

1. Introduction

Le silicium est le semiconducteur le plus utilisé dans l'industrie microélectronique et dans de nombreux domaines du fait de son abondance naturelle et son faible coût de production comparé à d'autres semi-conducteurs. Il est considéré depuis de nombreuses années comme le matériau de privilège que ce soit sous forme cristalline, ou sous forme nanostructurée pour un grand nombre d'applications [20.21].

La nanostructuration des semi-conducteurs permet l'obtention des tailles réduites susceptibles de leur attribuer de nouvelles propriétés (physiques, électroniques, magnétiques, optiques...) par comparaison à celles du matériau massif. La nanostructuration du silicium en particulier permet d'envisager l'utilisation de plusieurs types de nanostructures tels que : couches minces (2D), nanofils-nanotubes (1D), boîtes quantiques (0D). Deux voies sont en concurrence pour la nanostructuration des semi-conducteurs (notamment le silicium). La première appelée *bottom-up*, sa problématique est de faire croître les structures 1D sur un substrat dans le meilleur des cas à l'endroit voulu, en faisant intervenir des propriétés d'auto-assemblage et d'auto-organisation de la matière. La seconde appelée *top-down* qui met en jeu les techniques de photolithographie et gravure classiquement utilisées en micro-électronique.

La technique utilisée dans ce travail est appelée gravure chimique assistée par un métal (en anglais : Metal-Assisted Chemical Etching), elle fait partie de l'approche *top-down*.

Au cours de ces dernières années la gravure chimique assistée par un métal a attiré une attention particulière pour plusieurs raisons [22] :

1. Méthode simple et peu coûteuse pour la fabrication de diverses nanostructures de Si avec la possibilité de contrôler divers paramètres (diamètre, longueur, orientation, niveau de dopage,...), presque toutes les procédures peuvent être accomplis au niveau du laboratoire chimique sans matériel coûteux.
2. Elle permet le contrôle de l'orientation des nanostructures de Si par rapport au substrat, contrairement à la croissance par VLS, l'orientation cristallographique des nano fils de Si dépend du diamètre des nano fils
3. Le processus de croissance par VLS permet d'obtenir uniquement des nano fils avec une section transversale circulaire, tandis que la gravure chimique assistée par un métal est beaucoup plus flexible et peut être utilisé pour l'élaboration des structures avec un ratio surface /volume plus élevé.
4. La gravure chimique assistée par métal permet la fabrication, à partir des substrats cristallins, des nano fils de silicium d'une qualité cristalline élevée.
5. La méthode de gravure chimique assistée par un métal peut être utilisée pour fabriquer des pores droits, rugueux et bien définis ou des fils dont leur diamètres varie de 5nm jusqu'à 1µm.

Ce deuxième chapitre est consacré à un rappel concernant les différentes méthodes existantes de nano structuration des semi-conducteurs (notamment r le silicium).

2. Fabrication de nanostructures

Si on peut qualifier le vingtième siècle comme le siècle de la microélectronique, le vingt et unième sera certainement celui des nanosciences, qui sont concernées par l'étude des phénomènes et de la manipulation de la matière aux échelles nanométriques, où les propriétés diffèrent sensiblement de celles qui prévalent à une plus grande échelle.

L'émergence de ces matériaux a été largement encouragée par les progrès des méthodes d'observation. Le développement des matériaux nano structurés (appelés aussi les nanomatériaux) passe encore par la résolution de nombreux défis sur les plans scientifique et technique : compréhension et maîtrise des mécanismes fondamentaux à l'échelle nanométrique et des procédés de fabrication.

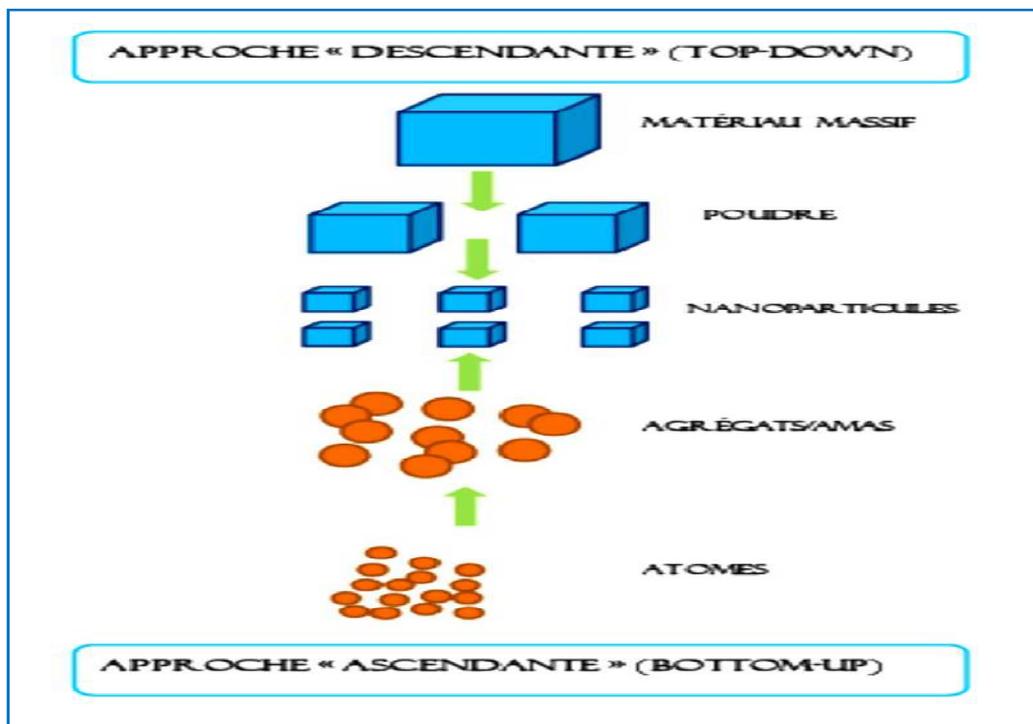


Figure II-1 : Les deux approches de fabrication de nanostructures

La figure I-1 montre les deux approches que nous allons décrire leur principe et souligner quelques avantages et inconvénients.

3. Approche bottom-up

Dans l'approche bottom-up, partant du plus petit pour aller vers le plus grand, s'effectue en une seule étape. Cette approche exploite cette capacité qu'ont les atomes sous certaines conditions à se regrouper pour former des nanostructures. Cette formation spontanée d'îlots à partir d'atomes déposés sur une surface homogène (non structurée) correspond au phénomène

d'auto-assemblage d'atomes. Dans un premier temps, le phénomène d'auto-assemblage a surtout été utilisé dans le domaine des semi-conducteurs (boîtes quantiques-optoélectronique) puis s'est étendu à d'autres domaines. Lorsque les atomes d'un matériau sont déposés sur un substrat, la croissance peut s'effectuer suivant trois modes : une croissance bidimensionnelle (mode Frank van der Merwe), une croissance tridimensionnelle (mode Volmer-Weber), ou bien débuter par une croissance bidimensionnelle et se poursuivre en trois dimensions (mode Stranski-Krastanov).

Lorsque la croissance est tridimensionnelle, il y a formation d'îlots à la surface. Les îlots amorcent leur croissance de manière non simultanée sur des sites de nucléation, qui sont souvent des défauts de surface aléatoirement répartis sur cette dernière. Il en résulte qu'il est difficile de contrôler leur position sur la surface, leur dispersion en taille, leur forme et, dans le cas de nanostructures composées de différents matériaux, leur composition. Il est toutefois possible d'agir sur la distance entre les nanostructures et leur taille avec les paramètres expérimentaux de croissance (flux d'atomes à la surface, température de croissance, taux de couverture du matériau déposé...) [23]. Les nanostructures obtenues, par contre, sont d'excellente qualité (résolution atomique) tout comme leur rugosité de bord. Comme elle permet de former instantanément un grand nombre de nanostructures de bonne qualité sur toute la surface d'un échantillon. Il faut tout de même préciser que le mode de croissance tridimensionnelle n'est pas accessible à tous les couples de matériaux (atomes déposés/substrat).

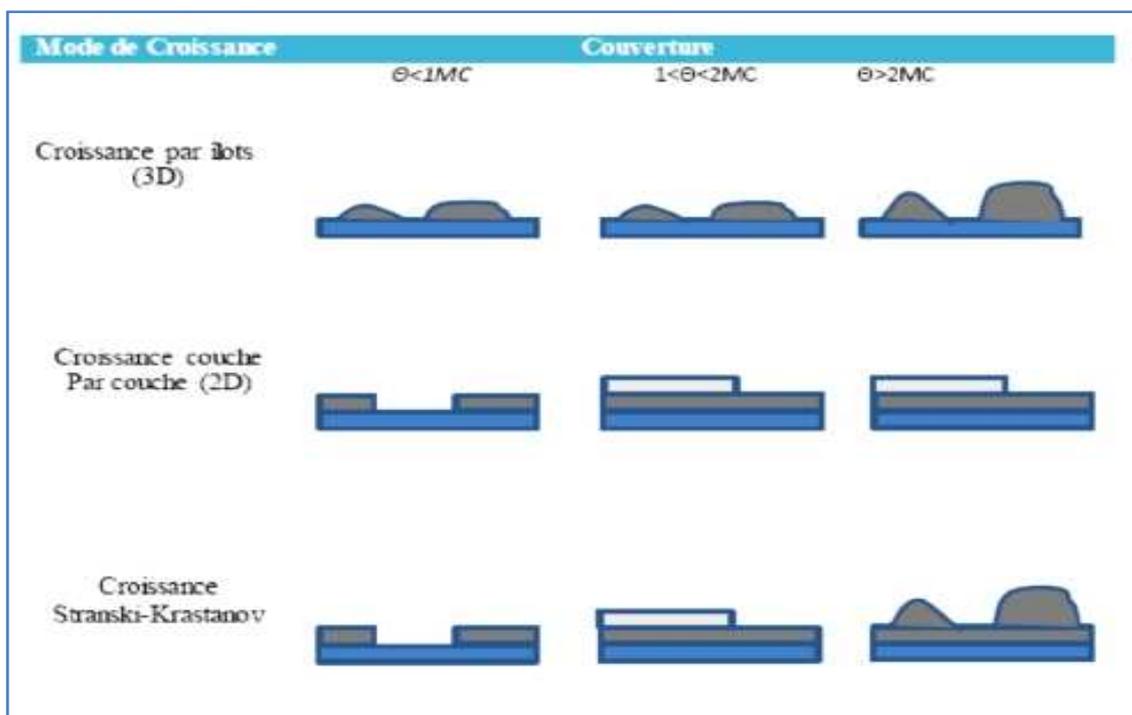


Figure II-2 : Les trois principaux modes de croissance des nanostructures

L'approche *bottom-up* se situe à la jonction entre la physique et la chimie. Parallèlement au phénomène d'auto-assemblage de nanostructures obtenu par croissance, la chimie permet de synthétiser des nanoparticules avec des qualités remarquables (cristal, forme régulière, faible

dispersion en taille...) puis de les déposer sur un substrat de manière à ce qu'elles s'auto-assemblent. Les méthodes de dépôt utilisées en synthèse physique sont issues principalement des méthodes de dépôt des couches minces (ablation laser, évaporation thermique et pulvérisation cathodique...).

Dans ce qui suit nous allons présenter les différentes méthodes de dépôt utilisées pour la synthèse des nano fils par voie physique, puis nous décrirons les mécanismes de croissance des nano fils nécessitant la présence d'un catalyseur, puis celles où les catalyseurs sont inutiles.

3.1 Méthodes de dépôt

3.1.1 Ablation Laser (PLD)

L'ablation laser ou la PLD pour (Pulsed Laser Déposition) est une méthode de dépôt de couches minces, alternative aux méthodes de dépôt par évaporation et pulvérisation cathodique. Elle consiste à diriger un faisceau laser impulsionnel, les impulsions sont de courtes durée de l'ordre de la nanoseconde (10^{-9} sec) ou ultra-courtes de l'ordre de quelques centaines de femto secondes (UV et non IR, pour empêcher de surchauffer le matériau), sur une cible rotative placée dans une enceinte sous ultravide. Les impulsions du laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma (appelée aussi panache). Le panache de matière ainsi éjecté perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis. Les nanostructures sont obtenues grâce à la condensation du matériau issu.

Cette méthode peut être utilisée afin de déposer des nano fils de silicium, elle permet le transfert stœchiométrique de la matière de la cible vers le substrat, ce qui permet d'obtenir des nano fils cristallins.

