ont servi de bases solides pour mettre au point, au cours de cette thèse, des biocapteurs à ADN par effet de champ avec des nanonets de silicium.

I.6. Conclusions du chapitre

I.6.1. Bilan sur l'état de l'art

Au regard de cet état de l'art, nous avons vu que les nanofils de silicium sont des candidats prometteurs pour satisfaire les demandes accrues de nouvelles fonctionnalités poussées par la nouvelle feuille de route

"More Than Moore". Depuis les premières études concernant leur élaboration dans les années 2000, les NFs de silicium ont été rapidement intégrés sous forme de transistors à effet de champ. Au-delà de leurs performances excellentes en tant que transistor, les NFs de Si se sont peu à peu imposés pour la réalisation de biocapteurs à effet de champ pour la détection de l'ADN. En une quinzaine d'années seulement, les recherches actives dans ce domaine ont montré que ces dispositifs offrent des performances comparables aux détecteurs à ADN actuels. Combinant haute sensibilité, sélectivité, détection en temps réel et surtout sans marquage, ces dispositifs regroupent, en théorie, toutes les caractéristiques requises pour le diagnostic médical. Cependant, malgré de nombreuses méthodes de fabrication mises au point à partir des approches ascendante et descendante, le transfert technologique de ces biocapteurs à NF de Si reste un frein majeur à leur développement à l'échelle industrielle. De tels dispositifs souffrent notamment d'un manque de reproductibilité conséquent. C'est dans ce contexte que les nanonets de silicium prennent tout leur sens. En effet, nous avons vu que ce réseau de nanostructures, constitués d'un nombre important de NFs, permet de bénéficier du potentiel intrinsèque de chaque nanostructure tout en offrant de nouvelles caractéristiques telles que la reproductibilité, la tolérance à la faute et la compatibilité avec une intégration à grande échelle. C'est pourquoi les nanonets de silicium apparaissent comme une alternative innovante et prometteuse pour la réalisation de biocapteur par effet de champ à ADN.

1.6.2. Les biocapteurs à effet de champ à base de nanonets de silicium : un challenge

Comme nous l'avons vu au cours de ce chapitre, l'intégration des nanonets de silicium sous forme de transistor à effet de champ n'a été que très peu étudiée dans la littérature contrairement aux dispositifs à NF qui ont déjà prouvé leur potentiel depuis plus de 15 ans. Par conséquent, bien que nous disposions d'une bibliographie riche sur les NFs de Si, ce travail de thèse exploratoire nécessite une optimisation de chacune des étapes du processus d'intégration sous forme de transistors. En effet, l'utilisation d'une grande quantité de nanostructures à l'échelle nanométrique s'accompagne de nombreux défis technologiques pour la réalisation de dispositifs fonctionnels. Par ailleurs, l'utilisation de ces transistors à nanonets de silicium comme biocapteur à ADN reste encore à démontrer puisque, à ce jour et à notre connaissance, aucune étude n'a été publiée sur ce sujet.

1.6.3. Perspective d'intégration sur un circuit intégré : le projet européen Nanonets2Sense

Ce travail de thèse s'inscrit dans un projet RIA Européen de recherche et d'innovation financé par le cadre Horizon EU H2020. Ce projet, sous l'accord de subvention N°688329, est intitulé Nanonets2Sense² et a débuté en Février 2016 pour une durée de trois ans. Il a pour objectif de développer une nouvelle approche d'intégration 3D de capteurs sans marquage pour le domaine biomédical. Il est divisé en deux axes majeurs qui reposent chacun sur l'utilisation de nanonets. L'un consiste à fabriquer des capteurs d'acétone à partir de nanonets d'oxyde zinc tandis que le second concerne la détection de l'ADN par effet de champ avec des nanonets de silicium. L'objectif est d'utiliser le fait que les nanonets sont faciles à manipuler et à transférer sur un substrat quelconque pour intégrer le capteur directement sur un substrat CMOS contenant déjà le circuit de lecture, dans une logique d'intégration 3D sur la puce (Figure I-26). Par conséquent, le procédé d'intégration, qui sera présenté dans cette thèse, doit être compatible avec des

² www.nanonets2sense.eu

techniques standard de la microélectronique afin qu'il puisse être transféré en fin de projet à l'échelle « semi-industrielle » sur des substrats de 100 mm de diamètre. De plus, il ne doit pas excéder le budget thermique allouable pour ce type de circuit qui est d'environ 400°C.

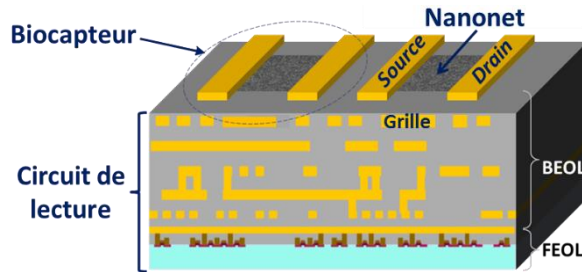


Figure I-26 : Concept technologique du projet Européen Nanonets2Sense. Représentation schématique de l'intégration 3D d'un nanonet sous forme de biocapteur à effet de champ.

Ce projet pluridisciplinaire résulte d'une étroite collaboration entre des partenaires européens aussi bien académiques qu'industriels qui sont indiqués ci-dessous :

- L'institut Européen Sinano (Silicon-based Nanostructures and Nanodevices), Grenoble, France.
- La FMNT avec les laboratoires de recherche l'IMEP-LaHC (coordinateur), le LMGP et le LTM, Grenoble, France.
- L'Institut Royal de Technologie (KTH) qui est une université multidisciplinaire basée à Stockholm (Suède) et dont les activités de recherche sont très variées (transport, science de la vie, énergie, matériau, etc...).
- L'entreprise AMS AG (Austria Mikro Systeme) qui est un fondateur de circuits intégrés, particulièrement engagé dans le domaine des capteurs. Elle est basée à Unterpremstätten (Autriche).
- L'entreprise AMS UK (anciennement Cambridge CMOS Sensors), basée à Cambridge (Royaume-Uni), qui est spécialisée dans le développement de capteurs de gaz sur microplaque chauffante.

1.6.4. Objectifs de la thèse

Ce travail de thèse a pour objectifs de démontrer, dans un premier temps, la possibilité d'intégrer les nanonets de silicium comme canal de transistor à effet de champ par des techniques standard de la microélectronique. Dans un second temps, le but est de développer avec ces transistors des biocapteurs capables de détecter, par effet de champ, l'hybridation de l'ADN. Les principales étapes de ce travail de thèse sont illustrées sur la Figure I-27.

La première étape de cette thèse (étapes 1-3 de la Figure I-27) décrite dans le chapitre II, a consisté au développement d'une filière d'intégration des nanonets de silicium sous forme de transistor à effet de champ à partir des techniques standard de la microélectronique tout en respectant un budget thermique maximal de 400°C. Pour cela, nous avons opté pour une synthèse des NFs par croissance VLS réalisée au LTM (étape 1 de la Figure I-27) car elle permet de produire des NFs avec des faibles diamètres et des grandes longueurs qui sont des caractéristiques essentielles pour améliorer la sensibilité des capteurs. Ensuite, pour l'assemblage des NFs en nanonet (2), nous avons décidé de nous orienter vers la méthode de filtration sous vide qui permet de fabriquer des réseaux homogènes sur de larges surfaces et à bas coût. Cette technique a été développée au sein du LMGP pour réaliser des nanonets de silicium (Serre, 2014).

Enfin, l'intégration sous forme de transistor (3) a nécessité la mise au point d'une filière comportant de nombreuses étapes successives réalisées à l'IMEP-LaHC et à la PTA (Plateforme Technologique Amont) telles que des gravures (sèches ou humides), des recuits, des photolithographies et des dépôts de contacts électriques. Des études approfondies de l'impact de chacune de ces étapes technologiques sur les nanonets ont été réalisées par des caractérisations microstructurales, chimiques et électriques afin d'optimiser la technologie de fabrication. Une analyse préliminaire de la sensibilité électrique des transistors suite aux divers traitements subis lors du procédé a aussi été discutée en détails.

Afin de comprendre au mieux les phénomènes physiques régissant les transistors à nanonet, un préambule nécessaire est la compréhension du comportement électrique d'un système percolant. Ainsi, le second axe de cette thèse, présenté au chapitre III, consiste en une étude approfondie de ces transistors constitués de réseaux de nanostructures percolants par des simulations Monte-Carlo et par des mesures expérimentales. Pour l'étude expérimentale, les différents paramètres caractéristiques des transistors comme le rapport du courant à l'état On sur Off, la tension de seuil et la pente sous le seuil ont été extraits et analysés pour différentes densités de nanonets et longueurs de dispositifs. Une attention particulière a été portée à l'impact de la passivation des nanonets sur les performances électriques des transistors car, comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique, une telle couche peut améliorer la stabilité et sensibilité des biocapteurs. Nous nous attacherons également à comparer les performances des dispositifs fabriqués avec celles des transistors à NF de silicium. Pour l'étude par simulation, le seuil de percolation a été estimé pour les nanonets de silicium fabriqués et la percolation a été étudiée en détails en fonction de la densité des NFs et longueur des dispositifs.

Enfin, le dernier axe de ce travail de thèse (étape 4 et 5 de la Figure I-27), présenté dans le chapitre IV, a été consacré à la biofonctionnalisation des transistors à nanonets de Si puis à l'étude de la détection de l'hybridation de l'ADN par effet de champ. A des fins de comparaisons, ces deux dernières étapes ont aussi été menées sur des transistors à nanofils et nanorubans de silicium qui ont été fabriqués par une approche descendante par le laboratoire KTH. L'étude de la bio-détection avec ces dispositifs permettra de comparer ceux réalisés au cours de ce travail de thèse.

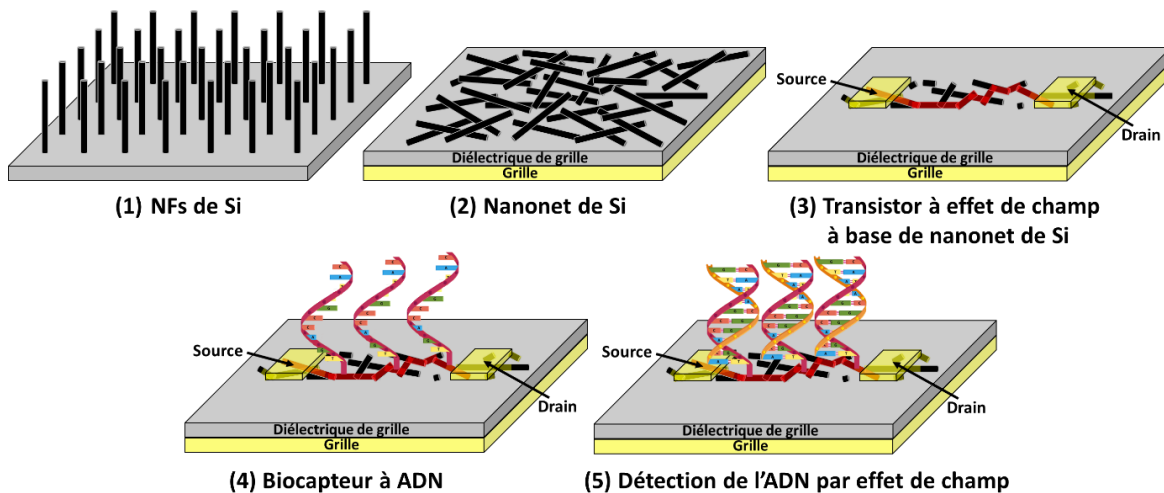


Figure I-27 : Représentation schématique des principales étapes de ce travail de thèse.

Chapitre II : Réalisation et caractérisations de transistors à effet de champ à nanonet de silicium

Chapitre II : Réalisation et caractérisations de transistors à effet de champ à nanonet de silicium.....	45
II.1. Croissance des nanofils de silicium	46
II.1.1. Principe de fonctionnement du procédé Vapeur-Liquide-Solide	46
II.1.2. Préparation des substrats pour la croissance.....	47
II.1.3. Croissance des nanofils de silicium	48
II.2. Assemblage des nanonets.....	48
II.2.1. Dispersion des nanofils en solution.....	49
II.2.2. Purification de la suspension de NFs par centrifugation	49
II.2.3. Analyse de la suspension de nanofils par spectroscopie d'absorption	52
II.2.4. Assemblage des nanofils en nanonet	53
II.2.5. Transfert des nanonets.....	53
II.2.6. Morphologie des nanonets	54
II.2.7. Bilan sur le procédé de fabrication des nanonets	56
II.3. Transistors à nanonets	56
II.3.1. Configuration des transistors	56
II.3.2. Filière d'intégration	58
II.3.3. Propriétés électriques des NFs siliciurés	69
II.4. Nœuds technologiques importants.....	71
II.4.1. Dépôt de matériaux.....	71
II.4.2. La siliciuration des nanonets	73
II.4.3. Sensibilité des transistors aux plasmas	82
II.4.4. Etude de la stabilité électrique des dispositifs sous air après siliciuration.....	84
II.5. Conclusions du chapitre	88

L'objectif de ce chapitre est de décrire la filière d'intégration des nanonets en transistors à effet de champ à partir de techniques standard de la microélectronique. En effet, il est aujourd'hui évident que les nanofils de silicium sont des candidats potentiels pour satisfaire les demandes de nouvelles fonctionnalités motivées par la loi "More Than Moore". Cependant, les techniques actuelles d'intégration des nanofils sont difficilement industrialisables. Le développement de nouvelles méthodes d'élaboration de transistors à base de nanofils de silicium est donc primordial pour envisager une fabrication à l'échelle industrielle de dispositifs fonctionnels à partir de telles nanostructures. De par leur morphologie, les nanonets sont des objets macroscopiques faciles à manipuler, tout en autorisant l'accès aux propriétés des constituants nanoscopiques. De plus, afin d'autoriser une intégration sur le back-end d'un circuit de lecture, la contrainte d'un budget thermique inférieur à 400°C sera respectée.

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord les méthodes de croissance des nanofils de silicium et d'assemblage sous forme de réseaux aléatoires et homogènes. Nous décrivons ensuite la filière d'intégration des nanonets de silicium sous forme de transistors à effet de champ et présentons leurs caractéristiques typiques. Enfin dans une dernière partie, nous nous attarderons sur quelques aspects importants du procédé d'intégration tels que la siliciuration et la sensibilité des dispositifs aux traitements subis.

II.1. Croissance des nanofils de silicium

II.1.1. Principe de fonctionnement du procédé Vapeur-Liquide-Solide

Au cours de ces travaux de thèse, les nanofils de silicium (NFs de Si) ont été réalisés par le procédé Vapeur-Liquide-Solide (VLS) introduit en 1964 par Wagner et Ellis (Wagner and Ellis, 1964). Depuis la fin des années 90 (Morales and Lieber, 1998; Schmidt et al., 2009), cette approche ascendante (« bottom-up ») est une technique couramment utilisée afin de produire des nanofils de haute qualité cristalline dont le diamètre, la longueur et le dopage peuvent être contrôlés durant la croissance (Cui et al., 2001a). Le principe de croissance des NFs de Si par VLS décrit sur la Figure II-1(a) est un procédé en trois étapes. Comme son nom l'indique, le silicium évolue de la phase vapeur à une phase liquide sous forme de goutte pour ensuite se solidifier par précipitation à la base de la goutte à l'interface avec le substrat. Une relation d'épitaxie existe alors entre le nanofil et le substrat.

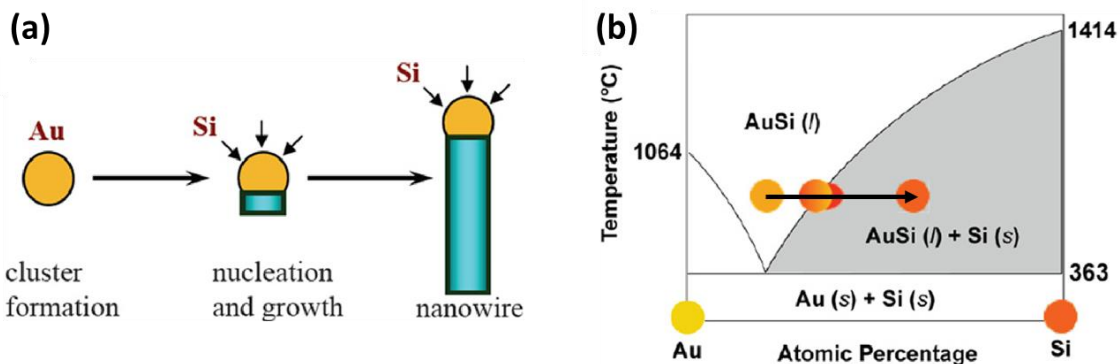


Figure II-1 : (a) Mécanisme de croissance de nanofils de silicium à partir d'un catalyseur d'or et (b) diagramme de phase binaire du couple or-silicium (Lu and Lieber, 2006). La flèche indique le processus d'enrichissement de la goutte en silicium.

Pour ce type de croissance, un catalyseur métallique est porté au-dessus de sa température eutectique en présence d'un précurseur de silicium gazeux tel que le silane (SiH_4). L'or est couramment employé pour la croissance de NFs de Si en raison de sa faible température eutectique avec le silicium de seulement 363°C (Figure II-1(b)). Une goutte contenant un alliage métal/silicium se forme alors et s'enrichit progressivement en silicium du fait de l'apport continu de SiH_4 . Une fois la saturation atteinte, le silicium cristallise à l'interface entre la goutte et le substrat. Ce mécanisme illustré par la flèche sur la Figure II-1(b) se poursuit tout au long de la croissance et permet ainsi la synthèse d'un nanofil sous la goutte. Durant la croissance, le type et le niveau de dopage du NF peuvent aussi être ajustés en ajoutant dans le réacteur de la phosphine (PH_3) ou du diborane (B_2H_6) pour un dopage de type N ou P, respectivement. La température, la durée, la pression partielle de silane et de gaz dopant, la taille de la goutte (Hochbaum et al., 2005), l'orientation cristalline du substrat sont les paramètres clés pour ajuster la morphologie (diamètre, longueur, structure cristalline) et le dopage des NFs.

II.1.2. Préparation des substrats pour la croissance

Pour cette étude, la croissance des NFs de silicium a été réalisée au LTM par Bassem Salem et Thierry Luciani dans un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur à pression réduite RPCVD (« Reduced Pressure Chemical Vapor Deposition ») de marque EasyTube™ 3000 commercialisé par First Nano (Figure II-2). Afin d'obtenir une importante quantité de NFs, des substrats de silicium d'une taille de 100 mm avec une orientation cristalline $\langle 111 \rangle$ ont été utilisés. Ces substrats sont tout d'abord rincés à l'acétone puis l'isopropanol. L'oxyde natif est retiré par un traitement à l'acide fluorhydrique (HF) concentré à 10% en volume puis un rinçage à l'eau déionisée (EDI) est réalisé. Une couche de 2 nm du catalyseur d'or est immédiatement déposée après cette désoxydation par évaporation par faisceau d'électrons. Cette méthode permet de produire des films minces homogènes avec une très faible rugosité. L'utilisation d'un film mince d'or offre la possibilité d'obtenir une importante densité de NFs après la croissance contrairement à un dépôt direct de colloïdes d'or. Néanmoins, la formation des gouttes d'or précédant la croissance est réalisée par démouillage du film à 800°C ce qui se traduit par une importante dispersion de la taille des gouttes (Figure II-3(a)). Le diamètre des NFs dépendant fortement du diamètre initial des gouttes d'or, on observera également une importante dispersion en diamètre des NFs comme cela sera illustré par une étude statistique présentée dans la partie II.2.6 (page 54).



Figure II-2: Réacteur EasyTube 3000 commercialisé par First Nano.

II.1.3. Croissance des nanofils de silicium

Après démouillage du film d'or, la température est abaissée à 600°C pour procéder à la croissance des NFs. Celle-ci est réalisée sous une pression de 3 Torr avec un flux continu de 40 sccm de silane (SiH_4) comme précurseur. Aucun dopant n'a été ajouté durant la croissance afin d'obtenir un faible taux de dopage et donc un effet de champ maximum au sein du futur transistor. Dans ces conditions, les NFs sont dopés non-intentionnellement et présentent un comportement de type P avec un dopage aux alentours de $N_A \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (Rosaz, 2012). Ce dopage résiduel proviendrait d'impuretés dans le silane et/ou dans le réacteur. Par ailleurs, de l'acide chlorhydrique sous forme vapeur est ajouté lors de la croissance afin d'inhiber la diffusion du catalyseur d'or sur les parois des NFs. La chloration de la surface des NFs permet ainsi d'éviter la formation de branches sur les parois (Gentile et al., 2008), de diminuer la rugosité de surface et de contrôler plus précisément leur diamètre (Gentile et al., 2012).

Dans ces conditions expérimentales, les NFs bruts de croissance présentés en Figure II-3(b) et (c) ont un diamètre d'environ 40 nm pour une longueur de 18 – 19 μm soit un rapport longueur sur diamètre d'environ 450. Plusieurs croissances ont été réalisées afin d'optimiser la morphologie et le dopage des NFs pour les applications biocapteurs visées. En effet, comme discuté dans le chapitre I, la sensibilité des biocapteurs à base de NFs augmente lorsque le diamètre et le dopage diminuent (Elfström et al., 2007; Kim et al., 2007; Li et al., 2011, 2005).

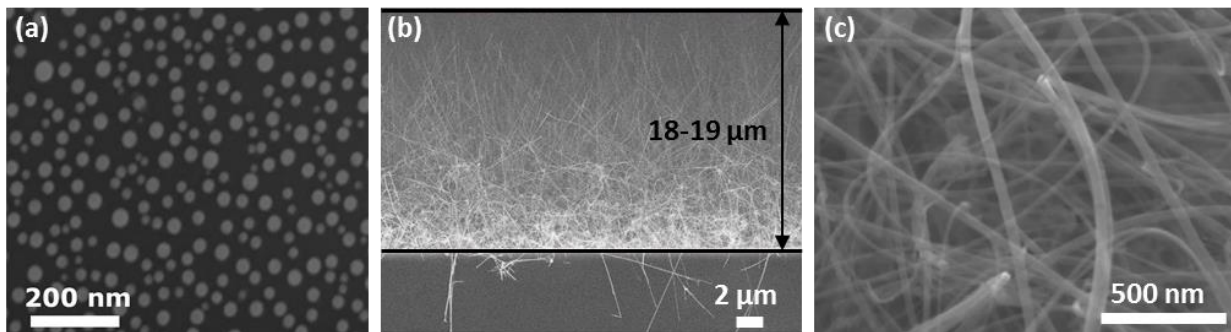


Figure II-3: (a) Image MEB après démouillage d'un film d'or avant croissance des NFs. (b) Images MEB en coupe et (c) en vue de dessus des NFs après croissance. Le diamètre moyen est d'environ 40 nm pour une longueur comprise entre 18 et 19 μm .

Une fois la croissance réalisée, le catalyseur d'or est retiré par une gravure en voie humide afin d'éviter de la conduction de surface via les clusters d'or. Pour cela, l'oxyde natif est dans un premier temps retiré par un traitement HF à 10 % en volume suivi d'un rinçage à l'EDI. Dans un second temps, l'or est gravé par une solution à base d'iodure de potassium (KI-I_2) puis le substrat est de nouveau rincé à l'EDI.

II.2. Assemblage des nanonets

Le procédé de fabrication des nanonets de silicium a été mis au point durant les travaux de thèse de Pauline Serre (Serre, 2014; Serre et al., 2013). Comme illustré sur la Figure II-4, le protocole est constitué de cinq étapes principales qui sont : (1) la dispersion des NFs de silicium en solution, (2) la purification de la suspension par centrifugation, (3) analyse de la suspension par spectroscopie d'absorption, (4) assemblage des NFs en nanonets par filtration sous vide et enfin (5) transfert du nanonet sur un substrat. L'apport de ce travail de thèse au protocole a été le développement de l'étape de purification par centrifugation. Dans la suite, chaque étape est présentée en détails.

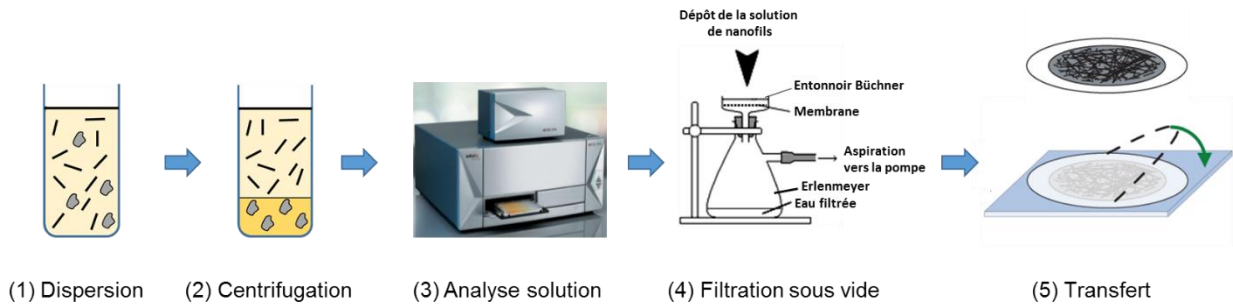


Figure II-4: Vue d'ensemble du protocole de fabrication des nanonets. Ce procédé est constitué de cinq étapes principales : (1) dispersion des NFs de silicium en solution, (2) purification de la suspension de NFs par centrifugation, (3) analyse de la suspension par spectroscopie d'absorption, (4) assemblage des NFs en nanonets par filtration sous vide et (5) transfert du nanonet sur un substrat.

II.2.1. Dispersion des nanofils en solution

Le substrat de 100 mm comportant les NFs bruts de croissance présenté en Figure II-5(a) est dans un premier temps clivé pour former des morceaux de quelques centimètres carrés. Les morceaux prélevés sont ensuite nettoyés à l'eau déionisée pour éliminer les éventuels résidus de clivage. Ils sont ensuite déposés dans bécher contenant 40 mL d'EDI. Enfin, les NFs sont dispersés aux ultrasons à 280 W et à une fréquence de 37 kHz pendant 5 min dans un bac Fisher Scientific FB 15051. La suspension colloïdale formée, illustrée en Figure II-5(b), est stable pendant plusieurs jours et ne nécessite donc pas l'usage de tensioactifs qui pourraient modifier le comportement électrique des NFs. Néanmoins, les ultrasons engendrent un raccourcissement involontaire des NFs pouvant impacter leurs propriétés (Shelimov et al., 1998). De ce fait, une étude statistique détaillée de la longueur des NFs sous forme de nanonet est présentée dans la partie II.2.6 (page 54).

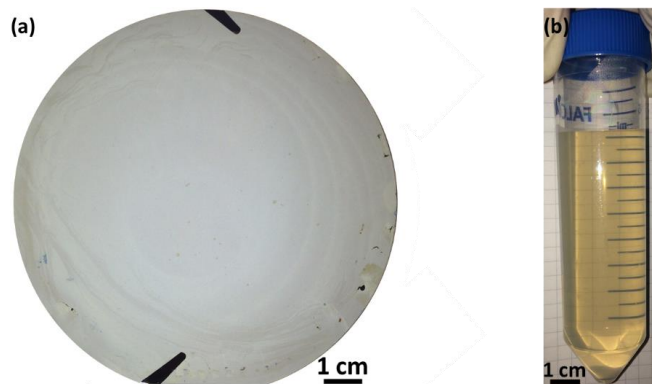


Figure II-5 : (a) Substrat de 100 mm après croissance des NFs de Si. (b) Suspension colloïdale de NFs de Si dans de l'eau déionisée.

II.2.2. Purification de la suspension de NFs par centrifugation

Lors de la croissance des NFs de silicium par VLS, des agrégats résultant d'une croissance non catalysée sont systématiquement formés. Ces derniers, illustrés en Figure II-6(a), sont difficiles à éliminer durant la croissance et pourraient provoquer a posteriori des perturbations au niveau du couplage électrostatique avec la grille des futurs transistors. De ce fait, la séparation de ces agrégats et des NFs par centrifugation a été étudiée après formation de la suspension colloïdale. La centrifugation est une technique couramment utilisée pour séparer des particules en suspension par sédimentation. Lors de la rotation, la

force centrifuge entraîne la sédimentation progressive des particules. Dépendantes de la taille, densité et géométrie des agrégats, les différentes vitesses de sédimentation mises en jeu lors de la rotation forment un gradient au sein de la suspension colloïdale. Pour ajuster au mieux ce gradient, la vitesse et la durée de rotation de la centrifugeuse sont les paramètres essentiels à définir pour des conditions expérimentales données. L'équilibre des différentes forces impliquées à savoir la force centrifuge, la poussée d'Archimède et la force de friction (Annexe A.2) permet de calculer la durée T nécessaire pour faire sédimenter une population donnée de particules. Cette dernière est régie par l'Equation II-1 (Veynachter and Pottier, 2007).

$$T = \frac{9l\eta}{2r^2(\rho_p - \rho_s)\omega^2 R} \quad \text{Equation II-1}$$

ω représente la vitesse angulaire de la centrifugeuse, r est le rayon des particules en suspension, η correspond à la viscosité de la solution, ρ_p and ρ_s représentent respectivement la masse volumique des particules en suspension et de la solution. Enfin, R est le rayon de la centrifugeuse et l la hauteur du tube.

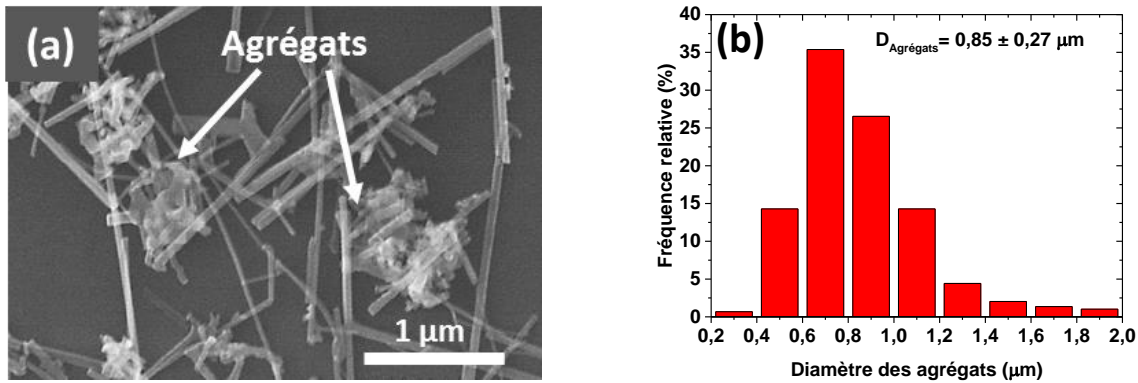


Figure II-6: (a) Image MEB représentant des agrégats formés non-intentionnellement lors de la croissance des NFs. (b) Statistique relative à la taille des agrégats. Ces derniers ont été considérés sphériques pour la mesure du diamètre. En considérant une dispersion gaussienne, le diamètre moyen des agrégats est de 0,85 µm pour un écart-type de 0,27 µm (échantillonnage de 300 agrégats mesurés).

La centrifugation a déjà été utilisée dans la littérature pour séparer des NFs d'argent de leur catalyseur sous forme de nanoparticules (Jana et al., 2001; Sun et al., 2002; Sun and Xia, 2002). Dans ces travaux, les NFs, plus larges et plus lourds que les nanoparticules, se concentrent dans la partie inférieure du tube communément appelée le culot alors que les nanoparticules se situent dans le surnageant (la partie supérieure). Grâce à la biphasse formée, les nanoparticules peuvent être séparées aisément par pipetage.

Pour notre étude, la taille des agrégats et des NFs sont donc les paramètres essentiels afin d'estimer leur durée de sédimentation calculée à partir de l'Equation II-1. Toutefois, cette équation s'applique uniquement à des particules sphériques. En première approximation, nous avons donc choisi de remplacer les NFs par des sphères de diamètre D_{eff} et de volume équivalent aux NFs tandis que les agrégats sont, quant à eux, considérés comme sphérique. Une étude statistique, illustrée en Figure II-6(b), sur le diamètre des agrégats a donc été réalisée. Ces derniers ont ainsi un diamètre moyen de 0,85 µm pour un écart-type de 0,27 µm. Concernant les NFs, le diamètre effectif D_{eff} est donné par l'Equation II-2.

$$D_{eff} = 2 * \left(\frac{3}{4} r_{NF}^2 L_{NF} \right)^{1/3} \quad \text{Equation II-2}$$

L_{NF} et r_{NF} sont respectivement la longueur et le rayon des NFs. Comme cela sera présenté en partie II.2.6 (page 54), les NFs ont un diamètre moyen de 39 nm et une longueur moyenne de $6,9 \mu\text{m}$ (Figure II-14 page 56), ce qui représente un diamètre effectif de 251 nm . A partir de ces deux diamètres, la durée de sédimentation pour les NFs et les agrégats, présentée en Figure II-7, a été estimée à l'aide l'Equation II-1. Dans nos conditions expérimentales, la masse volumique des NFs et des agrégats correspond à celle du silicium ($\rho_p = \rho_{\text{silicium}} = 2330 \text{ kg.m}^{-3}$), la solution utilisée est de l'eau déionisée ($\rho_s = \rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$, $\eta_{\text{eau}} = 1,002 * 10^{-3} \text{ Pa.s}$) et enfin la centrifugation est réalisée sur l'appareil Centrifuge 5804R de marque Eppendorf avec des tubes de type Falcon® ($l = 0,085 \text{ m}$, $R = 0,16 \text{ m}$). Avec cet appareil, la centrifugation est réalisée à 90° par rapport à l'axe de rotation ce qui favorise l'accumulation des particules au fond du tube de forme conique.

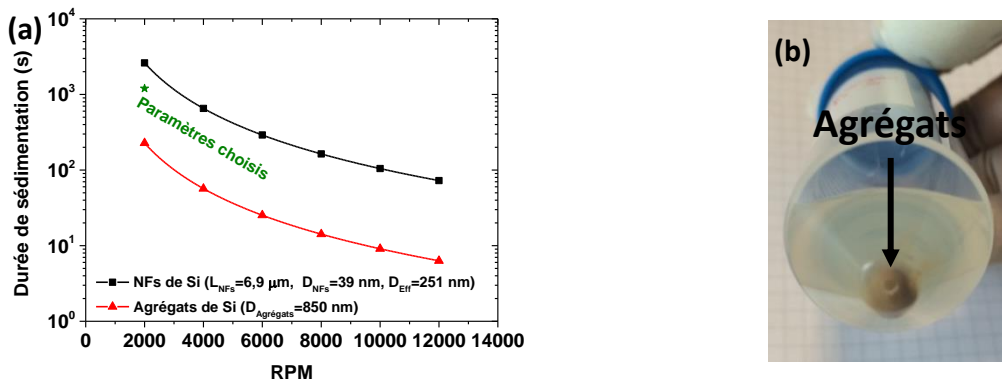


Figure II-7 : (a) Durée de sédimentation des NFs et agrégats de silicium dans les conditions expérimentales données en fonction du nombre de rotations par minute (RPM) de la centrifugeuse. L'étoile verte représente les paramètres choisis pour la séparation des NFs des agrégats, soit 2000 rpm pendant 20 min . (b) Image du culot du tube après centrifugation pendant 20 min à 2000 rpm . La couleur marron foncée confirme l'accumulation des agrégats au fond du culot car ces derniers sont plus larges que les NFs.

La Figure II-7(a) montre que les agrégats sédimentent plus rapidement que les NFs de Si en raison de leurs diamètres plus importants. De plus, les durées de sédimentation estimées sont décalées d'environ une décade ce qui facilite la séparation. Les paramètres de centrifugation ont alors été fixés à 2000 rpm (soit une force relative de centrifugation de 720 g) pendant 20 min . Dans ces conditions, les agrégats sont clairement visibles dans le culot du tube (Figure II-7(b)) alors que les NFs restent dans le surnageant. La suspension de NFs peut ensuite être aisément pipetée. Avec un volume initial de 40 mL de suspension de NFs, environ 30 mL de solution sont récupérés.

Afin d'étudier l'efficacité de la séparation des NFs des agrégats par centrifugation, des filtrations ont été réalisées à partir du culot et du surnageant d'une suspension de NFs centrifugée à 2000 rpm pendant 20 min . Le rétentat a ensuite été transféré sur un substrat par dissolution du filtre afin d'observer les morphologies respectives.

Le nombre d'agrégats présent dans le rétentat réalisé avec le culot (Figure II-8(a)) est qualitativement plus important que celui fabriqué avec le surnageant (Figure II-8(b)) ce qui témoigne de l'efficacité de la centrifugation et de la validité de l'approximation faite. Néanmoins, la centrifugation ne permet pas de

retirer tous les agrégats notamment ceux de petites tailles ayant une vitesse de sédimentation comparable à celle des NFs et que l'on retrouve sur la Figure II-8(b).

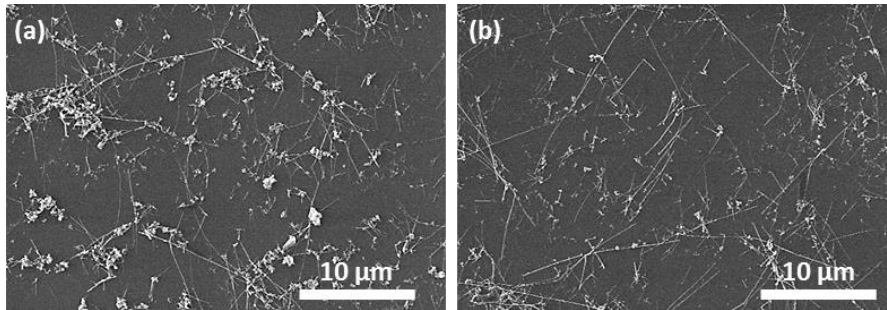


Figure II-8 : Images MEB représentant les nanonets fabriqués à partir (a) du culot et (b) du surnageant d'une solution de NFs centrifugée à 2000 rpm pendant 20 min. Ces deux nanonets ont été élaborés avec la même absorbance pour pouvoir les comparer. Le nombre d'agrégats de synthèse présents dans le nanonet réalisé avec le culot est qualitativement plus important que celui fabriqué avec le surnageant ce qui témoigne de l'efficacité de la centrifugation.

La centrifugation apportant une nette diminution des agrégats, elle sera systématiquement appliquée et, pour tous les nanonets qui seront présentés par la suite, seul le surnageant a été utilisé lors de l'élaboration.

II.2.3. Analyse de la suspension de nanofils par spectroscopie d'absorption

Durant ses travaux de thèse (Serre, 2014), Pauline Serre a montré que l'absorbance à une longueur d'onde de 400 nm d'une suspension colloïdale de NFs varie linéairement avec la concentration de la solution (Figure II-9). De ce fait, même si la quantité de NFs détachés du substrat lors de la dispersion aux ultrasons n'est pas contrôlée, la quantité de NFs en solution est identique pour une valeur donnée d'absorbance à 400 nm. Durant cette thèse, l'absorbance a été fixée arbitrairement à 0,06 (à 400 nm) par dilution des suspensions de NFs ce qui permet une reproductibilité de la quantité de NFs d'une suspension à une autre (Annexe A.3.3). Pour cette absorbance de 0,06, 4 cm² de substrats de NFs bruts de croissance permettent de produire environ 100 mL de suspension de NFs. Ce volume tient compte de la perte d'environ 25% de la solution due à la centrifugation.

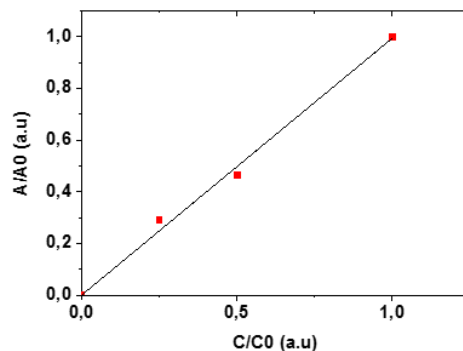


Figure II-9 : Absorbance normalisée d'une suspension de NFs de Si à 400 nm en fonction de la concentration normalisée par rapport à la solution mère d'après (Serre, 2014). Puisque la quantité de NFs détachés du substrat n'est pas connue, l'absorbance a été normalisée par rapport à l'absorbance de la solution mère en NFs ainsi que la concentration. Ensuite, l'absorbance de la suspension de NFs a été mesurée après chaque dilution de la solution mère.

II.2.4. Assemblage des nanofils en nanonet

Parmi les différentes méthodes d'assemblage des NFs en nanonet présentées dans le chapitre I, la filtration sous vide a été choisie car c'est une technique versatile produisant des réseaux de NFs homogènes à faible coût et sur de grandes surfaces (Ternon et al., 2013; Wu et al., 2004). Après avoir fixé l'absorbance à 0,06 (à 400 nm), la suspension de NFs est filtrée pendant quelques minutes sur Büchner à travers une membrane en nitrocellulose (marque Millipore) de 47 mm de diamètre et de 0,1 μm de taille de pores. Durant la filtration de la suspension, les NFs sont piégés aléatoirement à la surface du filtre et forment progressivement le réseau aléatoire de NFs appelé **nanonet**. Les variations de vitesses de débit provoquées par l'accumulation de NFs sont à l'origine de l'excellente homogénéité des nanonets. La taille du nanonet est quant à elle limitée uniquement par la taille du filtre.

Une photo d'un nanonet obtenu après filtration de 20 mL d'une suspension de NFs de Si (absorbance de 0,06 à 400 nm) est illustrée en Figure II-10. La couleur jaune du filtre obtenu après filtration correspond au nanonet et dépend de la quantité de NFs le constituant. Pour une valeur d'absorbance donnée, la quantité de NFs présents dans le nanonet dépend uniquement du volume de suspension de NFs filtrée à travers la membrane et peut ainsi être ajustée en fonction des propriétés souhaitées.

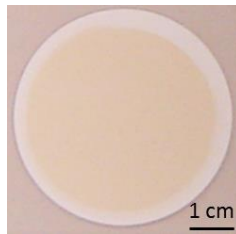


Figure II-10 : Nanonet de Si obtenu après filtration, à travers une membrane de nitrocellulose, de 20 mL d'une suspension de NFs de Si dont l'absorbance a été fixée au préalable à 0,06 (à 400 nm) (Serre, 2014). La zone de couleur jaune correspond au nanonet.

Durant cette thèse, des volumes de suspension de NFs compris entre 10 et 46 mL ont été filtrés avec pour objectif de fabriquer des nanonets dont les propriétés macroscopiques s'étendent du domaine percolant au domaine ohmique comme nous le verrons dans le chapitre III. La relation entre la densité de NFs dans le nanonet et le volume de suspension de NFs filtrée sera détaillée dans la partie II.2.6 (page 54).

II.2.5. Transfert des nanonets

Après filtration de la suspension de NFs, le nanonet formé à la surface de la membrane est transféré sur un substrat par dissolution du filtre. Tout d'abord, les substrats désirés sont nettoyés 5 min aux ultrasons dans des bains successifs d'acétone, éthanol puis d'eau déionisée. Le filtre est ensuite imprégné dans du dichlorobenzène pendant 30 s afin d'éliminer tout l'air au sein des pores et obtenir une bonne adhésion entre le substrat et le nanonet. Pour le transfert, le substrat est déposé délicatement sur le filtre avec à sa surface le nanonet. L'ensemble, filtre, nanonet et substrat, est placé dans un bain d'acétone pendant 35 min pour dissoudre la membrane en nitrocellulose et ne laisser que le nanonet sur le substrat. Pour finir, le nanonet transféré est nettoyé dans de l'acétone puis de l'isopropanol et séché sous un flux d'azote. Cette technique offre la possibilité de transférer les nanonets sur une grande variété de substrats en fonction des applications visées (rigide, flexible, transparent ou non, conducteur ou isolant). Au cours de cette thèse, les nanonets ont été transférés sur des substrats composés de 200 nm de nitrure de silicium

(Si_3N_4) lui-même déposé sur du silicium fortement dopé (Figure II-11(a)). Schématisé sur la Figure II-11(b), ce type d'empilement constitue la brique élémentaire du futur transistor à effet de champ en configuration grille en face arrière. Dans ce futur dispositif, le nanonet correspond au canal du transistor tandis que le silicium fortement dopé et le nitrure de silicium représentent respectivement la grille et le diélectrique de grille.

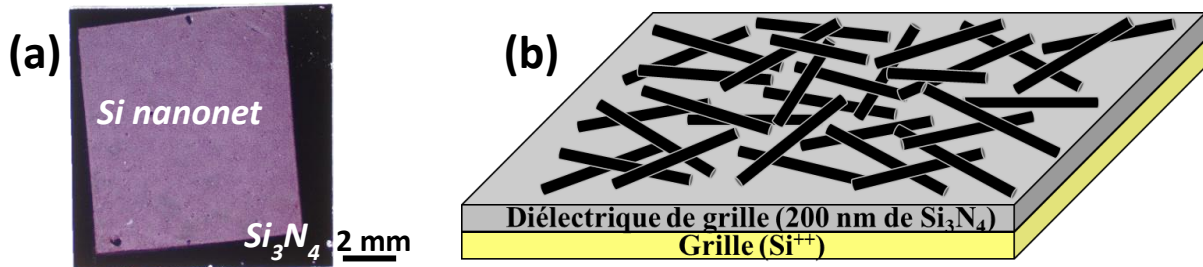


Figure II-11 : (a) Photo en vue de dessus d'un nanonet de Si après transfert sur un substrat. Le substrat est composé de 200 nm de nitrure de silicium (Si_3N_4) lui-même déposé sur du silicium fortement dopé (Si^{++}). Ce nanonet a été formé après filtration de 28 mL de suspension de NFs de Si. (b) Schéma représentant un nanonet sur un substrat composé de 200 nm de Si_3N_4 sur du silicium fortement dopé.

II.2.6. Morphologie des nanonets

La morphologie des nanonets a été étudiée en détails car les propriétés macroscopiques qui en découlent sont intrinsèquement liées à la densité, la longueur et le diamètre des NFs (Hu et al., 2010; Kocabas et al., 2007). Pour cela, des nanonets avec différentes densités de NFs, illustrés en Figure II-12, ont été fabriqués par filtration de différents volumes de suspension de NFs. Ces images de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (Annexe A.3.1) montrent effectivement que la densité de NFs augmente lorsque le volume de suspension de NFs filtrée augmente. Nous pouvons aussi observer que les NFs sont répartis aléatoirement et de manière homogène sur le substrat. Néanmoins, les agrégats, dont la vitesse de sédimentation était comparable à celle des NFs, subsistent au sein du nanonet comme cela a pu être discuté dans la partie précédente II.2.2.

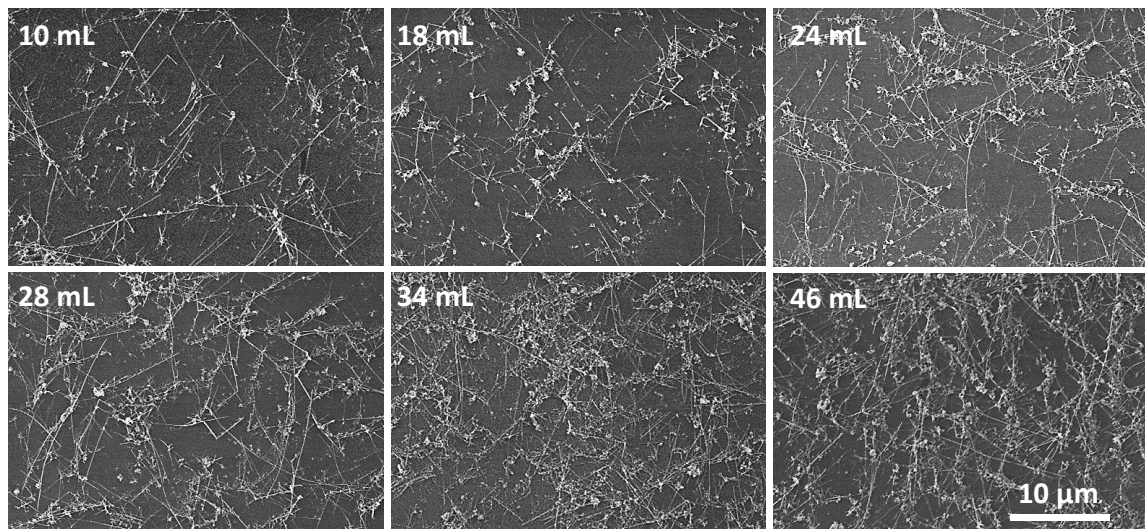


Figure II-12 : Images MEB de nanonets élaborés à partir de différents volumes de suspension de NFs de Si filtrée, à savoir 10, 18, 24, 28, 34 et 46 mL.

Afin d'évaluer la quantité de NFs présents, ces images ont été analysées à l'aide du logiciel ImageJ. Les images ont été dans un premier temps converties en noir et blanc afin de faciliter l'analyse. En effet, suite à ce traitement, le pourcentage de recouvrement de surface par les NFs (τ_{NFs}) correspond au rapport des pixels blancs (NFs) sur la totalité des pixels. Cette grandeur, reflétant la quantité de NFs présents sur le substrat, doit être directement proportionnelle au volume de suspension de NFs filtrée comme a pu le montrer Pauline Serre au cours de sa thèse (Serre, 2014; Serre et al., 2015a, 2014). Ainsi, pour chaque volume filtré, 10 images MEB ont été analysées afin d'obtenir le taux de recouvrement moyen, comme cela est illustré sur la Figure II-13. Comme attendu, nous obtenons une relation de proportionnalité avec le volume filtré dont le coefficient de linéarité vaut $0,63 \text{ \%} \cdot \text{mL}^{-1}$. La faible dispersion témoigne de la bonne reproductibilité et homogénéité des nanonets.

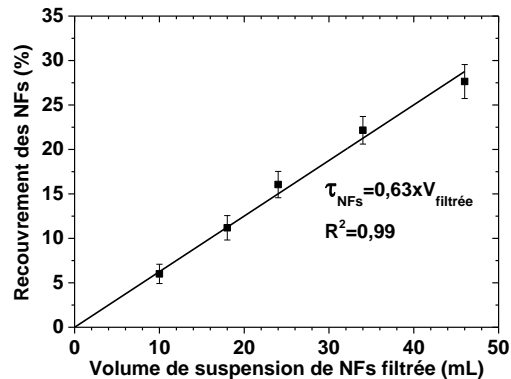


Figure II-13 : Pourcentage de recouvrement des NFs en fonction du volume de suspension de NFs filtrée. L'absorbance de la suspension de NFs a été fixée au préalable à 0,06 à 400 nm.

Afin d'étudier plus en détails la morphologie des NFs composant les nanonets, une étude statistique portant sur la longueur et le diamètre des NFs a été réalisée à partir des images MEB d'un nanonet peu dense (Volume de suspension de NFs filtrée de 10 mL). Un échantillonnage sur 75 et 360 NFs a été nécessaire pour établir les histogrammes présentés respectivement en Figure II-14(a) et (b). Les deux histogrammes présentent une dissymétrie importante qui est nettement plus marquée pour la longueur des NFs. Comme illustré sur la Figure II-14, de telles distributions peuvent être correctement modélisées à l'aide d'une loi log-normale³. Le diamètre moyen qui en découle est de **39 nm pour un écart-type de 7 nm**. La dispersion relativement importante en diamètre résulte des variations de la taille des gouttes d'or formées lors du démouillage du film. Pour la longueur, la moyenne estimée est de **6,9 μm pour un écart-type de 2,8 μm**. Cette dernière, mesurée à 18 – 19 μm après croissance, a été réduite considérablement à cause du traitement aux ultrasons utilisé pour la dispersion des NFs. Le raccourcissement des nanostructures par un traitement aux ultrasons est connu de la littérature (Shelimov et al., 1998) mais a pu être limité en réduisant sa durée. De plus, nous pouvons constater sur la Figure II-14(b) que cette technique engendre une importante dispersion de la longueur des NFs variant entre 2 et 17 μm. Néanmoins, même si les NFs composant les nanonets présentent une certaine variation en termes de longueur, diamètre et dopage, les propriétés macroscopiques qui en découlent résultent d'une grande quantité de NFs. Cette caractéristique permet ainsi de moyenniser les disparités d'un dispositif à un autre comme nous avons pu le montrer sur des résistors (Serre et al., 2015a, 2014; Ternon et al., 2013).

³ Une loi log-normale considère que le logarithme de la variable aléatoire considérée suit une loi normale.

Dans ce travail, nous nous attacherons à étudier l'effet de cette dispersion sur les propriétés des transistors.

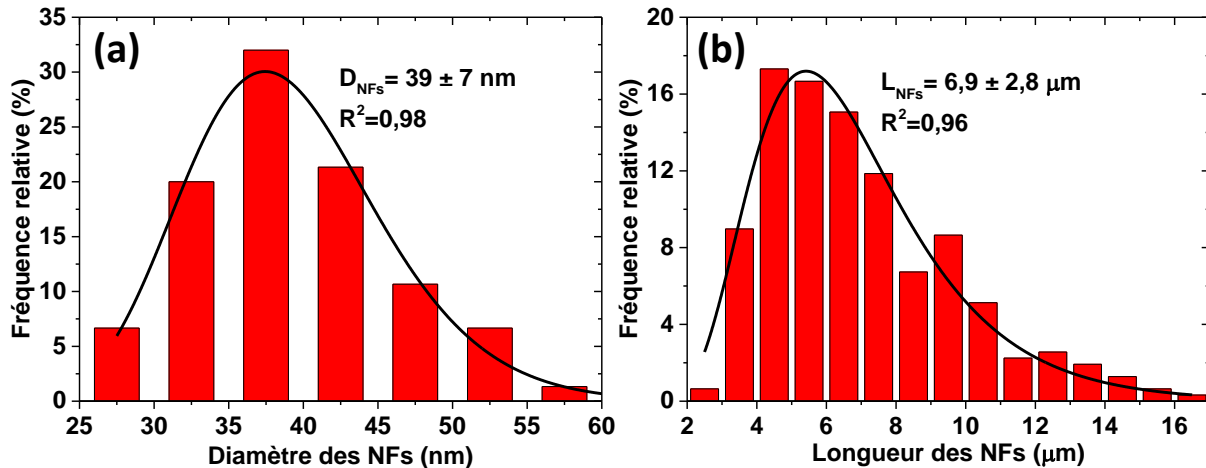


Figure II-14 : Statistiques relatives (a) au diamètre et (b) à la longueur des NFs sous forme de nanonet. Ces deux distributions ont été ajustées avec une loi log-normale. Le diamètre moyen estimé est de 39 nm pour un écart-type de 7 nm. La longueur moyenne est de 6,9 μm pour un écart-type de 2,8 μm .

II.2.7. Bilan sur le procédé de fabrication des nanonets

Le procédé de fabrication des nanonets de Si utilisé au cours de cette thèse permet de produire des réseaux homogènes de NFs sur de grandes surfaces à partir de NFs obtenus par croissance VLS et qui présentent une haute qualité cristalline. Décomposé en cinq étapes principales, ce procédé versatile permet le transfert des nanonets fabriqués sur une grande variété de substrats. Enfin, la quantité de NFs peut être précisément contrôlée pour des applications données. Cependant, l'étude statistique menée sur les nanonets montre une dispersion importante du diamètre et de la longueur des NFs dont il faudra tenir compte pour l'étude du comportement électrique des dispositifs.

II.3. Transistors à nanonets

II.3.1. Configuration des transistors

La réalisation des transistors à base de nanonets peut impliquer deux types de configuration qui sont en lien avec la longueur des NFs :

- **Canal long** : Pour ce type de dispositif illustré en Figure II-15(a.1) et (a.2), la longueur des NFs est inférieure à la longueur du canal ($L_{NFs} < L_c$). Le courant circule d'un contact à un autre via des chemins de percolation qui impliquent des NFs ainsi que des jonctions entre NFs. Nous parlerons alors de **transistor à canal long** ou **NN-FET** (acronyme de « Nanonet Field Effect Transistor »).
- **Canal court** : Pour cette configuration représentée en Figure II-15(b.1) et (b.2), la longueur des NFs est supérieure à la longueur du canal ($L_{NFs} > L_c$). Des NFs sont alors susceptibles de relier directement la source et le drain. Ces transistors, dits à **canal court**, sont communément appelés **MPC-FETs** (« Multiple Parallel Channel Field Effect Transistor») en référence à de Multiples Canaux de NFs en Parallèle.

Dans le cadre de ce travail, la filière d'élaboration qui sera décrite ci-après permet de réaliser des transistors avec des longueurs de canal supérieures à 5 μm et plus précisément de 5, 10, 15, 20, 30, 50 et

100 μm . Grâce aux analyses statistiques de la morphologie des NFs (Figure II-14 page 56), nous savons que la longueur moyenne des NFs est de 6,9 μm pour un écart-type de 2,8 μm ce qui implique que la limite entre les MPC et NN-FETs n'est pas abrupte et que pour certaines longueurs de canal, les dispositifs pourraient entrer dans l'une ou l'autre catégorie. Néanmoins, grâce aux simulations Monte-Carlo et aux mesures expérimentales décrites dans le chapitre suivant, nous pouvons affirmer que les dispositifs de longueurs de canal de 5 et 10 μm sont considérés comme des MPC-FETs (canal court). A l'inverse, les transistors de longueurs de canal de 15, 20, 30, 50 et 100 μm correspondent à des NN-FETs (canal long).

L'intérêt d'étudier simultanément des NN-FETs et des MPC-FETs est d'accéder à la contribution des jonctions NF-NF sur les propriétés électriques. En effet, nous avons constaté, lors de précédents travaux avec des NFs dégénérés, que la conduction dans le nanonet est majoritairement gouvernée par les jonctions NF-NF qui sont plus résistives que les NFs eux-mêmes (Serre, 2014; Serre et al., 2015a). Ainsi, nous pouvons supposer que le comportement électrique des MPC-FETs est dominé par les NFs qui pontent directement la source et le drain tandis que, pour les NN-FETs, les jonctions sont à considérer. Outre la compréhension du rôle des jonctions, l'étude simultanée de ces deux types de transistors permettra aussi de comparer leurs performances électriques et notamment leur sensibilité en tant que biocapteurs.

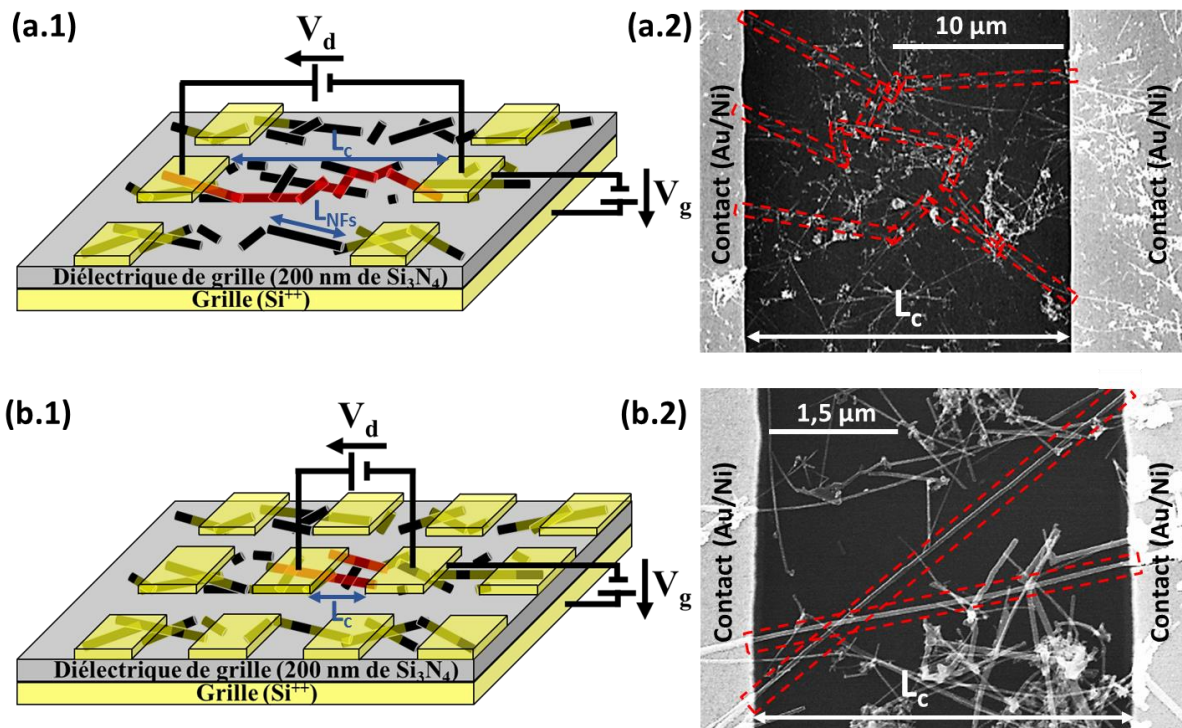


Figure II-15 : (1) Schémas équivalents et (2) images MEB des deux types de transistors étudiés. Les figures (a) réfèrent à des transistors à **canal long** pour lesquels la longueur des NFs est inférieure à la longueur du canal ($L_{NFS} < L_c$). A l'inverse, les figures (b) correspondent au transistor à **canal court** ($L_{NFS} > L_c$). Sont indiquées en rouges les possibles chemins de conduction impliquant (a.1 et a.2) ou non (b.1 et b.2) des jonctions NF-NF.

Tous les transistors fabriqués au cours de ce travail ont une configuration où la grille se trouve en face arrière afin de permettre un accès direct aux NFs pour les applications biocapteurs visées. La couche de 200 nm de nitrure de silicium (Si₃N₄) correspond au diélectrique de grille tandis que le substrat de silicium fortement dopé (Si⁺⁺) forme la grille. Le canal, situé entre la source et le drain, est constitué soit d'un

réseau enchevêtré de NFs de silicium aléatoirement orientés (le nanonet) soit de NFs en parallèle. L'application d'une tension sur la grille du transistor (V_g) polarise le diélectrique, qui, par effet électrostatique, modifie la densité de porteurs libres dans les NFs et permet une modulation du courant dans le canal. Alors que la source est maintenue à la masse, le courant du canal est collecté via une tension appliquée sur le drain (V_d). Ces mesures électriques sont réalisées avec une station Karl Süss reliée à un analyseur HP4155A dans l'obscurité et à température ambiante (Annexe A.3.4). Deux pointes en tungstène sont mises en contact par l'intermédiaire de micromanipulateurs sur la source et le drain. Le porte substrat est utilisé comme grille.

II.3.2. Filière d'intégration⁴

La filière d'intégration présentée dans cette partie est le résultat de l'ensemble des études technologiques et matériaux effectuées au cours de cette thèse. Partant des procédés connus pour l'intégration de NFs et en se limitant aux procédés standard de la microélectronique, nous avons mis en place les étapes successives pour la fabrication des transistors à effet de champ (FETs). Toutefois, en raison de particularités propres aux nanonets (frittage des jonctions entre NFs), au silicium (oxyde en surface ou non) ou encore aux NFs (très petits diamètres), il a été nécessaire d'étudier et d'optimiser la quasi-totalité de ces étapes. Ainsi, la filière développée, présentée en Figure II-16, peut se décomposer en quatre étapes principales après la fabrication et le transfert du nanonet décrit précédemment :

- (0) Fabrication et transfert du nanonet.
- (1) Isolation des nanonets pour localiser les dispositifs.
- (2) Frittage des jonctions NF-NF pour les stabiliser électriquement.
- (3) Dépôt des contacts source/drain.
- (4) Siliciuration des contacts source/drain.

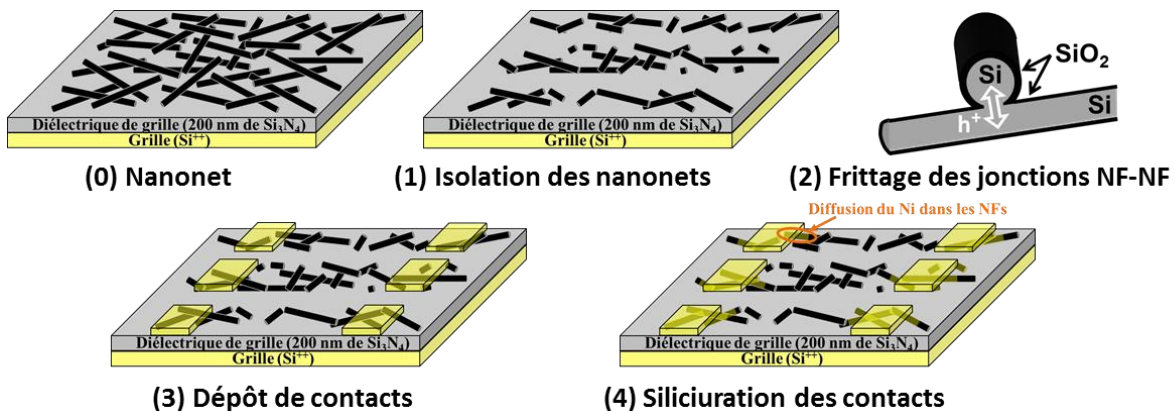


Figure II-16 : Vue d'ensemble de la filière d'intégration des nanonets en FETs avec une grille en face arrière. (0) Nanonet après transfert sur un substrat composé de 200 nm de nitrure de silicium (Si_3N_4) lui-même déposé sur du silicium fortement dopé (Si^{++}). (1) Isolation des nanonets pour localiser les FETs. (2) Frittage des jonctions NF-NF. (3) Dépôt des contacts drain/source des FETs. (4) Siliciuration des contacts drain/source.

⁴ M. Legallais, T. T. T. Nguyen, M. Mouis, B. Salem, and C. Ternon, "Toward the integration of Si nanonets into FETs for biosensing applications," in *2017 Joint International EUROSIOI Workshop and International Conference on Ultimate Integration on Silicon (EUROSIOI-ULIS)*, 2017, pp. 231–234. <doi: 10.1109/ULIS.2017.7962570>

Chacune des étapes sera décrite en détails dans la suite de cette partie, tandis que certains des nœuds technologiques les plus importants seront présentés dans la partie suivante. Une telle intégration s'est avérée être un challenge puisque, à ce jour, très peu d'articles ont présenté la fabrication de ce type de dispositifs comme cela a pu être discuté dans le chapitre I.

II.3.2.1. Isolation des nanonets

Pour des systèmes percolants, les NFs sont liés les uns aux autres, c'est cette condition qui assure la fonctionnalité des dispositifs électriques. Cependant, qu'ils soient situés ou non dans le canal du transistor, l'ensemble de ces NFs connectés entre eux, sont susceptibles de répondre à une stimulation électrique par des phénomènes capacitifs additionnels et indésirables. Par conséquent, les NFs localisés en dehors de la zone active située entre la source et le drain peuvent dégrader le fonctionnement des dispositifs. La solution retenue pour réduire ces phénomènes consiste à séparer les transistors les uns des autres par gravure des NFs situés en dehors du canal. Présenté en Figure II-17, le procédé dit **d'isolation des nanonets** développé au cours de cette thèse est décrit en détails ci-dessous.

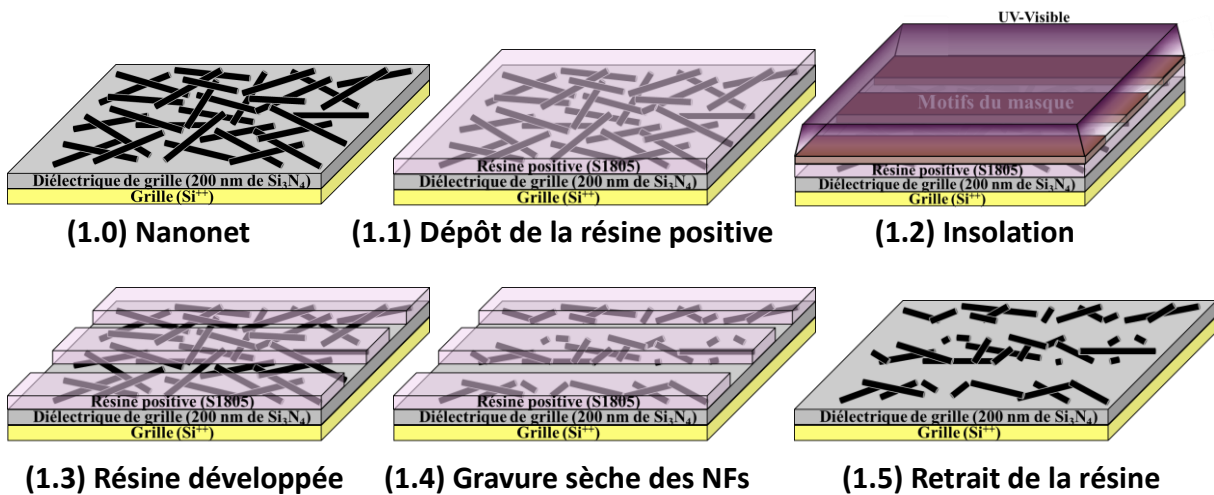


Figure II-17 : Principales étapes de l'isolation des nanonets. (1.0) Fabrication des nanonets. (1.1) Dépôt de la résine positive S1805 par la technique de la tournette. (1.2) Insolation dans l'UV-Visible à travers le masque. (1.3) Résine développée. (1.4) Gravure sèche des NFs par un plasma d'hexafluorure de soufre. (1.5) Retrait de la résine.

Tout d'abord, les nanonets sont nettoyés à l'acétone puis à l'isopropanol afin de les déshydrater. Du promoteur d'adhérence (hexaméthylsilazane (HMDS)) est déposé puis la résine positive S1805 est étalée à 4000 *rpm* (rotations par minute) pendant 20 s (Figure II-17(1.1)). L'épaisseur de 500 nm ainsi obtenue est amplement suffisante pour recouvrir les NFs. Après un recuit à 90°C pendant 90 s, les échantillons sont insolés (1.2) à travers le masque dans l'UV-Visible (longueurs d'onde de 365 et 405 nm) pendant 3,5 s avec un appareil SÜSS Microtec MA6 (Annexe A.1.2). Les zones exposées sont dissoutes pendant 55 sec dans le développeur MF26A (1.3). Puis, la résine restante est durcie à 110°C pendant 5 min. Enfin, les NFs dans les zones ouvertes sont gravés (1.4) pendant 30 s par une gravure plasma à ions réactifs de type RIE (« Reactive Ion Etching ») d'hexafluorure de soufre (SF_6) dans un bâti Corial 200 IL (Annexe A.1.1.3). A la suite de la gravure, la résine est éliminée pendant 4 min à 40°C dans le solvant SVC 14 (1.5).

Comme présenté sur la Figure II-18(a), les NFs sont correctement gravés par le plasma à l'hexafluorure de soufre. Toutefois, quelques agrégats parmi ceux de tailles les plus importantes subsistent. Ce phénomène

est sans conséquence car il n'existe alors plus de réseau percolant au sein des zones gravées. Dans les zones protégées lors de la gravure, la résine a été correctement retirée grâce au solvant malgré l'importante rugosité du nanonet. Par ailleurs, le pourcentage de recouvrement présenté en Figure II-18(b) montre que le retrait de la résine avec le solvant n'affecte pas la quantité de NFs puisqu'elle est semblable à celle obtenue après transfert. Enfin, le pourcentage de recouvrement mesuré dans les zones gravées témoigne quantitativement de l'efficacité de gravure puisque moins de 5% de la surface reste couverte par des agrégats dans les zones gravées, même pour des fortes densités de NFs.

Bien que nous ayons démontré le bon fonctionnement de l'étape d'isolation des nanonets, toutes les caractérisations électriques présentées dans ce manuscrit ont été réalisées sur des nanonets non-isolés. En effet, l'étape d'isolation est la dernière à avoir été étudiée et, au moment de la rédaction de ce manuscrit, nous ne disposons pas de suffisamment d'échantillons pour permettre une étude complète.

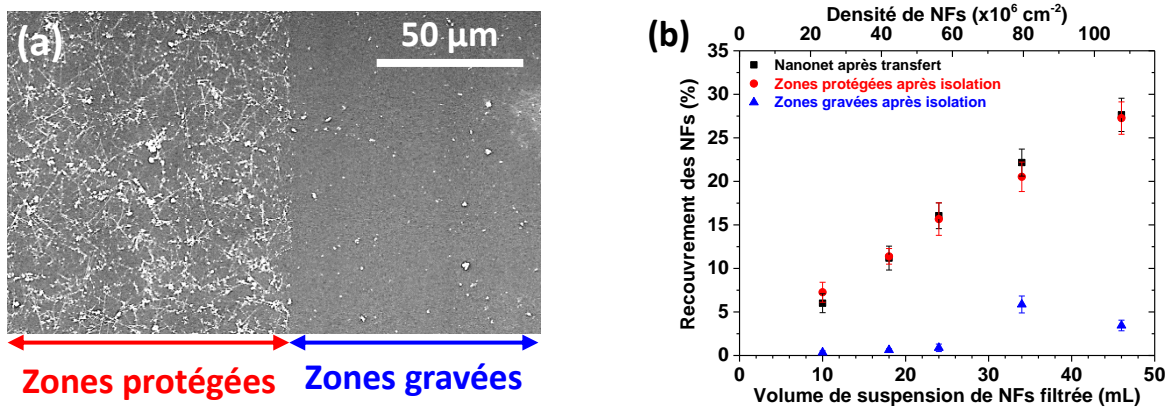


Figure II-18 : (a) Image MEB après gravure des NFs puis retrait de la résine à l'interface d'une zone protégée par la résine et gravée. (b) Pourcentage de recouvrement des NFs en fonction du volume de suspension de NFs filtrée après transfert et après isolation dans les zones protégées et gravées.

II.3.2.2. Frittage des jonctions NF-NF

II.3.2.2.1. Rôle du frittage

Lorsque que du silicium est exposé à l'air, du dioxyde de silicium (SiO₂) communément appelé oxyde natif se forme systématiquement à sa surface. Cette oxydation est auto-limitante à température ambiante et le SiO₂ formé cesse de croître une fois qu'il a atteint une certaine épaisseur de quelques nanomètres. D'après des analyses de microscopie électronique à transmission à haute résolution (TEM), les NFs utilisés au cours de cette thèse sont recouverts d'environ **2 nm** d'oxyde natif (Serre, 2014). Avec une permittivité diélectrique de 3,9, cette silice, de structure amorphe, présente de bonnes propriétés d'isolant électrique. L'épaisseur formée autour des NFs suffit pour inhiber la possible conduction d'un NF à un autre via la jonction et rend impossible la fabrication de dispositifs à canal long ($L_c > L_{NFs}$) avec des nanonets de Si (Heo et al., 2008). En revanche, Pauline Serre a montré que la conduction au niveau des jonctions NF-NF pour des résistors de nanonet de Si à base de NFs dégénérés est assurée tant que les dispositifs sont stockés sous azote après désoxydation par un traitement à l'acide fluorhydrique (Serre et al., 2015a). Dès lors qu'ils sont exposés à l'air, la conductance décroît exponentiellement avec le temps d'exposition à l'air en raison de la réoxydation progressive des NFs comme l'atteste la Figure II-19(a).

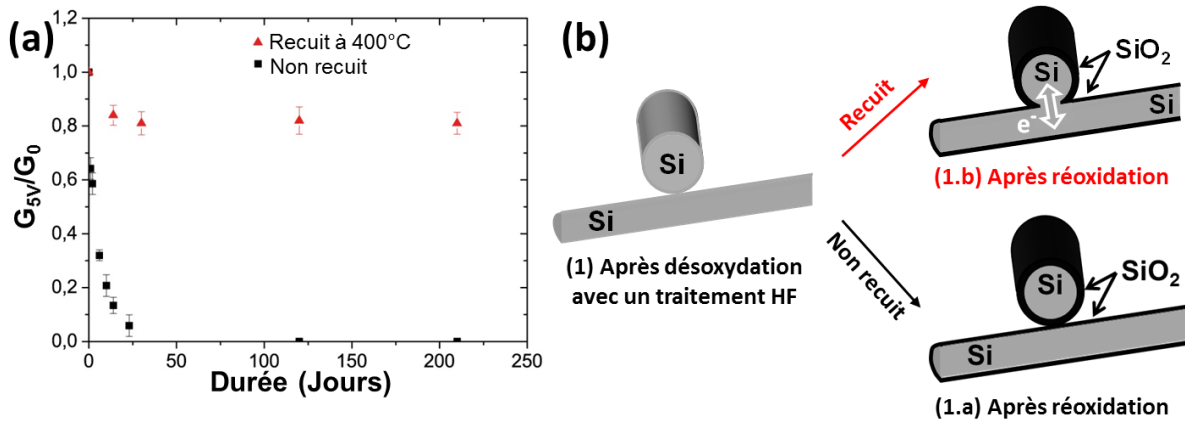


Figure II-19 : (a) Evolution de la conductance au cours du temps de nanonets de Si à base de NFs dégénérés non recuits et recuits à 400°C après la désoxydation. La conductance à 5 V a été normalisée par rapport à la conductance initiale juste après désoxydation. (b) Schémas illustrant, après désoxydation, la réoxydation sous air d'une jonction NF-NF (1.a) sans recuit ou (1.b) avec recuit à 400°C sous azote (Ternon et al., 2015).

Une telle diminution du courant observée sur la Figure II-19(a) est expliquée par la croissance progressive du SiO₂ au niveau des jonctions entre NFs comme l'indique le passage de l'étape (1) à (1.a) de la Figure II-19(b). Avec une constante de temps de 2,2 jours, la coquille de silice formée est suffisamment épaisse pour isoler électriquement les jonctions NF-NF et empêcher la circulation du courant dans le nanonet. L'utilisation du nanonet de silicium est alors compromise comme dispositifs fonctionnels sous air. Néanmoins, lorsque qu'un recuit à basse température (400°C) est réalisé juste après le retrait du SiO₂ par un traitement à l'acide fluorhydrique (HF), la conductance illustrée en Figure II-19(a) diminue de seulement 20% pour ensuite se stabiliser pendant plusieurs mois⁵. L'analyse TEM, présentée en Figure II-20(a.1) accompagnée de son schéma équivalent (a.2), révèle la présence **d'un cou** au niveau de la jonction entre deux NFs. Sur cette micrographie, la dislocation visible témoigne d'une continuité de plans cristallins entre les deux NFs. Cette continuité de réseau cristallin explique la stabilisation du courant observée sur la Figure II-19(a) même après plusieurs mois d'exposition à l'air. La diminution du courant de 20% après quelques jours s'explique par la réduction progressive du cou par croissance de l'oxyde natif. Toutefois, quand la réoxydation se stoppe pour une épaisseur de SiO₂ d'environ 2 nm, la taille du cou se stabilise et le courant est alors constant même sous air (Figure II-19(b) de l'étape (1.b)).

L'origine de la formation de ce cou à basse température, seulement 400°C, a pu être expliquée au moyen des modélisations réalisées par Jean Marie Lebrun au cours de sa thèse (Lebrun, 2012). Ainsi, par des considérations énergétiques, il a étudié l'influence de la taille des nanoparticules de Si sur la formation d'un cou lors d'un traitement thermique en présence ou en l'absence d'oxyde en surface des nanoparticules (Figure II-20(b.1)). Par conséquent, en absence d'oxyde en surface, plus la nanoparticule est petite, plus il est possible par frittage de former un cou à basse température pour une courte durée de

⁵ C. Ternon, P. Serre, J. M. Lebrun, V. Brouzet, **M. Legallais**, S. David, T. Luciani, C. Pascal, T. Baron, and J. M. Missiaen, "Low Temperature Processing to Form Oxidation Insensitive Electrical Contact at Silicon Nanowire/Nanowire Junctions," Adv. Electron. Mater., vol. 1, no. 10, pp. 1–8, Oct. 2015. <doi: 10.1002/aelm.201500172>

recuit (Figure II-20(b.2)). En effet, il a montré que le mécanisme de diffusion des espèces diffère considérablement en présence ou en absence de silice autour des NFs (Figure II-20(b.2)). Pour des nanoparticules non-recouvertes de SiO_2 , la diffusion de surface est le mécanisme de transport prépondérant pour les atomes de Si. De plus, ces atomes sont d'autant mobiles que la taille des nanoparticules est faible ce qui explique leur frittage même à basse température et pour une courte durée (Figure II-20(b.2)). L'augmentation de la température et/ou de la durée du recuit favorisent la diffusion du Si en surface et augmentent donc la taille du cou. A l'inverse, la silice, lorsqu'elle est présente autour des nanoparticules, bloque la diffusion de surface laissant uniquement la diffusion en volume beaucoup plus lente et rend impossible le frittage même pour des longues durées, lorsque la température est inférieure à 600°C .

