

Rapport de synthèse des travaux scientifiques

Présenté par

Rabia Benabderrahmane Zaghouani

Maitre-assistante au Laboratoire de Photovoltaïque
Centre de Recherches et des technologies de l'Energie

En vue de l'obtention de
L'Habilitation Universitaire
En Physique

Sur le thème

**Synthèse et étude des nanostructures du silicium et
d'oxydes métalliques : applications énergétiques et
environnementales**

Soutenue le 28 Mai 2022 devant le jury :

Mme. Souad Chekir Lahmar	Professeure à l'IPEST	Présidente
Mr. Moncef Said	Professeur à la FSM	Rapporteur
Mr. Fathi JOMNI	Professeur à la FST	Rapporteur
Mr. Saad Touihri	Maitre de conférences à l'ENSIT	Membre
Mr. Mongi Bouaicha	Professeur au CRTEn	Membre

Année universitaire :2021-2022

Dédicace

Je dédie ce travail à:

*Mes très chers Parents à qui je dois tout, A toute ma famille
Mon cher mari Hamdi et mes chers enfants Amine,
Yassine et Emna.*

*La personne qui m'a accompagnée et soutenue dans mes
premiers pas dans la recherche scientifique: Dr. Mehdi Kanoun.
Je resterais toujours reconnaissante.*

Remerciements

Ce travail de HDR a été réalisé au sein du laboratoire de Photovoltaïque (LPV) au Centre de Recherche et des Technologies de l'Énergie de Borj Cedria (CRTEn). Ces travaux sont le fruit des collaborations riches et variées avec de nombreux collègues qu'il m'est agréable de remercier.

Je tiens à remercier le professeur Radhouane Chtourou, directeur général du CRTEn ainsi que le directeur du LPV, le professeur Mongi Bouaicha pour leur rôle dans le bon déroulement des travaux de recherche au sein du centre.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à Mon collègue Wissem Dimassi, Professeur au CRTEn pour m'avoir constamment aidée dans tous les travaux de recherche liés à cette habilitation. Je le remercie aussi bien pour ses qualités humaines. Je voudrais bien lui exprimer ma profonde gratitude pour son soutien moral et scientifique constant, pour sa disponibilité pour que tous les travaux réalisés soient bien finalisés.

Je tiens également à rémercier vivement mes chers professeurs Messieurs Brahim Bessais, Hatem Ezzaouia et Rachid Ouertani, pour leur soutien et encouragement et surtout pour leurs qualités humaines.

Ma pensée va aussi à mon cher professeur Abdellatif Bel Hadj Mohamed, merci pour l'occasion et la confiance que vous m'avez données pour enseigner à l'ENSTAB.

Je suis reconnaissante à la faveur que m'a faite Mme Souad Chekir Lahmar, Professeure à L'Institut Préparatoire aux Etudes Scientifiques et Techniques, d'avoir accepté de présider le jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur Moncef Said, Professeur à la faculté des Sciences de Monastir et à Monsieur Fathi Jomni, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis d'avoir accepté de rapporter ce travail. Je les remercie pour leur intérêt pour mes travaux.

Je remercie Monsieur Saad Touihri, Maître de conférences à l'école nationale supérieure d'ingénieurs de Tunis et Monsieur Mongi Bouaicha d'avoir accepté de juger les travaux de cette habilitation.

Je tiens également à exprimer mes sentiments de gratitude et de reconnaissance à mes collègues Anouar Hajjaji et Selma Aouida pour les discussions scientifiques, leur disponibilité et leurs conseils rigoureux.

Je remercie aussi mes collègues : Kawther Ben Mabrouk, Manel Abouda, Jamila Ben naceur, Mouna Bouzitoun, Mariem Zaghdoudi, Mohamed Ben Rabha, pour leurs encouragements.

J'adresse mes vifs remerciements à Mon collègue Mohamed Barbouche, ingénieur au CRTEn avec qui j'ai eu une fructueuse collaboration.

Je ne peux négliger la contribution des étudiants en mastère et des doctorants que j'ai encadrés et/ou co-encadrés. Je leur souhaite pleine de réussite.