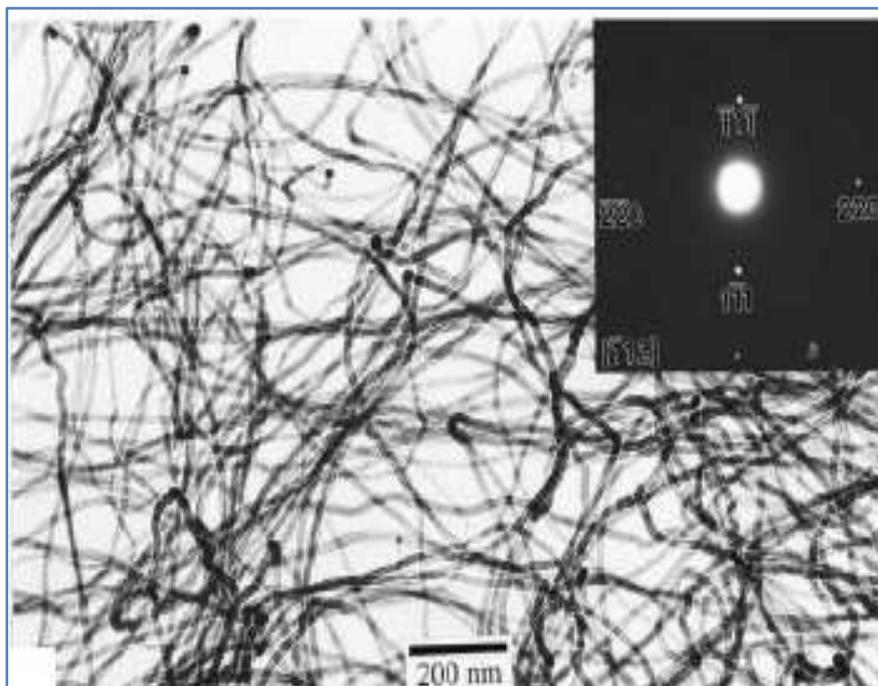


Figure II-3 : Schéma de principe de l'ablation laser

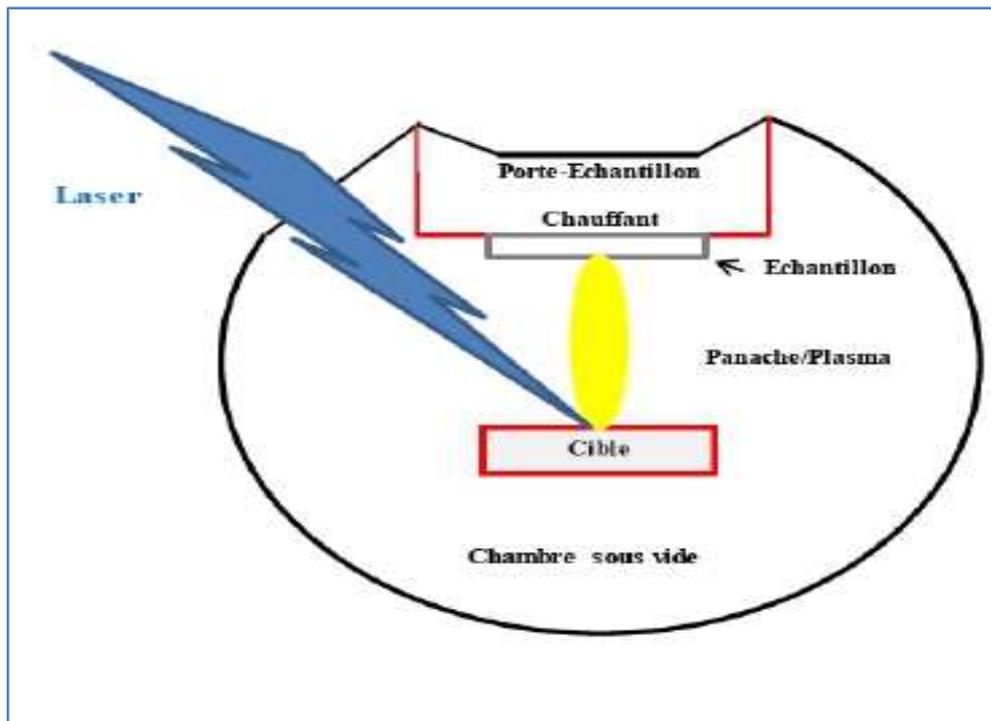


Figure II-4 : Image MET de nano fils de silicium élaboré par ablation laser [24]

Le diamètre des nano fils de silicium élaborés par ablation laser n'est pas régulier comparé à ceux obtenus par VLS et leur longueur est en moyenne de quelques centaines de nanomètres. Il existe, comme pour l'évaporation, une couche d'oxyde entourant le nano fil mais il est difficile d'évaluer l'épaisseur de cette couche d'oxyde. L'absence d'un précurseur (catalyseur) permet d'éviter la présence de métal au cœur des nano fils, contrairement à ce que l'on obtient en dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

- La PLD est une technique très directive nécessite de travailler sur des échantillons de petite taille.

3.1.2 Epitaxie par jet moléculaire (MBE)

L'épitaxie par jet moléculaire ou MBE (pour Molecular Beam Epitaxie) est une technologie ultravide ($P < 10^{-6}$ mbar) basée sur l'évaporation séquentielle de constituants élémentaires placés dans des cellules à expansion de Knudsen. Un des avantages de cette méthode repose sur le contrôle in situ par la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED). Elle permet de faire croître des échantillons nano structurés de plusieurs cm^2 à des vitesses de l'ordre d'une monocouche atomique par seconde, ainsi que de contrôler un dopage homogène du matériau.

Les figures II-5 et II-6, illustrent respectivement le schéma de principe de l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) et les différentes étapes pour l'élaboration des nano fils de silicium par MBE avec, comme étape préalable une lithographie par nano sphères. Les nano fils de silicium obtenus dans ce cas, ont une longueur de 250 nm en moyenne et un diamètre

d'environ 90nm.

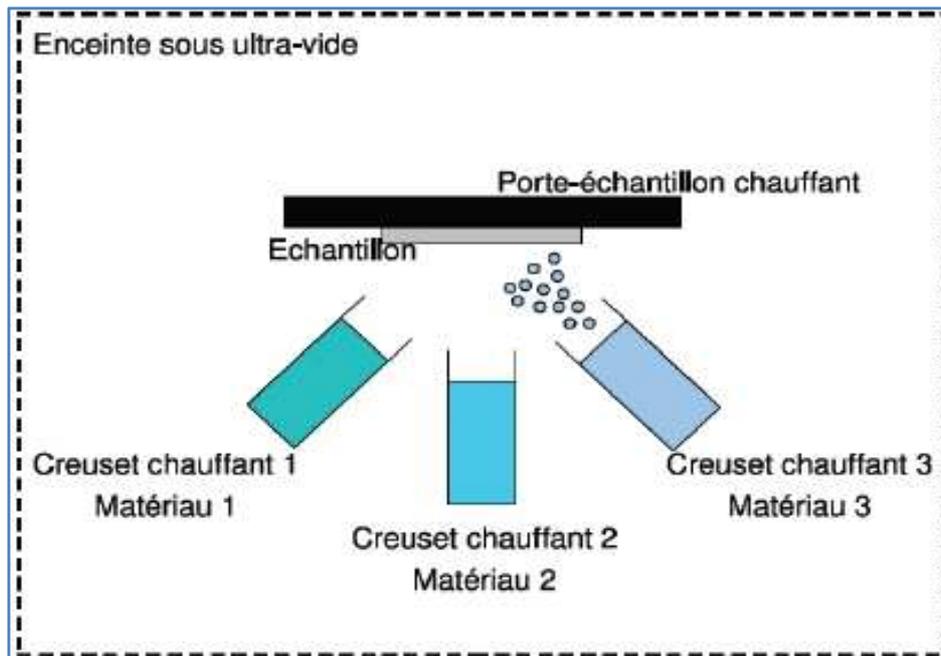


Figure II-5 : Schéma de principe de l'épitaxie par jet moléculaire (MBE)

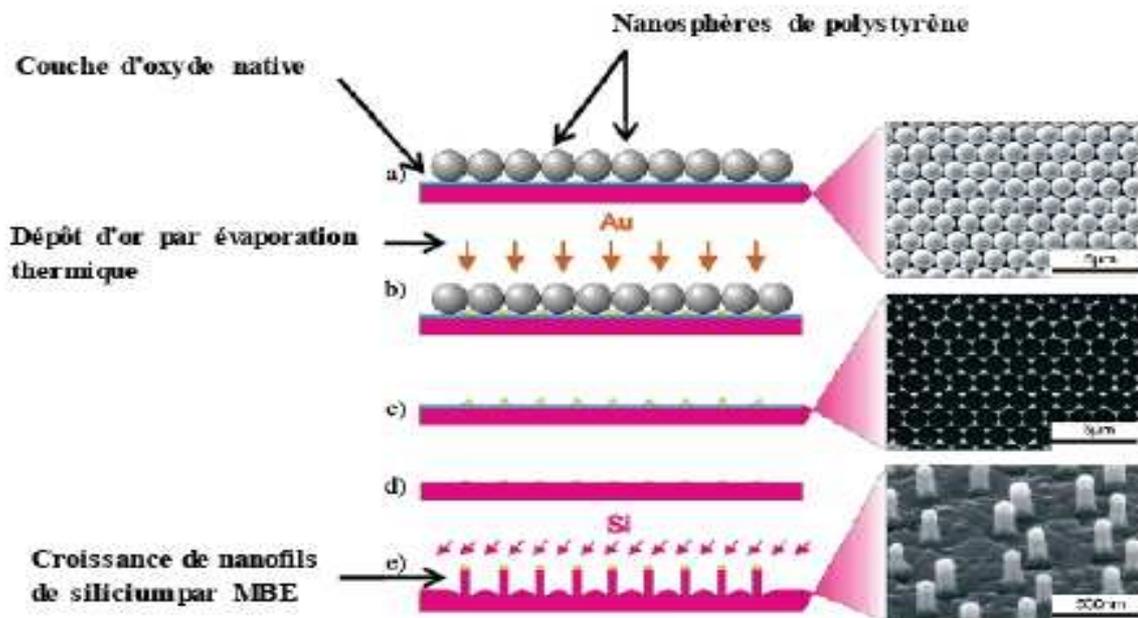


Figure II-6 : Schéma des étapes utilisées lors du processus MBE, et les images MEB correspondantes, (a) : Des nano sphères de polystyrène sont déposées par lithographie sur le substrat de silicium couvert par une couche d'oxyde d'une épaisseur de 2 nm. (b) : Dépôt de l'or par évaporation dans les creux laissés entre les nano sphères. (c) : Retrait des sphères. (d) : Recuit thermique et nettoyage pour enlever la couche d'oxyde. (e) : Dépôt de silicium par MBE, en mode de croissance VLS catalysé par l'or [25]

- ✚ La MBE est principalement utilisé pour l'élaboration de monocristaux de semi-conducteur (Si, Ge). Elle est aussi utilisée pour l'élaboration de nano fils de silicium [25, 26]

3.1.3 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le principe de dépôt chimique en phase vapeur CVD (pour Chemical Vapor Deposition) consiste à élaborer sur un substrat une couche mince (de quelques nanomètres à plusieurs micromètres d'épaisseur), à partir de réactions chimiques mettant en jeu des précurseurs gazeux composés des éléments du dépôt. Le substrat est placé dans un four afin de contrôler la température et de permettre le dépôt. Le dépôt se réalise par diffusion du gaz au sein d'une goutte métallique et adsorption sur le substrat à l'interface métal-matériau.

Le processus CVD, peut être stimulé par des photons UVCVD (pour Ultraviolet-activated Chemical Vapor Deposition) ou par un plasma PECVD (pour Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) afin de réduire la température de croissance (ex. : 250°C au lieu de 700°C pour le SiO₂ en PECVD), de modifier la morphologie du film ou bien de produire des réactions thermodynamiquement difficiles (dissociation de N₂, par exemple). La stimulation permet donc d'apporter un surplus d'énergie servant à remplacer une énergie déjà utilisée (baisse de la température) ou à augmenter encore l'énergie apportée à la réaction.

Les figures I-7 et I-8, illustrent respectivement, un schéma descriptif du réacteur PECVD et des images MEB de nanotubes de carbone et de nano fils de silicium obtenus respectivement, par PECVD et CVD.