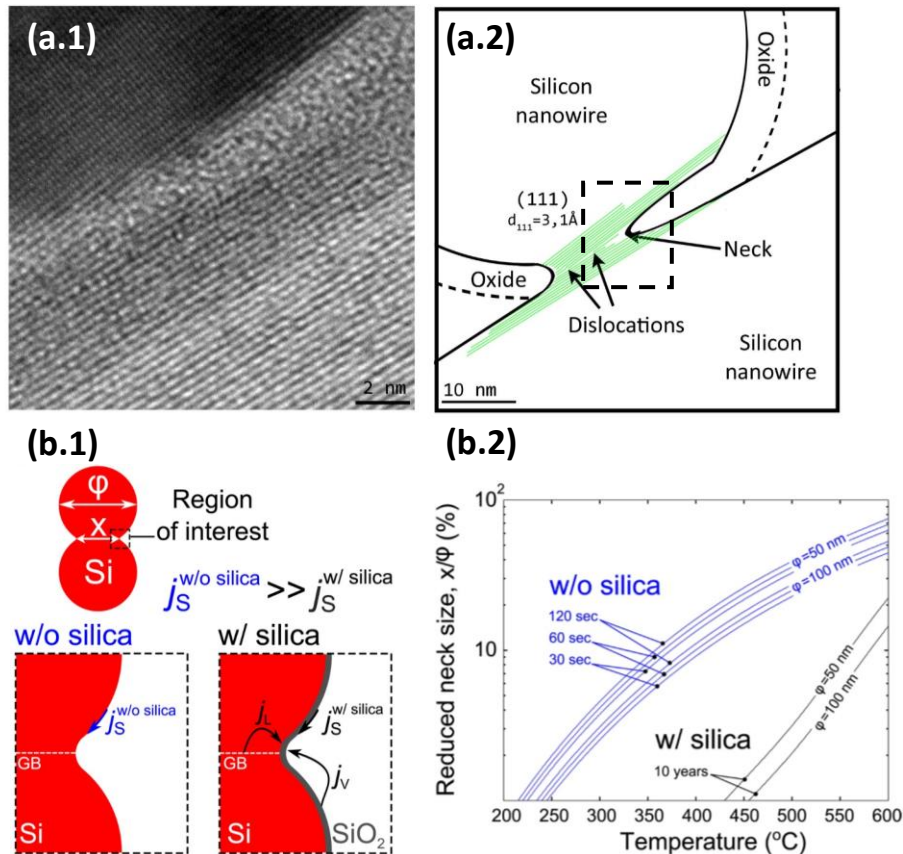


Figure II-20 : (a.1) Image TEM haute résolution réalisée après réoxydation d'une jonction entre deux NFs recuits à 400°C sous azote. (a.2) Représentation schématique de l'image TEM mettant en évidence la formation d'une dislocation et d'un cou délimité par le SiO_2 au niveau de la jonction NF-NF. (b.1) Modélisation du frittage entre deux nanoparticules de silicium avec (w/) et sans (w/o) l'oxyde natif. La diffusion en surface (j_s), en volume depuis le joint de grain (j_{gb}) et de vapeur (j_v) sont les transports de matière considérés. X et ϕ représentent la taille du coup et le diamètre des nanoparticules, respectivement. (b.2) Carte du frittage représentant la taille du cou par rapport à la taille initiale des nanoparticules en fonction de la température pour différentes durées de recuit (Ternon et al., 2015).

Ainsi, le retrait de l'oxyde natif par un traitement HF avant le recuit à 400°C sous azote permet de former un cou aux jonctions NF-NF par frittage, indispensable pour la stabilisation des propriétés électriques des nanonets sous air.

II.3.2.2.2. Protocole expérimental

Après le transfert des nanonets de Si sur les substrats désirés et leur isolation, l'oxyde natif des NFs est retiré par une gravure humide à l'acide fluorhydrique tamponné (HF/NH₄F). Ce mélange, communément appelé BOE (« Buffered Oxide Etch »), est composé de 6 volumes de fluorure d'ammonium à 40% (NH₄F) avec 1 volume d'acide fluorhydrique à 49% (HF). Cette gravure est réalisée pendant 30 s puis les échantillons sont rincés à l'EDI et séchés minutieusement à l'azote. Ils sont ensuite immédiatement recuits à **400°C sous azote pendant 1 minute** pour procéder au frittage des jonctions NF-NF avec un four à recuit rapide Jipelec de la compagnie JetFirst (Annexe A.1.4). Dans ces conditions, d'après les simulations de la Figure II-20(b.2), le cou formé au niveau des jonctions NF-NF correspond à environ 10% du diamètre du NF soit environ 4 nm pour un diamètre moyen de 40 nm.

Comme nous avons pu le montrer précédemment (Figure II-20(b.2)), l'augmentation de la température et/ou la durée de recuit favorisent la diffusion du silicium en surface et donc améliorent le frittage. Néanmoins, dans le but d'une intégration des transistors à base de nanonet de Si sur le back-end d'un circuit de lecture, le budget thermique est limité à une température d'environ 400°C. Par conséquent, nous avons décidé de ne pas dépasser cette température et de se limiter à une durée de 1 min.

II.3.2.3. Dépôt des contacts électriques source/drain

Dans la majorité des cas, les contacts métalliques sont réalisés par des techniques dites de photolithographie. Toutefois, dans ces procédés, les zones actives des dispositifs sont exposées au dépôt de métal et à son retrait par gravure, autant d'étapes pouvant modifier la surface des NFs et/ou détériorer les cous aux jonctions NF-NF. Par conséquent, la formation des contacts source/drain a été faite au cours de cette thèse par la technique dite de « lift-off ». En effet, lors de ce procédé, les zones actives des dispositifs sont en permanence protégées par de la résine, ce qui garantit la fonctionnalité du nanonet et la préservation du frittage.

Présenté en Figure II-21, le protocole de lift-off mis au point et intervenant après l'isolation et le frittage du nanonet (3.0) peut être divisé en cinq étapes principales. Comme pour l'isolation des nanonets, les échantillons sont dans un premier temps nettoyés à l'acétone puis l'isopropanol. Après le dépôt du protomoteur d'adhérence HMDS, la résine photosensible est étalée à 4000 rpm (rotations par minute) pendant 30 s à l'aide de la tournette (3.1). La résine à inversion AZ5214E a été choisie car elle produit des flancs en retrait après développement ce qui facilite considérablement le retrait de métal en fin de procédé. De plus, l'épaisseur totale de 1400 nm est nettement suffisante pour recouvrir les NFs. Après un séchage à 110°C pendant 50 s pour retirer les éventuels résidus de solvants, la résine est exposée pendant 5,5 s à travers le masque aligné par rapport au nanonet isolé (3.2). L'insolation est réalisée dans l'UV-Visible (longueurs d'onde de 365 et 405 nm) avec un appareil de photolithographie de type SÜSS Microtec MJB3 (Annexe A.1.2). Après un temps de relaxation de 10 min, le recuit d'inversion est réalisé à 120°C pendant 2 min ce qui permet la réticulation des zones insolées, les rendant alors insolubles dans le développeur et insensibles aux UV-Visibles. L'échantillon est alors de nouveau insolé sans masque pendant 45 sec pour procéder à l'insolation de la résine non-réticulée qui devient soluble au développeur AZ. Ces zones sont ensuite dissoutes pendant 45 s dans le développeur AZ dilué à 50% en volume dans de l'EDI (étape 3.3 de la Figure II-21). En raison de l'importante rugosité engendrée par les nanonets, des résidus de résine sont susceptibles de rester sur les NFs après développement. Afin de les éliminer et ainsi assurer

un contact intime entre le métal et les NFs, un court plasma d'oxygène à couplage inductif appelé ICP (« Inductively Coupled Plasma ») est réalisé avec un bâti STS pendant 1 min à 100 W (Annexe A.1.1.3).

L'oxyde natif des NFs est ensuite éliminé par un traitement BOE (HF/NH₄F) pendant 30 s. En effet, la désoxydation des NFs réduit considérablement la résistance de contact entre le métal et les NFs et favorise par ailleurs la diffusion du métal lors de la siliciuration (Lin et al., 2010). Précédant le dépôt des contacts, un court plasma argon de 48 s à 250 V est réalisé pour, d'une part, améliorer l'adhérence des contacts, et d'autre part, retirer l'oxyde natif qui se serait éventuellement reformé durant le laps de temps entre le BOE et la mise sous vide. Enfin, 100 nm de nickel suivi de 50 nm d'or sont évaporés (étape 3.4 de la Figure II-21) par faisceau d'électrons avec un appareil Plassys MEB 550S (Annexe A.1.3.1). Le nickel a été choisi pour le contact direct du métal avec les NFs car les siliciures formés après recuit produisent une faible hauteur de barrière de Schottky avec une interface abrupte entre les siliciures et les NFs (Coe and Rhoderick, 1976; Rosaz et al., 2011b). L'or, quant à lui, a été choisi en prévision de la biofonctionnalisation des dispositifs à laquelle il est insensible. Enfin, l'épaisseur totale de métal doit être suffisamment importante pour encapsuler les NFs tout en étant bien inférieure à l'épaisseur de résine pour permettre l'infiltration du solvant lors du lift-off. Un total de 150 nm offre un bon compromis. Pour terminer, la révélation des contacts source/drain est réalisé par lift-off pendant 6 h dans de l'AZ 100 Remove (étape 3.5 de la Figure II-21). Ce solvant dissout progressivement la résine ce qui limite le soulèvement brutal du métal et donc le décrochement des NFs. Par ailleurs, comme confirmé par des images MEB réalisées sur les NFs après lift-off, la résine est retirée efficacement avec ce solvant et ne nécessite donc pas de nettoyage de type plasma supplémentaire.

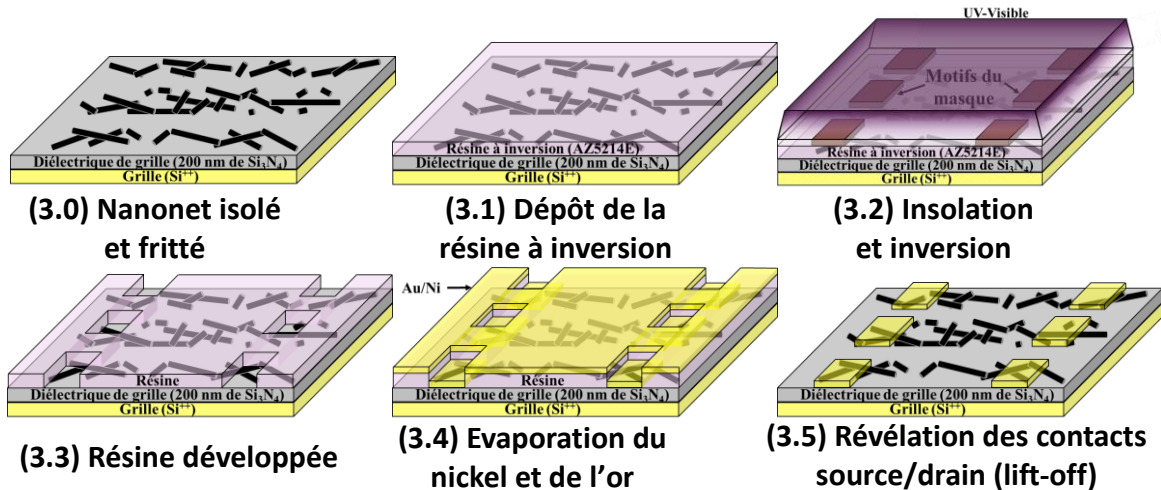


Figure II-21 : Principales étapes pour la formation des contacts source/drain. (3.0) Nanonet après isolation (voir partie II.3.2.1). (3.1) Dépôt de la résine à inversion AZ5214E par la technique de la tournette. (3.1) Insolation dans l'UV-Visible à travers le masque aligné par rapport au nanonet isolé. (3.3) Résine développée. (3.4) Evaporation par faisceau d'électrons du nickel et de l'or. (3.5) Révélation des contacts source/drain après soulèvement de la résine (lift-off).

Une image MEB après isolation et formation des contacts est illustrée en Figure II-22(a). Ce transistor à effet de champ est composé d'un canal en nanonet de Si (NN-FET) avec une zone active d'une longueur de 50 μm pour une largeur de 120 μm. Les contacts de forme carrée mesurent 200 μm de côté. Limitée par les motifs du masque, la technique de lift-off développée dans ce travail permet d'atteindre des

résolutions de longueur de canal de $5 \mu\text{m}$. Par ailleurs, sur la Figure II-22(b), nous pouvons remarquer que le pourcentage de recouvrement des NFs dans le canal après lift-off est comparable à celui mesuré après transfert des nanonets. Ainsi, le procédé de lift-off n'engendre peu ou pas de modification au niveau de la densité de NFs.

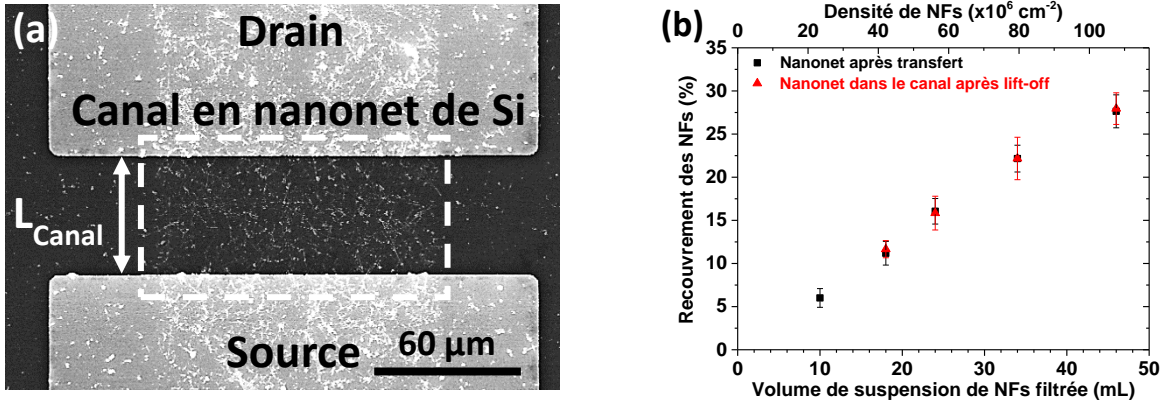


Figure II-22 : (a) Image MEB après isolation du nanonnet de Si, dépôt des contacts source/drain puis lift-off. La longueur du canal en nanonnet de Si est de $50 \mu\text{m}$ pour une largeur de $120 \mu\text{m}$. Les contacts carrés mesurent $200 \mu\text{m}$ de côté. (b) Pourcentage de recouvrement des NFs en fonction du volume de suspension de NFs filtrée après transfert des nanonets et après lift-off.

La technique de formation des contacts par lift-off est versatile puisqu'elle permet de fabriquer des transistors composés de nanonnet de Si avec une résolution atteignant au moins $5 \mu\text{m}$ en utilisant des techniques standard de photolithographie dans le domaine de l'UV-Visible. De plus, il est intéressant de noter que grâce à la grande surface couverte par le nanonnet sur le substrat, le seul alignement à faire consiste à placer les contacts ($200 \mu\text{m}$) au niveau des lignes d'isolation ($120 \mu\text{m}$). Il n'est donc pas nécessaire de visualiser les NFs comme c'est le cas pour les transistors à base de NF unique.

II.3.2.4. Siliciuration des contacts drain-source

II.3.2.4.1. Principe de fonctionnement et choix du métal

Couramment utilisée depuis les années 80 dans les MOSFETs, la siliciuration consiste à former un alliage entre un métal et le silicium lors d'un recuit afin de diminuer la résistance électrique de contact entre les deux matériaux. Durant cette étape, des réactions à l'état solide se produisent par des procédés de diffusion et/ou de nucléation des espèces activées thermiquement. Selon les conditions expérimentales du recuit, différentes phases cristallines stables appelées siliciures peuvent se former et sont notées M_xSi_y avec M le métal utilisé. Le silicium a la particularité de s'associer avec de nombreux métaux dont quelques-uns sont regroupés dans le Tableau II-1. Historiquement, les siliciures TiSi_2 , CoSi_2 et récemment NiSi ont été les plus utilisés par l'industrie de la microélectronique pour leur faible résistivité électrique comprise entre $10 - 25 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ (Doering and Yoshio, 2008). Néanmoins, les alliages à base de Ti et Co requièrent des recuits à haute température qui peuvent être responsables de la désactivation des dopants contenus dans le silicium et qui impliquent une augmentation de la résistance de contact à l'interface entre le siliciure et le Si (Tomita, 2013). De plus, pour certains siliciures de Co, le Si est l'espèce de diffusion dominante ce qui provoque la formation de lacunes dans le silicium. Suite à ce phénomène, la diffusion des lacunes de Si peut, elle aussi, devenir considérable. Ainsi, des flux simultanés de matière dans un sens et de lacunes dans l'autre entraînent l'apparition de porosités au sein du silicium,

phénomène communément appelé l'effet Kirkendall. C'est probablement l'une des raisons pour laquelle une augmentation élevée de la résistance électrique des siliciures de Co est observée lorsque la longueur de canal des transistors MOSFETs est en deçà de 50 nm (Lavoie et al., 2004, 2003).

Tableau II-1 : Propriétés des différents siliciures utilisés dans l'industrie de la microélectronique. Tableau adapté d'après les références (Lavoie et al., 2004; Murarka, 1983; Sze and Ng, 2006). Φ_{bn} correspond à la hauteur de barrière sur du silicium de type N.

Siliciures	Température de formation (°C)	Structure	Φ_{bn} (eV)	Résistivité ($\mu\Omega.cm$)
TiSi ₂	650	Orthorhombique	0,60	13-16
CoSi ₂	450	Cubique	0,64	18-20
PtSi	300	Orthorhombique	0,87	28-35
NiSi	400	Orthorhombique	0,75	10,5-18

Pour les raisons énoncées précédemment, le siliciure NiSi est aujourd'hui largement utilisé de part sa faible résistivité électrique (10,5 – 18 $\mu\Omega.cm$) ainsi que sa plus faible température de formation (400°C). Par ailleurs, la siliciuration à base de Ni est un procédé de diffusion dans lequel le Ni est l'espèce de diffusion dominante (Lavoie et al., 2003). Ainsi, contrairement aux siliciures de Co, les lacunes générées lors du recuit thermique se situent dans le contact métallique et évitent l'apparition de porosités au sein du silicium.

Néanmoins, la complexité du diagramme de phase Ni-Si présenté en Figure II-23 dénote de la difficulté à contrôler, lors du recuit, la formation de la phase désirée NiSi. En effet, de nombreuses phases cristallines et stables à température ambiante sont susceptibles de se former (Tableau II-2) (Doering and Yoshio, 2008). A noter que les variations de résistivité d'une phase à une autre sont très importantes, s'étendant de 10 à 150 $\mu\Omega.cm$.

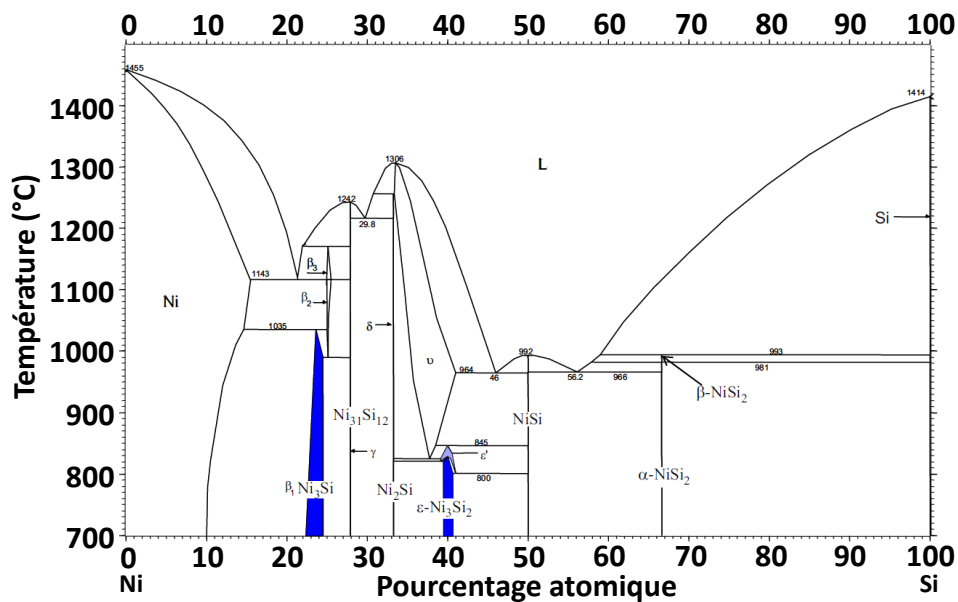


Figure II-23 : Diagramme de phases binaires du couple nickel-silicium (Massalski et al., 1990).

Actuellement, le procédé salicidation (Zhang and Östling, 2003) (acronyme de « self-aligned silicide ») est utilisé pour réaliser la siliciuration simultanée des contacts source, drain et grille. Cette technique consiste à former la phase Ni₂Si par diffusion du Ni lors d'un premier recuit. Puis, après gravure de l'excès du nickel n'ayant pas réagi, le siliciure NiSi est formé après un second recuit entre 400°C et 550°C (Cacho, 2005; Tomita, 2013). D'après Ottaviani (Ottaviani, 1979), NiSi ne peut se former qu'après consommation de tout le réservoir de métal, ce qui explique la nécessité de graver l'excès de Ni après le premier recuit.

Tableau II-2: Température de formation, structure cristallographique, résistivité électrique, volume par atome de Si ($V_{Ni_xSi_i / Si}$) et rapport de ce volume avec celui du Si ($V_{Ni_xSi_i / Si} / V_{Si}$) de chaque siliciure Ni_xSi_y stable à température ambiante (Lavoie et al., 2004; Sze and Ng, 2006). NC est l'acronyme pour Non Communiqué.

Phase	Température de formation (°C)	Structure cristalline	Résistivité ($\mu\Omega \cdot cm$)	$V_{Ni_xSi_i / Si}$ (\AA^3)	$V_{Ni_xSi_i / Si} / V_{Si}$
Ni	-	Cubique	7-10	-	-
Ni ₃ Si	NC	Cubique	80-90	43,08	2,15
Ni ₃₁ Si ₁₂	NC	Hexagonale	90-150	39,46	1,97
Ni ₂ Si	200	Orthorhombique	24-30	32,15	1,61
Ni ₃ Si ₂	NC	Orthorhombique	60-70	28,73	1,44
NiSi	400	Orthorhombique	10,5-18	24,12	1,21
NiSi ₂	800	Cubique	34-50	19,75	0,99
Si	-	Cubique	Dépend du dopage	20,01	1

Nous avons montré que la phase NiSi permet de former une interface entre le Si et le Ni faiblement résistive pour un budget thermique compatible avec les spécifications de l'industrie de la microélectronique d'aujourd'hui. Nous allons à présent décrire la siliciuration des nanofils de silicium avec le nickel.

II.3.2.4.2. La siliciuration des nanofils de silicium avec le nickel

Pour les nanofils de silicium, la formation d'un siliciure permet également de former une interface abrupte sur l'ensemble de la section du nanofil entre le siliciure et le nanofil ce qui facilite l'injection des porteurs. En effet, le nickel pénètre sur tout le volume du NF puis diffuse longitudinalement. Dans le cas contraire, pour des nanofils non siliciurés, l'injection des porteurs est moins efficace puisqu'elle se fait de façon radiale par les bords des NFs. Durant ses travaux de thèse, Guillaume Rosaz (Rosaz, 2012; Rosaz et al., 2011b) a montré que le siliciure NiSi, formé à 400°C dans les nanofils, abaisse la hauteur de la barrière de Schottky favorisant ainsi l'injection des porteurs. Les performances des transistors en sont nettement améliorées notamment par une augmentation du courant accompagnée d'une diminution de la pente sous le seuil. Byon *et al* (Byon et al., 2007) ont aussi étudié l'impact de la siliciuration sur les propriétés électriques des transistors et ont observé un optimum entre 400°C et 450°C après des recuits successifs de 250°C à 500°C. Par ailleurs, Chou *et al* (Chou et al., 2010, 2009) ont étudié la cinétique de formation du NiSi entre 450°C et 750°C par des analyses de microscopie électronique à transmission in-situ. Néanmoins, l'obtention de la phase NiSi est souvent accompagnée d'une phase riche en Ni qui se forme à plus basse température (Hsu et al., 2013; Katsman et al., 2014, 2012). D'autres études cristallographiques ont montré la possibilité d'obtenir des phases uniquement riches en Ni telles que Ni₃₁Si₁₂ et Ni₂Si pour des

températures comprises entre 400°C et 450°C (Dellas et al., 2012, 2009). Plus surprenant, le siliciure NiSi₂ a pu être stabilisé pour des faibles températures comprises entre 440°C et 550°C (Dellas et al., 2012, 2009; Lin et al., 2010; Ogata et al., 2011; Weber et al., 2007) alors qu'il se forme à environ 800°C pour des matériaux massifs. Afin d'évaluer les phases susceptibles de se former pour une température donnée, la Figure II-24 représente les températures minimales et maximales de formation des différents siliciures Ni_xSi_y dans les nanofils de silicium à partir de 14 références reportées dans la littérature.

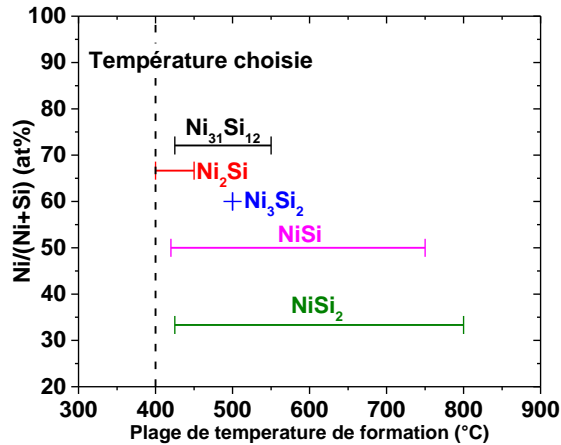


Figure II-24 : Plage de température de formation des différents siliciures Ni_xSi_y reportés dans la littérature d'après 14 références (Byon et al., 2007; Chen et al., 2013; Chou et al., 2011, 2010, 2009, Dellas et al., 2012, 2009; Hsu et al., 2013; Katsman et al., 2012; Lin et al., 2010; Ogata et al., 2011; Tang et al., 2012; Weber et al., 2007, 2006).

D'après la Figure II-24, pour une température de recuit d'environ 400°C, nous pouvons constater que les phases Ni₃₁Si₁₂, Ni₂Si, NiSi et NiSi₂ sont susceptibles de se former, soit une variation de résistivité électrique comprise entre 10,5 à 150 μΩ.cm. Ainsi, l'obtention de la phase NiSi dans les nanofils de silicium est complexe et la siliciuration relève de nombreux paramètres tels que l'orientation cristalline (Dellas et al., 2012, 2009), le diamètre du nanofil (Hsu et al., 2013), l'épaisseur du film de nickel (Song et al., 2013) ou encore l'épaisseur d'oxyde entourant le nanofil (Chen et al., 2013). D'après les travaux d'Ogata et al (Ogata et al., 2011), la longueur de diffusion du siliciure dans le NF évolue avec la racine carré de la durée du recuit.

La siliciuration des nanofils, inhérente aux conditions expérimentales, nécessite donc d'être optimisée afin d'obtenir un contact faiblement résistif pour les nanonets de silicium et sera discutée dans la partie suivante.

II.3.2.4.3. Choix des paramètres de recuit et protocole expérimental

D'après l'analyse bibliographique réalisée précédemment, le siliciure désiré NiSi de faible résistivité électrique se forme à une température d'environ 400°C pour des matériaux massifs (Tableau II-2). Dans le cadre de la siliciuration des NFs, les mécanismes complexes de croissance mis en jeu ne permettent pas de conclure quant à une température et une durée optimales pour la formation de la phase NiSi malgré une littérature riche sur ce sujet. Néanmoins, d'après nos précédents travaux (Ternon et al., 2015) et les études de Byon et al (Byon et al., 2007), un optimum des propriétés électriques se distingue pour un recuit à 400°C ce qui concorde avec la température de formation du NiSi. De plus, cette température n'excède pas la température maximale autorisée pour une intégration sur le back-end d'un circuit de lecture. La

température de recuit a donc été fixée systématiquement à **400°C**. D'après les 14 références présentées sur la Figure II-24, la durée de recuit s'étend généralement de quelques dizaines de seconde à quelques minutes. La durée de recuit a donc été prise entre **30 s** et **60 s** et sera précisée pour chaque étude.

Suite à l'étape lift-off, la siliciuration des NFs est réalisée dans un four à recuit rapide Jipelec de la compagnie JetFirst (Annexe A.1.4) de sorte que les jonctions NF-NF, frittées en début du procédé, soient préservées de la réoxydation grâce à l'absence d'oxygène dans le four. Après une purge de l'enceinte, un flux d'azote de 2000 *sccm* est continuellement injecté dans le réacteur. La température est régulée par le biais d'un thermocouple situé sous les échantillons.

II.3.2.5. Bilan sur l'intégration des nanonets de Si en transistor à effet de champ

Nous avons montré que les nanonets de Si peuvent être intégrés en transistor à effet de champ avec des techniques standard de l'industrie de la microélectronique. Chacune des étapes développées, gravures sèches ou humides, recuits, photolithographies et formation des contacts électriques, a été optimisée grâce à un contrôle systématique de la densité et de l'intégrité des NFs. La technique de lift-off utilisée pour la révélation des contacts source/drain permet d'atteindre une résolution de taille de canal jusqu'à $5 \mu\text{m}$ et ne nécessite aucun alignement par rapport aux NFs grâce à leur répartition aléatoire et homogène sur tout le substrat. De plus, avec pour objectif une intégration des dispositifs sur un circuit de lecture, l'ensemble du procédé développé au cours de cette thèse respecte les spécifications imposées au niveau du budget thermique (température maximale de 400°C). Afin de valider la filière d'intégration développée, les propriétés électriques des FETs ainsi fabriqués seront étudiées en lien avec les points clés de la filière.

II.3.3. Propriétés électriques des NFs siliciurés

D'après la littérature (Ogata et al., 2011), la cinétique de croissance des siliciures dépend fortement du diamètre des NFs. En supposant que les siliciures formées dans les NFs ont une résistivité intrinsèque proche les unes des autres, les variations de longueur de diffusion sont susceptibles d'engendrer des disparités de résistivité électrique entre les différents chemins de conduction liant la source et le drain. Afin d'étudier la qualité des contacts électriques, les caractéristiques de sortie d'un MPC-FET (Figure II-25(a)) et d'un NN-FET (Figure II-25(b)) ont été mesurées après une siliciuration réalisée à 400°C pendant 60 s sous azote pour une même densité de NFs d'environ $80 \times 10^6 \text{ NFs. cm}^{-2}$ (volume de suspension de NFs filtrée de 34 *mL*). Ainsi, après cette étape de siliciuration, les transistors à nanonets sont prêts à être caractérisés.

Nous allons dans un premier temps nous intéresser aux mesures électriques du MPC-FET d'une longueur de canal de $5 \mu\text{m}$ représentées en Figure II-25(a). D'après ces mesures, trois régimes peuvent être identifiés comme pour un transistor MOSFET classique à savoir le régime linéaire, à saturation et le régime d'avalanche. Le premier domaine compris entre une tension de drain de 0 V et environ -6 V présente une caractéristique linéaire. En supposant que seuls les NFs pontant directement la source et le drain contribuent à la conduction, les contacts des NFs avec le drain et avec la source constituent alors les résistances limitant la conduction dans le dispositif. Or, d'après la linéarité des caractéristiques obtenues, nous pouvons en déduire que les siliciures formés présentent une faible résistivité électrique. Comme a pu le démontrer Guillaume Rosaz au cours de sa thèse (Rosaz, 2012; Rosaz et al., 2011b), il en résulte une

faible hauteur de barrière de Schottky entre le nickel et les NFs grâce aux siliciures qui favorisent alors l'injection des porteurs de charge dans les canaux en NFs. Ces observations confirment que la siliciuration réalisée permet la formation d'un bon contact électrique entre les NFs et le nickel malgré une dispersion en diamètre des NFs. Ensuite, pour une tension comprise entre -6 V et environ -9 V , la diminution de la tension de drain provoque une augmentation de la zone de déplétion dans le canal côté drain et a fortiori le pincement du canal. Le courant est alors constant et le transistor fonctionne en régime de saturation. Néanmoins, ce courant présente des instabilités qui peuvent s'expliquer par des fluctuations de dopage des différents NFs impliqués dans la conduction. En effet, les NFs, obtenus par une croissance VLS non dopés intentionnellement, sont susceptibles de présenter des variations de dopage (Eichfeld et al., 2007). Enfin, au-delà de -9 V , la seconde augmentation mesurée pourrait correspondre au régime d'avalanche du transistor. Une autre cause de fluctuation peut provenir de la rupture ou de l'ouverture de chemins de conduction en raison du fort champ électrique appliqué.

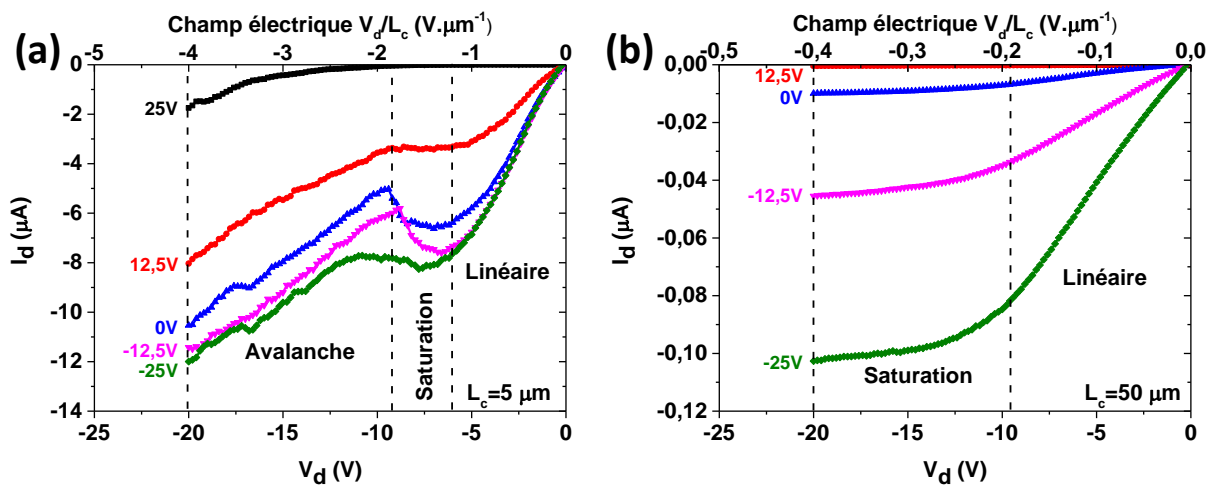


Figure II-25 : Caractéristiques de sortie après siliciuration à 400°C pendant 60 s sous N_2 pour (a) un MPC-FET et (b) un NN-FET avec une longueur de canal de 5 et $50\ \mu\text{m}$ respectivement. Cette étude a été réalisée pour les deux dispositifs avec la même densité d'environ $80 \times 10^6\ \text{NFs}\cdot\text{cm}^{-2}$ (volume de suspension de NFs filtrée de 34 mL). Les tensions de grille ainsi que les différents régimes de fonctionnement des transistors sont indiqués sur les courbes.

Au regard du NN-FET illustré en Figure II-25(b), nous pouvons constater que les caractéristiques de sortie présentent aussi un régime linéaire et de saturation mais pas de régime d'avalanche. Il est intéressant de remarquer que pour ce dispositif les porteurs doivent, en plus des contacts source/drain, circuler au niveau des jonctions NF-NF puisque la longueur du canal est environ sept fois plus importante que celle des NFs. Malgré environ 10 jonctions NF-NF nécessaires pour relier la source et le drain, la linéarité de la caractéristique de 0 à -9 V témoigne de l'excellent contact électrique non seulement des NFs avec le nickel mais aussi entre NFs. De plus, contrairement au MPC-FET, le courant mesuré dans le régime de saturation varie peu et pourrait s'expliquer par un effet de moyenne du nanonet qui sera présenté dans le chapitre suivant.

Enfin, d'après ces caractéristiques électriques (Figure II-25), nous observons que le MPC et NN-FET présentent tous deux un effet de champ puisque l'application d'une tension de grille permet la modulation du courant de drain. Nous pouvons ainsi affirmer et confirmer que les NFs issus d'une croissance non

dopée intentionnellement se comportent comme des types P dont les porteurs majoritaires sont les trous. Nous allons à présent nous intéresser aux caractéristiques de transfert ($I_d - V_g$) de ces deux dispositifs. Ces dernières, représentées sur la Figure II-26, ont été mesurées à une tension de drain de -1 V qui se situe dans le régime linéaire des précédentes caractéristiques de sortie du MPC et NN-FET.

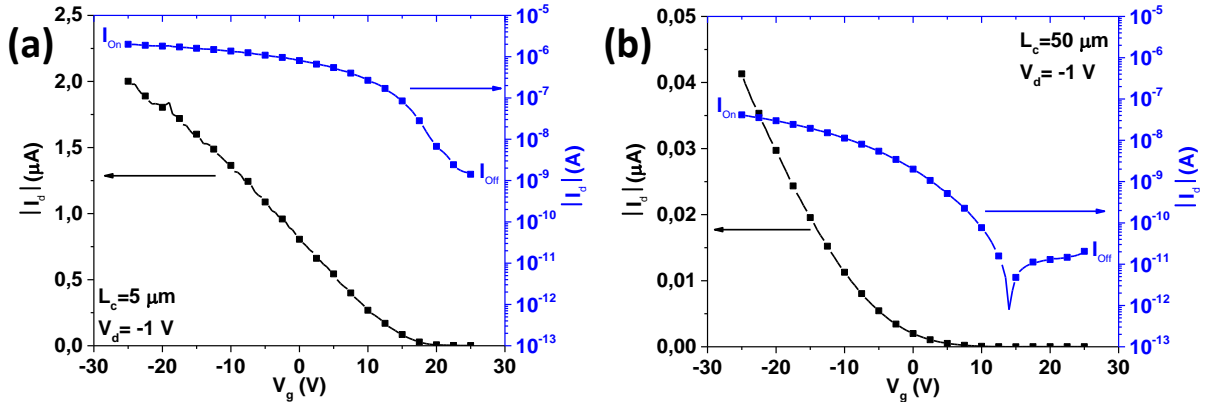


Figure II-26 : Caractéristiques de transfert en échelle linéaire et logarithmique du (a) MPC-FET et (b) NN-FET de la précédente Figure II-25. La tension de drain de -1 V a été choisie dans le régime linéaire des caractéristiques de sortie. Pour les deux dispositifs, le rapport I_{On} sur I_{Off} est de l'ordre de 10^3 tandis que la tension de seuil (V_{th}) est d'environ 15 V et -5 V pour le MPC et NN-FET, respectivement.

D'après les caractéristiques de transfert de la Figure II-26(a) et (b), les MPC et NN-FET présentent tous deux une modulation claire du courant avec la tension de grille permettant d'identifier l'état On et Off, comme un transistor MOSFET classique. Pour un dopage résiduel de type P, nous pouvons en déduire que l'état On, atteint pour des tensions de grille négatives, correspond au régime d'accumulation des trous du transistor. A l'inverse, dans l'état Off, le transistor fonctionne en régime de désertion. Avec une tension de drain de seulement -1 V , le rapport du courant I_{On} sur I_{Off} est de l'ordre de 10^3 pour le NN et MPC-FET.

Ainsi, nous venons de montrer que les transistors à nanonets de silicium présentent un effet de champ comme pour les transistors classiques MOSFETs. Ce résultat démontre que, grâce aux frittages des jonctions entre NFs, des transistors à canal long sont tout à fait réalisables avec des NFs de silicium malgré les réticences de la littérature (Heo et al., 2008). Nous allons à présent nous intéresser aux différents nœuds technologiques auxquels nous avons été confrontés pour mettre au point de tels dispositifs fonctionnels.

II.4. Nœuds technologiques importants

II.4.1. Dépôt de matériaux

II.4.1.1. Contraintes mécaniques liées à l'évaporation

L'évaporation par faisceau d'électrons peut engendrer des contraintes dans le métal déposé. Lorsque ce dernier est déposé sur une résine photosensible, le métal se retrouve en tension et induit des forces de compression sur la résine sous-jacente (Kuhn et al., 1998). Initialement, l'épaisseur déposée pour les contacts source/drain était de 350 nm au total (150 nm d'or sur 200 nm de nickel) afin de garantir une épaisseur nettement plus importante que le diamètre des NFs. Cependant, comme nous avons pu l'observer expérimentalement pour une telle épaisseur, les contraintes de compression sont supérieures

aux forces d'adhésion entre la résine AZ5214E et le substrat, induisant alors une délamination de la résine avec le métal. Ce décollement illustré en Figure II-27(a) et (b) n'apparaît que pour des longueurs de canal supérieures à $30 \mu\text{m}$. Deux problèmes majeurs en découlent lors de l'intégration des nanonets. D'une part, les métaux évaporés se déposent sur les parois latérales de la résine délaminée et rendent impossible le retrait ultérieur de la résine. D'autre part, les NFs contenus dans la résine sont alors éloignés du substrat lors de la délaminacion et provoquent une perte du contact électrique au niveau de la source et du drain. La zone en pointillé de l'image MEB présentée en Figure II-27(c) montre que les NFs sont décrochés jusqu'à environ $30 \mu\text{m}$ du contact suite à la délaminacion. Enfin, nous pouvons remarquer sur la Figure II-27(d) que les zones démunies de NFs ont systématiquement des formes semblables en arc-de-cercle et sont caractéristiques des motifs du masque utilisé.

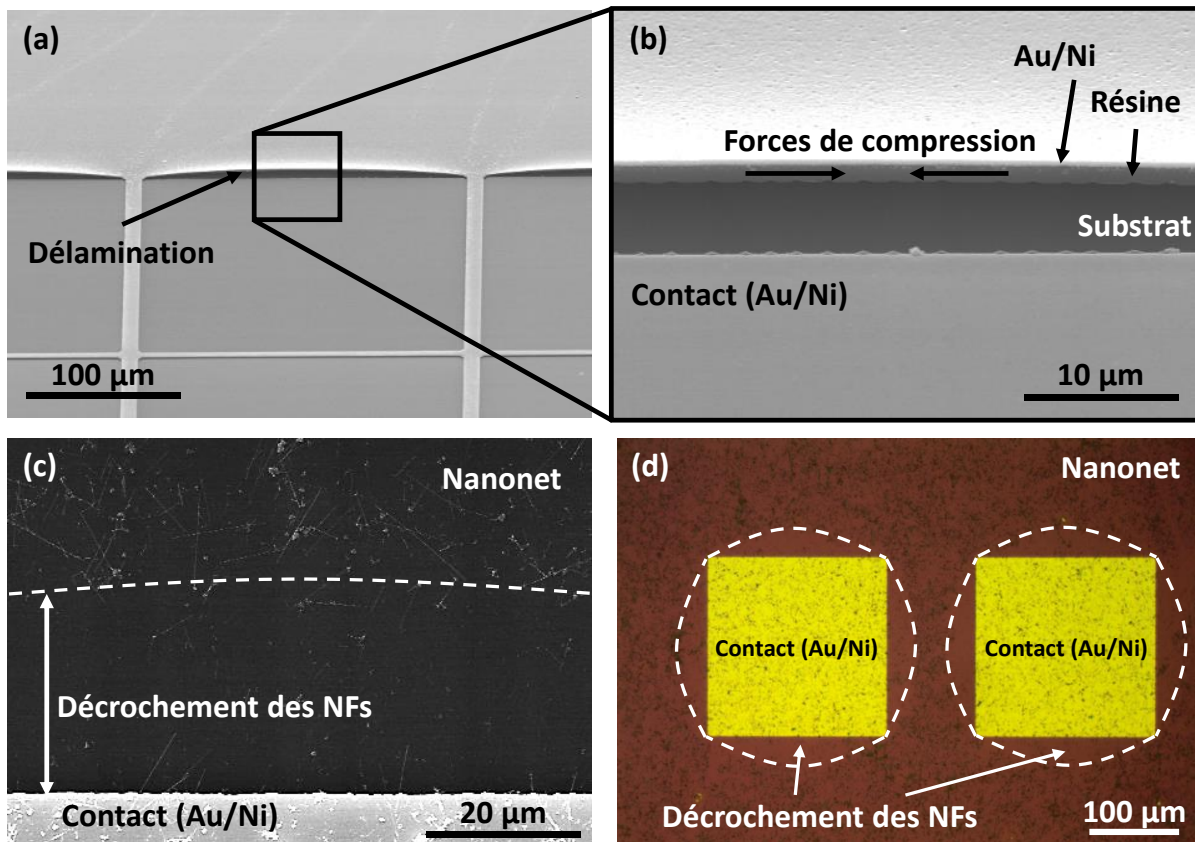


Figure II-27 : (a) Image MEB en vue à 45° après évaporation de 200 nm de Ni suivi de 150 nm d'or. Elle montre la délaminacion du film avec les métaux au niveau du contact source/drain. (b) Zoom sur la délaminacion. (c) Image MEB après retrait de la résine et du métal pour révéler les contacts source/drain. La zone en pointillé montre que suite à la délaminacion, les NFs se sont décrochés jusqu'à environ $30 \mu\text{m}$ du contact. (d) Image en microscopie optique de l'image MEB (c).

D'après Kuhn *et al* (Kuhn *et al.*, 1998), les contraintes sont intrinsèquement liées au métal et peuvent être réduites en diminuant son épaisseur. Après plusieurs épaisseurs testées, l'empilement maximum sans délaminacion est de 150 nm composé de 50 nm d'or sur 100 nm de nickel. Pour les densités visées et diamètres de NFs, cette épaisseur totale reste suffisante pour les couvrir et permettre leur siliciuration. De ce fait, les dispositifs étudiés ont été fabriqués avec cet empilement.

II.4.1.2. Adhésion de la résine et des contacts sur les nanonets

En raison de la présence des NFs et de la forte rugosité induite, le dépôt d'un matériau sur un nanonet nécessite l'optimisation des conditions de dépôt qui deviennent un paramètre critique. De plus, le très faible diamètre des NFs (39 nm) accompagné d'une longueur très importante (6,9 μm) engendrent des forces de capillarité suffisamment élevées pour concurrencer la force d'adhésion entre le matériau et le couple nanonet/substrat. La nanostructuration provoquée par les nanonets de Si rend très hydrophile la surface (Ternon et al., 2013) et modifie ainsi la cohésion de la couche superficielle. De ce fait, la préparation de surface du couple substrat/nanonet est primordiale pour palier au décollement et sera discutée en détails ci-dessous pour deux étapes clés dans la fabrication des transistors : l'étalement de la résine et le dépôt de métal.

Comme cela a été présenté précédemment, le procédé d'intégration des nanonets (isolation et dépôt des contacts source/drain) nécessite l'utilisation de résines photosensibles déposées à la tournette. Lors de notre travail expérimental, nous avons remarqué que les résines se décollaient souvent lors de l'étape de développement en milieu aqueux. En effet, les bords de résine dans les zones ouvertes se soulevaient du substrat sur quelques micromètres ce qui empêchait notamment le dépôt correct de métal. L'utilisation d'un promoteur d'adhérence de type HMDS (HexaMéthylDiSilazane) s'est donc avérée indispensable car il augmente l'hydrophobicité de l'échantillon par des liaisons $\text{Si}_{\text{substrat}}\text{-O-Si-CH}_3$ et réduit considérablement les possibilités de décollement.

Par ailleurs, l'adhésion des contacts électriques a aussi été optimisée au cours de cette thèse. Au début des travaux, nous avons constaté que lors de l'étape de la révélation des contacts source/drain par la technique du lift-off, ces derniers se décollaient systématiquement. Les forces de capillarité engendrées par la présence des NFs facilitaient probablement l'infiltration du solvant (AZ 100 Remover) entre le contact et le substrat et cela provoquait le soulèvement du métal. L'exposition de la surface à un plasma d'argon juste avant le dépôt de nickel est une piste que nous avons explorée pour améliorer l'adhésion des contacts source/drain. Nous avons ainsi démontré qu'un tel nettoyage pendant 48 s à une tension de 250 V évite leur décollement même après avoir laissé les échantillons 6 heures dans le solvant. De plus, ce type de plasma physique, gravant à une vitesse de 0,4 à 0,5 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$ les oxydes thermiques SiO_2 , permet de retirer l'éventuel oxyde natif qui se serait reformé sur les NFs durant le laps de temps écoulé entre le BOE et le dépôt de nickel, améliorant ainsi le contact électrique.

II.4.2. La siliciuration des nanonets

II.4.2.1. La « multi-siliciuration »

II.4.2.1.1. Caractérisations morphologiques

Outre les caractérisations électriques, la morphologie des NFs a été étudiée par MEB après la siliciuration des NFs à 400°C pendant 60 s sous azote (Figure II-28(a)). La différence de résistivité électrique entre les siliciures Ni_xSi_y et les NFs de Si est suffisante pour obtenir un contraste de brillance même en mode "électrons secondaires" (observation morphologique) ce qui permet de visualiser la diffusion du nickel au sein des NFs.

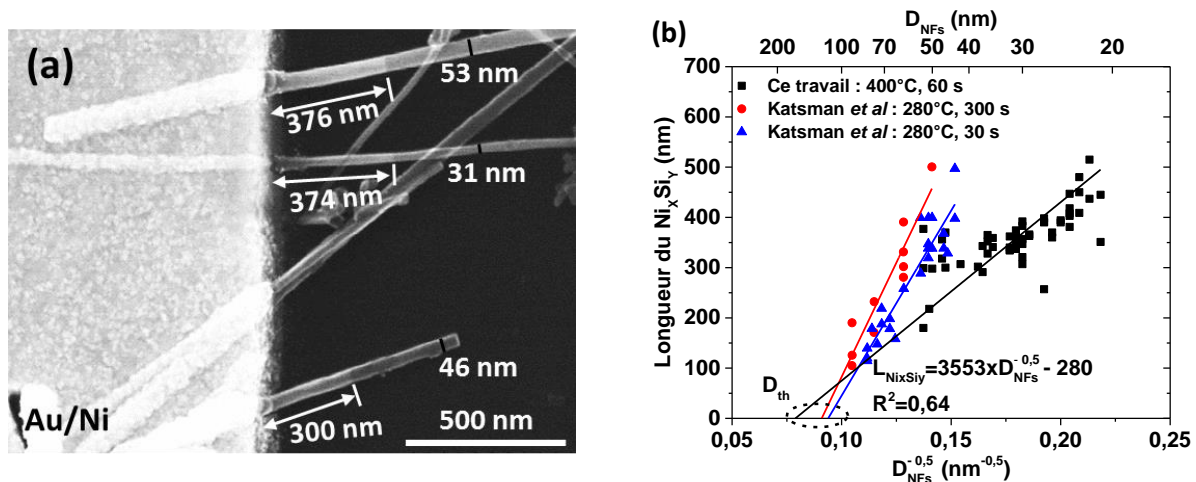


Figure II-28 : Siliciuration des NFs à 400°C pendant 60 s sous azote. (a) Image MEB de plusieurs NFs siliciurés. La longueur du siliciure Ni_xSi_y et le diamètre des NFs sont indiqués. (b) Longueur du siliciure en fonction de l'inverse de la racine carrée du diamètre des NFs mesurée au cours de ce travail de thèse et comparée aux valeurs reportées par Katsman et al (Katsman et al., 2010). Les points expérimentaux ont été ajustés avec une régression linéaire. D_{th} correspond à l'intersection de la régression avec l'axe des abscisses.

Comme illustré sur l'image MEB présentée en Figure II-28(a), le contraste de brillance observée sur trois NFs montre une diffusion du nickel depuis le contact. Pour une température de 400°C, le nickel, espèce de diffusion dominante selon la littérature, pénètre dans les NFs sur quelques centaines de nanomètre en 60 s soit une vitesse moyenne de diffusion de l'ordre de $6 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$. Des vitesses de croissance proches de cette valeur ont été reportées dans la littérature pour des températures similaires : de l'ordre de $4 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ à 450°C (Dellas et al., 2009) ou encore $5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ à 420°C (Yaish et al., 2011). Toutefois, on trouve également des valeurs de diffusion qui peuvent être très différentes en raison des conditions expérimentales différentes notamment en lien avec la qualité de l'interface entre les NFs et le nickel (Katsman et al., 2012; Ogata et al., 2011).

Cependant, d'après la littérature, le procédé de siliciuration dépend aussi du diamètre des NFs. Ogata et al (Ogata et al., 2011) ainsi que Katsman et al (Katsman et al., 2010) ont mis en évidence une relation de proportionnalité entre la longueur du siliciure et l'inverse de la racine carrée du diamètre des NFs ($L_{Ni_xSi_y} \propto D_{NFS}^{-0,5}$) pour les phases $NiSi_2$ et Ni_2Si (températures de recuit comprises entre 280°C et 440°C). D'après leurs analyses et le modèle de Katsman, cette dépendance est une preuve formelle d'un mécanisme gouverné par la diffusion du Ni en surface du siliciure. Nous avons donc étudié pour nos échantillons la longueur de diffusion du nickel en lien avec le diamètre des NFs (mesuré sur la zone non-siliciurée), comme cela est reporté sur la Figure II-28(b) pour un grand nombre de NFs. Malgré une forte dispersion des points expérimentaux, une relation linéaire se dégage entre la longueur de siliciure et l'inverse de la racine carrée du diamètre des NFs et **confirme donc un mécanisme de diffusion du nickel en surface du siliciure**.

Selon le modèle de Katsman et al (Katsman et al., 2010), le mécanisme de croissance du siliciure est un processus en deux étapes qui se déroule radialement puis longitudinalement dans le NF. Lors de la première étape, illustrée sur la Figure II-29(a), le nickel apporté en surface du NF diffuse très rapidement sous la surface immédiate du NF formant un siliciure. Ensuite, le nickel diffuse à l'interface siliciure/ SiO_2

ce qui implique une couche riche en Ni à la surface et pauvre en Ni vers le cœur du NF. Ce gradient induit alors une diffusion radiale du Ni. Le profil parabolique du siliciure se déplace ainsi axialement pénétrant de plus en plus profondément dans le NF.

Lorsque ces zones siliciurées sur les pourtours du NF se rejoignent au cœur de celui-ci, l'étape illustrée sur Figure II-29(b) débute. La croissance se poursuit alors longitudinalement avec un apport de Ni à l'interface Ni_xSi_y/Si qui se fait par la surface. La forme du profil de diffusion (creux ou plat) dépend alors des valeurs relatives des vitesses de diffusion du Ni à l'interface siliciure/ SiO_2 et siliciure/Si.

Katsman *et al* (Katsman et al., 2010) ont également montré que lorsque le diamètre du NF est supérieur à une valeur limite, les siliciures en pourtours ne se rejoignent jamais, ce qui inhibe l'étape 2. Le diamètre limite noté D_{th} se détermine en extrapolant la régression linéaire à la longueur de siliciure nulle (Figure II-28(b)). Ainsi, tout NF dont le diamètre est inférieur à cette limite sera siliciuré en volume tandis que tout NF de diamètre supérieur sera siliciuré en surface uniquement pour des conditions expérimentales données. Dans les conditions expérimentales de Katsman *et al* (Katsman et al., 2010), le diamètre limite obtenu par extrapolation est de l'ordre de 120 nm (Figure II-28(b)). Dans ce cas, les NFs dont le diamètre est inférieur à 120 nm sont décrits par une croissance longitudinale du siliciure (Figure II-29(b)). A l'inverse, pour des NFs de diamètre supérieur à 120 nm , la siliciuration de tout le volume du NF situé sous le contact est incomplète, la croissance reste en surface.

Dans nos conditions expérimentales ($400^\circ C$, 60 s), le diamètre limite est de 160 nm (Figure II-29(b)). La durée étant du même ordre de grandeur, la différence de température de siliciuration pourrait expliquer cet écart puisque la diffusion est un processus thermiquement activé. Ainsi, au regard de la population de NFs (Figure II-14(b) page 56), tous les NFs constituant les nanonets sont siliciurés en volume ce qui implique bien l'existence d'une interface abrupte siliciure/NFs malgré leur importante dispersion en diamètre, assurant ainsi une bonne injection des porteurs dans les NFs.

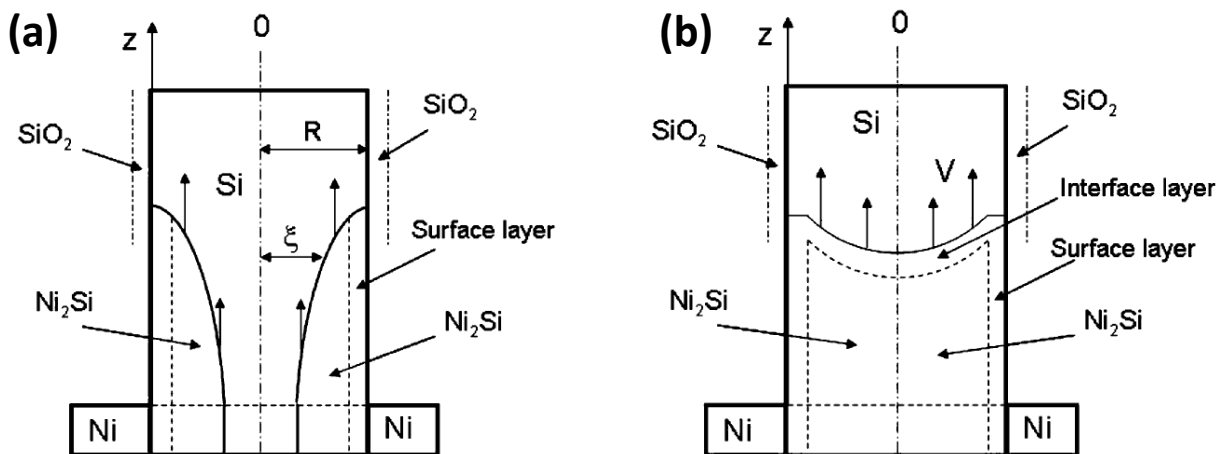


Figure II-29 : Modèle de croissance du siliciure dans le NF en deux étapes : (a) l'étape 1 correspond à une croissance latérale (radiale) et se poursuit ensuite selon l'étape 2 (b) dans laquelle la croissance se fait le long du NF (Katsman et al., 2010).

Par ailleurs, l'observation des images MEB révèle que certains NFs présentent **deux diamètres distincts** le long du siliciure comme cela est identifié sur la Figure II-30(a) et également visible sur la Figure II-28(a). Depuis le contact électrique, le NF siliciuré possède une première zone avec une importante expansion du diamètre du NF puis ce dernier s'amincit pour atteindre un diamètre proche de celui du NF. Ces variations suggèrent la formation de différents siliciures le long du NF car l'inclusion du Ni dans le réseau cristallin du Si engendre des modifications du volume de la maille Ni_xSi_y par rapport au volume de la maille initiale du Si. En se référant au volume par atome de silicium des différents siliciures, présentés dans le Tableau II-2 (page 67), nous pouvons constater que ces variations de volume dépendent fortement du siliciure formé et peuvent engendrer des augmentations de volume jusqu'à 2,15 fois celui du silicium.

Comme cela a pu être discuté précédemment dans la partie II.3.2.4.2 (page 67), la coexistence de plusieurs phases Ni_xSi_y le long du NF a déjà été observée dans la littérature portant sur la siliciuration des NFs. D'après les observations et modélisations de Katsman *et al* (Katsman et al., 2014, 2012), la formation de la phase NiSi est souvent accompagnée d'une phase riche en nickel au niveau du contact identifiée comme $Ni_{x+1}Si$ (avec $x > 0$) pour des recuits compris entre $300^\circ C$ et $440^\circ C$ (Figure II-30(b)). Par analogie à ces travaux, la première phase proche du contact peut être identifiée comme une phase riche en Ni notée $Ni_{x+1}Si$ en raison de l'important diamètre du siliciure ($D_{Ni_{x+1}Si} = 40\text{ nm}$) comparé au diamètre initial du NF ($D_{NFs} = 30\text{ nm}$). La deuxième portion du siliciure, d'une longueur de 290 nm et de diamètre comparable à celui du NF, pourrait s'apparenter à du NiSi ou $NiSi_2$ puisque, d'après le Tableau II-2 (page 67), ces deux siliciures engendrent des faibles variations de volume par atome de silicium. Toutefois, seule une étude de la composition chimique ou cristallographique permettrait d'identifier précisément la phase formée. C'est pourquoi, nous avons réalisé des analyses par dispersion en énergie des photons X permettant d'accéder à la composition chimique du NF.

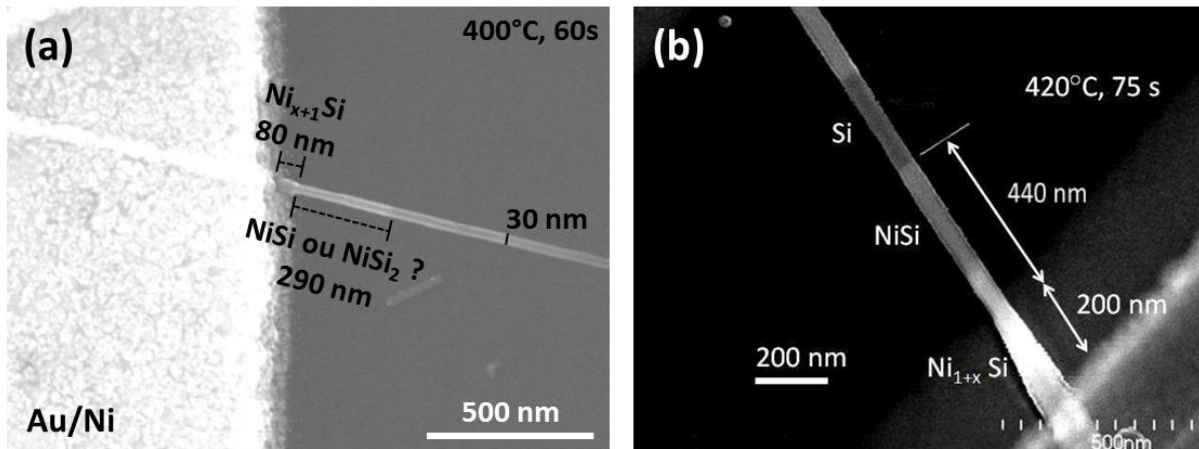


Figure II-30 : (a) Image MEB démontrant l'existence de deux siliciures différents après un traitement thermique des NFs à $400^\circ C$ pendant 60 s sous azote. La zone proche du contact présente une expansion du diamètre liée à la formation d'une phase riche en Ni notée $Ni_{x+1}Si$. La deuxième phase de diamètre comparable à celui du NF ne peut être identifiée mais pourrait correspondre à du NiSi ou $NiSi_2$. (b) Image MEB illustrant la formation de deux siliciures distincts après siliciuration à $400^\circ C$ pendant 75 s d'un NF de diamètre comparable.

II.4.2.1.2. Caractérisations chimiques par EDX⁶

Afin de réaliser une quantification des siliciures formés au sein des NFs, nous avons réalisé des analyses en dispersion d'énergie de photons X (EDX), en collaboration avec Eric Robin de l'INAC du CEA Grenoble. Cette mesure, dont le principe est décrit dans l'Annexe A.3.1, permet de réaliser une analyse de la composition chimique de la surface de l'échantillon. Pour cela, nous avons utilisé un microscope électronique Zeiss Ultra 55 équipé d'un détecteur annulaire Flat Quad 5060F pour la détection de photons X. Ce type de détecteur, situé très proche de l'échantillon (2,5 mm), permet de collecter un maximum de photons et offre ainsi une très bonne sensibilité. Toutefois, cette quantification ne peut être réalisée directement sur les transistors fabriqués car le nitrure de silicium qui constitue la surface de tous les substrats va interférer avec le signal du silicium qui provient du NF. Pour contourner ce problème, la filière d'intégration a été réalisée sur des substrats en saphir (Al_2O_3) car, d'une part, ce dernier peut supporter un traitement à l'acide fluorhydrique et d'autre part, le pic de l'aluminium du substrat est suffisamment éloigné en énergie des pics du silicium et du nickel. Une fois les contacts déposés, la siliciuration habituelle a été réalisée à 400°C pendant 60 s sous azote. Pour terminer, comme le saphir est un isolant électrique, une couche de carbone de quelques nanomètres d'épaisseur a été déposée par évaporation sur l'ensemble du substrat pour assurer l'évacuation des charges en provenance du faisceau primaire d'électrons.

Au regard des observations MEB décrites précédemment, l'étude de la siliciuration par des analyses EDX illustrée en Figure II-31 a été réalisée sur deux morphologies de siliciure différentes :

- La **première morphologie (a)** illustrée sur l'image MEB (a.1) correspond à deux NFs accolés qui ne présentent pas de variations significatives de leur diamètre.
- La **seconde morphologie (b)** illustrée sur l'image MEB (b.1) correspond à un NF qui présente, au niveau du contact, une expansion de son diamètre de l'ordre de 60% par rapport au diamètre initial du NF.

Tout d'abord, nous allons nous intéresser à la première morphologie des siliciures. L'image MEB (a.1) associée à la cartographie EDX de l'image (a.2) mettent clairement en évidence la diffusion du Ni depuis le contact sur une longueur légèrement inférieure à 350 nm pour les deux NFs. En raison d'un diamètre semblable et une longueur de diffusion du Ni très proche pour les deux NFs, nous avons réalisé un profil EDX, représenté par la flèche sur la cartographie EDX (a.2), le long des deux NFs ce qui permet d'amplifier et moyenniser le signal en provenance du Ni et du Si. Par ailleurs, en suivant le signal de l'or le long du profil, nous pouvons déterminer avec précision la position à partir de laquelle le signal mesuré par le détecteur passe du plot de contact (concentration en or très importante) au NF siliciuré (concentration en or inférieure à 5%). Ainsi, une fois que le signal de l'or est très faible, nous pouvons assurer que le signal du Ni mesuré ne provient pas du Ni situé sous le contact mais bien du siliciure. Sur le profil EDX de la Figure II-31(a.2), la transition du plot de contact vers le siliciure apparaît à la position de 290 nm. Au-delà de cette position et jusqu'à la position de 500 nm, le pourcentage atomique du Ni par rapport au silicium est globalement constant à une valeur moyenne de 51 % pour un écart-type de 6%. Ensuite, la concentration

⁶ **M. Legallais**, T. T. T. Nguyen, M. Mouis, B. Salem, E. Robin, P. Chenevier, C. Ternon, "An innovative large scale integration of silicon nanowire-based field effect transistors," *Solid State Electronics*. In press. <doi: 10.1016/j.sse.2017.11.008>.

de Ni diminue progressivement pour finalement atteindre une valeur inférieure à 5 % à la position de 600 nm témoignant de la fin de diffusion du Ni au sein du NF. Cette analyse EDX nous montre que ces deux NFs sont composés d'un seul siliciure dont la pourcentage atomique en Ni par rapport au Si est d'environ 50 %. Cette valeur, très proche de celle attendue de 50 % pour la phase NiSi, nous permet de confirmer la formation de cette phase dans chacun des deux NFs. Ce résultat est en accord avec les précédentes observations morphologiques puisque les NFs ne présentent pas d'expansion significative de leur diamètre au niveau du contact.

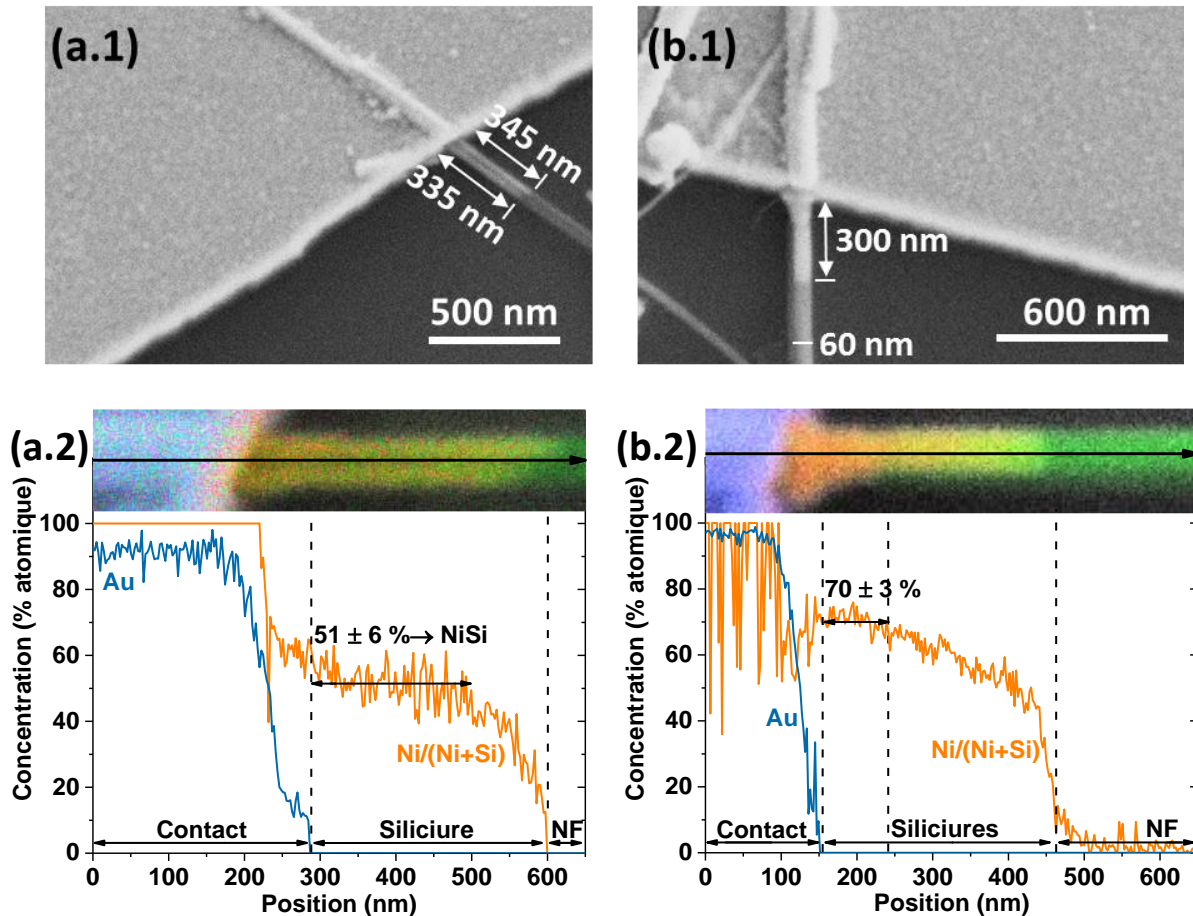


Figure II-31 : Etude de la siliciuration des NFs par analyses EDX sur deux morphologies de siliciures différentes libellées (a) et (b). Les figures (1) correspondent à des images MEB. Les figures (2) représentent la cartographie EDX associée à (1) qui est accompagnée du pourcentage atomique en Au et en Ni par rapport au Si mesuré le long du profil indiqué par la flèche. (a) fait référence à deux NFs accolés qui ne présentent pas de variations significatives de leur diamètre. La moyenne du plateau observée pour le signal du Ni/(Ni+Si) est de $51 \pm 6 \%$ ce qui permet d'attribuer cette phase à du NiSi. (b) correspond à un NF qui présente, au niveau du contact, une expansion de son diamètre de l'ordre de 60%. L'absence de plateau sur la figure (b.2) ne permet pas de quantifier la proportion de Ni par rapport au Si. Sur les cartographies EDX, le bleu, l'orange/rouge et le vert font référence à l'or, au nickel et au silicium respectivement.

Nous allons désormais nous focaliser sur la seconde morphologie de siliciure. D'après la cartographie EDX de la Figure II-31(b.2), nous constatons une importante expansion du diamètre du NF au niveau contact qui résulte d'une inclusion d'une forte quantité de Ni (couleur orange foncée). En effet, au niveau de la transition du plot de contact vers le siliciure pour une position de 155 nm, le pourcentage atomique du Ni

par rapport au Si se trouve cette fois-ci à environ 70 % ce qui confirme la formation d'une phase plus riche en Ni. En corrélant l'image MEB où l'expansion de volume est visible et ce profil EDX, il est possible de mettre en évidence la longueur de cette phase riche en Ni malgré l'apparente difficulté à définir l'existence d'un plateau. Ensuite, le signal du Ni ne présente clairement pas de plateau et décroît progressivement jusqu'à une concentration en Ni de l'ordre de 45 % par rapport au silicium pour une position d'environ 430 nm. Au-delà, la chute du signal marque la fin du siliciure. Ce résultat suggère donc la formation d'au moins deux siliciures :

- En raison de l'important pourcentage atomique de Ni (70%), une à plusieurs phases riches en Ni sont présentes proches du contact. D'après notre étude bibliographique (partie II.3.2.4.2 de la page 67), les siliciures riches en Ni les plus retrouvés dans la littérature pour les NFs de Si sont le $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ et le Ni_2Si soit un pourcentage atomique de Ni de 72% et 66% respectivement. La valeur expérimentale à 70 % est proche des deux siliciures et ne permet pas de trancher pour l'un d'entre eux. Toutefois, en raison des caractéristiques $I_d - V_d$ linéaires observés précédemment (Figure II-25 de la page 70), nous pouvons supposer que le siliciure le moins résistif a été formé c'est-à-dire le Ni_2Si .
- D'après notre précédente analyse EDX (Figure II-31(a.2)) et le pourcentage atomique de Ni de l'ordre de 45 %, une phase de NiSi se serait formé à l'interface entre le siliciure et le Si du NF tandis que la transition entre la phase riche et cette dernière se fait progressivement.

Ces analyses EDX confirment et complètent nos observations morphologiques réalisées par MEB selon lesquelles deux types de NFs siliciurés se distinguent. Une première population de NFs contient un unique siliciure NiSi qui correspond à la phase recherchée faiblement résistive. Une seconde population de NFs serait composée, proche du contact, d'au moins une phase riche en Ni, probablement Ni_2Si , et de la phase NiSi . Des analyses TEM sont en prévision pour confirmer toutes ces interprétations mais nécessiteront auparavant une optimisation de la préparation des échantillons.

II.4.2.2. Découplage de la siliciuration des NFs du frittage des jonctions NF-NF

Comme cela a pu être discuté dans le premier chapitre, des petits diamètres de NFs sont nécessaires afin d'obtenir des biocapteurs avec une sensibilité élevée (Noor and Krull, 2014). Par conséquent, après optimisation des paramètres de croissance, des NFs avec des diamètres fins, environ 40 nm, ont été synthétisés par VLS. Néanmoins, pour des diamètres aussi faibles, nous avons été confrontés à une forte dégradation voire à une perte totale de contact électrique lors de l'utilisation de notre première version du procédé de recuit qui impliquait un retrait de l'oxyde natif avant le recuit (Ternon et al., 2015). Un tel protocole avait été choisi car la siliciuration se déroulait alors simultanément au frittage des jonctions NF-NF grâce au retrait de l'oxyde natif des NFs précédant le recuit à 400°C sous azote. Après désoxydation et traitement thermique, les observations au MEB révèlent que les NFs présentent fréquemment une rupture à l'interface entre le contact et les NFs comme l'illustre la Figure II-32(a). Cette image montre notamment que la rupture d'un des NFs s'étend sur plus de 100 nm ce qui explique donc la forte dégradation des caractéristiques électriques des dispositifs.

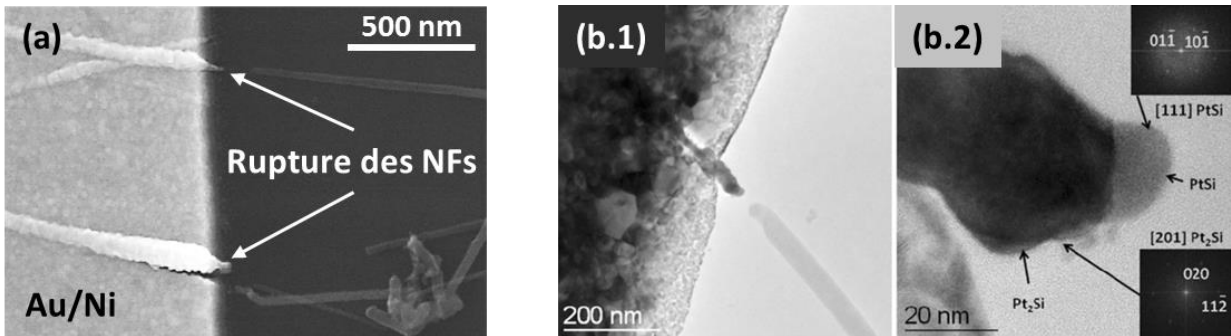


Figure II-32 : (a) Image MEB de deux ruptures de NFs après désoxydation puis recuit à 400°C sous azote pendant 30 s. (b.1) Image TEM et (b.2) avec une plus grande résolution d'une rupture après siliciuration d'un NF de silicium avec du platine à 500°C pendant 2 min (Dellas et al., 2012).

De telles ruptures de NFs de silicium ont été étudiées dans la littérature par Dellas *et al* (Dellas et al., 2012) lors de la siliciuration des NFs avec du platine. D'après leurs observations par TEM, présentées en Figure II-32(b.1) et (b.2), cette rupture est intervenue lors du changement de type de siliciures durant le recuit. En effet, pour les siliciures de Pt, l'espèce de diffusion dominante Pt ou Si dépend de la phase formée. Ainsi, après formation de la phase Pt₂Si, l'apparition de la phase PtSi implique que le Si devient l'espèce de diffusion dominante. Ceci provoque par l'effet Kirkendall (décrit précédemment en II.3.2.4.1 page 65), l'apparition de lacunes puis de vides dans le NF. La poursuite de cette réaction peut alors entraîner la rupture du NF au niveau du contact électrique. Cependant, dans notre cas, le nickel est reconnu pour être l'espèce de diffusion dominante pour les siliciures Ni₂Si et NiSi (Ottaviani, 1979) et ne semble donc pas expliquer une telle diffusion du silicium. Des analyses plus approfondies des images MEB montrent que, outre la rupture de certains NFs, une importante quantité de NFs présentent une morphologie intermédiaire avec un amincissement du diamètre au niveau du contact électrique (Figure II-33(c)). Une étude de l'amincissement des NFs au niveau du contact électrique en fonction de leur diamètre initial (mesuré à quelques centaines de nanomètre du contact) a donc été menée et est illustrée en Figure II-33(a).

Sur la Figure II-33(a), nous pouvons identifier trois zones distinctes :

① **Rupture des NFs** : Pour des diamètres de NFs inférieurs à environ 30 nm, les NFs sont quasi systématiquement coupés au niveau du contact électrique (Figure II-33(b)).

② **Forte réduction du diamètre** : Dans cette zone d'environ 30 à 90 nm, les NFs présentent une importante réduction du diamètre par rapport à leur diamètre initial globalement entre 8 et 26% (Figure II-33(c)) ce qui correspond à une réduction du diamètre comprise entre 3 et 10 nm, comme cela est illustré sur l'insert de la Figure II-33(a).

③ **Faible amincissement** : Pour un diamètre supérieur à 150 nm, la réduction du diamètre mesurée pour ces NFs est inférieure à environ 5% (Figure II-33(d)), de l'ordre de 5 nm.

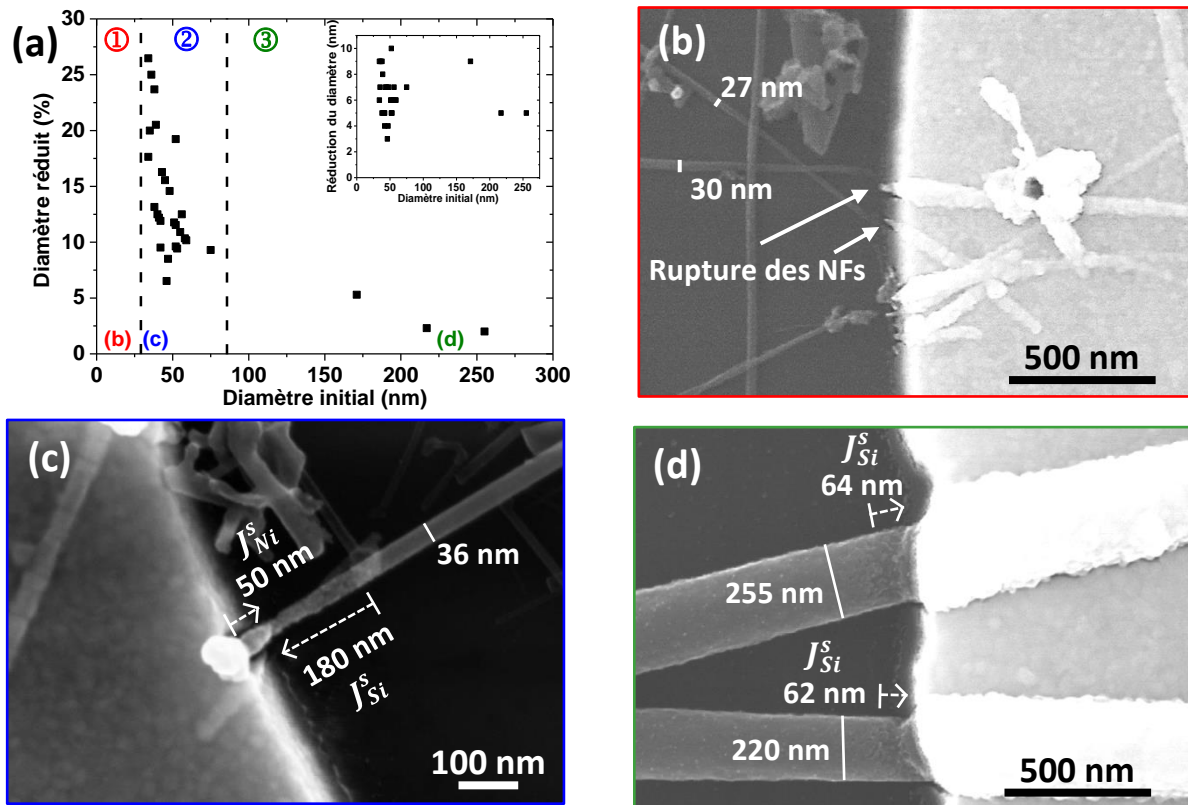


Figure II-33 : (a) Pourcentage de réduction du diamètre des NFs et réduction du diamètre des NFs en insert au niveau du contact électrique en fonction de leur diamètre initial après désoxydation puis recuit à 400°C sous azote. Les indications (b), (c) et (d) sur le graphique réfèrent aux images MEB représentant (b) des ruptures de NFs avec des diamètres inférieurs à 30 nm, (c) un NF fortement réduit avec un diamètre de 36 nm et (d) des NFs épais (220 et 255 nm), peu réduits mais présentant une rugosité visible au niveau du contact. J_{Ni}^s et J_{Si}^s font références à la diffusion de surface du nickel et du silicium, respectivement.