La qualité professionnelle des cadres techniques et administratifs du LPV a contribué au bon déroulement de ces travaux. Je les remercie tous.

J'exprime ma sincère reconnaissance aux personnes avec qui j'ai collaboré et qui ont contribué scientifiquement à ces travaux. Un grand merci pour les professeurs Kamel Khirouni (Université de Gabès), Marc Bendahan (IM2NP-France) et Jean-Louis Lazzari (CINAM-France). Merci pour les discussions scientifiques intéressantes.

Glossaire

PV : photovoltaïque

SP : silicium poreux

Nano-SP : silicium nano-poreux

Macro-SP: silicium macro-poreux

ARC: couche anti-reflet

TO: oxyde transparent

TCO : oxyde transparent conducteur

MOx: oxyde métallique

τ_{eff} : durée de vie des porteurs minoritaires

L_{eff} : longueur de diffusion des porteurs minoritaires

LBIC : courant induit par faisceau laser

RTP : recuit thermique rapide

ALD : dépôt par couche atomique ou Atomic Layer Deposition

PECVD : dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

PLD : dépôt par ablation laser

SiNWs : nano-fils de silicium

MACE : gravure chimique assistée par métal

Ag-Nps : nanoparticules d'argent

In-Nps : particules d'indium

Bi-Nps : particules de bismuth

Sommaire

Introduction générale.....	1
Partie 1: Synthèse et étude des nanocomposites à base d'oxydes métalliques/ silicium poreux pour des applications photovoltaïques et environnementales.....	8
Chapitre 1 : Passivation de surface de silicium par combinaison silicium poreux et couches minces (WO ₃ , Al ₂ O ₃).....	9
I. Introduction	10
II. Etude de la passivation du silicium poreux par le WO ₃ [1]	11
1. Procédé expérimental	11
2. Etude de la déposition de l'oxyde de tungstène	11
3. Propriétés opto-électroniques des structures WO ₃ /SP.....	13
3.1. Etude de la réflectivité de surface	13
III. Encapsulation des structures WO ₃ /SP par des couches minces d'Al ₂ O ₃ [4].....	15
1. Motivation	15
2. Procédé expérimental	17
3. Déposition de l'oxyde de tungstène sur le silicium poreux	17
3. Encapsulation des structures WO ₃ /SP par l'Al ₂ O ₃ :.....	19
4. Etude des propriétés optoélectroniques de la structure Al ₂ O ₃ /WO ₃ /SP :.....	21
4.1. La réflectivité de la surface :	21
4.2. La longueur de diffusion des porteurs :.....	22
4.2.1. Principe de mesure et montage expérimental :	22
4.2.2. Détermination de la longueur de diffusion dans la structure Al ₂ O ₃ /WO ₃ /SP	23
5. Conclusions :	24
Chapitre 2 : Les nanocomposites WO ₃ /SP : application détection des gaz	25
I. Introduction	26
II. Motivation et objectifs	27
III. Principe et propriétés d'un capteur de gaz à oxyde métallique.....	27
IV. Géométrie du capteur et Banc de test.....	29
V. Résultats et discussion.....	30
1. Caractérisation des capteurs à base du silicium poreux [37]:	30
2. Caractérisation des capteurs WO ₃ /SP [38]:.....	33
VI. Conclusions	38
VII. Contribution à la mise en place d'un système de mesure	39
Chapitre 3 : Les structures SiC/c-Si pour applications optoélectroniques et photovoltaïques	42