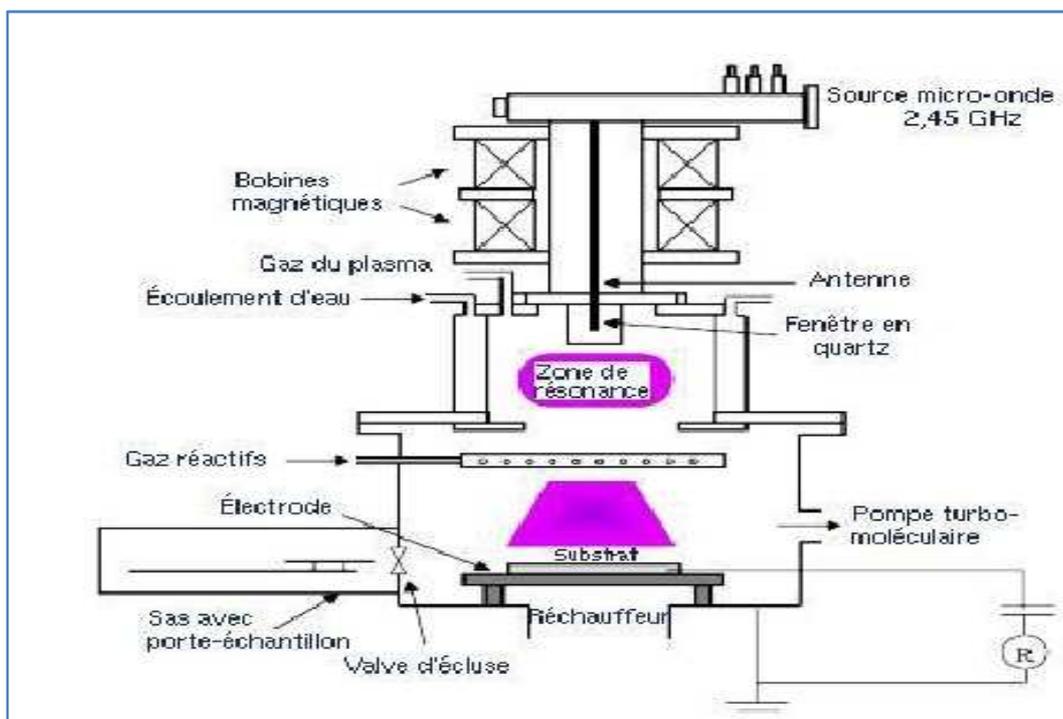


Figure II-7 : Images MEB de nanotubes de carbone et nano fils de silicium obtenus, respectivement par PECVD et CVD

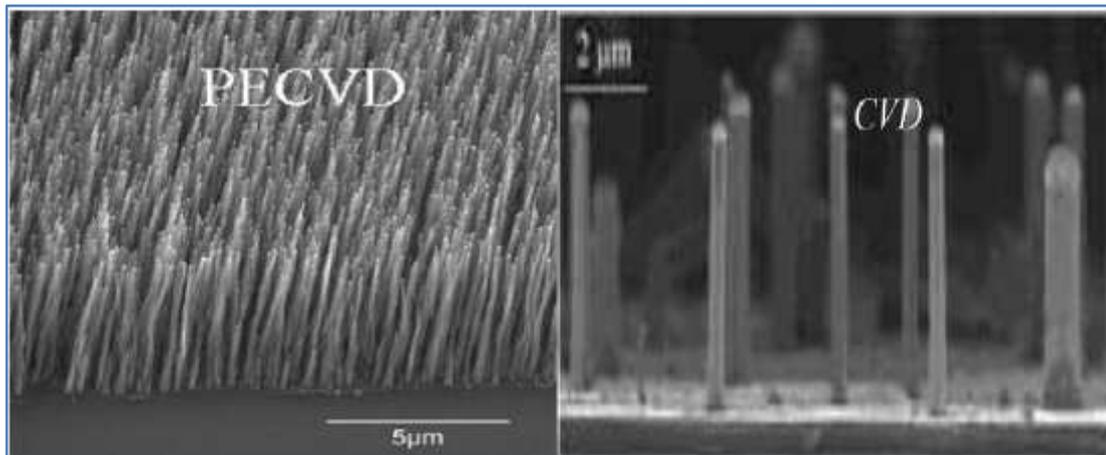


Figure II-8 : Schéma descriptif du réacteur PECVD

- La technique CVD est un procédé couramment utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs pour produire des couches minces de matériaux solides de haute performance et de grande pureté, notamment la synthèse de nano fils de silicium [27].

3.2 Mode de croissance

Il est fréquent dans la littérature relative aux nanofils de silicium de rencontrer les termes VLS (Vapor Liquid Solid), VSS (Vapor Solid Solid) ou SLS (Solid ou Solution Liquid Solid). Ces termes correspondent à des modes de croissance se produisant au sein d'un bâti de CVD.

3.2.1 Mécanisme de croissance avec catalyseur

3.2.1. a. Mécanisme de croissance VLS

Le nom VLS vient du fait que lors de la croissance les trois phases gazeuse, liquide et solide du semi-conducteur sont simultanément en présence. Ce mécanisme met en œuvre une vapeur (le précurseur) et un liquide (la goutte) pour synthétiser un objet solide (le fil). Ce mode de croissance est largement utilisé par les différentes équipes de recherche qui s'intéressent à l'élaboration de nano fils de silicium, et c'est pour cette raison que nous allons détailler d'avantage ce processus de croissance.

Une condition nécessaire au fonctionnement du mécanisme VLS, est que le matériau constituant le nano fil soit soluble dans le catalyseur ou idéalement forme un eutectique avec le catalyseur. Sur le diagramme de phase binaire illustré sur la **Figure II-9**, il apparaît que le couple Au-Si forme un eutectique pour une composition de 18,6 % atomique en silicium à une température de 363°C (636.15K). C'est précisément en ce point que réside l'avantage d'utiliser de l'or comme catalyseur. En effet, la température de l'eutectique Au-Si est d'environ 700K inférieure au point de fusion de l'or pur et d'environ 1050K inférieure au point de fusion du silicium. L'utilisation de l'or permet alors une réduction remarquable de la température de fusion du matériau que l'on souhaite faire croître.

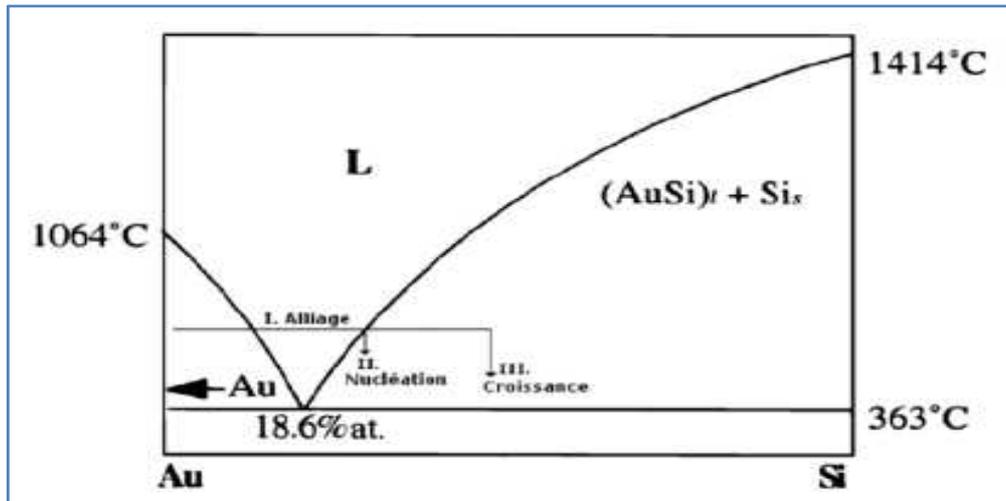


Figure II-9 : Diagramme de phase binaire (Au-Si) [31]

Le mode de croissance VLS consiste à déposer des gouttes d'un métal (Au, Ag...) suivant un schéma régulier sur un substrat donné. C'est effectivement la taille et la densité surfacique des gouttes de catalyseur qui vont déterminer après croissance le diamètre et la densité du tapis de nano fils créé. Concernant le catalyseur, ils existent deux voies qui sont généralement utilisées. D'une part, il est possible de former un réseau de particules catalytiques à partir d'un film mince soumis à un traitement thermique (par démouillage) [28]. D'autre part, l'utilisation de colloïdes d'or, disponibles dans le commerce avec une large gamme de diamètres, permet l'obtention de nano fils calibrés avec une faible dispersion sur les diamètres [29].

L'enceinte est alors chauffée jusqu'à atteindre une température supérieure à celle du mélange eutectique (par exemple Au-Si). L'atmosphère est saturée en silicium gazeux sous la forme SiH₄ qui diffuse au sein des gouttes d'or. Dans le cas de l'utilisation du silane comme précurseur, sa décomposition en silicium et en dihydrogène se ferait sous la forme suivante :



Les atomes de silicium ainsi libérés sont alors incorporés dans la goutte liquide de l'alliage Au-Si. Cet ajout de silicium provoque une augmentation de la concentration en silicium au sein de la goutte, au-delà du seuil d'équilibre thermodynamique. L'unique moyen pour rétablir l'équilibre est de précipiter de la matière solide riche en silicium. Ce phénomène qui consiste à faire apparaître les premiers germes cristallins d'une phase solide est plus connu sous le terme de nucléation. En conséquence, la précipitation de silicium solide sous la goutte engendre par accumulation la croissance d'un fil. L'or permet une bonne croissance des nano fils de silicium. Cependant, lors des études EDX des échantillons obtenus, une pollution des nano fils par l'or est constatée jusqu'au cœur de la structure et ceci même après rinçage. Il existe une diffusion de l'or au sein même des nano fils qui ne peut être évitée [29]. Il est possible d'utiliser d'autres matériaux pour la réaction, tels que le Gallium [30-32] qui permet d'élaborer des nano fils de diamètres très petits, le cuivre [33] ou le titane [34] qui permettent d'obtenir des nano fils de forme conique. Il apparaît que ces matériaux ont une faible affinité avec le silicium et permettent l'apparition de moins d'impuretés dans le fil. Cependant, la

croissance VLS utilisant d'autres métaux doit parfois être réalisée dans des solvants organiques car la température à imposer pour atteindre l'eutectique est trop élevée et un alliage se forme entre la couche métallique et le substrat de silicium. Il reste alors possible de réaliser cette croissance dans des solvants particuliers comme le toluène [35].

Les figures II-10 et II-11 montrent respectivement, les différentes étapes pour la synthèse de nano fils de silicium par le mécanisme de croissance VLS et des images MEB des nano fils de silicium synthétisés par croissance VLS.

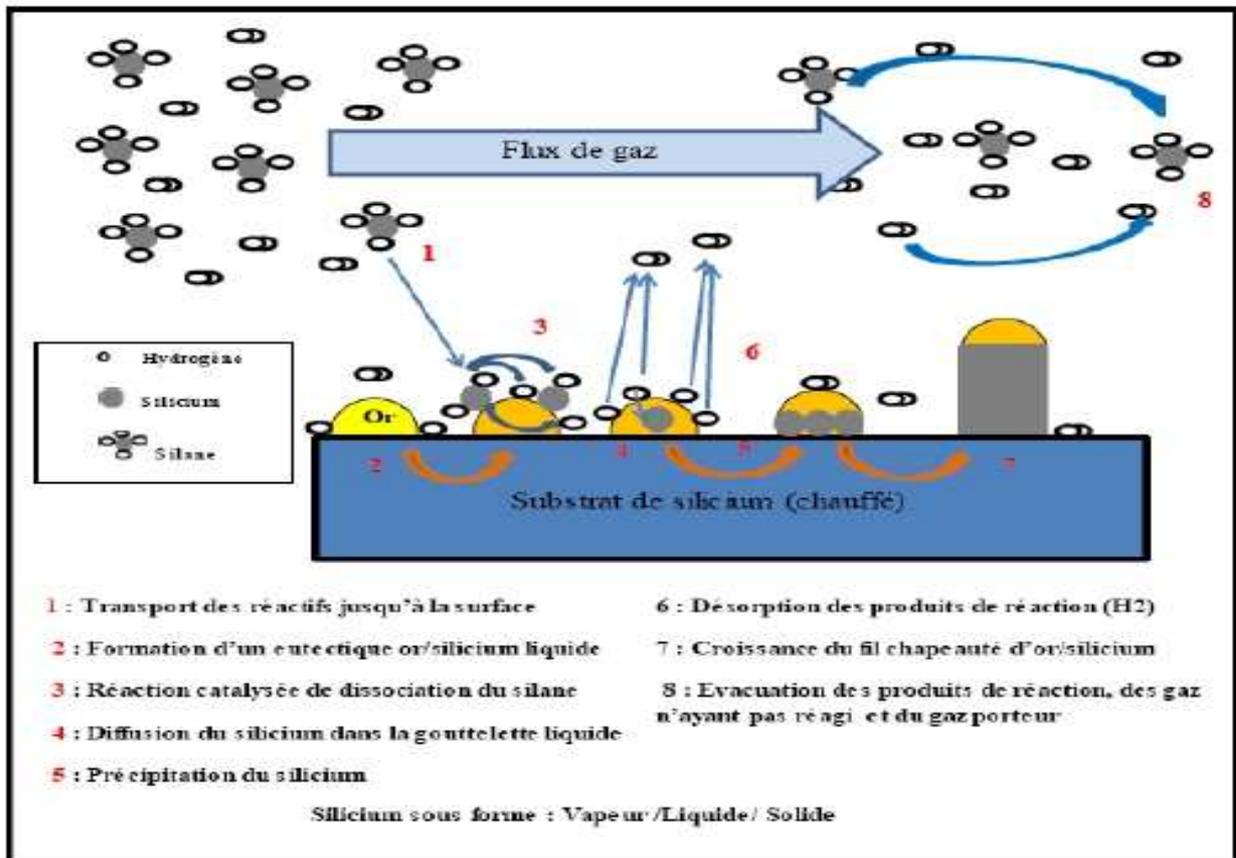


Figure II-10 : Précipitation d'un nano fil par le mode de croissance VLS [31]