Une telle corrélation entre l'amincissement et le diamètre initial des NFs combinée à la géométrie des NFs amincis (Figure II-33(c)) suggère qu'un mécanisme de diffusion de surface est à l'origine d'un tel phénomène. La diffusion de surface du silicium est en effet aussi le mécanisme prépondérant qui intervient lors du frittage des jonctions NFs-NFs (Ternon et al., 2015). Ainsi, en l'absence de l'oxyde natif lors du recuit, deux mécanismes de diffusion de surface, simultanés et de directions opposées, sont en compétition : la diffusion du Ni en surface du silicium vers le NF et à l'inverse la diffusion du Si en surface du NF vers le contact. A ces deux mécanismes vient s'ajouter la diffusion de lacunes formées dans le NF après diffusion du silicium. De l'association de ces mécanismes résulte la formation d'un siliciure au voisinage du contact, l'amincissement du NF, et la formation de vides au sein de ce dernier et jusqu'à la rupture des NFs de plus petits diamètres. La comparaison des longueurs de diffusion de la Figure II-33(c) montre que, malgré la diffusion du nickel visible sur quelques dizaines de nanomètre (50 nm), la diffusion du silicium reste plus active que celle du nickel en raison de l'amincissement du NF visible sur 180 nm.

Ainsi, ce phénomène, qui devait déjà être présent mais non critique lors des travaux de thèse de Pauline Serre (Serre, 2014) devient ici problématique car nous travaillons avec des NFs de très petits diamètres et a dû être inhibé. En nous appuyant sur les travaux de Jean-Marie Lebrun (Lebrun, 2012), où il est clairement démontré que la présence de SiO₂ en surface du Si diminue drastiquement la diffusion du Si en

surface, nous avons choisi de réaliser la siliciuration sans désoxydation préalable de la surface. Dans ce cas, aucun NF ne présente de rupture au niveau du contact électrique (procédé décrit précédemment dans la partie II.3.2.4.3 page 68). La coquille de SiO₂ entourant les NFs inhibe en effet la mobilité du silicium en surface et permet au nickel de diffuser à l'interface siliciure/SiO₂ en tant qu'espèce de diffusion dominante.

En conclusion, l'absence de dioxyde de silicium autour des NFs joue un rôle primordial dans le frittage des jonctions NFs-NFs alors que, pour des NFs de faibles diamètres, inférieurs à environ 50 nm, sa présence est indispensable pour leur bonne siliciuration avec du nickel. Par conséquent, il est nécessaire de découpler le frittage de la siliciuration pour de tels diamètres de NFs, adaptation que nous avons faite pour la filière d'intégration présentée précédemment.

II.4.3. Sensibilité des transistors aux plasmas

Le recours à des plasmas oxydants ou réducteurs est une pratique courante pour retirer efficacement la résine. Dans ce travail, plusieurs traitements plasmas étaient initialement utilisés : pour retirer la résine après isolation des nanonets, pour éliminer les résidus de résine après révélation des contacts par lift-off, pour hydroxyler la surface des NFs en vue de la silanisation. Par ailleurs, différents types de plasma ont pu être utilisés : un plasma ICP (« Inductively Coupled Plasma ») oxydant comprenant un mélange d'oxygène et d'argon, un plasma ICP réducteur composé d'azote et d'hydrogène (N₂/H₂) et un plasma air radiofréquence (RF). Les plasmas de type ICP ont été réalisés pendant 2 min sur deux bâtis différents (100 W pour O₂/Ar et 200 W pour N₂/H₂) et le plasma air de 4 min (12 W) sur un troisième bâti.

Suite à l'utilisation de ces plasmas, nous avons pu constater une forte dégradation des comportements électriques des dispositifs fabriqués. Ainsi, afin d'étudier qualitativement l'impact de ces plasmas sur les NFs, des mesures électriques ont été menées sur des MCP-FETs de densité d'environ $23 \times 10^6 \text{ NFs. cm}^{-2}$ (volume de suspension de NFs filtrée de 10 mL) avant (Figure II-34(a)) et après (Figure II-34(b)) traitement avec chacun des plasmas. Quelque soit le plasma, après traitement, les transistors modulent très peu le courant alors qu'ils le modulaient sur 3 à 4 ordres de grandeur avant plasma. Par conséquent, il est évident que le traitement plasma dégrade les propriétés électriques des dispositifs à NFs.

Les plasmas sont connus pour engendrer des modifications de charges à la surface des NFs et peuvent donc modifier la répartition des porteurs au sein du canal. Ces variations de réponses électriques liées à des plasmas ont déjà été observées dans la littérature sur des résistors à base d'oxydes métalliques. Selon Law et Thong (Law and Thong, 2008), les modifications de courant mesurées sur des NFs de ZnO dopés N sont liées à la chimisorption des ions présents dans le plasma. Lors d'un plasma oxydant, les espèces formées à partir de l'oxygène se comportent comme des accepteurs d'électrons, ils provoquent une désertion des électrons en surface du NF de ZnO et donc une diminution du courant. A l'inverse, lors d'un plasma réducteur, les espèces formées à partir de l'ammoniac sont donneuses d'électrons, provoquant l'accumulation des porteurs en surface des NFs et permettant ainsi une augmentation du courant. Par ailleurs, Pan *et al* (Pan et al., 2010) ont constaté qu'un plasma à base d'oxygène et d'argon sur des NFs de SnO₂ peut former une structure amorphe et rugueuse en surface qui comporte une importante quantité de lacunes et de liaisons pendantes.

Dans notre étude, les mesures électriques ne permettent pas de conclure sur une chimisorption et/ou une détérioration de l'oxyde natif en surface des NFs. Néanmoins, ces deux mécanismes, physiques ou

chimiques, engendrent tous deux des modifications de charges en surface des NFs qui sont probablement responsables de la détérioration des transistors observée sur la Figure II-34(b). La grande quantité de défauts de charges formés sur l'oxyde natif des NFs à la suite de chacun des plasmas pourrait écranter l'effet électrostatique de la grille rendant difficile la modulation des porteurs dans le canal. Il en résulte alors une très faible modulation du courant I_d . Par ailleurs, la comparaison des courants I_d avant et après les plasmas sur plusieurs dispositifs ne montre pas de tendance claire sur les modifications électriques liées à la chimie des plasmas.

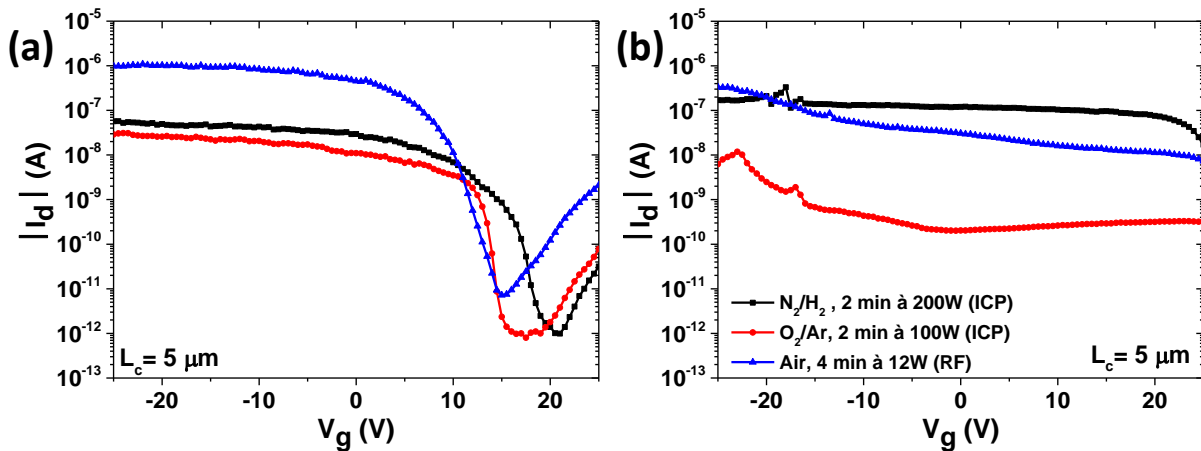


Figure II-34 : Sensibilité des transistors aux plasmas après dépôt des contacts source/drain. (a) Caractéristiques de transfert de trois MPC-FETs (longueur de canal de $5 \mu\text{m}$) (a) avant et (b) après différents plasmas. Trois plasmas différents, réalisés dans trois bâteaux différents, ont été utilisés : un plasma ICP réducteur N_2/H_2 d'une puissance de 200 W, un plasma ICP O_2/Ar de 100 W et un plasma RF air de 12 W. Tous les dispositifs ont la même densité de NFs densité d'environ $23 \times 10^6 \text{ NFs} \cdot \text{cm}^{-2}$ (volume de suspension de NFs filtrée de 10 mL) et la tension de drain est de -1 V .

Nous pouvons en conclure que l'utilisation de plasmas pour nettoyer les échantillons est à éviter puisqu'ils dégradent considérablement les propriétés électriques des transistors. Par conséquent, il a été nécessaire d'optimiser les retraits de résine uniquement au moyen de solution après optimisation des conditions de dépôt, séchage et durcissement de la résine. Ainsi, l'emploi des solvants dédiés est systématiquement utilisé car ils permettent un retrait optimum des résidus de résine

Concernant le plasma air radiofréquence, il est le traitement de surface **indispensable** pour réaliser la bio-fonctionnalisation. Il permet, par oxydation de l'oxyde natif des NFs, de former les liaisons hydroxyles - OH nécessaires pour la silanisation (chapitre IV). Cependant, comme pour les autres plasmas, les caractéristiques électriques sont fortement dégradées en raison des défauts de charges formés en surface des NFs. Ces hydroxyles sont cependant connus pour être peu stables à l'air et il est nécessaire de procéder à la silanisation rapidement après le plasma. Par conséquent, nous avons étudié au cours du temps l'évolution des caractéristiques électriques d'un MPC-FET soumis à ce plasma air pendant 4 min. Ces mesures, illustrées sur la Figure II-35, montrent que le courant à l'état On augmente progressivement et que celui à l'état Off diminue simultanément au cours du temps. Même si les mesures tendent à se rapprocher de la caractéristique initiale avant plasma, 4 jours sous air ne suffisent pas pour les restaurer. Par conséquent, la fabrication des biocapteurs doit tenir compte de cette détérioration des propriétés électriques des transistors et implique de vérifier le fonctionnement des dispositifs après silanisation. En

effet, l'hydroxylation par plasma air est la première étape d'un procédé de fonctionnalisation de surface et ne présume pas de l'état de surface en fin de procédé comme nous le montrerons au chapitre IV.

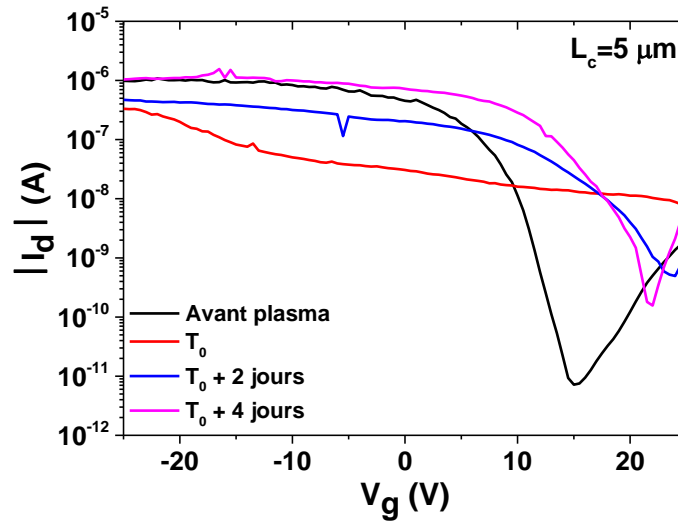


Figure II-35 : Etude de la stabilité électrique à l'air d'un MPC-FET (longueur de canal de $5 \mu m$) d'une densité d'environ 23×10^6 NFs. cm^{-2} (volume de suspension de NFs filtrée de 10 mL) au cours du temps après un plasma air RF de 4 min à 12 W. Les caractéristiques de transfert ont été réalisées à une tension de drain de -1 V.

II.4.4. Etude de la stabilité électrique des dispositifs sous air après siliciuration

L'étude de la stabilité des transistors après la siliciuration a été menée simultanément sur les NN et MPC-FETs, l'objectif étant de découpler l'effet du recuit sur les performances électriques des deux types de configuration et de dissocier une éventuelle contribution des jonctions NF-NF. Des NN et MPC-FETs d'un même nanonnet de densité d'environ 42×10^6 NFs. cm^{-2} (volume de suspension de NFs filtrée de 18 mL) ont été dans un premier temps caractérisés électriquement avant recuit. Ensuite, ces différents dispositifs ont été mesurés immédiatement après siliciuration à $400^\circ C$ pendant 60 s sous azote puis pendant plusieurs jours d'exposition à l'air. Les caractéristiques de transfert issues de ces mesures ont été rassemblées sur la Figure II-36(a.1) et (b.1) pour un NN-FET ($L_c = 20 \mu m$) et un MPC-FET ($L_c = 5 \mu m$), respectivement.

Afin de quantifier l'effet de la siliciuration sur les propriétés électriques, nous allons nous concentrer sur les courants I_{On} et I_{Off} des états passant et bloquant du transistor, respectivement. Pour cela, ces derniers ont été extraits à des tensions de grille données et constantes qui sont indiquées sur la Figure II-36(a.1) et (b.1). Puis, les courants I_{On} et I_{Off} ont été rassemblés pour plusieurs NN-FETs et MPC-FETs sur la Figure II-36(a.2) et (b.2), respectivement.

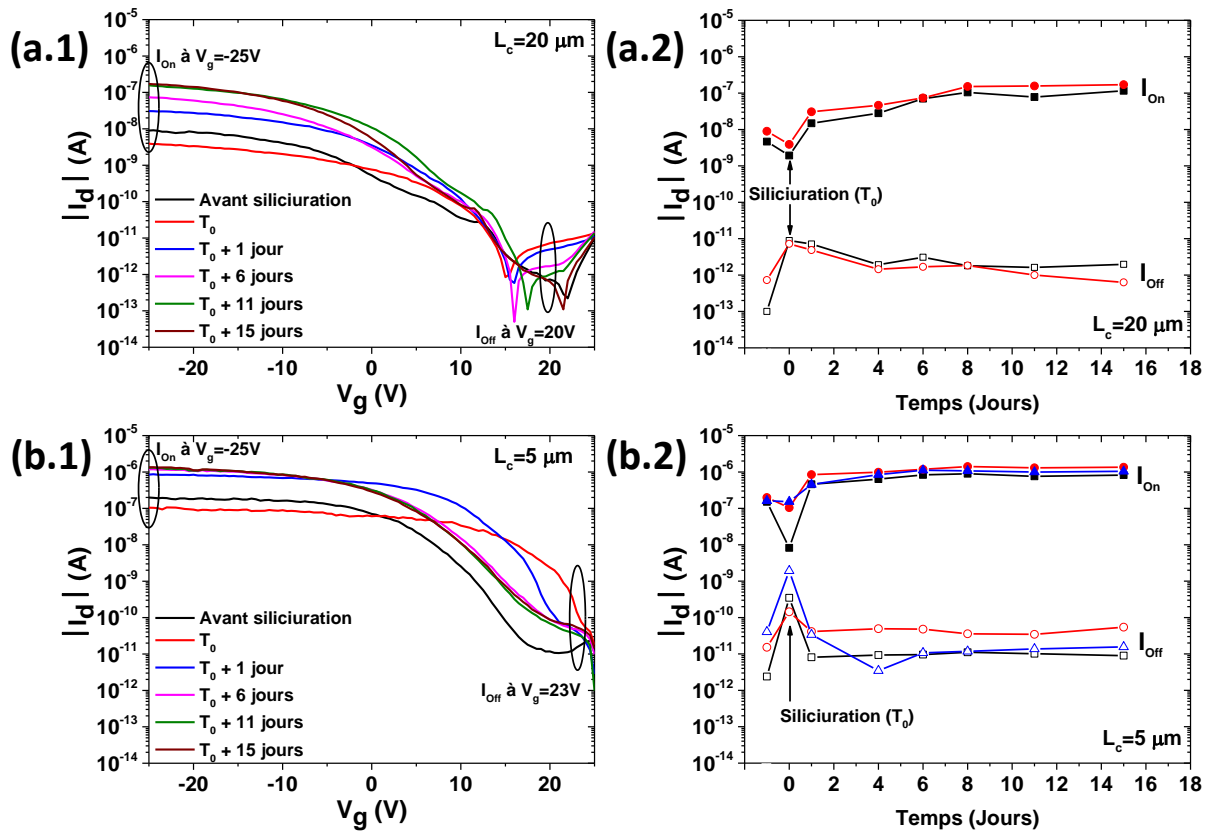


Figure II-36 : Etude des effets de la siliciuration à 400°C pendant 60 s sous N_2 et de l'exposition des dispositifs à l'air. Les figures (a) font références aux NN-FETs avec une longueur de canal de $20 \mu\text{m}$ tandis que les graphiques (b) renvois aux MPC-FETs avec une longueur de canal de $5 \mu\text{m}$. Les figures (1) correspondent aux caractéristiques de transfert d'un NN-FET (a.1) et d'un MPC-FET (b.1) avant et après siliciuration au cours du temps. (2) Courants à l'état On et Off de plusieurs dispositifs avant et après siliciuration au cours du temps. Ces paramètres ont été extraits à des tensions de grille constantes qui sont indiquées sur les caractéristiques de transfert. Cette étude a été réalisée avec une densité d'environ $42 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ (volume de suspension de NFs filtrée de 18 mL) pour tous les dispositifs et avec une tension de drain de -4 V pour les NN-FETs et -1 V pour les MPC-FETs.

Contrairement à une amélioration attendue des propriétés électriques liée à la siliciuration, une dégradation notable est observée juste après recuit pour les deux types de transistor. Cette dégradation se traduit notamment par une diminution du courant I_{On} ainsi qu'une augmentation du courant I_{Off} jusqu'à deux ordres de grandeur. Une telle dégradation du courant I_{On} pourrait s'expliquer par la formation d'un siliciure d'une importante résistivité électrique réduisant l'injection des porteurs et limitant la conduction dans les transistors. Néanmoins, cette hypothèse ne peut expliquer une augmentation simultanée du courant I_{Off} . De plus, lorsque les échantillons sont stockés à l'air, une augmentation progressive et conséquente du courant I_{On} ainsi qu'une diminution du courant I_{Off} sont observées au cours du temps (Figure II-36(a.2) et (b.2)). Ceci concerne aussi bien les MPC-FETs que les NN-FETs excluant ainsi une possible modification des jonctions NF-NF lors du recuit et suggérant donc plutôt un effet intervenant à la surface des NFs. En effet, les variations opposées de I_{On} et I_{Off} accompagnées d'un effet de l'air sur les dispositifs après siliciuration orientent nos recherches vers une modification de l'état de surface des NFs lors du recuit. Ainsi, la fine couche de dioxyde de silicium d'environ 2 nm d'épaisseur recouvrant les NFs pourrait avoir été altérée en raison de l'absence d'oxygène pendant la

siliciuration. En effet, après une purge de l'enceinte, la siliciuration est réalisée sous un flux continu de 2000 *sccm* d'azote. La très faible pression partielle d'oxygène pourrait ainsi provoquer une perte d'oxygène dans l'oxyde natif autour des NFs par un mécanisme thermiquement activé (Equation II-3). Cette réaction d'oxydo-réduction peut être décrite par l'équation ci-dessous à partir de la notation de Kröger et Vink :



Dans cette relation, O_0^x représente un atome d'oxygène en site oxygène et $V_{\ddot{O}}$ une lacune d'oxygène doublement ionisée. Selon cette hypothèse, après siliciuration sous azote, l'oxyde natif, déficitaire en oxygène, présente des lacunes d'oxygène. En grande quantité, les lacunes formées en surface peuvent perturber, par effet électrostatique, la répartition des porteurs majoritaires, les trous, au sein des NFs et a fortiori le fonctionnement des transistors. Les lacunes d'oxygène, chargées positivement, repoussent les trous vers le cœur des NFs créant une zone de déplétion dépourvue de porteurs libres et formée uniquement d'accepteur ionisée fixe (N_A^-) chargée négativement. Par conséquent, un important taux de lacunes d'oxygène δ , présent juste après recuit sous azote, réduit considérablement la taille du canal en raison de l'épaisse couche de déplétion formée comme schématisé sur la Figure II-37(a). La diminution de la largeur du canal dans lequel se trouvent les porteurs libres peut ainsi expliquer la chute de courant I_{On} observée sur la précédente Figure II-36. Concernant l'augmentation du courant I_{Off} , ces mêmes charges contenues dans l'oxyde natif peuvent aussi écranter l'effet électrostatique de la grille et limiter son efficacité sur les porteurs dans le canal. Ainsi, malgré l'application d'une tension de grille positive pour dépléter le canal, les trous peuvent toujours circuler et tendent à augmenter le courant I_{Off} .

Après quelques jours passés sous air (Figure II-37 (b)), la réaction d'oxydation décrite par le mécanisme inverse de l'Equation II-3 permet la diminution progressive et simultanée du taux de lacunes noté δ' et de la couche de déplétion. Il en résulte un agrandissement de la taille du canal expliquant l'augmentation du courant I_{On} observée sur la Figure II-36. Le courant I_{Off} diminue aussi puisque l'effet d'écrantage de la grille par les lacunes est aussi amoindri. Enfin, après une dizaine de jours sous air, les courants I_{On} et I_{Off} se stabilisent en raison d'une réoxydation complète de l'oxyde natif (Figure II-37 (c)). Il est à noter que, lors d'une réoxydation à température ambiante, il subsiste toujours une faible quantité de lacunes d'oxygène qui ont des répercussions non négligeables sur les propriétés électriques des transistors comme nous le verrons dans le prochain chapitre.

Pour conclure, même si nous avons observé une détérioration des transistors juste après recuit en raison de la probable formation de lacunes d'oxygène dans l'oxyde natif des NFs, nous pouvons constater que le courant à l'état On après sa stabilisation est amélioré d'environ un ordre de grandeur par rapport aux mesures avant recuit. Ces observations sont en accord avec la formation **d'un siliciure faiblement résistif** favorisant l'injection des porteurs. Après 15 jours sous air, il est cependant difficile de déduire une tendance claire pour le courant I_{Off} en raison de sa difficulté d'extraction. L'absence de plateau clairement défini à l'état Off peut s'expliquer par un comportement ambipolaire qui peut provenir d'une amélioration significative du contact électrique lors de la siliciuration (Byon et al., 2007). En effet, ce phénomène résulterait de la formation d'une faible hauteur de barrière aussi bien pour les trous que pour les électrons. De ce fait, les deux types de porteurs peuvent franchir la barrière énergétique de la source

et du drain. Ce résultat est de nouveau en accord avec la formation d'un siliciure faiblement résistif lors de la siliciuration. Nous pouvons noter que toutes ces observations sont valables pour les deux types de dispositifs, MPC-FETs et NN-FETs.

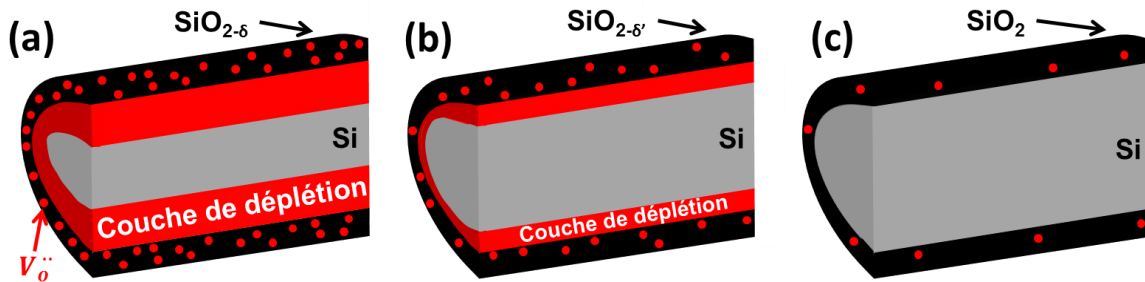


Figure II-37 : Schématisation de l'évolution au cours du temps du taux de lacunes d'oxygène de l'oxyde natif d'un NF stocké à l'air après un recuit sous azote nécessaire pour la siliciuration. En se référant aux mesures électriques précédentes, la figure (a) correspond à un important taux de lacunes δ juste après recuit responsable d'une épaisse couche de déplétion. (b) L'oxydation des NFs après quelques jours sous air réduit progressivement le taux de lacunes δ' ainsi que l'épaisseur de la couche de déplétion. (c) Après une dizaine de jours sous air, les NFs sont « complètement » réoxydés.

Par conséquent, une durée de réoxydation d'au moins 2 semaines après siliciuration est nécessaire pour restaurer et observer une amélioration des dispositifs qui se manifeste par une augmentation de I_{On} . Cette amélioration est une preuve formelle de la formation d'un bon contact électrique entre les NFs et le nickel grâce aux siliciures. Ce résultat conforte les observations déduites des analyses microstructurales et chimiques des siliciures. Par conséquent, la siliciuration est systématiquement réalisée à 400°C pendant 60 s sous azote.

II.5. Conclusions du chapitre

Nous avons montré dans ce chapitre que les nanonets de Si peuvent être intégrés en transistor à effet de champ avec des techniques standard de l'industrie de la microélectronique. De la croissance des NFs de Si en passant par la fabrication des nanonets jusqu'à la siliciuration des contacts source/drain, environ 70 étapes étalées sur une dizaine de jours sont nécessaires afin d'obtenir des dispositifs fonctionnels. Malgré de nombreux nœuds technologiques liés notamment aux faibles diamètres des NFs, chacune des étapes clés a été optimisée et montre que le procédé développé n'altère pas la morphologie des nanonets. Nous avons mis en évidence que la technique de lift-off utilisée pour la fabrication des contacts source/drain permet d'atteindre une résolution de longueur de canal jusqu'à 5 μm en utilisant des appareils de lithographie dans le domaine de l'UV-Visible. Par ailleurs, grâce à l'importante quantité de NFs ainsi que leur répartition aléatoire et homogène sur l'ensemble du substrat, aucun alignement par rapport aux NFs n'est nécessaire pour le dépôt des contacts source/drain. Ainsi, contrairement à des techniques de lithographie par faisceau d'électrons souvent utilisées dans la littérature, la fabrication des nanonets par filtration et le procédé d'élaboration des transistors sont parfaitement compatibles avec une intégration à grande échelle sur de larges substrats. Enfin, le budget thermique alloué pour le frittage et la siliciuration des contacts source/drain n'excèdent pas 400°C qui est la température maximale supportable par les circuits intégrés d'aujourd'hui. Par conséquent, dans le cadre du projet Européen Nanonets2Sense, l'ensemble des spécifications pour la fabrication de transistors à base de nanonets de Si sur un circuit de lecture ont été respectées.

Par ailleurs, nous avons montré dans ce chapitre que la longueur de diffusion du nickel lors de la siliciuration (de l'ordre de 6 $\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$) est fortement dépendante du diamètre des NFs. De plus, d'après les analyses morphologiques, la croissance du siliciure est dominée par un mécanisme de diffusion du nickel à la surface des siliciures. Dans nos conditions expérimentales, cette croissance se fait longitudinalement quelque soit le diamètre des NFs. Ainsi, malgré une disparité en diamètre des NFs dans les nanonets, le mécanisme de croissance est identique rendant possible la siliciuration simultanée d'une importante quantité de NFs. Nous avons observé qu'au moins deux populations de siliciures se sont formées : l'une constituée de NiSi et l'autre population constituée d'au moins une phase riche en Ni (type Ni₂Si ou Ni₃₁Si₁₂) et une autre phase de NiSi. Même si une phase unique de NiSi n'a pas été obtenue, les caractérisations électriques montrent une nette amélioration du courant d'environ un ordre de grandeur dans les transistors ce qui concorde avec la formation de siliciures faiblement résistifs. Contrairement au protocole développé dans des précédents travaux, cette siliciuration doit être découplée du frittage des NFs car, en raison de leur très faible diamètre, les NFs sont susceptibles d'être rompus au niveau des contacts source/drain. En effet, pour de tels NFs non-oxydés en présence de nickel, la diffusion du Si en surface, nettement plus active que le Ni, peut engendrer leur rupture et une forte détérioration des dispositifs. Par conséquent, la présence de l'oxyde natif est primordiale pour inhiber la diffusion du silicium et permettre la siliciuration. Enfin, nous avons mis en évidence que les FETs à nanonets de Si qui découlent de la siliciuration présentent des caractéristiques typiques de transistors MOSFETs et témoignent d'un bon contact électrique entre les NFs et le Ni ainsi qu'entre jonctions NF-NF. De plus, les résultats montrent que, malgré une importante quantité de jonctions NF-NF impliquées dans la conduction, les NN-FETs sont stables et conducteurs sous air.

Enfin, durant la mise au point de ce protocole d'élaboration des transistors à nanonnet de Si, nous avons remarqué que les traitements par plasma ou encore les recuits sous atmosphère neutre ou réductrice peuvent altérer électriquement la surface des NFs et a fortiori le comportement des dispositifs. Ces observations suggèrent donc que les NFs sont hautement sensibles à leur environnement extérieur ce qui est une caractéristique essentielle pour les applications biocapteurs visées.

De tels dispositifs, constitués de réseaux aléatoires de NFs possèdent des propriétés électriques macroscopiques qui sont régies par la théorie de la percolation. Dans ces systèmes, le courant circule par des chemins de conduction qui impliquent des NFs mais aussi des jonctions NF-NF. Tous deux confèrent des propriétés électriques uniques et très intéressantes qui sont étudiées en détails dans le prochain chapitre à partir de mesures expérimentales et de simulations.

Chapitre III : Propriétés électriques des transistors à nanonets de silicium percolants

Chapitre III : Propriétés électriques des transistors à nanonets de silicium percolants.....91

III.1.	Généralités sur la percolation	92
III.2.	La percolation dans les réseaux aléatoires de nanostructures à grand facteur de forme	92
III.2.1.	Définition du seuil de percolation	92
III.2.2.	Nanostructures conductrices : résistor à nanonet percolant.....	93
III.2.3.	Nanostructures semi-conductrices : du résistor au transistor à nanonet percolant.....	95
III.3.	Modélisation Monte-Carlo des nanonets	100
III.3.1.	Description de la structure du modèle	100
III.3.2.	Propriétés des nanonets modélisés.....	106
III.3.3.	Bilan sur les simulations	126
III.4.	Etude expérimentale des transistors à nanonets de silicium percolants.....	127
III.4.1.	Etude de l'effet de la passivation des nanonets sur les propriétés électriques	127
III.4.2.	Fonctionnement des transistors à nanonet de Si passivé	131
III.4.3.	La percolation dans les FETs à nanonet de silicium.....	139
III.4.4.	Comparaison des performances des NN-FETs de silicium avec la littérature	146
III.4.5.	Bilan sur l'étude des transistors percolants	149
III.5.	Conclusions du chapitre	150

Au chapitre II, nous avons montré, d'une part, que les nanonets de Si peuvent être intégrés sous forme de transistors à effet de champ grâce à des techniques standard de la microélectronique et, d'autre part, que les dispositifs présentent des caractéristiques typiques de MOSFETs. L'objectif de ce chapitre est d'étudier en détails les propriétés électriques de ces transistors à nanonets percolants par des simulations et par des mesures expérimentales.

Nous introduisons dans un premier temps le concept de percolation par une étude bibliographique qui se concentre sur les propriétés électriques de transistors composés de réseaux de nanostructures. Puis, la percolation dans les nanonets de Si est étudiée à partir de simulations réalisées selon une méthode Monte-Carlo et la validité du modèle développé est ensuite discutée. Puis, nous montrons l'effet de la passivation des nanonets sur les performances électriques. Enfin, dans une dernière partie, nous étudions expérimentalement les propriétés électriques des transistors dans le cadre de la théorie de la percolation lorsque la longueur du canal et la densité de NFs varient. Une attention particulière est portée sur le rôle des jonctions dans la conduction des transistors.

III.1. Généralités sur la percolation

En 1957, Broadbent et Hammersley (Broadbent and Hammersley, 1957) ont conceptualisé le phénomène de percolation lors de l'étude de l'écoulement d'un fluide à travers un filtre poreux désordonné. La percolation est un processus de physique statistique qui peut s'appliquer à un grand nombre de domaines divers. Elle est par exemple adaptée pour décrire la conduction par saut (« hopping ») dans un semi-conducteur (Seager and Pike, 1974), la gélification dans les polymères (de Gennes, 1979), la croissance d'une épidémie dans une population (Grassberger, 1983) ou encore l'évolution d'un feu de forêt (MacKay and Jan, 1984). Ainsi, la percolation peut être formulée comme l'étude d'objets de géométrie donnée (tels que des sphères, des bâtonnets, des cubes...) aléatoirement répartis dans un milieu et qui peuvent former ou non des connexions bien définies entre eux. La densité de ces objets apparaît comme un paramètre clé pour contrôler la communication (par exemple la conduction du courant) dans le milieu via les connexions. De ce fait, il existe une densité critique (d_c), appelée **seuil de percolation**, à partir de laquelle des chemins de percolation permettent d'assurer la communication dans un système de taille infinie par l'intermédiaire des connexions entre les objets.

La percolation peut aussi être utilisée pour modéliser les propriétés physiques dans les réseaux aléatoires composés de nanostructures comme nous allons le montrer dans la partie suivante.

III.2. La percolation dans les réseaux aléatoires de nanostructures à grand facteur de forme

III.2.1. Définition du seuil de percolation

Lors de l'étude d'un système percolant, la première étape consiste à évaluer le seuil de percolation (ou la densité critique) défini, dans la littérature, comme la densité à partir de laquelle la probabilité d'obtenir des chemins de percolation est de 50 % dans un système de taille infinie. Dans le cadre d'un réseau aléatoire et homogène dans lequel les nanostructures sont considérées comme des bâtonnets, la densité critique (d_c) ne dépend que de la longueur des nanostructures (L) et est exprimée à partir de l'Equation III-1 qui a été obtenue par Pike et Seager grâce à des simulations Monte-Carlo (Pike and Seager, 1974).

$$d_c = \frac{4,236^2}{\pi \cdot L^2} \quad \text{Equation III-1}$$

Nous pouvons remarquer d’après cette équation que les propriétés des systèmes percolants sont ainsi fortement dépendantes de la longueur des nanostructures. La détermination du seuil de percolation pour une longueur donnée est par conséquent cruciale pour estimer la densité à partir de laquelle le système peut communiquer via les connexions entre nanostructures. Dans le cas contraire où la densité est inférieure au seuil de percolation, l’existence d’un chemin de conduction ne peut être assurée, compromettant alors la fabrication d’un dispositif fonctionnel à partir d’un tel réseau.

Pour un dispositif électrique, le seuil de percolation marque la transition d’un système isolant à conducteur. Nous allons maintenant présenter un état de l’art sur les différentes études menées dans la littérature sur des systèmes percolants et conducteurs composés de nanostructures à grand facteur de forme.

III.2.2. Nanostructures conductrices : résistor à nanonet percolant

Les propriétés électriques de systèmes percolants composés de nanostructures conductrices ont été amplement étudiées dans la littérature notamment pour des réseaux de nanotubes de carbones (CNT) (Hu et al., 2004; Topinka et al., 2009; Unalan et al., 2006), de NFs d’argent (Langley et al., 2014), de NFs d’or (Lyons et al., 2011), ou encore de NFs fortement dopés (dégénérés) de silicium (Serre et al., 2015a, 2014). Pour ces systèmes, la conductance du réseau (G) peut être exprimée analytiquement grâce à la théorie de la percolation (Stauffer and Aharony, 1994) selon l’Equation III-2 suivante :

$$G \propto (d - d_c)^\alpha \quad \text{Equation III-2}$$

avec d la densité de nanostructures, d_c le seuil de percolation et α l’exposant de percolation dont la valeur exacte est de $4/3$ ($\sim 1,33$) pour un réseau bidimensionnel (Stauffer, 1979; Stauffer and Aharony, 1994). Un réseau est considéré comme bidimensionnel lorsque son épaisseur est très inférieure à la longueur des nanostructures. Outre sa valeur exacte de $4/3$, de nombreux groupes ont estimé cet exposant de percolation par d’autres méthodes telles que des expansions de séries ou encore des simulations Monte-Carlo (Isichenko, 1992). Plus récemment, des études expérimentales sur des résistors ont été aussi menées pour approcher cette valeur théorique à partir, par exemple, de réseaux de CNTs (Hu et al., 2004) ou encore de NFs de silicium dégénérés (Serre et al., 2015a). Pour cela, les auteurs ont étudié l’évolution de la conductance de ces réseaux percolants en fonction de la densité de CNTs (Figure III-1(a)) et de NFs de Si dégénérés (Figure III-1(b)).

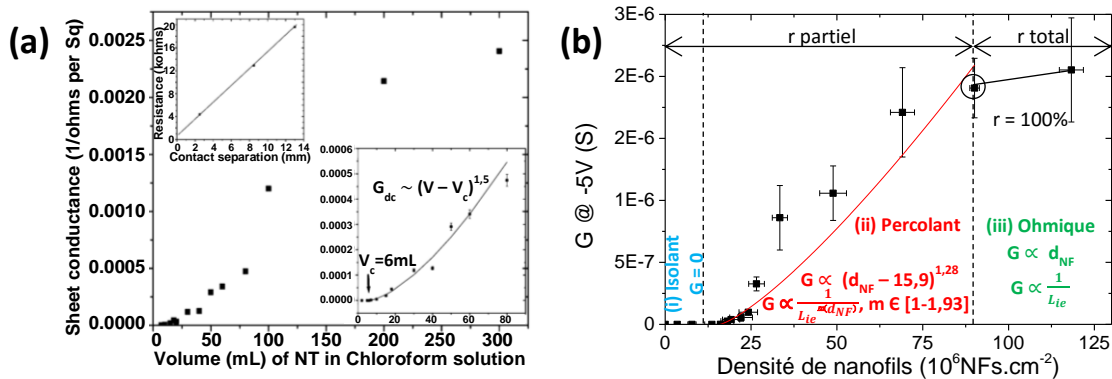


Figure III-1: Etude de la conductance de réseaux percolants en fonction de la densité (ou du volume de suspension filtrée) de (a) CNTs (Hu et al., 2004) et (b) de NFs de Si dégénérés (Serre, 2014). L’exposant de percolation obtenu expérimentalement est de 1,5 et 1,29 pour (a) et (b) respectivement.

Les ajustements des courbes présentées en Figure III-1(a) et (b) avec l'Equation III-2 permettent l'extraction de l'exposant de percolation ainsi que la densité critique. Les exposants de percolation obtenus de 1,5 pour les CNTs et 1,29 pour les NFs de Si sont relativement proches de la valeur théorique de $4/3$. Selon Hu *et al* (Hu et al., 2004), l'écart observé entre la valeur théorique et expérimentale pour les CNTs pourrait s'expliquer par un film qui n'est pas parfaitement bidimensionnel notamment au niveau des connexions CNT-CNT. De plus, le modèle ne prend pas en compte la présence des CNTs semi-conducteurs présents parmi les CNTs métalliques qui pourraient engendrer des résistances électriques supplémentaires. Enfin, il est à noter que la conduction évolue significativement lorsque la densité de nanostructures approche la densité critique de percolation. En effet, proche du seuil, le nombre de chemins de percolation est très faible, de l'ordre de quelques unités, et peut varier fortement d'un dispositif à l'autre. Il en résulte alors d'importantes fluctuations de la conductance à l'échelle macroscopique pour des faibles variations du nombre de nanostructures à l'échelle microscopique. Dans ce cas, le réseau fonctionne en **régime communément appelé percolant**. Par ailleurs, d'après la théorie de la percolation (Kocabas et al., 2007; Kumar et al., 2005; Pimparkar and Alam, 2008), la conductance du système dans le régime percolant dépend également de la longueur du système étudié (L_c) selon l'équation ci-dessous :

$$G \propto \frac{1}{L} \left(\frac{L}{L_c} \right)^m \quad \text{Equation III-3}$$

avec L la longueur des nanostructures et m l'exposant de conductance qui dépend de la densité des nanostructures. La valeur exacte de cet exposant est de 1,93 proche du seuil de percolation (Kocabas et al., 2007). Au fur et à mesure que la densité augmente, ce dernier décroît de façon monotone pour tendre vers une valeur asymptotique de 1 qui est atteinte pour une densité cinq à sept fois plus importantes que la densité critique (Pimparkar, 2008). Au-delà, la densité de nanostructures est telle que le réseau peut être considéré comme un film mince **obéissant à la loi d'Ohm** (Kumar et al., 2005). Dans ce cas, la conduction est inversement proportionnelle à la longueur du système étudié (L_c) selon la loi d'Ohm classique. Le nanonet est alors considéré comme un film mince d'une épaisseur équivalente notée e_{eq} (Serre, 2014) :

$$G = \sigma \cdot \frac{W_c \cdot e_{eq}}{L_c} = \sigma \cdot \frac{W_c \cdot V \cdot d}{L_c} \propto \frac{d}{L_c} \quad \text{Equation III-4}$$

Avec σ la conductivité du matériau massif et W_c la largeur du système. Il est intéressant de noter que, pour un volume de nanostructure noté V , la conductance est aussi directement proportionnelle à la densité de nanostructures présentes dans le réseau (Equation III-4).

Enfin, nous pouvons aussi remarquer sur la Figure III-1(a) et (b) que, pour des densités inférieures au seuil de percolation, il existe peu ou pas de chemins de percolation permettant la conduction dans le réseau : le dispositif est dit **isolant**.

Nous pouvons conclure sur ces résistors percolants formés de nanostructures conductrices que les propriétés électriques qui en découlent dépendent considérablement de la densité, de la longueur des nanostructures et de la longueur du système. Lorsque la densité des nanostructures augmente, le nanonet évolue d'un régime isolant à ohmique par l'intermédiaire d'un régime percolant dans lequel son comportement peut être modélisé par la théorie de la percolation. Ces propriétés macroscopiques

ajustables en fonction de la densité rendent le nanonet particulièrement attractif de par sa versatilité. De plus, les nanostructures qui le composent possèdent aussi des propriétés intrinsèques à l'échelle nano et microscopique qui multiplient les domaines applicatifs. Nous allons à présent nous intéresser aux propriétés des transistors percolants composés de nanostructures semi-conductrices pour des applications transistors.

III.2.3. Nanostructures semi-conductrices : du résistor au transistor à nanonet percolant

III.2.3.1. Modélisation des transistors à nanonet percolant

Les propriétés de transistors composés de nanostructures semi-conductrices ont aussi été étudiées dans la littérature et principalement pour les réseaux de nanotubes de carbone (CNTs) (Hu et al., 2010). Le comportement de ces dispositifs peut être aussi modélisé à partir de la théorie de la percolation comme pour les résistors. Pour cela, les équations traditionnelles utilisées pour les transistors MOSFETs ont été adaptées à partir des expressions décrites dans la partie précédente. Les trois paramètres essentiels à définir pour les transistors sont le courant de drain (I_d), la capacité de grille (C_{ox}) et la mobilité (μ).

- **Courant de drain I_d**

D'après la littérature, le courant de drain (I_d) peut être exprimé, pour des tensions de drain et de grille données, à partir des équations de conductance vue précédemment (Equation III-2 (Hu et al., 2010) et (Equation III-3 (Kumar et al., 2005; Pimparkar et al., 2007))). Les expressions sont données dans le Tableau III-1.

- **Capacité de grille C_{ox}**

Snow *et al* (Snow et al., 2005) ont étudié, par des modélisations, l'évolution de la capacité de grille de transistors en fonction de la densité de CNTs pour différentes épaisseurs de diélectrique de grille :

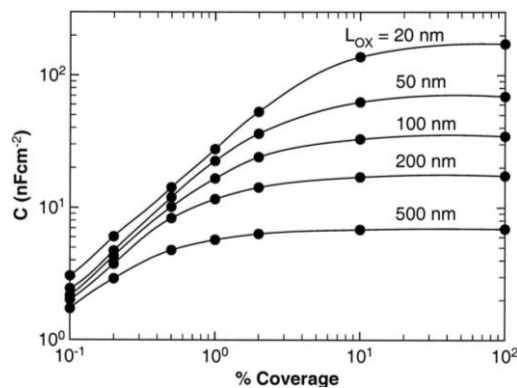


Figure III-2: Modélisation de la capacité de grille d'un nanonet de CNTs en fonction de son pourcentage de recouvrement (équivalent à la densité de CNTs) pour différentes épaisseurs L_{ox} d'oxyde de grille (SiO_2) d'après (Snow et al., 2005). 100 % correspond à un recouvrement total de la surface par les nanostructures.

D'après ces modélisations, illustrées sur la Figure III-2, la capacité de grille par unité de surface notée C_{ox} évolue selon deux régimes. Pour des faibles densités, elle augmente de façon monotone lorsque la densité de CNTs accroît. Dans ce domaine, la capacité du réseau correspond approximativement à la somme des capacités de tous les CNTs couplés avec la grille à travers le diélectrique. Sachant que la capacité pour

chaque tube peut être considérée équivalente à celle d'un cylindre encapsulé dans un diélectrique qui repose sur un plan conducteur infini, la capacité du réseau devient alors (Hu et al., 2010) :

$$C_{ox} = \frac{2\pi\varepsilon_0\varepsilon_r Ld}{\ln\left(2\frac{t_{ox}}{R}\right)} \quad \text{Equation III-5}$$

avec ε_0 la permittivité du vide ($8,85 \times 10^{-14} F.cm^{-1}$), ε_r et t_{ox} la permittivité et l'épaisseur du diélectrique de grille, respectivement. L , R et d sont caractéristiques du nanonet et correspondent à la longueur, le rayon et la densité des CNTs, respectivement. Pour des fortes densités, lorsque la densité de CNTs est telle que la distance entre les tubes devient comparable à l'épaisseur de diélectrique (t_{ox}), la capacité de grille se retrouve indépendante de la quantité de nanostructures (Figure III-2). Elle est alors considérée comme une capacité plane classique définie par l'Equation III-6 :

$$C_{ox} = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_r}{t_{ox}} \quad \text{Equation III-6}$$

D'après ces modélisations, nous constatons que la capacité de grille des transistors à nanonet est intuitivement corrélée à la morphologie, à la densité des nanostructures ainsi qu'à l'épaisseur du diélectrique de grille. Notamment, pour un diélectrique de grille de plus en plus épais, le modèle de la capacité plane est atteint pour des densités de CNTs de plus en plus faibles.

- **Mobilité des porteurs μ**

Pour déterminer la mobilité dans les transistors à nanonets, il est nécessaire de repartir de l'expression standard de la mobilité utilisée dans les MOSFETs rappelée ci-dessous :

$$\mu = \left[\frac{dI_d}{dV_g} \right]_{V_d} \frac{L_c}{W_c C_{ox}} \frac{1}{V_d} \quad \text{Equation III-7}$$

D'après la littérature (Hu et al., 2010), une relation entre la mobilité et la densité de nanostructures (d) peut être obtenue pour des nanonets composés **de faibles densités** par :

$$\mu \propto \frac{(d - d_c)^\alpha}{d} \quad \text{Equation III-8}$$

Cette Equation III-8 montre que la mobilité dans le réseau croît de façon monotone avec la densité de nanostructures car l'exposant de percolation α est strictement supérieur à 1. Cependant, elle ne tient pas compte de la longueur du système et ne permet pas d'explicitier l'évolution de la mobilité pour les fortes densités.

Néanmoins, d'après les travaux de thèse de Pimparkar (Pimparkar, 2008; Pimparkar and Alam, 2008), une valeur approchée de la mobilité peut être estimée en intégrant la contribution de la taille du système à la percolation grâce à l'Equation III-3. L'expression de la mobilité d'un transistor de longueur de canal L_c , à base d'un réseau percolant, est alors donnée par l'Equation III-9 en fonction de l'exposant de conductance (m) et de la longueur des nanostructures (L) :

$$\mu \approx \left[\frac{dI_d}{dV_g} \right]_{V_d} L \left(\frac{L_c}{L} \right)^m \frac{1}{W_c C_{ox}} \frac{1}{V_d} \quad \text{Equation III-9}$$

Il est intéressant de remarquer que, pour un réseau très dense lorsque l'exposant de conductance tend vers une valeur de 1 et que la capacité de l'oxyde de grille devient celle d'une capacité plane, la mobilité du nanonet tend bien vers une mobilité limite qui correspond à celle d'une couche mince (Equation III-7).

Un bilan synthétique des différentes expressions modélisant le comportement des résistors et transistors à base de nanonets dans le régime percolant et dans le régime ohmique est représenté dans le Tableau III-1 :

Tableau III-1 : Récapitulatif des propriétés électriques des résistors et transistors à nanonet dans le régime percolant et ohmique.

Type de dispositif	Régime	Percolant $d_c < d < 5 \text{ à } 7d_c$ $1,93 \geq m > 1$	Ohmique \equiv couche mince $5 \text{ à } 7d_c < d$ $m = 1$
Résistor	Conductance $G (S)$	$G \propto (d - d_c)^\alpha$ $G \propto \frac{1}{L} \left(\frac{L}{L_c}\right)^m$	$G \propto \frac{d}{L_c}$
	Courant de drain $I_d (A)$	$I_d \propto (d - d_c)^\alpha$ $I_d \propto \frac{1}{L} \left(\frac{L}{L_c}\right)^m$	$I_d \propto \frac{d}{L_c}$
Transistor	Capacité de grille $C_{ox} (F \cdot cm^{-2})$	Distance NF-NF $\gg t_{ox}$: $C_{ox} = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_r Ld}{\ln\left(2\frac{t_{ox}}{R}\right)}$ Distance NF-NF $\leq t_{ox}$: $C_{ox} = \frac{\epsilon_0\epsilon_r}{t_{ox}}$	
	Mobilité $\mu (cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1})$	$\mu \approx \left[\frac{dI_d}{dV_g}\right]_{V_d} L \left(\frac{L_c}{L}\right)^m \frac{1}{W_c C_{ox}} \frac{1}{V_d}$	$\mu = \left[\frac{dI_d}{dV_g}\right]_{V_d} \frac{L_c}{W_c C_{ox}} \frac{1}{V_d}$

D'après les études menées dans la littérature, le comportement électrique de systèmes percolants peut être correctement modélisé en intégrant, dans les équations classiques des transistors, la contribution de la percolation. Pour des fortes densités, les expressions analytiques prédisent que ces réseaux se comportent comme une couche mince.

Sur la base de la littérature, nous allons à présent nous intéresser aux performances des transistors composés d'un réseau aléatoire de nanostructures semi-conductrices.

III.2.3.2. Performances des transistors à nanonets percolants

III.2.3.2.1. Les réseaux de CNTs

Historiquement, les transistors à base de réseaux de CNTs ont été les plus étudiés dans la littérature probablement en raison de l'excellente mobilité des porteurs au sein des CNTs pouvant être supérieure à $100\,000 \text{ cm}^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ (Dürkop et al., 2004). Depuis le début des années 2000, de nombreux groupes ont travaillé sur ces transistors pour améliorer les performances électriques telles que le rapport du courant à l'état On sur Off du transistor, la mobilité, l'hystérésis et la pente sous le seuil. Pour se rendre compte de l'attractivité que suscite ces dispositifs, la Figure III-3(a) ci-dessous illustre le rapport du courant à l'état

On sur Off en fonction de la mobilité pour des transistors à base de CNTs fabriqués par différents groupes (Hu et al., 2010).

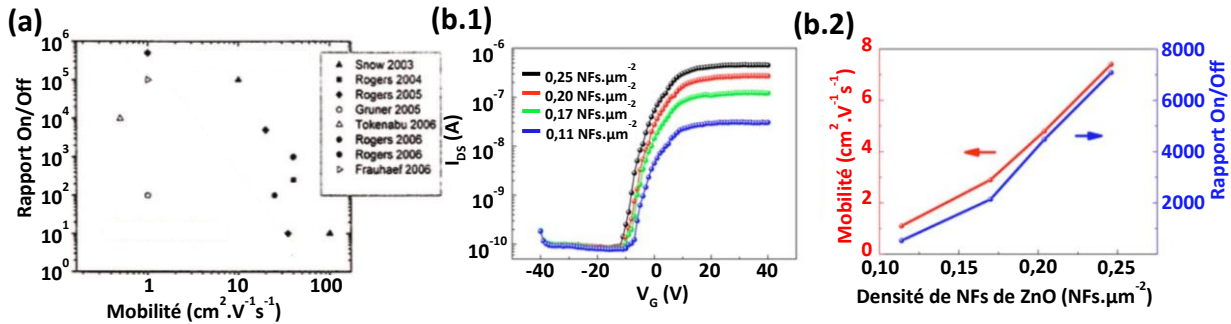


Figure III-3 : (a) Rapport I_{On}/I_{Off} en fonction de la mobilité pour des transistors à base de réseaux de CNTs fabriqués par différents groupes (Hu et al., 2010). (b.1) Caractéristiques de transfert pour différentes densités de NFs de ZnO (Unalan et al., 2009). La figure (b.2) représente la mobilité et le rapport On sur Off extraits de (b.1) en fonction de la densité des NFs de ZnO (Unalan et al., 2009). La longueur des dispositifs est de $20 \mu m$ et la tension de drain est de 4V.

D'après la Figure III-3(a), nous constatons que les transistors à base de réseaux de CNTs peuvent atteindre de bonnes performances avec des rapports I_{On}/I_{Off} atteignant 10^5 et des mobilités proches de $100 cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$. Néanmoins, ces dispositifs souffrent d'un manque de reproductibilité conséquent avec des variations du rapport I_{On}/I_{Off} sur 5 ordres de grandeurs (de 1 à 10^5) (Hu et al., 2010). Ces importantes dispersions peuvent s'expliquer par la présence simultanée d'environ un tiers de CNTs métalliques au milieu des deux tiers de CNTs semi-conducteurs. Les CNTs métalliques contribuent, en effet, à augmenter significativement le courant Off du transistor par la formation de chemins de conduction constitués uniquement de CNTs métalliques. L'une des possibilités pour remédier à cet inconvénient est d'utiliser uniquement des réseaux dont la densité est au-dessus du seuil de percolation des CNTs semi-conducteurs mais en dessous du seuil de percolation des CNTs métalliques. Cependant, comme nous l'avons énoncé précédemment, proche du seuil de percolation, la reproductibilité est extrêmement faible puisque des faibles variations du nombre de CNTs peuvent engendrer d'importantes variations du courant (Topinka et al., 2009; Unalan et al., 2006). De plus d'après la Figure III-3(a), une mobilité élevée semble peu compatible avec un faible courant Off. En effet, une forte densité de CNTs améliore la mobilité mais engendre simultanément une augmentation du courant Off en raison des CNTs métalliques.

Une autre possibilité pour réduire ce courant Off consiste à retirer les CNTs métalliques. Par exemple, ils peuvent être séparés des CNTs semi-conducteurs en amont lorsqu'ils sont en solution (Krupke et al., 2003; Tanaka et al., 2009) ou encore ils peuvent être dégradés par effet joule une fois le dispositif fabriqué. La géométrie du transistor peut aussi contribuer à diminuer ce courant Off en élaborant des transistors avec des faibles largeurs et/ou des longueurs élevées de canal pour diminuer la probabilité de former des chemins uniquement de CNTs métalliques (Cao et al., 2008; Hu et al., 2010). Même si ces méthodes permettent de réduire le courant Off, elles restent cependant difficiles à contrôler. En optimisant les dispositifs, Cao *et al* (Cao et al., 2008) ont démontré la fabrication d'une centaine de transistors avec d'excellentes propriétés électriques à savoir une bonne mobilité de l'ordre de $80 cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ et une faible pente sous le seuil de $140 mV \cdot dec^{-1}$. Cependant, ces dispositifs présentent toujours une importante dispersion du rapport On sur Off qui s'étend de 100 à 10^5 . Bien que d'importants progrès

aient été apportés sur l'amélioration des transistors à base de réseaux de CNTs, la reproductibilité des dispositifs, notamment du rapport On sur Off reste à ce jour un défi. Enfin, il est intéressant d'ajouter que ce sont les connexions entre CNTs, communément appelées jonctions, qui gouvernent la résistance globale du réseau. En effet, ces jonctions ont été reportées pour être au moins 100 fois plus résistives que la résistance intrinsèque des CNTs (Hu et al., 2010). C'est l'une des raisons pour laquelle la mobilité et a fortiori le courant de drain sont largement inférieurs aux valeurs mesurées sur des dispositifs constitués d'un unique CNT.

III.2.3.2.2. Autres types de nanostructures

D'autres travaux ont été menés sur des transistors à base de réseaux percolants formés d'oxydes métalliques tels que des NFs de ZnO (Dalal et al., 2008; Sun and Siringhaus, 2005; Unalan et al., 2009) ou encore de NFs alignés de SnO₂ (Sun et al., 2010). Unalan *et al* (Unalan et al., 2009) ont étudié l'influence de la densité de NFs de ZnO sur les propriétés électriques des transistors qui sont illustrées sur la Figure III-3(b.1). Ils ont reporté une amélioration du courant On sans variation significative du courant Off quand la densité des NFs augmente impliquant alors une augmentation du rapport On sur Off (Figure III-3(b.2)). Ils ont aussi noté une amélioration simultanée de la mobilité avec la densité (Figure III-3(b.2)). Ces observations expérimentales sont en accord avec les équations de transistors reformulées à l'aide de la théorie de la percolation qui sont présentées dans le Tableau III-1 précédent. Cela suggère donc que l'augmentation du courant de drain et de la mobilité proviennent bien tous deux d'un phénomène lié à la percolation qui résultent d'une augmentation du nombre de chemins de conduction avec la densité de NFs

Très peu d'études ont été reportées sur des transistors à base des réseaux percolants constitués de NFs provenant d'éléments de la colonne IV de la classification périodique comme le silicium ou le germanium malgré l'excellente mobilité des porteurs (de l'ordre de $500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour Si et $1500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour Ge pour un dopage de type P de 10^{16} cm^{-3}) (Jacoboni et al., 1977; Sze and Irvin, 1968). Ce manque d'intérêt pourrait s'expliquer par la présence de l'oxyde natif entourant ces NFs qui, de par sa nature isolante, empêche la circulation du courant à travers une jonction entre deux NFs. C'est pour cette raison par exemple que Heo *et al* (Heo et al., 2008) ont eu recours à des contacts métalliques intermédiaires dans le canal du transistor pour permettre au courant de circuler malgré des jonctions entre NFs isolantes. Néanmoins, nous avons montré dans le chapitre II que le frittage des jonctions entre NFs permet de prévenir leur oxydation et de stabiliser les propriétés électriques des transistors à base de réseaux de NFs de silicium. Il est important de noter que, comme pour les connexions entre CNTs, ces jonctions frittées sont susceptibles de présenter une résistance nettement plus importante que celle des NFs de Si en raison, d'une part, de la faible taille du cou (environ 10% du diamètre des NFs) et d'autre part de la présence de dislocations. Ces jonctions vont donc probablement contribuer à diminuer la mobilité et le courant dans les transistors par rapport à des dispositifs à NF de Si unique.

III.2.3.2.3. Bilan

En analysant cette étude bibliographique sur les transistors à base de réseaux de nanostructures, nous pouvons en déduire que les performances électriques qui en découlent sont **gouvernées par la percolation** lorsque la densité de nanostructures est faible. En effet, la **densité des nanostructures**, directement responsable du **nombre de chemins de conduction**, apparaît comme un des paramètres clés pour ajuster

la mobilité, le courant dans l'état On ainsi que le rapport On sur Off des dispositifs. De plus, ces grandeurs sont considérablement affectées par cette densité lorsqu'elle se situe proche du seuil de percolation. Les **jonctions** entre nanostructures, dont le nombre dépend de la **longueur du canal**, constituent un second paramètre. En effet, ces dernières interviennent de façon prépondérante dans la conduction en raison de leur résistance qui est généralement nettement plus importante que celle des nanostructures. Ces deux paramètres, densité et nombre de jonctions, sont quant à eux fonctions de la **longueur des nanostructures** ce qui conduit au troisième facteur essentiel pour étudier et modéliser le comportement des transistors.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous intéresser à la modélisation par des simulations Monte-Carlo puis à l'étude expérimentale des transistors à nanonets de Si fabriqués au cours de cette thèse. Au regard de cette étude bibliographique, une attention particulière sera portée à la densité des NFs, à la longueur des NFs et la longueur des dispositifs.

III.3. Modélisation Monte-Carlo des nanonets

III.3.1. Description de la structure du modèle

III.3.1.1. Objectif de la simulation Monte-Carlo

La méthode Monte-Carlo vise à calculer une valeur approchée de la grandeur d'intérêt par un procédé probabiliste contrairement aux techniques basées sur des expressions analytiques qui requièrent souvent des modèles complexes et qui peuvent impliquer des hypothèses fortes. C'est une approche statistique dont la précision de la valeur obtenue dépend de la taille de l'échantillonnage. Ce type de simulation est une méthode entre autre utilisée pour résoudre des problèmes centrés sur un calcul de hasard. Les simulations Monte-Carlo sont particulièrement appropriées et employées dans la littérature (Isichenko, 1992) pour étudier les phénomènes liés à la percolation puisqu'ils sont par définition basés sur des événements aléatoires. Cette technique a été utilisée notamment pour estimer le seuil de percolation de larges systèmes (Li and Zhang, 2009), l'exposant de percolation (Isichenko, 1992) ou encore la conduction dans les systèmes percolants (Balberg et al., 1983; Žeželj and Stanković, 2012). Plus récemment en 2014, Daniel Langley, au cours de ses travaux de thèse, a étudié par des simulations Monte-Carlo l'influence de la longueur, de l'orientation ainsi que de la forme des nanostructures sur le seuil de percolation (Langley, 2014). L'étude des réseaux percolants suscite aujourd'hui toujours autant de curiosité et la simulation Monte-Carlo apparaît comme une méthode performante pour en étudier le comportement et plus particulièrement leurs propriétés électriques.

Dans ce cadre, l'objectif de cette thèse est de développer un outil capable de modéliser, par des simulations Monte-Carlo, la percolation dans les réseaux de nanonets de Si fabriqués, en tenant compte de la morphologie des NFs sous forme de nanonets (longueur et dispersion en longueur des NFs) et de la géométrie du système (longueur et largeur des dispositifs). Pour les raisons énoncées précédemment, les simulations qui en découlent seront étudiées en détails en fonction de la longueur des dispositifs et la densité des NFs car ce sont les paramètres clés qui interviennent dans la percolation pour une longueur donnée de NFs.

Le modèle développé sous Matlab R2016a est dans un premier temps décrit puis les résultats des simulations sont ensuite présentés.

III.3.1.2. Génération des nanofils et calcul des intersections

Pour ce type de simulations, les nanofils sont souvent considérés comme des segments (Li and Zhang, 2009; Žeželj and Stanković, 2012) (« stick »), c'est-à-dire que leur diamètre n'est pas pris en compte. Cette hypothèse est vérifiée lorsque le facteur de forme des nanostructures (rapport longueur sur diamètre) est supérieur à 100 car, dans ce cas, on peut considérer que le diamètre participe de façon minoritaire à la formation des connexions dans le réseau percolant (Langley, 2014). Dans notre cas, les NFs ont une longueur moyenne de $6,9 \mu m$ pour un diamètre moyen de $39 nm$ soit un facteur de forme de l'ordre de 180 ce qui place cette étude dans le domaine de validité de l'hypothèse.

Une particularité essentielle de ce travail est la prise en compte de la dispersion en longueur des NFs dans les simulations afin de s'approcher de la morphologie réelle des nanonets fabriqués. En effet, une telle considération permettra d'étudier la contribution de cette dispersion sur la percolation et donc sur les propriétés macroscopiques qui en découlent.

Ainsi, pour une densité donnée, un nombre de segments N est tout d'abord créé en tenant compte de la dispersion en longueur des NFs ($L_{NFS} \pm \Delta L_{NFS}$) que l'on choisira log-normale sur la base de l'étude expérimentale (Figure II-14). Ensuite, pour chaque segment, un angle d'inclinaison noté θ compris entre $-\pi/2$ et $\pi/2$ ainsi que les coordonnées notées $(X_0; Y_0)$ du centre du segment sont générés avec une dispersion uniforme au sein d'un système de longueur L_c et de largeur W_c (Figure III-4(a)). Un offset de $10 \mu m$ est arbitrairement imposé aux coordonnées, plaçant ainsi l'origine du système au point $(10; 10)$, de sorte à ce que la valeur 0 ne renvoie à aucun point du système et puisse alors être attribuée à l'absence d'intersection comme expliqué dans la suite. Ainsi, pour chaque segment est affecté aléatoirement une longueur avec une dispersion log-normale autour de la moyenne puis un angle et des coordonnées avec une dispersion uniforme sur leurs domaines respectifs. A partir des coordonnées du centre du segment $(X_0; Y_0)$, de la longueur et de l'inclinaison, une extrémité du segment, de coordonnées $(endX; endY)$, est calculée puis l'autre extrémité de coordonnées $(X'_0; Y'_0)$ est déterminée par symétrie par rapport au centre du segment (Figure III-4(a)). La source et le drain du dispositif sont aussi considérés comme des segments verticaux dont les extrémités ont les coordonnées respectives $((10; 10), (10; W_c + 10))$ et $((L_c + 10; 10), (L_c + 10; W_c + 10))$.

Lorsque les segments intersectent la source et/ou le drain, ces derniers sont raccourcis à l'endroit exact où ils coupent les contacts. Ces intersections sont ensuite indispensables pour le calcul des chemins de percolation puisqu'ils servent de point de départ ou d'arrivée de l'algorithme. Une fois tous les segments générés, les intersections des segments entre eux et avec les contacts sont déterminées par un calcul matriciel selon le script rédigé par Murat Erdem (Murat Erdem, 2010). Le script retourne deux matrices carrées et symétriques de taille $N \times N$ comportant respectivement les coordonnées en abscisse et en ordonnée de chaque intersection. Par exemple, si le 35^{ème} segment intersecte le 50^{ème} segment, les valeurs d'abscisse et d'ordonnée non nulle, en raison du placement de l'origine du plan en $(10; 10)$, sont placées dans la colonne 35 et la ligne 50 de chacune des matrices. Par symétrie, les mêmes valeurs non nulles se situent dans la colonne 50 et la ligne 35 des deux matrices. Dans le cas où il n'y a pas d'intersections, la case présente une valeur nulle, d'où l'intérêt de l'offset de 10 qui a été appliqué précédemment. A titre d'exemple, la Figure III-4(b) met en évidence la position de toutes les intersections segment/segment et

segment/contact suite à une simulation réalisée avec une longueur et largeur de système de $50 \mu\text{m}$ et avec 100 segments de $6,9 \pm 2,8 \mu\text{m}$ de longueur.

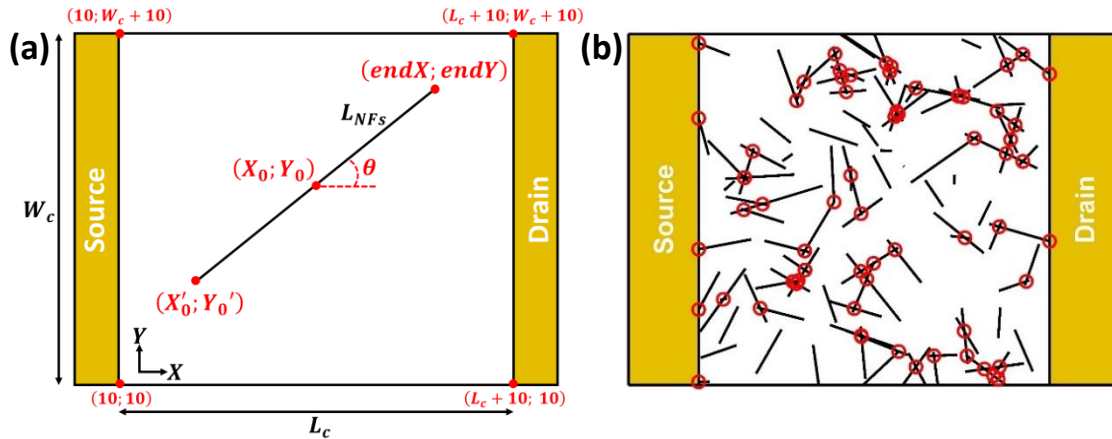


Figure III-4 : (a) Illustration schématique de la génération aléatoire de segments de longueur $L_{NFS} \pm \Delta L_{NFS}$ délimités par les coordonnées extrémales $(X'_0; Y'_0)$ et $(endX; endY)$ et d'angle d'inclinaison θ . La génération des segments est réalisée dans un système de longueur L_c et de largeur W_c . La longueur des NFs est générée avec une dispersion log-normale tandis que les coordonnées et l'angle d'inclinaison sont créés avec une dispersion uniforme. (b) Mise en évidence des intersections segment/segment et segment/contact suite à une simulation réalisée avec les paramètres suivants : $N = 100$, $L_c = W_c = 50 \mu\text{m}$, $L_{NFS} = 6,9 \pm 2,8 \mu\text{m}$.

Pour conclure, les variables d'entrée du script sont : la longueur et largeur du système, le nombre de segments à créer pour une densité donnée et enfin la longueur moyenne et l'écart-type associé des segments, tandis que les variables de sorties sont les abscisses et ordonnées des intersections lorsqu'elles existent.

III.3.1.3. Détermination des chemins de percolation

Une fois les segments générés et la position des intersections déterminée, le script affecte un nombre entier arbitraire et différent à chaque intersection pour leur donner une identité. L'objectif de cette affectation est de dénombrer toutes les combinaisons possibles pour traverser un segment via les intersections. A titre d'exemple, la Figure III-5(a) illustre un segment comportant 4 intersections. Ainsi, pour cet exemple, il existe 6 combinaisons possibles dénombrées sur la figure. Pour le traverser, il faut choisir 2 intersections, entrée dans le segment et sortie du segment, parmi toutes les intersections et de manière générale, l'ordre n'ayant pas d'importance, le nombre de combinaisons s'exprime par :

$$C_n^2 = \frac{n!}{2!(n-2)!} \quad \text{Equation III-10}$$

avec n le nombre d'intersections sur le segment considéré. Ce traitement est réalisé pour les N segments générés à l'aide de la fonction nommée 'nchoosek' de Matlab.

A partir des combinaisons et de l'algorithme de Dijkstra, il devient possible de déterminer les chemins de percolation. La fonction de cet algorithme est de déterminer le **chemin le plus court** en distance pour aller d'un point de départ à un point d'arrivée. L'algorithme réalisé par Kirk sous Matlab (Kirk, 2007) a été utilisé comme base pour ces simulations. Ainsi, au lieu de calculer directement le chemin le plus court, nous l'avons modifié afin de **minimiser dans un premier temps le nombre d'intersections** pour se rapprocher au plus près de la réalité. En effet, comme nous en avons discuté précédemment, nous pouvons supposer

que les jonctions entre nanostructures sont nettement plus résistives que les nanostructures et gouvernent ainsi la conduction dans le réseau. Dans un second temps, pour un point de départ donné, le **chemin plus court en distance** est choisi parmi ceux qui possèdent le moins d'intersections. Pour résumer, l'algorithme minimise le nombre d'intersections pour aller d'un contact à un autre puis la distance afin de déterminer le chemin de percolation associé à un point de départ.

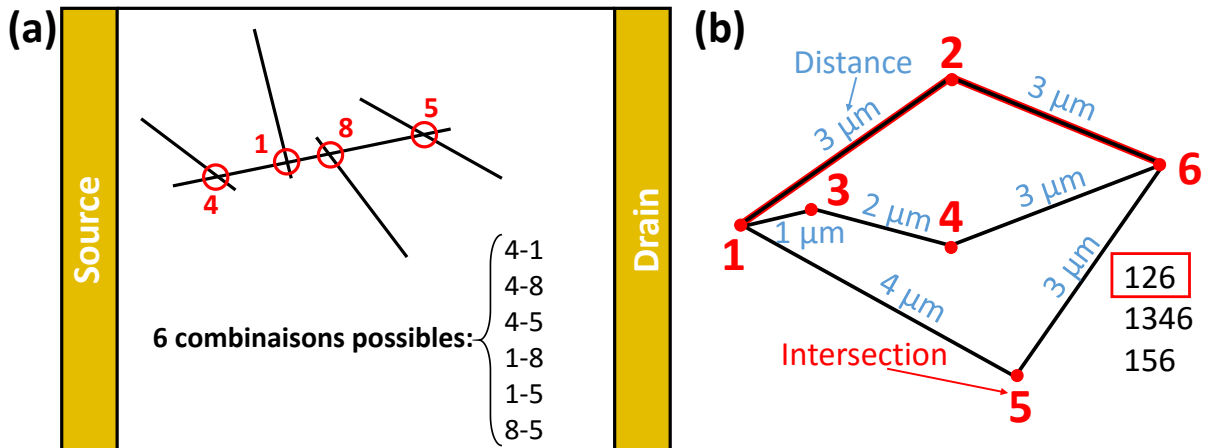


Figure III-5 : (a) Détermination du nombre de combinaisons possibles pour traverser un segment comportant 4 intersections. Chaque intersection est affectée d'un nombre entier arbitraire. (b) Calcul du chemin de 1 vers 6 en minimisant dans un premier temps le nombre d'intersections puis la distance à partir d'un algorithme de Dijkstra modifié. Le chemin qui résulte du calcul est le 126 car le nombre d'intersection est de 1 (intersection n°2) pour une distance de 6 μm.

Un exemple du principe du calcul pour aller de 1 vers 6 est illustré en Figure III-5(b) dans lequel trois chemins sont possibles : 126, 1346 et 156. En minimisant le nombre d'intersections, seuls les chemins 126 et 156 sont retenus car ils ne comportent qu'une intersection. Puis, l'algorithme retourne le plus court en distance sur les deux restants soit le chemin 126.

En pratique, il est d'abord nécessaire de déterminer tous les segments qui intersectent la source et/ou le drain car ils constituent tous les points de départ des potentiels chemins de percolation. En plus de ces points de départ, la position des intersections, les combinaisons entre elles et la longueur du canal sont les variables d'entrée pour réaliser le calcul des chemins de percolation avec l'algorithme de Dijkstra. Dans le cas où la source est le point de départ, le calcul ne converge qu'une fois que le drain est atteint. En revanche, s'il n'y a pas de chemins de percolation le script retourne une valeur qualifiée de « NaN ». La même démarche est ensuite réalisée du drain vers la source. Une fois que tous les chemins sont calculés de la source vers le drain et inversement, des chemins identiques sont susceptibles d'être obtenus et ne sont donc comptés qu'une seule fois.

Ainsi, pour chaque point de départ, un unique chemin de percolation minimisant le nombre de jonctions puis la distance est obtenu.

III.3.1.4. Paramètres extraits

Pour une densité de segments et une géométrie de système données, trois paramètres essentiels sont extraits à l'issue d'une simulation. Le **nombre de chemins de percolation** constitue le premier de ces paramètres. Pour notre modèle, un chemin de percolation est comptabilisé lorsqu'un segment satisfait les

deux conditions suivantes : ce segment doit être contacté à la source et au drain au moyen d'un chemin de percolation. Prenons l'exemple d'une simulation présentée en Figure III-6. Nous considérons ici que le nombre de chemins de percolation de la source vers le drain, matérialisés en rouge, est de 3. De même, pour cet exemple, le nombre de chemins de percolation du drain vers la source est de 3, les nouveaux départs de chemins apparaissent en bleu. Après le retrait du doublon représenté en rouge du drain vers la source, il ne reste plus que 5 chemins de percolation comptabilisés pour cette simulation. Sur cette simulation, on pourrait penser qu'il existe un unique chemin principal de percolation et pour lequel il existe, proche des contacts, plusieurs chemins secondaires configurés en parallèle. Toutefois, d'après des mesures expérimentales réalisées sur des résistors composés de quelques jonctions NF-NF, Pauline Serre (Serre, 2014) a observé qu'une différence importante dans le nombre de NFs contactés et percolants entre les deux électrodes se traduisait par une importante dissymétrie de la caractéristique électrique. Par conséquent, cela signifie que le nombre de points de contact à l'électrode modifie l'injection de porteurs, avec un courant d'autant plus intense que le nombre de points d'injection est grand, ce qui est à l'origine de la dissymétrie observée. Cette observation est à l'origine de notre choix selon lequel le nombre de chemins de percolation est déterminé à partir des segments participant à l'injection, c'est-à-dire les segments contactés et percolants. La validité de cette hypothèse sera discutée ultérieurement.

Les deux autres paramètres extraits sont la **longueur et le nombre d'intersections segment/segment**. Ces deux paramètres sont extraits simultanément pour chaque chemin de percolation. Les moyennes et écart-types sont ensuite systématiquement calculés sur l'ensemble des chemins de percolation obtenus. A titre d'exemple, la longueur moyenne sur les 5 chemins obtenus en Figure III-6 est de $110 \mu\text{m}$ avec un écart-type de $2 \mu\text{m}$. La moyenne obtenue pour le nombre d'intersections entre segments est de 24 avec un écart-type de 2. C'est dans ce contexte que les simulations Monte-Carlo prennent tout leur sens. En effet, la précision de ces paramètres dépend considérablement du nombre de fois que ces simulations sont répétées. Ce nombre d'itérations est d'autant plus important que la densité de segments est proche du seuil de percolation car, comme cela a été énoncé précédemment, le nombre de chemins de percolation se dénombre par quelques unités dans ce régime. Ce dernier peut ainsi varier fortement d'une itération à une autre. En effet, Daniel Langley (Langley, 2014) a montré au cours de sa thèse que la convergence de la densité critique de percolation est obtenue pour un nombre d'itérations d'environ $10^4 - 10^5$. Le nombre de répétitions réalisées reste cependant un compromis entre le temps et la précision du calcul. Il sera ainsi précisé pour chacune des simulations.

Enfin, dans le cas où la longueur du système est comparable à la longueur des segments (dispositif à canal court), le nombre de segments pontant directement la source et le drain est aussi extrait.

Pour le calcul du nombre d'intersections, nous avons choisi de ne considérer que les intersections segment/segment qui représentent les jonctions NF/NF et de négliger les intersections contact/segment en raison de leurs natures différentes. En effet, dans un dispositif réel, grâce à la siliciuration, la résistance de contact entre les NFs et le nickel est fortement abaissée (Rosaz, 2012; Rosaz et al., 2011b) et est alors supposée négligeable par rapport à la résistance des jonctions entre NFs.



Figure III-6 : Mise en évidence des chemins de percolation suite à une simulation réalisée avec les paramètres suivants : $N = 250$, $L_c = W_c = 50 \mu\text{m}$, $L_{NFS} = 6,9 \pm 2,8 \mu\text{m}$. 5 chemins de percolation, mis en évidence en rouge et en bleu, ont été obtenus pour une longueur moyenne de chemins de $110 \pm 2 \mu\text{m}$ et un nombre moyen d'intersections segment/segment de 24 ± 2 .

III.3.1.5. Limitations

Pour avoir la possibilité de minimiser le nombre d'intersections, il est nécessaire au préalable de déterminer l'ensemble des chemins de percolation pour un unique segment qui contacte la source ou le drain. Ce calcul est ainsi d'autant plus long que le nombre de segments est important. De même, la durée de simulation augmente lorsque la longueur de canal augmente puisque un nombre d'intersections plus important est nécessaire pour relier la source et le drain. Par conséquent, cette méthode devient très rapidement limitée pour des longs systèmes et des densités importantes en raison de la durée considérable de calcul. Par exemple, pour un nombre de 8240 segments, une longueur et largeur respectives de système de 50 et 200 μm , la durée d'une simulation nécessaire pour déterminer l'ensemble des chemins de percolation est d'environ 8 jours.

Dans ce travail, nous nous limiterons à l'usage des paramètres extraits (nombre de jonctions, nombre et longueur des chemins) pour étudier la percolation. Toutefois, il pourrait être envisagé, voie que nous n'avons pas explorée, de définir un circuit équivalent basé sur la loi de Kirchhoff afin d'estimer la conduction du réseau en tenant compte de la résistance réelle des jonctions entre NFs (Fairfield et al., 2014; Žeželj and Stanković, 2012). Cette estimation de la conduction fait alors l'hypothèse que le système se comporte comme un résistor. Pour des transistors, les équations plus complexes nécessitent des outils plus sophistiqués. A titre d'exemple, Min Kyu Joo (Joo, 2014; Joo et al., 2013b) a étudié la percolation dans les transistors à base de CNTs à partir d'un simulateur de circuits de type SPICE (« Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis »). Pour cela, les chemins de percolation ont été déterminés avec une approche semblable à celle décrite précédemment mais en minimisant uniquement la longueur des chemins, puis ils ont été intégrés au simulateur. Ensuite, le comportement électrique des transistors a été modélisé en y implémentant la contribution des résistances des jonctions entre CNTs et de contacts. Cette approche en deux temps pourrait être envisagée ultérieurement pour modéliser les transistors à nanonets de silicium avec l'aide du modèle développé au cours de cette thèse.

III.3.1.6. Bilan sur le modèle

Les simulations de type Monte-Carlo réalisées sous Matlab R2016a au cours de cette thèse consistent à modéliser et à étudier la percolation de nanostructures considérées comme des segments dans un système composé de deux contacts (source et drain). L'algorithme de Dijkstra modifié utilisé pour déterminer les chemins de percolation minimise tout d'abord le nombre d'intersections entre segments puis la longueur des chemins pour rejoindre la source et le drain. A l'issue d'une simulation, les paramètres clés liés à la percolation sont extraits, à savoir le nombre de chemins de percolation, le nombre de jonctions par chemin et la longueur pour chaque chemin. Cette approche statistique nécessite de répéter les simulations un nombre de fois suffisamment important pour améliorer la précision des paramètres obtenus.