I.	Introduction	43
II.	Purification du carbure de silicium [43-44]	43
1.	Motivation :	43
2.	Procédé expérimental :	44
3.	Effet de différents paramètres expérimentaux sur la purification du SiC :	45
3.1.	Durée de gravure :	45
3.2.	Température de recuit :	47
III.	Etude des propriétés optoélectroniques des structures SiC/Si	47
IV.	Applications de SiC amorphe en composants optoélectronique et photovoltaïque :	49
1.	Diode Schottky à base des structures SiC/Si [56] :	49
2.	Cellules photovoltaïques :	51
V.	Conclusions	53
Partie 2 : Synthèse et étude des nanostructures métalliques et semi-conductrices		58
Chapitre 1 : Élaboration de silicium nanofilaire par l'approche Top-down : la gravure chimique assistée par métal (MACE)		60
I.	Historique	61
II.	Mécanismes de formation des nano-fils par MACE	61
III.	Elaboration des nano-fils par MACE	64
IV.	Propriétés optiques des SiNWs : Etude du rôle du métal.....	65
V.	Propriétés électroniques: la présence des défauts.....	68
VI.	Exemples d'Application des SiNWs	69
VII.	Conclusions	70
Chapitre 2 : Croissance de silicium nanofilaire par PECVD par l'approche Bottom-up : Le mode Vapeur-Liquide-Solide		71
I.	Choix des techniques.....	72
II.	Croissance des SiNWs catalysés par métal	72
1.	Principe.....	72
2.	Choix du métal :	74
III.	Croissance et caractérisation des SiNWs élaborés par le mode VLS et catalysés par l'indium [25-26]	76
1.	Introduction	76
2.	Formation du catalyseur métallique : Effet de recuit	77
3.	Croissance des nano-fils de silicium :	81
3.1.	Conditions expérimentales :	81
3.2.	Propriétés des SiNWs élaborés	81
4.	Conclusions	88

IV. Croissance et caractérisation des SiNWs élaborés par le mode VLS et catalysés par le bismuth [41]	89
1. Formation du catalyseur métallique: Effet du recuit :	89
2. Croissance des nano-fils du silicium:	96
3. Conclusions :	101
Conclusions:	102
Conclusions générales et Perspectives	107

Table de Figures

Introduction générale.....	1
Partie 1: Synthèse et étude des nanocomposites à base d'oxydes métalliques/ silicium poreux pour des applications photovoltaïques et environnementales.....	8
Chapitre 1 : Passivation de surface de silicium par combinaison silicium poreux et couches minces (WO_3 , Al_2O_3).....	9
Figure 1.1 : Spectres FTIR des échantillons SP et WO_3/SP	12
Figure 1.2: Image MEB en surface de l'échantillon: A -SP. B- WO_3/SP	13
Figure 1.3: Spectres de réflectivité des échantillons (a) SP et c-Si et structures WO_3/SP avec (b) $C=0.086$ mol/L (c) $C=0.035$ mol/L (d) $C=0.018$ mol/L pour différentes durées d'immersion	14
Figure 1.4: Evolution de la durée de vie pour (a) les différentes concentrations pour un temps d'immersion 30s (b) pour différentes durées d'immersion pour la concentration $C_3=$ 0.018 mol/L.	15
Figure 1.5: Image MEB en surface de l'échantillon: A -SP. B- WO_3/SP	16
Figure 1.6: Images AFM des structures SP et WO_3/SP pour densité du courant (a-b) 5 mA/cm^2 (c-d) 10 mA/cm^2 (e-f) 15 mA/cm^2 (g-h) 20 mA/cm^2 (i-j) 25 mA/cm^2	18
Figure 1.7: Images AFM des structures (a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SP}$ et (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{SP}$ pour différentes densités du courant d'anodisation	19
Figure 1.8: Images MEB (a) SP (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SP}$ sans recuit(c) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SP}$ recuit à 600°C	20
Figure 1.9: Images AFM des structures (a) WO_3/SP , (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{SP}$ sans et (c) avec recuit, SP élaboré avec une densité de courant de 20 mA/cm^2	20
Figure 1.10: Images MEB en section de la structure $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{SP}$ recuite à 600°C	21
Figure 1.11: Spectres de réflectivité de différentes structures	22
Figure 1.12: (a) Schéma du montage expérimental de la mesure LBIC [22] (b) Principe de la mesure.	23
Figure 1.13: Courant LBIC en fonction de la position du laser	24
Chapitre 2 : Les nanocomposites WO_3/SP : application détection des gaz	25
Figure 2.1: (a) Géométrie du capteur testé (b) Photographie de la surface du capteur montrant les électrodes parallèles (c) Banc de test pour la détection des gaz.....	30
Figure 2.2: Image MEB en surface de l'échantillon (a) nano-SP (b) macro-SP	31
Figure 2.3: (a) Réponse du capteur nano-SP à deux températures de travail 30 et 50°C . (b) Test de répétabilité.	31
Figure 2.4: Réponse du capteur macro-SP à température ambiante.	32
Figure 2.5: Histogramme montrant la réponse du capteur (a) nano-SP (b) macro-SP pour différents gaz réducteurs et oxydants à température ambiante.....	33
Figure 2.6: (a) Réponse du capteur à différentes températures de travail (b) Test de répétabilité du capteur à la température de fonctionnement 100°C	34
Figure 2.7: Evolution de la résistance avec la température de fonctionnement sous air.....	35