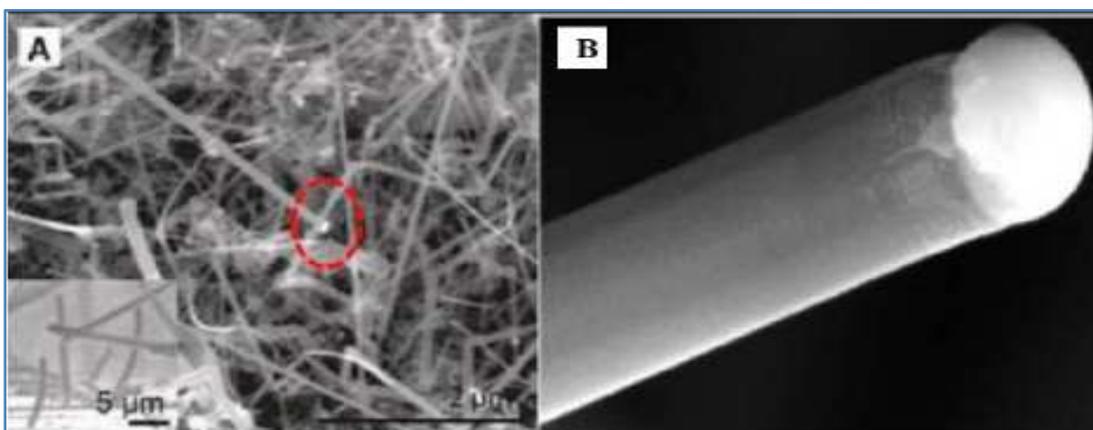


Figure I-11 : A) Image MEB des nano fils de silicium synthétisés par VLS, B) un nano fil de silicium en fort grossissement.

Du fait de la géométrie des nano fils qui permet aux contraintes de se relaxer plus facilement que le matériau massif, ces nano fils offrent la possibilité de réaliser des hétéro structures.

La **Figure II-12** schématise les réalisations possibles d'hétéro structures par VLS.

- ✚ Les hétéro structures axiales : Les hétéro structures sont réalisées dans l'axe du nano fil.
- ✚ Les hétéro structures radiales : Les hétéro structures sont réalisées radialement de sorte à former une structure cœur-coquille (core-shell) où un nano fil d'un matériau a est entouré d'une gaine de matériau b (voir **Fig.II-12**).

Il est aussi possible de réaliser d'hétéro structures plus complexes qui contiennent ces deux types d'hétéro structures.

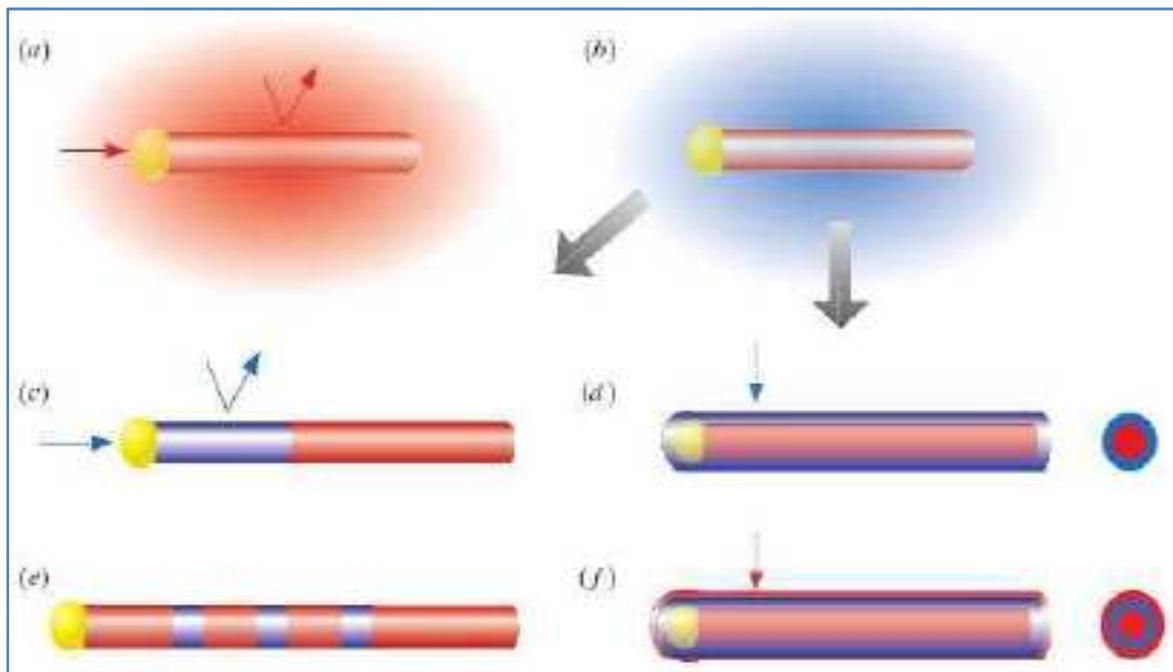


Figure II-12 : Vue schématique de la réalisation de nano fils hétéro structurés par VLS. (a) l'incorporation préférentielle d'un réactif mène à la croissance axiale 1D ; (b) un changement dans le réactif mène à (c) la croissance d'une hétéro structure axiale, soit à (d) la croissance d'une hétéro structure radiale, selon l'incorporation du réactif au niveau du catalyseur (c) ou (d) uniformément à la surface du nano fil. Le changement successif des réactifs produira (e) un enchaînement d'hétéro structures axiale ou (f) une structure cœur-poly coquille [36].

3.2.1.b Mécanisme de croissance VSS

Ce mécanisme est très similaire au mécanisme de croissance VLS, par contre la particule en action reste solide durant la croissance d'où son nom (vapeur solide solide). Ce mécanisme a été mis en évidence par Kamins [37], qui utilisait des îlots de siliciure de titane $TiSi_2$ pour initier la croissance des nano fils.

La **Figure II-13** résume le mécanisme de croissance VSS qui peut être divisé en différentes étapes :

1. Transport du gaz précurseur contenant le silicium vers les îlots catalytiques
2. L'adsorption du gaz à la surface de la particule considérée
3. Sa décomposition
4. Sa diffusion vers l'interface particule-solide, au travers de la particule ou sur ses flancs
5. La précipitation du silicium au niveau de l'interface particule-substrat, laquelle maintient le gradient de concentration nécessaire à la diffusion du matériau.

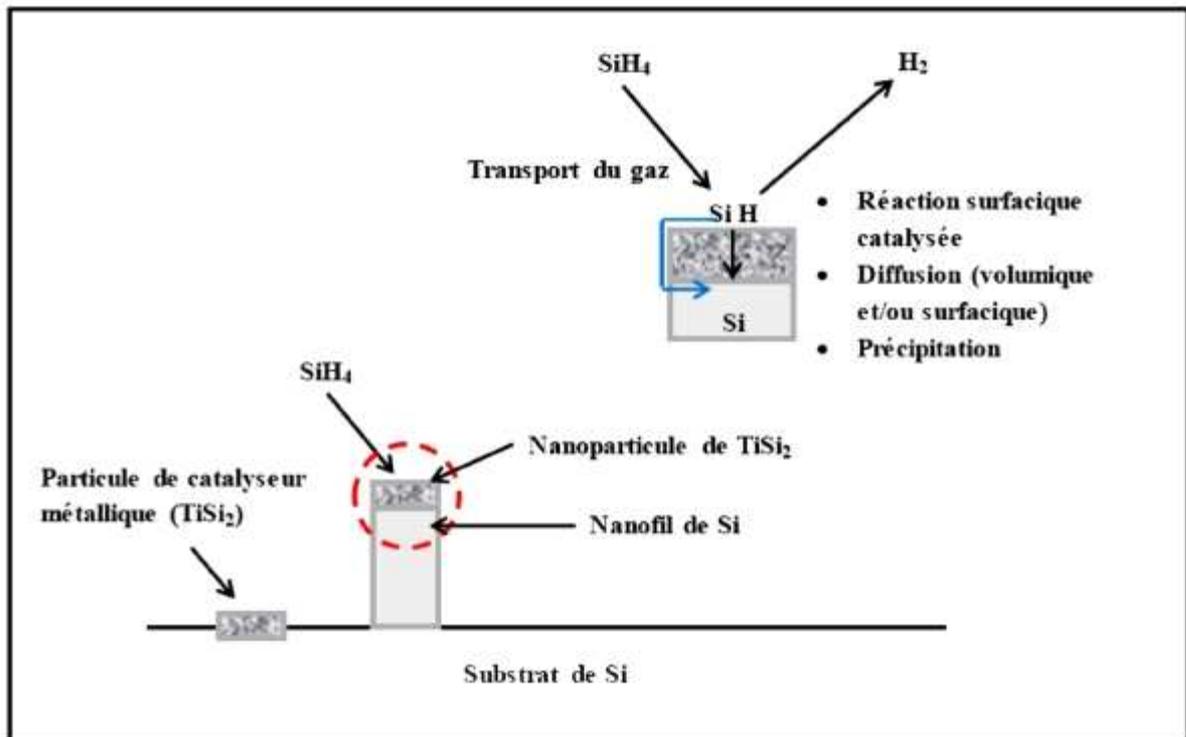


Figure II-13 : Représentation schématique du mécanisme de croissance VSS [37]

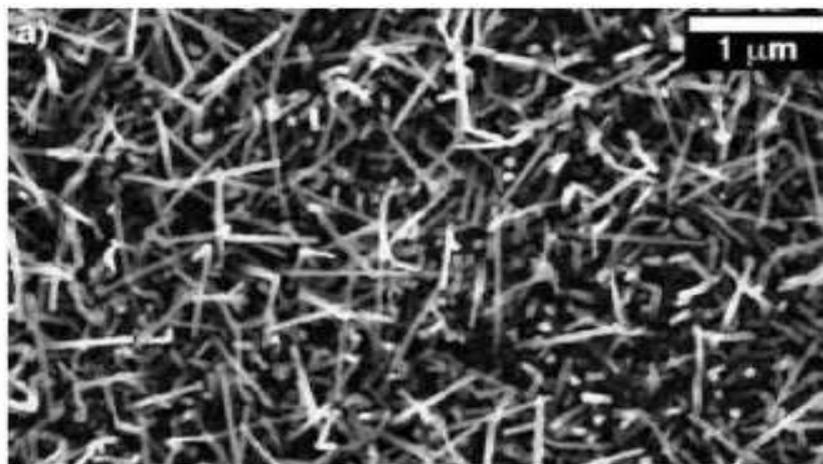


Figure II-14 : Image MEB de nano fils de silicium obtenus par croissance VSS avec des catalyseurs de TiSi_2 [37]

3.2.1. C Mécanisme de croissance SLS

La synthèse de nano fils de silicium par le mécanisme de croissance solide-liquide-solide (SLS), a été mise en évidence par Yan et al. [39]. Celui-ci est comparable à la croissance VLS excepté en un point, le silicium au sein de la goutte métallique ne provient plus du gaz (SiX_4) mais du substrat lui-même.

En SLS, le substrat est en silicium et la température est élevée au-dessus de celle de l'existence de l'eutectique Au-Si. Une fois cette température dépassée, le silicium présent dans le substrat va diffuser dans la goutte d'or et venir se recristalliser à l'interface Au-nano fil de Si. Le diamètre des fils sera inférieur ou égal au diamètre de la goutte d'or. Ce mode de croissance SLS, permet en utilisant comme base de départ un substrat dopé d'élaborer des nano fils de silicium dopés n ou p sans avoir recours à un dopage post-élaboration ni à l'utilisation d'un gaz dopant dans l'enceinte. Les catalyseurs métalliques utilisés peuvent être nickel [39], or [40] et indium [41].

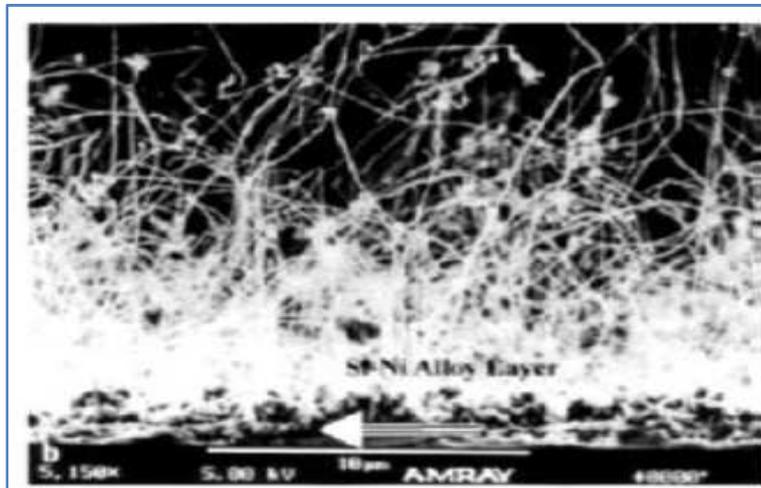


Figure II-15: Représentation schématique du mécanisme de croissance SLS.