Dans la suite de ce chapitre, les simulations effectuées tiennent compte de la morphologie et de la géométrie des dispositifs fabriqués au cours de cette thèse. Une comparaison systématique est réalisée avec les équations décrites par la théorie de la percolation. L'objectif est d'étudier grâce à ces simulations les différents régimes (isolant, percolant, et ohmique) en fonction de la densité des nanostructures et de la longueur du système pour ensuite les comparer aux mesures expérimentales. Ce modèle développé pourrait servir, pour des recherches ultérieures, de brique élémentaire pour des simulations plus poussées sur un simulateur de type SPICE afin d'étudier le comportement électrique des transistors à nanonet de silicium.

III.3.2. Propriétés des nanonets modélisés

III.3.2.1. Paramètres considérés

La longueur des segments considérée pour les simulations est $L_{NFs} = 6,9 \pm 2,8 \mu\text{m}$ en se basant sur l'étude statistique de la longueur des NFs sous forme de nanonet (partie II.2.6 du chapitre II). La largeur constante du système est de $W_c = 200 \mu\text{m}$ pour une longueur L_c comprise entre $5 \mu\text{m}$ et $100 \mu\text{m}$. La densité de nanostructures notée d a été choisie de telle sorte à couvrir la gamme de nanonets élaborés au cours de cette thèse pour lesquels les volumes de suspension de NFs filtrée varient de 10 à 46 mL. Pour cela, la densité de NFs a été calculée à partir de l'expression empirique reliant le pourcentage de recouvrement de NFs (τ_{NFs}) au volume de suspension de NFs filtrée ($V_{filtrée}$) obtenue dans le précédent chapitre (Figure II-13) :

$$\tau_{NFs} = 0,63 \times V_{filtrée} \quad \text{Equation III-11}$$

La densité de NFs (d_{NFs}) définie en Equation III-12 peut être approchée à partir du rapport entre ce pourcentage de recouvrement et la surface projetée d'un NF (Serre, 2014; Serre et al., 2014). La surface d'un NF est considérée comme le produit entre la longueur moyenne ($L_{NFs} = 6,9 \mu\text{m}$) et le diamètre moyen des NFs sous forme de nanonet ($D_{NFs} = 39 \text{ nm}$).

$$d_{NFs} = \frac{\tau_{NFs}}{100 \times L_{NFs} D_{NFs}} = 2,34 \times V_{filtrée} (\times 10^6 \text{ NFs. cm}^{-2}) \quad \text{Equation III-12}$$

Une relation de linéarité entre la densité de NFs et le volume de suspension de NFs filtrée peut ainsi être obtenue (Equation III-12). Pour simplifier le lien avec le travail expérimental, la conversion de la densité en volume de suspension de NFs filtrée sera systématiquement ajoutée sur les figures pour les différentes études en fonction de la densité.

III.3.2.2. Détermination du seuil de percolation

Le modèle développé et décrit précédemment peut aussi être utilisé pour déterminer le seuil de percolation. Dans ce cas, le nombre de segments est progressivement augmenté jusqu'à ce que l'algorithme de Dijkstra trouve au moins un chemin de percolation. Le script s'arrête alors et retourne le nombre minimum de segments nécessaire pour rejoindre la source et le drain. Ces simulations sont répétées un grand nombre de fois afin de définir la probabilité d'occurrence de percolation en fonction du nombre de segments. La probabilité cumulative de percolation, qui correspond à la somme cumulée de la probabilité d'occurrence, est ensuite déterminée pour permettre des études comparatives. De plus, le nombre de segments est converti en densité, qui est définie comme le rapport entre le nombre de segments et la surface du système ($L_c \times W_c$). Ces deux grandeurs, probabilité d'occurrence et probabilité cumulative de percolation, sont illustrées en Figure III-7(a) en fonction de la densité de segments (d) et l'équivalence en volume de suspension de NFs filtrée ($V_{filtrée}$). La simulation a été réalisée avec une longueur de système de $20 \mu m$ et un nombre d'itérations de 10^4 pour une durée totale de calcul d'environ 6 h.

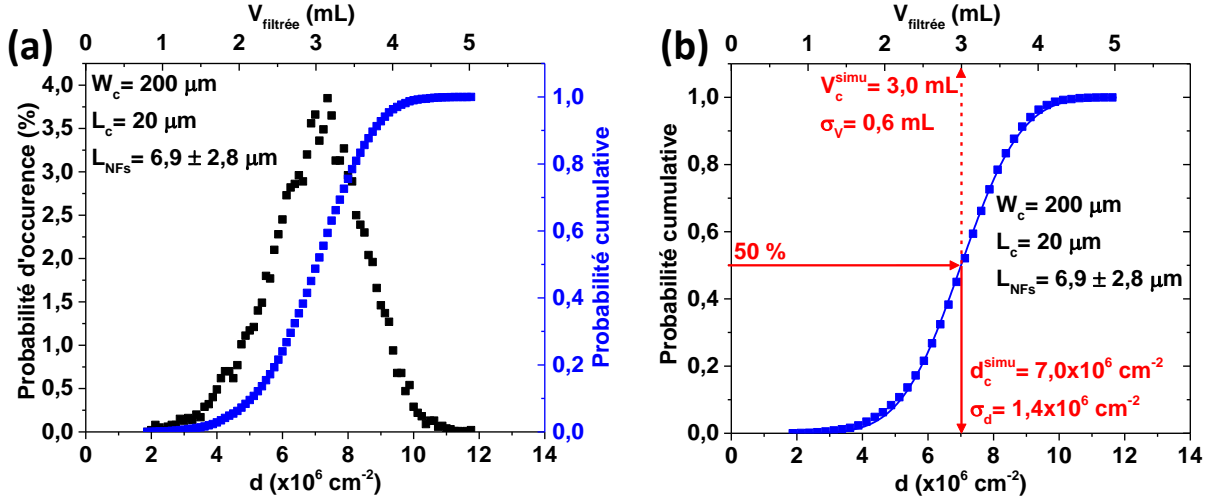


Figure III-7 : (a) Probabilité d'occurrence et cumulative de percolation en fonction de la densité de segments et son équivalence en volume de suspension de NFs filtrée. (b) Extraction de la densité critique et du volume de suspension de NFs filtrée critique de percolation. Cette extraction est réalisée à partir de l'ajustement de la probabilité cumulative de (a) avec la fonction de répartition de la loi normale.

D'après la Figure III-7(a), nous constatons que probabilité d'occurrence de percolation suit logiquement une loi normale caractéristique d'un phénomène aléatoire. Cette loi est définie par son espérance qui correspond ici à la densité critique de percolation (d_c) et par son écart-type (σ_d). La probabilité cumulative de percolation conduit quant à elle à la fonction de répartition de la loi normale définie par l'équation ci-dessous :

$$\Phi(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^d \frac{1}{\sigma_d} e^{-\frac{(t-d_c)^2}{2\sigma_d^2}} dt \quad \text{Equation III-13}$$

La probabilité cumulative de percolation présentée de nouveau en Figure III-7(b) peut être correctement ajustée avec l'Equation III-13. La densité critique de percolation qui résulte de cet ajustement correspond à une probabilité de 50 % d'obtenir un système percolant. Pour une longueur de $20 \mu m$, la valeur obtenue

est $d_c^{simu} = 7,0 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ pour un écart-type $\sigma_d = 1,4 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. Il est intéressant de noter que, grâce à l'Equation III-12, le volume de solution filtrée critique de percolation peut aussi être estimé et vaut $V_c^{simu} = 3,0 \text{ mL}$ pour un écart-type de $\sigma_V = 0,6 \text{ mL}$.

Pour comparaison, le seuil de percolation théorique d'un système idéal (dimension du système infinie et longueur homogène des segments) peut être calculé à l'aide de l'Equation III-1 (page 92) pour une longueur de segments de $L_{NFS} = 6,9 \mu\text{m}$. La valeur obtenue, $d_c^{idéal} = 12 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, est très éloignée de la valeur obtenue par nos simulations avec un écart d'environ 42 %. Une telle différence trouve vraisemblablement son origine dans la non-idéalité de notre système. Tout d'abord, nous tenons compte de la forte dispersion en longueur des segments ($2,8 \mu\text{m}$) qui va nécessairement impacter le seuil de percolation du fait de l'existence de segments beaucoup plus longs. La Figure III-8(a) superpose le résultat de simulations réalisées en l'absence de dispersion au résultat obtenu avec dispersion.

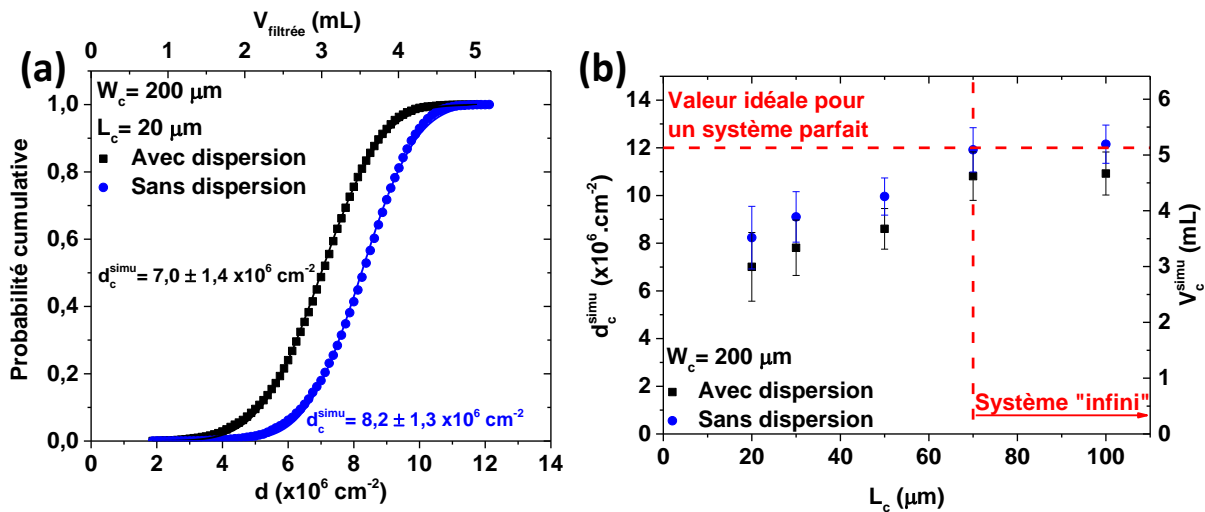


Figure III-8 : (a) Effet de la dispersion en longueur des segments sur la probabilité cumulative de percolation. (b) Etude du seuil de percolation simulé en fonction de la longueur du système (L_c) avec ($\pm 2,8 \mu\text{m}$) et sans dispersion en longueur des segments. La valeur théorique de la densité critique de percolation obtenue pour un système idéal, calculée à partir de la longueur moyenne des segments ($6,9 \mu\text{m}$) et l'Equation III-1, est indiquée en pointillé. La flèche, qui démarre pour une longueur de canal de $70 \mu\text{m}$, indique la longueur à partir de laquelle le système peut être considéré comme « infini », dans nos conditions. Un système parfait est un système infini au sein duquel tous les segments sont de la même longueur.

Ainsi, la Figure III-8(a) présente une augmentation de la densité de critique de percolation évoluant de $7,0 \pm 1,4 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ avec dispersion à $8,2 \pm 1,3 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ sans dispersion en longueur de segments. Ceci confirme que lorsque les segments présentent une dispersion en longueur, ce sont les plus longs qui contribuent majoritairement à la percolation puisque le seuil de percolation diminue par rapport à un réseau composé de segments de tailles constantes. Il est intéressant de noter que l'écart-type mesuré dans les deux cas est relativement proche ce qui implique que la forte dispersion en segments n'engendre pas de dispersions significatives sur le seuil de percolation simulé.

La seconde non-idéalité de notre système tient en sa dimension finie. D'après les travaux de thèse de Daniel Langley (Langley, 2014), la longueur du système doit être 10 fois plus grande que celle des segments pour que la densité critique de percolation converge vers la valeur théorique. Avec une longueur de

segments de $6,9 \mu m$ et un système de $20 \mu m$, nous nous trouvons dans le cas d'un rapport de taille légèrement inférieur à 3, loin du système idéal. C'est pourquoi, une étude du seuil de percolation en fonction de la longueur du système a été menée en tenant compte ou non de la dispersion en longueur des segments (Figure III-8(b)). Nous constatons que la densité critique de percolation augmente de façon monotone avec la longueur du système pour finalement se stabiliser pour une longueur de système de $70 \mu m$ qui correspond à 10 fois la longueur des segments. Au-delà de $70 \mu m$, lorsque la dispersion en segment n'est pas prise en compte, la densité critique de percolation est de $12,2 \pm 0,8 \times 10^6 cm^{-2}$ ce qui est en accord avec la valeur attendue de $12,0 \times 10^6 cm^{-2}$ pour un système idéal. La densité critique de percolation converge donc vers la valeur idéale lorsque la longueur du système est environ 10 fois plus grande que celle des segments et que la dispersion en longueur des segments n'est pas prise en compte.

Ainsi, la concordance entre les résultats obtenus par nos simulations dans le cas d'un système parfait infini et ceux obtenus au moyen de la formule littérale pour le seuil de percolation nous assure la validité de notre code. Celui-ci permet, en plus, de tenir compte de la dispersion en longueur des segments comme cela est le cas expérimentalement, ce qui le rapproche d'autant plus de la réalité en permettant de prévoir au mieux les résultats expérimentaux. Dans les parties qui suivent, nous allons désormais nous focaliser sur l'étude de la percolation dans les nanonets grâce aux différents paramètres extraits des simulations.

III.3.2.3. Etude des paramètres extraits des simulations

Nous allons dans un premier temps nous concentrer sur l'influence de la densité de segments sur les différents paramètres liés à la percolation pour une longueur de système de $20 \mu m$. Grâce à l'étude présentée précédemment (Figure III-7), nous avons mis en évidence que des chemins de percolation sont susceptibles de se former à partir d'une densité de segments d'environ $2 \times 10^6 cm^{-2}$. Ainsi, les simulations ont été réalisées à partir du début du régime percolant jusqu'à une densité de $82,4 \times 10^6 cm^{-2}$ qui correspond à un volume de suspension de NFs filtrée d'environ $34 mL$. De plus, pour les raisons énoncées précédemment, le nombre d'itérations sera adapté pour chaque densité afin d'obtenir des valeurs suffisamment précises pour des durées de calcul acceptables. D'après la Figure III-7(b), nous pouvons constater que la probabilité de former des chemins de percolation est inférieure à 100 % pour des densités comprises entre $2 \times 10^6 cm^{-2}$ et environ $11 \times 10^6 cm^{-2}$. Par conséquent, dans cette gamme, les simulations ont été réalisées avec 10^4 itérations. Pour des densités supérieures, seulement 50 itérations ont été effectuées puisque l'importante quantité de segments permet d'assurer la formation systématique de chemins de percolation. Enfin, pour les densités très importantes (supérieures à $40 \times 10^6 cm^{-2}$), les simulations ont été itérées seulement 5 fois car le grand nombre de chemins de percolation (plusieurs centaines) permet d'obtenir une moyenne précise comme nous allons le voir par la suite. Les différents paramètres extraits suite aux simulations sont illustrés en Figure III-9 en fonction de la densité de segments. La durée de calcul nécessaire pour l'ensemble de ces simulations est de 5 j en tenant compte des différents nombres d'itérations.

La Figure III-9(a) montre l'évolution du nombre de chemins en échelle linéaire et logarithmique en fonction de la densité de segments. D'après ce graphique, trois régimes semblent se distinguer :

- **Régime 1** : Dans ce régime, de 0 à environ $2 \times 10^6 cm^{-2}$, il n'y a pas de percolation. Le système est non-percolant.

- **Régime 2 :** Dans ce domaine qui s'étend de $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ à environ $10 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, le nombre de chemins augmente considérablement et l'écart-type diminue avec la densité. Une image issue d'une simulation dans ce domaine est illustrée en Figure III-9(c).
- **Régime 3 :** Le nombre de chemins varie linéairement avec la densité lorsque celle-ci évolue de $10 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ à $82,4 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. Une réduction notable de l'écart-type est aussi observée dans ce régime par rapport au régime 2. Une image issue d'une simulation dans ce domaine est illustrée en Figure III-9(d).

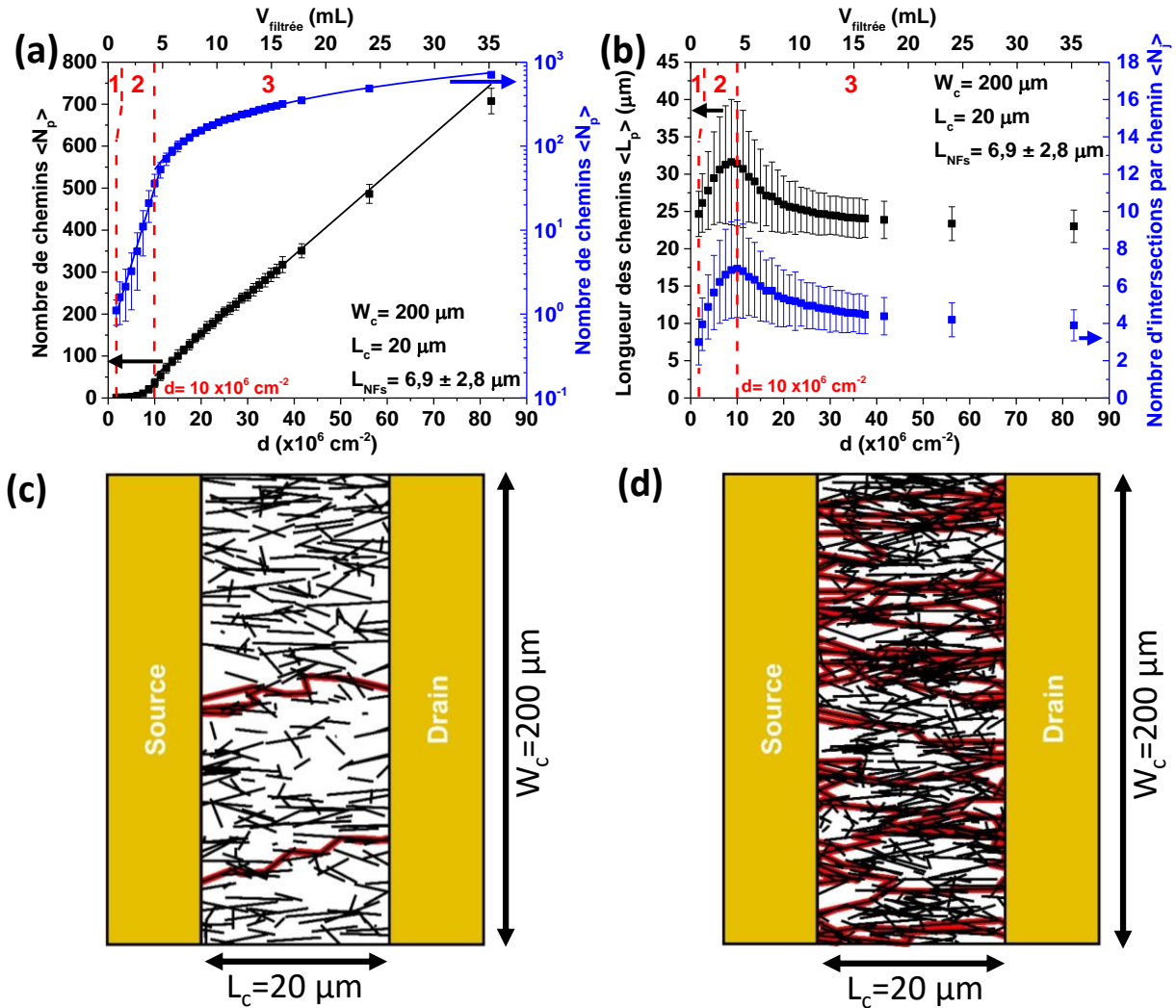


Figure III-9 : (a) Nombre de chemins de percolation et (b) longueur des chemins et nombre d'intersections entre segments par chemin en fonction de la densité de segments. Mise en évidence des chemins de percolation (en rouge) (c) dans le régime 2 ($d = 7,5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$) et (d) au début du régime 3 ($d = 15 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$). Pour des raisons de clarté pour les images issues des simulations ((c) et (d)), des échelles différentes ont été choisies en ordonnée et en abscisse, ce qui donne une impression d'orientation préférentielle des segments. Pour (a), (b), (c) et (d), la longueur du système est de $20 \mu\text{m}$ pour une largeur de $200 \mu\text{m}$.

Nous pouvons en déduire que, dans le régime 2, une petite augmentation du nombre de segments permet la formation rapide de nouveaux chemins de percolation répartis sur l'ensemble de la largeur du système,

comportement typique de la percolation précédemment évoqué (Figure III-9(a)). Néanmoins, la reproductibilité est extrêmement faible dans ce régime puisque le nombre de chemins, qui se dénombre par quelques unités, varie amplement d'une itération à une autre. De plus, en s'appuyant sur la détermination du seuil de percolation vue précédemment (Figure III-7(b)), nous constatons que la transition du régime 2 vers 3 se situe au voisinage de la densité menant à une probabilité de percolation de 100 %.

Pour comprendre au mieux cette transition, nous allons à présent nous concentrer sur la longueur et le nombre d'intersections par chemin en fonction de la densité (Figure III-9(b)). Ces deux paramètres ont une évolution semblable qui se traduit aussi par trois régimes. Comme précédemment, le système est non-percolant pour des densités inférieures à $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. Au-delà, la longueur des chemins et le nombre d'intersections par chemin augmentent avec la densité de segments jusqu'à atteindre un maximum qui se situe à environ $10 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ et qui correspond à une probabilité d'environ 98 % d'obtenir au moins un chemin de percolation. Enfin, dans le troisième régime, la longueur des chemins et le nombre d'intersections par chemin diminuent de façon monotone avec la densité pour atteindre une valeur limite qui ne dépend plus de la densité, dans le domaine étudié.

Ainsi, à partir de la Figure III-9(a) et (b), nous pouvons en déduire qu'au début de la percolation les quelques chemins formés ont une courte longueur ($\approx 25 \mu\text{m}$) pour un faible nombre d'intersections entre segments (≈ 3). Ensuite, l'augmentation de la densité engendre une augmentation simultanée de ces deux derniers paramètres. En effet, en raison de la faible densité, le peu de segments disponibles pour assurer la percolation sont dispersés sur l'ensemble de la largeur du système. De ce fait, les chemins de percolation empruntés s'étendent sur toute la largeur du système comme l'indique la Figure III-9(c). Ils sont alors caractérisés par une longueur élevée avec un nombre important d'intersections. Une fois que la probabilité de percolation est proche de 100 % pour une densité d'environ $10 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, le système entre dans le régime 3 avec une augmentation linéaire du nombre de chemins avec la densité. Les nouveaux chemins formés permettent de raccourcir ceux déjà existants, ce qui se traduit par une diminution simultanée et monotone de la longueur et du nombre d'intersections avec la densité (Figure III-9(d)). Cette décroissance asymptotique devrait tendre pour une densité infinie vers une longueur de chemins correspondant à celle du système, soit $20 \mu\text{m}$. L'étude de ces trois paramètres en fonction de la densité de segments a également été menée pour d'autres longueurs de système, 30 et $50 \mu\text{m}$, comme cela est présenté sur la Figure III-10. Par ailleurs, la probabilité cumulative de percolation est aussi reportée sur cette figure (d).

Nous observons sur la Figure III-10 que, lorsque la longueur du dispositif augmente, un comportement similaire des paramètres est obtenu, avec l'existence des 3 régimes précédemment évoqués. De plus, les transitions du régime 2 vers le régime 3 apparaissent aux environs de la même densité de segments pour les différentes longueurs, qui correspond à une probabilité de percolation proche de 100 % (Figure III-10(d)).

Toutefois, certaines différences sont à noter en fonction de la longueur du système. Dans le régime 2, le nombre de chemins varie légèrement ce qui est probablement dû au fait que le système ne peut être considéré comme infini. Cependant, ces variations disparaissent totalement lorsque la densité augmente et le nombre de chemins dépend alors uniquement de la densité et non plus de la longueur du système.

Enfin, comme attendu, la longueur des chemins (Figure III-10(b)) et le nombre d'intersections (Figure III-10(c)) augmentent avec la longueur du système.

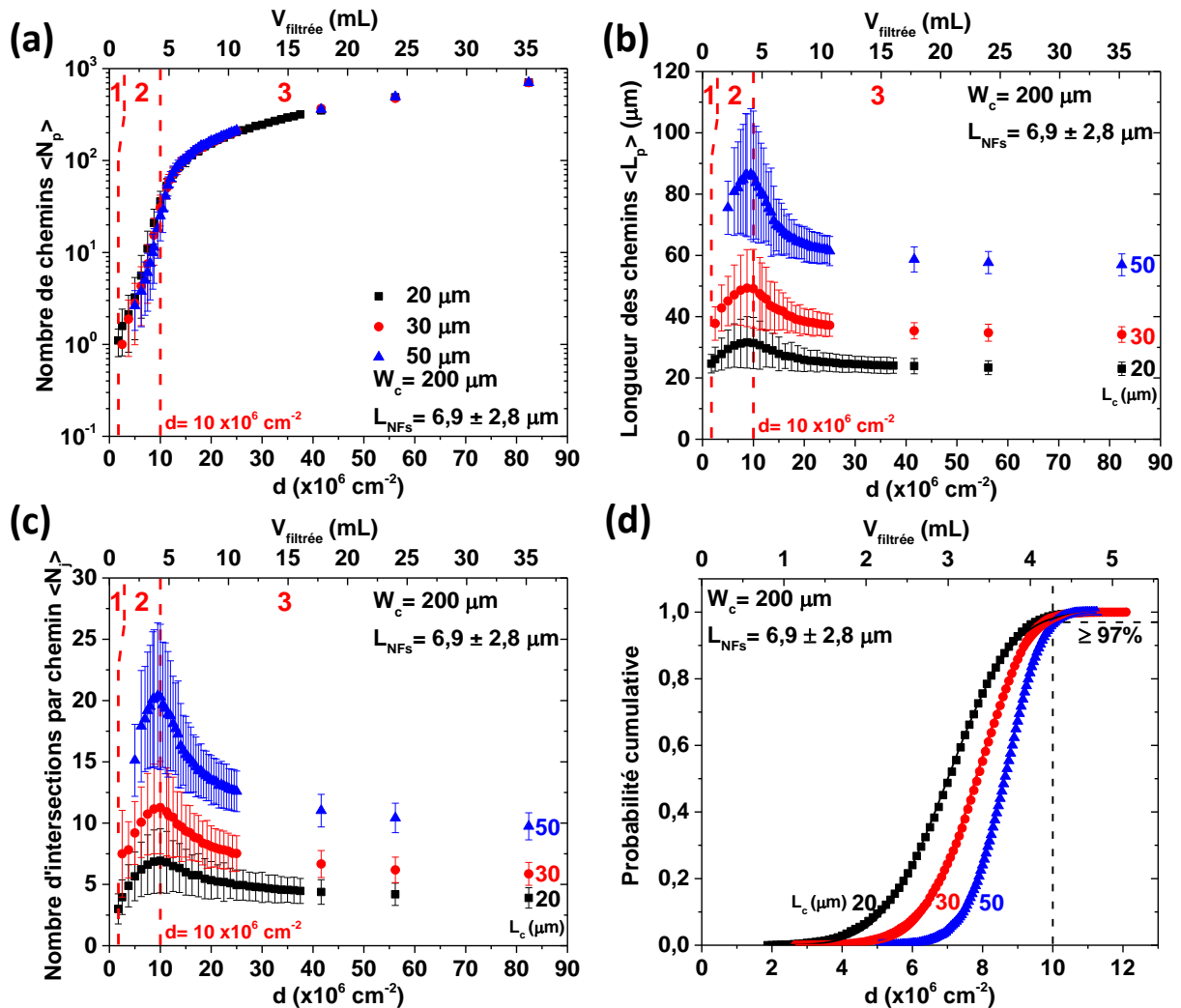


Figure III-10 : (a) Nombre de chemins, (b) longueur des chemins, (c) nombre d'intersections entre segments par chemin et (d) probabilité cumulative de percolation en fonction de la densité de segments pour différentes longueurs de système (20, 30 et 50 μm).

L'existence de 3 régimes en fonction de la densité de segments n'est pas sans rappeler le comportement expérimental de la conductance présentée au début de ce chapitre (Figure III-1 de la page 93) avec le passage du régime isolant (pas de chemins de percolation) au régime percolant (augmentation très rapide de la conductance avec de faibles variations de la densité) puis au régime ohmique (variation linéaire de la conductance avec la densité). Il est alors légitime de se demander si ces régimes se superposent et si des lois identiques peuvent s'appliquer. Notamment, l'évolution du nombre de chemins avec la densité semble très similaire à l'évolution de la conductance. Toutefois, une loi du type de l'Equation III-2 (page 93) ne permet pas de décrire correctement l'évolution du nombre de chemins, ce qui signifie que les deux autres paramètres doivent être aussi pris en compte pour expliquer l'évolution de la conductance comme nous le verrons dans la suite.

III.3.2.4. Modèle du résistor appliqué aux simulations

Dans cette partie, nous allons exploiter les paramètres extraits des simulations en les couplant au modèle des résistors afin d'estimer la conductance des nanonets simulés et de la comparer aux équations théoriques exprimées dans la partie III.2.2. Pour cela, les exposants de percolation (α) et de conductance (m) seront ainsi comparés aux valeurs théoriques afin de vérifier la validité du modèle. Pour établir ce modèle, le nanonet est considéré comme le circuit équivalent présenté sur la Figure III-11. A noter que les segments correspondent aux NFs et que les intersections entre segments correspondent aux jonctions entre NFs.

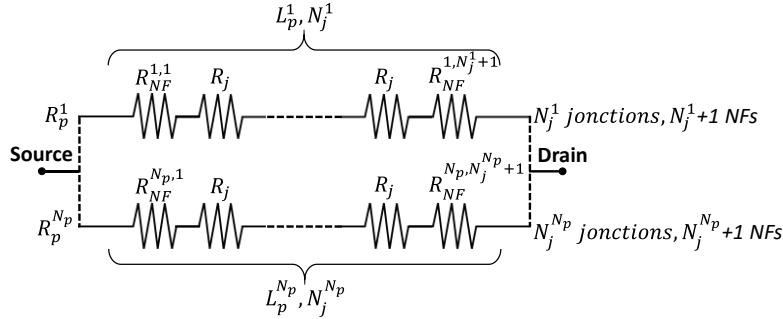


Figure III-11 : Représentation sous forme de circuit équivalent d'un réseau aléatoire de nanostructures dans le cas d'un résistor. R_j est la résistance de jonction (supposée constante) et $R_{NF}^{i,k}$ est la résistance du $k^{\text{ième}}$ NF du $i^{\text{ème}}$ chemin. R_p^i , L_p^i et N_j^i correspondent respectivement à la résistance, la longueur et le nombre de jonctions du chemin i sachant qu'il y a N_p chemins.

Le circuit équivalent de la Figure III-11 réduit le nanonet à ses N_p chemins percolants, pris en parallèle. La résistance totale du chemin i est notée R_p^i . Ainsi, la résistance équivalente du nanonet R_{NN} vérifie alors la relation suivante :

$$\frac{1}{R_{NN}} = \sum_{i=1}^{N_p} \frac{1}{R_p^i} \approx \frac{\langle N_p \rangle}{\langle R_p \rangle} \quad \text{Equation III-14}$$

En notant $\langle R_p \rangle$ la résistance moyenne des chemins et $\langle N_p \rangle$ le nombre moyen de chemins, alors l'inverse de la résistance du réseau correspond au rapport entre le nombre moyen de chemins $\langle N_p \rangle$ et la résistance moyenne des chemins $\langle R_p \rangle$, comme cela est reporté sur l'Equation III-14. Ce nombre moyen de chemins est l'un des paramètres extraits des simulations.

Pour exprimer la résistance moyenne des chemins, il est nécessaire de s'intéresser tout d'abord à la résistance réelle d'un chemin. Cette dernière peut être définie à partir d'un circuit en série constitué d'une alternance de résistances de jonctions et de NFs. Pour le chemin i qui compte N_j^i jonctions et $N_j^i + 1$ NFs, la résistance totale est la somme de la résistance de chacune des k jonctions, R_j^k , et de la résistance intrinsèque de chacun des k NFs, R_{NF}^k , présents dans le chemin. Ainsi, la résistance totale du chemin i notée R_p^i peut être définie par l'expression suivante :

$$R_p^i = \sum_{k=1}^{N_j^i} (R_{NF}^{i,k} + R_j^k) + R_{NF}^{i,N_j^i+1} \quad \text{Equation III-15}$$

En supposant que la résistance de chaque jonction est semblable (R_j), alors la résistance liée aux jonctions dans un chemin i ($R_{p, j}^i$) correspond au produit entre le nombre de jonctions et la résistance de jonctions :

$$R_{p, j}^i = N_j^i \times R_j \quad \text{Equation III-16}$$

En considérant que chaque chemin est identique avec un nombre moyen de jonctions $\langle N_j \rangle$ issu des simulations, il vient :

$$\langle R_{p, j} \rangle = \langle N_j \rangle \times R_j \quad \text{Equation III-17}$$

La contribution des NFs à la résistance du chemin peut quant à elle être exprimée à partir de la résistivité des NFs (ρ_{Si}), de la section des NFs (S_{NF}) et de la longueur du chemin qui vaut en moyenne $\langle L_p \rangle$ et qui est issue des simulations, ainsi il vient :

$$\langle R_{p, NF} \rangle = \frac{\rho_{Si}}{S_{NF}} \langle L_p \rangle = \frac{4}{\pi} \frac{\rho_{Si}}{D_{NF}^2} \langle L_p \rangle \quad \text{Equation III-18}$$

avec D_{NF} le diamètre moyen des NFs évalué à 39 nm d'après le précédent chapitre (partie II.2.6). La résistivité moyenne des NFs est supposée celle du silicium massif et vaut 1,42 $\Omega \cdot cm$ pour un dopage de type P de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} .

Désormais, la résistance moyenne des chemins peut être exprimée à partir de paramètres connus et extraits des simulations en faisant la somme de la résistance moyenne liée aux jonctions (Equation III-17) et aux NFs (Equation III-18) :

$$\langle R_p \rangle = \langle R_{p, j} \rangle + \langle R_{p, NF} \rangle \quad \text{Equation III-19}$$

D'où

$$\langle R_p \rangle = R_j \langle N_j \rangle + \frac{4}{\pi} \frac{\rho_{Si}}{D_{NF}^2} \langle L_p \rangle \quad \text{Equation III-20}$$

Nous pouvons en déduire, grâce aux Equation III-14 et Equation III-20, une expression de la conductance du système (G_{NN}) en fonction des trois paramètres issus des simulations ($\langle N_p \rangle$, $\langle N_j \rangle$ et $\langle L_p \rangle$) et de grandeurs intrinsèques liées aux NFs (D_{NF} et ρ_{Si}) :

$$G_{NN} = \frac{1}{R_{NN}} \approx \frac{\langle N_p \rangle}{\langle R_p \rangle} = \frac{\langle N_p \rangle}{R_j \langle N_j \rangle + \frac{4}{\pi} \frac{\rho_{Si}}{D_{NF}^2} \langle L_p \rangle} \quad \text{Equation III-21}$$

En posant $\gamma = \frac{4}{\pi} \frac{\rho_{Si}}{D_{NF}^2}$, la conductance du système devient :

$$G_{NN} \approx \frac{\langle N_p \rangle}{R_j \langle N_j \rangle + \gamma \langle L_p \rangle} \quad \text{Equation III-22}$$

avec $\gamma = 1,19 \times 10^{11} \Omega \cdot cm^{-1}$ pour notre étude.

Il est intéressant de noter que cette expression généralisée de la conductance du système dépend de la résistance des jonctions ainsi que celle des NFs, ce qui signifie que la conduction dans le réseau peut être limitée par les NFs et/ou les jonctions. Le mode de conduction qui en découle dépend uniquement de la valeur de la résistance de jonction pour des NFs de diamètre et de résistivité donnés comme nous le verrons par la suite.

III.3.2.5. Etude du modèle du résistor

III.3.2.5.1. Les différents modes de conduction

A partir de l'Equation III-22, il apparaît l'existence de trois modes de conduction :

- **Conduction limitée par les NFs** lorsque $R_{NF} \gg R_j$, alors $G_{NN}^{NF} \approx \frac{\langle N_p \rangle}{\gamma \langle L_p \rangle}$
- **Conduction limitée par les jonctions** lorsque $R_j \gg R_{NF}$, alors $G_{NN}^j \approx \frac{\langle N_p \rangle}{R_j \langle N_j \rangle}$
- **Mode de conduction transitoire** lorsque $R_j \approx R_{NF}$, alors $G_{NN} \approx \frac{\langle N_p \rangle}{R_j \langle N_j \rangle + \gamma \langle L_p \rangle}$

Une estimation de la résistance moyenne des NFs peut être faite à partir des données expérimentales de notre étude, à savoir $\langle L_{NF} \rangle = 6,9 \mu\text{m}$, $\langle D_{NF} \rangle = 39 \text{ nm}$ et $\rho_{Si} = 1,42 \Omega \cdot \text{cm}$ et vaut $\langle R_{NF} \rangle = 82 \text{ M}\Omega$. Afin d'étudier l'ensemble des modes de conduction, la conductance du réseau a été calculée sur une large gamme de résistance de jonctions qui s'étend sur 6 ordres de grandeur de $10 \text{ k}\Omega$ à $10 \text{ G}\Omega$. Cette étude, présentée en Figure III-12(a), a été dans un premier temps menée pour trois densités de NFs choisies dans les différents régimes observés sur la Figure III-9(b). La première densité de $7,5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ correspond au régime 2 dans lequel la longueur des chemins et le nombre de jonctions par chemin croissent avec la densité. La seconde densité choisie à $10 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ se situe proche du maximum de ces deux derniers paramètres. Enfin, la troisième densité de $56,2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ est prise dans le régime 3 lors de la phase de décroissance de la longueur des chemins et du nombre de jonctions par chemin avec la densité de NFs, mais loin du maximum. Sur ce graphique, nous avons également reporté les asymptotes G_{NN}^{NF} et G_{NN}^j pour chaque densité.

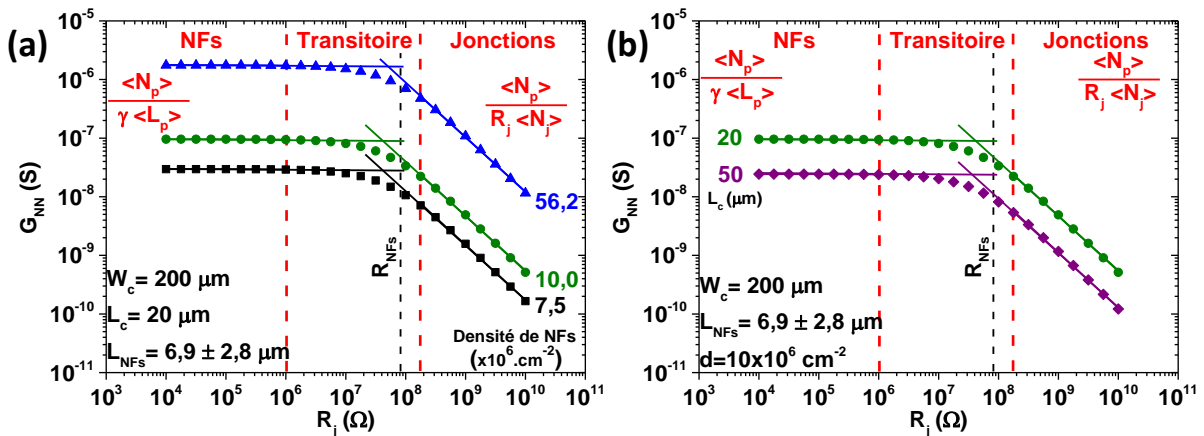


Figure III-12 : (a) Evolution de la conductance du réseau en fonction de la résistance de jonction pour différentes densités des NFs. L'étude a été menée pour des densités de NFs de $7,5$, $10,0$ et $56,2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ et une longueur du système de $20 \mu\text{m}$. (b) Effet de la longueur du système sur la conductance pour une densité de NFs de $10 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. Les longueurs, 20 et $50 \mu\text{m}$, sont indiquées sur les courbes. Pour (a) et (b), la conductance a été calculée à partir de l'Equation III-22

Comme attendu lorsque la résistance de jonction augmente, la conductance évolue du mode "**limité par les NFs**" au mode "**limité par les jonctions**" en passant par un **régime transitoire** qui se trouve dans la gamme $[1 - 200] M\Omega$ où $R_j \approx R_{NF}$.

Le Tableau III-2 synthétise les modes de conduction, leur domaine d'existence et l'expression associée pour la conductance du réseau.

Tableau III-2 : Modes de conduction et conductance du réseau en fonction de la résistance de jonctions.

Mode de conduction	Limité par les NFs	Transitoire	Limité par les jonctions
Résistance de jonction R_j	$< 1 M\Omega$	$1 - 200 M\Omega$	$> 200 M\Omega$
Conductance du réseau G_{NN}	$\frac{\langle N_p \rangle}{\gamma \langle L_p \rangle}$	$\frac{\langle N_p \rangle}{R_j \langle N_j \rangle + \gamma \langle L_p \rangle}$	$\frac{\langle N_p \rangle}{R_j \langle N_j \rangle}$

De plus, nous constatons sur la Figure III-12(a) que les mêmes modes de conduction sont observables pour les différentes densités de NFs choisies dans les trois régimes. Seule la conductance du réseau augmente avec la densité de NFs puisque le nombre de chemins de percolation augmente avec la densité comme nous l'avons présenté précédemment (Figure III-10(a)). Comme attendu, l'écart de conductance entre deux densités est constant sur toute la gamme de résistance de jonctions, car seul $\langle N_p \rangle$ est impacté par le changement de densité de NFs.

Dans un second temps, une étude similaire, représentée sur la Figure III-12(b), a été menée pour étudier l'impact de la longueur du système sur la conductance à densité constante. Les résultats montrent que les trois modes de conduction sont de nouveau observables et que les transitions d'un mode à l'autre apparaissent aux mêmes valeurs de résistance de jonctions. Comme prévu, l'augmentation de $\langle L_p \rangle$ et $\langle N_j \rangle$ lorsque la taille du système augmente se traduit par une diminution de la conductance du réseau. Toutefois, le taux de diminution dépend du mode de conduction dans la mesure où, soit $\langle L_p \rangle$, soit $\langle N_j \rangle$ interviennent dans l'équation.

Il est intéressant de noter que la conductance diminue d'un facteur d'environ 4 lorsque la longueur augmente d'un facteur 2,5 ce qui n'est pas en accord avec la loi d'Ohm. En effet, contrairement à une couche mince classique qui obéit à la loi d'Ohm, le réseau obéit aux lois de la percolation. Ainsi, la théorie de la percolation (Equation III-3 de la page 94) montre que la conductance est inversement proportionnelle à la longueur du système à l'exposant m . Cela implique une décroissance plus abrupte de la conductance avec la longueur du système comme nous l'observons ici. Cette étude sera explicitée en détails dans la section suivante.

En conclusion, les modes de conduction sont globalement indépendants de la longueur du système et de la densité de NFs. Ils sont intrinsèques au réseau et dépendent uniquement de la résistance des jonctions entre NFs pour une résistivité et un diamètre de NFs donnés.

III.3.2.5.2. Choix du mode de conduction

Nous avons constaté précédemment que les modes de conduction dépendent des propriétés intrinsèques pour un réseau donné. Dans le cadre des réseaux de NFs de silicium élaborés lors de cette thèse, les jonctions entre NFs ont été frittées pour, d'une part, stabiliser les propriétés électriques sous air et d'autre part améliorer leur contact électrique. Néanmoins, les jonctions formées ont une faible taille de cou (environ 10 % du diamètre des NFs) et présentent simultanément des dislocations à l'interface entre les NFs. Ces deux caractéristiques vont contribuer à diminuer la mobilité des porteurs et a fortiori augmenter la résistance électrique. Par conséquent, nous pouvons considérer que les jonctions entre NFs sont naturellement plus résistives que celles des NFs. Cependant, à notre connaissance aucune étude n'a été publiée sur la résistance des jonctions entre NFs de Si.

Toutefois, il existe dans la littérature des études portant sur la résistance de jonction entre CNTs et entre NFs d'argent. En 2001, Buldum et Lu (Buldum and Lu, 2001) ont montré, par une étude théorique, que la résistance de jonction entre deux CNTs dépend fortement de la structure atomique au niveau de l'interface et peut alors varier de plusieurs ordres de grandeur. De ce fait, en raison de la résistance plus importante des jonctions entre CNTs par rapport à celle des CNTs (~100 fois), la conduction du nanonet se retrouve dominée par les jonctions (Hu et al., 2010). Par ailleurs, une récente étude menée par Bellew *et al* (Bellew et al., 2015) montre que l'optimisation des jonctions entre NFs d'argent (par des traitements thermiques ou électriques) permet de réduire considérablement leur résistance à une valeur comparable à celle des NFs. Cependant, ils subsistent toujours un faible pourcentage de jonctions nettement plus résistives qui suffit pour limiter la conduction dans le réseau.

Pour toutes ces raisons, nous choisissons de nous placer pour la suite de notre travail dans un système dominé par les jonctions dans lequel la conductance est décrite par l'équation présentée dans le précédent Tableau III-2. De plus, en l'absence d'informations quantitatives sur la résistance de jonction, la conductance peut être normalisée par la conductance de jonction (G_j) qui représente simplement l'inverse de la résistance de jonction. L'expression de la conductance normalisée correspond ainsi directement au rapport entre le nombre moyen de chemins $\langle N_p \rangle$ et le nombre moyen de jonctions par chemin $\langle N_j \rangle$:

$$\frac{G_{NN}}{G_j} \approx \frac{\langle N_p \rangle}{\langle N_j \rangle} \quad \text{Equation III-23}$$

Ainsi, même si la résistance de jonction n'est pas connue, cette Equation III-23 permet de traduire l'évolution de la conductance d'un réseau dominé par les jonctions à une constante près. Cette expression peut alors être utilisée pour étudier l'effet de la densité et de la longueur du système sur la conductance normalisée du réseau. Les exposants de percolation (α) et de conductance (m) seront comparés aux valeurs théoriques afin de vérifier la validité du modèle.

III.3.2.5.3. Effet de la densité

Nous allons dans un premier temps nous consacrer à l'étude de la conductance normalisée en fonction de la densité de NFs pour une longueur de système donnée de 20 μm . Représentée sur la Figure III-13(a), la conductance normalisée a été calculée à partir de l'Equation III-23 et des données issues des simulations.

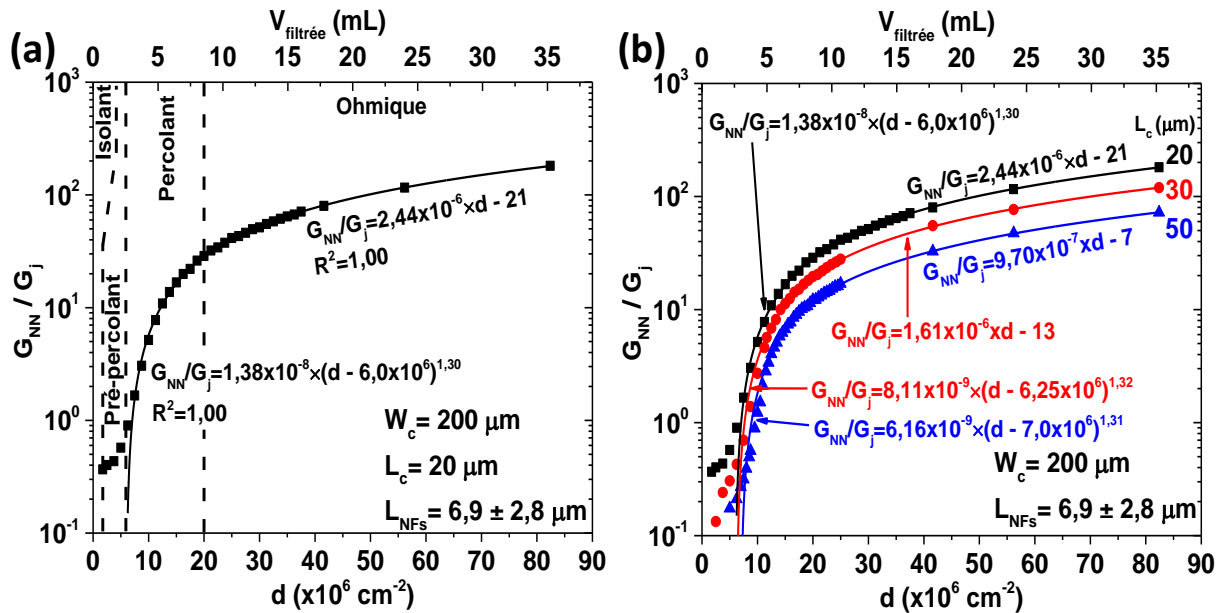


Figure III-13 : (a) Etude de la conductance normalisée en fonction de la densité de NFs pour une longueur de système de $20 \mu\text{m}$. Les différents régimes isolant, pré-percolant, percolant et ohmique sont indiqués sur la courbe. (b) Effet de la longueur du système ($20, 30$ et $50 \mu\text{m}$) sur la conductance normalisée. Pour (a) et (b), la conductance normalisée a été calculée à l'aide de l'Equation III-23. Les ajustements dans le régime percolant ont été réalisés à l'aide de l'Equation III-2 (page 93). Dans le régime ohmique ($> 20 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$), les courbes ont été ajustées avec une régression linéaire.

Nous constatons sur la Figure III-13(a) que la conductance normalisée suit quatre régimes en fonction de la densité de segments et qui sont explicités ci-dessous :

- Régime non-percolant ou isolant** : Comme précédemment, pour des densités inférieures à environ $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, le système est **isolant électriquement** puisqu'il n'existe aucun chemin de percolation qui permet la liaison entre la source et le drain.
- Régime pré-percolant** : Dans ce régime, situé sous le seuil de percolation ($d_c^{simu} = 7 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ d'après la Figure III-7(b) (page 107)), la conductance du réseau varie lentement avec la densité. Un tel phénomène peut être expliqué à partir de Figure III-7(b) (page 107) présentant l'évolution de la probabilité cumulée de percolation en fonction de la densité. En effet, pour cette gamme de densité située sous le seuil de percolation, la probabilité de percolation est inférieure à 50 %. Par conséquent, les chemins formés diffèrent considérablement en termes de nombre de chemins et nombre de jonctions ce qui se traduit par une certaine instabilité de la conductance du réseau. Dans ce cas, le réseau fonctionne dans un régime **que l'on appellera pré-percolant**.
- Régime percolant** : A partir du seuil de percolation, la conductance augmente très rapidement avec la densité de NFs. Pour une densité comprise entre 7 et $20 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, la courbe peut être ajustée précisément avec l'Equation III-2 (page 93) qui exprime l'évolution de la conductance en fonction de la densité critique (d_c) et de l'exposant de percolation (α). Les valeurs qui découlent de cet ajustement sont $1,30$ pour l'exposant de percolation (α_{ajust}) et $6,0 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ (d_c^{ajust}) pour la densité critique. L'exposant de percolation obtenu est très proche de la valeur théorique

attendue, $\alpha_{théo} = 4/3 \approx 1,33$ (Stauffer, 1979; Stauffer and Aharony, 1994), avec une erreur relative de seulement 2,5 %. L'écart très faible entre la valeur obtenue par les simulations et celle théorique confirme donc notre hypothèse selon laquelle le nombre de chemins de percolation correspond bien au nombre de segments connectés aux électrodes, à l'exclusion des doublons, et ce même si les chemins se superposent sur leur partie centrale (partie III.3.1.4 de la page 103). La densité critique ajustée (d_c^{ajust}) est quant à elle légèrement différente de la valeur moyenne simulée qui vaut $d_c^{simu} = 7,0 \pm 1,4 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, tout en restant dans l'écart-type. Nous pouvons en déduire que pour une densité comprise entre 7 et $20 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, le réseau fonctionne en **régime percolant**.

- **Régime ohmique** : Enfin, au-delà de $20 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, la conductance du réseau croît linéairement avec la densité de NFs ce qui implique que le système fonctionne en **régime ohmique**.

Dans un second temps, une étude similaire, présentée en Figure III-13(b), a été menée pour différentes longueurs de système de 30 et 50 μm . Les quatre régimes, isolant, pré-percolant, percolant et ohmique sont clairement de nouveau identifiés pour les différentes longueurs de système. Les ajustements dans le régime percolant montrent que les exposants de percolation obtenus, 1,32 pour 30 μm et 1,31 pour 50 μm , sont de nouveau très proches de la valeur théorique avec une erreur relative inférieure à 2 %. Par ailleurs, la densité critique ajustée (d_c^{ajust}) augmente progressivement de 6,0 à $7,0 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ lorsque la longueur du système évolue de 20 à 50 μm de la même façon que celle simulée (d_c^{simu}) qui varie de $7,0$ à $8,5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ pour les mêmes longueurs (Figure III-8(b) de la page 108). Toutefois, nous constatons que d_c^{ajust} reste inférieure d_c^{simu} et que son augmentation avec la longueur du système n'est pas aussi rapide que celle observée pour d_c^{simu} . Une telle différence entre la valeur obtenue directement des simulations et celle ajustée à partir de la conductance du système suggère une possible redéfinition du seuil de percolation simulé qui a, jusqu'à présent, été arbitrairement positionné à 50 % de chance de percolation. De même, nous remarquons que le seuil du régime ohmique qui a été placé à 5 à 7 fois le seuil de percolation par Pimparkar dans sa thèse (Pimparkar, 2008) sans claire justification peut être réévalué à la baisse en l'amenant à 3 – 4 fois le seuil de percolation. Ces deux constats, qui trouvent vraisemblablement leur origine dans la non-idéalité de notre système, seront discutés en détails à la fin de cette partie dédiée aux simulations.

Enfin, on peut d'ores et déjà remarquer sur la Figure III-13(b) que la conductance du réseau diminue bien avec la longueur du système puisque un plus grand nombre de jonctions sont impliquées par chemin de percolation. Cette étude, de l'effet de la longueur du système sur la conductance, fait l'objet de la partie suivante.

Pour conclure, dans le cadre d'un mode de conduction dominé par les jonctions, le modèle de résistor développé permet de décrire l'évolution des différents régimes dans un système percolant. La précision de la valeur obtenue pour l'exposant de percolation est une preuve de la validité des simulations et du modèle. Probablement en raison de la non-idéalité de notre système, il apparaît que le seuil de percolation obtenu par ajustement diffère de celui obtenu directement des simulations et que le régime ohmique est atteint finalement pour des densités plus faibles qu'attendu.

III.3.2.5.4. Effet de la longueur du système

D’après la théorie de la percolation présentée dans la partie III.2.2 précédente, la conductance du réseau est inversement proportionnelle à la longueur du système à l’exposant m communément appelé exposant de conductance (Equation III-3, page 94). De ce fait, nous allons à présent nous intéresser à l’effet de la longueur du système sur la conductance normalisée du système dans le cadre du modèle du résistor. Calculée à partir de l’Equation III-23, la conductance normalisée est présentée sur la Figure III-14(a) en fonction de la longueur du système (L_c) pour différentes densités de NFs.

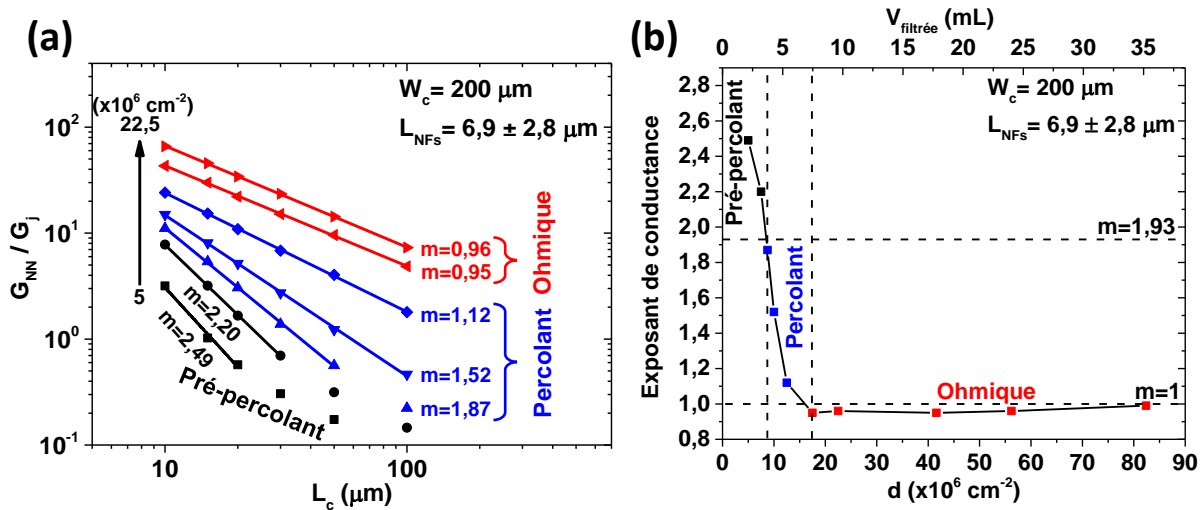


Figure III-14 : (a) Etude de la conductance normalisée en fonction de la longueur du système pour différentes densités de NFs ($5, 7,5, 8,75, 10, 12,5, 17,5$ et $22,5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$). L’exposant de conductance (m) indiqué sur les courbes correspond à la pente de l’ajustement linéaire (en échelle log-log). (b) Evolution de l’exposant de conductance (m) extrait de (a) en fonction de la densité de NFs. D’autres simulations non présentées en (a) ont été réalisées afin de compléter (b).

Nous constatons à nouveau sur cette Figure III-14(a) en échelle logarithmique que la conductance du réseau décroît avec la longueur du système. Cette décroissance est linéaire sur toute la gamme de longueur de système pour la plupart des densités de NFs alors qu’elle présente une rupture de pente pour celles inférieures à $7,5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. Cette rupture de pente peut être attribuée aux instabilités qui surviennent dans des systèmes qui n’ont pas atteint 100 % de probabilité de percolation. Pour toutes les densités de NFs, l’exposant de conductance (m) est directement extrait à partir des pentes obtenues pour chaque régression linéaire sur la gamme de longueur de système pertinente. Les exposants extraits sont présentés sur la Figure III-14(b) en fonction de la densité de NFs. D’après cette figure, cet exposant décroît de façon monotone de 2,49 à 0,95 lorsque la densité évolue de $8,75 \times 10^6$ à $17,5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ pour finalement se stabiliser à une valeur proche de 1 au-delà de $17,5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. D’après la littérature (Kocabas et al., 2007), cet exposant décroît de 1,93 proche du seuil de percolation à 1 lorsque le réseau atteint le régime ohmique dans le cas d’un système idéal. Ainsi, en prenant les valeurs de 1,93 et 1 comme références, nous pouvons en déduire que le réseau fonctionne dans un régime percolant pour une densité de NFs comprises entre $8,75 \times 10^6$ et $17,5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. Au-delà de $17,5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, le réseau se comporte comme une couche mince et suit une loi d’Ohm classique. Bien que des valeurs supérieures à 1,93, non prévues par la littérature (Kocabas et al., 2007), aient été obtenues, ces observations suggèrent, qu’en raison de la non-idéalité de notre système, le système fonctionne dans un régime pré-percolant qui

s'étend de 5×10^6 à $8,75 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. De nouveau, il est important de préciser que la proximité entre les valeurs de l'exposant de conductance obtenues par les simulations et celles théoriques (notamment dans le régime Ohmique) confortent notre hypothèse pour la définition d'un chemin de percolation et la détermination de leur nombre (partie III.3.1.4 de la page 103).

Les exposants de conductance obtenus ont été comparés aux résultats expérimentaux obtenus par Pauline Serre pour des résistors à nanonets de Si, de taille infinie (Serre, 2014), et aux simulations réalisées par Ninad Pimparkar sur les transistors à nanonet de CNTs de longueur constante et de taille de système finie (Pimparkar, 2008). Ce dernier a développé une méthode par éléments finis qui modélise la percolation dans des systèmes bidimensionnels en considérant les nanostructures comme des bâtonnets⁷. Pour réaliser cette comparaison présentée en Figure III-15, la densité des NFs a été multipliée par rapport à la longueur moyenne des nanostructures au carré ($d \times L^2$).

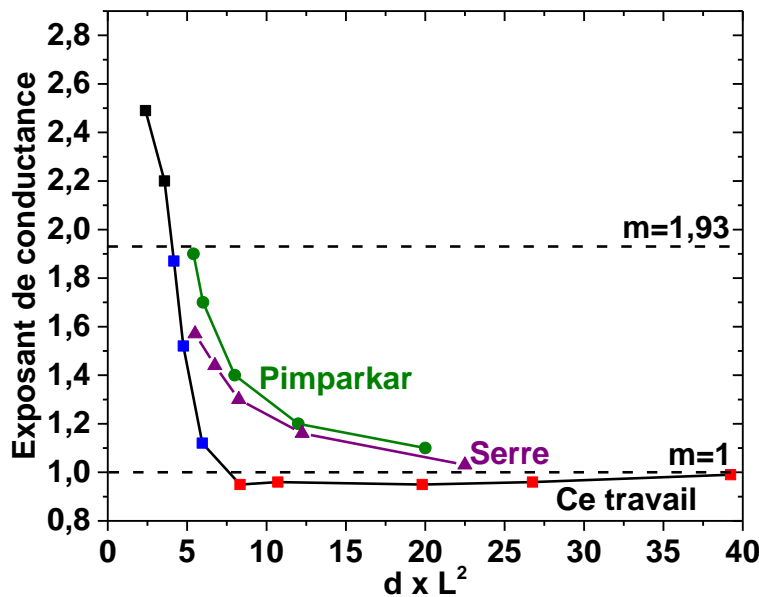


Figure III-15 : Comparaison de l'exposant de conductance obtenu au cours de ce travail avec les résultats expérimentaux de Pauline Serre (Serre, 2014) obtenus pour des résistors à nanonets de Si, de taille infinie, et avec les simulations réalisées par Ninad Pimparkar sur les réseaux de CNTs de longueur constante et de taille finie (Pimparkar, 2008). Pour cette comparaison, la densité des NFs a été multipliée par rapport à la longueur moyenne des NFs au carré ($d \times L^2$).

Nous constatons sur cette Figure III-15 que l'exposant de conductance obtenu dans le cadre de nos simulations Monte-Carlo présente la même évolution que celui obtenu par des mesures expérimentales sur des résistors à nanonets de Si, de taille infinie et de longueurs de NFs dispersées (Serre, 2014), ainsi que par des simulations sur des nanonets de CNTs de longueur constante et de taille finie (Pimparkar, 2008). Toutefois, pour nos simulations, la décroissance de l'exposant de percolation avec la densité est nettement plus abrupte probablement en raison de la non-idéalité de notre système qui tient compte, non

⁷ Les auteurs ont développé un simulateur appelé NanoNET pour modéliser le comportement électrique des transistors à nanonet qui est disponible en suivant ce lien : <https://nanohub.org/resources/nanonet/>.

seulement, de la dispersion en longueur des NFs mais aussi de la taille finie du système, proche de celles des NFs.

Dans la partie suivante, nous allons aborder plus en détails les écarts observés du seuil de percolation ajusté et de l'exposant de conductance par rapport à la théorie.

III.3.2.6. Apport des simulations à la théorie de la percolation

Dans la littérature, le seuil de percolation exprimé par l'Equation III-1 (page 92), qui ne dépend que de la longueur des nanostructures, a été définie pour **un système de taille infinie** et de **longueur constante de segments**. Cette expression, déduite des simulations, a été déterminée soit à partir d'un calcul de moyenne par Pike et Seager (Pike and Seager, 1974) soit à partir d'une probabilité de **50 %** de chance d'obtenir au moins un chemin de percolation (Langley, 2014). Dans la réalité, les systèmes constitués de nanostructures unidimensionnelles peuvent être assimilés à des systèmes de tailles infinies lorsque la taille du système est environ 10 fois supérieure à celle des nanostructures (Langley, 2014). Une telle condition peut se retrouver par exemple dans les systèmes à base de NFs d'argent (Lagrange, 2015; Langley, 2014) ou de NFs de silicium fortement dopés (Serre, 2014). Toutefois, de nombreux systèmes réels ne remplissent pas cette condition et doivent être considérés comme des systèmes de tailles finies comme les réseaux de CNTs (Pimparkar, 2008) ou encore les nanonets de NFs de Si peu dopés élaborés durant ce travail de thèse.

Par ailleurs, ces différents réseaux présentent le plus souvent une dispersion plus ou moins élevée de la longueur des nanostructures qui peut provenir du procédé d'élaboration des NFs et/ou des réseaux.

Ces deux paramètres, taille de système et dispersion en longueur des NFs, vont bien entendu contribuer à modifier le seuil de percolation théorique. Ainsi, pour se rapprocher au plus près de nos dispositifs expérimentaux, nous avons considéré pour nos simulations des systèmes de tailles finies (de 1,5 à 14 fois la longueur des NFs) et pris en compte l'importante dispersion en longueur des NFs.

Lors de l'étude de la conductance des systèmes dans un modèle de résistor limité par les jonctions, la validité de nos simulations a été vérifiée grâce à la mise en évidence des différents régimes de percolation (isolant, percolant et ohmique) et grâce aux exposants de percolation et de conductance relativement proches des valeurs théoriques. Toutefois, ces travaux ont mis en lumière l'apparition d'un régime intermédiaire que l'on a appelé pré-percolant qui se caractérise par un exposant de conductance m supérieur à la valeur de 1,93, valeur maximale attendue proche du seuil de percolation (Kocabas et al., 2007). Pour rappel, cet exposant, qui dépend de la densité de nanostructures, permet d'explicitier l'évolution de la conductance en fonction de la longueur du système pour un réseau percolant. De plus, dans ce régime pré-percolant, la loi de la percolation, qui relie la conductance à $(d - d_c)^\alpha$ (Equation III-2 de la page 93), ne s'applique pas.

La Figure III-16(a), sur laquelle des points supplémentaires ont été ajoutés pour une longueur de canal de $100 \mu m$, révèle que ce régime pré-percolant tend à disparaître au fur et à mesure que la longueur de canal augmente et donc que l'on se rapproche d'un système infini. D'après ces observations, nous pouvons conclure que lorsque le système est de taille finie, de nouveaux phénomènes apparaissent et un nouveau régime dit pré-percolant est à considérer. Par conséquent, les lois usuelles de la percolation ne peuvent plus s'appliquer telles quelles sur la totalité du domaine de variation de la densité.

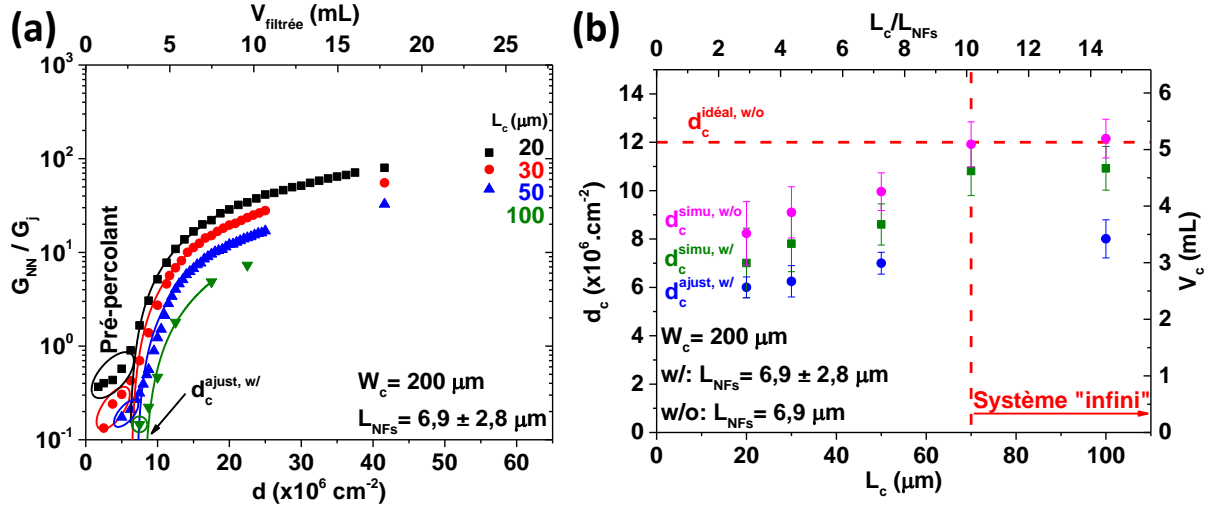


Figure III-16 : (a) Mise en évidence de l'étendue du régime pré-percolant en fonction de la longueur du canal. Cette figure, issue de la Figure III-13(b), a été complétée avec des simulations réalisées avec une longueur de canal de 100 μm . Seulement quelques points ont été ajoutés en raison de la longue durée de calcul pour un si grand système. (b) Evolution du seuil de percolation idéal ($d_c^{\text{idéal, w/o}}$), simulé ($d_c^{\text{simu, w/o}}$ et $d_c^{\text{simu, w/}}$) et ajusté ($d_c^{\text{ajust, w/}}$) en fonction de la longueur de canal. Pour des raisons de clarté, w/ et w/o sont ajoutés en exposant pour rappeler lorsque la dispersion en longueur des NFs est prise ou non en compte, respectivement.

Par conséquent, les valeurs obtenues pour le seuil de percolation vont varier selon la définition choisie (Pour des raisons de clarté, w/ et w/o sont ajoutés en exposant des seuils de percolation pour rappeler lorsque la dispersion en longueur des NFs est prise ou non en compte respectivement) :

- Le **seuil de percolation** $d_c^{\text{idéal, w/o}}$ obtenu par l'Equation III-1 (page 92) qui suppose un système idéal de taille infinie et avec une longueur de segments constante et qui considère une probabilité de percolation de 50 %.
- Le **seuil de percolation** d_c^{simu} qui est déterminé par les simulations sur la base d'une probabilité de 50 % de chance d'obtenir au moins un chemin de percolation. Les valeurs obtenues par ces simulations ont été calculées en tenant compte $d_c^{\text{simu, w/}}$ ou non $d_c^{\text{simu, w/o}}$ de la dispersion en longueur des segments.
- Le **seuil de percolation** $d_c^{\text{ajust, w/}}$ qui est obtenu à partir de l'ajustement de la courbe de la conductance du réseau dans le régime percolant. Les valeurs obtenues par cet ajustement ont été déterminées uniquement en tenant compte de la dispersion en longueur des segments.

Les valeurs obtenues par ces différentes méthodes sont rassemblées sur la Figure III-16(b) en fonction de la longueur du système sachant que la limite des systèmes dits finis se situe pour $L_c = 70 \mu\text{m}$. Tout d'abord, nous constatons que lorsque la taille des segments est constante et qu'une probabilité de chance de percolation de 50 % est considérée, le seuil de percolation ($d_c^{\text{simu, w/o}}$) tend vers la valeur obtenue pour un système dit idéal qui est calculée à partir de la formule de Pike et Seager ($d_c^{\text{idéal, w/o}}$) (Pike and Seager, 1974).

Ensuite, l'introduction de la dispersion en taille se traduit par un abaissement systématique du seuil de percolation ($d_c^{simu, w/}$) qui place alors la valeur en dessous de la valeur dite idéale même pour un système de taille infinie.

Enfin, la valeur obtenue à partir de l'ajustement de la courbe de la conductance place le seuil de percolation $d_c^{ajust, w/}$ à une valeur de nouveau inférieure aux précédentes.

Afin d'illustrer ce lien entre la longueur du système et le seuil de percolation, nous avons reporté sur la Figure III-17 le seuil de percolation ajusté sur la probabilité cumulative de percolation pour chaque longueur de système. Nous constatons que la probabilité cumulative de percolation correspondante au seuil de percolation ajusté ($d_c^{ajust, w/}$) diminue de façon monotone de 24 % à 0 % lorsque la longueur de système varie de 20 à 100 μm . Ces valeurs sont relativement éloignées de celles imposées arbitrairement à 50 %, par la littérature, pour déterminer le seuil de percolation. Cet écart de probabilité entre le seuil de percolation ajusté et simulé est ainsi à l'origine de la différence notable observée entre ces deux méthodes d'extraction du seuil de percolation (Figure III-16(b)).

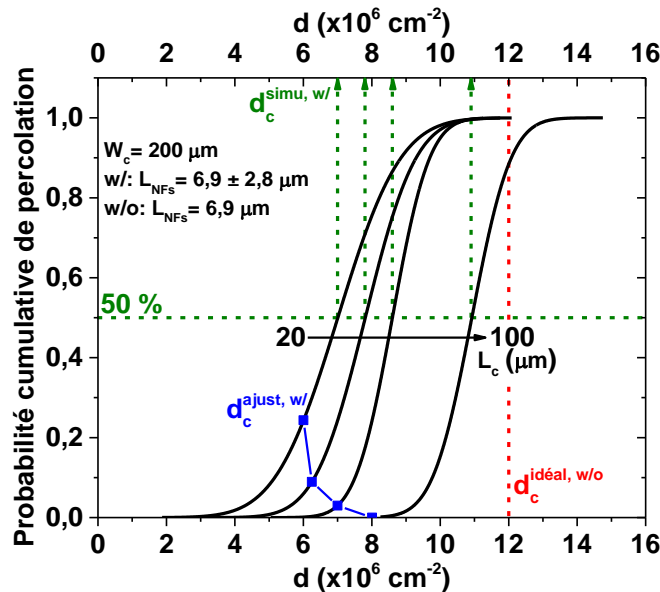


Figure III-17 : Report du seuil de percolation ajusté ($d_c^{ajust, w/}$) sur la probabilité cumulative de percolation pour les longueurs de canal de 20, 30, 50 et 100 μm . Pour des raisons de clarté, seules les courbes issues des ajustements de la probabilité cumulative de percolation avec la fonction de répartition de la loi normale sont représentées.

Au regard de ces observations, il est clair que les systèmes de taille finie avec dispersion en longueur des segments ont un comportement qui s'éloigne d'autant plus de la théorie communément acceptée que le système est petit. Pour un système de taille infinie ($\geq 70 \mu m$), la conductance suit la loi de percolation $(d - d_c)^\alpha$ sauf que le seuil de percolation est à définir comme la valeur à partir de laquelle un premier chemin de percolation se forme, soit une probabilité de percolation très proche de 0 %. Lorsque la taille du système se réduit, la loi de percolation ne permet plus de modéliser la conductance sur tout le régime (Figure III-16(a)), du fait de l'apparition du régime que nous avons appelé pré-percolant. Ainsi, la valeur du seuil de percolation obtenue par ajustement se déplace sur la courbe de probabilité (Figure III-17) et ne

correspond ni à 0 % ni à 50 %. La gamme de densité comprise entre 0 % de probabilité et $d_c^{ajust, w/}$ correspond au régime pré-percolant.

Par conséquent, deux faits nouveaux sont à considérer à l'issu de ces travaux :

- **Reformulation du seuil de percolation :**

La formule utilisée pour le calcul **du seuil de percolation issue des simulations de Pike et Seager** (Pike and Seager, 1974) est à **revoir à la baisse** y compris dans le cas où les segments ont une longueur constante afin de **pouvoir corrélérer ce seuil à l'ajustement de la courbe de la conductance**. Pour réaliser cette révision, nous avons reporté sur la Figure III-18 la densité simulée correspondant à la première apparition d'un chemin de percolation notée $d_c^{0\%, w/o}$, soit pour une probabilité de percolation très proche de 0 %. Pour se placer dans le cas idéal, la dispersion en longueur n'a pas été prise en compte. Comme précédemment, nous constatons que $d_c^{0\%, w/o}$ augmente de façon monotone pour se stabiliser à une densité de $8,7 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ lorsqu'un système dit idéal est atteint ($\geq 70 \mu\text{m}$).

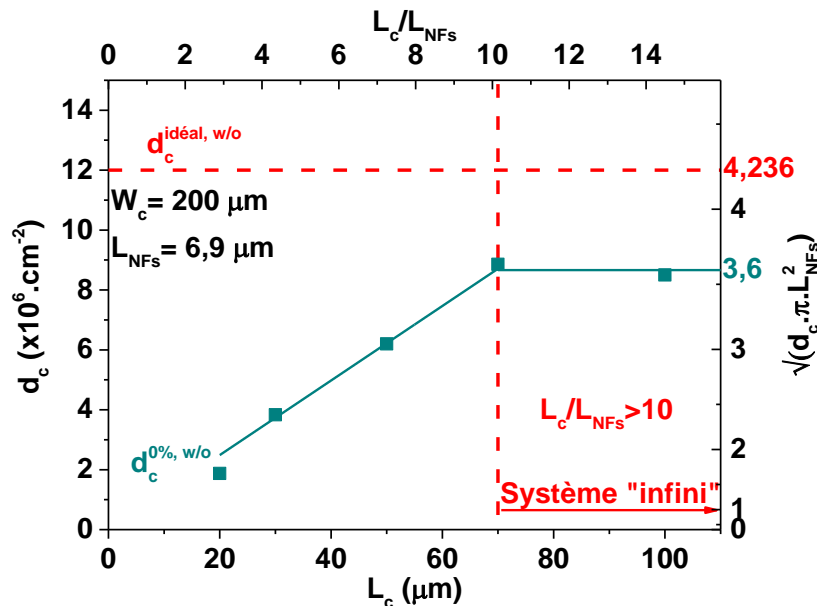


Figure III-18 : Evolution du seuil de percolation idéal ($d_c^{idéal, w/o}$) et simulé pris dès l'apparition d'un chemin de percolation soit une probabilité de percolation proche de 0 % ($d_c^{0\%, w/o}$). Pour $d_c^{0\%, w/o}$, la dispersion en longueur des segments n'est pas prise en compte. L'axe des ordonnées de droite a été converti selon le formalisme de Pike et Seager (Equation III-1 de la page 92) (Pike and Seager, 1974).

En utilisant le même formalisme que Pike et Seager (Pike and Seager, 1974), nous obtenons une constante de **3,6** au lieu de 4,236 (Equation III-1 de la page 92). Ainsi, nous proposons une reformulation du seuil de percolation, donnée par l'Equation III-24, qui correspond à la densité à partir de laquelle le premier chemin de percolation est formé dans un système de taille infinie et de longueur de segments constante :

$$d_c^{0\%} = \frac{3,6^2}{\pi \cdot L^2} \quad \text{Equation III-24}$$

- **Mise en évidence d'un nouveau régime appelé pré-percolant :**

Un autre point essentiel soulevé par ce travail est l'apparition d'un autre régime, que nous avons appelé pré-percolant, lorsque la taille du système se rapproche de la longueur des segments ($L_c/L_{NFS} < 10$). Dans ce nouveau régime, nous avons constaté d'une part que la loi de percolation $(d - d_c)^\alpha$ ne s'applique plus. D'autre part, nous avons mis en évidence que, dans ce régime, l'exposant de conductance m dépasse la valeur maximale de 1,93 attendue proche du seuil de percolation (Kocabas et al., 2007). Pour notre étude qui considère une dispersion importante en longueur des segments, nous avons obtenu une valeur maximale de 2,49.

III.3.3. Bilan sur les simulations

Au travers de cette première partie, nous avons développé une méthode de type Monte-Carlo pour étudier la percolation dans un système bidimensionnel pour lequel les nanostructures sont considérées comme des segments. En se basant sur un modèle de résistor, nous avons montré que les valeurs simulées du seuil critique de percolation, de l'exposant de percolation et de l'exposant de conductance sont en accord avec la théorie de la percolation dans le régime percolant et ohmique. Par conséquent, même si le modèle du résistor diffère des transistors fabriqués, les différents régimes liés à la percolation (isolant, pré-percolant, percolant et ohmique) qui ont été simulés à partir de la longueur réelle des nanostructures pourront être comparés aux mesures expérimentales qui sont présentées dans la suite.

III.4. Etude expérimentale des transistors à nanonets de silicium percolants

Après cette étude détaillée de la percolation par des simulations Monte-Carlo, nous allons étudier le comportement des transistors à nanonets de Si percolants par des mesures électriques. Tout d’abord, nous nous intéressons à l’effet de la passivation sur les propriétés électriques des transistors. Ensuite, le rôle des jonctions NF-NF dans le fonctionnement des transistors est discuté. Ces deux études serviront de bases solides à la compréhension de la percolation dans ces dispositifs. Pour cela, des mesures électriques sont réalisées en fonction de la longueur de canal et la densité de NFs puis comparées aux simulations.

III.4.1. Etude de l’effet de la passivation des nanonets sur les propriétés électriques

Nous avons vu dans le chapitre I que la passivation des NFs joue un rôle essentiel dans le fonctionnement des transistors ainsi que des biocapteurs. D’une part, lorsque le dépôt de cette couche est optimisé, elle peut réduire considérablement la densité de pièges à l’interface entre le NF et la couche ce qui permet de diminuer notamment le comportement hystérétique et la pente sous le seuil des transistors. D’autre part, selon le matériau choisi, cette passivation peut augmenter la stabilité chimique et la sensibilité des biocapteurs. Ainsi, nous avons étudié l’effet de la passivation des nanonets sur les propriétés électriques des transistors, notamment sur l’hystérésis, la pente sous le seuil et le courant à l’état On.