Figure 2.8: (a) Test du capteur sous différentes concentrations de NO ₂ avec un temps d'exposition de 1 min à 100 °C (b) histogramme présentant la réponse du capteur.....	35
Figure 2.9: Test du capteur sous 4 ppm de NO ₂ pour différents temps d'exposition de gaz à 100°C.....	36
Figure 2.10: Test de répétabilité du capteur SP à la température de fonctionnement 30 °C	37
Figure 2.11: (a) Histogramme montrant la réponse du capteur pour différents gaz réducteurs et oxydants à la température de fonctionnement 100 °C (b) temps de réponse et de recouvrement du capteur	38
Figure 2.12: L'organigramme du protocole de mesure	39
Figure 2.13: (a) Schéma descriptif du principe du système de mesure et (b) Photographie du banc de mesure conçu pour la détection des gaz.....	40
Figure 2.14: Chambre de test. 1: Thermocouple, 2: électrodes, 3: plaque chauffante, 4: alimentation de la plaque, 5 : entrée du gaz	40
Figure 2.15: Système de circulation des gaz proposé	41
Figure 2.16: Prototype du banc de test de détection des gaz installé au CRTEn.	41
Chapitre 3 : Les structures SiC/c-Si pour applications optoélectroniques et photovoltaïques	42
Figure 3.1: (a) Image MEB et (b) Spectre FTIR du SiC poreux formé durant 5 min.	46
Figure 3.2: Evolution de la (a) réflectivité (b) durée de vie des structures SiC/Si avec la pureté de la cible SiC	48
Figure 3.3: Image MEB de la structure SiC/Si (a) vue en surface (b) vue en coupe.	49
Figure 3.4 : Caractéristiques J-V de la diode Al/a-SiC/c-Si à différentes températures.	50
Figure 3.5: (a) Schéma d'une cellule à hétérojonction (SHJ) standard avec couche de passivation (a) a-Si :H (b) a-SiCx:H.	52
Partie 2 : Synthèse et étude des nanostructures métalliques et semi-conductrices	58
Chapitre 1 : Élaboration de silicium nanofilaire par l'approche Top-down : la gravure chimique assistée par métal (MACE)	60
Figure 1.1: Schéma illustrant le dépôt des nanoparticules d'argent sur un substrat du silicium dans une solution AgNO ₃ /H ₂ O/HF.....	62
Figure 1.2: Schéma illustrant l'élaboration des nano-fils (a) des nanoparticules d'argent déposées sur un substrat du silicium (b) gravure du silicium dans une solution H ₂ O ₂ /HF..	63
Figure 1.3: Schéma illustrant le mécanisme de formation des nano-fils poreux «one step» dans une solution AgNO ₃ /HF/H ₂ O ₂	64
Figure 1.4: Substrat du silicium (a) à la sortie de la solution d'attaque présentant des dendrites (b) après le nettoyage avec le HNO ₃ concentré. Image MEB (c) de la couche des dendrites (d) en vue du profil des SiNWs obtenus après 40 min de gravure	65
Figure 1.5: Illustration schématique montrant le double rôle des nanoparticules d'argent : A-processus « One step », B-processus « Two step »[11]	66
Figure 1.6: (a) Illustration schématique et (b) image MEB montrant la présence des nanoparticules d'argent sur les parois des SiNWs [13].....	66