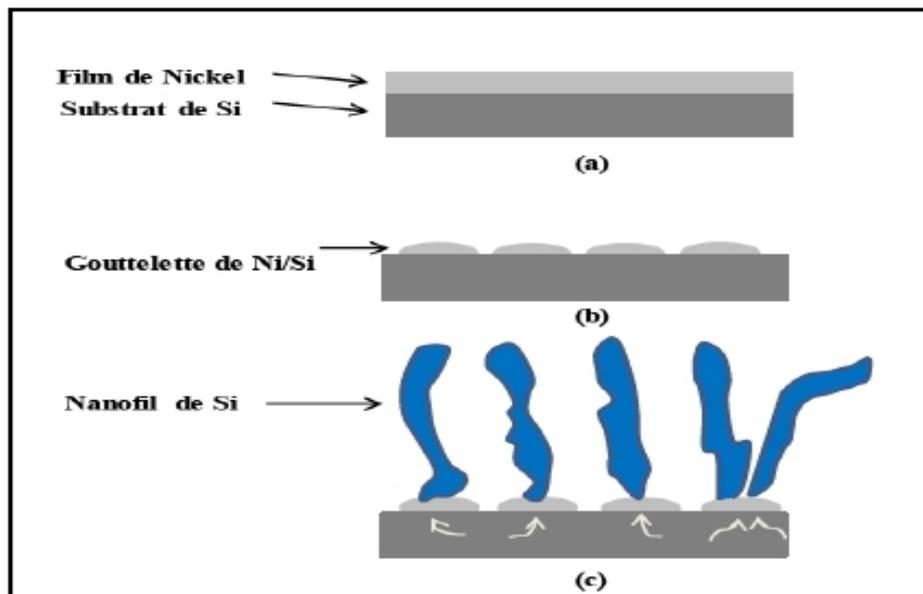


Figure II-16 : Image MEB de nano fils de silicium obtenus par SLS [39].

Les figures II-15 et II-16 résument respectivement, le mécanisme de croissance SLS et une image MEB de nano fils de silicium obtenus par croissance SLS sur un substrat de silicium (111).

Les étapes de croissance par SLS sont comme suit :

- a) Dépôt d'un film métallique (nickel) sur un substrat de silicium.
- b) Formation de gouttelettes de métal/Silicium (Ni/Si) par recuit à haute température (1000 °C)
- c) Croissance des nano fils à 1000°C en absence de précurseur gazeux : le silicium du substrat transite par les gouttes de métal/silicium (Ni/Si) et précipite à leur surface, donnant naissance à des nano fils de silicium.

3.2.2 Mécanisme de croissance sans catalyseur (OAG) :

Ce mécanisme fait intervenir des oxydes à la place des métaux pour introduire la germination et la croissance de nano fils d'où le nom de OAG pour (Oxide-Assisted Growth). D'après la proposition de Zhang et al. [42], la croissance des nano fils de silicium est possible grâce à des cibles constituées de poudre composée d'un mélange de Si ou SiO₂ vaporisées (par ablation laser, ou thermiquement). La vapeur générée a un rôle clé dans la croissance assistée par oxyde. La vapeur résultante est principalement constituée d'agrégats de sous-oxydes de silicium hautement réactifs pour former préférentiellement des liaisons Si-Si covalentes avec les autres agrégats. Les réactions en surface entraînent la précipitation de particules de silicium qui vont agir en tant que sites de nucléation des nano fils de silicium recouverts d'oxyde de silicium. La précipitation, la nucléation et la croissance ont lieu près d'une zone froide du substrat ; ce qui suggère que le gradient thermique apporte la force motrice nécessaire à la formation et à la croissance des nano fils à une certaine orientation cristalline.

La Figure II-17 (a-d) et (e et f) montre, respectivement les images MET des premiers stades de formation des nano fils et un schéma du mécanisme de croissance OAG.

La méthode de croissance assistée par oxyde a été également utilisée pour synthétiser des nano fils de Cu₂S [43], de CuO [44] et de MgO [45]. Cette méthode permet d'obtenir entre autres des nano fils de diamètres très petits entre 1,3 et 7 nm [46].

L'avantage majeur de ces méthodes assistées par oxyde est l'absence de catalyseur métallique, ce qui fait la contamination par les atomes métalliques du catalyseur est éliminé. La possibilité de faire croître de telles structures sans catalyseur serait due à l'existence, pour ces matériaux, d'énergies de surface très différentes selon les orientations cristallines induisant l'existence de plans plus réactifs que d'autres.

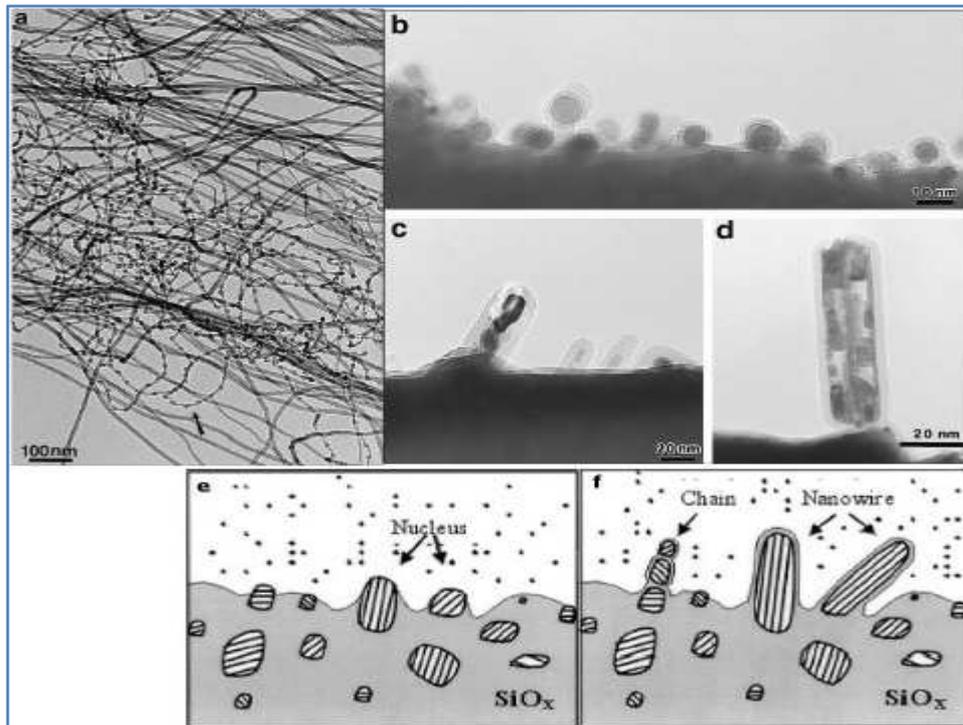


Figure II-17 : (a-d) Image MET (a) de nano fil de Si obtenus par croissance assistée par oxyde. (e-f) Schéma de la croissance avec formation de la matrice d'oxyde de silicium, puis formation des nucléés de silicium et croissance des nano fils [47].

4. Approche top-down

Contrairement à l'approche bottom-up, dans l'approche top-down allant du plus grand au plus petit, les nanostructures sont réalisées par une succession d'étapes technologiques issues de la microélectronique.

Cette approche permet toutefois un contrôle de la forme et de la position des structures dans la limite de sa résolution. La limite de résolution est l'inconvénient majeur de cette approche, et qui dépend des limites de résolution des techniques utilisées et de leur optimisation. Ces techniques peuvent atteindre quelques dizaines de nanomètres dans le cas de la lithographie électronique.

4.1 Lithographie

La lithographie est la technique la plus utilisée pour la création des motifs sur substrats. Elle sert à écrire des motifs sur les substrats en utilisant des masques (optiques ou électroniques), une source d'énergie (photon, électrons...) et une résine sensible (en fonction de la source d'énergie, la résine peut être sensible soit aux électrons soit aux photons).

La technique de lithographie utilisée principalement dans l'industrie du silicium est la photolithographie (utilise UV avec une longueur d'onde $\lambda=365\text{nm}$) et la lithographie par faisceau d'électrons (EBL pour Electron Beam Lithography).

Les principales étapes de la photolithographie sont illustrées sur la **Figure II-18a**.

1. Dépôt de la résine sur le substrat en film mince par spin-coating suivi par l'étape de cuisson soit dans un four ou sur une plaque chauffante de façon à éliminer toutes traces de solvant avant l'étape d'insolation.
2. Transfert des motifs du masque à la résine, un faisceau d'énergie passe à travers le masque optique, ou il est utilisé directement pour écrire les motifs à partir d'un fichier électronique contenant ces motifs.

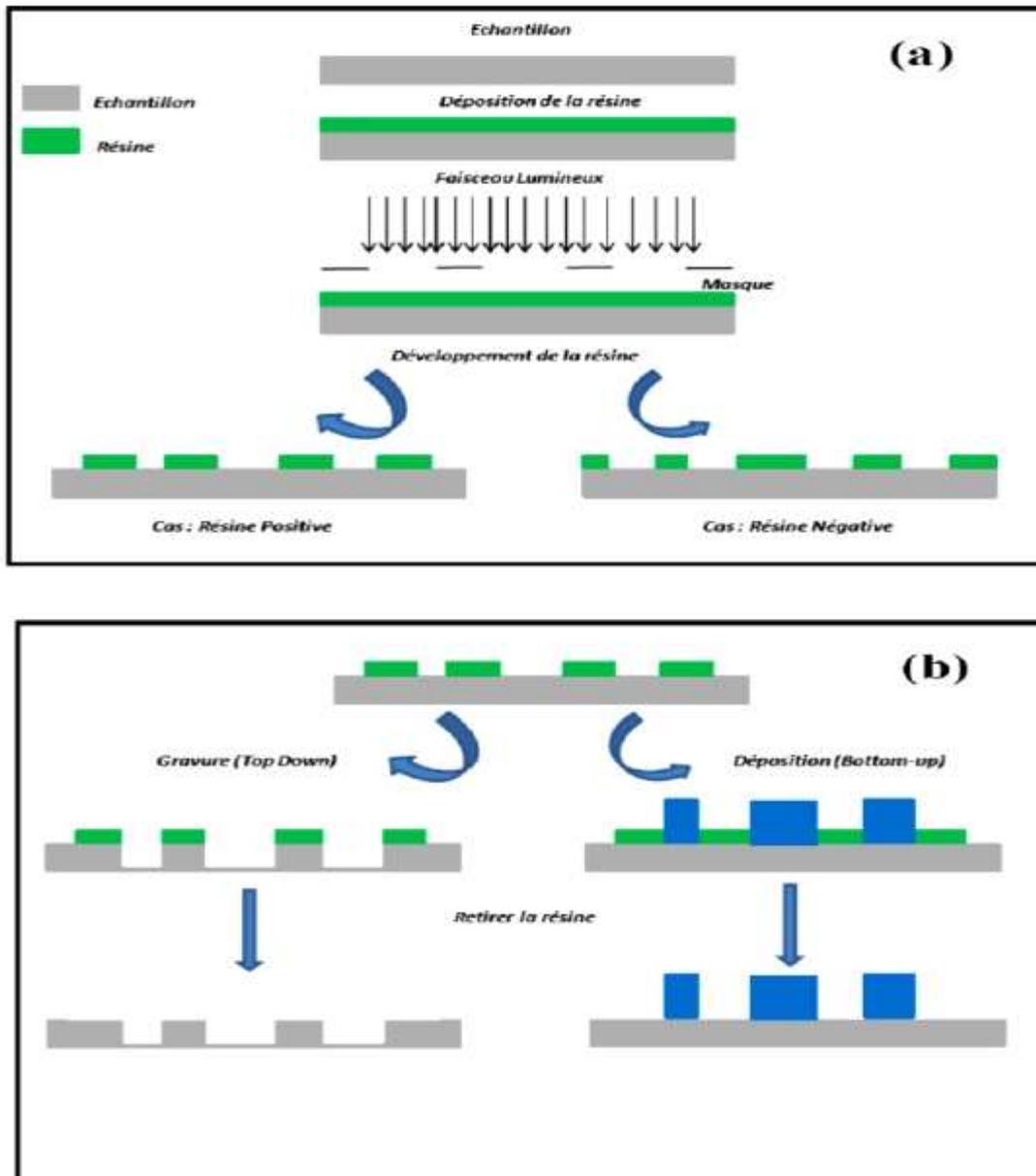


Figure II-18 :(a) Principe de la photolithographie, (b) Elaboration de nano fils de silicium par la combinaison de la technique de photolithographie et d'autres techniques de gravure et de dépôt.