III.4.1.1. Comportement hystérétique des dispositifs

Un moyen pour visualiser le comportement hystérétique d’un transistor est de mesurer le courant de drain lors d’un balayage aller-retour de la tension de grille. Nous observons sur un transistor à nanonet illustré en Figure III-19(a) que, lorsque la polarisation de la grille varie d’une valeur positive à négative puis positive, la caractéristique de transfert aller ne se superpose pas à celle obtenue lors du balayage retour. Cette hystérésis est considérable puisqu’elle s’étend sur plusieurs dizaines de volt. Ce phénomène, discuté précédemment dans la partie I.1.2.2 du chapitre I, est caractéristique d’un mécanisme de piégeage-dépiégeage des porteurs qui se déroule au niveau de l’interface entre l’oxyde natif et la surface du NF. En tenant compte de la vitesse de balayage qui est de l’ordre de quelques centaines de millivolt par seconde, nous pouvons en déduire que ces pièges interagissent lentement avec l’interface.

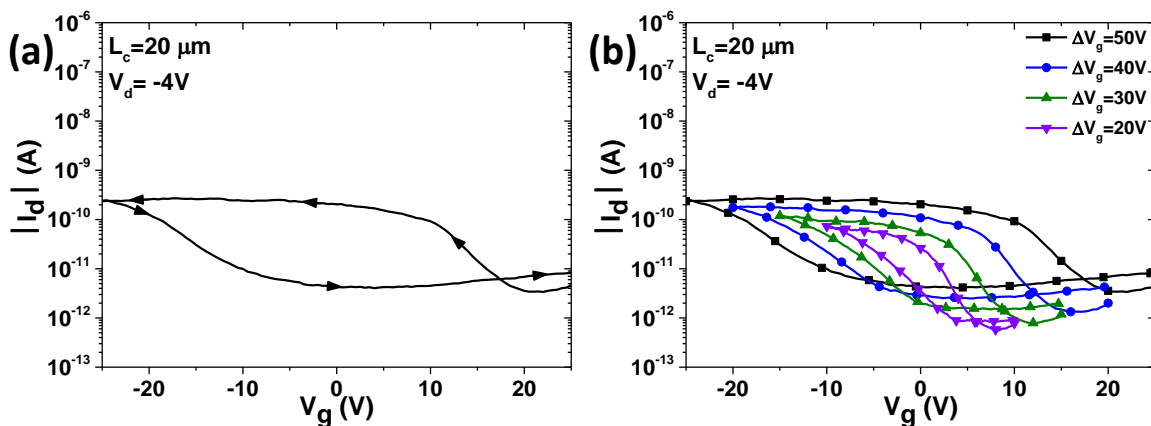


Figure III-19 : Etude du comportement hystérétique d’un transistor à nanonet de Si avec une longueur de canal de $20 \mu\text{m}$ (volume de suspension de NFs filtrée de 10 mL soit une densité d’environ $23 \times 10^6 \text{ NFs} \cdot \text{cm}^{-2}$). (a) Illustration du sens du balayage en tension de grille. (b) Variation de la gamme de balayage en tension de grille notée ΔV_g .

Par ailleurs, on remarque également sur la Figure III-19(b) que la largeur de l'hystérésis et le courant à l'état On diminuent au fur et à mesure que la gamme de balayage en tension de grille (ΔV_g) se resserre. Cela peut provenir d'un mécanisme de remplissage ou vidage des pièges à l'interface entre le NF et l'oxyde qui s'amointrit lorsque la tension de grille diminue en valeur absolue. Un tel effet de « mémoire » lié aux pièges est préjudiciable puisque cette dépendance en tension de grille pourrait compromettre le fonctionnement du capteur.

D'après des travaux de thèse antérieurs réalisés au LTM (Rosaz, 2012), le même phénomène a été observé sur des transistors à NF unique de silicium en raison de l'oxyde natif présent naturellement autour du NF. Par conséquent, nous nous sommes donc focalisés sur le remplacement de cet oxyde natif par une autre couche de passivation.

III.4.1.2. Choix de la couche passivante et protocole expérimental

Les oxydes de silicium (SiO_2), d'aluminium (Al_2O_3) et d'hafnium (HfO_2) sont généralement utilisés dans la littérature pour passiver les NFs (Noor and Krull, 2014). Pour notre étude, nous avons opté pour l'alumine pour deux raisons principales :

- D'après la littérature, ce matériau offre une meilleure stabilité chimique que le dioxyde de silicium⁸ tout en conservant une excellente sensibilité (Reddy et al., 2011; Zhou et al., 2014).
- L'alumine (lorsqu'elle n'est pas cristallisée sous forme de saphir) peut être retirée aisément par une gravure à l'acide fluorhydrique de type BOE (Williams et al., 2003) contrairement au dioxyde d'hafnium qui est très stable chimiquement et donc difficile à graver. Cette remarque est très importante puisque cela permet de déposer l'alumine sur l'ensemble des nanonets puis de la retirer, au BOE, uniquement dans les ouvertures de la résine avant l'évaporation des contacts source/drain. Ce procédé est ainsi identique à celui développé pour retirer l'oxyde natif avant le dépôt des contacts.

Nous avons opté pour un procédé de dépôt par couche atomique noté ALD (acronyme de « atomique layer deposition ») car cette méthode, décrite en Annexe A.1.3.2, offre la possibilité de déposer des couches homogènes et conformes de quelques nanomètres d'épaisseur. D'un point de vue expérimental, le dépôt a été réalisé après le frittage des nanonets. Pour cela, l'oxyde natif a été au préalable retiré à l'aide d'une gravure par BOE puis les échantillons ont été nettoyés à l'EDI et enfin séchés sous un flux d'azote. Immédiatement après cette dernière étape, ils ont été placés dans le bâti d'ALD à 250°C pour procéder au dépôt (modèle Fiji F200 de la marque Cambridge NanoTech Inc.).

Plusieurs épaisseurs d'alumine de 2, 4, 6, et 8 nm ont été déposées afin d'étudier l'effet de l'épaisseur de la couche sur les propriétés électriques. Il est important de préciser que l'épaisseur maximale a été choisie de telle sorte à éviter une encapsulation complète des NFs dans une couche mince car, le cas échéant, la

⁸ R. Bange, E. Bano, L. Rapenne, S. Labau, B. Pelissier, **M. Legallais**, B. Salem, and V. Stambouli, "Chemical Stability of Si-SiC Nanostructures under Physiological Conditions," *Mater. Sci. Forum*, vol. 897, pp. 638–641, May 2017. <doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.897.638>

surface spécifique provenant des NFs serait considérablement réduite. Un dépôt d'une couche de 8 nm d'alumine reste relativement faible par rapport au diamètre moyen des NFs (39 nm).

III.4.1.3. Comparaison des propriétés électriques de transistors à nanonet passivé et non-passivé

Afin de mener une étude comparative rigoureuse, un transistor composé d'un nanonet passivé avec 8 nm d'alumine a été mesuré dans les mêmes conditions que le précédent dispositif de la Figure III-19 ($V_{filtrée} = 10 \text{ mL}$, $L_c = 20 \mu\text{m}$, $V_d = -4\text{V}$). Dans un premier temps, les caractéristiques de transfert de ce dispositif ont été mesurées pour une gamme variable de balayage en tension de grille (ΔV_g) comme l'illustre la Figure III-20(a). Pour ce transistor, nous constatons que la largeur de l'hystérésis se réduit considérablement lorsque l'amplitude de balayage en tension de grille diminue. De plus, le courant à l'état On du transistor varie faiblement même si ΔV_g diminue, contrairement au transistor composé d'un nanonet non-passivé.

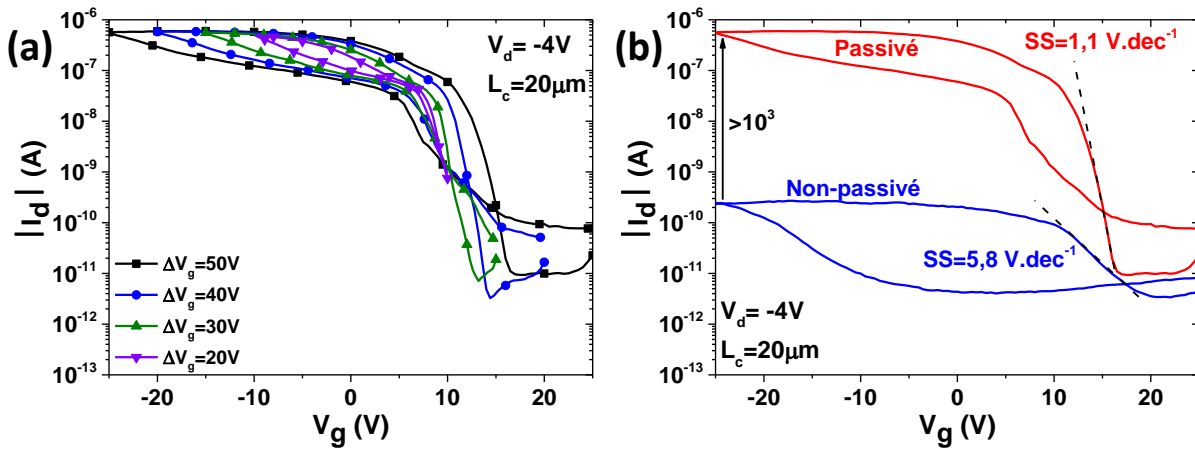


Figure III-20 : (a) Caractéristiques de transfert pour différentes gammes de balayage en tension de grille d'un transistor à nanonet de Si passivé avec 8 nm d'alumine. (b) Comparaison des caractéristiques de transfert d'un transistor à nanonet de Si non-passivé et passivé avec 8 nm d'alumine. Pour (a) et (b), le volume de suspension de NFs filtrée est de 10 mL soit une densité d'environ $23 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$.

Dans un second temps, nous avons comparé les caractéristiques de transfert du transistor à nanonet de Si passivé (avec 8 nm d'alumine) et non-passivé pour $\Delta V_g = 50 \text{ V}$ (Figure III-20(b)). Outre une diminution drastique de l'hystérésis, nous observons une augmentation du courant à l'état On de 3 ordres de grandeur et une importante réduction de la pente sous le seuil (SS) qui évolue de $5,8 \text{ V.dec}^{-1}$ pour le nanonet non-passivé à $1,1 \text{ V.dec}^{-1}$ pour celui passivé.

Une telle diminution de la pente sous le seuil est une preuve formelle d'une réduction de la densité de pièges d'interface grâce à la passivation des NFs avec l'alumine. La densité de pièges d'interface dans la bande interdite, notée D_{it} , peut-être estimée à l'aide de l'équation ci-dessous et la pente sous le seuil (SS) extraite précédemment (Joo et al., 2013a) :

$$D_{it} \approx \left(\frac{SS \cdot e}{\ln(10)k_B T} - 1 \right) \frac{C_{ox}}{e} \quad \text{Equation III-25}$$

k_B est la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), C_{ox} capacité du diélectrique de grille, T la température et e la charge élémentaire ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$). D_{it} s'exprime en $\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$. Pour l'évaluer, il est nécessaire de connaître la capacité du diélectrique de grille. Or, d'après l'analyse bibliographique vue

précédemment, cette capacité dépend de la densité de NFs et de l'épaisseur de diélectrique comme cela est illustré sur la Figure III-2 (page 95). A partir des données de cette figure et de nos données expérimentales (taux de recouvrement de 6 % pour un volume de suspension de NFs filtrée de 10 mL et diélectrique de grille de 200 nm), nous pouvons faire l'hypothèse qu'un modèle de capacité plane donne une bonne approximation de la capacité de grille pour nos échantillons. Par conséquent, elle peut être calculée à partir de l'équation standard utilisée pour les couches minces (Equation III-6 de la page 96). D'après les caractéristiques du nitrure de silicium (Si_3N_4) qui constitue le diélectrique de grille des transistors ($\epsilon_r = 7,5$ et $t_{ox} = 200 \text{ nm}$), la capacité surfacique obtenue est de $C_{ox} = 33 \text{ nF.cm}^{-2}$. A température ambiante, nous pouvons alors en déduire la densité surfacique de pièges d'interface, notée N_{it} , pour chacun des dispositifs en intégrant D_{it} sur la bande interdite de Si et en supposant une répartition uniforme des niveaux de pièges dans la bande interdite :

- **Nanonet non-passivé** : $N_{it} = 2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.
- **Nanonet passivé** : $N_{it} = 4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Cette réduction d'un ordre de grandeur de la densité de pièges grâce à l'alumine montre que l'oxyde natif est effectivement de très mauvaise qualité diélectrique. Nous avons vu dans le chapitre I que les pièges d'interface peuvent être localisés à des positions plus ou moins éloignées par rapport à l'interface entre le Si et le SiO_2 . Des mesures de bruit sont couramment utilisées pour déterminer la localisation de ces pièges et seront réalisées ultérieurement sur ces dispositifs durant les travaux de thèse de Thibault Cazimajou qui ont débuté en Septembre 2016.

Il est intéressant d'ajouter que lorsque le nanonet est passivé (Figure III-20(b)), le courant à l'état On augmente d'un facteur 10^3 tandis que le courant à l'état Off reste globalement constant. Par conséquent, le rapport I_{On}/I_{Off} évolue alors de 70 pour le nanonet non-passivé à 6×10^4 lorsqu'il est passivé. Une telle augmentation est en accord avec les remarques précédentes et montre que la grande quantité de pièges lorsque les NFs sont recouverts de leur oxyde natif dégrade aussi considérablement la mobilité des porteurs.

Nous pouvons en conclure que la passivation des NFs avec l'alumine, en remplacement à l'oxyde natif, permet d'améliorer drastiquement les performances électriques des transistors (hystérésis, SS , I_{On} et I_{On}/I_{Off}) grâce à une réduction notable de la densité de pièges. Outre cette amélioration, l'alumine permettra aussi d'améliorer la stabilité chimique et la sensibilité des futurs biocapteurs. Au regard de l'avantage incontesté apporté par la passivation, nous avons aussi étudié l'influence de l'épaisseur de l'alumine sur les propriétés électriques des transistors.

III.4.1.4. Effet de l'épaisseur de l'alumine sur les propriétés électriques des transistors

L'effet de l'épaisseur de l'alumine sur les propriétés électriques des transistors a été étudié dans les mêmes conditions que précédemment ($V_{filtrée} = 10 \text{ mL}$, $L_c = 20 \text{ }\mu\text{m}$, $V_d = -4\text{V}$). En raison des précédentes observations, nous avons étudié l'évolution du courant à l'état On (I_{On}) et la pente sous le seuil (SS) en fonction de l'épaisseur d'alumine. Pour cela, nous avons mesuré entre 7 et 20 transistors par épaisseur d'alumine puis reporté, sur la Figure III-21, les valeurs extrémales pour les grandeurs étudiées.

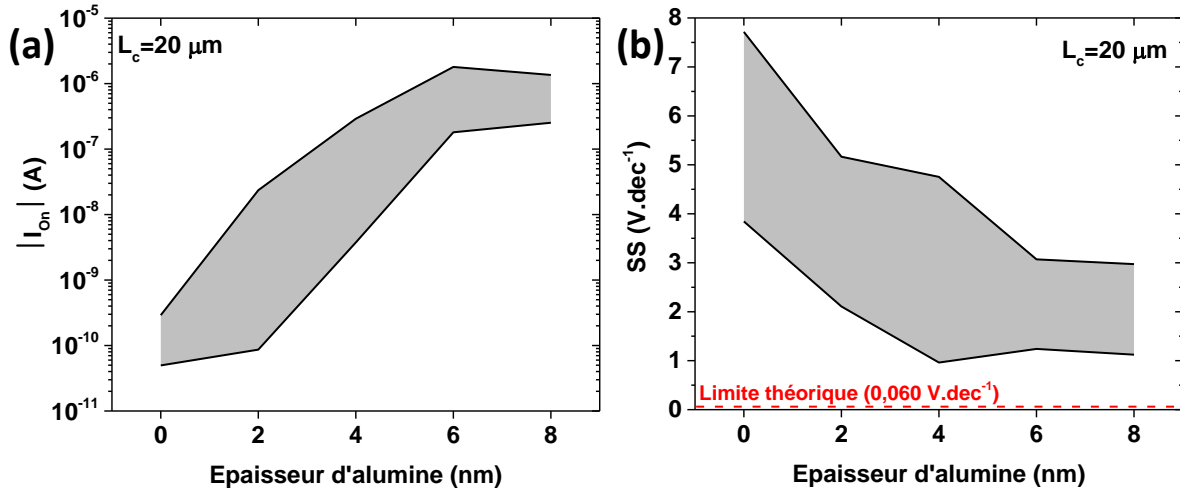


Figure III-21 : Valeurs extrémales (a) du courant à l'état On (à $V_g = -25 \text{ V}$) et (b) de la pente sous le seuil en fonction de l'épaisseur d'alumine pour une longueur de canal de $20 \mu\text{m}$ (volume de suspension de NFs filtrée de 10 mL soit une densité d'environ $23 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$). La tension de drain appliquée est de $V_d = -4 \text{ V}$. Cette étude statistique a été réalisée avec un échantillonnage de 7 à 20 transistors par épaisseur d'alumine.

D'après la Figure III-21(a) et (b), nous constatons, d'une part, que le courant à l'état On augmente considérablement avec l'épaisseur d'alumine puisqu'il évolue d'environ 10^{-10} A pour un nanonet non-passivé à 10^{-6} A pour un nanonet passivé avec 8 nm d' Al_2O_3 . D'autre part, la pente sous le seuil diminue d'un facteur environ 2,5 lorsque l'épaisseur d'alumine passe de 0 à 8 nm . Nous remarquons également une stabilisation de ces deux paramètres pour une épaisseur d'alumine supérieure à 6 nm ainsi qu'une diminution remarquable de leur dispersion. Ces améliorations conséquentes confirment que l'alumine réduit considérablement la densité de pièges située à l'interface Si/oxyde et qu'une épaisseur de 6 à 8 nm est nécessaire pour obtenir un dépôt d'alumine de bonne qualité diélectrique qui contient une faible densité de pièges.

Grâce à cette nette amélioration des propriétés électriques, nous avons dans un premier temps étudié le fonctionnement des transistors constitués de nanonets passivés avec 8 nm d'alumine.

III.4.2. Fonctionnement des transistors à nanonet de Si passivé

Une étude approfondie du fonctionnement des transistors à nanonet (NN-FETs) et à multiple canaux en parallèle (MPC-FETs) a été menée sur des nanonets passivés avec 8 nm d'alumine (volume de suspension de NFs filtrée de 10 mL soit une densité d'environ $23 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$). Pour cela, les caractéristiques de transfert ont été mesurées, à tension de drain constante ($V_d = -4 \text{ V}$), pour des longueurs de canal variant de 5 à $100 \mu\text{m}$. D'après ces courbes, illustrées sur la Figure III-22(a), nous constatons que leur allure évolue significativement lorsque la longueur de canal varie. Outre une diminution attendue du courant à l'état On (I_{On}) avec la longueur du canal, cette dernière semble aussi influencer sur le courant à l'état Off (I_{Off}), la pente sous le seuil (SS) et sur la tension de seuil (V_{th}). Pour étudier ces divers paramètres en détails, ces derniers ont été extraits des caractéristiques de transfert d'au moins 9 transistors pour chaque longueur de canal. Le courant à l'état On en fonction de celui à l'état Off est illustré en Figure III-22(b) pour chaque longueur de canal. La pente sous le seuil et la tension de seuil sont quant à elles représentées en Figure III-22(c) et (d) en fonction de la longueur du canal, respectivement.

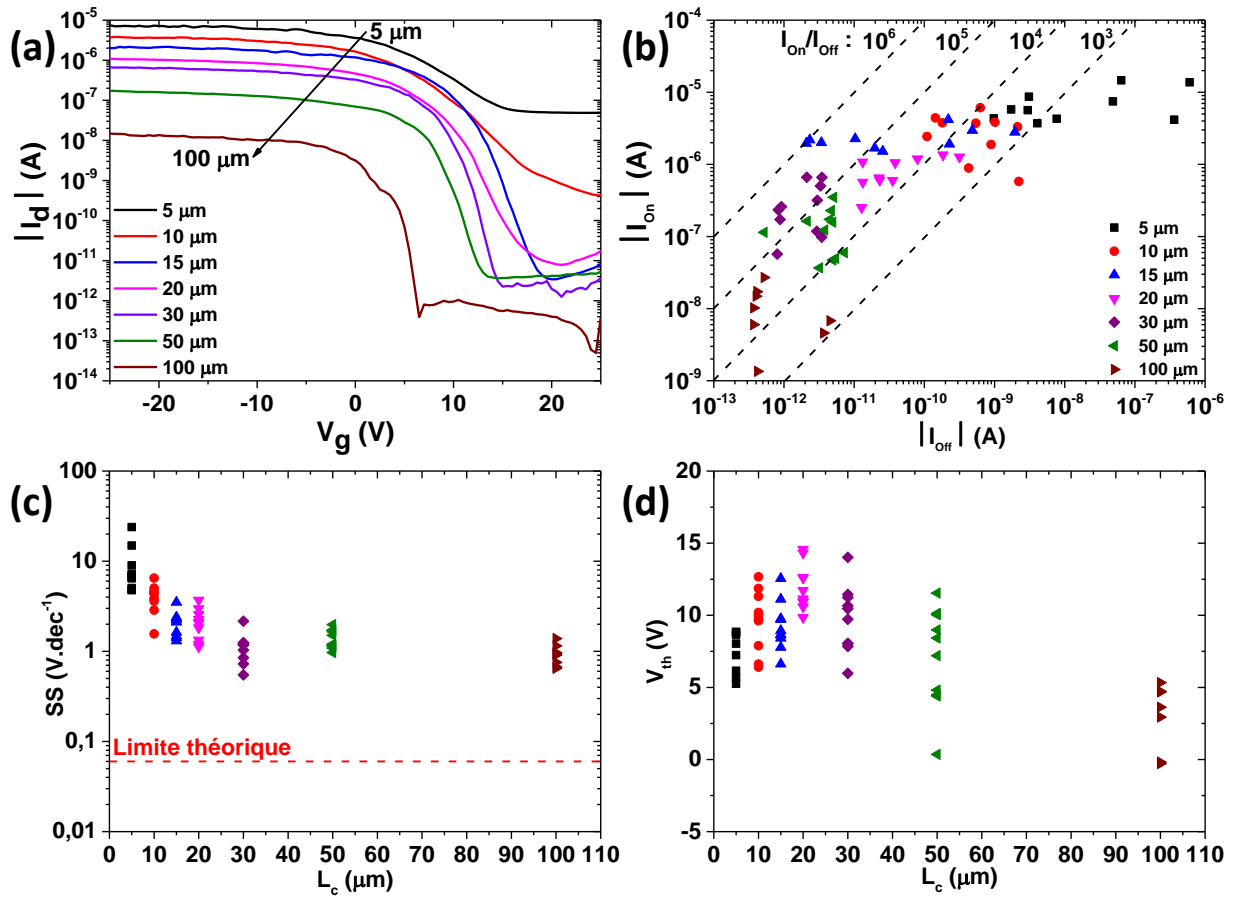


Figure III-22 : Etude de l'effet de la longueur du canal sur les propriétés électriques des FETs à nanonets de Si passivés avec 8 nm d'alumine (volume de suspension de NFs filtrée de 10 mL soit une densité d'environ $23 \times 10^6 \text{ NFs} \cdot \text{cm}^{-2}$). (a) Caractéristiques de transfert ($V_d = -4 \text{ V}$) et (b) courant à l'état On en fonction du courant à l'état Off pour différentes longueurs de canal. (c) Pente sous le seuil et (d) tension de seuil en fonction de la longueur du canal. Pour (b), (c) et (d), les paramètres ont été extraits des caractéristiques de transfert mesurées sur au moins 9 dispositifs.

D'après la Figure III-22(b), nous observons clairement un effet de la longueur du canal sur le courant à l'état On et Off des transistors. En effet, une diminution considérable du courant à l'état Off est observée lorsque la longueur de canal évolue de 5 à 20 μm tandis que le courant à l'état On varie faiblement. Cela se traduit par une amélioration drastique du rapport I_{on} sur I_{off} . Pour des longueurs de canal comprises entre 30 à 50 μm , on remarque une stabilisation du courant I_{off} à des valeurs relativement faibles comprises entre 10^{-13} et 10^{-12} A . Il en résulte ainsi un optimum du rapport I_{on} sur I_{off} pour une longueur de canal de 30 μm dont les valeurs très élevées s'étendent entre 10^4 et 10^5 . De même, nous constatons sur la Figure III-22(c) une nette amélioration de la pente sous le seuil lorsque la longueur de canal diminue de 5 à 30 μm pour finalement se stabiliser à environ $1 \text{ V} \cdot \text{dec}^{-1}$ au-delà de 30 μm . La valeur minimale reportée est de $0,55 \text{ V} \cdot \text{dec}^{-1}$ soit un facteur de seulement 9 par rapport à la limite théorique des transistors MOSFETs.

Par ailleurs, nous remarquons sur la Figure III-22(d) que la tension de seuil est globalement constante de 10 à 30 μm en tenant compte de la dispersion des valeurs sachant que, pour une longueur de 5 μm , les valeurs de tension de seuil n'ont peu de signification en raison de la très faible modulation du courant. Puis, pour des longueurs supérieures à 30 μm , V_{th} diminue de façon monotone. Au regard de ces diverses constatations, il semble donc que les performances des transistors (I_{On}/I_{Off} et SS) s'améliorent lorsque la longueur de canal augmente, puis se dégradent légèrement ensuite, avec un optimum qui se distingue pour une longueur de 30 μm .

Comment expliquer un tel résultat alors que le nombre de jonctions entre NFs, qui sont a priori plus résistives que les NFs, augmente lorsque la longueur du canal augmente ?

Nous savions déjà grâce aux travaux de thèse de Pauline Serre (Serre, 2014) que la structure en nanonet permettrait une meilleure reproductibilité du matériau. Nous venons maintenant de démontrer qu'elle permet également une amélioration des propriétés des transistors. Afin de proposer une explication à ce phénomène, nous allons expliciter un modèle de conduction dominé par les jonctions, qui outre d'être plus résistives (comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, partie III.3.2.5.2 de la page 117) vont se comporter comme des barrières énergétiques qui s'opposent au passage des porteurs. Ce modèle permet alors d'étudier, par la présence ou l'absence de jonctions, les différences possibles dans le comportement électrique des NN et MPC-FETs.

Pour cela, nous allons nous intéresser à l'évolution des diagrammes de bandes en fonction de la tension de grille appliquée. Ces derniers sont présentés sur la Figure III-23 et Figure III-24 accompagnés d'un schéma du transistor dans le cas d'un MPC et NN-FET, respectivement. Les tensions de grille ont été choisies dans trois situations clés du fonctionnement du transistor⁹ en lien avec la tension de seuil d'un NF noté V_{th}^{NF} :

- Dans le régime de désertion lorsque $V_g > V_{th}^{NF}$.
- Au début du régime d'accumulation lorsque V_g est inférieure mais proche de V_{th}^{NF} .
- Dans le régime d'accumulation lorsque V_g est très inférieure devant V_{th}^{NF} .

Pour les NN-FETs, nous avons simplement schématisé un chemin de percolation avec une jonction entre deux NFs tandis que, pour les MPC-FETs nous avons représenté un unique NF pontant directement la source et le drain.

⁹ Pour rappel, les NFs se comportent comme des types P et les transistors fonctionnent en régime d'accumulation dans l'état 'On'.

- **Cas des MPC-FETs :**

Nous allons tout d'abord nous concentrer sur le cas simple des MPC-FETs pour lesquels le fonctionnement est similaire à celui des MOSFETs classiques. Pour cela, nous allons dans un premier temps considérer un transistor composé d'un NF unique (Figure III-23) puis étendre le modèle à un dispositif constitué d'une multitude de NFs (par analogie à une multitude de MOSFETs) connectés en parallèle.

Dans le régime de désertion ($V_g > V_{th}^{NF}$), les trous sont repoussés de l'interface entre le NF et le diélectrique, le transistor ne conduit donc pas le courant (a). Lorsque la tension de grille diminue et dépasse la tension de seuil du NF, les porteurs sont attirés à la surface entre le NF et le diélectrique de grille. Une couche d'accumulation est alors formée ce qui permet la circulation du courant entre le drain et la source par le NF (b).

Enfin, la diminution progressive de la tension de grille engendre une augmentation de la couche d'accumulation se traduisant par une augmentation du courant (c).

Expérimentalement, ce type de transistor composé d'un NF unique peut afficher de bonnes performances électriques à savoir un faible courant Off, une faible pente sous le seuil et un fort rapport I_{On}/I_{Off} (Cui et al., 2003; Rosaz et al., 2011b) si le NF le constituant présente de bonnes propriétés. Cependant, nous avons remarqué, sur nos dispositifs composés d'une multitude de NFs connectés en parallèle, que les transistors (Figure III-22) ont un courant Off très important qui s'étend de 10^{-9} et 10^{-6} A et une pente sous le seuil très élevée de 10 V. *dec*⁻¹ ($L_c = 5$ μ m). Cette dégradation des performances proviendrait de l'importante dispersion en dopage et en diamètre des NFs qui pontent directement la source et le drain. En effet, comme l'avait montré Pauline Serre (Serre, 2014; Serre et al., 2015a), il existe au sein d'une même population de NFs une importante dispersion des propriétés électriques, de l'ordre de 70 %. Ainsi, tous les NFs impliqués dans le transistor sont susceptibles de présenter une tension de seuil qui diffère d'un NF à un autre. Par conséquent, il suffit qu'un seul NF se trouve déjà dans son régime d'accumulation alors que les autres sont encore dans leur régime de désertion pour augmenter considérablement le courant Off du transistor. De même, lorsque la tension de grille diminue, la commutation progressive et asynchrone des NFs de l'état Off à On se traduit par une dégradation de la pente sous le seuil.

Nous pouvons donc en conclure que la dispersion en diamètre et dopage des NFs qui se traduit par une variation de la tension de seuil de chaque NF peut être à l'origine de la diminution importante des performances des MPC-FETs. Ce modèle permet ainsi d'expliquer le comportement électrique observé sur les dispositifs de longueur de canal de 5 et 10 μ m. Pour ces dispositifs, avec une densité de 23×10^6 NFs. *cm*⁻² (volume de suspension de NFs filtrée de 10 mL), les simulations indiquent en moyennant 37 et 2 NFs pontant directement la source et le drain pour une longueur de canal 5 et 10 μ m, respectivement. Ainsi une telle diminution du nombre de NFs pontant directement la source et le drain se traduit par une réduction de la dispersion en tension de seuil et donc un meilleur rapport I_{On}/I_{Off} et une plus petite SS comme cela est observé expérimentalement sur la Figure III-22.

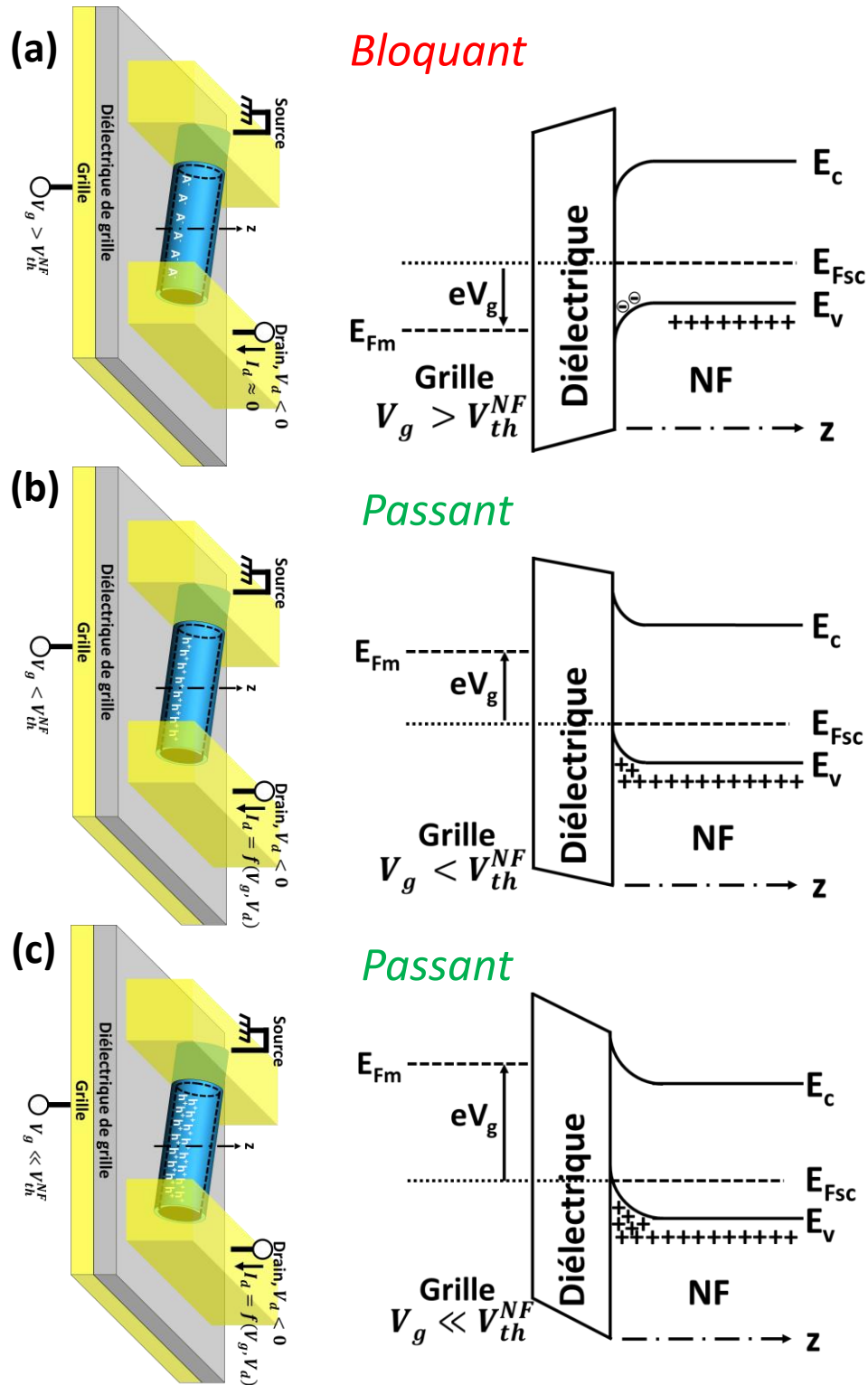


Figure III-23 : Principe de fonctionnement des MPC-FETs. Pour des raisons pratiques, nous avons représenté uniquement un NF. Les schémas accompagnés de leurs diagrammes de bandes sont représentés pour trois situations : (a) régime de désertion ($V_g > V_{th}^{NF}$), (b) au début du régime d'accumulation ($V_g < V_{th}^{NF}$) et dans le régime d'accumulation des NFs ($V_g \ll V_{th}^{NF}$).

- **Cas des NN-FETs :**

Nous allons désormais nous intéresser au fonctionnement des NN-FETs. Nous considérerons tout d'abord un transistor composé d'un unique chemin de percolation constitué d'une unique jonction entre deux NFs (Figure III-24). En se basant sur la théorie régissant les transistors à base de silicium polycristallin (Seto, 1975; Walker et al., 2004), nous considérons ici que la jonction constitue un joint de grains et présente une barrière énergétique d'hauteur eV_j pour les trous. De plus, nous supposons que le déplacement des porteurs lors de l'application d'une tension de grille permet de moduler cette barrière par écrantage électrostatique. Nous supposons que cette modulation intervient par une variation de la hauteur et de la largeur de la barrière. Puisque la hauteur et la largeur de la barrière varient tous deux dans le même sens, nous parlerons uniquement de la hauteur pour simplifier les explications qui suivent.

Dans le régime de désertion ($V_g > V_{th}^{NF}$), les trous, repoussés de l'interface, empêchent la circulation du courant dans le chemin de percolation (a) comme c'était le cas pour le NF unique. Il est intéressant de noter que ce déplacement des trous induit simultanément une augmentation de la barrière énergétique au niveau des jonctions, bloquant d'autant plus le courant. Lorsque V_g diminue et dépasse la tension de seuil du NF (V_{th}^{NF}), les trous, attirés à l'interface entre les NFs et le diélectrique de grille, modifient la courbure de bandes de sorte à diminuer légèrement la hauteur de barrière énergétique au niveau de la jonction (b). Toutefois, malgré l'apparition de la couche d'accumulation dans les NFs, cette barrière reste suffisamment importante pour empêcher les trous de franchir la jonction : **le transistor est toujours bloquant.**

La diminution continue de V_g au-delà de V_{th}^{NF} engendre une diminution simultanée de la hauteur de la barrière en raison d'une accumulation plus importante des porteurs. Dès lors que $V_g < V_{th}^{NF} + V_j$, la barrière énergétique est suffisamment faible pour autoriser le passage des trous à travers la jonction et ainsi **assurer la circulation du courant** (c). Il est important de noter que cette transition ne peut survenir que lorsque les porteurs peuvent franchir la barrière ce qui se traduit, en théorie, par une commutation assez abrupte de l'état Off à On.

Expérimentalement, ce modèle semble être parfaitement approprié pour expliquer les meilleures performances des NN-FETs par rapport aux MPC-FETs comme nous allons le montrer ci-dessous :

- Même si des NFs se trouvent dans leur régime d'accumulation alors que d'autres sont dans leur régime de désertion, ces barrières énergétiques aux jonctions limitent la conduction dans le transistor ce qui explique la diminution considérable du courant à l'état Off pour les NN-FETs.
- Les NN-FETs présentent une amélioration nette de la pente sous le seuil en raison de l'abaissement abrupt de la barrière énergétique aux niveaux des jonctions lors de l'application d'une tension de grille.
- Grâce à l'optimisation des jonctions par frittage, le courant à l'état On reste très élevé même si le nombre de jonctions augmente avec la longueur du canal. Il en résulte alors un rapport I_{On}/I_{Off} qui approche 10^5 même pour des longs canaux jusqu'à $100 \mu m$ (Figure III-22(b)).

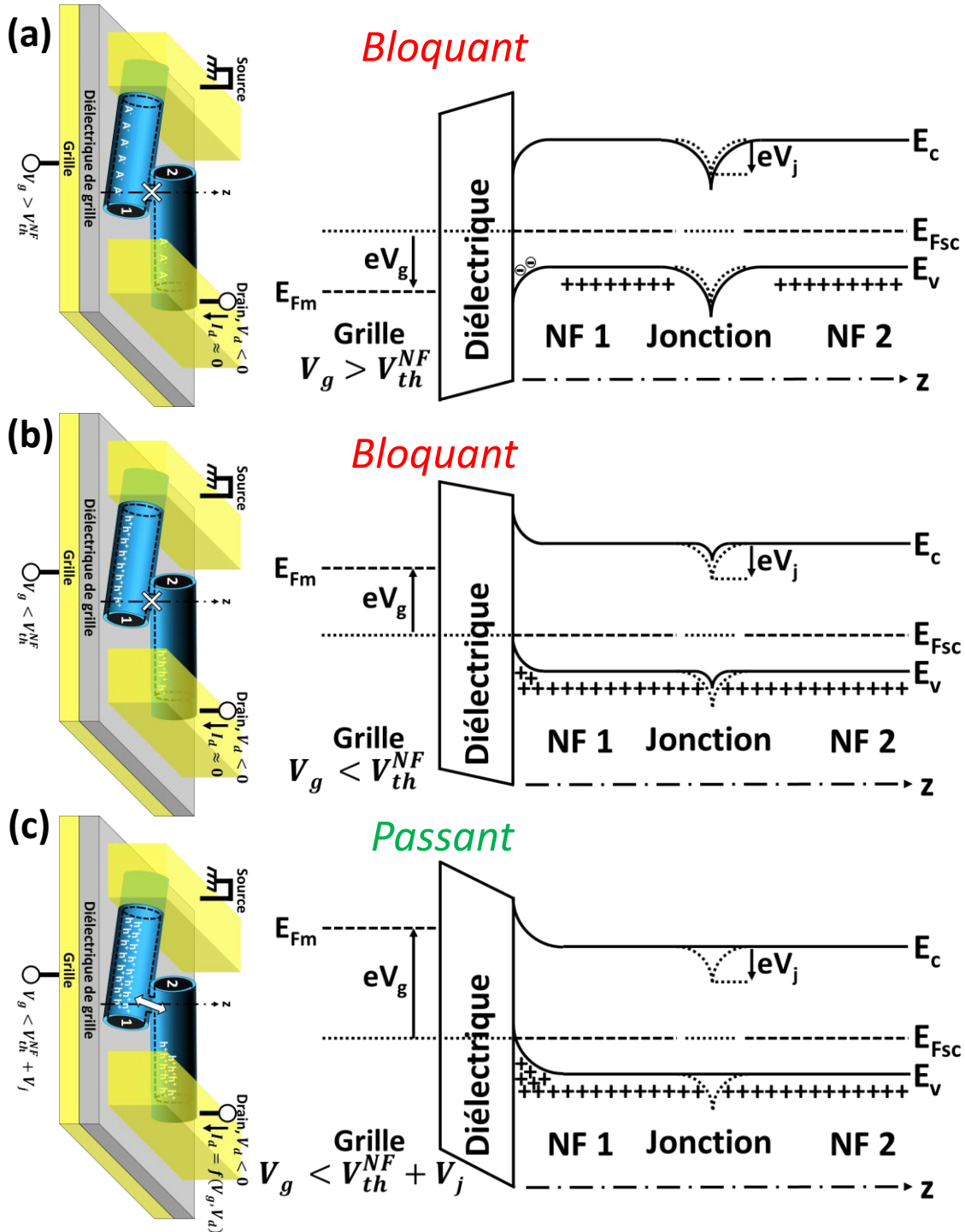


Figure III-24 : Principe de fonctionnement des NN-FETs qui repose sur un modèle de conduction limitée par les jonctions. Pour cela, nous considérons que les jonctions présentent une barrière énergétique d'hauteur eV_j pour les trous. Pour des raisons pratiques, nous avons représenté uniquement un chemin de percolation comportant une seule jonction. Les schémas accompagnés de leurs diagrammes de bandes sont représentés pour trois situations : (a) régime de désertion ($V_g > V_{th}^{NF}$), (b) au début du régime d'accumulation ($V_g < V_{th}^{NF}$) et (c) dans le régime d'accumulation des NFs ($V_g < V_{th}^{NF} + V_j$).

Au regard de l'optimum observé pour une longueur de canal de $30 \mu m$, le nombre de jonctions par chemin semble aussi jouer un rôle important dans les performances électriques des NN-FETs. Pour comprendre ce résultat, nous pouvons utiliser un raisonnement similaire à celui décrit précédemment pour les MPC-FETs. Nous avons vu dans le chapitre précédent que la taille de cou formé aux jonctions lors du frittage dépend considérablement du diamètre initial des NFs. Ainsi, les variations en diamètre des NFs engendrent logiquement des dispersions en termes de résistances électriques et donc de barrières énergétiques au niveau des jonctions entre NFs. En s'appuyant sur les résultats des simulations réalisées pour une densité de NFs de $23 \times 10^6 \text{ NFs} \cdot \text{cm}^{-2}$ (volume de suspension de NFs filtrée de 10 mL), nous allons développer notre raisonnement sur la base du nombre de jonctions par chemin. Cela va d'environ 4 jonctions entre NFs par chemin pour une longueur de canal de $15 \mu m$ à plus de 26 jonctions pour $100 \mu m$ comme cela est illustré sur la Figure III-25.

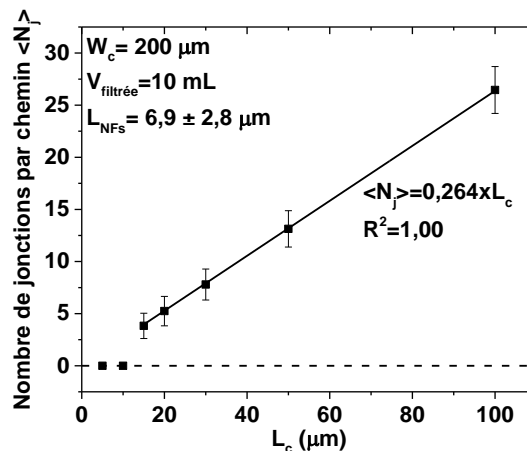


Figure III-25 : Nombre de jonctions moyen par chemin de percolation en fonction de la longueur du canal. Pour réaliser ces simulations, la densité utilisée a été fixée à $23 \times 10^6 \text{ NFs} \cdot \text{cm}^{-2}$ ce qui correspond à volume de suspension de NFs filtrée de 10 mL . Pour les longueurs de canal de 5 et $10 \mu m$, le nombre de jonctions a été mis volontairement à 0 car chacun de ces dispositifs présentent en moyenne 37 ($5 \mu m$) et 2 ($10 \mu m$) NFs pontant directement la source et le drain. Ils sont donc considérés comme des MPC-FETs.

Lorsque des dispositifs sont constitués de quelques jonctions par chemin, les barrières énergétiques de chaque jonction sont susceptibles de s'abaisser à des tensions de grille différentes. Ainsi, certains chemins peuvent autoriser le passage du courant alors que d'autres non. Comme pour les NFs connectés en parallèle, ce phénomène tend à augmenter le courant Off ainsi que la pente sous le seuil. Par conséquent, même si une amélioration notable est observée pour des longueurs de canal de $15 \mu m$, la présence de seulement 4 jonctions par chemin peut expliquer la dispersion en terme de courant Off de ces NN-FETs (Figure III-22(b)).

Par contre, plus le nombre de jonctions par chemin augmente, plus la probabilité d'avoir une jonction avec une barrière élevée augmente. Ainsi, la jonction qui possède la hauteur de barrière la plus élevée limite la conduction dans le chemin. Le transistor ne peut être commuté de l'état Off à On qu'une fois que ces barrières élevées ont été abaissées. Ce phénomène devrait être d'autant plus marqué que le nombre de jonctions par chemin est important et donc que la longueur du canal est grande. Cela conduit donc en théorie à une faible pente sous le seuil et un faible courant à l'état Off, **moyennant ainsi les propriétés électriques des NFs.**

D'après la Figure III-22(b) et (c), la diminution de la dispersion et du courant à l'état Off, lorsque la longueur de canal évolue de 15 à 20 μm , sont cohérentes avec l'augmentation du nombre de jonctions par chemin au sein de ces dispositifs (Figure III-25). A partir de 30 μm , la stabilisation de ces paramètres suggère que le nombre de jonctions par chemin est suffisamment important pour compenser la dispersion des propriétés au sein du réseau. Il apparait donc ici, qu'une longueur minimale de canal de 30 μm correspondant à un minimum d'environ 8 jonctions, soit nécessaire pour moyennner et optimiser les propriétés électriques des NN-FETs.

Toutes ces interprétations déduites d'un modèle basé sur la **limitation de la conduction par les jonctions** permettent de **confirmer les observations expérimentales**. Il apparait ici que **les jonctions**, même si elles sont plus résistives que les NFs, **jouent un double rôle essentiel** dans le fonctionnement des transistors. D'une part, elles **améliorent drastiquement les propriétés électriques** des transistors et, d'autre part, elles **réduisent leur dispersion**. En conclusion, la Figure III-29 illustre le lien entre les résultats expérimentaux et le modèle développé.

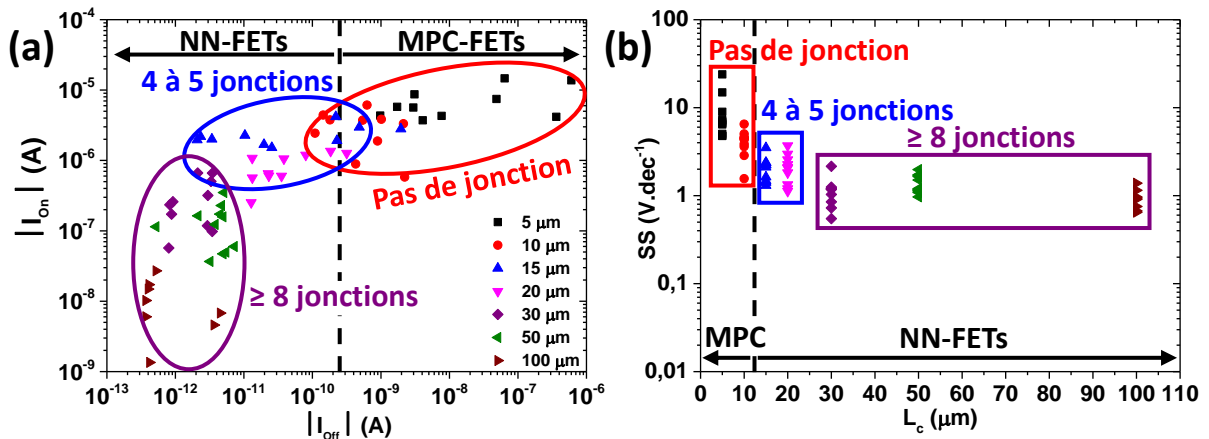


Figure III-26 : Nombre moyen de jonctions par chemin attribué en fonction de la longueur du canal des transistors grâce aux simulations, pour (a) le courant à l'état On et Off et (b) la pente sous le seuil (volume de suspension de NFs filtrée de 10 mL soit une densité d'environ 23×10^6 NFs. cm^{-2}). (a) et (b) correspond aux précédents graphiques de la Figure III-22(b) et (c), respectivement.

III.4.3. La percolation dans les FETs à nanonets de silicium

Nous allons à présent nous intéresser à la percolation dans les transistors en étudiant l'effet de la longueur puis de la densité des NFs sur la conductance du système. Grâce aux différents transistors élaborés au cours de cette thèse, nous avons mené cette étude sur les nanonets non-passivés et passivés. L'objectif est d'extraire les exposants de percolation (α) et de conductance (m) afin de les comparer aux valeurs théoriques et simulées définies précédemment puis d'utiliser les résultats des simulations pour déterminer les différents régimes de fonctionnement des nanonets (isolant, percolant, ohmique).

Pour toutes les études illustrées ci-dessous, la conductance a été choisie dans l'état On des transistors, à une tension de grille arbitraire de -25 V. Cette conductance notée G_{On} est définie simplement comme le rapport entre le courant de drain (I_d) et la tension de drain (V_d).

III.4.3.1. Effet de la longueur du canal

L'effet de la longueur du canal sur la conductance des transistors a été étudié à une densité constante de $80 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ (volume de suspension de NFs filtrée de 34 mL) pour des nanonets passivés (avec 8 nm d'alumine) et non passivés (Figure III-27). Bien que nous disposions également de nanonets passivés et non-passivés de plus faible densité ($23 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ pour un volume de suspension de NFs filtrée de 10 mL), la même étude comparative ne peut pas être présentée car les dispositifs non-passivés ne fonctionnent plus au-delà de 20 μm .

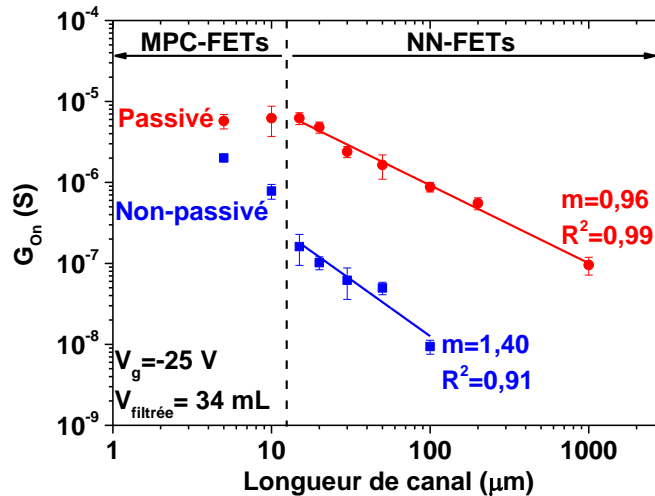


Figure III-27 : Etude de la conductance à l'état On en fonction de la longueur du canal pour des nanonets passivés (avec 8 nm d'alumine) et non-passivés. Dans les deux cas, les nanonets ont été élaborés avec un volume de suspension de NFs filtrée de 34 mL soit une densité de $80 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$. A partir de 15 μm , les courbes ont été ajustées avec une régression linéaire. La pente issue de cet ajustement correspond à l'exposant de conductance m .

Nous constatons sur la Figure III-27 en échelle logarithmique que la conductance décroît avec la longueur de canal pour les deux types de nanonet (passivé et non-passivé). Cependant, cette décroissance présente une rupture de pente, pour les deux nanonets, pour une longueur de canal comprise entre 10 à 15 μm . Grâce à nos précédentes observations (partie III.4.2), il est possible d'associer cette rupture de pente à la transition de MPC-FETs à NN-FETs. Au-delà de 15 μm , la conductance décroît linéairement avec la longueur du canal, en échelle logarithmique, pour les deux types de nanonet. Les exposants de conductance (m), directement extraits à partir des pentes obtenues de chacune des régressions linéaires, sont de 0,96 et 1,40 pour le nanonet passivé et non-passivé, respectivement. Ceci indique que les nanonets passivés et non-passivés ne se trouvent pas dans le même régime de conduction bien qu'étant de même densité. En effet, avec un exposant de 0,96 comparable à celui obtenu par les simulations (Figure III-14(b) de la page 120), le nanonet passivé se situe dans le régime ohmique alors que le nanonet non-passivé se situe dans le régime percolant avec un exposant de 1,40.

Au première abord, ce résultat apparaît surprenant car ces deux nanonets présentent la même densité de NFs (volume de suspension de NFs filtrée de 34 mL) et devraient donc se trouver dans le même régime de fonctionnement. Toutefois, une telle observation expérimentale amène à introduire un nouveau paramètre pour les nanonets. En effet, la seule option raisonnable pour expliquer ce phénomène consiste à considérer que, dans le cas des nanonets non-passivés, seule une partie des NFs (ou des chemins) n'est

active et que la densité à considérer pour les propriétés électriques est inférieure à la densité réelle du réseau. Un tel phénomène a déjà été rencontré dans l'étude des NN-FETs de CNTs à l'état Off. Dans cette condition, les CNTs semi-conducteurs sont isolants et seuls les CNTs métalliques participent à la conduction. Ainsi, l'étude du courant à l'état Off revient à étudier les régimes de conduction associés aux seuls CNTs métalliques. Par conséquent, Carla M. Aguirre (Aguirre, 2007) a constaté lors de sa thèse la nécessité de translater l'échelle de densité de sorte à s'affranchir des CNTs semi-conducteurs qui ne participent pas à la conduction. En effet, seul le sous-réseau de CNTs métalliques est intéressant au regard des propriétés électriques. Ainsi, au regard des résultats expérimentaux, le nanonet passivé présente un plus grand nombre de NFs électriquement **actifs** et donc un plus grand nombre de chemins de percolation **actifs** par rapport au réseau non-passivé pour une même densité de NFs. En effet, par réduction de la densité de pièges d'interface, la passivation va permettre l'ouverture de certains NFs qui étaient auparavant bloquant pour le passage des porteurs. En conclusion, pour un nanonet passivé, un plus grand nombre de NFs participe à la conduction tandis qu'en l'absence d'alumine, seuls les NFs les moins résistifs y contribuent. A partir des résultats de simulations (Figure III-14(b) de la page 120) et de la valeur expérimentale de l'exposant de conductance (1,40), la densité active du nanonet non-passivé est estimée à environ $12 \times 10^6 \text{ NFs. cm}^{-2}$, soit 6 moins que la densité réelle.

Par ailleurs, la réduction de la densité de pièges induite par la passivation permet aussi d'expliquer que les nanonets passivés fonctionnent pour des longueurs de canal plus importantes. En effet, grâce à leur plus grande mobilité, les porteurs sont capables de parcourir une distance nettement plus importante.

Nous pouvons conclure que le fonctionnement percolant des transistors à nanonet de silicium ne dépend pas uniquement de la densité du réseau mais aussi de la mobilité des porteurs. En effet, la passivation est en mesure de modifier le régime de conduction du nanonet faisant passer un même nanonet du régime percolant au régime ohmique.

III.4.3.2. Effet de la densité de NFs

Nous allons à présent nous intéresser à l'effet de la densité de NFs sur la conductance des transistors pour une longueur donnée de canal de $20 \mu\text{m}$ comme cela est présenté sur la Figure III-28. Cette étude a été réalisée sur des nanonets non-passivés car, au moment de la rédaction de ce manuscrit, nous ne disposions pas de suffisamment de points expérimentaux pour les nanonets passivés.

Comme décrit par la théorie de la percolation, nous constatons sur la Figure III-28, que la conductance croît avec la densité de NFs (volume de suspension de NFs filtrée) en raison d'une augmentation du nombre de chemins de percolation. La courbe peut être ajustée précisément avec l'Equation III-2 (page 93) sur la gamme de densité de $[23 - 80] \times 10^6 \text{ NFs. cm}^{-2}$ (volume de suspension de NFs filtrée de 10 à 34 mL). L'exposant de percolation obtenu de 1,15 présente un écart relatif de 14 % par rapport à la valeur théorique de $4/3 \approx 1,33$. Malgré un faible nombre de points, cette régression montre que le régime percolant se situe approximativement entre 23 et $80 \times 10^6 \text{ NFs. cm}^{-2}$ pour des nanonets non-passivés. Ceci est cohérent avec les résultats de la partie précédente où un exposant de conductance de 1,40 avait été obtenu pour le nanonet élaboré avec 34 mL. Au-delà de ce volume, le nanonet semble atteindre son régime ohmique. D'après les simulations réalisées précédemment, nous avons obtenu une densité critique

de percolation ajustée de $d_c^{ajust} = 6,0 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ (Figure III-13 de la page 118) soit une valeur environ 4 fois plus faible que celle obtenue expérimentalement $d_c^{exp} = 23 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$.

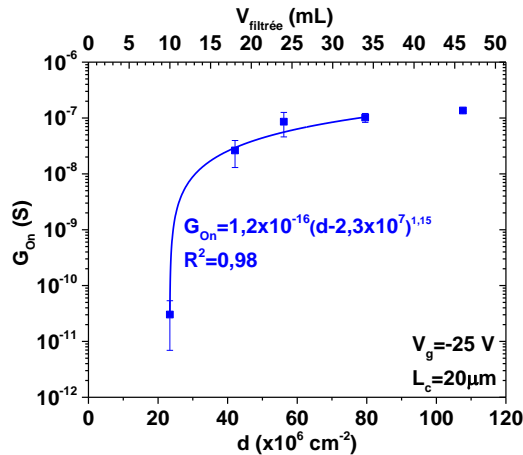


Figure III-28 : Evolution de la conductance en fonction de la densité de NFs et du volume de suspension de NFs filtrée pour une longueur de canal de $20 \mu\text{m}$. Pour cette étude, les nanonets n’ont pas été passivés. La courbe a été ajustée sur la gamme de densité de $[23 - 80] \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ (volume de suspension de NFs filtrée de 10 à 34 mL) avec l’Equation III-2 (page 93).

L’étude portant sur l’effet de la longueur du nanonet indiquait que seuls 1/6 des NFs participaient réellement à la conduction. Cette étude portant sur l’effet de la densité suggère que seul 1/4 des NFs participent à la conduction. Ainsi, bien que la proportion diffère légèrement, il semble clair que pour les nanonets non-passivés seule une fraction des NFs est réellement impliquée dans le fonctionnement du dispositif. La passivation permet d’augmenter cette proportion et il serait intéressant de déterminer si la passivation développée dans ce travail est suffisante ou s’il existe encore d’autres pistes d’améliorations à explorer.

III.4.3.3. Vers l’optimisation des performances des NN-FETs de silicium

Nous avons vu que la passivation avec l’alumine améliore considérablement les performances électriques des transistors. De plus, les résultats expérimentaux exposés dans la partie III.4.2 montrent qu’un optimum des propriétés électriques se distingue pour une longueur de canal de $30 \mu\text{m}$. L’idée ici est de déterminer quelle densité de NFs offre les meilleures performances électriques. Même si seulement deux différentes densités de NFs ont été passivés avec l’alumine dans le temps imparti à ce travail de thèse, nous allons donner des premiers éléments de réponse. Tout d’abord, nous allons nous intéresser à la conductance en fonction de la longueur du canal, reportée sur la Figure III-29, pour ces deux densités de 23 et $80 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ (volumes de suspension de NFs filtrée de 10 et 34 mL).

Tout d’abord, nous constatons que la conductance augmente effectivement lorsque le volume de suspension de NFs filtrée évolue de 10 à 34 mL en raison d’une augmentation du nombre de chemins de percolation. Nous pouvons donc à nouveau en déduire que la conductance (courant) du transistor s’améliore avec la densité, ce qui est en accord avec la théorie de la percolation.

Par ailleurs, les mêmes remarques établies précédemment pour la Figure III-27 pour le 34 mL se retrouvent pour le 10 mL illustré sur la Figure III-29. En effet, une rupture de pente marquant la transition entre les MPC et NN-FETs est de nouveau observée entre 10 et 15 μm . Par ailleurs, la décroissance

linéaire, en échelle logarithmique, observée au-delà de $15 \mu\text{m}$ mène à un exposant de conductance de $2,72$ pour la densité $23 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ (10 mL). Ainsi, comme énoncé précédemment avec un exposant de conductance de $0,96$, le nanonet de densité $80 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ (34 mL) se situe dans le régime ohmique tandis qu'avec un exposant de conductance de $2,72$, le nanonet de densité $23 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ (10 mL) est à situer dans le régime que nous avons appelé pré-percolant et qui apparaît dans le cadre d'un système de dimensions finies (partie III.3.2.6 page 122).

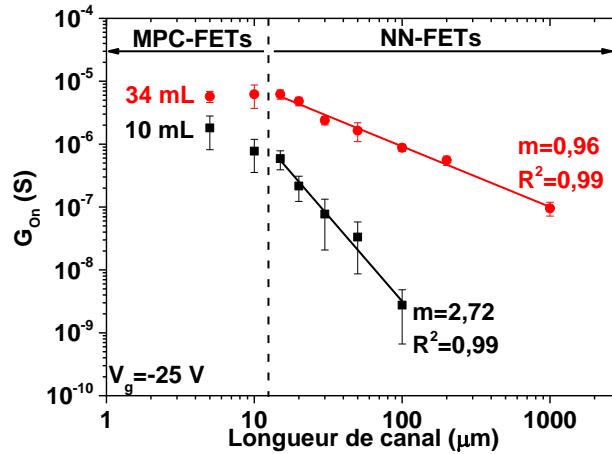


Figure III-29 : Evolution de la conductance en fonction de la longueur de canal pour des nanonets passivés avec 8 nm d'alumine. Les densités sont de 23 et $80 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ soit des volumes de suspension de NFs filtrée de 10 et 34 mL . A partir de $15 \mu\text{m}$, les courbes ont été ajustées avec une régression linéaire (en échelle log-log). La pente issue de cet ajustement correspond à l'exposant de conductance m .

Nous allons désormais nous intéresser au rapport du courant à l'état On sur Off et à la pente sous le seuil en fonction de la densité. En raison de l'optimum des performances électriques observées pour une longueur de canal de $30 \mu\text{m}$, nous nous sommes concentrés uniquement sur cette longueur pour l'étude de ces deux paramètres en fonction de la densité, comme cela est présenté sur la Figure III-30.

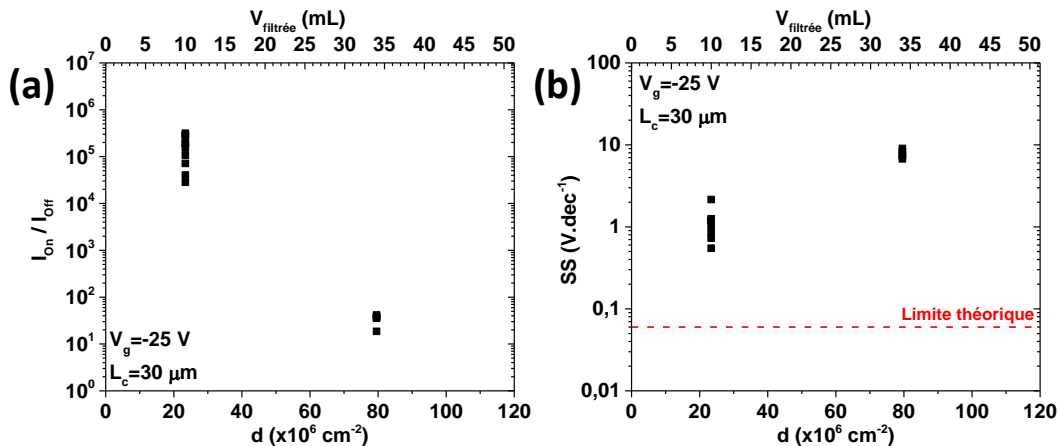


Figure III-30 : Evolution du rapport I_{on}/I_{off} et de la pente sous le seuil en fonction de la densité de NFs (ou du volume de suspension de NFs filtrée) pour une longueur de canal de $30 \mu\text{m}$. Les paramètres extraits ont été obtenus à partir des caractéristiques de transfert de transistors constitués de nanonets passivés avec 8 nm d'alumine. La tension de drain appliquée est de -4 V .

Au regard des deux paramètres illustrés sur la Figure III-30, le rapport I_{On}/I_{Off} et la pente sous le seuil se dégradent considérablement lorsque le volume de suspension de NFs filtrée augmente de 10 à 34 mL. Une telle détérioration observée pour le 34 mL résulte d'une forte augmentation du courant à l'état Off. Ce résultat semble surprenant car les jonctions devraient limiter la conduction et donc le courant à l'état Off des transistors. Or, même pour des dispositifs d'une longueur de 1000 μm soit environ 150 fois la longueur des NFs, le courant à l'état Off reste élevé puisqu'il est de l'ordre de $10^{-9} A$. Nous pensons, qu'en raison de la très grande quantité de NFs, le réseau ne serait plus réellement bidimensionnel et se comporterait plutôt comme une couche mince. Les NFs situés en surface du réseau se retrouvent relativement éloignés du diélectrique de grille (à plusieurs dizaines voire une centaine de nanomètre) et ne seraient plus influencés par l'effet électrostatique de la grille. En d'autres termes, il ne serait plus possible de moduler, avec la grille, l'accumulation ou la désertion des porteurs dans ces NFs. De plus, nous avons vu expérimentalement que, pour un potentiel de grille nul, tous les transistors se trouvent en régime d'accumulation. Ainsi, les NFs situés en surface du nanonet seraient naturellement en régime d'accumulation et laisseraient passer le courant dans le transistor quelque soit la tension de grille appliquée. Ces explications impliqueraient que les barrières énergétiques au niveau des jonctions soient abaissées pour celles qui sont situées en surface du nanonet. Cet abaissement serait aussi rendu possible par l'accumulation naturelle des porteurs dans les NFs.

Pour conclure, même si une densité de $80 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ (34 mL) permet d'augmenter le courant dans le transistor, il est nécessaire d'utiliser une densité de $23 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ (10 mL), plus proche du seuil de percolation, afin de maximiser le rapport I_{On}/I_{Off} et minimiser la pente sous le seuil.

III.4.3.4. Estimation de la mobilité dans les NN-FETs passivés

Pour l'étude des NN-FETs, nous nous sommes focalisés sur de nombreux paramètres qui sont l'hystérésis, le courant à l'état On, à l'état Off, le rapport I_{On}/I_{Off} , la tension de seuil et la pente sous le seuil. Or, la mobilité des porteurs constitue aussi un paramètre essentiel à définir pour les transistors. Contrairement aux précédents paramètres qui peuvent être extraits aisément des caractéristiques de transfert, la mobilité est nettement plus complexe à estimer pour des NN-FETs comme nous l'avons vu dans la partie III.2.3.1 (page 95). En effet, cette dernière, dont une expression généralisée est donnée par l'Equation III-9 (page 96), est fonction de l'exposant de conductance (m) et de la capacité du diélectrique de grille (C_{ox}) qui dépendent eux-mêmes de la densité de NFs.

En étudiant l'évolution de la conductance en fonction de la longueur du canal pour des nanonets passivés (Figure III-29), nous avons été en mesure d'estimer l'exposant de conductance et en déduire le régime de fonctionnement des nanonets de 10 et 34 mL. En supposant un modèle de capacité plane dans les deux cas, nous pouvons désormais estimer la capacité d'oxyde de grille et surtout la mobilité des porteurs. Tous les paramètres et informations nécessaires pour réaliser ces estimations sont rassemblés dans le Tableau III-3. Les estimations de la mobilité ont été réalisées à partir d'au moins cinq caractéristiques de transfert de NN-FETs élaborés avec des nanonets de 10 et 34 mL et passivés avec 8 nm d'alumine.

Tableau III-3 : Estimation de la mobilité pour des NN-FETs élaborés avec des nanonets de 10 et 34 mL passivés avec 8 nm d'alumine. Les différentes constantes utilisées pour ces estimations sont les suivantes : $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$, $\epsilon_r(\text{Si}_3\text{N}_4) = 7,5$, $t_{ox} = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}$, $V_d = -4 \text{ V}$, $W_c = 2 \times 10^{-2} \text{ cm}$, $L_c = 3 \times 10^{-3} \text{ cm}$, $D_{NFs} = 39 \times 10^{-6} \text{ cm}$, $L_{NFs} = 6,9 \times 10^{-4} \text{ cm}$.

$V_{filtrée} \text{ (mL)}$	10	34
$d \text{ (NFs.cm}^{-2}\text{)}$	23×10^6	80×10^6
m	2,72	0,96
Régime	Pré-percolant	Ohmique
$ g_{max} = \left \left[\frac{dI_d}{dV_g} \right]_{V_d} \right \text{ (S)}$	$2,3 \pm 1,9 \times 10^{-8}$	$7,7 \pm 1,6 \times 10^{-7}$
$C_{ox} \text{ (F.cm}^{-2}\text{)}$	Capacité plane (Equation III-6 de la page 96) $3,3 \times 10^{-8}$	
$\mu \text{ (cm}^{-2}.V^{-1}.s^{-1}\text{)}$	Equation III-9 (page 96) $0,32 \pm 0,26$	Equation III-9 (page 96) $0,82 \pm 0,17$

D'après nos estimations, la mobilité des trous dans les nanonets de silicium se situe entre 0,3 et 0,8 $\text{cm}^{-2}.V^{-1}.s^{-1}$. Nous constatons que cette dernière augmente avec la densité de NFs ce qui est en accord avec la théorie de la percolation (Equation III-8 de la page 96). Toutefois, ces valeurs sont relativement inférieures à la mobilité des trous estimée sur des transistors à NF unique de silicium qui se situe à environ 560 $\text{cm}^{-2}.V^{-1}.s^{-1}$ (Cui et al., 2003). Un tel écart d'environ 3 ordres de grandeur peut provenir de :

- **La méthode d'extraction** : elle donne une valeur basse de la mobilité car elle ne tient pas compte de la résistance des contacts.
- **Des jonctions entre NFs** : cette forte diminution de la mobilité proviendrait en majeure partie du nanonet lui-même. En effet, la mobilité des porteurs dans des NN-FETs à base de CNTs a été reportée entre 10 et 100 $\text{cm}^{-2}.V^{-1}.s^{-1}$ (Hu et al., 2010) tandis que celle d'un CNT est supérieure à 100 000 $\text{cm}^{-2}.V^{-1}.s^{-1}$ (Dürkop et al., 2004) soit une diminution d'environ 3 à 4 ordres de grandeur. D'une manière générale, cette réduction de la mobilité des porteurs dans les nanonets pourrait provenir des jonctions entre nanostructures qui sont par nature plus résistives et limitent donc le passage des porteurs. Même si les mobilités obtenues sur les NN-FETs de silicium sont relativement faibles, l'écart par rapport au NF unique de silicium reste tout de même inférieur à celui observé pour les NN-FETs de CNTs.
- **Surestimation de la largeur du canal** : nous avons utilisé pour les calculs la largeur physique des contacts qui suppose que le canal est constitué d'une couche mince de largeur $W_c = 2 \times 10^{-2} \text{ cm}$. Or, cette largeur est largement surestimée car, dans la réalité, le canal est constitué de plusieurs chemins de percolation dont la largeur effective peut être considérée comme le produit entre le nombre de chemins de percolation et le diamètre moyen des NFs. D'après nos simulations Monte-Carlo présentées précédemment (Figure III-10(a) de la page 112), le nombre de chemins de percolation est d'environ 190 et 690 pour un volume de suspension de NFs filtrée de 10 et 34 mL respectivement, en supposant que tous les NFs sont électriquement actifs. Pour un diamètre

moyen de NFs de $D_{NFs} = 39 \times 10^{-6} \text{ cm}$, la mobilité effective qui en découle alors est d'environ 8,8 et 6,1 $\text{cm}^{-2} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour un volume de suspension de NFs filtrée de 10 et 34 mL , respectivement et réduisant ainsi l'écart par rapport à la mobilité dans les NFs.

Pour conclure cette étude détaillée sur les propriétés électriques des transistors percolants à nanonet de silicium, nous allons à présent comparer les performances de nos dispositifs avec la littérature.

III.4.4. Comparaison des performances des NN-FETs de silicium avec la littérature

D'après notre étude bibliographique présentée dans le chapitre I, aucun transistor à canal long n'a été élaboré avec des nanonets de silicium ce qui rend difficile une comparaison rigoureuse des performances des dispositifs élaborés au cours de ce travail avec l'état de l'art. Toutefois, au regard de l'objectif final qui est la réalisation de biocapteurs à effet de champ sur un circuit intégré, nous avons mené une étude bibliographique, non-exhaustive, sur des transistors fabriqués avec une technologie ascendante et avec une configuration de grille en face arrière. Pour cela, nous nous sommes concentrés sur des FETs à nanofil unique de silicium qui peuvent servir de point de référence pour ce travail car ils ont déjà prouvé leur potentiel comme transistor (Cui et al., 2003) mais aussi comme biocapteur à ADN (Hahm and Lieber, 2004). Nous pourrions réaliser ainsi une comparaison des performances de dispositifs qui sont composés de nanostructures similaires mais dont les procédés de fabrication diffèrent amplement. A l'inverse, nous nous sommes aussi focalisés sur les NN-FETs de CNTs pour lesquels les procédés de fabrication peuvent s'apparenter aux nôtres mais qui impliquent cette fois-ci d'autre type de nanostructures. De plus, nous pourrions également comparer les performances entre réseaux percolants. Pour réaliser ce travail, nous avons reporté, sur la Figure III-31, le rapport du courant à l'état On sur Off (a) et la pente sous le seuil (b) en fonction de la longueur du canal.

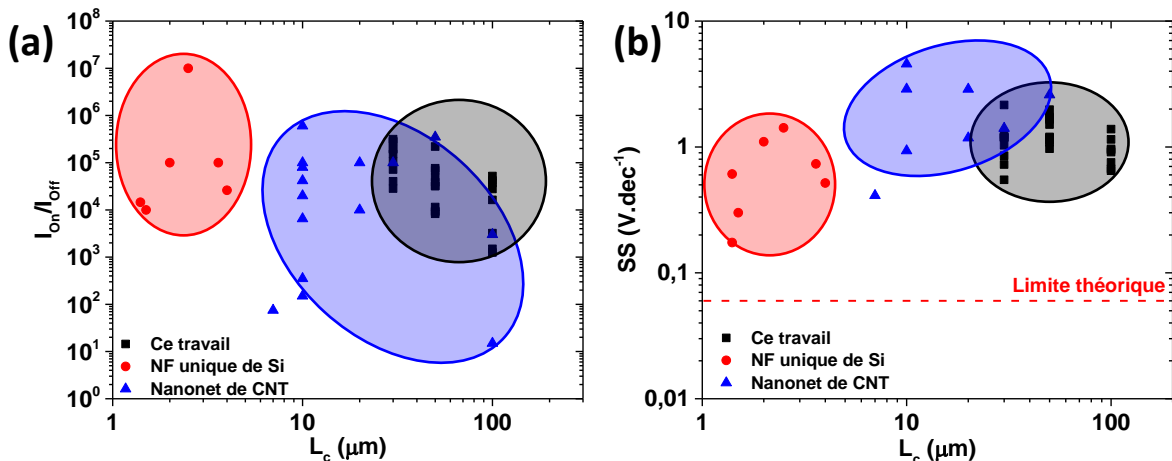


Figure III-31 : Comparaison des performances électriques des transistors à nanonets de silicium passivés (8 nm d'alumine) avec des dispositifs à NF unique de Si (Byon et al., 2007; Cui et al., 2003; Hayden et al., 2007; Rosaz et al., 2011b; Weber et al., 2006; Zheng et al., 2004) et des NN-FETs de CNTs (Aguirre, 2007; Fujii et al., 2009; Hongo et al., 2010; Lee et al., 2014; Sangwan et al., 2010; Snow et al., 2005, 2003; Wang et al., 2009) obtenus dans la littérature. Pour cela, (a) et (b) représentent le rapport du courant à l'état On sur Off et la pente sous le seuil en fonction de la longueur du canal, respectivement. Tous ces transistors ont été élaborés avec une approche ascendante et présentent une configuration de grille en face arrière qui est une caractéristique indispensable pour la réalisation de biocapteurs.

En se référant au rapport On sur Off et à la pente sous le seuil (Figure III-31(a) et (b)), nous constatons que les NN-FETs atteignent des performances comparables à celles des transistors à NF unique de Si avec une configuration de grille en face arrière. Tandis que les transistors à NF unique ont déjà prouvé leur potentiel comme biocapteur ultrasensible (Hahm and Lieber, 2004), nous pouvons donc en déduire que les performances obtenues pour les transistors à nanonet de Si sont tout à fait prometteuses pour la détection de l'hybridation de l'ADN. Par ailleurs, de telles performances atteintes avec un procédé d'intégration industrialisable et jusqu'à une longueur de canal de $100 \mu m$ constituent aussi deux avantages technologiques majeurs pour la réalisation des biocapteurs. Contrairement aux transistors à NF unique qui ne mesurent que quelques micromètres, ces longs transistors à nanonet faciliteront grandement la réalisation ultérieure de canaux micro-fluidiques nécessaires à la bio-détection en temps réel. De plus, nous constatons que le rapport On sur Off et la pente sous le seuil des NN-FETs de Si semblent être comparables aux meilleurs transistors à nanonet de CNTs (Figure III-31(a) et (b)). A la différence des transistors à nanonets de CNTs qui souffrent souvent d'un manque de reproductibilité en raison des CNTs métalliques présents parmi les CNTs semi-conducteurs (partie III.2.3.2.1 page 97), les NN-FETs de Si présentent aussi une faible dispersion de leurs propriétés électriques. En effet, même si le dopage peut fluctuer d'un NF à l'autre, ces variations ne sont pas suffisantes pour dégrader le fonctionnement des dispositifs qui est garanti aussi par la limitation de la conduction par les jonctions entre NFs.

Nous pouvons donc conclure que ces premiers transistors à nanonet de Si peuvent aussi bien concurrencer les transistors à NF unique de Si que les nanonets de CNTs tout en bénéficiant d'un procédé d'intégration industrialisable et des propriétés électriques reproductibles. Ces avantages majeurs ouvrent d'autres champs d'applications possibles telles que l'électronique flexible. En effet, en tirant profit de tout le potentiel des nanonets et notamment de leur flexibilité et transparence optique, les NN-FETs de Si peuvent aussi être envisagés comme transistor flexible. Nous nous sommes donc également penchés sur cette question et pour cela nous avons comparé, sur la Figure III-32, les NN-FETs de Si avec les transistors constitués d'un canal organique, toujours en configuration de grille en face arrière.

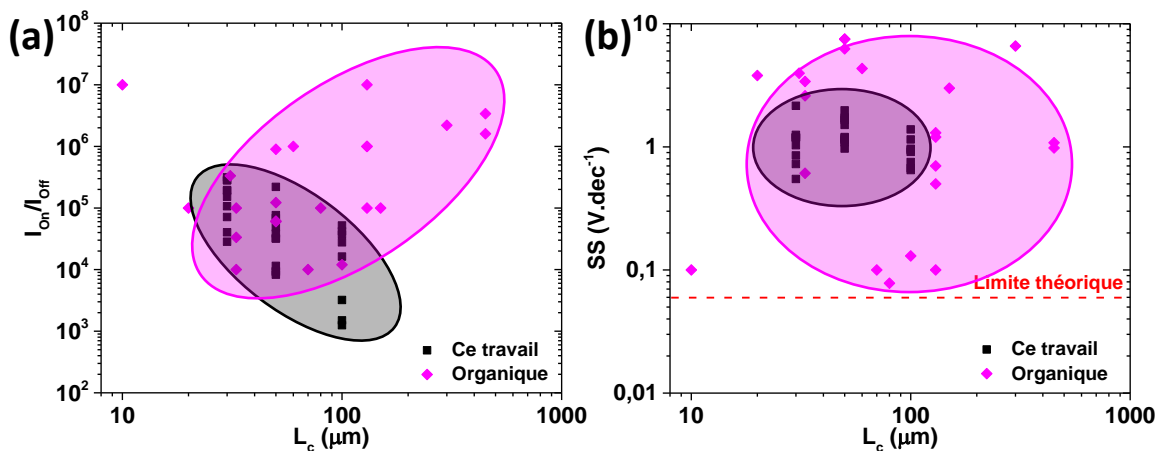


Figure III-32 : Comparaison des performances électriques des transistors à nanonet de silicium avec des dispositifs constitués d'un canal organique (Chang et al., 2009, 2008; Feng et al., 2013; Halik et al., 2004, 2003; Han et al., 2015; Kim et al., 2009, 2015, Klauk et al., 2007, 2002; Lei et al., 2012; Okamoto et al., 2015; Wang et al., 2013). Pour cela, (a) et (b) représentent le rapport du courant à l'état On sur Off et la pente sous le seuil en fonction de la longueur du canal, respectivement. Tous ces transistors présentent une configuration de grille en face arrière.