Figure 1.7: (a) Spectres de réflectivité des échantillons A et B. Image MEB de l'échantillon (b) A (c) B	67
Figure 1.8: Spectres de réflectivité des dendrites d'Ag à la surface des nano-fils de silicium avec différentes densités.....	67
Figure 1.9: (a) Mise en évidence de la dégradation de τ_{eff} après formation des SiNWs (b) Spectre FTIR des SiNWs	68
Figure 1.11: Images MEB montrant (a-b) des SiNWs interconnectés (c-d) la persistance des Ag-Nps sur les parois des SiNWs déposés sur une lame de verre	69
Figure 1.12: (a) Image MEB (b) réflectivité de surface (c) Résistance en fonction du temps (d) Réponse, temps de réponse et de recouvrement sous 200 ppm de NO ₂ à 100 °C de la structure MOS ₂ /SiNWs	70
Chapitre 2 : Croissance de silicium nanofilaire par PECVD par l'approche Bottom-up : Le mode Vapeur-Liquide-Solide	71
Figure 2.1: Niveaux d'énergie introduits par les catalyseurs métalliques dans le gap du silicium [24]	75
Figure 2.2: Schéma de principe de la procédure expérimentale proposée pour la croissance des SiNWs	76
Figure 2.3: Image MEB de la couche d'indium (100 nm) déposée sur un substrat de silicium.....	77
Figure 2.4: (a) Image MEB en vue de surface de l'échantillon In-Si recuit dans un four conventionnel (b) Spectres DRX de l'échantillon In-Si avant et après recuit	78
Figure 2.5 : Images MEB des échantillons In-Si recuits dans un four RTP durant 5 min à la température : (a)-(b) 300 °C, (c)-(d) 350°C, (e)-(f) 400 °C, (g)-(h) 450 °C (i) Distribution en taille et(j) Spectre DRX des In-Nps obtenues à 450 °C	81
Figure 2.6: (a-b) Images MEB des SiNWs élaborés durant 3 min.....	83
Figure 2.7: (a-b) Images MEB des SiNWs élaborés durant 15 min.....	83
Figure 2.8: Spectres DRX des échantillons In-Si recuits et traités par plasma H ₂	84
Figure 2.9: Spectres DRX des échantillons avant et après le procédé PECVD	85
Figure 2.10: (a) Image TEM d'un nano-fil montrant la structure cœur-coquille. Inset: Cliché de diffraction (b) Spectres Raman des échantillons c-Si et SiNWs.....	86
Figure 2.11: Analyse EDS au niveau (a)sommet (b) milieu du nano-fil (c) de la particule catalyseur(d) image MEB montrant le spot EDS	87
Figure 2.12: Images MEB des In-Nps obtenues par four RTP à 400 °C (A) et les nano-fils correspondants (B) In-Nps obtenues par four RTP à 450 °C(C) et les nano-fils correspondants (D)	88
Figure 2.13: Images MEB d'une couche continue Bi de 50 nm après recuit à une pression de vide de 10 ⁻⁶ mbar à la température : (a) 300 °C, (b) 400°C, (c) 500 °C pendant 5 min..	89
Figure 2.14: Formation des particules de Bi à 300°C à 10 ⁻¹ mbar à partir d'une couche de Bi d'épaisseur 50 nm durant (a) 5 min (b) 15 min (c) 30 min et d'une couche d'épaisseur 10nm durant (d) 5 min.....	90
Figure 2.15 : (a) Spectres DRX des Bi-Nps formées (b) agrandissement de la zone (55-60 °).	91

Figure 2.16: Formation des particules de Bi sous gaz H_2 durant 5 min à partir d'une couche de Bi d'épaisseur 50 nm (a-b) à 450 °C (c-d) à 350 °C (e-f) à 450 °C avec un débit de 50 sccm (g-h) à partir d'une couche d'épaisseur 10nm à 450 °C .	93
Figure 2.17 : (a) Spectres DRX des Bi-Nps formées (b) agrandissement de la zone (55-60 °).	94
Figure 2.18: Formation des particules de Bi sous plasma H_2 durant 10 min à partir d'une couche de Bi d'épaisseur 50 nm (a) à 350 °C (b) à 450 °C.	95
Figure 2.19: Schéma de principe de la procédure expérimentale proposée pour la croissance des SiNWs	96
Figure 2.20 : Images MEB de structures obtenues à différentes températures de croissance (a) 500 °C (b) 550 °C (c-d) 600 °C.	98
Figure 2.21 : Cartographie de la durée de vie et histogramme correspondant de l'échantillon Bi-Nps (a) avant traitement (b) après traitement SiH_4 à 600 °C.	99
Figure 2.22 : Images MEB des structures obtenues à différentes durées de croissance (a) 10 min (b) 20 min.	99
Figure 2.23 : Spectres EDS réalisés au niveau de (a) milieu d'un SiNW (c) une particule de bismuth au sommet d'un SiNW.	100
Figure 2.24 : Images MEB des (a) particules de bismuth obtenues in-situ sous plasma H_2 (b-c) SiNWs obtenus à 600 °C durant 45 min sous SiH_4 .	101
Conclusions générales et Perspectives	107