Les résines utilisées en photolithographie sont des composés organiques (généralement des polymères thermoplastiques). Il existe deux types de résines : positives et négatives (**Figure II-18a**).

Dans le cas de résine positive : quand elle est irradiée par un faisceau d'énergie (électrons ou photons), le rayonnement entraîne une rupture des macromolécules, d'où une solubilité accrue des zones exposées dans le révélateur (solution organique). Par contre, dans le cas de résine négative pour laquelle le rayonnement entraîne une polymérisation des zones exposées, attribuant ainsi à ces zones une tenue particulière au solvant de révélation alors que les parties non insolées disparaissent sélectivement dans le solvant organique. Le choix de la résine dépend de la taille des motifs souhaités et le type de masque [48-51].

Les structures, préalablement définies par lithographie, sont transférées sur le matériau voulu par différents procédés. (Fig. II-18b)

Les structures obtenues par l'approche « top-down » peuvent présenter une forte rugosité des flancs due aux gravures ioniques mises en œuvre. La limite majeure concerne la réalisation restreinte d'hétéro structures : la réalisation d'hétéro structures radiales est impossible directement, et celle d'hétéro structures axiales est limitée aux matériaux pour lesquelles les couches minces existent.

Dans le cas de la lithographie par faisceau d'électrons (EBL), la taille minimale du motif qui peut être atteinte est d'environ 5 nm. Cependant, l'EBL n'est pas facile à manipuler et ne convient pas pour une production à grande échelle car c'est une technique lente et coûteuse. En revanche, la photolithographie est une technique dédiée à la production en masse mais présente des limitations de résolution (100nm). Cette limitation peut être surmonté en utilisant une plus petite longueur d'onde (plus énergétique), tels que : Profond UV (DUV pour Deep-UV) et Extrême UV (EUV pour Extrême-UV), avec comme inconvénient l'utilisation de lasers à Excimer qui sont des sources d'énergie très coûteuses [51, 52].

En pratique les techniques de lithographie sont seulement utilisées pour la création de motifs sur les substrats. Ainsi, dans le but d'obtenir des surfaces de silicium structurées, ces techniques doivent être combinées avec d'autres techniques telles que : la gravure sèche ou humide (top-down), déposition de film ou des techniques de croissance (bottom-up).

4.2 Techniques de gravure

Après avoir réalisé l'étape de masquage par lithographie, il est alors possible d'effectuer l'étape de gravure qui consiste à éliminer toutes les zones non protégées par la résine et à conserver celles qui le sont. La gravure doit être précise (bonne résolution), sélective et directive (pas de gravure latérale en dessous de la couche de résine).

Deux techniques de gravure sont utilisées : gravure sèche et gravure humide.

4.2.1 Gravure sèche

Les techniques de gravure sèche sont essentiellement basées sur les processus de gravure par plasma, dans lesquelles interviennent à la fois les effets de bombardement par des ions et la réaction chimique. Il est possible de favoriser un processus sur l'autre en changeant des paramètres tels que l'énergie, la pression dans la chambre et le plus important le gaz utilisé. Si l'énergie des ions utilisée est supérieure à 20eV, l'effet physique conduit essentiellement à une gravure anisotrope. Si l'énergie est inférieure à 20 eV, l'effet chimique donne essentiellement une gravure isotrope.

Souvent, deux techniques sont utilisées pour la gravure sèche : Gravure Ionique Réactive (RIE pour Réactive Ion Etching) et Gravure Ionique Réactive Profonde (DRIE pour Deep Réactive Ion Etching) [49, 53, 54].

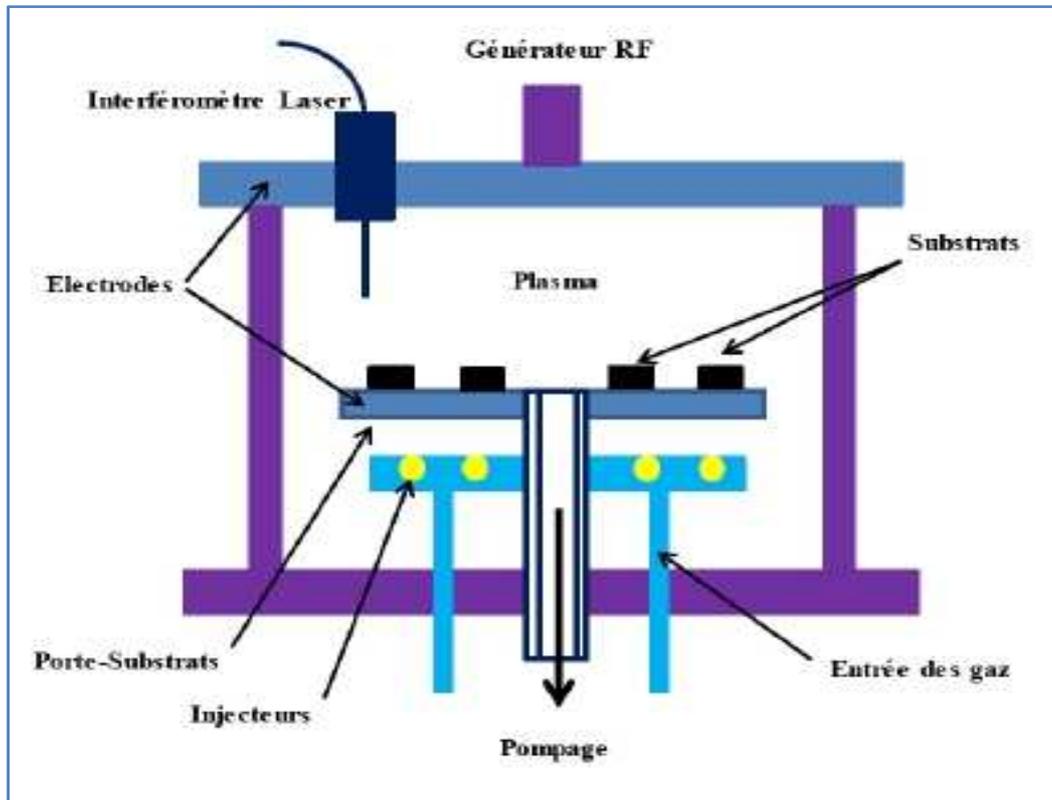


Figure II-19 : Schéma d'un réacteur de gravure RIE [31].

4.2.2 Gravure humide

La gravure humide se réalise par attaque chimique à l'aide des solutions liquides qui doivent uniquement réagir avec le matériau à éliminer (sélectivité) et pas avec les autres éventuellement présents dans la structure. Elle permet aussi de traiter un grand nombre d'échantillons en même temps, ce qui constitue un gain de temps considérable (industriellement, jusqu'à 200 plaquettes peuvent être traitées simultanément). Cependant, cette méthode présente quelques inconvénients, difficiles à maîtriser, très sensibles à la température et difficile à réaliser des formes bien définies.

Pour le cas des matériaux cristallins (exemple le silicium), la gravure humide peut être isotrope ou anisotrope : quand la vitesse de gravure est la même dans toutes les directions ce procédé de gravure est appelé isotrope, par contre quand la vitesse de gravure n'est pas la même dans toutes les directions, le procédé de gravure est appelé anisotrope permettant la formation des profils spécifiques.

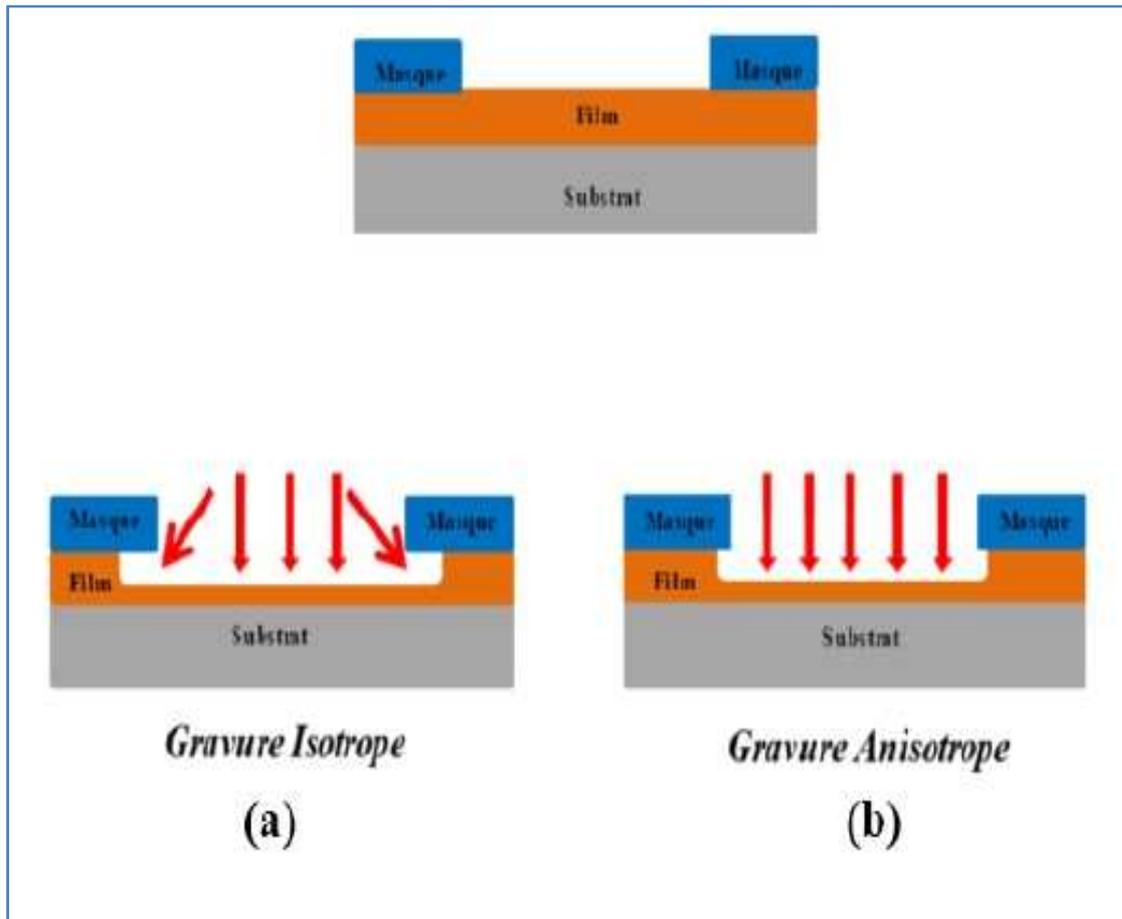


Figure II-20 : (a) Gravure Isotrope et (b) Gravure Anisotrope [38].

La gravure isotrope illustrée dans la **figure II-20a** permet de limiter les dimensions des motifs pouvant être réalisés. La gravure humide permet de graver des traits d'une épaisseur supérieure ou égale à $3\mu\text{m}$, mais elle ne permet pas d'obtenir des dimensions inférieures, en raison du phénomène de « sur-gravure » lié à l'isotropie. La gravure s'effectue en effet dans le sens de la profondeur mais aussi dans le sens de la largeur.

Pour le même masquage, la largeur du motif gravé sera différente selon la méthode de gravure utilisée isotrope ou anisotrope. Pour les motifs (masques) de très petites dimensions, il sera donc préféré une méthode de gravure anisotrope (**Fig. II-20b**).

La gravure anisotrope du silicium peut être effectuée par : L'hydroxyde de potassium (KOH), l'hydroxyde de tétra méthyle l'ammonium (TMAH) ou dans une solution aqueuse d'éthylène diamine et pyrocatechol (EDP). Ces solutions permettent une gravure préférentielle du silicium selon les différents plans cristallographiques. Le silicium est rapidement attaqué selon les orientations cristallographiques (100) et (110) et lentement attaqué selon la direction (111).

4.2.2.1 Gravure électrochimique

La gravure électrochimique est une méthode simple utilisée en nano-fabrication. Le substrat n'a pas besoin de masquage (motifs) avant le processus de gravure. Mais, il est possible de combiner cette technique avec la photolithographie pour la sélection des zones à graver. La gravure électrochimique se produit dans des solutions à base de fluorure telles que : HF, NH₄F, NaBF₄....

Le modèle qui explique le processus de gravure et le plus amplement accepté a été proposé par Allongée et al. [55-57], comme il est représenté sur **la figure II-21**.