Au regard de la Figure III-32(a) et (b), nous remarquons que les performances des NN-FETs sont comparables mais restent toutefois en deçà des meilleurs transistors à canal organique pour lesquels le rapport On sur Off et la pente sous le seuil peuvent être meilleurs que 10^6 et $0,1 \text{ V} \cdot \text{dec}^{-1}$, respectivement (Halik et al., 2004). Bien que ces transistors organiques présentent de nombreux avantages au niveau de leur élaboration (procédé basse température et bas coût, dépôt des matériaux organiques par impression...), ces dispositifs sont relativement peu stables sous air et sont aussi sensibles aux ultraviolets ce qui implique un vieillissement prématuré. De plus, à l'exception des transistors à base de pentacène qui font partie des transistors organiques les plus performants (Klauk, 2010), de nombreux transistors organiques requièrent des tensions de fonctionnement relativement importantes qui s'étalent entre 20 et 100 V. Pour conclure, nous pouvons en déduire que les transistors à nanonet de Si présentent toutes les caractéristiques nécessaires pour des dispositifs flexibles, transparents, insensibles aux ultra-violets et à l'oxygène et pourront ainsi faire l'objet de futures recherches.

A titre de bilan sur cette étude bibliographique, nous avons rassemblé sur la Figure III-33 le rapport On sur Off (de la Figure III-31(a) et Figure III-32(a)) en fonction de la conductance à l'état On normalisée par rapport à la géométrie du canal (longueur sur largeur). Pour les dispositifs à NF unique, nous avons considéré le diamètre des NFs pour la largeur du canal tandis que pour les transistors à nanonet de Si et CNTs nous avons utilisé la largeur physique des contacts. Cette conductance normalisée pour les transistors à nanonets constitue alors une limite basse puisque la largeur du canal est surestimée d'un à deux ordres de grandeur pour les nanonets de Si. Pour se rapprocher au plus près de la réalité, la largeur effective (qui est le produit entre le nombre de chemins de percolation et le diamètre des NFs) devrait être estimée mais cette valeur n'a pas pu être utilisée ici par manque d'informations pour les nanonets de CNTs dont les données sont issues de la littérature.

La conductance plus importante pour les transistors à nanonet de CNTs par rapport aux dispositifs à nanonet de Si pourrait s'expliquer par la mobilité nettement plus importante des porteurs dans les CNTs ($100\,000 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Dürkop et al., 2004)) que dans les NFs de Si ($560 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Cui et al., 2003)). Les transistors à canal organique semblent quant à eux présenter une conductance d'environ deux ordres de grandeur plus élevée que celle des NN-FETs de Si (Figure III-33). Toutefois, en tenant compte de la largeur effective du canal pour les NN-FETs de Si, cette conductance serait en réalité comparable. Enfin, nous remarquons que les transistors à NF unique possèdent une conductance nettement plus élevée que celle des NN-FETs. Ce résultat confirme notre modèle selon lequel la conduction est limitée par les jonctions qui sont plus résistives que les NFs. Toutefois, même si les jonctions réduisent la conductance des NN-FETs de Si, elles permettent de diminuer considérablement le courant Off et d'améliorer simultanément la pente sous le seuil ce qui permet, aux NN-FETs de Si, d'offrir un rapport On sur Off comparable aux différents types de transistors.

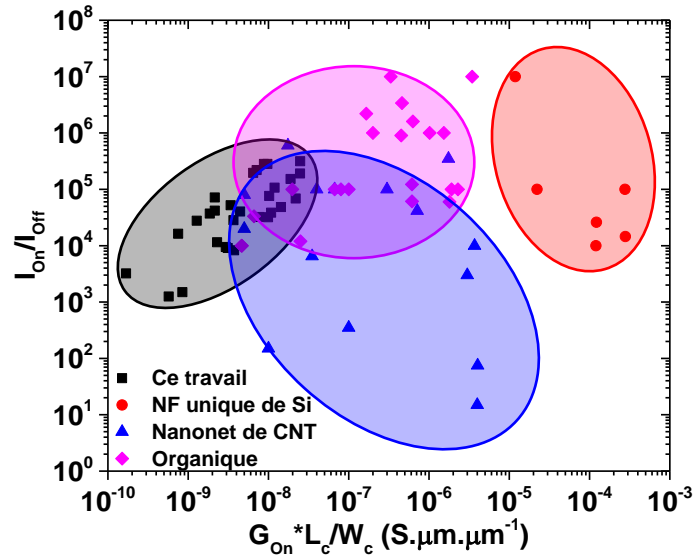


Figure III-33 : Rapport On sur Off en fonction de la conductance à l'état On normalisée par rapport à la géométrie des transistors (longueur sur largeur du canal). Cette figure a été réalisée à partir des précédentes Figure III-31(a) et Figure III-32(a). Pour les dispositifs à NF unique, le diamètre des NFs a été considéré pour la largeur du canal tandis que, pour les transistors à nanonnet de Si et CNTs, la largeur physique des contacts a été utilisée.

III.4.5. Bilan sur l'étude des transistors percolants

Malgré les réticences de la littérature (Heo et al., 2008), nous avons réalisé avec succès les premiers transistors à effet de champ à base de nanonets de Si. Grâce à une étude expérimentale détaillée et à la compréhension du fonctionnement de ces transistors, nous avons été capables d'améliorer considérablement les propriétés électriques en passivant les NFs avec de l'alumine. De plus, nous avons montré que ces transistors obéissent aux lois de la percolation ce qui implique que les propriétés électriques peuvent être ajustées selon les applications désirées. Suite à ce travail exploratoire, les transistors fabriqués affichent des performances prometteuses qui sont comparables à celles des dispositifs utilisés pour des applications comme biocapteur ou encore pour de l'électronique flexible.

III.5. Conclusions du chapitre

En résumé, dans ce chapitre, nous avons développé une méthode de type Monte-Carlo pour étudier la percolation dans un système bidimensionnel pour lequel les nanostructures sont considérées comme des segments. En se basant sur un modèle de résistor, nous avons montré que les valeurs simulées de conductance sont en très bon accord avec la théorie de la percolation. Par conséquent, les différents régimes liés à la percolation ont pu être étudiés en tenant compte de la longueur réelle des nanostructures dans les nanonets. Désormais, ce modèle robuste pourra être implémenté dans un simulateur plus poussé de type SPICE pour étendre les simulations aux transistors. De plus, grâce à ces simulations, nous avons mis en évidence l'apparition d'un nouveau régime que nous avons intitulé pré-percolant lorsque la taille du système est considérée comme finie, c'est-à-dire pour une longueur de système inférieure à 10 fois celle des segments. Dans ce régime qui se situe entre le régime non-percolant et percolant, l'exposant de conductance dépasse la valeur maximale de 1,93 attendue proche du seuil de percolation (Kocabas et al., 2007) et la conductance varie lentement avec la densité. Enfin, nous avons mis en lumière l'existence d'un biais entre le seuil de percolation théorique (obtenu avec la longueur des nanostructures) et le seuil déterminé par ajustement de la courbe de la conductance. Pour pouvoir corrélérer ces deux valeurs, nous avons proposé une reformulation du seuil de percolation qui correspond à la densité à partir de laquelle le premier chemin de percolation apparaît, c'est-à-dire une probabilité de percolation proche de 0 % contrairement à la valeur de 50 % imposée arbitrairement dans la littérature (Pike and Seager, 1974).

Par ailleurs, ce travail a permis de souligner l'importance de la passivation des nanonets sur les propriétés électriques des transistors. En effet, nous avons observé, en présence d'alumine, une nette diminution de l'hystérésis et de la pente sous le seuil accompagnée d'une augmentation significative du courant à l'état On et du rapport On sur Off. De telles améliorations résultent d'une diminution importante de la quantité de pièges d'interface entre le silicium et l'oxyde. Étonnamment, nous avons aussi mis en évidence que les NN-FETs présentent de meilleures performances électriques que les MPC-FETs. Pour expliquer ce résultat, nous avons développé un modèle de conduction gouvernée par les jonctions entre NFs pour lequel ces jonctions jouent le rôle de barrière énergétique pour les trous. La présence de ces barrières dans les chemins de percolation et la modulation de leur hauteur par application d'un potentiel de grille contribuent tous deux à diminuer considérablement le courant Off et la pente sous le seuil ce qui se traduit par une amélioration simultanée du rapport On sur Off. Comme cela a pu être observé pour des applications biocapteurs (Zhang et al., 2004), il apparaît que les jonctions entre NFs jouent aussi un rôle crucial pour améliorer considérablement les performances électriques des transistors. Par ailleurs, une étude de la conductance à l'état On a révélé que les NN-FETs obéissent effectivement aux lois de la percolation. Une comparaison de ces mesures avec les simulations a montré que la densité de NFs évaluée expérimentalement pour des nanonets non-passivés s'avère être surestimée, probablement en raison de la faible proportion de NFs électriquement actifs dans les réseaux non-passivés.

Nous avons également montré, d'une part, que les NN-FETs sont capables de concurrencer voire de présenter de meilleures performances que les dispositifs à NF unique de silicium qui ont déjà prouvé, depuis une quinzaine d'années, leur potentiel en tant que biocapteurs ultra-sensibles. De plus, les NN-FETs offrent d'excellentes performances jusqu'à une longueur de canal d'au moins 100 μm ce qui facilite grandement la fabrication ultérieure de canaux micro-fluidiques pour la bio-détection en temps réel. D'autre part, nous avons montré que les performances des NN-FETs se rapprochent aussi de celles des

transistors organiques qui souffrent souvent d'une instabilité chimique vis-à-vis de l'air et des ultra-violets. En tirant profit de tout le potentiel des nanonets et notamment de leur transparence optique et flexibilité, ces NN-FETs sont tout à fait envisageables pour des applications dans le domaine de l'électronique flexible. De plus, nous sommes convaincus que ces performances excellentes, atteintes pour les NN-FETs passivés, constituent en aucun cas une limite et peuvent encore être améliorées. En effet, la réalisation d'une siliciuration sous un mélange d'hydrogène et d'azote (« forming gas ») devrait diminuer la densité de pièges d'interface et améliorer de nouveau la pente sous le seuil. Par ailleurs, l'utilisation d'un diélectrique de grille de haute permittivité (« high κ »), de faible épaisseur et localisé uniquement sous le canal du transistor devraient améliorer le couplage électrostatique avec le nanonet, diminuer les tensions de fonctionnement et améliorer simultanément les performances. Ces différents travaux seront étudiés en détails dans la suite du projet Européen Nanonets2Sense.

Au regard des avantages incontestés de notre procédé d'intégration et de ces résultats électriques très encourageants, les NN-FETs de silicium présentent des avantages technologiques majeurs et sont aussi des candidats prometteurs pour la détection de l'hybridation de l'ADN. Dans la suite de ce projet, ces NN-FETs ont donc été intégrés dans des capteurs biologiques afin de détecter l'hybridation de l'ADN par effet de champ. Cette intégration a été menée en parallèle sur des NFs de Si obtenus par une technologie descendante qui pourront alors servir de référence pour notre étude sur les NN-FETs.

Chapitre IV : Réalisation de biocapteurs et étude de la détection de l'ADN par effet de champ avec des nanonets de silicium

Chapitre IV : Réalisation de biocapteurs et étude de la détection de l'ADN par effet de champ avec des nanonets de silicium 153

IV.1.	Procédés de bio-fonctionnalisation	154
IV.1.1.	Vue d'ensemble des protocoles utilisés	154
IV.1.2.	Préparation des échantillons et hydroxylation.....	155
IV.1.3.	Protocole APTES	156
IV.1.4.	Protocole GOPS	159
IV.1.5.	Hybridation de l'ADN cible	159
IV.1.6.	Séquences d'ADN utilisées	160
IV.1.7.	Méthodes de détection	160
IV.2.	Détection de l'hybridation de l'ADN par effet de champ avec des nanostructures obtenues par une technologie descendante	161
IV.2.1.	Procédé de fabrication et géométrie des transistors	161
IV.2.2.	Caractéristiques électriques et extraction de la tension de seuil.....	163
IV.2.3.	Suivi de la bio-fonctionnalisation	165
IV.2.4.	Influence de la géométrie des nanostructures sur la détection de l'hybridation de l'ADN	170
IV.2.5.	Reproductibilité des biocapteurs	171
IV.3.	Vers la détection de l'hybridation de l'ADN par effet de champ avec des nanonets de silicium.....	174
IV.3.1.	Biocapteurs APTES à ADN.....	174
IV.3.2.	Influence de la silanisation APTES et GOPS sur les mesures électriques	177
IV.3.3.	Biocapteurs GOPS à ADN.....	180
IV.4.	Conclusions du chapitre	185

Au cours du chapitre III, nous avons montré que les transistors à nanonet de Si, fabriqués à partir d'un procédé compatible avec une production de masse et pour un faible budget thermique, présentent d'excellentes performances électriques qui sont capables de concurrencer celles des transistors à NF unique de Si. Ces dispositifs possèdent alors les qualités requises pour une intégration sous forme de biocapteurs à ADN à grande échelle et sur des circuits intégrés. Dans ce dernier chapitre, l'intégration de ces transistors en biocapteurs à ADN et la sensibilité électrique de ces dispositifs à l'hybridation de l'ADN sont étudiées. Cette étude a été menée simultanément sur des transistors à NF de Si obtenus par une technologie descendante qui serviront de référence.

Dans un premier temps, nous présentons les deux procédés de bio-fonctionnalisation utilisés pour l'intégration des transistors en biocapteurs à ADN. Ensuite, nous étudions l'effet du procédé de bio-fonctionnalisation sur les caractéristiques électriques des transistors à nanostructures obtenues par une technologie descendante. Une attention particulière sera portée sur l'influence de la géométrie et du nombre de nanostructures sur la détection de l'hybridation de l'ADN. Dans une dernière partie, nous présentons les tous premiers résultats de détection de l'hybridation de l'ADN avec des transistors à nanonet de Si. Nous nous attardons sur la silanisation des dispositifs qui est une étape clé pour la réalisation des biocapteurs.

IV.1. Procédés de bio-fonctionnalisation

IV.1.1. Vue d'ensemble des protocoles utilisés

Afin de réaliser un biocapteur à ADN par effet de champ, il est nécessaire d'immobiliser, à la surface du canal du transistor, l'ADN sonde. Ensuite, après la mise en contact avec l'ADN cible, ce dernier sera détecté par effet de champ uniquement si il s'est hybridé avec l'ADN sonde. La quantité d'ADN cible qui peut s'hybrider avec l'ADN sonde dépend entre autre de la quantité de récepteurs accessibles. Il est donc crucial de maîtriser le procédé d'immobilisation puisque la sensibilité du capteur dépendra aussi indirectement de la quantité d'ADN sonde qui a été fixée à la surface du transducteur. Deux procédés d'immobilisation impliquant deux organosilanes distincts ont été utilisés au cours de ce travail de thèse. Chacun de ces deux procédés, dont les principales étapes sont illustrées sur la Figure IV-1, est intitulé selon l'acronyme identifiant l'organosilane : le protocole **APTES** utilisant l'aminopropyltriéthoxysilane et le protocole **GOPS** qui repose sur le 3-glycidyloxypropyltriméthoxysilane. Le protocole APTES a été développé au LMGP durant les travaux de thèse de Louis Fradétal (2014) (Fradétal, 2014). Il a réalisé avec succès la bio-fonctionnalisation de NF de Si et NF de SiC pour la détection de l'ADN par mesures de courant. Ce protocole a été étendu, en parallèle, aux nanonets de silicium pour la détection de l'ADN par fluorescence durant les travaux de thèse de Pauline Serre (Serre, 2014; Serre et al., 2015b, 2013). Ce procédé APTES est aujourd'hui très bien maîtrisé au sein du laboratoire. Le second protocole a été mis au point récemment au LMGP par Thomas Demes (2017) (Demes, 2017) et Fanny Morisot qui a débuté sa thèse en 2016. Cette méthode de bio-fonctionnalisation est particulièrement attrayante puisque, comme l'illustre la Figure IV-1, l'ADN sonde peut être directement greffé après l'immobilisation du GOPS. Par ailleurs, comme nous le verrons par la suite, nous avons été confrontés à des problèmes technologiques lors du procédé de fonctionnalisation avec l'APTES qui ont pu être évités grâce au protocole GOPS.

Chapitre IV : Réalisation de biocapteurs et étude de la détection de l'ADN par effet de champ avec des nanonets de silicium

Nous allons à présent expliquer les différentes étapes d'immobilisation de l'ADN sonde puis de l'hybridation de l'ADN cible pour les deux protocoles.

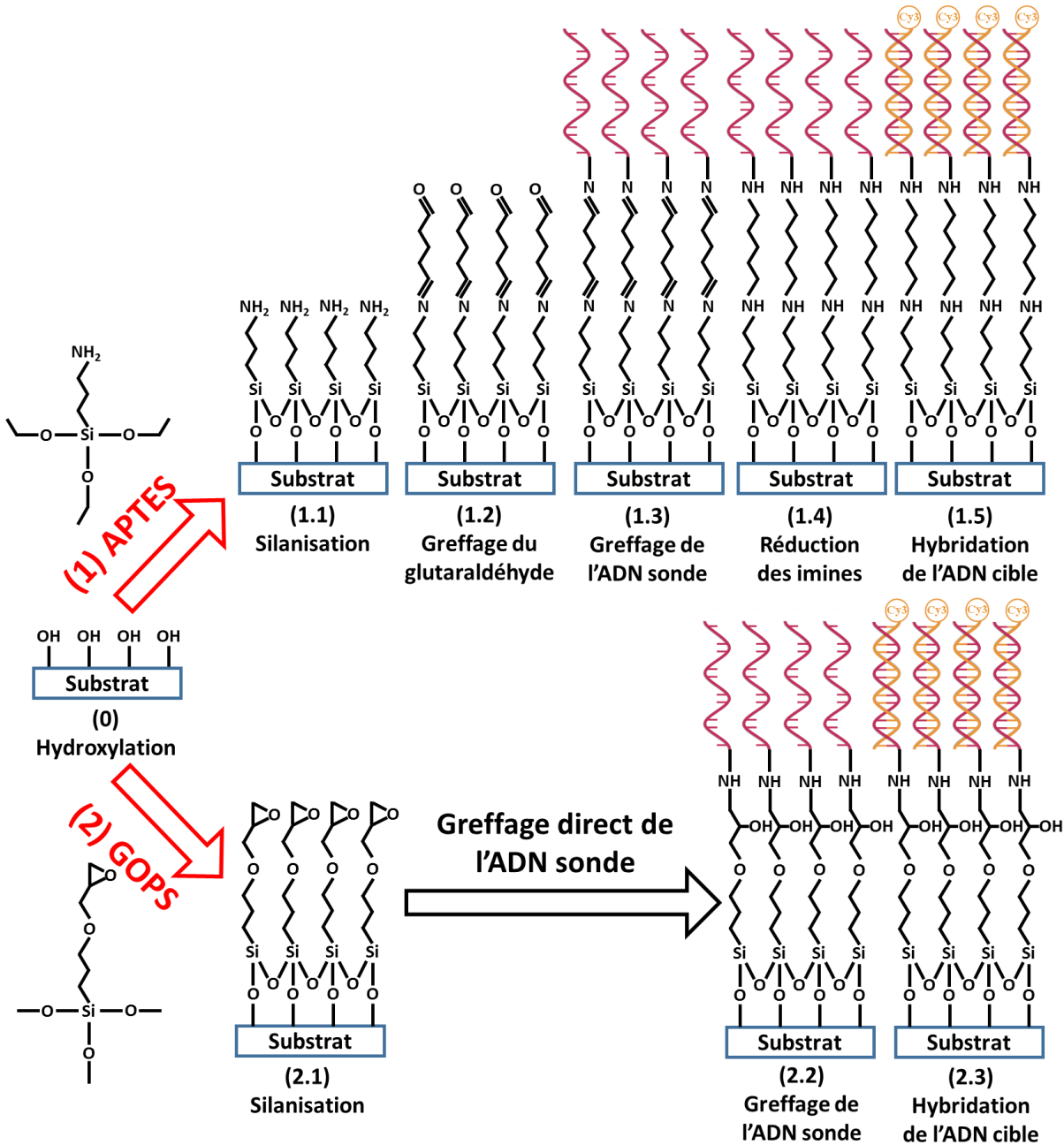


Figure IV-1 : Principales étapes du protocole (1) APTES et (2) GOPS. La première étape d'hydroxylation indexée « 0 » est commune aux deux protocoles.

IV.1.2. Préparation des échantillons et hydroxylation

Les échantillons sont préalablement nettoyés dans des bains successifs d'acétone, d'éthanol puis d'eau déionisée puis ils sont séchés sous un flux d'azote. Il est important de préciser que pour les nanonets, l'utilisation d'un bain aux ultrasons, souvent utilisé pour le nettoyage, est prohibée puisque les ultrasons décrochent l'ensemble des NFs de la surface du substrat.

Après leur nettoyage, les échantillons sont placés dans une enceinte sous pompage dans laquelle un flux d'air est continuellement injecté. Une fois qu'une pression de $0,4 \text{ Torr}$ est atteinte, un plasma de type radiofréquence (RF) d'une puissance de 12 W est déclenché pendant une durée de 4 min (appareil Evactron de la marque XEI Scientific). Grâce au flux continu d'air, des radicaux libres d'oxygène sont produits durant toute la durée du plasma. Ces espèces, extrêmement réactives, jouent deux rôles essentiels à ce stade du procédé. D'une part, ces radicaux d'oxygène permettent de retirer les éventuels résidus carbonés encore présents sur les NFs en formant des espèces telles que de l'eau, du dioxyde ou monoxyde de carbone qui sont évacués par le système de pompage. D'autre part, ils modifient la surface de l'oxyde pour former des groupes hydroxyles – OH, indispensables pour réaliser la silanisation ultérieure. Cette hydroxylation de la surface précédant la silanisation peut aussi être réalisée à l'aide d'un traitement appelé piranha qui est constitué d'un mélange d'acide sulfurique (H_2SO_4) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) (Gao et al., 2011; Tian et al., 2011). Néanmoins, ce mélange n'est pas réalisable dans notre étude car il oxyderait très rapidement le nickel qui constitue les contacts électriques (Williams et al., 2003). La formation des liaisons – OH peut être aisément observable par des mesures d'angle de contact car ce traitement rend la surface des substrats très hydrophile. Par exemple, pour une couche mince d'oxyde de silicium, l'angle de contact évolue de 25° à $0 - 5^\circ$ après le traitement plasma.

La suite du procédé de bio-fonctionnalisation est séparée selon les deux protocoles utilisés : APTES et GOPS.

IV.1.3. Protocole APTES

IV.1.3.1. Silanisation

La réaction de l'APTES avec les liaisons hydroxyles du substrat fait intervenir des mécanismes de type sol-gel qui impliquent dans un premier temps une phase d'hydrolyse de l'organosilane puis sa condensation à la surface du substrat (Figure IV-2). Durant la première phase d'hydrolyse, les groupements Si-O-Et sont progressivement remplacés par des groupes silanols (Si-OH) en présence d'eau qui peut provenir de la couche de silice (eau liée) ou de l'air environnant. Ensuite, ces derniers vont réagir, par un mécanisme de condensation, avec les liaisons hydroxyles présentes à la surface du substrat. Cette condensation se déroule simultanément entre les groupements silanols de la surface et ceux des molécules hydrolysées ce qui permet, dans le cas idéal, de former une monocouche. Pour cela, la quantité d'eau présente doit être minutieusement contrôlée car, en trop grande quantité, elle peut engendrer des réactions de copolymérisations qui aboutissent à la formation d'agrégats et d'une couche de silane inhomogène. Par ailleurs, les fonctions amines primaires ($-\text{NH}_2$) jouent le rôle de catalyseur pour la réaction.

La silanisation peut être réalisée soit en phase vapeur soit en phase liquide. D'après les travaux de thèse réalisés par Louis Fradétal, ces procédés permettent tous deux de former une couche homogène de l'ordre de 2 nm d'épaisseur (Fradétal, 2014). Néanmoins, des phénomènes de tensions de surface, plus présents en phase liquide, peuvent limiter la silanisation. De plus, le procédé en milieu liquide est nettement plus long que celui en phase vapeur (18 h contre 2 h). Pour ces diverses raisons, nous avons opté dans ce travail pour un protocole en phase vapeur.

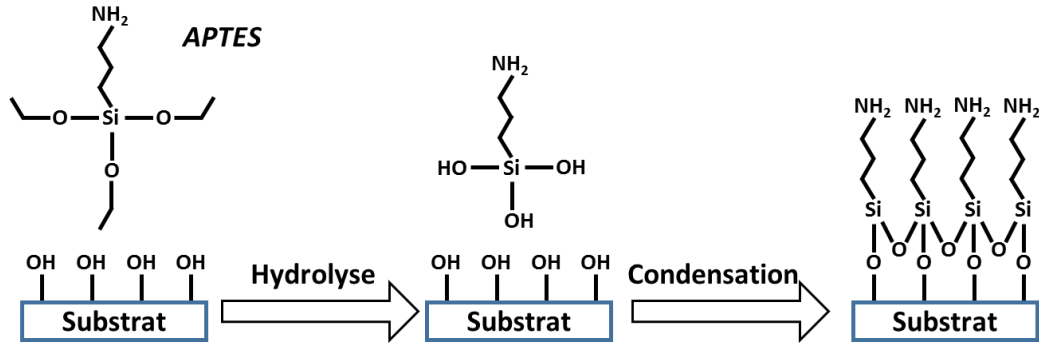


Figure IV-2 : Mécanisme de la silanisation avec l'APTES qui comprend deux phases principales : une phase d'hydrolyse puis de condensation.

Expérimentalement, la silanisation avec l'APTES est réalisée immédiatement après le plasma car les liaisons hydroxyles formées sont peu stables sous air. Pour cela, les échantillons hydroxylés sont placés sur une coupelle renversée au sein d'un pot en téflon (Figure IV-3(a)). Ce pot est ensuite introduit dans une boîte à gant sous azote dans laquelle le taux d'humidité est inférieur à 2 %. Après avoir versé 150 μL d'APTES dans une seconde coupelle, le pot en téflon est fermé hermétiquement puis maintenu à 80°C pendant 1h dans une étuve ventilée pour procéder à l'évaporation de l'APTES et à sa réaction avec le substrat (Figure IV-3(b)). Ensuite, les échantillons sont nettoyés à l'éthanol puis séchés sous un flux d'argon. Enfin, ils sont de nouveau insérés dans une étuve à 110°C pour une durée d'une heure afin de finaliser la réticulation entre les molécules de silanes et éliminer les éventuels résidus d'eau.

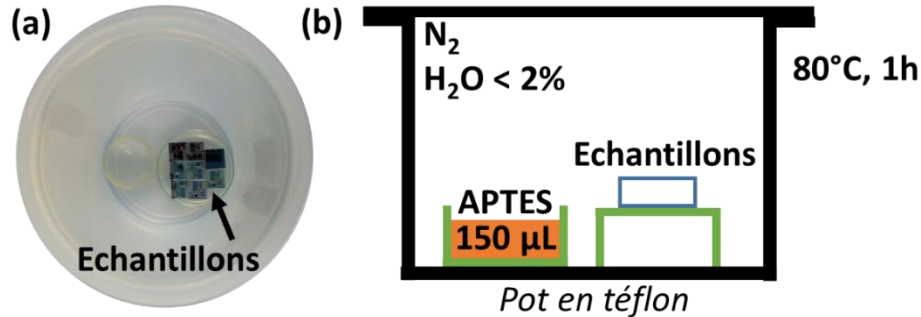


Figure IV-3 : (a) Photographie du pot en téflon dans laquelle les échantillons ont été disposés. (b) Représentation schématique du procédé de silanisation se déroulant en phase vapeur, sous azote et à une température de 80°C pendant 1h.

IV.1.3.2. Greffage de l'ADN sonde

Contrairement au protocole GOPS, le greffage de l'ADN sonde ne peut se faire directement avec le silane APTES car ces deux molécules sont terminées par une fonction amine primaire. Il est donc nécessaire de greffer au préalable un liant (« cross-linker ») qui permettra de relier l'ADN sonde au silane. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé le glutaraldéhyde qui comporte deux groupes fonctionnels de type aldéhyde ($\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{O}$). Pour réaliser la réaction avec le silane, les échantillons sont immergés dans une solution de glutaraldéhyde à 2,5 % en volume dilué dans du tampon phosphate¹⁰ puis agités à

¹⁰ Le tampon phosphate est une solution à 10 mM ($\text{pH} = 7,4$) composé de phosphate de sodium monobasique et dibasique. Cette solution sera de nouveau utilisée lors du greffage de l'ADN.

Chapitre IV : Réalisation de biocapteurs et étude de la détection de l'ADN par effet de champ avec des nanonets de silicium

30 *rpm* pendant 1h30. Durant cette étape (Figure IV-4), les groupes aldéhydes réagissent avec les amines des silanes pour donner une imine (R-N=R'). Les échantillons sont ensuite rincés à l'EDI puis séchés sous un flux d'argon. Après cette réaction avec le glutaraldéhyde, les chaînes formées sont terminées par un groupe aldéhyde qui peut désormais accueillir l'ADN sonde selon la même réaction.

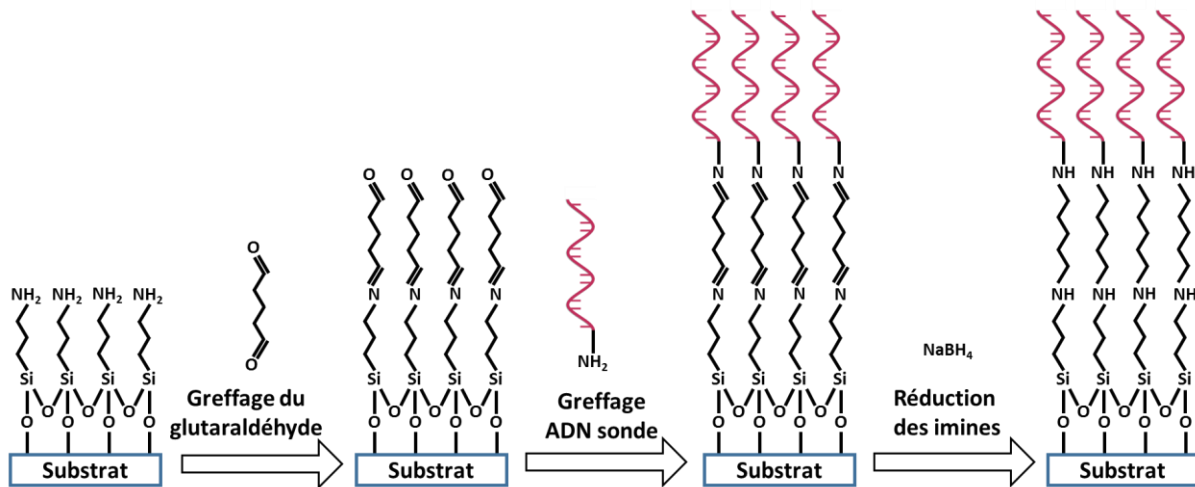


Figure IV-4 : Représentation schématique du greffage du glutaraldéhyde, de l'ADN sonde puis de la réduction des imines.

Pour le greffage, une solution d'ADN sonde à une concentration de 10 μM est tout d'abord préparée dans du tampon phosphate puis des gouttes de 1 μL de cette solution sont ensuite déposées sur les échantillons. Dans notre étude, ces gouttes doivent être déposées minutieusement et précisément sur le canal des transistors à étudier. Enfin, elles sont laissées à sécher à température ambiante pendant toute une nuit. Par analogie au greffage du glutaraldéhyde, les groupes amines présents en bout de chaîne de l'ADN sonde réagissent avec le groupe aldéhyde pour former des imines (Figure IV-4). Enfin, les échantillons sont immergés dans une solution aqueuse contenant du borohydrure de sodium (NaBH_4) à 90 *mM* pour une durée de 1h. Cette solution permet de réduire les imines peu stables en amines (Figure IV-4). Pour terminer, les échantillons sont rincés séquentiellement dans une solution d'EDI, de dodécylsulfate de sodium à 0,2 % puis de nouveau dans l'EDI sous agitation (30 *rpm*) pendant 5 *min* pour chaque solution. Ce rinçage permet de retirer les éventuels brins d'ADN sonde qui n'auraient pas réagi avec les échantillons. Cette dernière étape aboutit au **biocapteur à ADN** puisque désormais les échantillons peuvent être mis en présence de l'ADN cible pour procéder à l'hybridation.

Suite à l'étape de réduction des imines en amines, nous avons observé une dégradation de nos dispositifs avec le décollement de plusieurs contacts électriques composant les transistors à nanonets de Si. Par ailleurs, nous avons constaté durant cette étape, un important dégagement de dihydrogène sous forme de bulles dans la solution. De telles bulles sont probablement à l'origine du décollement observé et c'est la raison pour laquelle nous avons aussi utilisé le protocole GOPS récemment mis au point durant la thèse de Thomas Demes (Demes, 2017) pour la bio-fonctionnalisation des nanonets de Si. En revanche, malgré ce problème technologique, nous avons été capables d'utiliser ce protocole APTES pour les puces obtenues par une technologie descendante car les contacts électriques de ces dispositifs sont protégés par une

couche d'oxyde. A terme, une protection similaire peut être envisagée pour les transistors à nanonet de Si.

IV.1.4. Protocole GOPS

Le protocole GOPS, mis au point durant les travaux de thèse de Thomas Demes (Demes, 2017), s'inspire de celui utilisé pour l'APTES (partie IV.1.3.1 de la page 156). Les étapes principales sont donc décrites succinctement.

Après la première étape de nettoyage et d'hydroxylation (partie IV.1.2 de la page 155), nous avons procédé à la silanisation avec le GOPS. Comme pour l'APTES, nous avons opté pour une silanisation en phase vapeur. Après avoir inséré les échantillons dans le pot en téflon, l'ensemble est mis dans une boîte à gant maintenue sous azote avec un faible taux d'humidité ($< 2\%$). $150 \mu\text{L}$ de GOPS sont versés dans une coupelle en verre placée dans le pot en téflon. Une fois fermé hermétiquement, le pot en téflon est mis sous étuve à 100°C pendant 1h . Les échantillons sont ensuite rincés à l'éthanol sous agitation pendant 5 min à 50 rpm puis séchés sous un flux d'argon. Pour terminer, ils sont recuits à 130°C pendant 1h . A noter que les mécanismes réactionnels impliqués dans la silanisation avec le GOPS sont similaires à ceux décrits précédemment pour l'APTES.

Après la silanisation, l'ADN sonde peut être directement greffé sans la nécessité d'ajouter un liant car le groupe époxyde du GOPS peut réagir avec le groupe amine présent en bout de chaîne de l'ADN sonde. Pour cela, une solution d'ADN sonde à $10 \mu\text{M}$ est préparée dans du tampon phosphate à 150 mM ($\text{pH} = 8,5$). Après avoir déposé des gouttes de $1 \mu\text{L}$ de cette solution sur les échantillons, ces derniers sont laissés pendant 1h à température ambiante. Ils sont ensuite recuits à 60°C pendant 30 min en milieu humide. Les échantillons sont rincés séquentiellement dans une solution d'EDI, de dodécylsulfate de sodium à $0,2\%$ puis de nouveau dans l'EDI sous agitation (30 rpm) pendant 5 min pour chaque solution. Enfin, ils sont séchés sous un flux d'argon. Il est important de préciser que, contrairement au protocole APTES, l'étape de réduction des imines dans la solution borohydrure de sodium n'est pas nécessaire.

IV.1.5. Hybridation de l'ADN cible

Pour réaliser l'hybridation, une solution d'ADN cible à une concentration de $2 \mu\text{M}$ est tout d'abord préparée dans une solution d'hybridation¹¹. Puisque l'ADN sonde et cible sont tous deux chargés négativement, une solution concentrée en sels est nécessaire afin de vaincre les forces électrostatiques répulsives des deux brins et ainsi favoriser leur hybridation. Des gouttes de $2 \mu\text{L}$ de la solution contenant l'ADN cible sont déposées puis étalées sur toute la surface des échantillons grâce à une fine lamelle en plastique (lamelle de type Hybrislip®). Les échantillons sont ensuite placés dans une chambre humide puis maintenus à 42°C dans une étuve pour une durée de 45 min . Cette température est légèrement inférieure à la température de fusion¹² de l'ADN utilisé ($T_m = 53^\circ\text{C}$) ce qui permet de favoriser l'hybridation entre les deux brins d'ADN. Pour terminer, les échantillons sont rincés successivement sous

¹¹ Cette solution d'hybridation est constituée d'un mélange de tampon phosphate (10 mM , $\text{pH} = 7,2$) et de chlorure de sodium ($[\text{Na}^+] = 0,5\text{M}$).

¹² La température de fusion de l'ADN est définie comme la température à partir de laquelle 50% des oligonucléotides sont dissociés en simple brin.

- Un microscope d'épifluorescence Olympus BX41M doté d'une lampe à mercure de 100 W et d'une caméra SPOT-RT monochrome de Diagnostic Instruments. Cet appareil permet de réaliser des images rapides à faible grossissement ($\times 10$).
- Un autre microscope de type confocal Zeiss LSM700 muni d'une diode laser a aussi été utilisé. Cet appareil, plus performant que le précédent, est équipé d'un objectif à huile qui permet d'atteindre un grossissement jusqu'à $\times 63$.

IV.1.7.2. Détection par effet de champ

La détection par effet de champ a été réalisée avec le même équipement utilisé pour les précédentes caractérisations électriques (Annexe A.3.4). Pour rappel, l'équipement est doté d'une station Karl Süss reliée à un analyseur HP4155A. Toutes les caractérisations électriques ont été effectuées dans l'obscurité et à température ambiante.

IV.2. Détection de l'hybridation de l'ADN par effet de champ avec des nanostructures obtenues par une technologie descendante¹⁴

Dans un premier temps, nous nous sommes consacrés à l'étude de la détection de l'hybridation de l'ADN par effet de champ avec des nanofils et nanorubans de silicium (NR de Si) obtenus par une technologie descendante. De tels dispositifs réalisés à l'échelle d'un substrat de 100 mm sont le fruit de nombreuses étapes technologiques successives qui sont aujourd'hui bien maîtrisées et peuvent donc servir de référence par rapport aux transistors à nanonets de Si. Ces puces ont été réalisées, lors d'un précédent projet Européen (Nanofunction), par Ganesh Jayakumar qui est un doctorant au sein du laboratoire KTH (Suède).

IV.2.1. Procédé de fabrication et géométrie des transistors

Le procédé de fabrication de ces transistors obtenus par une technologie descendante est présenté en détails dans deux articles (Jayakumar et al., 2014a, 2014b). Dans ce manuscrit, seules les principales étapes (Figure IV-6) nécessaires à la réalisation des nanostructures seront décrites. Ce procédé repose sur la technique de lithographie par transfert de parois latérales (« sidewall transfer lithography »). Pour cela, les dispositifs sont réalisés sur des substrats dits silicium sur isolant noté SOI (« Silicon On Insulator ») de 100 mm de diamètre pour lesquels le diélectrique de grille enterré noté BOX (« Burried Oxide ») présente une épaisseur de 95 nm. Du dioxyde de silicium (SiO₂), du silicium amorphe (α -Si) et du nitrure de silicium (SiN) sont successivement déposés (étape (1)). Après avoir défini les motifs par lithographie, le SiN est gravé sélectivement par plasma à gravure à ions réactifs (RIE) composé d'un mélange CHF₃/CF₄ afin de servir ensuite de masque dur pour la gravure du α -Si, par plasma RIE constitué d'un mélange de Cl₂/HBr (étape (2)). Le masque dur de SiN est gravé par une solution de H₃PO₄ puis une nouvelle couche de SiN est déposée sur toute la surface du substrat (étape (3)). Cette dernière est ensuite gravée directionnellement par plasma RIE pour former des espaceurs sur les parois latérales du α -Si (étape (4)). Ces espaceurs définiront la largeur des nanostructures. Le α -Si est ensuite gravé par voie humide avec de l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH), ne laissant alors que les espaceurs de SiN sur le dioxyde de silicium (étape

¹⁴ G. Jayakumar, **M. Legallais**, P. E. Hellström, M. Mouis, I. Pignot-Paintrand, V. Stambouli, C. Ternon and M. Östling, "100 mm wafer scale fabrication and characterization of HfO₂ integrated silicon nanowire biosensor for DNA sensing application," En cours de soumission.

Chapitre IV : Réalisation de biocapteurs et étude de la détection de l'ADN par effet de champ avec des nanonets de silicium

(5)). Uniquement pour les dispositifs à NF unique, l'un des deux espaceurs en SiN est retiré grâce à une étape de lithographie suivie d'une gravure (étape (6)). Après une nouvelle étape de photolithographie afin de définir les futurs contacts, sources et drains, le dioxyde de silicium est gravé à l'aide d'un plasma RIE composé de CHF_3 de sorte à former un masque dur de SiO_2 au niveau des contacts et de SiO_2/SiN au niveau des nanostructures. Ce masque dur sert ensuite pour la gravure du Si du SOI par un plasma RIE composé d'un mélange de Cl_2 et HBr afin de former simultanément les nanostructures et les contacts (étape (7)). Le masque dur composé de SiN et de SiO_2 est ensuite retiré par un traitement à l'acide fluorhydrique à 5% (étape (8)). La passivation des nanostructures est ensuite réalisée par la croissance à 800°C d'un oxyde thermique de 4 nm d'épaisseur suivi d'un dépôt par ALD de $4,5\text{ nm}$ d'oxyde d'hafnium. Comme discuté précédemment, l'oxyde d'hafnium a été choisi pour améliorer la stabilité chimique des biocapteurs en milieu salin. Après avoir gravé cette bicouche de passivation au niveau des futurs contacts électriques, une implantation ionique de BF_2 suivie d'une activation des dopants à 1000°C pendant 10 s sont réalisées dans les zones dépourvues d'oxyde. Du nickel est déposé puis le siliciure NiSi est formé après un recuit à 450°C pendant 30 s . Le Ni n'ayant pas réagi est retiré par un traitement piranha. Un dépôt épais de SiO_2 (400 nm) est ensuite réalisé sur l'ensemble du substrat pour protéger les contacts électriques lors de la bio-fonctionnalisation et lors des mesures électriques en milieu liquide. Pour terminer, les contacts source et drain sont récupérés de part et d'autre de la puce et une fenêtre d'accès jusqu'aux nanostructures est enfin réalisée pour pouvoir effectuer la bio-fonctionnalisation.

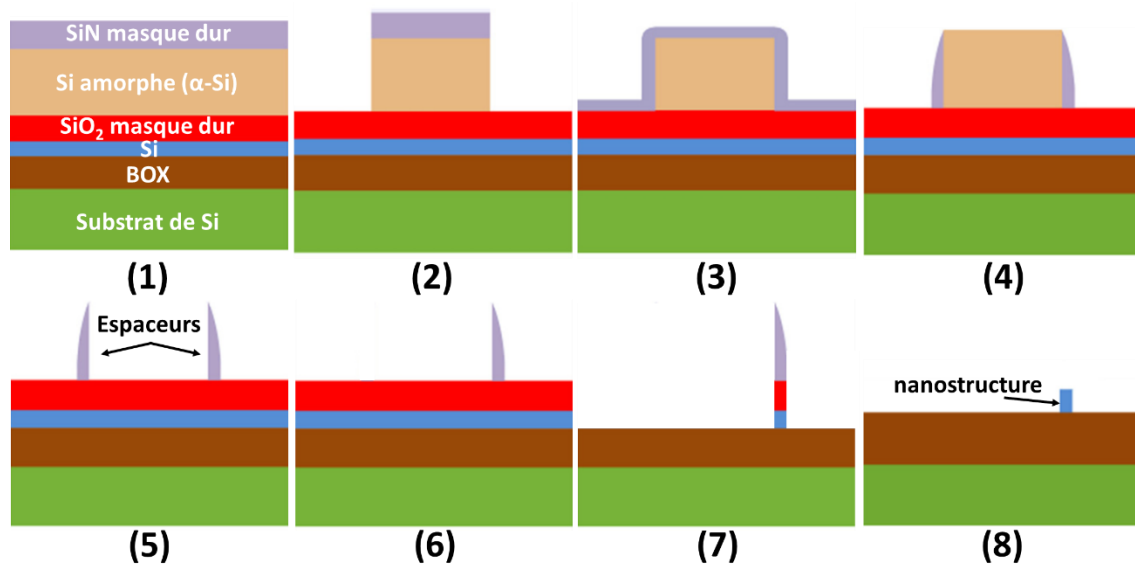


Figure IV-6 : Représentation schématique des principales étapes pour la réalisation des nanostructures sous forme de NF ou NR (Jayakumar et al., 2014a).

Une représentation schématique du dispositif final est illustrée en Figure IV-7(A) (vue en coupe). 18 transistors formés de 9 groupes de NFs et 9 NRs sont réalisés simultanément et regroupés au centre d'une même puce. Deux images MEB de 3 groupes de NFs et 3 NRs sont présentées sur la Figure IV-7(B) et (C) respectivement. Une fois le procédé de fabrication achevé, le substrat de 100 mm de diamètre est découpé en puce de taille $7 \times 7\text{ mm}^2$.

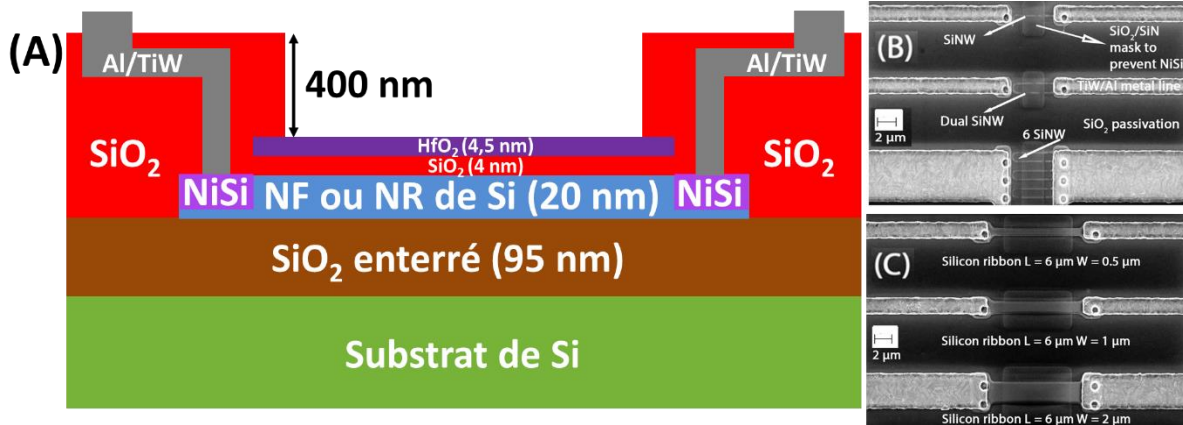


Figure IV-7 : (A) Représentation schématique de la structure du transistor à NF ou NR une fois le procédé achevé. Images MEB de (B) 3 transistors à NFs constitués de 1 NF, 2 NFs et 6 NFs en parallèle et (C) 3 transistors à NR.

Sur chaque puce, sont présentes l'ensemble des géométries pour les NFs et NRs afin d'étudier l'effet de la surface spécifique sur la sensibilité des biocapteurs. Les NFs ont une largeur et hauteur constantes de 60 nm et 20 nm respectivement tandis que le nombre de NF en parallèle (N) varie de 1 à 6 et leur longueur (L) s'étend de 1 à 6 μm. Les NRs présentent la même hauteur par contre leur largeur (W) est comprise entre 0,5 à 2 μm et la longueur varie comme celle des NFs. Toutes ces géométries, synthétisées dans le Tableau IV-1, sont indexées par une lettre.

Tableau IV-1 : Tableau récapitulatif des différentes géométries des NFs et NRs.

		$L = 6 \mu m$	$L = 2 \mu m$	$L = 1 \mu m$
NF	$N = 1$	A	G	M
	$N = 2$	B	H	N
	$N = 6$	C	I	O
NR	$W = 0,5 \mu m$	D	J	P
	$W = 1 \mu m$	E	K	Q
	$W = 2 \mu m$	F	L	R

IV.2.2. Caractéristiques électriques et extraction de la tension de seuil

Avant fonctionnalisation, les différents dispositifs à NF et NR ont été caractérisés électriquement sur un grand nombre de puces. Les caractéristiques de transfert qui en découlent sont illustrées sur la Figure IV-8 pour des transistors d'une longueur de 6 μm à base de NF unique (A) et de NR de largeur 0,5 μm (D).

D'après les caractéristiques de transfert de la Figure IV-8, nous constatons que les transistors ont un comportement de type P et opèrent en régime d'accumulation. Les deux types de transistors, à NF ou NR, affichent d'excellentes performances électriques avec un rapport du courant à l'état On sur Off supérieur à 10^5 et avec une pente sous le seuil de seulement $70 - 75 mV.dec^{-1}$, proche de la limite théorique de $60 mV.dec^{-1}$ à température ambiante. La tension de seuil, quant à elle, se situe entre 0 à 2 V pour les NFs et 0,5 à 1,5 V pour les NRs. Les charges fixes présentes dans l'oxyde enterré sont supposées être à

l'origine de cette dispersion. Il est donc évident que cette technologie descendante permet d'obtenir des transistors avec de très bonnes performances et une bonne reproductibilité, l'inconvénient étant les nombreuses étapes technologiques nécessaires à leur fabrication.

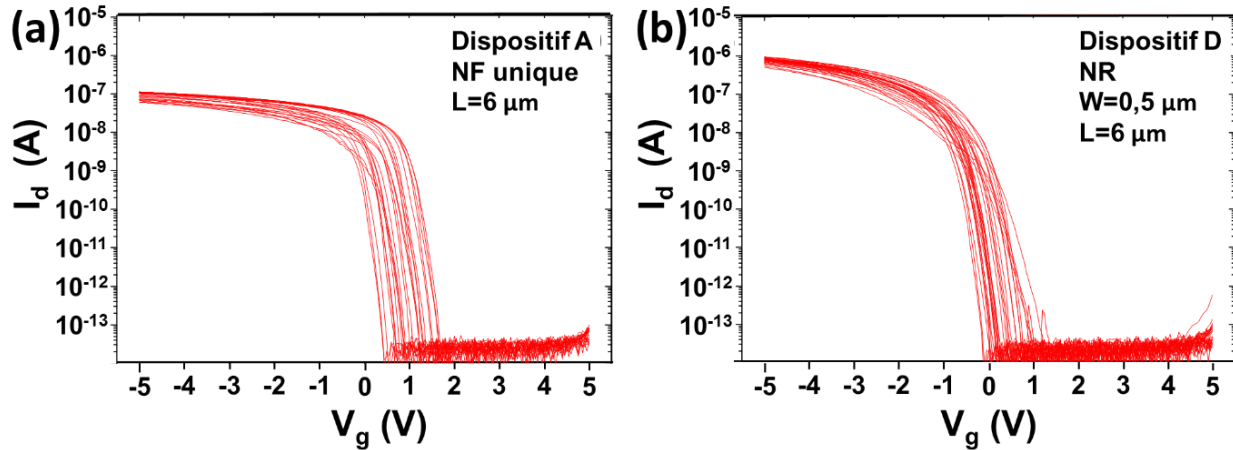


Figure IV-8 : Caractéristiques de transfert à l'échelle d'un substrat de 100 mm de plusieurs transistors à (a) NF unique et (b) NR de largeur 0,5 μm tandis que leur longueur est de 6 μm . La tension de drain appliquée est de $V_d = 0,1 \text{ V}$.

Grâce à la bonne reproductibilité et à la faible pente sous le seuil des transistors à l'échelle du substrat, nous nous sommes fixés à une valeur de courant arbitraire pour extraire la tension de seuil de tous les transistors. Comme l'illustre la Figure IV-9, cette valeur de tension a été extraite grâce à une interpolation linéaire obtenue pour une valeur de courant de drain de 1 nA. Cette méthode d'extraction permet ainsi de conserver la même référence tout au long du processus de bio-fonctionnalisation des dispositifs.

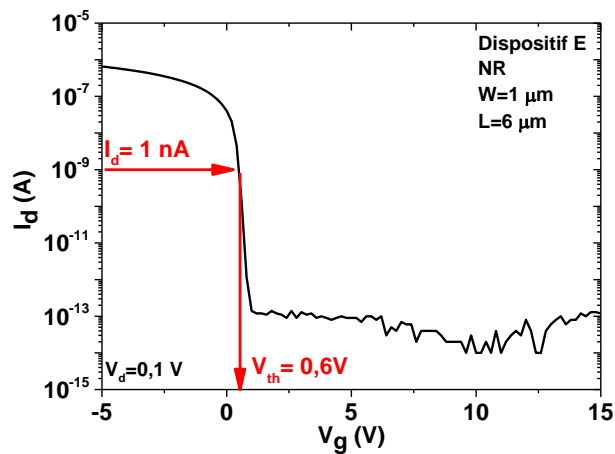


Figure IV-9 : Méthode d'extraction de la tension de seuil du transistor grâce à une interpolation linéaire à un courant de drain de 1 nA. La caractéristique de transfert illustrée correspond à un NR d'une longueur de 6 μm et d'une largeur de 1 μm (E). La tension de drain appliquée est de $V_d = 0,1 \text{ V}$.

IV.2.3. Suivi de la bio-fonctionnalisation

La bio-fonctionnalisation des puces obtenues par une technologie descendante a été réalisée avec le protocole APTES. Les caractérisations par microscopie à fluorescence et par des mesures électriques sont présentées dans les deux parties suivantes.

IV.2.3.1. Caractérisations par microscopie à fluorescence

Nous avons réalisé dans un premier temps des analyses par microscopie à fluorescence afin de valider le procédé d'immobilisation de l'ADN. Pour cela, après l'étape d'hybridation avec l'ADN cible, les échantillons ont tout d'abord été caractérisés, par microscopie d'épifluorescence. Par cette méthode de caractérisation, l'observation d'un contraste de fluorescence permet de confirmer la présence des fluorophores, et donc de l'ADN cible, en surface des échantillons. Pour identifier cette présence à l'hybridation, il est nécessaire d'écarter l'hypothèse d'une simple adsorption. Pour cela, en observant les zones où l'ADN sonde n'a pas été déposé (en dehors de la goutte), une absence de fluorescence permet de garantir l'absence d'adsorption non spécifique. L'ADN sonde étant localisé au centre de l'échantillon grâce au dépôt de goutte (IV.1.3.2 page 157), il est fondamental d'observer le bord de la goutte pour confirmer l'hybridation et de fait le greffage. Un cliché de microscopie d'épifluorescence est présenté sur la Figure IV-10 après hybridation avec l'ADN cible.

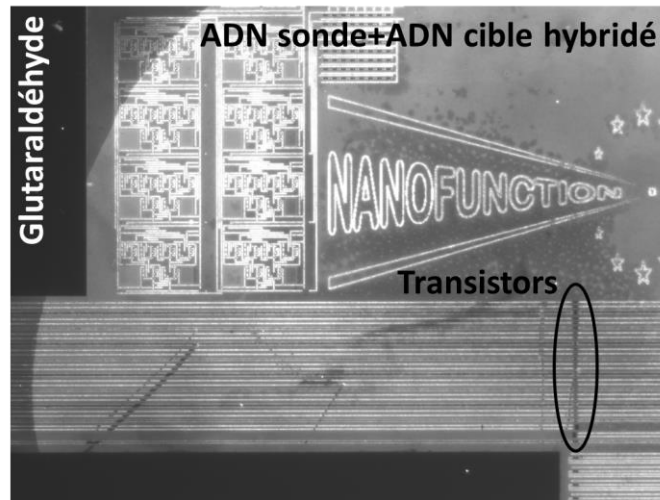


Figure IV-10 : Image par microscopie d'épifluorescence d'une puce après hybridation avec l'ADN cible complémentaire (grossissement $\times 10$). Le contraste de fluorescence délimite clairement la zone où l'ADN cible a été hybridé ainsi que la région où la goutte d'ADN sonde a été préalablement déposée.

Cette image illustre clairement la zone où l'ADN cible a été hybridé grâce au contraste de fluorescence. Ce net contraste en forme de goutte permet de confirmer que l'ADN sonde a bien été greffé localement et que l'hybridation s'est correctement déroulée. De plus, cette région bien délimitée confirme que le phénomène d'adsorption non spécifique de l'ADN cible est limité ce qui témoigne donc de l'efficacité du rinçage après l'étape d'hybridation. Toutefois, le faible grossissement ($\times 10$) ne permet pas de visualiser directement la fluorescence provenant des nanostructures. Par conséquent, nous avons aussi réalisé des analyses, au moyen d'un microscope confocal, qui dispose d'un grossissement plus important jusqu'à $\times 63$ et d'une meilleure résolution. Les images obtenues sont présentées sur la Figure IV-11.

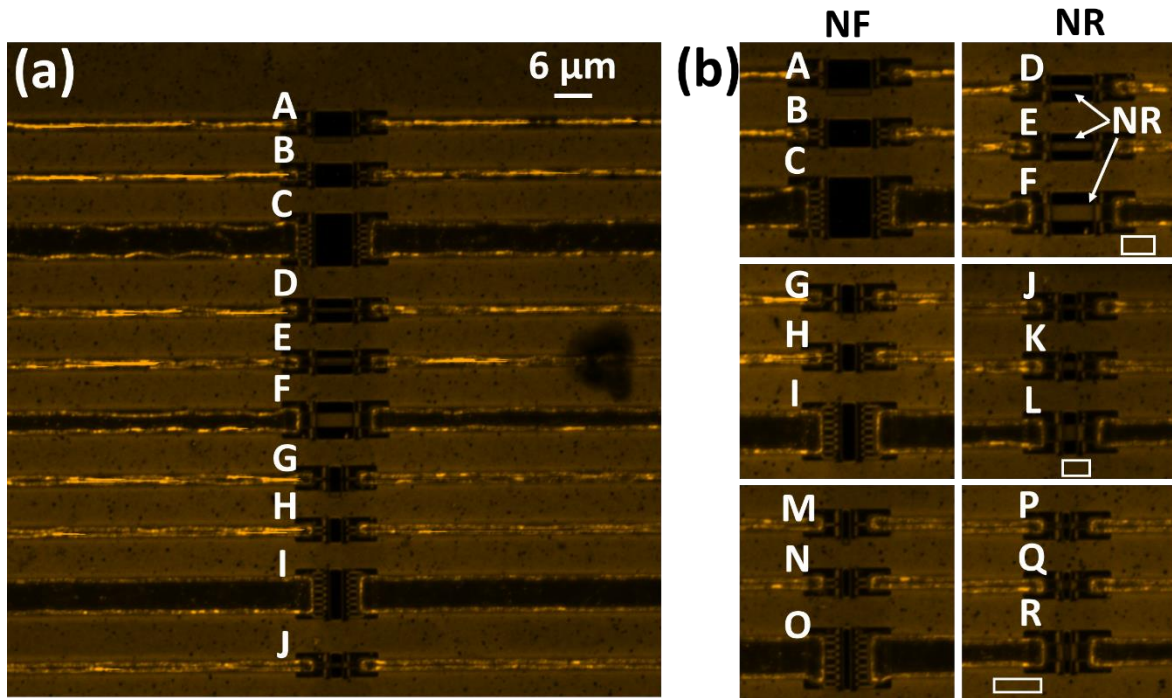


Figure IV-11 : Image par microscopie confocale d'une puce après hybridation avec l'ADN cible complémentaire. L'image (a) a été réalisée avec un grossissement $\times 63$ tandis que les images (b), regroupant 3 nanostructures, dispose d'un zoom supplémentaire de 3,5. Le rectangle blanc délimite la zone utilisée pour déterminer l'intensité de fluorescence de référence.

Le contraste de fluorescence des différentes images de la Figure IV-11 montre que l'ADN cible est correctement hybridé et que l'ADN sonde a bien été greffé sur tous les NRs (D, E, F, J, K, L, P, Q et R). Cependant, la résolution spatiale du microscope confocal ne permet pas de visualiser la fluorescence en provenance des NFs en raison de leur trop petite largeur (60 nm). Par ailleurs, afin de réaliser une analyse comparative de l'intensité de fluorescence, nous avons normalisé l'intensité moyenne de chacun des NRs les plus larges (F, L et R) avec l'intensité prise en dehors du dispositif dont la zone est indiquée sur la Figure IV-11(b). Grâce à cette normalisation, une comparaison entre les différents rapports peut être envisagée pour chaque NR. Ainsi, l'intensité normalisée de fluorescence évolue de 0,80 pour F à 0,60 pour L et enfin 0,38 pour R lorsque la longueur du canal passe de $6 \mu\text{m}$ à $2 \mu\text{m}$ puis $1 \mu\text{m}$. Par conséquent, ceci signifie que le taux de greffage et/ou d'hybridation est dépendant de la longueur du canal avec une efficacité réduite par la diminution de la longueur.

Au premier abord, ce résultat paraît surprenant puisque les nanostructures sont toutes recouvertes du même diélectrique (oxyde d'hafnium) et devrait donc présenter une intensité de fluorescence comparable. Toutefois, la géométrie est différente ce qui se traduit par une accessibilité à la surface dépendante de la longueur du canal. En effet, comme expliqué auparavant (IV.2.1 page 161) et illustré sur la Figure IV-7, les dispositifs sont encapsulés dans 400 nm de SiO_2 puis une petite fenêtre est ouverte au-dessus des nanostructures pour permettre leur bio-fonctionnalisation localisée. Ainsi, la taille des fenêtres diminue avec la longueur des nanostructures atteignant des dimensions ($1 - 2 \mu\text{m}$) pour lesquelles les tensions de surface vont s'opposer à la pénétration des liquides jusqu'au fond des cavités, diminuant de fait l'efficacité du greffage et de l'hybridation. Par conséquent, un moins bon greffage et/ou une moins

bonne hybridation se traduit alors par une intensité de fluorescence inférieure. Bien que non imagé, on peut supposer que le même phénomène se retrouve pour les NFs.

En conclusion, bien que l'observation ne soit faite que pour les NRs, nous pouvons confirmer que le procédé de bio-fonctionnalisation s'est correctement déroulé. Par ailleurs, il semble que le taux de greffage et d'hybridation diminuent lorsque la longueur des nanostructures diminue. Nous allons à présent nous intéresser à la détection de l'hybridation de l'ADN par effet de champ.

IV.2.3.2. Caractérisations électriques

Afin d'évaluer la sensibilité des transistors à chacune des étapes du procédé de fonctionnalisation, leurs caractéristiques électriques ont été mesurées avant fonctionnalisation (0), puis après silanisation avec l'APTES (1), greffage de l'ADN sonde (2) et après hybridation avec l'ADN cible complémentaire (3). Les caractéristiques de transfert d'un transistor à NR (D) sont présentées sur la Figure IV-12(a) pour chacune des étapes.

D'après la Figure IV-12(a), nous constatons qu'au cours de la bio-fonctionnalisation, les courbes $I_d - V_g$ se décalent selon l'axe des abscisses tandis que leur allure (pente sous le seuil, courant On et Off) reste globalement similaire. Ce résultat démontre qu'un couplage électrostatique par effet de champ a bien lieu entre ce qui se passe à la surface du dispositif et le canal du transistor. Nous allons désormais nous intéresser au sens du décalage de ces courbes ce qui permet d'en déduire la charge équivalente, positive ou négative, des espèces ajoutées après chacune des étapes. Pour rappel, un décalage vers des tensions de grilles positives est attendu lorsque des charges négatives sont immobilisées à la surface du transistor car un potentiel de grille plus important est alors nécessaire pour contrebalancer les charges négatives. Naturellement, un décalage négatif sera obtenu pour des charges positives.

Après silanisation (de (0) à (1)), nous observons un décalage de la courbe vers des tensions de grille positives, puis un décalage négatif après greffage de l'ADN sonde (de (1) à (2)) et enfin de nouveau un décalage positif après hybridation avec l'ADN cible complémentaire (de (2) à (3)). Toutes ces variations sont en accord avec les travaux réalisés par Chu *et al* sur NF unique (Chu et al., 2013).

Selon leur étude, un décalage positif est observé lors de la silanisation avec l'APTES en raison du caractère électronégatif des oxygènes situés juste au-dessus du canal. Le surprenant décalage négatif suite au greffage de l'ADN (étant chargé négativement, le décalage devrait être positif) est quant à lui justifié par le greffage du glutaraldéhyde qui intervient entre la silanisation et l'ADN sonde. En effet, grâce à une mesure intermédiaire qu'ils ont réalisé après le greffage du glutaraldéhyde, ils ont montré que le glutaraldéhyde induit un important décalage négatif, supérieur au décalage positif induit ensuite par le greffage de l'ADN sonde. Il en résulte alors un décalage négatif pour l'ensemble des deux étapes (glutaraldéhyde/ADN sonde). Enfin, suite à l'hybridation avec l'ADN cible complémentaire, un décalage positif est observé en raison de la charge négative portée par chacun des 19 nucléotides. Ce résultat montre donc clairement que les capteurs à effet de champ sont sensibles à l'hybridation de l'ADN cible. A partir de ces observations, nous pouvons en déduire un schéma récapitulatif, illustré Figure IV-12(b), des charges équivalentes apportées par les molécules ajoutées au cours de la bio-fonctionnalisation.

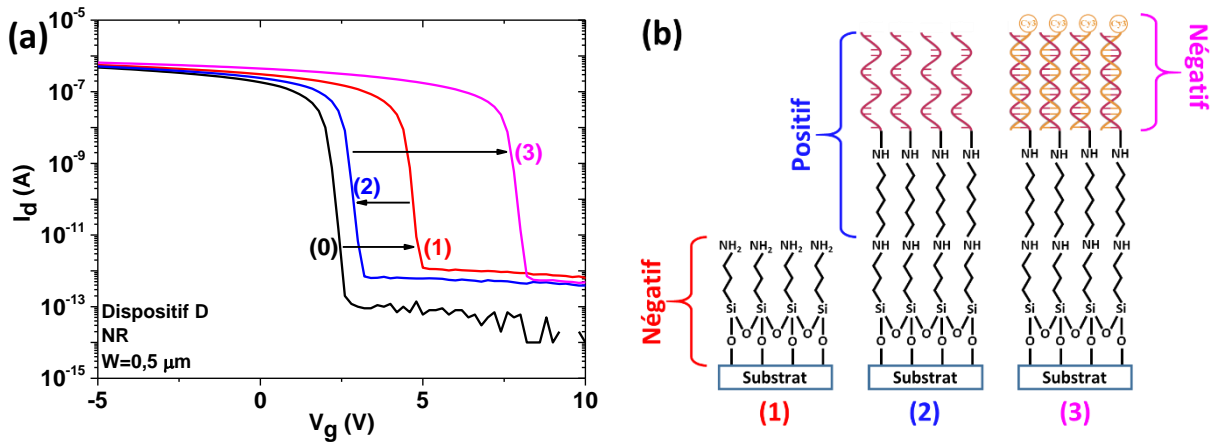


Figure IV-12 : (a) Evolution des caractéristiques de transfert d'un NR (D) avant fonctionnalisation (0), après silanisation (1), après greffage de l'ADN sonde (2) et après hybridation avec l'ADN cible complémentaire (3). La tension de drain appliquée est de 0,1 V. (b) Schéma récapitulatif des charges équivalentes portées par l'ajout de molécules au cours de la bio-fonctionnalisation.

Par ailleurs, nous nous sommes intéressés à une possible réutilisation du biocapteur. Pour cela, nous avons procédé, dans un premier temps, à la déshybridation de l'ADN cible complémentaire. Cette étape (4) a été réalisée en immergeant les échantillons dans deux bains consécutifs d'EDI maintenus à 60°C pendant 5 min. Cette température, légèrement au-dessus de la température de fusion de l'ADN (53°C), permet de séparer les brins d'ADN tout en assurant l'intégrité du silane et en limitant la possible hydrolyse des liaisons siloxanes (Serre, 2014). Dans un second temps, une fois les échantillons caractérisés électriquement, nous avons procédé à la réhybridation avec l'ADN cible complémentaire dans les mêmes conditions que précédemment. Cette dernière correspond à l'étape notée (5). Suite à ces étapes supplémentaires, nous avons reporté sur la Figure IV-13 la tension de seuil du précédent transistor à NR (D) à chacune des étapes de bio-fonctionnalisation depuis l'étape d'avant la fonctionnalisation jusqu'à la réhybridation.

Pour les étapes (0) à (3), nous retrouvons les décalages observés précédemment : une augmentation de (0) à (1), diminution de (1) à (2) et augmentation de (2) à (3). Ensuite, lors de la déshybridation ((3) à (4)), nous observons une diminution de la tension de seuil ce qui est en accord avec un retrait des charges négatives provenant de l'ADN cible. Enfin, les charges négatives apportées par l'ADN cible durant la réhybridation rehausse logiquement la tension de seuil.

Ces variations obtenues après déshybridation puis réhybridation confirment, d'une part, que les transistors à NR sont bien sensibles aux charges négatives apportées par l'ADN cible. D'autre part, cela montre que les biocapteurs pourraient être éventuellement réutilisés. Cependant, il est important de remarquer que la tension de seuil après déshybridation est inférieure à celle obtenue après greffage de l'ADN sonde (Figure IV-13). Ce décalage pourrait provenir d'une hydrolyse partielle des liaisons siloxanes lors de la déshybridation dans l'EDI (Serre, 2014) avec pour conséquence, la détérioration du silane qui implique la diminution du nombre d'ADN sondes présents en surface. Ainsi, lors de la réhybridation, une moins grande quantité d'ADN cible peut s'hybrider en surface ce qui est confirmé par décalage plus faible de tension de seuil lors de la réhybridation (5) par rapport à l'hybridation (3) (Figure IV-13).

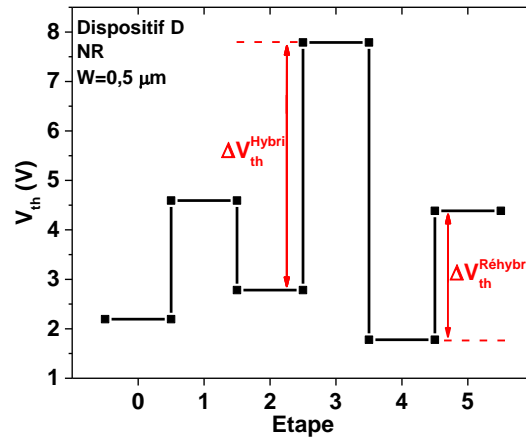


Figure IV-13 : Evolution de la tension de seuil du précédent transistor à NR (D) après chaque étape de bio-fonctionnalisation. Les étapes sont indexées comme suit : avant fonctionnalisation (0), après silanisation (1), greffage de l'ADN sonde (2), hybridation avec l'ADN cible complémentaire (3), déshybridation (4) et enfin après réhybridation avec l'ADN cible (5).

Nous pouvons conclure que ces transistors obtenus par une technologie descendante sont capables de détecter l'hybridation de l'ADN par effet de champ. Nous pouvons aussi ajouter que, d'un point de vue fondamental, les étapes de silanisation à l'APTES et de greffage du glutaraldéhyde avec de l'ADN sonde sont équivalentes à l'apport respectif de charges équivalentes négatives et positives.

Toutes ces précédentes interprétations déduites au cours de la bio-fonctionnalisation sur un NR (D) ont été confirmées sur les six dispositifs les plus longs à NF et NR (A, B, C, D, E et F) comme cela est présenté sur la Figure IV-14 où les décalages de tension de seuil sont de même signe pour une étape donnée. Il convient de nous intéresser à présent de l'influence de la géométrie des nanostructures sur la détection de l'hybridation de l'ADN.

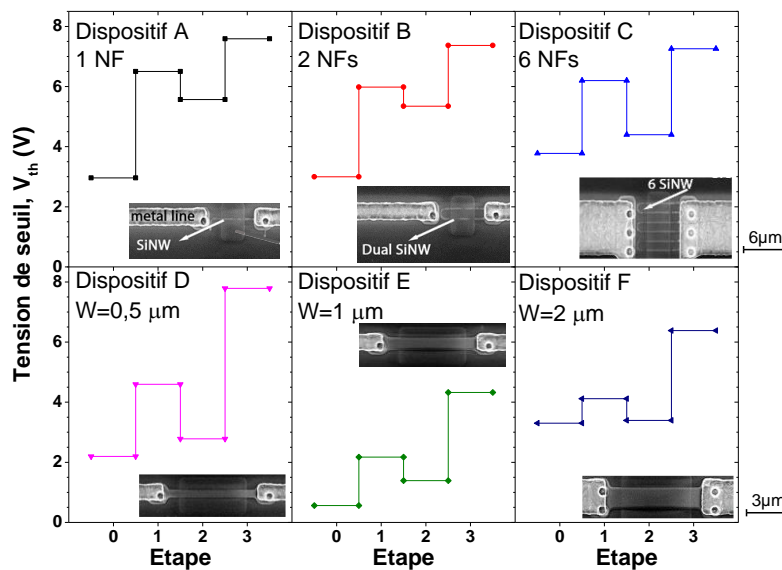


Figure IV-14 : Evolution de la tension de seuil des six dispositifs les plus longs (A, B, C, D, E et F) après chaque étape de bio-fonctionnalisation. Les étapes sont indexées comme suit : avant fonctionnalisation (0), après silanisation (1), greffage de l'ADN sonde (2) et hybridation avec l'ADN cible complémentaire (3).

IV.2.4. Influence de la géométrie des nanostructures sur la détection de l'hybridation de l'ADN

Grâce à la localisation de tous les transistors au centre de la puce, nous avons pu réaliser le suivi électrique de l'hybridation sur l'ensemble des dispositifs présentés dans le Tableau IV-1 (page 163). Pour cela, nous avons suivi le décalage de tension de seuil ΔV_{th} entre l'hybridation de l'ADN cible complémentaire (étape (3)) et le greffage de l'ADN sonde (étape (2)). Cette grandeur, représentée sur la Figure IV-15 pour tous les dispositifs de la puce, est classée dans l'ordre alphabétique par longueur de transistors.

D'après la Figure IV-15, nous constatons clairement que le décalage en tension de seuil après hybridation est nettement plus important pour les dispositifs les plus longs ($\Delta V_{th} \geq 2 V$) aussi bien pour les NFs (A, B et C) que pour les NRs (D, E et F). Nous pouvons en déduire que les transistors à canal long présentent alors une meilleure sensibilité électrique vis-à-vis de l'hybridation de l'ADN. Un résultat similaire a été obtenu par Kim *et al* (Kim et al., 2007) lors de la détection d'un antigène spécifique de la prostate. D'après leur étude, cette amélioration de la sensibilité pour les longs NFs provient d'une augmentation de la résistance du canal. Toutefois, dans notre étude, ce résultat pourrait aussi provenir d'une variation dans le taux de greffage et d'hybridation avec la taille du canal comme cela a pu être observé par microscopie confocale (Figure IV-11). Par ailleurs, nous remarquons sur la Figure IV-15 que trois transistors (J, K et Q) présentent un ΔV_{th} négatif contraire à l'immobilisation de charges négatives à la surface du canal. Ce résultat surprenant pourrait provenir d'un problème de fonctionnement de ces transistors.

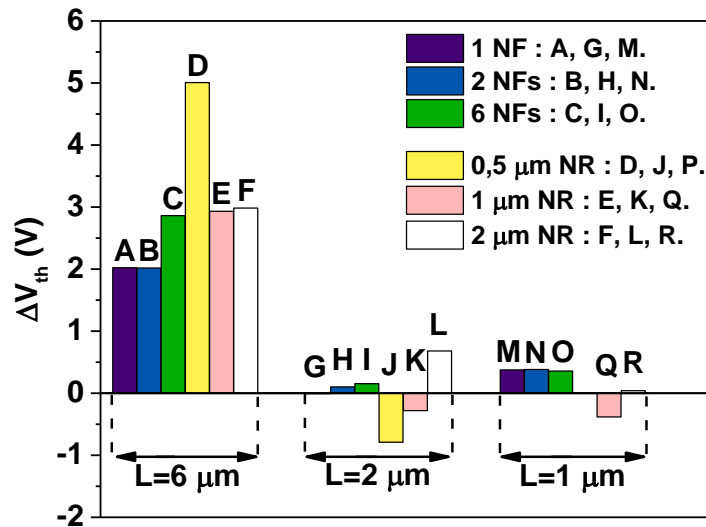


Figure IV-15 : Evolution de la différence de tension de seuil ΔV_{th} entre l'hybridation de l'ADN cible et le greffage de l'ADN sonde pour tous les dispositifs d'une même puce. Ces derniers sont classés suivant leur ordre alphabétique et regroupés suivant leur longueur. Le transistor à NR libellé P n'est pas reporté car il ne fonctionnait pas.

Cette étude nous a montrés que les transistors d'une longueur $6 \mu m$ sont les plus sensibles à l'hybridation de l'ADN cible. Nous nous sommes alors intéressés à la reproductibilité de ces biocapteurs à canal long d'une puce à l'autre.

IV.2.5. Reproductibilité des biocapteurs

Comme discuté dans le premier chapitre, l'un des enjeux majeurs de la détection de l'ADN par effet de champ avec des NFs reste la reproductibilité des transistors et donc des biocapteurs. Nous avons mené une étude détaillée de la détection de l'hybridation sur 33 dispositifs d'une longueur de $6 \mu m$ répartis sur 6 puces différentes.

Une puce supplémentaire a été ajoutée afin d'évaluer la possible contribution des sels présents dans le tampon d'hybridation sur la détection. En effet, ces sels ioniques sont aussi des espèces chargées qui peuvent interagir avec le canal par effet de champ. Pour cela, lors de la dernière étape « d'hybridation », la solution contenant l'ADN cible complémentaire a été remplacée par du tampon d'hybridation seul. Sur les deux transistors à NF de longueur $6 \mu m$ testés (B et C), la variation maximale de tension de seuil observée suite à l'exposition au tampon d'hybridation est de seulement $\Delta V_{th, ref} = 0,2 V$ ce qui prouve que la contribution des sels sur la détection est relativement faible. Par ailleurs, nous pouvons en déduire, qu'une différence de tension de seuil supérieure $|\Delta V_{th, ref}| > 0,2 V$ est suffisamment significative pour prouver la présence d'ADN cible hybridé à la surface du canal. L'étude de la reproductibilité de ΔV_{th} entre le greffage de l'ADN sonde et l'hybridation de l'ADN cible est reportée sur la Figure IV-16 pour les 6 puces étudiées (DU, DV, EO, ER, FO et FV). La différence de tension de seuil due aux sels est également reportée sur le diagramme.

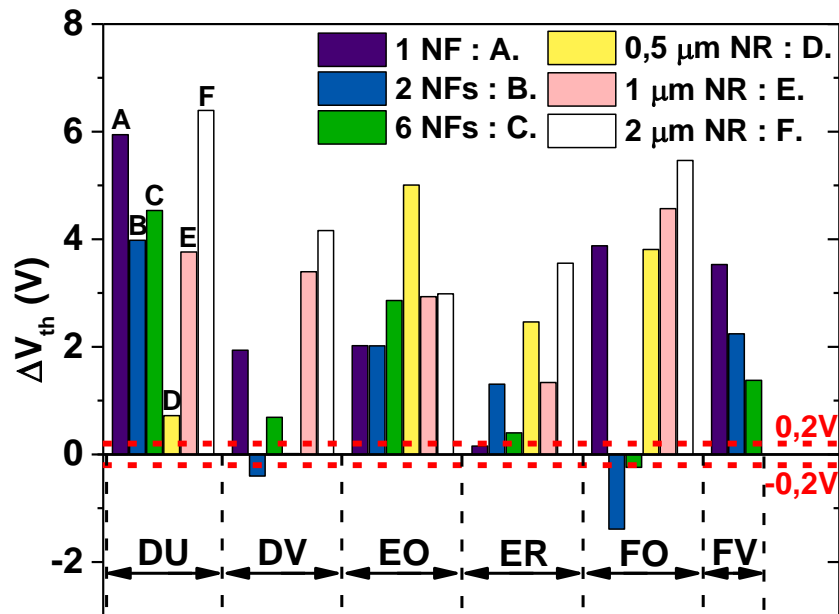


Figure IV-16 : Evolution de la différence de tension de seuil (ΔV_{th}) entre le greffage de l'ADN sonde et l'hybridation de l'ADN cible pour 33 transistors à canal long ($6 \mu m$) répartis sur 6 différentes puces (DU, DV, EO, ER, FO et FV). Les résultats sont regroupés en fonction de chaque puce. La différence de tension de seuil due aux sels ($\Delta V_{th, ref}$) est reportée sur le diagramme. Les transistors à NR de la puce FV ne sont pas reportés car ils ne fonctionnaient pas.

En tenant compte de la différence de tension de seuil due aux sels, nous constatons que sur les 33 transistors répartis sur 6 puces :

- **28 d'entre eux soit 85%** ont une variation positive de tension de seuil qui s'étend jusqu'à $6,4 V$. Ce résultat confirme la présence de charges négatives, apportées par l'ADN cible, lors de son hybridation avec l'ADN sonde à la surface du canal du transistor.
- 2 transistors (D de la puce DV et A de la puce ER) présentent un ΔV_{th} inférieur à $|\Delta V_{th, ref}|$ et ne seraient donc pas sensibles à la présence d'ADN hybridé à la surface du canal.
- 3 dispositifs ont cependant une tendance inversée à celle attendue car la différence de tension de seuil est négative. Ce résultat surprenant pourrait être dû à des transistors défaillants.