Liste des tableaux

Introduction générale.....	1
Partie 1: Synthèse et étude des nanocomposites à base d'oxydes métalliques/ silicium poreux pour des applications photovoltaïques et environnementales.....	8
Chapitre 1 : Passivation de surface de silicium par combinaison silicium poreux et couches minces (WO_3 , Al_2O_3).....	9
Tableau 1.1: Paramètres ALD	17
Tableau 1.2: Evolution du RMS du silicium poreux élaboré sous différentes densités du courant d'anodisation après dépôt de WO_3	18
Tableau 1.3: Evolution du RMS des structures $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SP}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{SP}$ pour différentes densités du courant d'anodisation	19
Chapitre 2 : Les nanocomposites WO_3/SP : application détection des gaz	25
Tableau 2.1: Caractéristiques temps de réponse/ recouvrement de différents capteurs.....	33
Tableau 2.2: Temps de réponse et recouvrement du capteur exposé à 4 ppm de NO_2 sous différentes températures	34
Chapitre 3 : Les structures SiC/c-Si pour applications optoélectroniques et photovoltaïques	42
Tableau 3.1: Paramètres du dépôt du SiC par PLD.....	48
Tableau 3.2 : Evolution des paramètres de la diode Al/a-SiC/Si avec la température.....	51
Tableau 3.3 : Comparaison des propriétés des diodes Schottky synthétisées avec des dispositifs similaires.	51
Partie 2 : Synthèse et étude des nanostructures métalliques et semi-conductrices	58
Chapitre 1 : Élaboration de silicium nanofilaire par l'approche Top-down : la gravure chimique assistée par métal (MACE)	60
Chapitre 2 : Croissance de silicium nanofilaire par PECVD par l'approche Bottom-up : Le mode Vapeur-Liquide-Solide	71
Tableau 2.1: Pourcentages atomiques du silicium et de l'indium dans la particule et au niveau du nano-fil.....	86
Tableau 2.2: Paramètres du recuit dans le four RTP sous gaz H_2	91
Tableau 2.3 : Paramètres expérimentaux pour la synthèse des Bi-Nps sous plasma H_2 dans la PECVD.	95
Tableau 2.3: Paramètres expérimentaux de la synthèse des SiNWs (Effet de la température du substrat)	96
Tableau 2.4: Paramètres expérimentaux de la synthèse des SiNWs (Effet de la durée).....	96
Conclusions générales et Perspectives	107

Préface

Ce rapport résume l'essentiel des activités et travaux de recherche depuis mon intégration au laboratoire de photovoltaïque au Centre de Recherches et des Technologies de l'Energie (technopole de Borj Cedria) en 2012 en tant que maitre-assistante de l'enseignement supérieur. Mes activités de recherche étaient centrées sur les nanomatériaux et les nanotechnologies appliqués à diverses applications énergies renouvelables, électroniques et détection des gaz. Les travaux réalisés sont réalisés dans le cadre des actions de recherches du LPV et des projets de recherche de coopération nationale et internationale.

Les travaux présentés dans ce document ont été valorisés à travers la publication de 12 articles dans des journaux impactés et la participation à des colloques et des manifestations scientifiques. A travers ces travaux, j'ai assuré l'encadrement de 3 stages, 3 PFE, 5 mastères de recherche et le co-encadrement de 4 thèses.