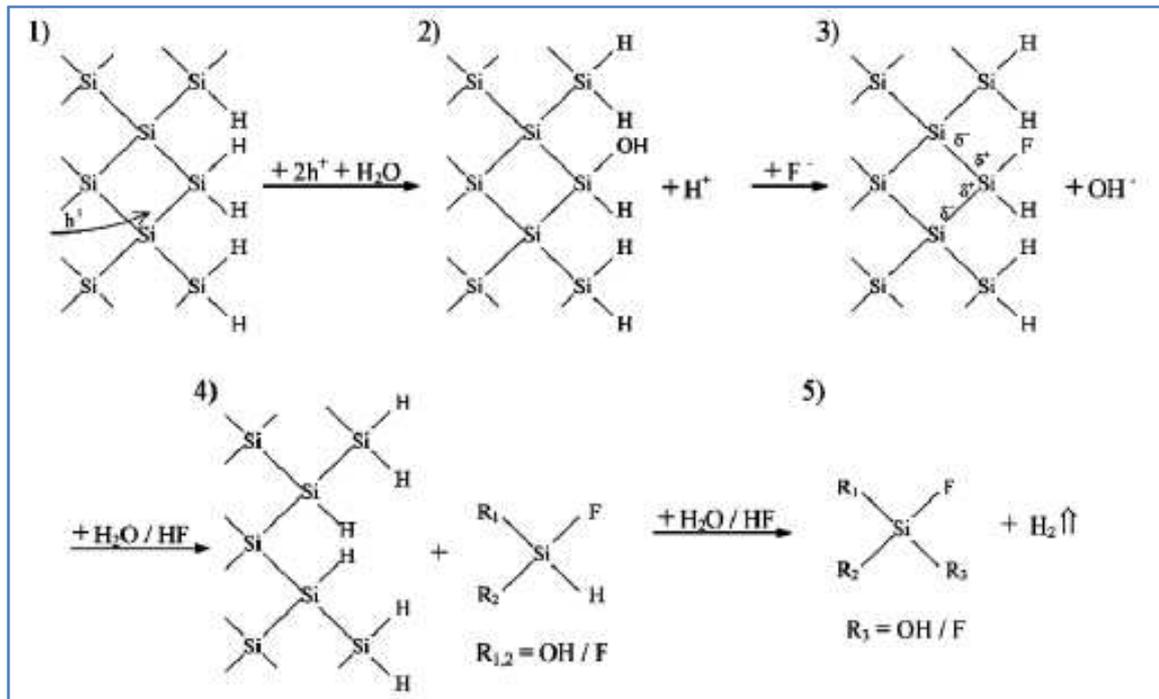
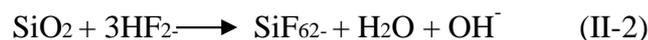
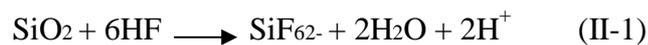


Figure II-21 : Gravure de silicium dans une solution aqueuse à base d'HF.

La surface de silicium est hautement réactive, elle s'oxyde rapidement à l'air libre et forme une couche d'oxyde native de l'ordre de quelques Angströms. Quand la surface oxydée est plongée dans une solution à base d'HF (pour Acide Fluorhydrique), la couche d'oxyde est rapidement attaquée selon les réactions suivantes (I-2 et I-3), et suite à ces réactions, une couche de silicium hydrogéné se forme en surface.



Initialement, les atomes de la surface Si sont passivés avec l'hydrogène (Si-H) (*step 1*). Ensuite, les liaisons Si-H (qui sont des liaisons faibles) sont oxydées en formant des liaisons Si-OH, par l'acceptation des trous générés par l'application d'une source de polarisation (exemple : un agent oxydant ou un laser...) (*step 2*). Dans l'étape suivante, les ions F- remplacent les groupes OH- et forment des liaisons Si-F, en libérant de H₂ (*step 3*). Ces dernières liaisons sont très polaires, ce qui conduit à la polarisation des liaisons voisines Si-Si.

Par conséquent, les liaisons Si-Si sont facilement cassées par l'attaque d'HF, conduisant à la dissolution des atomes de silicium en laissant d'autres atomes hydrogénés en surface. Le processus se poursuit à partir du début jusqu'à ce qu'il soit interrompu.

L'oxydation de silicium qui conduit à sa dissolution nécessite la présence des trous qui peuvent être générés par plusieurs sources telles que (l'application d'une densité de courant, illumination, dopage...). Ces derniers peuvent aussi influencer la nano structuration du silicium.

Selon les sources qui fournissent les trous, la gravure électrochimique est appelée différemment :

- ✚ Si les trous sont générés par l'application d'une densité de courant, la gravure est appelée gravure anodique.
- ✚ Si les trous proviennent à partir d'un agent oxydant, ou par l'absorption d'un photon, la gravure est appelée respectivement, gravure sans l'application de courant (electroless etching) ou gravure photo-électrochimique. Le mécanisme pour ces méthodes de gravure est sensiblement le même et en pratique il est difficile de les distinguer [56, 58].

Dans la fabrication de nanostructures de silicium, deux techniques sont généralement les plus utilisées : Gravure anodique et electroless etching.

4.2.2.2 Gravure anodique (anodisation électrochimique)

Le procédé d'anodisation électrochimique consiste très schématiquement à mettre en contact physique et électrique un matériau cristallin et une solution ionique. La circulation d'un courant anodique élevée aura pour effet par réaction chimique et électrochimique de dissoudre de manière uniforme (parfois non uniforme) en surface le matériau.

Le substrat de silicium cristallin sert comme une anode, la cathode est une électrode en métal inerte (généralement du platine) les deux sont plongés dans une solution d'électrolyte (solution aqueuse à base d'HF), les trous sont générés à l'interface silicium/électrolyte. Durant le processus d'anodisation, cette interface se déplace en profondeur donnant lieu à la formation d'une couche poreuse.

Le silicium poreux est assimilé à un matériau à morphologie colonnaire ou branchée constitué par des cristallites ou nano cristallites (de 1 nm à 1 µm de diamètre). La morphologie des couches du silicium poreux est directement conditionnée par les paramètres expérimentaux :

- ✚ La concentration en acide fluorhydrique de la solution d'électrolyte.
- ✚ le type et le niveau du dopage du substrat.
- ✚ La durée d'anodisation.
- ✚ L'intensité du courant d'anodisation. Ceci permet donc de réaliser des structures poreuses en contrôlant leurs paramètres morphologiques.

La nano structuration du silicium (ou des solides poreux) est caractérisée par 4 paramètres : Porosité, surface spécifique, taille des pores et l'épaisseur de la couche poreuse [59].

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

4.2.2.3 Gravure sans application de courant (electroless etching)

L'electroless etching comme son nom l'indique ne nécessite pas l'application d'une source d'alimentation (courant ou tension). La gravure électrochimique, présume qu'il y a des sites (anode et cathode) en surface avec la présence d'un courant local circulant entre les deux sites. En electroless etching sur le site anodique, le silicium est oxydé, tandis que l'oxydant est réduit sur le site cathodique.

Les techniques de gravure sans l'application de courant sont subdivisées en trois types :

4.2.2.3.a Technique du stain etching

Dans ce cas, la solution de gravure contient des ions fluorure (HF, HBF₄, HSbF₆, NH₄F...) et des agents oxydants (HNO₃, NaNO₂, KMnO₄, KBrO₃,...). Le substrat du silicium est plongé dans la solution.

4.2.2.3. b Technique de gravure chimique en phase vapeur

La solution dans ce cas est constituée d'un concentré d'HF et HNO₃. Cependant, le silicium n'est pas immergé dans la solution, mais maintenu au-dessus de la solution. La gravure de silicium se fait par la vapeur dégagée de la solution en question.

4.2.2.3. C Technique de gravure chimique assistée par un métal.

La technique de gravure assistée par un métal nécessite le dépôt de particules métalliques ou le dépôt d'un film métallique directement sur le substrat. La métallisation peut être effectuée par différents procédés tels que : pulvérisation cathodique, évaporation thermique, dépôt chimique, ou dépôt électrochimique. Ensuite, le substrat de silicium recouvert de particules métalliques (ou de film métallique mince) est attaqué dans une solution de fluorure (généralement du HF) contenant un agent oxydant comme : H₂O₂, K₂Cr₂O₇, ou KMnO₄. Finalement, les particules métalliques sont enlevées par immersion directe des structures dans une solution appropriée, s'il s'agit de particules d'argent une immersion directe dans du HNO₃ pur pendant un laps de temps permet la suppression de ces particules métalliques.

5. Applications potentielles à base de nano fils de Si

Les différentes propriétés associées à la taille et à la géométrie des nano fils, et la maîtrise progressive de la croissance et du dopage des nano fils ont suscité d'envisager des applications à base de nano fils. Le diamètre des nano fils utilisés dans la Nano-microélectronique et dans la Chimio/Bio détection est de l'ordre de quelques dizaines de

nanomètres alors que le diamètre des nano fils intégrés dans les cellules solaires est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres.

5.1. Dans le domaine de la Nano-microélectronique

Le nano fil dopé sert de canal de conduction dans les transistors à effet de champ (métal-oxyle-semiconductor Field-Effect Transistor, MOSFET). En effet, on trouve des MOSFETS à grille en face- arrière à canal nano fil et des MOSFETS verticaux à canal nano fil enrobé par la grille. Des transistors à effet de champ à canal nano fil de Si, de Ge et de Ge/Si ont été fabriqués en laboratoire [60].

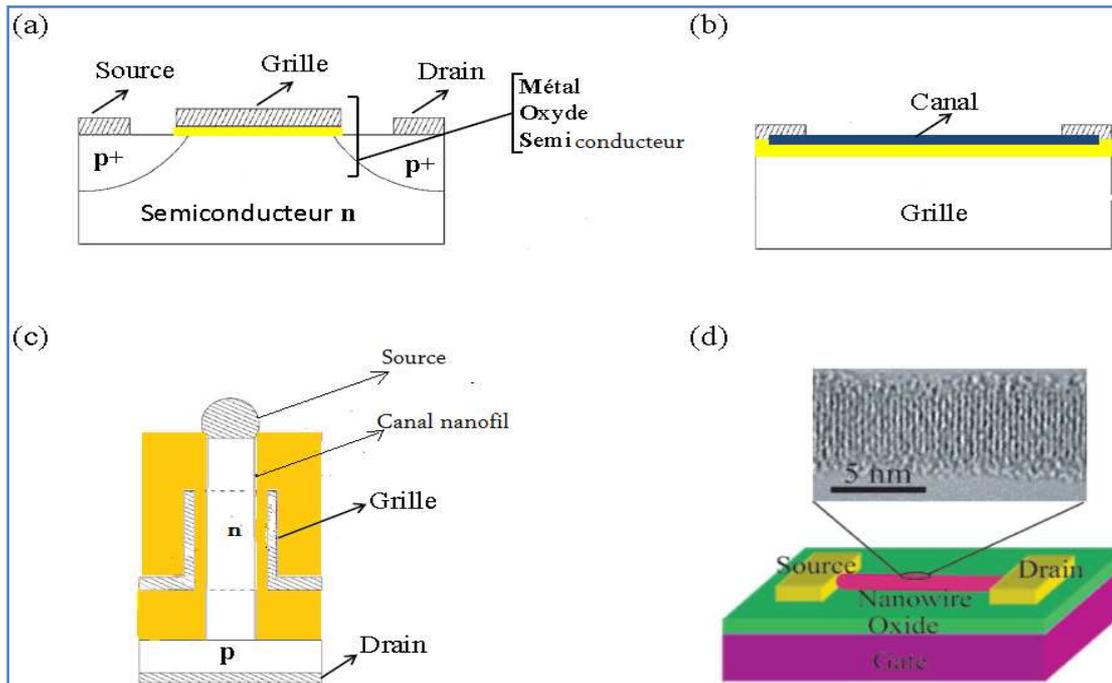


Figure II.22 (a) Transistor conventionnel à effet de champ (MOSFET) à grille face-avant avec un substrat semiconducteur n. (b) Transistor MOS à grille face-arrière. (c) Transistor MOS vertical à canal nanofil enrobé par la grille. (d) Transistor MOS à grille en face arrière à canal nanofil [60]. .

5.2. Dans le domaine de la chimio/bio détection

La conductance d'un transistor à canal nano fil (grille en face-arrière) est modifiable par l'application d'une tension de grille. Or, la chimio/ bio détection via un transistor est fondée sur l'analyse des modifications que peut subir la conductance du transistor suite à l'accrochage des espèces à examiner sur le canal. Ces espèces provoquent un changement de la charge au niveau de la surface du canal et par conséquent de la conductance [60].