Grâce à cette statistique, nous avons estimé la variation de tension de seuil moyenne et l'écart-type pour tous les dispositifs afin d'évaluer, d'une part, l'effet de la largeur du canal sur la sensibilité des biocapteurs à partir des transistors à NF unique (A) et à NRs (D, E, F). D'autre part, nous avons aussi comparé les dispositifs A, B et C pour estimer l'influence du nombre de NFs sur la détection de l'hybridation de l'ADN. Les résultats de ces deux études sont présentés sur Figure IV-17.

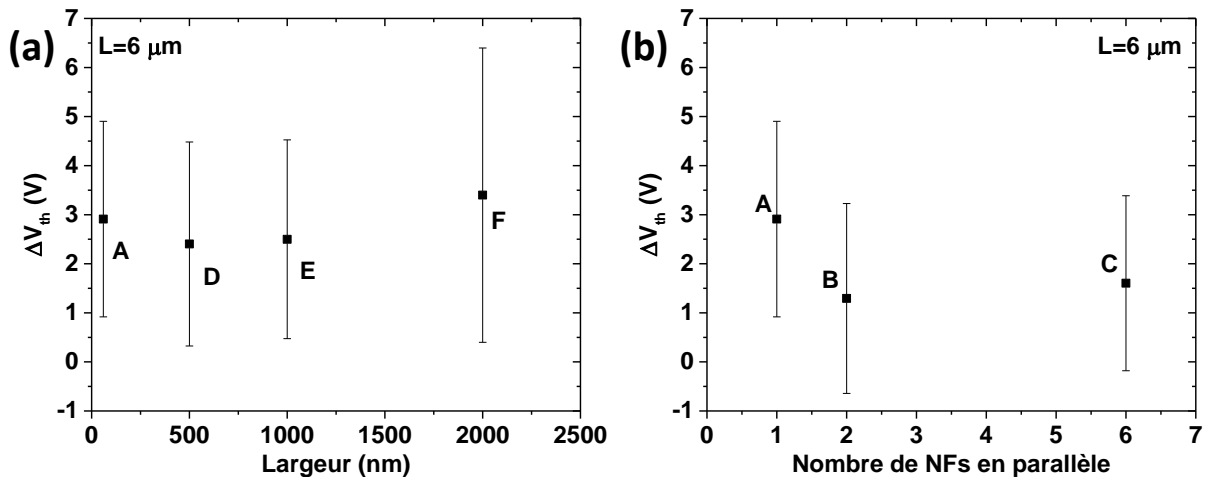


Figure IV-17 : Etude de l'effet (a) de la largeur (A, D, E et F) et (b) du nombre de NFs (A, B et C) sur la différence de tension de seuil (ΔV_{th}) entre le greffage de l'ADN sonde et l'hybridation de l'ADN cible. La moyenne et l'écart-type ont été estimés grâce à 33 transistors répartis sur 6 puces.

Sur la Figure IV-17(a) et (b), nous constatons qu'en moyenne la différence de tension de seuil est positive et oscille entre $2,5 V$ et $3,4 V$ lorsque la largeur du transistor augmente tandis qu'elle semble plutôt décroître d'environ $3,0 V$ à $1,5 V$ quand le nombre de NFs augmente. Toutefois, du fait de la dispersion importante d'environ $2 V$, il est important de rester prudent quant aux interprétations des résultats pour l'effet de la largeur et du nombre de NFs sur la détection de l'hybridation de l'ADN.

Par ailleurs, la variation de tension de seuil peut aussi permettre d'accéder à une estimation de la quantité de charges immobilisées à la surface des nanostructures. D'après Shaya *et al*, la quantité de charges par unité de surface immobilisées sur le canal lors de l'hybridation (N_{hybri}) est directement liée à la différence de tension de seuil par la relation suivante (Shaya *et al.*, 2008).

$$N_{hybri} = \frac{Q_{hybri}}{q} = -\Delta V_{th} \frac{C_{ox}}{q} \quad \text{Equation IV-1}$$

avec C_{ox} la capacité de l'oxyde. Pour une capacité plane, cette équation devient :

$$N_{hybri} = -\Delta V_{th} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{q t_{ox}} \quad \text{Equation IV-2}$$

ϵ_0 et ϵ_r représentent la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$) et celle du diélectrique de grille respectivement. q est la charge élémentaire ($q = -1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$).

Avec un diélectrique constitué de dioxyde de silicium ($\epsilon_r = 3,9$) d'une épaisseur $t_{ox} = 95 \text{ nm}$, la densité de charges négatives immobilisées sur le canal lors de l'hybridation est de l'ordre de $N_{hybri} = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ pour une différence de tension de seuil moyenne de $2,4 \text{ V}$. Sachant que chaque brin d'ADN cible porte 19 charges négatives (19 nucléotides), nous pouvons en déduire que la densité d'ADN hybridés est de l'ordre de 10^{10} cm^{-2} (surface planaire). Dans des travaux de thèse réalisés au LMGP, Virginie Lavalley (Lavalley, 2008; Lavalley et al., 2007) a estimé que la densité d'ADN sondes greffés à partir d'un protocole APTES similaire est de l'ordre de 10^{10} à 10^{11} cm^{-2} . La densité d'ADN cibles hybridés évaluée lors de notre étude, qui ne peut être qu'inférieure ou égale à la densité d'ADN sondes greffés, est ainsi en bon accord avec ces précédents travaux. Outre la quantité de charges apportées par l'ADN lors de son hybridation, la densité surfacique de pièges (N_{it}) est aussi un paramètre important à estimer. En effet, ces pièges, qui dégradent la pente sous le seuil du transistor, sont susceptibles d'écranter les charges apportées par l'ADN cible et peuvent donc entraver le fonctionnement du biocapteur (Lee et al., 2010). Par conséquent, il est essentiel pour pouvoir détecter l'hybridation que la densité de pièges soit inférieure à la densité de charges apportée par l'ADN cible. Or la densité surfacique de pièges extraite de la pente sous le seuil (75 mV.dec^{-1}) a été estimée à $N_{it} = 4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Même si $N_{hybri} > N_{it}$, ces valeurs restent relativement proches ce qui pourrait expliquer la dispersion importante des résultats observés.

Pour conclure, nous pouvons en déduire que ces transistors à NF et NR obtenus par une technologie descendante permettent de détecter l'hybridation de l'ADN par effet de champ grâce au suivi des variations de tension de seuil. Les différences positives de la tension de seuil entre l'hybridation de l'ADN cible complémentaire et le greffage de l'ADN confirment la présence de charges négatives apportées par l'ADN lors de son hybridation. D'après nos observations, les transistors à canal long ($6 \mu\text{m}$) sont plus sensibles à l'hybridation de l'ADN. Une étude statistique sur 33 transistors répartis sur 6 puces différentes révèle que 85 % des transistors à canal long sont capables de détecter l'ADN à une concentration de $2 \mu\text{M}$. Toutefois, la dispersion importante des différences de tension de seuil n'a pas permis d'établir une possible contribution de la largeur et du nombre de NFs sur la détection. Enfin, d'après nos estimations, l'ADN cible s'hybride à hauteur de 10^{10} doubles brins. cm^{-2} .

Dans la section suivante, nous nous attardons sur l'intégration des transistors à nanonet de Si sous forme de biocapteurs à ADN puis à l'étude de la détection électrique de l'hybridation d'ADN.

IV.3. Vers la détection de l'hybridation de l'ADN par effet de champ avec des nanonets de silicium

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les transistors à nanonets de Si passivés avec de l'alumine présentent d'excellentes performances électriques qui sont en mesure de concurrencer celles des transistors à NF unique qui ont déjà prouvé leur potentiel en tant que capteurs ultra-sensibles. En raison du temps nécessaire pour la réalisation et l'optimisation de ces transistors, nous nous focalisons dans cette partie sur des résultats préliminaires de la détection de l'ADN avec les NN-FETs de Si. L'objectif est d'étudier la sensibilité du nanonet (qui joue le rôle de transducteur) vis-à-vis de l'ADN mais aussi des diverses molécules ajoutées lors du protocole de bio-fonctionnalisation (GOPS, APTES, greffage de l'ADN sonde). De plus, nous comparons aussi les résultats de détection de l'ADN sur les échantillons passivés et non-passivés afin d'étudier l'influence de la couche de passivation sur la bio-détection. Nous avons décidé de nous focaliser principalement sur les variations des différents paramètres électriques (courant à l'état On, pente sous le seuil, rapport de l'état On sur Off) plutôt que la tension de seuil car les différents types d'échantillons présentent des caractéristiques électriques qui diffèrent d'un échantillon à un autre ce qui ne permet d'utiliser la précédente méthode d'extraction de la tension de seuil (interpolation à courant constant).

IV.3.1. Biocapteurs APTES à ADN

Nous allons tout d'abord nous intéresser à l'intégration des transistors à nanonet sous forme de biocapteur en utilisant le protocole APTES. Cette étude a été réalisée sur un échantillon élaboré avec une densité de $80 \times 10^6 \text{ NFs} \cdot \text{cm}^{-2}$ (volume de suspension de NFs filtrée de 34 mL) et passivé avec 8 nm d'alumine. Comme pour les puces réalisées avec une technologie descendante, nous avons réalisé une analyse préliminaire du procédé de bio-fonctionnalisation par des mesures d'épifluorescence :

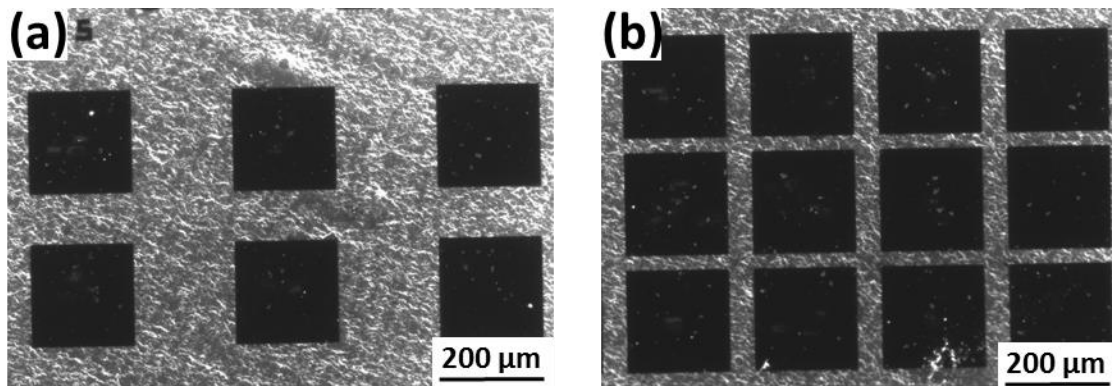


Figure IV-18 : Images par microscopie d'épifluorescence d'un nanonet passivé élaboré avec un volume de suspension de NFs filtrée de 34 mL soit une densité de $80 \times 10^6 \text{ NFs} \cdot \text{cm}^{-2}$ (temps d'exposition de 2,6 s). (a) correspond à des transistors de longueurs de canal de 100 (verticalement) et 200 µm (horizontalement) tandis que (b) illustre des dispositifs de longueurs de 30 (verticalement) et 50 µm (horizontalement). Les « carrés noirs » correspondent aux contacts métalliques pour lesquels l'or constitue la couche supérieure sur laquelle l'ADN sonde ne peut être greffé.

Nous constatons sur les images d'épifluorescence (Figure IV-18) que le contraste de brillance entre le canal des transistors et les contacts montre clairement que l'hybridation et donc la bio-fonctionnalisation se sont correctement déroulées sur le nanonet. En effet, même si le grossissement n'est pas suffisant pour

visualiser directement les NFs, nous sommes capables d'observer de façon nette la morphologie du nanonet. Ce résultat confirme que les nanonets exacerbent le signal de fluorescence comme cela a pu être montré durant les précédents travaux de thèse de Pauline Serre (Serre, 2014; Serre et al., 2015b, 2013). Par ailleurs, l'absence de brillance sur les contacts, dont la couche surfacique est constituée d'or, confirme qu'ils n'ont pas été fonctionnalisés. Bien que ce résultat soit attendu puisque l'or ne peut être fonctionnalisé avec ce protocole, cela témoigne tout de même de l'efficacité du nettoyage après l'hybridation car peu d'ADN cible semble s'être adsorbé sur les contacts.

Comme pour les précédents échantillons, nous avons réalisé les caractérisations électriques à chaque étape du procédé de bio-fonctionnalisation : avant fonctionnalisation (0), après silanisation avec l'APTES (1), après greffage de l'ADN sonde (2) et enfin après hybridation avec l'ADN cible complémentaire (3). Pour cela, nous avons suivi le comportement électrique de 3 à 5 dispositifs par longueur de canal allant de 5 à 1000 μm , ce qui permet d'étudier simultanément les MPC-FETs (5 μm) et NN-FETs (de 20 à 1000 μm). Nous avons représenté sur la Figure IV-19 l'évolution du courant à l'état On au cours du procédé de bio-fonctionnalisation de chacun des 33 transistors testés. L'encart de cette figure présente les caractéristiques de transfert d'un dispositif d'une longueur de canal de 50 μm après chacune des étapes de bio-fonctionnalisation.

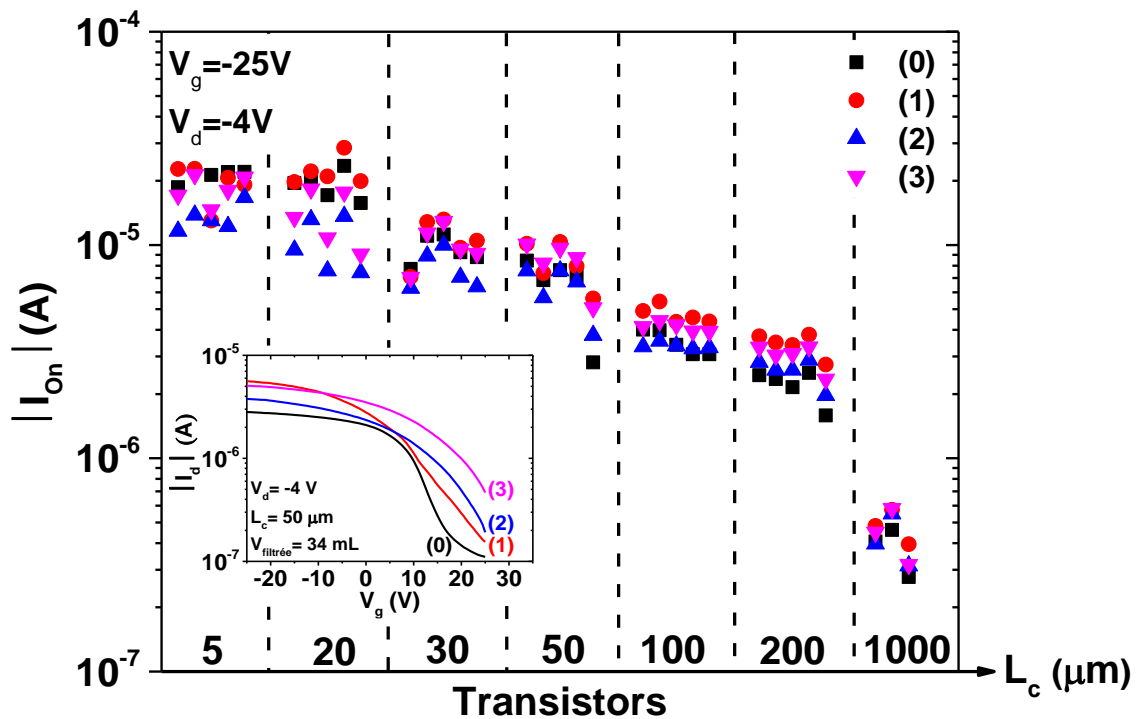


Figure IV-19 : Evolution du courant à l'état On au cours du procédé de bio-fonctionnalisation de chacun des 33 transistors testés. Ces derniers ont été classés dans l'ordre croissant de la longueur du canal. L'encart représente l'évolution des caractéristiques de transfert d'un transistor d'une longueur de 50 μm après chaque étape de bio-fonctionnalisation. Pour cette étude, le nanonet a été élaboré avec une densité de $80 \times 10^6 \text{ NFs} \cdot \text{cm}^{-2}$ (volume de suspension de NFs filtrée de 34 mL) puis passivé avec 8 nm d'alumine. Les étapes de bio-fonctionnalisation sont indexées comme suit : avant fonctionnalisation (0), après silanisation à l'APTES (1), greffage de l'ADN sonde (2) et après hybridation avec l'ADN cible complémentaire (3).

D'après l'encart de la Figure IV-19, nous constatons que les différentes molécules ajoutées à chaque étape de bio-fonctionnalisation influent clairement sur les caractéristiques électriques des dispositifs. Toutefois, en raison de la très faible modulation du courant pour ce transistor à nanonet dense, il apparaît évident de se consacrer plutôt au courant à l'état On que sur la tension de seuil. Après silanisation (1), on note une augmentation du courant à l'état On, suivi d'une diminution après greffage de l'ADN sonde (2) pour finalement augmenter de nouveau après hybridation (3) (Figure IV-19). D'après les résultats présentés sur cette Figure IV-19, 85 % des dispositifs affichent une augmentation du courant après silanisation. 99 % d'entre eux montrent une diminution après greffage de l'ADN sonde et enfin 100 % des transistors voient leur courant augmenter après hybridation avec l'ADN cible complémentaire.

Ces résultats sont très encourageants et prometteurs puisqu'ils montrent que les nanonets sont effectivement sensibles aux différentes molécules ajoutées en surface et donc à leur environnement électrique extérieur. De plus, les mêmes variations de courant sont observées à chacune des étapes de bio-fonctionnalisation pour plus de 85 % d'entre eux. L'étape d'hybridation qui correspond au fonctionnement réel du capteur se traduit par un comportement identique des dispositifs car 100 % des transistors voient leur courant augmenté. Par ailleurs, ces variations sont identiques à celles relevées précédemment lors de l'étude de l'évolution de la tension de seuil, après chacune des étapes, pour les nanostructures obtenues avec une approche descendante (Figure IV-12 de la page 168). Par conséquent, même s'il est difficile d'extraire une tension de seuil pour ces dispositifs, cela suggère que les deux types de transistors suivent le même comportement en présence de molécules chargées. Afin de quantifier cette augmentation du courant à l'état On mesuré après hybridation, nous avons calculé la variation relative de courant entre l'étape d'hybridation et de greffage notée ΔI par rapport au courant après greffage noté I_{greffage} . Après avoir calculé ce rapport des courants pour l'ensemble des transistors, nous avons représenté sur la Figure IV-20 la moyenne accompagnée de son écart-type pour chaque longueur de canal.

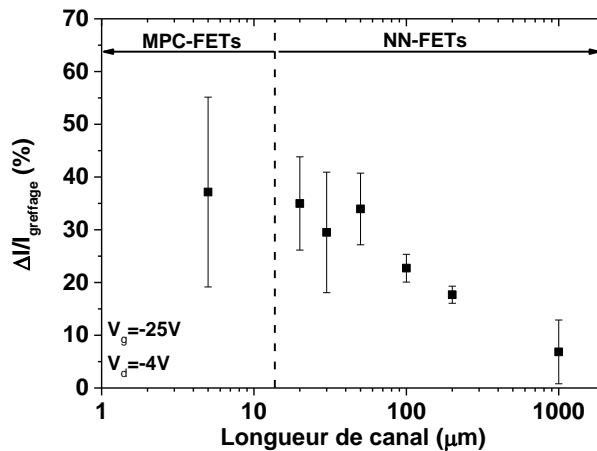


Figure IV-20 : Evolution de la variation relative de courant à l'état On entre l'étape d'hybridation et de greffage par rapport au courant après greffage en fonction de la longueur de canal. Ces valeurs ont été calculées à partir de la précédente Figure IV-19.

La variation de courant entre l'hybridation et le greffage semble être globalement constante à une valeur de l'ordre $35 \pm 11 \%$ pour une longueur de canal comprise entre 5 et $50 \mu m$ (Figure IV-20). Au-delà de $50 \mu m$, cette variation diminue de façon monotone jusqu'à environ 7% pour une longueur de $1000 \mu m$. Il est intéressant de noter que les variations de courant mesurées pour les MPC-FETs sont plus dispersées que celles des NN-FETs ce qui pourrait provenir de l'effet moyenne du nanonet. Nous pouvons en déduire que les NN-FETs, en plus de présenter des performances électriques nettement supérieures à celles des MPC-FETs (chapitre III), affichent une variation relative de courant à l'hybridation comparable aux MPC-FETs tout en offrant une dispersion plus faible. Tous ces résultats confortent l'idée que les nanonets constituent une alternative prometteuse aux dispositifs à NF unique pour la bio-détection.

Toutefois, il est important d'ajouter que, durant l'étape de réduction des imines (après le greffage de l'ADN sonde), plusieurs contacts électriques se sont décollés. Ainsi, en l'absence de couche protectrice des contacts, ce protocole ne peut être envisagé à long terme. Par ailleurs, le glutaraldéhyde, qui assure la liaison entre l'APTES et l'ADN sonde, est un composé toxique et qui nécessite une étape supplémentaire par rapport au protocole GOPS. Ainsi, ce protocole GOPS, qui a été récemment mis au point pour les nanonets de ZnO durant les travaux de thèse de Thomas Demes (Demes, 2017), permettrait de palier à ces divers problèmes.

IV.3.2. Influence de la silanisation APTES et GOPS sur les mesures électriques

Avant de détecter l'hybridation d'ADN à partir de ce nouveau protocole GOPS, nous avons étudié en amont l'influence de la silanisation APTES et GOPS sur les mesures électriques. Cette étude comparative a été réalisée sur des transistors pour lesquels les nanonets ont été élaborés avec la même densité de NFs de $23 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ (volume de suspension de NFs filtrée de 10 mL) puis passivés avec 6 et 8 nm d'alumine. Bien que ces épaisseurs soient légèrement différentes, nous avons montré dans le chapitre précédent qu'à partir de 6 nm d'alumine les propriétés électriques sont constantes ce qui nous permet tout de même de réaliser la comparaison entre les deux procédés de silanisation. Les transistors, dont les longueurs s'étendent de 20 à $100 \mu m$, ont été ensuite caractérisés avant puis après silanisation à une tension de drain constante de $-4V$.

A titre d'exemple, nous avons illustré, sur la Figure IV-21, les caractéristiques de transfert avant puis après silanisation par (a.1) APTES et (b.1) GOPS sur deux transistors d'une longueur de $30 \mu m$. Pour les deux types de silane, nous remarquons sur ces figures une augmentation du courant à l'état On du transistor tandis que le courant Off reste globalement constant ce qui se traduit par une amélioration du rapport I_{On} sur I_{Off} . De plus, nous observons aussi une claire diminution simultanée de la pente sous le seuil après la silanisation au GOPS et à l'APTES. Afin de mener une étude statistique et rigoureuse de l'effet de la silanisation sur les performances électriques des transistors, nous avons extrait puis rassemblé sur la Figure IV-21 les variations relatives liées à la silanisation du rapport I_{On} sur I_{Off} (2) et de la pente sous le seuil (3) des 43 transistors mesurés.

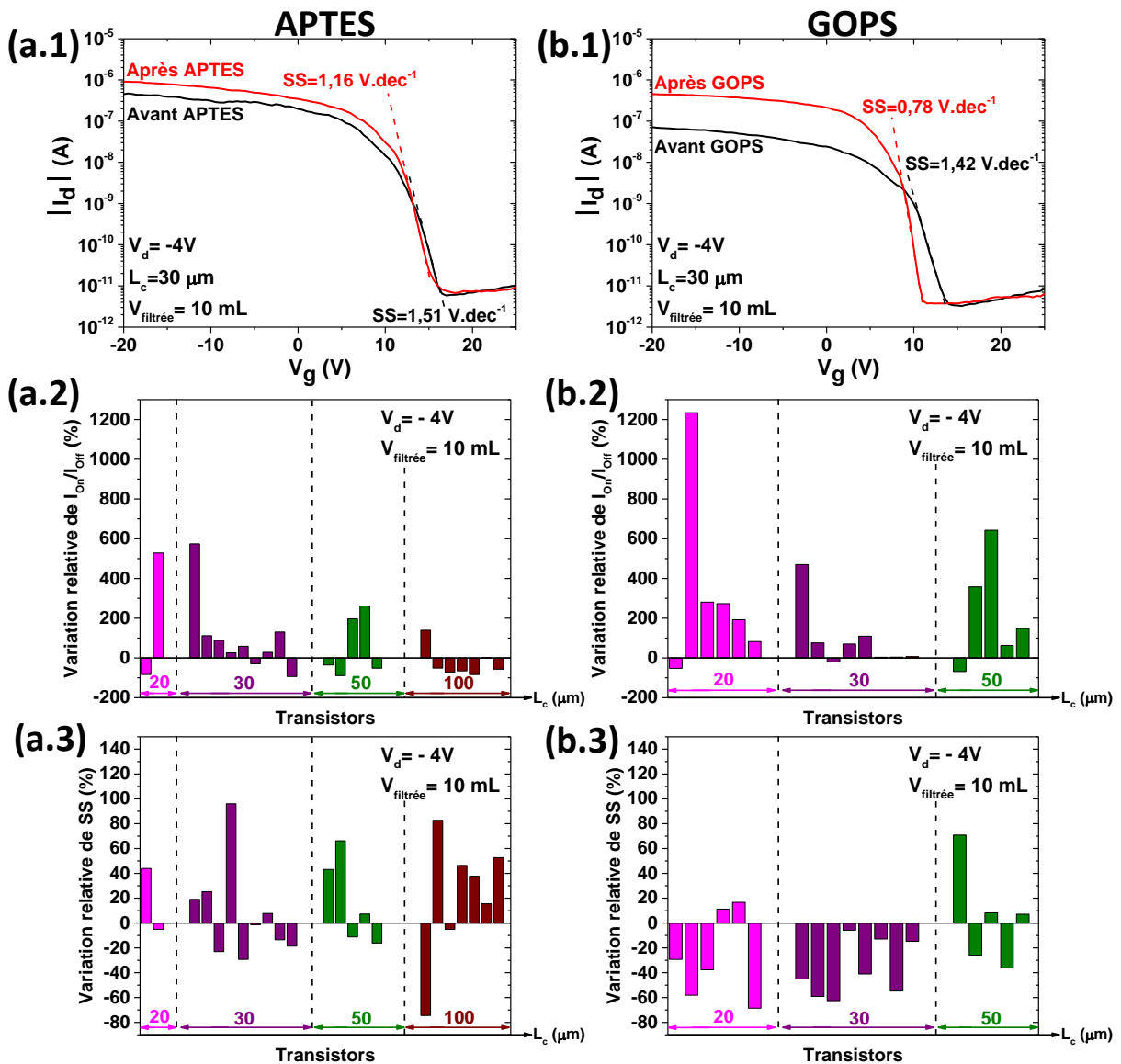


Figure IV-21 : Etude comparative de la silanisation par (a) APTES et (b) GOPS des transistors à nanonets passivés (densité de $23 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ soit un volume de suspension de NFs filtrée de 10 mL). L'épaisseur d'alumine est de 8 nm pour (a) et 6 nm pour (b). (1) représente des caractéristiques de transfert avant et après silanisation. (2) et (3) correspondent aux variations relatives liées à la silanisation du rapport I_{on} sur I_{off} et de la pente sous le seuil pour les différents transistors testés. Ces derniers ont été classés dans l'ordre croissant de la longueur du canal. Pour toutes ces figures, la tension de drain appliquée est de -4 V .

D'après la Figure IV-21(a.2) et (a.3), nous constatons que le rapport I_{on} sur I_{off} et la pente sous le seuil ne s'améliorent que pour environ 52 % et 43 % des transistors après silanisation avec l'APTES, respectivement. A l'inverse, nous remarquons qu'après silanisation avec le GOPS, le rapport I_{on} sur I_{off} augmente pour 84 % des transistors tandis que la pente sous le seuil diminue pour 74 % d'entre eux (Figure IV-21(b.2) et (b.3)). Au regard de cette étude statistique comparative, il apparaît que la silanisation par GOPS offre, en plus des divers avantages énoncés précédemment, une amélioration des propriétés électriques des transistors. Contrairement à ce que nous avons observé sur les transistors à nanostructure

obtenus par une technologie descendante (partie IV.2.3.2 de la page 167), ces améliorations ne peuvent être expliquées par un couplage purement électrostatique entre les molécules ajoutées et le canal car, dans ce cas, le silane entrainerait uniquement un décalage de tension de seuil. Ainsi, le silane pourrait jouer aussi le rôle de couche de passivation au même titre que l'alumine. En effet, Cui *et al* (Cui et al., 2003) ont reporté une nette amélioration des propriétés électriques des transistors à NF unique (augmentation de la mobilité, transconductance et du rapport I_{On} sur I_{Off}) en passivant la surface de NFs avec du 4-nitrophényl octadécanoate et du bromure de tétraéthylammonium. D'après leurs travaux, ces molécules permettent de compenser les défauts de charges présents naturellement dans l'oxyde natif et à l'interface entre l'oxyde et le NF. Cela permet de réduire les pièges d'interface et de diminuer les phénomènes de diffusion des porteurs, améliorant ainsi les propriétés électriques. Récemment, Rajan *et al* (Rajan et al., 2014) ont mis en évidence, par des mesures de bruit, une réduction de la densité de pièges après avoir fonctionnalisé des nanorubans avec de l'APTES. D'après leurs analyses, l'APTES réduirait les interactions de charges à l'interface entre l'oxyde et l'électrolyte. Pour notre étude, l'APTES et le GOPS seraient alors susceptibles de modifier la densité de pièges. Afin de quantifier ces variations des propriétés électriques liées à ces deux silanes, nous avons représenté sur la Figure IV-22 le rapport I_{On} sur I_{Off} moyen et la pente sous le seuil moyenne en fonction de la longueur du canal (ces paramètres ont été calculés partir de la Figure IV-21).

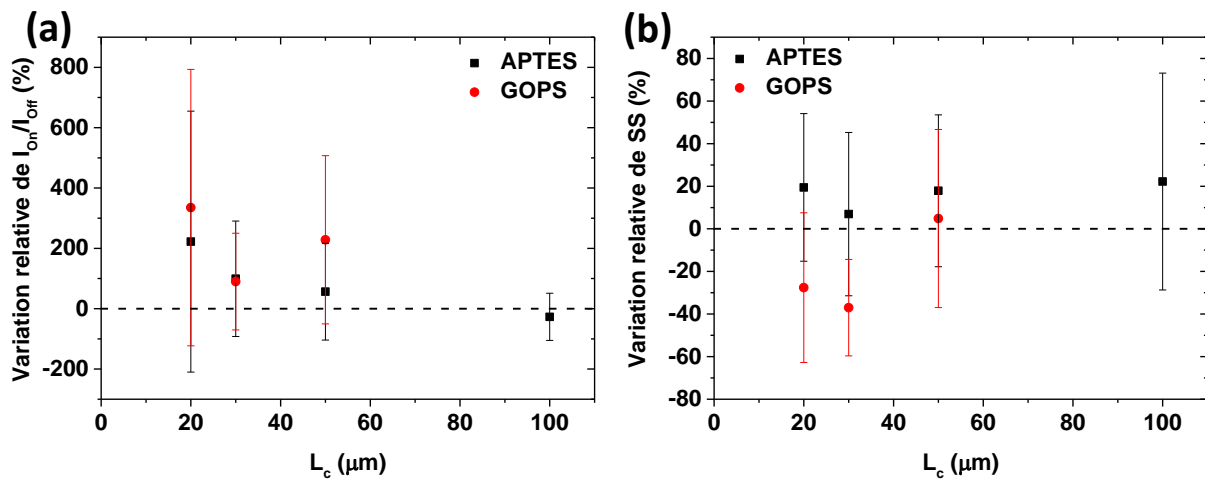


Figure IV-22 : Comparaison de la variation relative (a) de I_{On} sur I_{Off} et (b) de la pente sous le seuil en fonction de la longueur du canal des transistors après silanisation à l'APTES et au GOPS.

Comme énoncé auparavant, nous constatons sur la Figure IV-22(a) et (b) que le GOPS engendre en moyenne une augmentation plus importante du rapport I_{On} sur I_{Off} et une diminution de la pente sous le seuil alors qu'elle reste plus ou moins constante pour l'APTES. Ces améliorations pourraient s'expliquer par une compensation des défauts de charge présents à l'interface entre l'alumine et les NFs. Toutefois, ces valeurs sont relativement dispersées et semblent aussi dépendre de la longueur du canal. Il se pourrait donc que ces silanes impactent aussi les jonctions entre NFs. Des mesures de bruit seront réalisées durant les travaux de thèse de Thibault Cazimajou pour élucider ces différents phénomènes, notamment le rôle des silanes sur la densité de pièges.

IV.3.3. Biocapteurs GOPS à ADN

IV.3.3.1. Transistors à nanonet passivé à l'alumine

Une fois la silanisation au GOPS réalisée, nous avons procédé au greffage de l'ADN sonde puis à l'hybridation de l'ADN cible complémentaire sur des transistors à nanonet de densité de $23 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ passivé avec 6 nm d'alumine (volume de suspension de NFs filtrée de 10 mL). Les caractéristiques de transfert sont illustrées sur la Figure IV-23 à chaque étape du procédé de bio-fonctionnalisation pour des transistors de longueur de canal de 20 μm ((a) et (b)), 30 μm ((c) et (d)) et 50 μm ((e) et (f)).

- **Silanisation :**

Outre les variations du rapport I_{on} sur I_{off} et de la pente sous le seuil relevées précédemment, nous constatons aussi une diminution de la tension de seuil après la silanisation comprise entre -1 V et -7 V , suggérant l'apport des charges équivalentes positives par le GOPS. Ce résultat est étonnant car nous avons observé un décalage inversé de la tension de seuil après la silanisation à l'APTES sur les transistors obtenus par une technologie descendante (Figure IV-12 de la page 168). Nous avons vu précédemment que, d'après la littérature (Chu et al., 2013), un décalage positif est attendu après silanisation avec l'APTES en raison du caractère électronégatif des oxygènes des siloxanes (Si-O-Si) qui sont situés juste au-dessus du canal. Bien que l'APTES et le GOPS soient constitués de chaînes différentes, ces siloxanes sont présents dans les deux cas et un décalage positif de la tension de seuil devrait donc être attendu même après silanisation au GOPS. D'après la littérature (Paska and Haick, 2009), une telle différence pourrait trouver son origine dans le taux de réticulation des molécules de silane entre elles. Pour rappel, la silanisation est un procédé qui se déroule en deux étapes : tout d'abord les silanes se lient à la surface du substrat puis vont se lier avec les autres silanes voisins formant, dans le cas idéal, une monocouche homogène et auto-assemblée.

Lors de la silanisation avec le composé hexyltrichlorosilane, Paska et Haick ont observé une augmentation de la tension de seuil lorsque le taux de réticulation entre les molécules de silanes augmente (Paska and Haick, 2009). D'après les auteurs, cette augmentation de charges négatives à la surface du canal (augmentation de la tension de seuil) résulte d'une amélioration des interactions intermoléculaires au fur et à mesure que le taux de réticulation augmente. A l'inverse, lorsqu'il y a une faible voire aucune réticulation, ils ont observé un décalage négatif de la tension de seuil qui provient de charges positives ou d'une diminution des charges négatives lors de la fixation des silanes à la surface du canal. L'absence de réticulation ne permet pas la formation des interactions intermoléculaires évoquées précédemment.

Pour notre étude, le décalage positif de tension de seuil après la silanisation à l'APTES sur les transistors obtenus par une technologie descendante est ainsi synonyme d'un important taux de réticulation entre les molécules de silane et permet ainsi de favoriser les interactions intermoléculaires. Toutefois, le décalage négatif qui survient lors la silanisation avec le GOPS sur les nanonets passivés pourrait être dû à un faible taux de réticulation entre les molécules. En effet, ce procédé encore récent au LMGP n'a pas été totalement optimisé.

- **Greffage de l'ADN sonde et hybridation avec l'ADN cible complémentaire :**

Lors du greffage de l'ADN sonde (étape (2)), deux tendances semblent se distinguer :

- Une partie des transistors présentent une dégradation importante des caractéristiques électriques qui se manifestent par une très faible voire absence de modulation du courant (Figure IV-23(b), (d) et (f)). Ensuite, une fois l'hybridation avec l'ADN cible complémentaire réalisée (étape (3)), les caractéristiques électriques de ces dispositifs sont similaires à celles mesurées après greffage.

- Une autre partie des transistors modulent toujours le courant mais présentent tout de même une dégradation de leurs caractéristiques électriques, notamment une diminution du courant On, une augmentation du courant Off et de la pente sous le seuil (Figure IV-23(a), (c) et (e)). Il est intéressant de noter, qu'après greffage de l'ADN sonde (étape (2)), les caractéristiques électriques sont clairement décalées vers des tensions positives. Avec une augmentation de la tension de seuil de l'ordre de 10 V, ce décalage positif est en accord avec l'ajout de charges négatives apportées par l'ADN sonde. Après hybridation avec l'ADN cible complémentaire (étape (3)), les caractéristiques électriques sont légèrement décalées vers des tensions de grille négatives, ce qui est à l'encontre des résultats attendus. De plus, nous remarquons aussi des augmentations et diminutions du courant à l'état On après hybridation.

Nous pouvons conclure sur cette étude que le GOPS apporterait des charges équivalentes positives ou une réduction de charges négatives. Cependant, d'après la littérature (Paska and Haick, 2009), ce résultat suggère un faible taux de réticulation entre les molécules de silane et nous montre que cette étape du protocole GOPS nécessite encore d'être optimisée. De plus, bien que nous ayons observé, comme attendu, un décalage positif après le greffage de l'ADN sonde, nous avons remarqué aussi une forte dégradation des performances électriques des transistors. A ce jour, il est difficile d'expliquer de telles dégradations. Toutefois, le faible taux de réticulation de la première couche de silane pourrait donner quelques éléments de réponse. En effet, l'absence d'une couche homogène de silane pourrait rendre difficile les interactions électrostatiques ultérieurs entre les brins d'ADN sondes puis cibles. Ainsi, comme l'a observé (Chu et al., 2013), le désordre structural entre les brins d'ADN peut être à l'origine d'une modification des caractéristiques électriques. A fortiori, ce désordre diminuerait la sensibilité des biocapteurs ce qui pourrait expliquer aussi le faible décalage de la tension de seuil après l'hybridation de l'ADN cible.

Afin d'étudier l'influence de la couche de passivation sur la détection de l'ADN, un travail similaire, réalisé sur des nanonets non-passivés, est présentée dans la partie suivante.

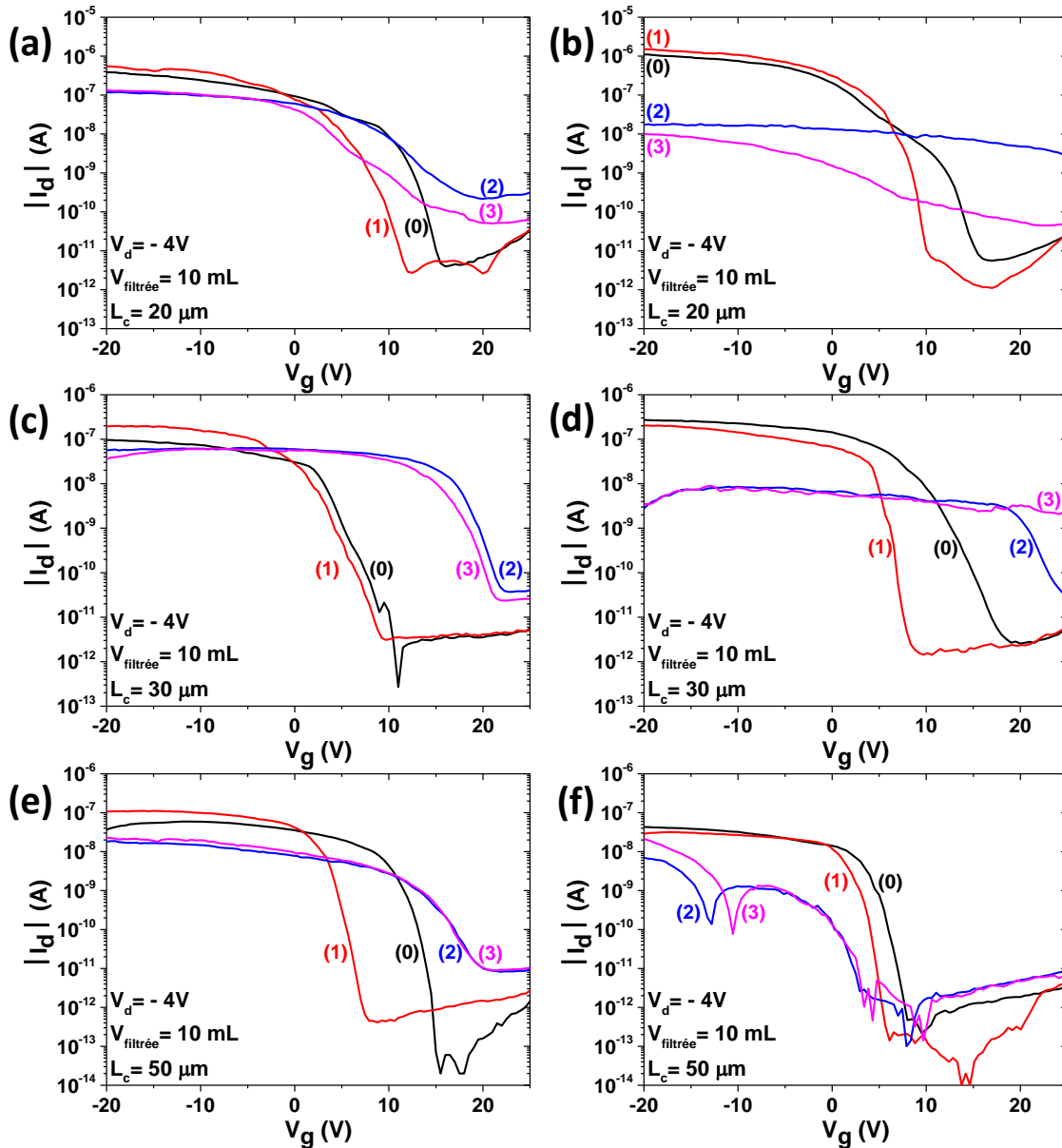


Figure IV-23 : Intégration des transistors à nanonets passivés avec l'alumine sous forme de biocapteurs GOPS à ADN. Caractéristiques de transfert après chaque étape du procédé de bio-fonctionnalisation pour des transistors de longueur de canal de $20 \mu\text{m}$ ((a) et (b)), $30 \mu\text{m}$ ((c) et (d)) et $50 \mu\text{m}$ ((e) et (f)). (a), (c) et (e) font référence à des transistors qui modulent après greffage tandis que (b), (d) et (f) correspondent à des transistors qui modulent faiblement le courant après greffage de l'ADN sonde. Les étapes de bio-fonctionnalisation sont indexées comme suit : avant fonctionnalisation (0), après silanisation au GOPS (1), greffage de l'ADN sonde (2) et après hybridation avec l'ADN cible complémentaire (3).

IV.3.3.2. Transistors à nanonet non-passivé

Dans cette dernière partie, nous avons intégré les transistors à nanonet non-passivé (NFs recouverts de leur oxyde natif) sous forme de biocapteurs en vue d'étudier, d'une part, la sensibilité de ces dispositifs vis-à-vis des différentes molécules ajoutées lors du procédé de bio-fonctionnalisation¹⁵ et, d'autre part, de comparer les résultats avec les précédents dispositifs. Toutefois, nous avons vu dans le précédent chapitre que ces transistors présentent des performances nettement plus faibles que les transistors à nanonet passivé. Par conséquent, afin de maximiser le courant à l'état On des dispositifs, nous avons utilisé des transistors constitués de nanonets denses d'environ $65 \times 10^6 \text{ NFs. cm}^{-2}$ (volume de suspension de NFs filtrée de 28 mL) et d'une longueur courte de canal de $15 \mu\text{m}$. Les caractéristiques de transfert sont représentées sur la Figure IV-24(a) et (b) pour deux NN-FETs à chaque étape du procédé d'intégration.

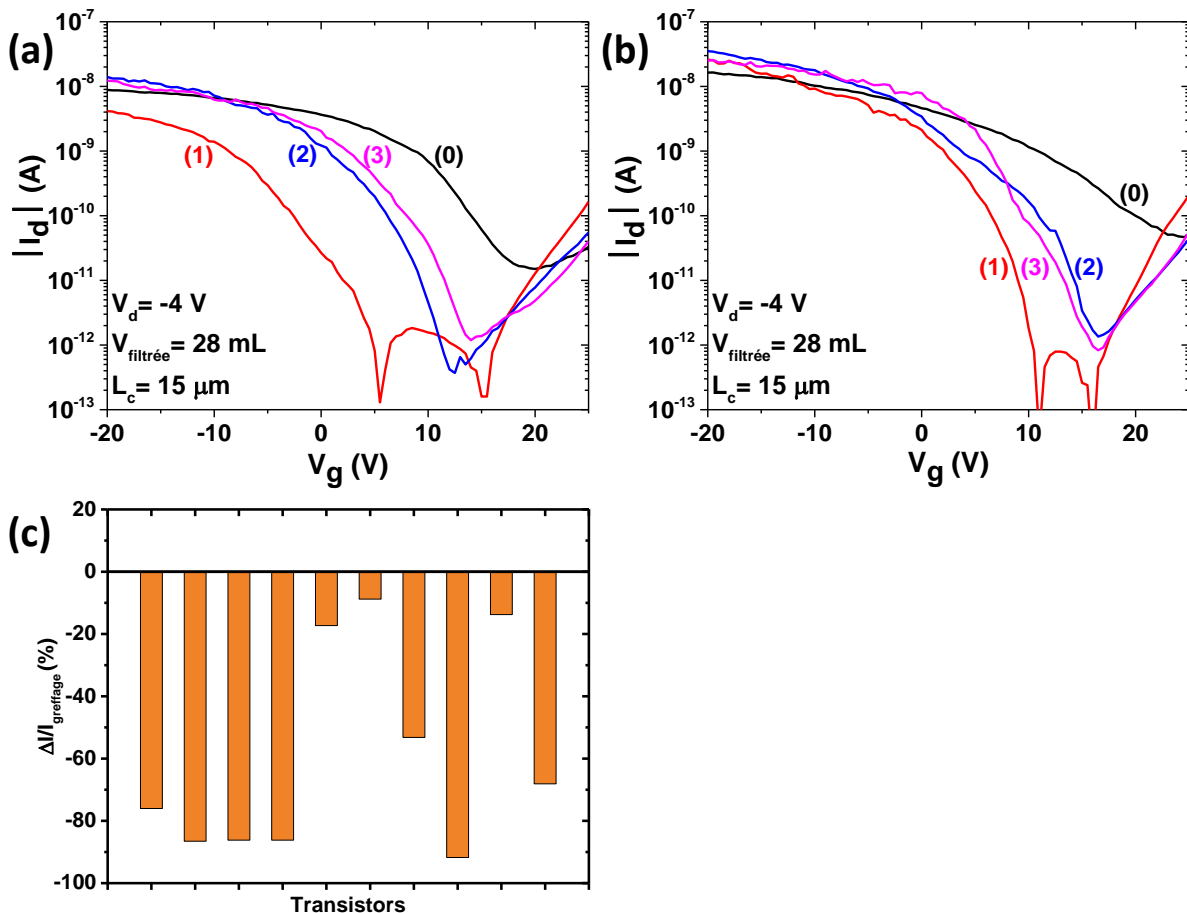


Figure IV-24 : Intégration des transistors à nanonets non-passivés sous forme de biocapteurs à ADN. (a) et (b) correspondent à des caractéristiques de transfert après chaque étape du procédé de bio-fonctionnalisation pour deux NN-FETs de longueur de canal de $15 \mu\text{m}$. Les étapes de bio-fonctionnalisation sont indexées comme suit : avant fonctionnalisation (0), après silanisation au GOPS (1), greffage de l'ADN sonde (2) et après hybridation avec l'ADN cible complémentaire (3). La tension de drain appliquée est de -4 V. (c) Evolution de la variation relative de courant à l'état On entre l'étape d'hybridation et de greffage par rapport au courant après greffage.

¹⁵ T. T. Nguyen, M. Legallais, F. Morisot, T. Cazimajou, M. Mouis, B. Salem, V. Stambouli and C. Ternon, "On the development of label-free DNA sensor using silicon nanonet field-effect transistors," *Proceedings*, vol. 1, no. 4, pp.312, 2017. <doi: 10.3390/proceedings1040312>

Chapitre IV : Réalisation de biocapteurs et étude de la détection de l'ADN par effet de champ avec des nanonets de silicium

Pour ces deux transistors à nanonets non-passivés (Figure IV-24(a) et (b)), nous pouvons constater des variations similaires à celles décrites précédemment pour les transistors à nanonets passivés :

- Nous remarquons, d'une part, une amélioration du rapport I_{On}/I_{Off} et de la pente sous le seuil après silanisation au GOPS (1) ce qui est en accord avec une diminution de la densité de pièges à l'interface entre l'oxyde natif et les NFs. D'autre part, bien qu'il soit difficile d'extraire précisément une tension de seuil, nous constatons aussi un décalage net des caractéristiques vers des tensions négatives après silanisation. Ce résultat confirme de nouveau les précédentes observations à savoir un faible taux de réticulation entre les molécules de silane.
- Après greffage de l'ADN sonde (2), les caractéristiques sont une nouvelle fois décalées de plusieurs volts vers des tensions positives, suggérant l'apport de charges négatives par l'ADN.

Comme l'ajout d'ADN cible complémentaire ne permet pas de distinguer une tendance claire sur le sens de décalage des courbes, nous nous sommes focalisés sur l'évolution du courant à l'état On de plusieurs transistors (Figure IV-24(c)). L'ensemble des dix dispositifs mesurés voit leur courant à l'état On diminuer entre 9 % et 92 % ce qui confirme que les biocapteurs à effet de champ à base de nanonets sont effectivement sensibles aux charges portées par l'ADN.

IV.4. Conclusions du chapitre

A partir des résultats de fluorescence observés dans ce chapitre, nous avons été capables d'intégrer avec succès les transistors à nanonets et à nanostructures obtenus par une technologie descendante sous forme de biocapteurs à ADN. De plus, nous avons montré que ces deux types de dispositifs apparaissent comme des matériaux sensibles à leur environnement électrique extérieur car ils voient leurs caractéristiques électriques considérablement modifiées durant le procédé de bio-fonctionnalisation et notamment après hybridation de l'ADN cible complémentaire. Nous avons ainsi montré, pour la première fois, que les NN-FETs de Si (fonctionnalisés avec le protocole APTES) peuvent effectivement être utilisés comme biocapteurs à effet de champ pour la détection de l'hybridation de l'ADN. Nous avons montré également que l'hybridation de l'ADN peut être détectée électriquement avec des transistors à nanostructures obtenus par une technologie descendante.

D'une part, nous avons observé, pour les transistors à nanostructures obtenues par une technologie descendante, qu'un couplage purement électrostatique a lieu entre le canal et les molécules immobilisées à sa surface. Le décalage des tensions de seuil qui survient lors de l'ajout des différentes molécules du procédé de bio-fonctionnalisation donne une information non seulement sur la charge équivalente portée par les molécules mais aussi sur leur quantité. Nous avons observé, lors de l'hybridation de l'ADN cible complémentaire, une augmentation de la tension ce qui est en accord avec la présence de charge négative portée par chaque nucléotide. D'après nos estimations, la densité d'ADN hybridés serait de l'ordre de 10^{10} cm^{-2} .

D'autre part, lors de l'intégration des transistors à nanonet passivé sous forme de biocapteurs, ces dispositifs affichent une augmentation du courant après hybridation avec une excellente reproductibilité (100 %) pour des longueurs de canal comprises entre 5 et 1000 μm , avec un optimum de sensibilité qui se distingue entre 5 et 50 μm . Ainsi, même en présence de nombreuses jonctions NFs-NFs, les NN-FETs présentent une sensibilité comparable aux MPC-FETs tout en offrant une meilleure reproductibilité.

Toutefois, ce travail a révélé que l'utilisation du protocole APTES n'est pas indiquée pour l'immobilisation de l'ADN sonde sur les nanonets car la réduction des imines, nécessaire pour stabiliser les liaisons chimiques, peut provoquer le décollement des contacts électriques. Pour éviter cette étape critique, nous avons remplacé l'APTES par un autre organosilane, le GOPS, qui repose en plus sur un protocole plus court et moins toxique. Une étude détaillée sur la silanisation des NN-FETs a révélé que ces deux organosilanes peuvent améliorer les propriétés électriques des transistors, probablement grâce à une compensation des défauts de charges présents à l'interface entre l'oxyde et les NFs. Malgré la réduction importante de la quantité de pièges en présence d'alumine, ces résultats suggèrent que leur quantité peut encore être réduite afin d'améliorer de nouveau les propriétés électriques. Enfin, nous avons constaté que le protocole GOPS nécessite d'être encore optimisé afin d'améliorer le taux de réticulation du silane.

Au regard de ces résultats prometteurs, nous sommes convaincus du fort potentiel des transistors à nanonet pour des applications biocapteurs, notamment grâce à un procédé de fabrication des transistors et des biocapteurs extrêmement versatile.

Conclusion générale

Depuis une quinzaine d'années, les nanofils de silicium ont reçu un véritable engouement car ils présentent toutes les caractéristiques requises pour des biocapteurs ultrasensibles et portables tout en offrant une détection de l'information en temps réel et sans marquage. Toutefois, leur intégration à l'échelle industrielle reste à ce jour un défi puisqu'ils souffrent notamment d'un manque conséquent de reproductibilité. Pour remédier à cet inconvénient majeur, nous nous sommes intéressés durant ce travail de thèse aux nanonets de silicium qui sont constitués d'un réseau aléatoire de nanofils de silicium. La manipulation d'une grande quantité de NFs permet ainsi de faciliter considérablement leur intégration au sein de dispositifs fonctionnels. De plus, les nanonets bénéficient non seulement des propriétés intrinsèques de chaque nanofil mais offrent aussi de nouvelles propriétés remarquables propres au nanonet à savoir une tolérance à la faute élevée, une meilleure reproductibilité et flexibilité que les nanofils seuls.

Dans un premier temps, l'objectif de ce travail de thèse était de développer un procédé d'intégration des nanonets de silicium sous forme de transistors à effet de champ à partir de techniques standard de la microélectronique. Pour cela, nous nous sommes limités à une température maximale de 400°C en vue d'une intégration sur le back-end d'un circuit de lecture dans le cadre du projet Européen Nanonets2Sense. Dans un second temps, les propriétés électriques de ces dispositifs constitués d'un réseau de nanostructures percolant ont été étudiées expérimentalement ainsi que par des simulations Monte-Carlo. Enfin, ces transistors ont été intégrés sous forme de biocapteurs dans le but de détecter électriquement l'hybridation de l'ADN.

Tout d'abord, nous avons développé un procédé robuste d'intégration des nanonets de silicium sous forme de transistors à effet de champ à partir de techniques standard de la microélectronique tout en respectant les spécifications au niveau du budget thermique. Grâce à l'importante quantité de NFs ainsi que leur répartition aléatoire et homogène sur l'ensemble du substrat, la fabrication de ces dispositifs est entièrement compatible avec une intégration de masse et à grande échelle, contrairement aux transistors à nanofil unique qui requière, le plus souvent, des étapes technologiques complexes, longues et coûteuses. Lors du développement de ce procédé, nous avons étudié en détails la siliciuration des nanofils qui est une étape essentielle pour produire des contacts électriques fiables et reproductibles. Ces travaux ont permis de développer les premiers transistors à effet de champ à base de nanonet de Si. Ces derniers présentent des caractéristiques typiques de transistors MOSFETs, gage d'un bon contact électrique entre les NFs et

Conclusion générale

les contacts ainsi qu'entre NFs-NFs. Contrairement aux idées reçues, nous avons mis en lumière que, grâce au frittage des jonctions entre NFs, les NN-FETs fonctionnent même si de nombreuses jonctions NF-NF sont impliqués dans la conduction et sont stables sous air.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence que la passivation des nanonets avec l'alumine améliore considérablement les propriétés électriques des transistors en raison d'une diminution de la densité de pièges à l'interface entre les NFs et l'oxyde. Ces dispositifs de plusieurs dizaines voire centaines de micromètre de long opèrent comme des types P et affichent un rapport I_{On} sur I_{Off} de l'ordre de 10^5 , une pente sous le seuil jusqu'à $0,55 V \cdot dec^{-1}$ et une tension de seuil d'environ $10 V$ tout en offrant une excellente reproductibilité. En réalisant une comparaison détaillée avec la littérature, nous avons montré que ces performances sont capables de concurrencer celles des transistors à NF unique de Si, à nanonet de CNTs ou encore organiques ce qui témoigne de la qualité des transistors fabriqués. De plus, une étude détaillée des propriétés électriques en fonction de la densité des NFs et de la longueur du canal a révélé que ces transistors à nanonet obéissent effectivement à la théorie de la percolation. Cette particularité, propre au nanonet, confère une grande flexibilité dans le choix des paramètres visés (par exemple la quantité de courant) puisqu'ils peuvent être ajustés simplement en jouant sur la densité de NFs et la longueur du canal. Par ailleurs, nous avons observé que les jonctions entre NFs jouent aussi un rôle primordial dans le fonctionnement des transistors en limitant la conduction dans les nanonets. Ce phénomène se traduit étonnamment par une amélioration considérable des performances électriques des transistors à nanonets par rapport aux dispositifs constitués de NFs en parallèle. Les NN-FETs présentent ainsi un meilleur rapport I_{On} sur I_{Off} et une plus faible pente sous le seuil que les MPC-FETs.

Outre toutes ces études expérimentales, nous avons développé un outil de calcul de type Monte Carlo capable de simuler la percolation dans des systèmes composés de nanostructures unidimensionnelles en tenant compte de la morphologie des nanonets et de la géométrie des dispositifs. Nous avons montré que l'outil développé, basé sur un modèle de résistor, est en bon accord avec la théorie de la percolation et pourra servir de bases solides pour des simulations plus poussées du comportement électrique de transistors. De plus, nous avons mis en évidence l'apparition d'un régime pré-percolant lorsqu'un système de taille finie est considéré. Nous avons montré que ce régime se caractérise par un exposant de conductance supérieur à la valeur maximale attendue proche du seuil de percolation. Enfin, nous avons proposé une redéfinition du seuil de percolation pour que celui-ci coïncide entre la valeur théorique (calculée directement à partir de la longueur des nanostructures) et la valeur obtenue par ajustement de la conductance électrique du réseau (grandeur souvent extraite expérimentalement).

Enfin, les transistors à nanonet fabriqués durant ce travail de thèse ont été intégrés avec succès sous forme de biocapteurs à ADN avec l'aide de deux organosilanes (APTES et GOPS). Ces travaux ont révélé que ces transistors sont effectivement sensibles à leur environnement électrique extérieur en raison de la modification considérable des caractéristiques de transfert au cours du procédé de bio-fonctionnalisation. Après la mise en contact avec l'ADN cible complémentaire à une concentration de $2 \mu M$, ces biocapteurs à nanonet passivé avec l'alumine voient leur courant augmenté pour tous les dispositifs dont la longueur de canal s'étend entre 5 et $1000 \mu m$. Par ailleurs, cette étude a montré que ces transistors à nanonet offrent une meilleure reproductibilité que les MPC-FETs tout en présentant une sensibilité comparable. Bien que le couplage entre l'ADN et le canal ne soit pas purement électrostatique, ces variations de courant

Conclusion générale

pour les NN-FETs sont en très bon accord avec les observations obtenues pour des transistors à NF réalisés par une technologie descendante.

En somme, les objectifs de l'intégration des nanonets de silicium sous forme de transistors à effet de champ puis sous forme de biocapteurs à ADN ont été atteints. Au regard des avantages incontestés de notre procédé d'intégration et des propriétés remarquables des transistors fabriqués (excellentes performances électriques, propriétés électriques ajustables, reproductibilité), nous sommes persuadés du fort potentiel des NN-FETs de silicium pour des applications biocapteurs. Les premiers résultats de détection de l'hybridation de l'ADN sont particulièrement encourageants et prometteurs pour des recherches ultérieures dans le cadre du projet Européen Nanonets2Sense. De plus, grâce aux propriétés additionnelles des nanonets (flexibilité mécanique, transparence optique, tolérance à la faute), ce travail ouvre la voie pour d'autres applications dans le domaine de l'électronique flexible.

Suite à ce travail de thèse, plusieurs études nécessitent d'être encore menées. Dans un premier temps, nous sommes convaincus que les performances excellentes qui ont été obtenues pour les transistors à nanonet passivé avec de l'alumine peuvent encore être améliorées via des recuits sous hydrogène et une modification de la structure des transistors (changement de l'épaisseur et du type de diélectrique de grille, de la largeur du canal...). Une fois ce travail réalisé, une étude plus poussée du comportement et fonctionnement des biocapteurs devrait être menée en vue de déterminer le seuil de détection et la sélectivité des dispositifs. Puis, l'intégration des biocapteurs à plus grande échelle (substrat de 100 mm) devra être démontrée. A terme, l'aboutissement de toutes ces études inscrites dans le cadre du projet Européen Nanonets2Sense sera la réalisation d'un prototype de biocapteur portable et connecté à un smartphone. Toutes ces perspectives seront abordées durant les travaux de post-doctorat de Thi Thu Thuy Nguyen qui ont débuté en Janvier 2017 et de thèse de Thibault Cazimajou qui ont démarré en Septembre 2016 et seront menées en collaboration avec l'ensemble des partenaires du projet Européen.

Annexes : Techniques expérimentales

Annexes : Techniques expérimentales.....	191
A.1. Techniques de la microélectronique	192
A.1.1. Techniques de gravure	192
A.1.2. Photolithographie.....	193
A.1.3. Techniques de dépôt	193
A.1.4. Technique de recuit rapide.....	195
A.2. Techniques de séparation par centrifugation	195
A.3. Techniques de caractérisations	196
A.3.1. Microscopie électronique à balayage.....	196
A.3.2. Microscopies de fluorescence	197
A.3.3. Spectroscopie d'absorption.....	199
A.3.4. Caractérisations électriques	200

A.1. Techniques de la microélectronique

A.1.1. Techniques de gravure

A.1.1.1. Gravure de l'or

La gravure du catalyseur d'or des NFs est réalisée à l'aide d'une solution à base d'iodure de potassium ($KI-I_2$).

A.1.1.2. Gravure du dioxyde de silicium

L'oxyde natif des NFs est retiré par une gravure humide à l'acide fluorhydrique (HF) tamponné. Ce mélange, communément appelé BOE (« Buffered Oxide Etch »), est composé, dans notre cas, de 6 volumes de fluorure d'ammonium à 40% (NH_4F) avec 1 volume d'acide fluorhydrique à 49%. Cette solution à pH tamponné évite la dégradation des résines photosensibles telles que l'AZ5214E, contrairement au HF vapeur à 49 %. Ainsi, un retrait de l'oxyde natif des NFs précédant le dépôt des contacts source/drain peut alors être réalisé dans les ouvertures de la résine.

A.1.1.3. Gravure par plasma

Par définition, un plasma est un mélange gazeux électriquement neutre composé d'ions, d'électrons et d'espèces neutres. Les plasmas sont couramment utilisés dans l'industrie de la microélectronique pour graver de nombreux matériaux tels que les résines photosensibles, le silicium, les métaux... Ce type de gravure est connu sous le nom de gravure sèche. Deux types d'appareil ont été utilisés au cours de cette thèse qui diffèrent selon la méthode utilisée pour créer le plasma.

A.1.1.3.1. Plasma à couplage capacitif

Le plasma à couplage capacitif est connu sous le nom de **RIE** qui est l'acronyme pour « Reactive Ion Etching ». Dans ce type de réacteur, deux électrodes planes sont superposées l'une au-dessus de l'autre et l'échantillon est placé sur l'électrode inférieure. L'application d'un champ électrique alternatif (RF) permet aux électrons de gagner suffisamment d'énergie pour ioniser les atomes dans la chambre. Les atomes ionisés libèrent des électrons qui à leur tour peuvent ioniser d'autres atomes et former ainsi un plasma dans la chambre. Ce type de plasma offre une gravure directionnelle de l'échantillon qui implique des mécanismes physiques et chimiques. La gravure physique provient de l'accélération vers le bas des espèces chargées tandis que la gravure chimique est due à des mécanismes réactionnels entre les ions et les espèces constituant l'échantillon.

Dans le cadre de ce travail, un bâti Corial 200 IL situé à l'IMEP-LaHC a été utilisé pour graver les NFs en silicium grâce à un plasma RIE d'hexafluorure de soufre (20 *sccm*) à une pression de 50 *mTorr* et une puissance RF de 70 *W*.

A.1.1.3.2. Plasma à couplage inductif

Le plasma à couplage inductif est communément appelé **ICP** (acronyme de « Inductively Coupled Plasma »). Cette fois-ci, le plasma est généré par le biais d'un champ magnétique RF qui est induit par la circulation d'un courant alternatif dans une antenne externe. L'échantillon est placé sous l'antenne dans une chambre séparée. L'échantillon peut aussi être polarisé par une tension RF pour jouer sur l'énergie des ions générés. Ce type de plasma permet d'obtenir des fortes densités de plasma à basse pression.

Pour ce travail, nous avons utilisé un bâti STS Multiplex ICP (situé à la PTA) pour réaliser un nettoyage des ouvertures après le développement de la résine AZ5214E à l'aide d'un plasma oxygène (Figure A-1). Pour cela, nous avons utilisé les conditions suivantes : puissance ICP de 100 W (13,56 MHz), aucune tension de polarisation, pression de la chambre 40 mTorr, flux d'oxygène de 5 sccm et un flux d'argon de 15 sccm.

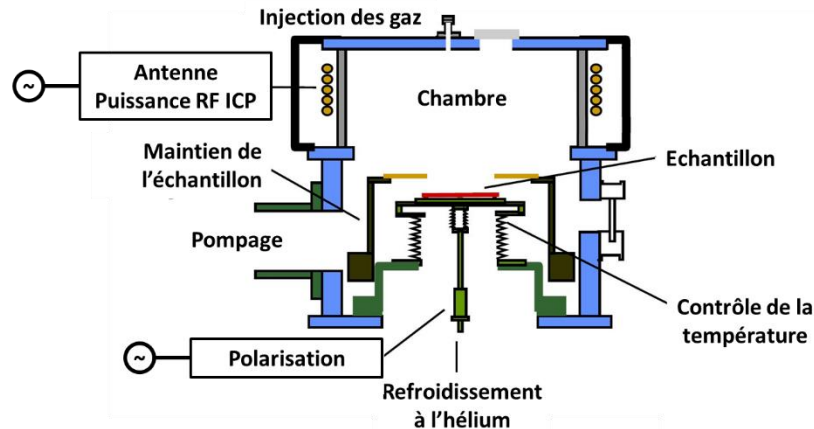


Figure A-1 : Représentation schématique d'un réacteur STS Multiplex ICP. Adapté de (University, n.d.).

A.1.2. Photolithographie

La photolithographie permet de transférer une image provenant d'un masque sur une résine photosensible. Pour cela, la résine photosensible est déposée dans un premier temps sur l'échantillon puis ce dernier est insolé à travers le masque par une source lumineuse. Dans le cadre de ce travail nous avons utilisé deux appareils de lithographie situés à l'IMEP-LaHC pour lesquels la source lumineuse est constituée d'une lampe à mercure. Alors que les longueurs d'onde émises se situent dans l'UV-Visible (365 et 405 nm), la puissance fournie dépend de l'appareil utilisé :

- **Photolithographie SÜSS Microtec MA6** : 18,7 mW.cm⁻² à 405 nm et 7,6 mW.cm⁻² à 365 nm. Cet appareil est utilisé pour la résine S1805.
- **Photolithographie SÜSS Microtec MJB3** : 5,2 mW.cm⁻² à 405 nm et 2,1 mW.cm⁻² à 365 nm. Celui-ci est employé pour la résine AZ5214E.

A.1.3. Techniques de dépôt

A.1.3.1. Évaporation par faisceau d'électrons

Le dépôt des contacts métalliques source/drain a été réalisé par évaporation à faisceau d'électrons dans un équipement Plassys MEB 550S situé à la PTA. Pour cela, la pression de l'enceinte est dans un premier temps abaissée jusqu'à un vide secondaire de l'ordre de 10⁻⁶ mbar. Ensuite, le métal choisi (le nickel puis l'or dans notre cas) est bombardé par un faisceau d'électrons jusqu'à son évaporation. L'échantillon, placé au-dessus du métal, est mis en rotation pendant toute la durée du dépôt. Les vitesses de dépôt sont régulées par l'intermédiaire d'une balance à quartz dont le principe de fonctionnement est identique à celui décrit dans le chapitre I pour les capteurs à ADN. Ce capteur mesure les variations de fréquence de vibration du quartz qui sont dues à des variations de sa masse lors du dépôt du métal. Cela permet de contrôler précisément la vitesse de dépôt jusqu'à 0,25 nm.s⁻¹. Ainsi, cette méthode permet de déposer

des films métalliques ultra-minces (quelques nanomètres d'épaisseur) avec une très bonne homogénéité et une faible rugosité. Par ailleurs, cet outil est équipé d'un plasma argon qui permet de nettoyer, par gravure physique, la surface des échantillons avant le dépôt et favoriser l'adhésion des contacts électriques. De plus, ce plasma peut graver le dioxyde de silicium (obtenu par une croissance thermique) à une vitesse de l'ordre de $0,4 - 0,5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ à une tension de 250 V . Dans notre cas, une telle gravure améliore l'adhésion des contacts et peut aussi retirer l'oxyde natif qui se serait reformé sur les NFs durant le laps de temps entre le BOE et le dépôt de métal.

Pour le dépôt des contacts source/drain, nous avons réalisé dans un premier temps un plasma argon pendant 48 s . Ensuite, 100 nm de nickel suivi de 50 nm d'or ont été déposés à une vitesse de $0,5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$.

A.1.3.2. Dépôt par couche atomique

Le dépôt par couche mince atomique noté ALD (acronyme de « Atomic Layer Deposition ») est basé sur l'injection séquentielle des précurseurs ce qui permet la croissance du matériau monocouche par monocouche. Grâce à un mécanisme autolimitant, des films ultra-minces (quelques nanomètres d'épaisseur) peuvent être produits de façon reproductible et contrôlée.

L'ALD repose sur des réactions de type gaz-solide qui impliquent une chimisorption des précurseurs à la surface de l'échantillon après chaque injection. Les réactifs adsorbés à la surface forment alors des liaisons chimiques et conduit la plupart du temps à la dissociation de la molécule gazeuse. Pour réaliser cette croissance séquentielle, ces réactions sont répétées de façon cyclique dont chaque cycle comprend quatre étapes successives :

1. Un pulse du réactif A qui réagit avec la surface par chimisorption.
2. Une purge qui évacue les réactifs A n'ayant pas réagi ainsi que les produits réactionnels.
3. Un pulse du réactif B qui réagit avec la surface par chimisorption.
4. Une purge qui évacue les réactif B n'ayant pas réagi ainsi que les produits réactionnels.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé l'ALD pour la passivation des NFs avec de l'alumine (Al_2O_3). Pour cela, les réactifs A et B sont constitués de triméthylaluminium (TMA) et d'eau, respectivement. Les mécanismes réactionnels sont décrits ci-dessous :

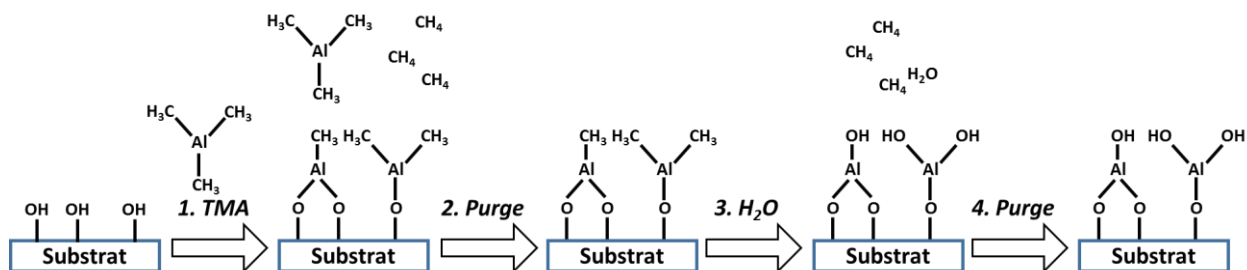


Figure A-2 : Schéma réactionnel d'un cycle de dépôt d'alumine. Adapté de (Gros-Jean and Mantoux, 2016).

Le dépôt est réalisé dans un réacteur de modèle Fiji F200 de la marque Cambridge Nanotech Inc à 250°C et à une pression de 200 mTorr . Dans ces conditions, 10 cycles correspondent à 1 nm .

A.1.4. Technique de recuit rapide

Le recuit rapide connu sous l'acronyme RTA (« Rapid Thermal Annealing ») est réalisé dans un équipement Jipelec de la compagnie JetFirst. Ce four est composé de 18 lampes halogènes qui permettent d'atteindre des rampes de montée en température jusqu'à $100^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$. Dans le cadre de ce travail, l'enceinte est dans un premier temps pompée jusqu'à une pression de l'ordre de 1 mbar puis un flux d'azote est continuellement injecté dans le four. Lorsque la pression est stabilisée à 1 bar , le recuit est réalisé. La régulation est faite par le biais d'un thermocouple situé sous le porte-échantillon. Ce type de four a été utilisé pour le frittage des jonctions entre NFs et pour la siliciuration des contacts source/drain.

A.2. Techniques de séparation par centrifugation

La centrifugation est une technique couramment utilisée pour séparer des particules en suspension par sédimentation. Lors de la rotation, la force centrifuge entraîne la sédimentation progressive des particules. Cette sédimentation dépend de la taille, de la densité et de la géométrie des particules considérées. Ainsi, en raison des différentes vitesses de sédimentation mises en jeu lors de la rotation, il se forme un gradient de particules au sein de la suspension colloïdale. Ce gradient peut être ajusté en calculant la durée T nécessaire pour faire sédimenter une population donnée de particules. Pour cela, il est nécessaire de réaliser le bilan des forces agissant sur une particule¹⁶ dans une solution qui est soumis à une accélération $\omega^2 R$ lors de la centrifugation (Veynachter and Pottier, 2007) :

$$\text{Force de frottement} : F_F = 6\pi r \eta v \quad \text{Equation A-1}$$

$$\text{Poussée d'Archimède} : F_A = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_s \omega^2 R \quad \text{Equation A-2}$$

$$\text{Force centrifuge} : F_C = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_p \omega^2 R \quad \text{Equation A-3}$$

ω représente la vitesse angulaire de la centrifugeuse, r et v sont le rayon et la vitesse des particules en suspension respectivement. η correspond à la viscosité de la solution, ρ_p and ρ_s représentent respectivement la masse volumique des particules en suspension et de la solution. Enfin, R est le rayon de la centrifugeuse et l la hauteur du tube.

D'après le principe d'inertie, on obtient $F_C = F_A + F_F$ ce qui nous permet d'en déduire l'expression ci-dessous :

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_p - \rho_s) \omega^2 R = 6\pi r \eta v \quad \text{Equation A-4}$$

Lorsque la suspension colloïdale se trouve dans un tube d'une longueur l , la durée T de sédimentation devient alors :

$$T = \frac{9l\eta}{2r^2(\rho_p - \rho_s)\omega^2 R} \quad \text{Equation A-5}$$

Dans la littérature, il est commun d'utiliser la force relative de centrifugation notée RCF en remplacement à l'accélération centrifuge ($\omega^2 R$). RCF correspond alors au rapport entre l'accélération $\omega^2 R$ et la constante de gravitation g ($9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$). Par ailleurs, la vitesse angulaire est souvent remplacée par le nombre de tours par minute (RPM) effectué par la centrifugeuse par la relation suivante $\omega = \frac{\pi}{30} RPM$.

¹⁶ Pour ce calcul, la particule est considérée comme sphérique et la force liée à la gravitation est négligée en raison de la force centrifuge.

Pour une centrifugeuse de rayon R (en millimètre), la force relative de centrifugation et le nombre de tours par minute sont reliés par la relation ci-dessous :

$$RCF = 1,118 \times R \times \left(\frac{RPM}{1000}\right)^2 \quad \text{Equation A-6}$$

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé une centrifugeuse 5804R de marque Eppendorf avec des tubes de type Falcon® ($l = 0,085 \text{ m}$, $R = 0,16 \text{ m}$) pour réaliser la séparation des NFs et des agrégats en milieu aqueux. Pour cet appareil, la centrifugation est réalisée à 90° par rapport à l'axe de rotation ce qui favorise l'accumulation des particules au fond du tube de forme conique. Pour la séparation des NFs et des agrégats de synthèse, les paramètres de centrifugation ont été fixés à 2000 rpm (soit une force relative de centrifugation de 720 g) pendant 20 min .

A.3. Techniques de caractérisations

A.3.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique largement utilisée pour caractériser la topographie de surface. Elle est basée principalement sur l'analyse des électrons secondaires générés lors de l'impact d'un faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. Cet équipement peut atteindre des résolutions de quelques nanomètres, suffisantes pour l'observation des NFs par exemple. D'autres interactions entre le faisceau d'électrons et la matière permettent d'obtenir des analyses complémentaires et apporter notamment des informations sur la composition chimique de l'échantillon. La plupart des interactions entre un faisceau d'électrons et un échantillon est représenté ci-dessous :

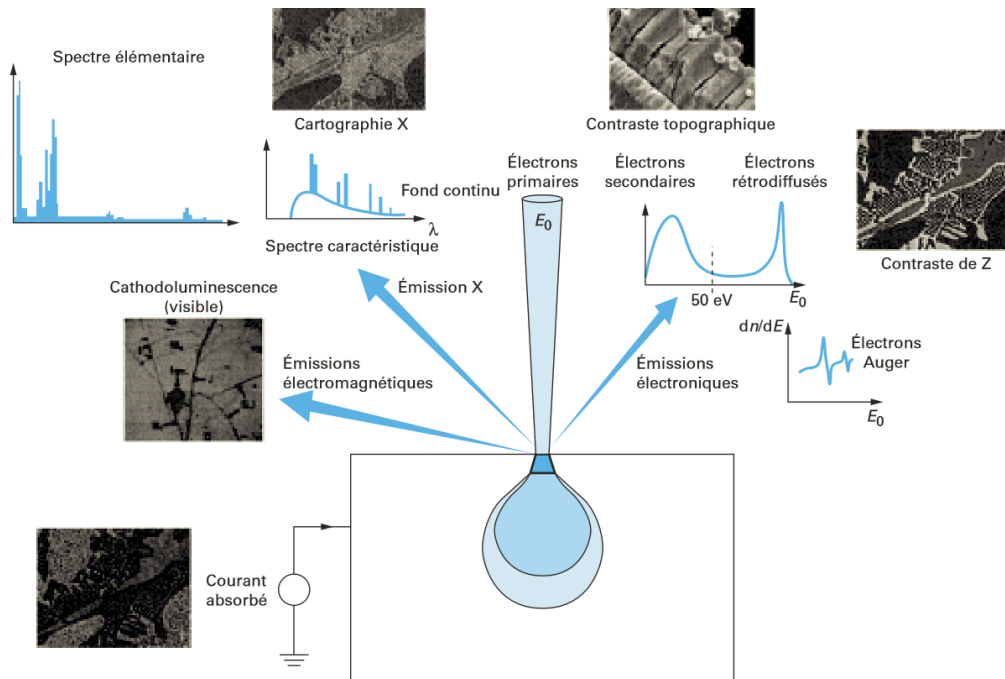


Figure A-3 : Les principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon (Ruste, 2013).

D'après la Figure A-3, les différentes interactions entre un faisceau d'électrons primaires et la matière peuvent conduire à des émissions électroniques (secondaires, rétrodiffusés et Auger), des photons X,

électromagnétiques ou encore à la transmission des électrons (si l'échantillon est suffisamment mince). Pour notre étude, nous nous sommes intéressés :

- **Aux électrons secondaires :** Ces derniers proviennent généralement de l'arrachement des électrons des atomes (principalement les électrons de valence). En raison de leur faible énergie, ces électrons proviennent d'une zone proche de la surface de l'échantillon et sont très sensibles aux irrégularités de surface. Ils permettent alors d'obtenir des informations sur la topographie de l'échantillon. Toutes les observations morphologiques des nanonets ont été réalisées avec un MEB FEG Hitachi S4100 en mode électrons secondaires. La tension appliquée de faisceau d'électrons primaires est de 30 *kV* pour une distance de travail de 8 *mm*.
- **Aux photons X :** Ces photons X, très énergétiques, sont issus de la désexcitation des atomes après leur ionisation par le faisceau d'électrons primaires. Ils sont ainsi caractéristiques de chaque atome ionisé ce qui permet de réaliser une analyse de composition chimique de l'échantillon. L'analyse de ces photons X nous a permis dans ce travail d'observer et de quantifier les siliciures Ni_xSi_y formés au sein des NFs. Pour cela, nous avons utilisé un microscope électronique Zeiss Ultra 55 équipé d'un détecteur annulaire Flat Quad 5060F utilisé pour l'analyse en dispersion d'énergie des photons X (EDX). Ce détecteur, composé de quatre diodes en silicium, est placé à une distance de seulement 2,5 *mm* de l'échantillon ce qui permet de collecter un maximum de photons et d'augmenter la sensibilité.