Ces travaux ont bien avancé grâce à la contribution de plusieurs intervenants : mes collègues chercheurs ; mes étudiants; le staff technique et administratif du laboratoire (LPV).

Introduction générale

Le développement et le progrès des nanosciences et des nanotechnologies ont permis le contrôle, la fabrication et l'intégration des nanostructures dans des dispositifs pour satisfaire l'industrialisation de la société. Les nanotechnologies ont connu un vrai progrès tout en assemblant plusieurs domaines : la physique, l'électronique, la chimie et la biologie. Ce progrès a permis le développement de nouvelles méthodes de fabrication et de caractérisation des nanostructures présentant des caractéristiques intéressantes à l'échelle nanométrique. La nano structuration a concerné beaucoup de matériaux comme les semi-conducteurs, les oxydes métalliques, les diélectriques mais le silicium cristallin reste le matériau le plus étudié vu qu'il domine toujours le marché des semi-conducteurs.

Bien que le silicium soit le matériau dominant et mature dans plusieurs domaines, il y a constamment une demande permanente des technologies de revêtement à haut rendement et haute rentabilité avec des matériaux possédant des fonctionnalités différentes. En effet, la transparence, la conductivité, l'imperméabilité, les propriétés photocatalytiques, les propriétés de passivation et antireflets font partie de celles qui pourraient être combinées dans des matériaux multifonctionnels. Outre les progrès des technologies de revêtement, l'extension des nanotechnologies et la découverte de nouveaux procédés de nano structuration ont suscité beaucoup d'intérêt. La nano structuration du silicium a ouvert la voie à différentes applications en microélectronique, photonique, photocatalyse [1-2], capteurs de gaz [3-4] et photovoltaïque (PV) [5]. Des nanostructures de silicium, présentant un confinement quantique des porteurs, intégrées dans des cellules PV, vont permettre d'augmenter leur rendement [6-7]. Même si le silicium émet une faible photoluminescence infrarouge en raison de sa bande interdite indirecte, la communauté photovoltaïque a bien exploité la découverte de la forte photoluminescence visible du silicium attaqué électro-chimiquement ou chimiquement (le silicium poreux) [8-9]. Bien que largement débattue, cette découverte a été attribuée à des structures cristallines de taille quantique [8]. Initialement développé dans la technologie « Silicon On Insulator (SOI) », le silicium poreux (SP) est repoussé vers la scène comme étant 'le matériau miracle' après la redécouverte de sa photoluminescence à température ambiante par Canham en 1990 [10]. En plus de sa photoluminescence, le silicium poreux peut jouer le rôle d'une couche antireflet (ARC) avec une faible réflectivité dans le spectre visible grâce au

piégeage de la lumière dans ses pores. Il possède aussi un gap plus important que celui du silicium massif et des propriétés optiques modulables par la porosité et l'épaisseur. Côté recherche, le nombre d'articles scientifiques traitant le silicium poreux ne cesse d'augmenter en particulier le SP intégré dans les cellules PV. Le silicium poreux peut être élaboré par différentes méthodes avec un mécanisme de formation conduisant à une surface à terminaisons Si-H instables dans des conditions ambiantes [11]. En particulier, la surface du SP est soumise à une oxydation atmosphérique et à une apparition des liaisons pendantes conduisant à une détérioration de ses propriétés, notamment la durée de vie des porteurs minoritaires. Dans les cellules solaires à base de silicium, pour obtenir le maximum de courant, les porteurs photo-générés diffusant vers les contacts métalliques doivent avoir une longueur de diffusion et une durée de vie importantes. Un compromis entre les paramètres électriques et optiques doit être assuré afin d'optimiser l'intégration du SP dans les cellules PV. La stabilité du SP nécessite une étape de passivation avant son intégration dans les dispositifs finaux [12]. Plusieurs matériaux utilisés en tant que couche de passivation de SP sont rapportés dans la littérature : des couches minces d'oxydes comme l'alumine [13], l'oxyde de silicium [14], l'oxyde de zinc [15], ou des nanostructures métalliques comme l'argent [16], le lithium [17], le cérium [18], le lanthane [19-20]. L'oxyde de tungstène (WO_3) déposé en couches minces ou en nanostructures peut remédier aux défauts du silicium poreux tout en gardant ses propriétés optiques. Ces structures WO_3 /SP peuvent être intégrées en tant que couche antireflet dans les cellules photovoltaïques à base du silicium cristallin.