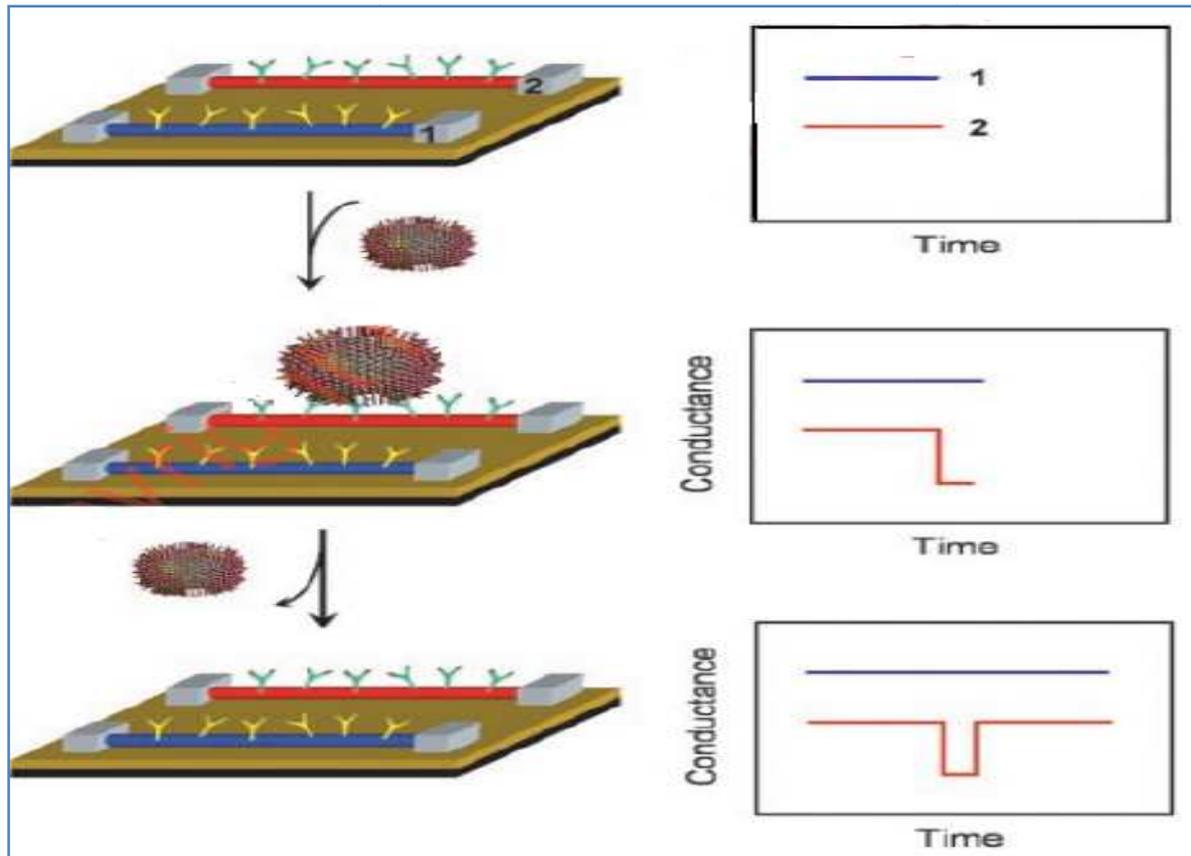


Figure II.23 détection d'un virus à l'aide d'un MOSFET à canal nano fil [38].

par rapport au transistor planaire, le transistor à nano fil présente une section géométrique de canal comparable aux dimensions caractéristiques des espèces visées telles que les molécules.

L'effet en sur face du canal dans ce cas est plus la conductance entre la source et le drain. La figure II.4 montre l'utilisation du transistor à nano fil pour la détection d'un virus.

Dans le cas, le nano fil est fonctionnalisé avec des anticorps spécifiques au virus et l'accrochage du virus sur le nano fil modifie la conductance. Les transistors à nano fil ont été aussi utilisés pour la mesure du pH et la détection de protéines, d'ADN et de marqueurs moléculaires du cancer [38].

5.3. Dans le domaine de la photovoltaïque

Durant cette dernière décennie, des prototypes de cellules solaires à nano fil unique à jonction radiale, à nano fil unique à jonction axiale et à réseau de nano fils verticaux ont été développés en laboratoire.

Les propriétés électriques des cellules solaires à base de nano fils (courant de court-circuit I_{cc} tension à circuit ouvert V_{co} et Facteur de Forme FF) sont extraites comme dans le cas des cellules planaires à partir de la caractéristique courant- tension $I(V)$. La performance de la cellule solaire est évaluée à partir du rendement de conversion η . Ce paramètre est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale produite par la cellule P_{max} et la puissance incidente du rayonnement solaire sur la surface S de la cellule P_{inc} :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{FF I_{cc} V_{co}}{P_{inc}} \quad (\text{II-3})$$

L'absorption de la lumière par un nano fil orienté horizontalement de Si (matériau à haut indice de réfraction n) diffère de celle du massif et est issue des modes de résonance optique. Elle est ajustable spectralement par modification du diamètre du nano fil uniquement.

La section efficace d'absorption devient supérieure à la section géométrique du nano fil et on parle ainsi d'effet d'antenne. Cet effet peut améliorer le I_{cc} ainsi que le V_{co} et par conséquent le rendement de conversion η .

Etant donné que les LMRs (leaky-Mode Resonances) se décalent de plus en plus vers la partie rouge du spectre solaire au fur et à mesure le diamètre du nano fil augmente, T.J. Kempa et coll, ont imaginé un empilement vertical de couches de nano fils horizontaux non-couplés optiquement pour former une cellule solaire multi jonctions à haut rendement de conversion.

La jonction supérieure comporte des nano fils de faible diamètre absorbant dans le bleu et les couches inférieures comportent des nano fils de diamètres de plus en plus grand pour absorber de plus en plus vers le rouge. Ce design a pour but de maximiser l'absorption du rayonnement solaire et donc le rendement de conversion. Il est inspiré des cellules solaires planaires multi jonctions comportant un empilement vertical de couches avec gradient négatif de gap.

La quantité de matière utilisée dans la cellule solaire à réseau de nano fils ordonnés est relativement très faible par rapport à celle dans la cellule solaire planaire, ce qui peut contribuer à la baisse cout de la cellule solaire [60].

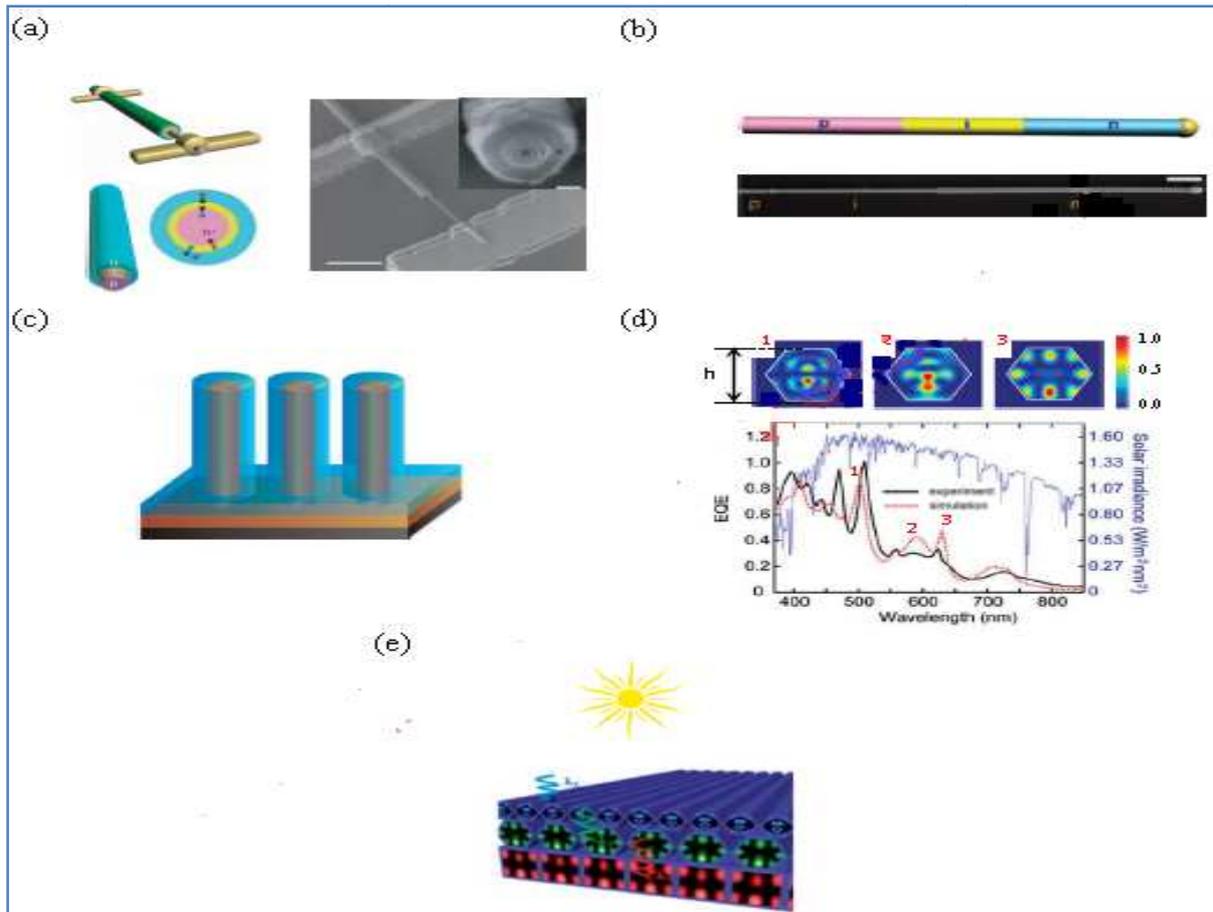


Figure II.24- (a) Cellule solaire à nano fil unique à jonction radiale p-i-n. (b) Cellule solaire à nano fil à jonction axiale p-i-n. (c) cellule solaire à réseau ordonné de nano fils verticaux. (d) spectre de rayonnement solaire, efficacité quantique externe (EQE) d'une cellule solaire unique à jonction radiale p/pin orienté horizontalement de section transversale hexagonale de hauteur $h=305$ nm, et modes de résonances optique associés aux pics présents dans le spectre d'EQE. (e) Cellule solaire multi jonction de nano fil [60].

Les cellules solaires à nano fil unique de Si à jonction radiale, orienté horizontalement, présentent des rendements de conversion η de l'ordre de 3% sans traitement antireflet tandis que les cellules solaires à nano fil unique de Si à jonction axiale se caractérisent par η de l'ordre de 0.5%. Le rendement meilleur obtenu dans ce cas la jonction s'étend sur la longueur du nano fil, et non pas sur une faible portion de sa longueur au niveau de la jonction comme dans le cas axial. Par conséquent les porteurs de charges (trous et électrons) sont photogénérés tout le long du nano fil pour ce type de cellule solaire.

Nous aborderons ainsi en premier lieu quelques notions sur la source d'énergie que représentent le soleil, et son application dans le domaine photovoltaïque. Nous décrirons ensuite le fonctionnement des cellules photovoltaïques, leurs caractéristiques principales, les pertes physiques et technologiques limitent le rendement des cellules photovoltaïques. On se base sur les pertes optiques.

6. Bilan et choix du catalyseur pour la réalisation de la cellule solaire

La croissance de nano fils de silicium cristallin était possible avec le catalyseur aluminium et le catalyseur cuivre. La température de croissance pour l'aluminium se situe à 600°C et 800°C pour le cuivre. Les pressions partielles de silane utilisées sont sensiblement différentes.

L'avantage du catalyseur aluminium par rapport au cuivre est sa plus faible température de croissance de nano fils. En revanche, le contrôle de la morphologie et de la structure cristallographique des nano fils est difficile. De plus, le dopage du nano fil est contrôlé par l'incorporation des atomes d'aluminium dans le nano fil. Avec le catalyseur cuivre, la qualité cristallographique est très bonne, avec des nano fils cristallins sans couche amorphe de surface.

De plus, le contrôle du dopage peut être effectué par l'ajout de gaz dopant pendant la croissance.

La croissance de réseaux de nano fils de silicium avec le catalyseur cuivre a été démontrée, avec des taux de verticalité de l'ordre de 75% pour les nano fils dopés au bore. Le catalyseur cuivre nous paraît donc comme plus prometteur pour la fabrication à court terme de cellules solaires. Nous utiliserons donc les études concernant la fabrication de réseaux de nano fils avec le catalyseur cuivre comme point de départ pour la fabrication des cellules solaires à nano fils [61].

7. Conclusion

Ce deuxième chapitre était introductif au monde de la nano structuration et aux différentes approches permettant d'obtenir des structures à l'échelle nanométrique. Cette étude bibliographique nous a permis d'avoir une idée générale sur toutes les techniques qui peuvent exister et qui permettent l'élaboration des nano fils de silicium. Nous avons vu que l'approche bottom-up utilise un précurseur moléculaire, en partant d'une molécule. On fait une synthèse chimique permettant d'atteindre des objets à l'échelle nanométrique. Cependant, la seconde approche top-down, consiste à prendre un objet de plus grande taille et le tailler pour obtenir un objet de plus petite taille.