A.3.2. Microscopies de fluorescence

La microscopie à fluorescence a été utilisée, en complément aux mesures électriques, pour analyser un fluorophore de type cyanine Cy3 volontairement greffé sur les brins d'ADN cibles. Cette mesure rapide permet alors de valider le protocole d'hybridation de l'ADN cible et indirectement celui de greffage de l'ADN sonde. Avec une longueur d'onde d'excitation et d'émission de 550 *nm* et 570 *nm* respectivement, ce marqueur a été analysé à l'aide deux types de microscope.

A.3.2.1. Microscopie d'épifluorescence

Le principe de fonctionnement d'un microscope à épifluorescence peut être schématisé comme sur la Figure A-4. Une source lumineuse est dirigée vers un premier filtre d'excitation qui sélectionne la longueur d'excitation du fluorophore. Le faisceau monochromatique est ensuite réfléchi vers l'échantillon par l'intermédiaire d'un miroir dichroïque situé à 45°. L'émission de fluorescence provenant des fluorophores est transmise à travers le miroir dichroïque tandis que le faisceau incident est bloqué du fait du décalage en longueur d'onde. Le faisceau secondaire de fluorescence, passe ensuite à travers un filtre d'émission pour sélectionner la longueur d'onde d'émission et bloquer les réflexions parasites de l'excitation.

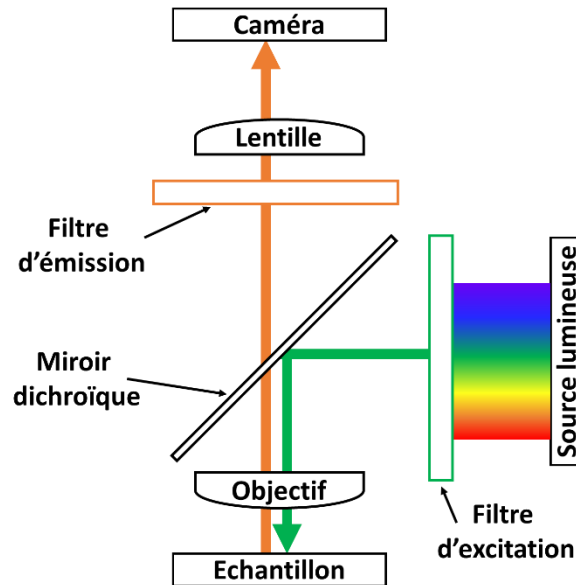


Figure A-4 : Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un microscope à épifluorescence.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un microscope d'épifluorescence Olympus BX41M doté d'une lampe à mercure de 100 W et d'une caméra SPOT-RT monochrome de Diagnostic Instruments. Le filtre d'excitation est réglé à une longueur d'onde de 550 nm alors que celui d'émission est à 570 nm. L'acquisition des images est réalisée avec le logiciel Image-Pro Plus. Ce microscope permet de réaliser des images à faible grossissement ($\times 10$).

A.3.2.2. Microscopie confocale

Un microscope confocal Zeiss LSM700 muni d'une diode laser a aussi été utilisé durant ce travail de thèse. Un grossissement jusqu'à $\times 63$ peut être atteint grâce à un objectif à huile. La longueur d'onde du laser a été fixé à 555 nm tandis que le filtre dichroïque MBS405 a permis de récupérer les images confocales de 560 à 700 nm. Un exemple de montage de microscope confocal à balayage laser est illustré en Figure A-5. Cet appareil permet de réaliser des images dans l'épaisseur de l'échantillon en plus d'une vision planaire classique. Pour cela, l'échantillon est balayé point par point suivant l'axe x et y par l'intermédiaire de deux miroirs en rotation. Une fois le balayage terminé, le plan focal se déplace suivant l'axe z grâce à l'objectif puis le balayage dans le plan (xy) recommence. Une telle résolution selon l'axe z est atteinte à l'aide d'un diaphragme placé devant le détecteur (appelé aussi « pinhole »). Ce dernier restreint le passage des rayons afin de ne récupérer que la lumière provenant du plan focal. Une succession d'images, « tranches », sont ainsi acquises selon l'axe z ce qui permet de reconstruire une image tridimensionnelle de la surface de l'échantillon. Pour notre étude, la reconstitution 3D des nanostructures n'est pas possible car leur hauteur (seulement 20 nm) est inférieure à la résolution verticale de 500 nm. Toutefois, cet équipement offre une résolution dans le plan (xy) plus importante que le précédent microscope car le diaphragme élimine la contribution de la fluorescence qui est en dehors du plan focale. Avec cet appareil, nous avons été capables de visualiser la fluorescence provenant des nanorubans jusqu'à une largeur de seulement 500 nm.

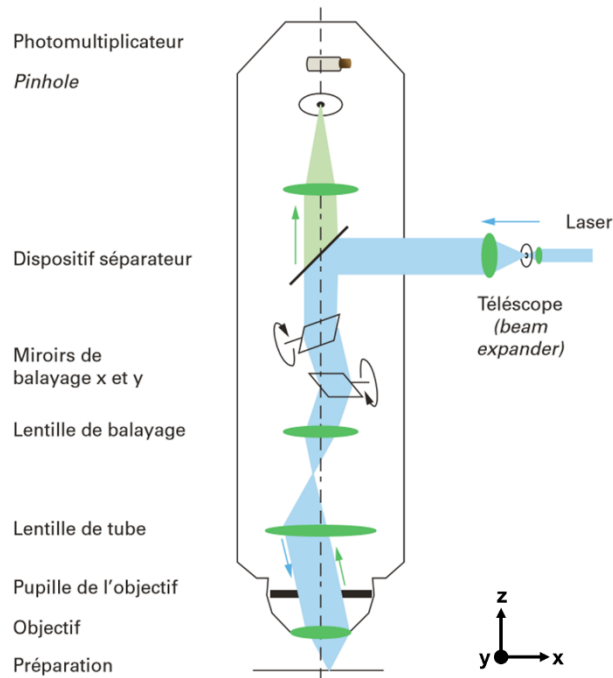


Figure A-5 : Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un microscope confocal à balayage laser (Espinosa and Tourneur, 2015).

A.3.3. Spectroscopie d'absorption

L'analyse par spectroscopie d'absorption consiste à mesurer le rapport entre l'intensité lumineuse du faisceau incident (I_0) et celle ayant traversé une solution (I) à une longueur d'onde donnée. Dans l'hypothèse d'une solution faiblement concentrée, cette méthode permet de déterminer la concentration d'espèces dans la solution (C) grâce à la célèbre loi de Beer Lambert :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon Cl \quad \text{Equation A-7}$$

A représente l'absorbance, ϵ le coefficient d'extinction et l la longueur parcourue par la source lumineuse au sein de la solution.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un appareil de type Tecan Infinite M1000 pour contrôler la quantité de NFs de silicium en solution. Pour cela, après dispersion des NFs dans de l'EDI, 200 μL de suspension colloïdale est versée dans un des 96 puits d'une microplaque transparente Greiner Bio-One. La suspension est ensuite analysée par le spectromètre sur une gamme de longueurs d'onde s'étalant de 230 à 1000 nm avec un pas de 2 nm . Parallèlement, le même volume d'eau déionisée est analysé puis soustrait à l'absorbance de la suspension colloïdale afin de récupérer le signal provenant uniquement des NFs. Un exemple de spectre d'absorbance provenant des NFs est illustré en Figure A-6. Une fois que l'absorbance à une longueur d'onde de 400 nm est extraite, la suspension est diluée de telle sorte à obtenir une absorbance arbitraire de 0,06 comme l'illustre la Figure A-6. Puisque l'absorbance des NFs suit la loi de Beer Lambert (Serre, 2014), nous pouvons en déduire que toutes les suspensions qui présentent une absorbance de 0,06 à 400 nm ont une concentration semblable en NFs. Cela permet alors de fabriquer des suspensions colloïdales avec une concentration de NFs de Si comparable et reproductible.

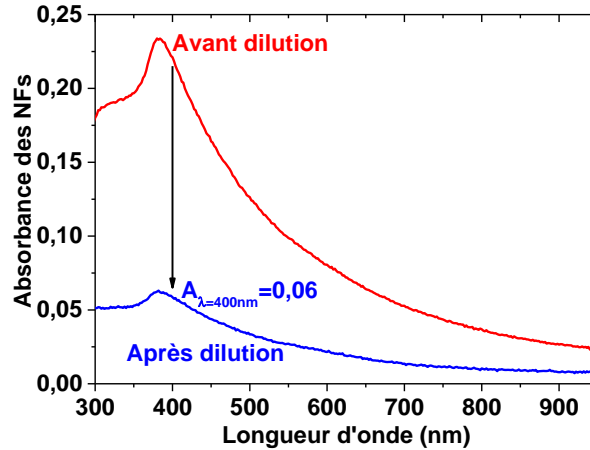


Figure A-6 : Spectre d'absorbance des NFs de Si avant puis après dilution de la suspension pour obtenir une absorbance de 0,06 à une longueur d'onde de 400 nm.

A.3.4. Caractérisations électriques

Toutes les mesures électriques ont été réalisées avec une station Karl Süss reliée par des câbles coaxiaux à un analyseur HP4155A (Figure A-7). Ces caractérisations ont été effectuées dans l'obscurité et à température ambiante. L'échantillon est tout d'abord maintenu par une aspiration. Ensuite, deux pointes en tungstène sont mises en contact, par l'intermédiaire de micromanipulateurs, sur la source et le drain des transistors. Le porte substrat est quant à lui utilisé comme grille du transistor. Avant de démarrer le balayage, les tensions (grille et drain) sont appliquées pendant une durée de 30 s. Ensuite, le balayage est réalisé avec 101 points de mesures et un temps d'intégration long. Les mesures sont récupérées par l'intermédiaire d'une interface LabVIEW.

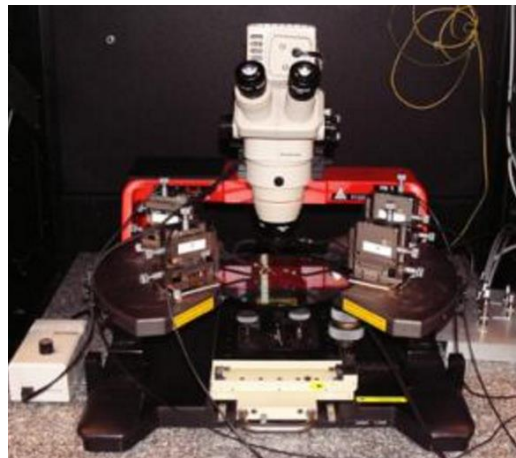


Figure A-7 : Photographie de la station sous pointe

Bibliographie

- Acharya, S., Panda, A.B., Belman, N., Efrima, S., Golan, Y., 2006. A Semiconductor-Nanowire Assembly of Ultrahigh Junction Density by the Langmuir-Blodgett Technique. *Adv. Mater.* 18, 210–213. doi:10.1002/adma.200501234
- Aguirre, C.M., 2007. Carbon Nanotube Networks for Thin Film Electronic Applications. Ecole Polytechnique de Montréal.
- Aguirre, C.M., Auvray, S., Pigeon, S., Izquierdo, R., Desjardins, P., Martel, R., 2006. Carbon nanotube sheets as electrodes in organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* 88, 183104. doi:10.1063/1.2199461
- Aksoy, B., Coskun, S., Kucukyildiz, S., Unalan, H.E., 2012. Transparent, highly flexible, all nanowire network germanium photodetectors. *Nanotechnology* 23, 1–8. doi:10.1088/0957-4484/23/32/325202
- Appenzeller, J., Knoch, J., Tutuc, E., Reuter, M., Guha, S., 2006. Dual-gate silicon nanowire transistors with nickel silicide contacts, in: 2006 International Electron Devices Meeting. IEEE, pp. 1–4. doi:10.1109/IEDM.2006.346842
- Arden, W., Brillouët, M., Cogez, P., Graef, M., Huizing, B., Mahnkopf, R., 2010. ITRS: More-than-Moore.
- Arlett, J.L., Myers, E.B., Roukes, M.L., 2011. Comparative advantages of mechanical biosensors. *Nat. Nanotechnol.* 6, 203–215. doi:10.1038/nnano.2011.44
- Bai, Z., Yan, X., Chen, X., Zhao, K., Lin, P., Zhang, Y., 2014. High sensitivity, fast speed and self-powered ultraviolet photodetectors based on ZnO micro/nanowire networks. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 24, 1–5. doi:10.1016/j.pnsc.2014.01.011
- Bakker, E., Telting-diaz, M., 2002. Electrochemical Sensors, in: Analytical Electrochemistry. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, pp. 2781–2800. doi:10.1002/0471790303.ch6
- Balberg, I., Binenbaum, N., Anderson, C.H., 1983. Critical Behavior of the Two-Dimensional Sticks System. *Phys. Rev. Lett.* 51, 1605–1608. doi:10.1103/PhysRevLett.51.1605
- Bellew, A.T., Manning, H.G., Gomes da Rocha, C., Ferreira, M.S., Boland, J.J., 2015. Resistance of Single Ag Nanowire Junctions and Their Role in the Conductivity of Nanowire Networks. *ACS Nano* 9, 11422–11429. doi:10.1021/acsnano.5b05469
- Bergveld, P., 1972. Development, Operation, and Application of the Ion-Sensitive Field-Effect Transistor as a Tool for Electrophysiology. *IEEE Trans. Biomed. Eng.* BME-19, 342–351. doi:10.1109/TBME.1972.324137

Bibliographie

- Broadbent, S.R., Hammersley, J.M., 1957. Percolation processes: I. Crystals and mazes. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* 53, 629–641. doi:10.1017/S0305004100032692
- Brouzet, V., Salem, B., Periwai, P., Rosaz, G., Baron, T., Bassani, F., Gentile, P., Ghibaudo, G., 2015. Fabrication and characterization of silicon nanowire p-i-n MOS gated diode for use as p-type tunnel FET. *Appl. Phys. A* 121, 1285–1290. doi:10.1007/s00339-015-9507-3
- Buldum, A., Lu, J.P., 2001. Contact resistance between carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* 63, 161403. doi:10.1103/PhysRevB.63.161403
- Bunimovich, Y.L., Shin, Y.S., Yeo, W.S., Amori, M., Kwong, G., Heath, J.R., 2006. Quantitative real-time measurements of DNA hybridization with alkylated nonoxidized silicon nanowires in electrolyte solution. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 16323–16331. doi:10.1021/ja065923u
- Byon, K., Tham, D., Fischer, J.E., Johnson, A.T., 2007. Systematic study of contact annealing: Ambipolar silicon nanowire transistor with improved performance. *Appl. Phys. Lett.* 90, 143513. doi:10.1063/1.2720309
- Cacho, F., 2005. Etude et simulation de la siliciuration du nickel : application dans les technologies MOS. Ecole des Mines de Paris.
- Cao, Q., Kim, H.S., Pimparkar, N., Kulkarni, J.P., Wang, C., Shim, M., Roy, K., Alam, M.A., Rogers, J.A., 2008. Medium-scale carbon nanotube thin-film integrated circuits on flexible plastic substrates. *Nature* 454, 495–500. doi:10.1038/nature07110
- Chang, M.F., Lee, P.T., McAlister, S.P., Chin, A., 2009. Small-Subthreshold-Swing and Low-Voltage Flexible Organic Thin-Film Transistors Which Use HfLaO as the Gate Dielectric. *IEEE Electron Device Lett.* 30, 133–135. doi:10.1109/LED.2008.2010416
- Chang, M.F., Lee, P.T., McAlister, S.P., Chin, A., 2008. Low Subthreshold Swing HfLaO/Pentacene Organic Thin-Film Transistors. *IEEE Electron Device Lett.* 29, 215–217. doi:10.1109/LED.2007.915381
- Chen, Y., Lin, Y.C., Zhong, X., Cheng, H.C., Duan, X., Huang, Y., 2013. Kinetic Manipulation of Silicide Phase Formation in Si Nanowire Templates. *Nano Lett.* 13, 3703–3708. doi:10.1021/nl401593f
- Chou, Y.C., Lu, K.C., Tu, K.N., 2010. Nucleation and growth of epitaxial silicide in silicon nanowires. *Mater. Sci. Eng. R* 70, 112–125. doi:10.1016/j.mser.2010.06.005
- Chou, Y.C., Wu, W.W., Chen, L.J., Tu, K.N., 2009. Homogeneous Nucleation of Epitaxial CoSi₂ and NiSi in Si Nanowires. *Nano Lett.* 9, 2337–2342. doi:10.1021/nl900779j
- Chou, Y.C., Wu, W.W., Lee, C.Y., Liu, C.Y., Chen, L.J., Tu, K.N., 2011. Heterogeneous and Homogeneous Nucleation of Epitaxial NiSi₂ in [110] Si Nanowires. *J. Phys. Chem. C* 115, 397–401. doi:10.1021/jp108686y
- Chu, C.J., Yeh, C.S., Liao, C.K., Tsai, L.C., Huang, C.M., Lin, H.Y., Shyue, J.J., Chen, Y.T., Chen, C.D., 2013. Improving Nanowire Sensing Capability by Electrical Field Alignment of Surface Probing Molecules. *Nano Lett.* 13, 2564–2569. doi:10.1021/nl400645j
- Clark, L.C., Lyons, C., 1962. Electrode Systems For Continuous Monitoring In Cardiovascular Surgery. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 102, 29–45. doi:10.1111/j.1749-6632.1962.tb13623.x
- Coe, D.J., Rhoderick, E.H., 1976. Silicide formation in Ni-Si Schottky barrier diodes. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 9, 965–972. doi:10.1088/0022-3727/9/6/009

Bibliographie

- Cui, Y., Duan, X., Hu, J., Lieber, C.M., 2000. Doping and Electrical Transport in Silicon Nanowires. *J. Phys. Chem. B* 104, 5213–5216. doi:10.1021/jp0009305
- Cui, Y., Lathon, L.J., Gudixsen, M.S., Wang, J., Lieber, C.M., 2001a. Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 78, 2214. doi:10.1063/1.1363692
- Cui, Y., Lieber, C.M., 2001. Functional Nanoscale Electronic Devices Assemble Using Silicon Nanowire Building Blocks. *Science* (80-). 291, 851–853. doi:10.1126/science.291.5505.851
- Cui, Y., Wei, Q., Park, H., Lieber, C.M., 2001b. Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species. *Science* (80-). 293, 1289–1292. doi:10.1126/science.1062711
- Cui, Y., Zhong, Z., Wang, D., Wang, W.U., Lieber, C.M., 2003. High performance silicon nanowire field effect transistors. *Nano Lett.* 3, 149–152. doi:10.1021/nl025875l
- Dalal, S.H., Unalan, H.E., Zhang, Y., Hiralal, P., Gangloff, L., Flewitt, A.J., Amaratunga, G.A.J., Milne, W.I., 2008. Synthesis of ZnO nanowires for thin film network transistors, in: Razeghi, M., Pribat, D., Lee, Y.H. (Eds.), *Carbon Nanotubes and Associated Devices*. pp. 1–7. doi:10.1117/12.799598
- Dasgupta, N.P., Sun, J., Liu, C., Brittan, S., Andrews, S.C., Lim, J., Gao, H., Yan, R., Yang, P., 2014. 25th Anniversary Article: Semiconductor Nanowires - Synthesis, Characterization, and Applications. *Adv. Mater.* 26, 2137–2184. doi:10.1002/adma.201305929
- de Gennes, P.G., 1979. Scaling concepts in polymer physics.
- Deal, B.E., 1980. Standardized terminology for oxide charges associated with thermally oxidized silicon. *IEEE Trans. Electron Devices* 27, 606–608. doi:10.1109/T-ED.1980.19908
- Dellas, N.S., Liu, B.Z., Eichfeld, S.M., Eichfeld, C.M., Mayer, T.S., Mohny, S.E., 2009. Orientation dependence of nickel silicide formation in contacts to silicon nanowires. *J. Appl. Phys.* 105, 94309. doi:10.1063/1.3115453
- Dellas, N.S., Schuh, C.J., Mohny, S.E., 2012. Silicide formation in contacts to Si nanowires. *J. Mater. Sci.* 47, 6189–6205. doi:10.1007/s10853-012-6549-1
- Demami, F., Pichon, L., Rogel, R., Salaün, A.C., 2009. Fabrication of polycrystalline silicon nanowires using conventional UV lithography. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 6, 12014. doi:10.1088/1757-899X/6/1/012014
- Demes, T., 2017. Croissance, assemblage et intégration collective de nanofils de ZnO : Application à la biodétection. Université Grenoble Alpes.
- Demes, T., Ternon, C., Morisot, F., Riassetto, D., Legallais, M., Roussel, H., Langlet, M., 2017. Mechanisms involved in the hydrothermal growth of ultra-thin and high aspect ratio ZnO nanowires. *Appl. Surf. Sci.* 410, 423–431. doi:10.1016/j.apsusc.2017.03.086
- Doering, R., Yoshio, N., 2008. *Handbook of semiconductor manufacturing technology*, Second Edition.
- Dong, X., Lau, C.M., Lohani, A., Mhaisalkar, S.G., Kasim, J., Shen, Z., Ho, X., Rogers, J.A., Li, L.J., 2008. Electrical Detection of Femtomolar DNA via Gold-Nanoparticle Enhancement in Carbon-Nanotube-Network Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.* 20, 2389–2393. doi:10.1002/adma.200702798
- Dürkop, T., Getty, S.A., Cobas, E., Fuhrer, M.S., 2004. Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon

Bibliographie

- Nanotubes. *Nano Lett.* 4, 35–39. doi:10.1021/nl034841q
- Eichfeld, S.M., Ho, T.T., Eichfeld, C.M., Cranmer, A., Mohney, S.E., Mayer, T.S., Redwing, J.M., 2007. Resistivity measurements of intentionally and unintentionally template-grown doped silicon nanowire arrays. *Nanotechnology* 18, 315201. doi:10.1088/0957-4484/18/31/315201
- Elfström, N., Juhasz, R., Sychugov, I., Engfeldt, T., Karlström, A.E., Linnros, J., 2007. Surface Charge Sensitivity of Silicon Nanowires: Size Dependence. *Nano Lett.* 7, 2608–2612. doi:10.1021/nl0709017
- Espinosa, L., Tourneur, Y., 2015. Microscopie de fluorescence biomédicale. Tech. l'ingénieur BIO7200.
- Fairfield, J.A., Ritter, C., Bellew, A.T., McCarthy, E.K., Ferreira, M.S., Boland, J.J., 2014. Effective Electrode Length Enhances Electrical Activation of Nanowire Networks: Experiment and Simulation. *ACS Nano* 8, 9542–9549. doi:10.1021/nn5038515
- Feng, L., Tang, W., Xu, X., Cui, Q., Guo, X., 2013. Ultralow-Voltage Solution-Processed Organic Transistors With Small Gate Dielectric Capacitance. *IEEE Electron Device Lett.* 34, 129–131. doi:10.1109/LED.2012.2227236
- Fradétal, L., 2014. Réalisation de nanodispositifs à base de nanofils Si et SiC pour des applications biocapteurs. Université de Grenoble.
- Freer, E.M., Grachev, O., Duan, X., Martin, S., Stumbo, D.P., 2010. High-yield self-limiting single-nanowire assembly with dielectrophoresis. *Nat. Nanotechnol.* 5, 625–625. doi:10.1038/nnano.2010.157
- Fritz, J., Baller, M.K., Lang, H.P., Rothuizen, H., Vettiger, P., Meyer, E., Güntherod, H.J., Gerber, C., Gimzewki, J.K., 2000. Translating Biomolecular Recognition into Nanomechanics. *Science* (80-.). 288, 316–318. doi:10.1126/science.288.5464.316
- Fuhrmann, B., Leipner, H.S., Höche, H.R., Schubert, L., Werner, P., Gösele, U., 2005. Ordered arrays of silicon nanowires produced by nanosphere lithography and molecular beam epitaxy. *Nano Lett.* 5, 2524–2527. doi:10.1021/nl051856a
- Fujii, S., Tanaka, T., Miyata, Y., Suga, H., Naitoh, Y., Minari, T., Miyadera, T., Tsukagoshi, K., Kataura, H., 2009. Performance Enhancement of Thin-Film Transistors by Using High-Purity Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes. *Appl. Phys. Express* 2, 71601. doi:10.1143/APEX.2.071601
- Gao, A., Lu, N., Dai, P., Li, T., Pei, H., Gao, X., Gong, Y., Wang, Y., Fan, C., 2011. Silicon-Nanowire-Based CMOS-Compatible Field-Effect Transistor Nanosensors for Ultrasensitive Electrical Detection of Nucleic Acids. *Nano Lett.* 11, 3974–3978. doi:10.1021/nl202303y
- Gao, A., Lu, N., Wang, Y., Dai, P., Li, T., Gao, X., Wang, Y., Fan, C., 2012. Enhanced sensing of nucleic acids with silicon nanowire field effect transistor biosensors. *Nano Lett.* 12, 5262–5268. doi:10.1021/nl302476h
- Gao, A., Zou, N., Dai, P., Lu, N., Li, T., Wang, Y., Zhao, J., Mao, H., 2013. Signal-to-noise ratio enhancement of silicon nanowires biosensor with rolling circle amplification. *Nano Lett.* 13, 4123–4130. doi:10.1021/nl401628y
- Gao, X.P.A., Zheng, G., Lieber, C.M., 2010. Subthreshold Regime has the Optimal Sensitivity for Nanowire FET Biosensors. *Nano Lett.* 10, 547–552. doi:10.1021/nl9034219
- Gao, Z., Agarwal, A., Trigg, A.D., Singh, N., Fang, C., Tung, C.H., Fan, Y., Buddharaju, K.D., Kong, J., 2007. Silicon Nanowire Arrays for Label-Free Detection of DNA. *Anal. Chem.* 79, 3291–3297.

Bibliographie

- doi:10.1021/ac061808q
- Gentile, P., David, T., Dhalluin, F., Buttard, D., Pauc, N., Den Hertog, M., Ferret, P., Baron, T., 2008. The growth of small diameter silicon nanowires to nanotrees. *Nanotechnology* 19, 1–5. doi:10.1088/0957-4484/19/12/125608
- Gentile, P., Solanki, A., Pauc, N., Oehler, F., Salem, B., Rosaz, G., Baron, T., Den Hertog, M., Calvo, V., 2012. Effect of HCl on the doping and shape control of silicon nanowires. *Nanotechnology* 23, 1–6. doi:10.1088/0957-4484/23/21/215702
- Gousseau, S., 2015. Caractérisation in operando de l'endommagement par électromigration des interconnexions 3D : vers un modèle éléments finis prédictif. École nationale supérieure des mines de Paris.
- Grassberger, P., 1983. On the critical behavior of the general epidemic process and dynamical percolation. *Math. Biosci.* 63, 157–172. doi:10.1016/0025-5564(82)90036-0
- Gros-Jean, M., Mantoux, A., 2016. ALD en microélectronique - Applications , équipements et productivité ALD. Tech. l'ingénieur RE255.
- Grüner, G., 2007. Carbon nanonets spark new electronics. *Sci. Am.* 296, 76–83. doi:10.1038/scientificamerican0907-48sp
- Grüner, G., 2006. Carbon nanotube films for transparent and plastic electronics. *J. Mater. Chem.* 16, 3533–3539. doi:10.1039/b603821m
- Guerfi, Y., Larrieu, G., 2016. Vertical Silicon Nanowire Field Effect Transistors with Nanoscale Gate-All-Around. *Nanoscale Res. Lett.* 11, 210. doi:10.1186/s11671-016-1396-7
- Hahm, J., Lieber, C.M., 2004. Direct Ultrasensitive Electrical Detection of DNA and DNA Sequence Variations Using Nanowire Nanosensors. *Nano Lett.* 4, 51–54. doi:10.1021/nl034853b
- Halik, M., Klauk, H., Zschieschang, U., Schmid, G., Dehm, C., Schütz, M., Maisch, S., Effenberger, F., Brunnbauer, M., Stellacci, F., 2004. Low-voltage organic transistors with an amorphous molecular gate dielectric. *Nature* 431, 963–966. doi:10.1038/nature02987
- Halik, M., Klauk, H., Zschieschang, U., Schmid, G., Ponomarenko, S., Kirchmeyer, S., Weber, W., 2003. Relationship Between Molecular Structure and Electrical Performance of Oligothiophene Organic Thin Film Transistors. *Adv. Mater.* 15, 917–922. doi:10.1002/adma.200304654
- Han, A.R., Dutta, G.K., Lee, J., Lee, H.R., Lee, S.M., Ahn, H., Shin, T.J., Oh, J.H., Yang, C., 2015. ϵ -Branched Flexible Side Chain Substituted Diketopyrrolopyrrole-Containing Polymers Designed for High Hole and Electron Mobilities. *Adv. Funct. Mater.* 25, 247–254. doi:10.1002/adfm.201403020
- Hayden, O., Björk, M.T., Schmid, H., Riel, H., Drechsler, U., Karg, S.F., Lörtscher, E., Riess, W., 2007. Fully Depleted Nanowire Field-Effect Transistor in Inversion Mode. *Small* 3, 230–234. doi:10.1002/smll.200600325
- Heitsch, A.T., Fanfair, D.D., Tuan, H.Y., Korgel, B.A., 2008. Solution–Liquid–Solid (SLS) Growth of Silicon Nanowires. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 5436–5437. doi:10.1021/ja8011353
- Heo, K., Cho, E., Yang, J.E., Kim, M.H., Lee, M., Lee, B.Y., Kwon, S.G., Lee, M.S., Jo, M.H., Choi, H.J., Hyeon, T., Hong, S., 2008. Large-Scale Assembly of Silicon Nanowire Network-Based Devices Using Conventional Microfabrication Facilities. *Nano Lett.* 8, 4523–4527. doi:10.1021/nl802570m

Bibliographie

- Hochbaum, A.I., Fan, R., He, R., Yang, P., 2005. Controlled growth of Si nanowire arrays for device integration. *Nano Lett.* 5, 457–460. doi:10.1021/nl047990x
- Holmes, J.D., Johnston, K.P., Doty, R.C., Korgel, B.A., 2000. Control of Thickness and Orientation of Solution-Grown Silicon Nanowires. *Science* (80-.). 287, 1471–1473. doi:10.1126/science.287.5457.1471
- Hongo, H., Nihey, F., Yorozu, S., 2010. Relationship between carbon nanotube density and hysteresis characteristics of carbon nanotube random network-channel field effect transistors. *J. Appl. Phys.* 107, 94501. doi:10.1063/1.3402971
- Hsu, H.F., Huang, W.R., Chen, T.H., Wu, H.Y., Chen, C.A., 2013. Fabrication of Ni-silicide/Si heterostructured nanowire arrays by glancing angle deposition and solid state reaction. *Nanoscale Res. Lett.* 8, 224. doi:10.1186/1556-276X-8-224
- Hu, L., Hecht, D.S., Grüner, G., 2010. Carbon nanotube thin films: Fabrication, properties, and applications. *Chem. Rev.* 110, 5790–5844. doi:10.1021/cr9002962
- Hu, L., Hecht, D.S., Grüner, G., 2004. Percolation in Transparent and Conducting Carbon Nanotube Networks. *Nano Lett.* 4, 2513–2517. doi:10.1021/nl048435y
- Huang, Y., Duan, X., Cui, Y., Lauhon, L.J., Kim, K.H., Lieber, C.M., 2001a. Logic Gates and Computation from Assembled Nanowire Building Blocks. *Science* (80-.). 294, 1313–1317. doi:10.1126/science.1066192
- Huang, Y., Duan, X., Wei, Q., Lieber, C.M., 2001b. Directed Assembly of One-Dimensional Nanostructures into Functional Networks. *Science* (80-.). 291, 630–633. doi:10.1126/science.291.5504.630
- Intel, n.d. Moore's Law: Fun Facts [WWW Document]. URL <http://www.intel.com/content/www/us/en/history/history-moores-law-fun-facts-factsheet.html>
- Isichenko, M.B., 1992. Percolation, statistical topography, and transport in random media. *Rev. Mod. Phys.* 64, 961–1043. doi:10.1103/RevModPhys.64.961
- ISO/TS 80004-2:2015(fr): Nanotechnologies - Vocabulaire [WWW Document], 2015. URL <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:ts:80004:-2:ed-1:v1:fr>
- Jacoboni, C., Canali, C., Ottaviani, G., Alberigi Quaranta, A., 1977. A review of some charge transport properties of silicon. *Solid. State. Electron.* 20, 77–89. doi:10.1016/0038-1101(77)90054-5
- Jana, N.R., Gearheart, L., Murphy, C.J., 2001. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio. *Chem. Commun.* 617–618. doi:10.1039/b100521i
- Javey, A., Nam, S., Friedman, R.S., Yan, H., Lieber, C.M., 2007. Layer-by-Layer Assembly of Nanowires for Three-Dimensional, Multifunctional Electronics. *Nano Lett.* 7, 773–777. doi:10.1021/nl063056l
- Jayakumar, G., Asadollahi, A., Hellström, P.E., Garidis, K., Östling, M., 2014a. Silicon nanowires integrated with CMOS circuits for biosensing application. *Solid. State. Electron.* 98, 26–31. doi:10.1016/j.sse.2014.04.005
- Jayakumar, G., Garidis, K., Hellstrom, P.E., Ostling, M., 2014b. Fabrication and characterization of silicon nanowires using STL for biosensing applications, in: 2014 15th International Conference on Ultimate Integration on Silicon (ULIS). IEEE, pp. 109–112. doi:10.1109/ULIS.2014.6813928
- Joo, M.K., 2014. Electrical characterization of advanced field-effect- transistors : junctionless transistors,

- carbon nanotubes, and tin dioxide nanowires. Université de Grenoble.
- Joo, M.K., Mouis, M., Jeon, D.Y., Kim, G.T., Kim, U.J., Ghibaudo, G., 2013a. Static and low frequency noise characterization of N-type random network of carbon nanotubes thin film transistors. *J. Appl. Phys.* 114, 154503. doi:10.1063/1.4825221
- Joo, M.K., Mouis, M., Kim, G.T., Kim, U.J., Ghibaudo, G., 2013b. Simulation methodology for 2D random network of CNTs field-effect transistors, in: 2013 14th International Conference on Ultimate Integration on Silicon (ULIS). pp. 197–200. doi:10.1109/ULIS.2013.6523518
- Kahng, D., 1963. Electric field controlled semiconductor device. US Patent, 3102230.
- Kahng, D., Atalla, M.M., 1960. Silicon-Silicon Dioxide Field Induced Surface Devices, in: IRE-AIEE Solid-State Device Res. Conf, Carnegie Inst. of Technology. Pittsburgh.
- Katsman, A., Beregovsky, M., Yaish, Y.E., 2014. Formation and Evolution of Nickel Silicide in Silicon Nanowires. *IEEE Trans. Electron Devices* 61, 3363–3371. doi:10.1109/TED.2014.2342502
- Katsman, A., Yaish, Y., Beregovsky, M., 2012. From Contact to Diffusion Controlled Growth of Nickel Silicides in Silicon Nanowires. *Defect Diffus. Forum* 323–325, 427–432. doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.323-325.427
- Katsman, A., Yaish, Y., Rabkin, E., Beregovsky, M., 2010. Surface Diffusion Controlled Formation of Nickel Silicides in Silicon Nanowires. *J. Electron. Mater.* 39, 365–370. doi:10.1007/s11664-009-1071-1
- Kim, A., Ah, C.S., Yu, H.Y., Yang, J.H., Baek, I.B., Ahn, C.G., Park, C.W., Jun, M.S., Lee, S., 2007. Ultrasensitive, label-free, and real-time immunodetection using silicon field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* 91, 103901. doi:10.1063/1.2779965
- Kim, J., Jeong, J., Cho, H.D., Lee, C., Kim, S.O., Kwon, S.K., Hong, Y., 2009. All-solution-processed bottom-gate organic thin-film transistor with improved subthreshold behaviour using functionalized pentacene active layer. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42, 115107. doi:10.1088/0022-3727/42/11/115107
- Kim, R., Kang, B., Sin, D.H., Choi, H.H., Kwon, S.K., Kim, Y.H., Cho, K., 2015. Oligo(ethylene glycol)-incorporated hybrid linear alkyl side chains for n-channel polymer semiconductors and their effect on the thin-film crystalline structure. *Chem. Commun.* 51, 1524–1527. doi:10.1039/C4CC08381D
- Kirk, J., 2007. Dijkstra's Algorithm, version 1.30.
- Klauk, H., 2010. Organic thin-film transistors. *Chem. Soc. Rev.* 39, 2643. doi:10.1039/b909902f
- Klauk, H., Halik, M., Zschieschang, U., Schmid, G., Radlik, W., Weber, W., 2002. High-mobility polymer gate dielectric pentacene thin film transistors. *J. Appl. Phys.* 92, 5259–5263. doi:10.1063/1.1511826
- Klauk, H., Zschieschang, U., Halik, M., 2007. Low-voltage organic thin-film transistors with large transconductance. *J. Appl. Phys.* 102, 74514. doi:10.1063/1.2794702
- Kocabas, C., Pimparkar, N., Yesilyurt, O., Kang, S.J., Alam, M.A., Rogers, J.A., 2007. Experimental and Theoretical Studies of Transport through Large Scale, Partially Aligned Arrays of Single-Walled Carbon Nanotubes in Thin Film Type Transistors. *Nano Lett.* 7, 1195–1202. doi:10.1021/nl062907m
- Krupke, R., Hennrich, F., von Lohneysen, H., Kappes, M.M., 2003. Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* (80-.). 301, 344–347. doi:10.1126/science.1086534

Bibliographie

- Kuhn, D., Pruetz, K., Kashiwagi, A., Peterson, J., Yamamoto, K., Studebaker, L., Lafrancois, S., Caldwell, N., 1998. E-Beam MEtal Evaporation: Photo Resist Critical Dimensions & Substrate Adhesion Dependence on Throw Distance, Deposition Rate, Radiation, and Film Stress, in: GaAs MANTECH. p. 213.
- Kumar, S., Murthy, J.Y., Alam, M.A., 2005. Percolating conduction in finite nanotube networks. *Phys. Rev. Lett.* 95, 1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.95.066802
- Lagrange, M., 2015. Physical analysis of percolating silver nanowire networks used as transparent electrodes for flexible applications. Université Grenoble Alpes.
- Langley, D., 2014. Silver nanowire networks : effects of percolation and thermal annealing on physical properties. Université de Grenoble.
- Langley, D., Giusti, G., Mayousse, C., Celle, C., Bellet, D., Simonato, J.P., 2013. Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review. *Nanotechnology* 24, 452001. doi:10.1088/0957-4484/24/45/452001
- Langley, D.P., Giusti, G., Lagrange, M., Collins, R., Jiménez, C., Bréchet, Y., Bellet, D., 2014. Silver nanowire networks: Physical properties and potential integration in solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 125, 318–324. doi:10.1016/j.solmat.2013.09.015
- Lavalley, V., 2008. Etude du système hybride constitué par l'ensemble film d'oxyde semi-conducteur/oligonucléotides de conformation "hairpin"/nanoparticules d'or. Institut Polytechnique de Grenoble.
- Lavalley, V., Chaudouët, P., Stambouli, V., 2007. An atomic force microscopy study of DNA hairpin probes monolabelled with gold nanoparticle: Grafting and hybridization on oxide thin films. *Surf. Sci.* 601, 5424–5432. doi:10.1016/j.susc.2007.09.015
- Lavoie, C., D'Heurle, F.M., Detavernier, C., Cabral, C., 2003. Towards implementation of a nickel silicide process for CMOS technologies. *Microelectron. Eng.* 70, 144–157. doi:10.1016/S0167-9317(03)00380-0
- Lavoie, C., Detavernier, C., Besser, P., 2004. Nickel silicide technology, in: Chen, L.J. (Ed.), *Silicide Technology for Integrated Circuits*. Institution of Electrical Engineers: London, pp. 95–152. doi:10.1049/PBEP005E_ch5
- Law, J.B.K., Thong, J.T.L., 2008. Improving the NH₃ gas sensitivity of ZnO nanowire sensors by reducing the carrier concentration. *Nanotechnology* 19, 1–5. doi:10.1088/0957-4484/19/20/205502
- Lebrun, J.M., 2012. Etude des mécanismes d'oxydation et de frittage de poudres de silicium en vue d'applications photovoltaïques. Université de Grenoble.
- Lee, J.W., Jang, D., Kim, G.T., Mouis, M., Ghibaudo, G., 2010. Analysis of charge sensitivity and low frequency noise limitation in silicon nanowire sensors. *J. Appl. Phys.* 107, 1–4. doi:10.1063/1.3294961
- Lee, J.Y., Connor, S.T., Cui, Y., Peumans, P., 2008. Solution-Processed Metal Nanowire Mesh Transparent Electrodes. *Nano Lett.* 8, 689–692. doi:10.1021/nl073296g
- Lee, S.W., Suh, D., Lee, S.Y., Lee, Y.H., 2014. Passivation effect on gate-bias stress instability of carbon nanotube thin film transistors. *Appl. Phys. Lett.* 104, 163506. doi:10.1063/1.4873316

Bibliographie

- Lei, T., Dou, J.H., Pei, J., 2012. Influence of Alkyl Chain Branching Positions on the Hole Mobilities of Polymer Thin-Film Transistors. *Adv. Mater.* 24, 6457–6461. doi:10.1002/adma.201202689
- Lew, K.K., Pan, L., Bogart, T.E., Dilts, S.M., Dickey, E.C., Redwing, J.M., Wang, Y., Cabassi, M., Mayer, T.S., Novak, S.W., 2004. Structural and electrical properties of trimethylboron-doped silicon nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 85, 3101–3103. doi:10.1063/1.1792800
- Li, J., Zhang, S.L., 2009. Finite-size scaling in stick percolation. *Phys. Rev. E* 80, 40104. doi:10.1103/PhysRevE.80.040104
- Li, J., Zhang, Y., To, S., You, L., Sun, Y., 2011. Effect of nanowire number, diameter, and doping density on nano-FET biosensor sensitivity. *ACS Nano* 5, 6661–6668. doi:10.1021/nn202182p
- Li, Y., Qian, F., Xiang, J., Lieber, C.M., 2006. Nanowire electronic and optoelectronic devices. *Mater. Today* 9, 18–27. doi:10.1016/S1369-7021(06)71650-9
- Li, Z., Chen, Y., Li, X., Kamins, T.I., Nauka, K., Williams, R.S., 2004. Sequence-Specific Label-Free DNA Sensors Based on Silicon Nanowires. *Nano Lett.* 4, 245–247. doi:10.1021/nl034958e
- Li, Z., Rajendran, B., Kamins, T.I., Li, X., Chen, Y., Williams, R.S., 2005. Silicon nanowires for sequence-specific DNA sensing: device fabrication and simulation. *Appl. Phys. A* 80, 1257–1263. doi:10.1007/s00339-004-3157-1
- Ligenza, J.R., Spitzer, W.G., 1960. The mechanisms for silicon oxidation in steam and oxygen. *J. Phys. Chem. Solids* 14, 131–136. doi:10.1016/0022-3697(60)90219-5
- Lilienfeld, J.E., 1933. Device for controlling electric current. US Patent, 1900018.
- Lilienfeld, J.E., 1930. Method and apparatus for controlling electric currents. US Patent, 1745175.
- Lin, Y.C., Chen, Y., Xu, D., Huang, Y., 2010. Growth of Nickel Silicides in Si and Si/SiO_x Core/Shell Nanowires. *Nano Lett.* 10, 4721–4726. doi:10.1021/nl103156q
- Lu, W., Lieber, C.M., 2006. Semiconductor nanowires. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 39, R387–R406. doi:10.1088/0022-3727/39/21/R01
- Lyons, P.E., De, S., Elias, J., Schamel, M., Philippe, L., Bellew, A.T., Boland, J.J., Coleman, J.N., 2011. High-Performance Transparent Conductors from Networks of Gold Nanowires. *J. Phys. Chem. Lett.* 2, 3058–3062. doi:10.1021/jz201401e
- MacKay, G., Jan, N., 1984. Forest fires as critical phenomena. *J. Phys. A. Math. Gen.* 17, L757–L760. doi:10.1088/0305-4470/17/14/006
- Mao, X., Yang, L., Su, X.L., Li, Y., 2006. A nanoparticle amplification based quartz crystal microbalance DNA sensor for detection of *Escherichia coli* O157:H7. *Biosens. Bioelectron.* 21, 1178–1185. doi:10.1016/j.bios.2005.04.021
- Massalski, T.B., Okamoto, H., Subramanian, P.R., Kacprzak, L., 1990. Binary alloy phase diagrams, Second Edition.
- Meitl, M.A., Zhou, Y., Gaur, A., Jeon, S., Usrey, M.L., Strano, M.S., Rogers, J.A., 2004. Solution Casting and Transfer Printing Single-Walled Carbon Nanotube Films. *Nano Lett.* 4, 1643–1647. doi:10.1021/nl0491935
- Mertens, H., Ritzenthaler, R., Hikavy, A., Kim, M.S., Tao, Z., Wostyn, K., Chew, S.A., De Keersgieter, A.,

Bibliographie

- Mannaert, G., Rosseel, E., Schram, T., Devriendt, K., Tsvetanova, D., Dekkers, H., Demuyne, S., Chasin, A., Van Besien, E., Dangol, A., Godny, S., Douhard, B., Bosman, N., Richard, O., Geypen, J., Bender, H., Barla, K., Mocuta, D., Horiguchi, N., Thean, A.-Y., 2016. Gate-all-around MOSFETs based on vertically stacked horizontal Si nanowires in a replacement metal gate process on bulk Si substrates, in: 2016 IEEE Symposium on VLSI Technology. IEEE, pp. 1–2. doi:10.1109/VLSIT.2016.7573416
- Moore, G.E., 1998. Cramming More Components Onto Integrated Circuits. Proc. IEEE 86, 82–85. doi:10.1109/JPROC.1998.658762
- Morales, A.M., Lieber, C.M., 1998. A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires. Science (80-.). 279, 208–211. doi:10.1126/science.279.5348.208
- Morris, M.C., McMurdie, H.F., Evans, E.H., Paretzkin, B., de Groot, J.H., Hubbard, C.R., Carmel, S.J., 1976. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns, Standard x-ray diffraction powder patterns. Gaithersburg, MD. doi:10.6028/NBS.MONO.25-13
- Morton, K.J., Nieberg, G., Bai, S., Chou, S.Y., 2008. Wafer-scale patterning of sub-40 nm diameter and high aspect ratio (>50:1) silicon pillar arrays by nanoimprint and etching. Nanotechnology 19, 345301. doi:10.1088/0957-4484/19/34/345301
- Mulazimoglu, E., Coskun, S., Gunoven, M., Butun, B., Ozbay, E., Turan, R., Unalan, H.E., 2013. Silicon nanowire network metal-semiconductor-metal photodetectors. Appl. Phys. Lett. 103, 1–5. doi:10.1063/1.4819387
- Murarka, S.P., 1983. Silicides for VLSI applications.
- Murat Erdem, U., 2010. Intersection of line segments, version 1.10.
- Nagayoshi, H., Nordmark, H., Holmestad, R., Matsumoto, N., Nishimura, S., Terashima, K., Walmsley, J.C., Ulyashin, A., 2008. Silicon Whisker Growth Using Hot Filament Reactor with Hydrogen as Source Gas. Jpn. J. Appl. Phys. 47, 4807–4809. doi:10.1143/JJAP.47.4807
- Noor, M.O., Krull, U.J., 2014. Silicon nanowires as field-effect transducers for biosensor development: A review. Anal. Chim. Acta 825, 1–25. doi:10.1016/j.aca.2014.03.016
- Ogata, K., Sutter, E., Zhu, X., Hofmann, S., 2011. Ni-silicide growth kinetics in Si and Si/SiO₂ core/shell nanowires. Nanotechnology 22, 365305. doi:10.1088/0957-4484/22/36/365305
- Okamoto, H., Hamao, S., Goto, H., Sakai, Y., Izumi, M., Gohda, S., Kubozono, Y., Eguchi, R., 2015. Transistor application of alkyl-substituted picene. Sci. Rep. 4, 5048. doi:10.1038/srep05048
- Ottaviani, G., 1979. Review of binary alloy formation by thin film interactions. J. Vac. Sci. Technol. 16, 1112. doi:10.1116/1.570170
- Paleček, E., 1960. Oscillographic Polarography of Highly Polymerized Deoxyribonucleic Acid. Nature 188, 656–657. doi:10.1038/188656a0
- Pan, J., Ganesan, R., Shen, H., Mathur, S., 2010. Plasma-Modified SnO₂ Nanowires for Enhanced Gas Sensing. J. Phys. Chem. C 114, 8245–8250. doi:10.1021/jp101072f
- Pan, Z.W., Dai, Z.R., Xu, L., Lee, S.T., Wang, Z.L., 2001. Temperature-Controlled Growth of Silicon-Based Nanostructures by Thermal Evaporation of SiO Powders. J. Phys. Chem. B 105, 2507–2514. doi:10.1021/jp004253q

Bibliographie

- Paska, Y., Haick, H., 2009. Controlling properties of field effect transistors by intermolecular cross-linking of molecular dipoles. *Appl. Phys. Lett.* 95, 233103. doi:10.1063/1.3266858
- Pike, G.E., Seager, C.H., 1974. Percolation and conductivity: A computer study. I. *Phys. Rev. B* 10, 1421–1434. doi:10.1103/PhysRevB.10.1421
- Pimparkar, N., 2008. *Nonlinear Electronic and Photovoltaic Characteristics of Nanonet Transistors and Solar Cells*. Purdue University.
- Pimparkar, N., Alam, M.A., 2008. A “Bottom-Up” Redefinition for Mobility and the Effect of Poor Tube–Tube Contact on the Performance of CNT Nanonet Thin-Film Transistors. *IEEE Electron Device Lett.* 29, 1037–1039. doi:10.1109/LED.2008.2001259
- Pimparkar, N., Kocabas, C., Kang, S.J., Rogers, J., Alam, M.A., 2007. Limits of Performance Gain of Aligned CNT Over Randomized Network: Theoretical Predictions and Experimental Validation. *IEEE Electron Device Lett.* 28, 593–595. doi:10.1109/LED.2007.898256
- Pregl, S., Weber, W.M., Nozaki, D., Kunstmann, J., Baraban, L., Opitz, J., Mikolajick, T., Cuniberti, G., 2013. Parallel arrays of Schottky barrier nanowire field effect transistors: Nanoscopic effects for macroscopic current output. *Nano Res.* 6, 381–388. doi:10.1007/s12274-013-0315-9
- Rabbani, M.G., Patil, S.R., Verma, A., Villarreal, J.E., Korgel, B.A., Nekovei, R., Khader, M.M., Darling, R.B., Anantram, M.P., 2016. Zero-bias photocurrents in highly-disordered networks of Ge and Si nanowires. *Nanotechnology* 27, 45201. doi:10.1088/0957-4484/27/4/045201
- Rajan, N.K., Brower, K., Duan, X., Reed, M.A., 2014. Limit of detection of field effect transistor biosensors: Effects of surface modification and size dependence. *Appl. Phys. Lett.* 104, 84106. doi:10.1063/1.4867025
- Ramgir, N.S., Yang, Y., Zacharias, M., 2010. Nanowire-based sensors. *Small*. doi:10.1002/sml.201000972
- Reddy, B., Dorvel, B.R., Go, J., Nair, P.R., Elibol, O.H., Credo, G.M., Daniels, J.S., Chow, E.K.C., Su, X., Varma, M., Alam, M.A., Bashir, R., 2011. High-k dielectric Al₂O₃ nanowire and nanoplate field effect sensors for improved pH sensing. *Biomed. Microdevices* 13, 335–344. doi:10.1007/s10544-010-9497-z
- Robertson, J., 2004. High dielectric constant oxides. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 28, 265–291. doi:10.1051/epjap:2004206
- Roduner, E., 2006. Size matters: why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev.* 35, 583. doi:10.1039/b502142c
- Rosaz, G., 2012. *Intégration 3D de nanofils Si-SiGe pour la réalisation de transistors verticaux 3D à canal nano fil*. Université de Grenoble.
- Rosaz, G., Salem, B., Pauc, N., Gentile, P., Potié, A., Baron, T., 2011a. Electrical characteristics of a vertically integrated field-effect transistor using non-intentionally doped Si nanowires. *Microelectron. Eng.* 88, 3312–3315. doi:10.1016/j.mee.2011.07.009
- Rosaz, G., Salem, B., Pauc, N., Gentile, P., Potié, A., Solanki, A., Baron, T., 2011b. High-performance silicon nanowire field-effect transistor with silicided contacts. *Semicond. Sci. Technol.* 26, 85020. doi:10.1088/0268-1242/26/8/085020
- Ruste, J., 2013. *Microscopie Electronique à Balayage - Principe et Equipement*. Tech. l'ingénieur P865.

Bibliographie

- Sangwan, V.K., Behnam, A., Ballarotto, V.W., Fuhrer, M.S., Ural, A., Williams, E.D., 2010. Optimizing transistor performance of percolating carbon nanotube networks. *Appl. Phys. Lett.* 97, 43111. doi:10.1063/1.3469930
- Sassolas, A., Leca-Bouvier, B.D., Blum, L.J., 2008. DNA Biosensors and Microarrays. *Chem. Rev.* 108, 109–139. doi:10.1021/cr0684467
- Schmidt, V., Wittemann, J. V., Senz, S., Gösele, U., 2009. Silicon Nanowires: A Review on Aspects of their Growth and their Electrical Properties. *Adv. Mater.* 21, 2681–2702. doi:10.1002/adma.200803754
- Seager, C.H., Pike, G.E., 1974. Percolation and conductivity: A computer study. II. *Phys. Rev. B* 10, 1435–1446. doi:10.1103/PhysRevB.10.1435
- Serre, P., 2014. Etude des propriétés structurales et électriques de réseaux aléatoires de nanofils de silicium. Application à la détection d'ADN. Université de Grenoble.
- Serre, P., Mongillo, M., Periwal, P., Baron, T., Ternon, C., 2015a. Percolating silicon nanowire networks with highly reproducible electrical properties. *Nanotechnology* 26, 1–10. doi:10.1088/0957-4484/26/1/015201
- Serre, P., Stambouli, V., Weidenhaupt, M., Baron, T., Ternon, C., 2015b. Silicon nanonets for biological sensing applications with enhanced optical detection ability. *Biosens. Bioelectron.* 68, 336–342. doi:10.1016/j.bios.2015.01.012
- Serre, P., Ternon, C., Chapron, P., 2014. Role of Nanowire Length in Morphological and Electrical Properties of Silicon Nanonets. *Microelectron. Electron. (PRIME)*, 2014 10th Conf. Ph.D, doi 10.1109/PRIME.2014.6872755 1–4.
- Serre, P., Ternon, C., Stambouli, V., Periwal, P., Baron, T., 2013. Fabrication of silicon nanowire networks for biological sensing. *Sensors Actuators B Chem.* 182, 390–395. doi:10.1016/j.snb.2013.03.022
- Seto, J.Y.W., 1975. The electrical properties of polycrystalline silicon films. *J. Appl. Phys.* 46, 5247–5254. doi:10.1063/1.321593
- Shaya, O., Shaked, M., Doron, A., Cohen, A., Levy, I., Rosenwaks, Y., 2008. Distinguishing between dipoles and field effects in molecular gated transistors. *Appl. Phys. Lett.* 93, 43509. doi:10.1063/1.2958343
- Shelimov, K.B., Esenaliev, R.O., Rinzler, A.G., Huffman, C.B., Smalley, R.E., 1998. Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration. *Chem. Phys. Lett.* 282, 429–434. doi:10.1016/S0009-2614(97)01265-7
- Shen, M.Y., Li, B.R., Li, Y.K., 2014. Silicon nanowire field-effect-transistor based biosensors: from sensitive to ultra-sensitive. *Biosens. Bioelectron.* 60, 101–111. doi:10.1016/j.bios.2014.03.057
- Singh, N., Buddharaju, K.D., Manhas, S.K., Agarwal, A., Rustagi, S.C., Lo, G.Q., Balasubramanian, N., Kwong, D.L., 2008. Si, SiGe Nanowire Devices by Top-Down Technology and Their Applications. *IEEE Trans. Electron Devices* 55, 3107–3118. doi:10.1109/TED.2008.2005154
- Skotnicki, T., 2000. Transistor MOS et sa technologie de fabrication. *Tech. l'ingénieur E2430*, 1–37.
- Snow, E.S., Campbell, P.M., Ancona, M.G., Novak, J.P., 2005. High-mobility carbon-nanotube thin-film transistors on a polymeric substrate. *Appl. Phys. Lett.* 86, 33105. doi:10.1063/1.1854721
- Snow, E.S., Novak, J.P., Campbell, P.M., Park, D., 2003. Random networks of carbon nanotubes as an

- electronic material. *Appl. Phys. Lett.* 82, 2145–2147. doi:10.1063/1.1564291
- Song, J., Matsumoto, K., Kakushima, K., Kataoka, Y., Nishiyama, A., Sugii, N., Wakabayashi, H., Tsutsui, K., Natori, K., Iwai, H., 2013. Resistivity of Ni Silicide Nanowires and Its Dependence on Ni Film Thickness Used for the Formation. *ECS Trans.* 58, 87–91. doi:10.1149/05807.0087ecst
- Souteyrand, E., Cloarec, J.P., Martin, J.R., Wilson, C., Lawrence, I., Mikkelsen, S., Lawrence, M.F., 1997. Direct Detection of the Hybridization of Synthetic Homo-Oligomer DNA Sequences by Field Effect. *J. Phys. Chem. B* 101, 2980–2985. doi:10.1021/jp963056h
- Star, A., Tu, E., Niemann, J., Gabriel, J.-C.P., Joiner, C.S., Valcke, C., 2006. Label-free detection of DNA hybridization using carbon nanotube network field-effect transistors. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 103, 921–926. doi:10.1073/pnas.0504146103
- Stauffer, D., 1979. Scaling theory of percolation clusters. *Phys. Rep.* 54, 1–74. doi:10.1016/0370-1573(79)90060-7
- Stauffer, D., Aharony, A., 1994. *Introduction To Percolation Theory, Second Edi.* ed. London: Taylor and Francis.
- Streetman, B.G., Banerjee, S., 2006. *Solid State Electronic Devices, Sixth Edition.*
- Sun, B., Siringhaus, H., 2005. Solution-Processed Zinc Oxide Field-Effect Transistors Based on Self-Assembly of Colloidal Nanorods. *Nano Lett.* 5, 2408–2413. doi:10.1021/nl051586w
- Sun, C., Mathews, N., Zheng, M., Sow, C.H., Wong, L.H., Mhaisalkar, S.G., 2010. Aligned Tin Oxide Nanonets for High-Performance Transistors. *J. Phys. Chem. C* 114, 1331–1336. doi:10.1021/jp909673j
- Sun, K., Zeimpekis, I., Hu, C., Ditshego, N.M.J., Thomas, O., de Planque, M.R.R., Chong, H.M.H., Morgan, H., Ashburn, P., 2016. Effect of subthreshold slope on the sensitivity of nanoribbon sensors. *Nanotechnology* 27, 285501. doi:10.1088/0957-4484/27/28/285501
- Sun, Y., Gates, B., Mayers, B., Xia, Y., 2002. Crystalline Silver Nanowires by Soft Solution Processing. *Nano Lett.* 2, 165–168. doi:10.1021/nl010093y
- Sun, Y., Xia, Y., 2002. Large-Scale Synthesis of Uniform Silver Nanowires Through a Soft, Self-Seeding, Polyol Process. *Adv. Mater.* 14, 833–837. doi:10.1002/1521-4095(20020605)14:11<833::AID-ADMA833>3.0.CO;2-K
- Sze, S.M., Irvin, J.C., 1968. Resistivity, mobility and impurity levels in GaAs, Ge, and Si at 300°K. *Solid. State. Electron.* 11, 599–602. doi:10.1016/0038-1101(68)90012-9
- Sze, S.M., Ng, K.K., 2006. *Physics of Semiconductor Devices, Third Edition.* Wiley-Interscience.
- Tanaka, T., Jin, H., Miyata, Y., Fujii, S., Suga, H., Naitoh, Y., Minari, T., Miyadera, T., Tsukagoshi, K., Kataura, H., 2009. Simple and Scalable Gel-Based Separation of Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* 9, 1497–1500. doi:10.1021/nl8034866
- Tang, W., Dayeh, S.A., Picraux, S.T., Huang, J.Y., Tu, K.N., 2012. Ultrashort Channel Silicon Nanowire Transistors with Nickel Silicide Source/Drain Contacts. *Nano Lett.* 12, 3979–3985. doi:10.1021/nl3011676
- Tenent, R.C., Barnes, T.M., Bergeson, J.D., Ferguson, A.J., To, B., Gedvilas, L.M., Heben, M.J., Blackburn, J.L., 2009. Ultrasoft, Large-Area, High-Uniformity, Conductive Transparent Single-Walled-Carbon-

Bibliographie

- Nanotube Films for Photovoltaics Produced by Ultrasonic Spraying. *Adv. Mater.* 21, 3210–3216. doi:10.1002/adma.200803551
- Ternon, C., Serre, P., Lebrun, J.M., Brouzet, V., Legallais, M., David, S., Luciani, T., Pascal, C., Baron, T., Missiaen, J.M., 2015. Low Temperature Processing to Form Oxidation Insensitive Electrical Contact at Silicon Nanowire/Nanowire Junctions. *Adv. Electron. Mater.* 1, 1–8. doi:10.1002/aelm.201500172
- Ternon, C., Serre, P., Rey, G., Holtzinger, C., Periwal, P., Martin, M., Baron, T., Stambouli, V., Langlet, M., 2013. High aspect ratio semiconducting nanostructure random networks: highly versatile materials for multiple applications. *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 7, 919–923. doi:10.1002/pssr.201308047
- Tian, R., Regonda, S., Gao, J., Liu, Y., Hu, W., 2011. Ultrasensitive protein detection using lithographically defined Si multi-nanowire field effect transistors. *Lab Chip* 11, 1952–1961. doi:10.1039/c0lc00605j
- Tomita, R., 2013. A Study on Formation of High Resistivity Phases of Nickel Silicide at Small Area and its Solution for Scaled CMOS Devices. Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering Tokyo Institute of Technology.
- Topinka, M.A., Rowell, M.W., Goldhaber-Gordon, D., McGehee, M.D., Hecht, D.S., Grüner, G., 2009. Charge Transport in Interpenetrating Networks of Semiconducting and Metallic Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* 9, 1866–1871. doi:10.1021/nl803849e
- Tuan, H.Y., Ghezelbash, A., Korgel, B.A., 2008. Silicon Nanowires and Silica Nanotubes Seeded by Copper Nanoparticles in an Organic Solvent. *Chem. Mater.* 20, 2306–2313. doi:10.1021/cm703304r
- Unalan, H.E., Fanchini, G., Kanwal, A., Du Pasquier, A., Chhowalla, M., 2006. Design Criteria for Transparent Single-Wall Carbon Nanotube Thin-Film Transistors. *Nano Lett.* 6, 677–682. doi:10.1021/nl052406l
- Unalan, H.E., Zhang, Y., Hiralal, P., Dalal, S., Chu, D., Eda, G., Teo, K.B.K., Chhowalla, M., Milne, W.I., Amaratunga, G.A.J., 2009. Zinc oxide nanowire networks for macroelectronic devices. *Appl. Phys. Lett.* 94, 163501. doi:10.1063/1.3120561
- University, B.Y., n.d. STS Multiplex ICP Etch [WWW Document]. URL http://www.cleanroom.byu.edu/sts_icp.phtml
- Veynachter, B., Pottier, P., 2007. Centrifugation et décantation. *Tech. l'ingénieur* F2730.
- Wagner, R.S., Ellis, W.C., 1964. Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth. *Appl. Phys. Lett.* 4, 89. doi:10.1063/1.1753975
- Waldrop, M.M., 2016. The chips are down for Moore's law. *Nature* 530, 144–147. doi:10.1038/530144a
- Walker, P.M., Mizuta, H., Uno, S., Furuta, Y., Hasko, D.G., 2004. Improved Off-Current and Subthreshold Slope in Aggressively Scaled Poly-Si TFTs With a Single Grain Boundary in the Channel. *IEEE Trans. Electron Devices* 51, 212–219. doi:10.1109/TED.2003.821577
- Wang, C., Zhang, J., Ryu, K., Badmaev, A., De Arco, L.G., Zhou, C., 2009. Wafer-Scale Fabrication of Separated Carbon Nanotube Thin-Film Transistors for Display Applications. *Nano Lett.* 9, 4285–4291. doi:10.1021/nl902522f
- Wang, M., Li, J., Zhao, G., Wu, Q., Huang, Y., Hu, W., Gao, X., Li, H., Zhu, D., 2013. High-Performance Organic Field-Effect Transistors Based on Single and Large-Area Aligned Crystalline Microribbons of 6,13-Dichloropentacene. *Adv. Mater.* 25, 2229–2233. doi:10.1002/adma.201204469

Bibliographie

- Watson, J.D., Crick, F.H.C., 1953. Molecular Structure of Nucleic Acids: A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid. *Nature* 171, 737–738. doi:10.1038/171737a0
- Weber, W.M., Geelhaar, L., Graham, A.P., Unger, E., Duesberg, G.S., Liebau, M., Pamler, W., Chèze, C., Riechert, H., Lugli, P., Kreupl, F., 2006. Silicon-Nanowire Transistors with Intruded Nickel-Silicide Contacts. *Nano Lett.* 6, 2660–2666. doi:10.1021/nl0613858
- Weber, W.M., Geelhaar, L., Unger, E., Chèze, C., Kreupl, F., Riechert, H., Lugli, P., 2007. Silicon to nickel-silicide axial nanowire heterostructures for high performance electronics. *Phys. Status Solidi* 244, 4170–4175. doi:10.1002/pssb.200776198
- Wenga, G., Jacques, E., Salaün, A.C., Rogel, R., Pichon, L., Geneste, F., 2013. Step-gate polysilicon nanowires field effect transistor compatible with CMOS technology for label-free DNA biosensor. *Biosens. Bioelectron.* 40, 141–146. doi:10.1016/j.bios.2012.07.001
- Whang, D., Jin, S., Wu, Y., Lieber, C.M., 2003. Large-Scale Hierarchical Organization of Nanowire Arrays for Integrated Nanosystems. *Nano Lett.* 3, 1255–1259. doi:10.1021/nl0345062
- Williams, K.R., Gupta, K., Wasilik, M., 2003. Etch rates for micromachining processing-part II. *J. Microelectromechanical Syst.* 12, 761–778. doi:10.1109/JMEMS.2003.820936
- Wu, Z., Chen, Z., Du, X., Logan, J.M., Sippel, J., Nikolou, M., Kamaras, K., Reynolds, J.R., Tanner, D.B., Hebard, A.F., Rinzler, A.G., 2004. Transparent, conductive carbon nanotube films. *Science* 305, 1273–1276. doi:10.1126/science.1101243
- Yaish, Y.E., Katsman, A., Cohen, G.M., Beregovsky, M., 2011. Kinetics of nickel silicide growth in silicon nanowires: From linear to square root growth. *J. Appl. Phys.* 109, 94303. doi:10.1063/1.3574650
- Yu, G., Cao, A., Lieber, C.M., 2007. Large-area blown bubble films of aligned nanowires and carbon nanotubes. *Nat. Nanotechnol.* 2, 372–377. doi:10.1038/nnano.2007.150
- Žeželj, M., Stanković, I., 2012. From percolating to dense random stick networks: Conductivity model investigation. *Phys. Rev. B* 86, 1–6. doi:10.1103/PhysRevB.86.134202
- Zhang, D., Liu, Z., Li, C., Tang, T., Liu, X., Han, S., Lei, B., Zhou, C., 2004. Detection of NO₂ down to ppb Levels Using Individual and Multiple In₂O₃ Nanowire Devices. *Nano Lett.* 4, 1919–1924. doi:10.1021/nl0489283
- Zhang, D., Ryu, K., Liu, X., Polikarpov, E., Ly, J., Tompson, M.E., Zhou, C., 2006. Transparent, Conductive, and Flexible Carbon Nanotube Films and Their Application in Organic Light-Emitting Diodes. *Nano Lett.* 6, 1880–1886. doi:10.1021/nl0608543
- Zhang, G.J., Chua, J.H., Chee, R.E., Agarwal, A., Wong, S.M., 2009. Label-free direct detection of MiRNAs with silicon nanowire biosensors. *Biosens. Bioelectron.* 24, 2504–2508. doi:10.1016/j.bios.2008.12.035
- Zhang, G.J., Chua, J.H., Chee, R.E., Agarwal, A., Wong, S.M., Buddharaju, K.D., Balasubramanian, N., 2008. Highly sensitive measurements of PNA-DNA hybridization using oxide-etched silicon nanowire biosensors. *Biosens. Bioelectron.* 23, 1701–1707. doi:10.1016/j.bios.2008.02.006
- Zhang, S.L., Östling, M., 2003. Metal Silicides in CMOS Technology: Past, Present, and Future Trends. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 28, 1–129. doi:10.1080/10408430390802431
- Zhang, Y.F., Tang, Y.H., Wang, N., Yu, D.P., Lee, C.S., Bello, I., Lee, S.T., 1998. Silicon nanowires prepared by

Bibliographie

- laser ablation at high temperature. *Appl. Phys. Lett.* 72, 1835–1837. doi:10.1063/1.121199
- Zhao, Y., Grüner, G., 2012. Nanonet as a scaffold with targeted functionalities. *J. Mater. Chem.* 22, 24983–24991. doi:10.1039/c2jm35601e
- Zheng, G., Lu, W., Jin, S., Lieber, C.M., 2004. Synthesis and fabrication of high-performance n-type silicon nanowire transistors. *Adv. Mater.* 16, 1890–1893. doi:10.1002.adma.200400472
- Zhou, W., Dai, X., Fu, T.M., Xie, C., Liu, J., Lieber, C.M., 2014. Long Term Stability of Nanowire Nanoelectronics in Physiological Environments. *Nano Lett.* 14, 1614–1619. doi:10.1021/nl500070h

Liste des communications

Publications

- [1] G. Jayakumar, **M. Legallais**, P. E. Hellström, M. Mouis, I. Pignot-Paintrand, V. Stambouli, C. Ternon and M. Östling, “100 mm wafer scale fabrication and characterization of HfO₂ integrated silicon nanowire biosensor for DNA sensing application,” En cours de soumission.
- [2] **M. Legallais**, T. T. T. Nguyen, M. Mouis, B. Salem, E. Robin, P. Chenevier, C. Ternon, “An innovative large scale integration of silicon nanowire-based field effect transistors,” *Solid State Electronics*. In press. <doi: 10.1016/j.sse.2017.11.008>.
- [3] T. Cazimajou, **M. Legallais**, M. Mouis, C. Ternon, B. Salem, and G. Ghibaudo, “Electrical characteristics of silicon percolating nanonet-based Field Effect Transistors in the presence of dispersion,” *Solid State Electronics*. In press. <doi: 10.1016/j.sse.2017.11.013>.
- [4] T. T. T. Nguyen, **M. Legallais**, F. Morisot, T. Cazimajou, M. Mouis, B. Salem, V. Stambouli and C. Ternon, “On the development of label-free DNA sensor using silicon nanonet field-effect transistors,” *Proceedings*, vol. 1, no. 4, pp.312, 2017. <doi: 10.3390/proceedings1040312>
- [5] M. Kayaharman, **M. Legallais**, C. Ternon, S. Park , B. Salem, M. Irannejad, E. Abdel-Rahman and M. Yavuz,” *Evaluation of Silicon Nanonet Field Effect Transistor as Photodiodes*,” *Proceedings*, 2017. Soumis.
- [6] T. Demes, F. Morisot, **M. Legallais**, A. Calais, E. Pernot, I. Pignot-Paintrand, C. Ternon and V. Stambouli, “DNA grafting on silicon nanonets using an eco-friendly functionalization process based on epoxy silane,” *SURFOCAP 2017*, 2017. Soumis.
- [7] **M. Legallais**, T. T. T. Nguyen, M. Mouis, B. Salem, and C. Ternon, “Toward the integration of Si nanonets into FETs for biosensing applications,” in *2017 Joint International EUROSIOI Workshop and International Conference on Ultimate Integration on Silicon (EUROSIOI-ULIS)*, 2017, pp. 231–234. <doi: 10.1109/ULIS.2017.7962570>

- [8] T. Cazimajou, **M. Legallais**, M. Mouis, C. Ternon, B. Salem, and G. Ghibaudo, "Electrical characterization of percolating silicon nanonet FETs for sensing applications," in *2017 Joint International EUROSIOI Workshop and International Conference on Ultimate Integration on Silicon (EUROSIOI-ULIS)*, 2017, pp. 23–26. <doi: 10.1109/ULIS.2017.7962591>
- [9] T. Demes, C. Ternon, F. Morisot, D. Riassetto, **M. Legallais**, H. Roussel, and M. Langlet, "Mechanisms involved in the hydrothermal growth of ultra-thin and high aspect ratio ZnO nanowires," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 410, pp. 423–431, Jul. 2017. <doi: 10.1016/j.apsusc.2017.03.086>
- [10] R. Bange, E. Bano, L. Rapenne, S. Labau, B. Pelissier, **M. Legallais**, B. Salem, and V. Stambouli, "Chemical Stability of Si-SiC Nanostructures under Physiological Conditions," *Mater. Sci. Forum*, vol. 897, pp. 638–641, May 2017. <doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.897.638>
- [11] C. Ternon, P. Serre, J. M. Lebrun, V. Brouzet, **M. Legallais**, S. David, T. Luciani, C. Pascal, T. Baron, and J. M. Missiaen, "Low Temperature Processing to Form Oxidation Insensitive Electrical Contact at Silicon Nanowire/Nanowire Junctions," *Adv. Electron. Mater.*, vol. 1, no. 10, pp. 1–8, Oct. 2015. <doi: 10.1002/aelm.201500172>

Couverture de journal

- [1] C. Ternon, P. Serre, J. M. Lebrun, V. Brouzet, **M. Legallais**, S. David, T. Luciani, C. Pascal, T. Baron, and J. M. Missiaen, "Low Temperature Processing to Form Oxidation Insensitive Electrical Contact at Silicon Nanowire/Nanowire Junctions," *Adv. Electron. Mater.*, vol. 1, no. 10, pp. 1–8, Oct. 2015. <doi: 10.1002/aelm.201570037>

Conférences internationales

- [1] **M. Legallais**, T. T. T. Nguyen, M. Mouis, B. Salem, and C. Ternon, "Toward the integration of Si nanonets into FETs for biosensing applications," in *2017 Joint International EUROSIOI Workshop and International Conference on Ultimate Integration on Silicon (EUROSIOI-ULIS)*, 2017, Athens (Greece). **Poster**.
- [2] **M. Legallais**, P. Serre, B. Salem, T. Baron, V. Stambouli, M. Mouis and C. Ternon, "Fabrication of Si nanonet field effect transistor by microelectronic processes," *EMN Meeting on Nanowires, 2016*, Amsterdam (The Netherlands). **Oral invité**.
- [3] T. T. T. Nguyen, **M. Legallais**, F. Morisot, T. Cazimajou, M. Mouis, B. Salem, V. Stambouli and C. Ternon, "On the development of label-free DNA sensor using silicon nanonet field-effect transistors," *Eurosensors, 2017*, Paris (France). **Poster**.

Liste des communications

- [4] T. Cazimajou, **M. Legallais**, M. Mouis, C. Ternon, B. Salem, and G. Ghibaudo, “*Electrical characterization of percolating silicon nanonet FETs for sensing applications*,” *Joint International EUROSOI Workshop and International Conference on Ultimate Integration on Silicon (EUROSOI-ULIS)*, 2017, Athens (Greece). Oral.
- [5] **M. Legallais**, T. Demes, R. Bange, C. Ternon, E. Bano, M. Mouis, T. Baron, B. Salem, and V. Stambouli, and “*Semiconductive nanostructure for electrical DNA detection*,” 8th Franco-Spanish Workshop IBERNAM-CMC2, Toulouse (France). Oral.
- [6] G. Jayakumar, **M. Legallais**, P. E. Hellström, M. Mouis, V. Stambouli, C. Ternon and M. Östling, “*Fabrication and characterization of high-K dielectric integrated silicon nanowire sensor for DNA sensing application*,” *Conference on Biosensing and Nanomedicine IX, 2016*, San Diego (USA). Oral.
- [7] P. Serre, J. M. Lebrun, **M. Legallais**, V. Brouzet, S. David, T. Luciani, C. Pascal, T. Baron, J. M. Missiaen and C. Ternon, “*Silicon nanonets: promising electrically active material with long-term performances*,” *European Materials Research Society, 2015*, Warsaw (Poland). Oral.
- [8] P. Serre, V. Stambouli, **M. Legallais**, M. Weidenhaupt, T. Baron and C. Ternon, “*Silicon nanonets for biological sensing applications with enhanced optical detection ability*,” 4th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2015, Sitges (Spain). Poster.
- [9] P. Serre, V. Brouzet, **M. Legallais**, B. Salem, T. Baron and C. Ternon, “*Silicon nanonets as promising 2D materials for innovative devices*,” *International EUROSOI Workshop and International Conference on Ultimate Integration on Silicon, 2015*, Bologna (Italy). Poster.

Journées Scientifiques

- [1] **M. Legallais**, M. Mouis, B. Salem, and C. Ternon, “*Fabrication of silicon nanonet field effect transistor by microelectronic processes*,” *Journée Scientifique du LMGP, 2016*, Grenoble (France). **Poster**.
- [2] **M. Legallais**, P. Serre, T. Baron, V. Stambouli, M. Mouis and C. Ternon, “*From the elaboration of silicon nanonets by liquid route to the fabrication of field effect transistors*,” 12^{ème} Journée Sol-Gel Rhône-Alpes Auvergne, 2016, Saint-Etienne (France), **Oral**.
- [3] **M. Legallais**, M. Mouis, B. Salem, and C. Ternon, “*Field effect study of low doped silicon nanonet*,” *Journée Scientifique de l’IMEP-LaHC, 2015*, Grenoble (France). **Oral**.
- [4] **M. Legallais**, P. Serre, M. Mouis, B. Salem, and C. Ternon, “*Electrical property study of low doped silicon-based nanonets*,” *Journée Scientifique du LMGP, 2015*, Grenoble (France). **Oral**.

Liste des communications

- [5] **M. Legallais**, P. Serre, T. Baron, M. Mouis and C. Ternon, “*Electrical property study of silicon nanonets elaborated by liquid route: junction role preponderance*,” 11^{ème} Journée Sol-Gel Rhône-Alpes Auvergne, 2015, Saint-Etienne (France), **Oral**.

Résumé

Un nanonet possède des propriétés remarquables qui proviennent non seulement des propriétés intrinsèques de chaque nanostructure mais aussi de leur assemblage en réseau ce qui les rend particulièrement attractifs pour de multiples applications, notamment dans les domaines de l'optique, l'électronique ou encore le biomédical. Dans ce travail de thèse, des nanonets constitués de nanofils de silicium ont été intégrés pour la première fois sous forme de transistors à effet de champ avec une grille en face arrière. La filière technologique développée est parfaitement compatible avec une production des dispositifs en masse, à bas coût et à grande échelle pour un budget thermique n'excédant pas 400°C. Des avancées technologiques majeures ont été réalisées grâce à la maîtrise du frittage des jonctions entre nanofils, de la siliciuration des contacts et de la passivation des nanofils avec de l'alumine. Les transistors à nanonets fabriqués présentent des caractéristiques électriques excellentes, stables sous air et reproductibles qui sont capables de concurrencer celles des transistors à nanofil unique. Une étude approfondie de la percolation par des mesures expérimentales et des simulations Monte-Carlo a mis en évidence que la limitation de la conduction par les jonctions entre nanofils permet d'améliorer considérablement les performances électriques. Après une intégration des dispositifs sous forme de biocapteurs, il a été montré que les transistors sont sensibles électriquement à l'hybridation de l'ADN.

Bénéficiant d'un procédé de fabrication compatible avec l'industrie de la microélectronique, une intégration 3D de ces transistors à nanonet sur un circuit de lecture peut alors être envisagée ce qui ouvre la voie à des biocapteurs portables, capables de détecter l'ADN en temps réel et sans marquage. De plus, la flexibilité mécanique et la transparence optique du nanonet offrent d'autres opportunités dans le domaine de l'électronique flexible.

Mots clés : nanonet de silicium, transistor à effet de champ, percolation, simulations Monte-Carlo, propriétés électriques, détection électrique de l'ADN.

Abstract

A nanonet exhibits remarkable properties which arises from, not only, the intrinsic properties of each nanostructure but also from their assembly into network which makes them particularly attractive for various applications, notably in the field of optics, electronics or even biomedical. During this Ph.D. work, silicon nanowire-based nanonets were integrated for the first time into field effect transistors with a back gate configuration. The developed technological process is perfectly suitable with a large-scale and massive production of these devices at low cost without exceeding a thermal budget of 400°C. Major technological breakthroughs were achieved through the control of the sintering of nanowire junctions, the contact silicidation and the nanowire passivation with alumina. The as-fabricated nanonet transistors display outstanding, air stable and reproducible electrical characteristics which can compete with single nanowire-based devices. An in-depth study of percolation using experimental measurements and Monte-Carlo simulations highlighted that the conduction limitation by nanowire junctions allow to enhance drastically the electrical performances. After device integration into biosensors, it has been shown that transistors are electrically sensitive to DNA hybridization.

Beneficiating from a fabrication process compatible with the microelectronic industry, a 3D integration of these nanonet-based transistors onto a readout circuit can therefore be envisioned which opens new avenues for portable biosensors, allowing direct and label-free detection of DNA. Furthermore, mechanical flexibility and optical transparency offer other opportunities in flexible electronic field.

Keywords: silicon nanonet, field effect transistor, percolation, Monte-Carlo simulations, electrical properties, DNA electrical detection.