Le silicium poreux, avec sa grande surface spécifique, peut aussi constituer avec les oxydes semi-conducteurs comme l'oxyde de tungstène une nouvelle génération des capteurs de gaz. En effet, la détection des gaz représente aujourd'hui un enjeu majeur, et l'on constate une demande croissante des systèmes de détection de gaz portables, fiables et peu coûteux, dans de nombreux domaines : la qualité de l'air intérieur et extérieur, la mesure et la cartographie de la pollution, la défense et la sécurité (détection d'agents chimiques toxiques, et d'explosifs), la santé (détection des maladies), les transports etc... Ces nouveaux dispositifs nécessitent le développement des capteurs de gaz sensibles, miniaturisés, à faible coût et basse consommation électrique. Les oxydes semi-conducteurs tels que SnO_2 , WO_3 , ZnO ou NiO sont particulièrement intéressants pour la réalisation des capteurs de gaz, en raison de leur sensibilité élevée, de leur stabilité et de leur bonne compatibilité avec les technologies de la microélectronique. L'adsorption des molécules oxydantes ou réductrices à leur surface entraîne (respectivement) une diminution ou une augmentation de leur conductivité. Côté recherche, le domaine des capteurs de gaz attire de plus en plus les chercheurs. Côté

industriel, le marché des capteurs de gaz ne cesse d'augmenter avec une valeur estimée de 920 millions de dollars en 2021 et plus qu'un milliard en 2023 [21]. Ce marché concerne les secteurs comme la sécurité et la défense, l'environnement, le médical, et le domestique.

Outre les oxydes tels que l'oxyde de silicium, les diélectriques tels que l'alumine, les propriétés du silicium cristallin peuvent être améliorées par dépôt des couches minces des semi-conducteurs. Récemment, le carbure de silicium a été proposé comme une couche de passivation pour le silicium de type P et de type N. Grâce à sa large bande interdite et sa stabilité thermique et mécanique, le SiC peut être utilisé dans les cellules solaires comme couche de passivation. Les structures SiC/c-Si sont aussi très prometteuses pour les applications optoélectroniques comme les photodiodes et les photo-détecteurs. La durée de vie surfacique ou volumique des porteurs dans les dispositifs électroniques dépend essentiellement de la pureté du matériau semi-conducteur et des impuretés étrangères. La durée de vie est en effet fortement dégradée par la présence de centres de recombinaison et des défauts électriquement actifs. Pour cela, une étape de neutralisation des défauts et des impuretés est nécessaire lors de la fabrication de ces composants.

La structuration des semi-conducteurs peut être utilisée pour d'autres affinités comme par exemple dans les procédés de purification. La structure spongieuse, les défauts de surface ainsi que la grande surface spécifique qui caractérisent une couche poreuse, présentent un atout dans le procédé de gettering. La formation de la couche conduit à des contraintes mécaniques causant des déformations à l'interface présentant des emplacements favorables pour les impuretés métalliques. L'application d'un traitement thermique à hautes températures va permettre le mouvement des impuretés du volume vers la surface sous l'effet d'un gradient de température. Ainsi, les impuretés piégées vont être éliminées une fois la couche poreuse considérée comme une couche sacrificielle est dissoute.

Outre le silicium poreux, la nano structuration du silicium permet d'obtenir des nanostructures unidimensionnelles de taille nanométrique, 50000 fois plus fines qu'un cheveu : ce sont les nano-fils. Ces structures semi-conductrices sont obtenues par gravure chimique dans un milieu acide ou par croissance à partir des constituants élémentaires. Dans les deux méthodes, la croissance ou la gravure sont assistées par les métaux. Les structures nano-filaires sont identifiées comme « silicium noir » avec un fort piégeage de la lumière entre les parois des nano-fils. La réflectivité de surface des structures nano-filaires peut atteindre 2%, une réflectivité nettement plus faible que celle de silicium poreux ou texturisé [22]. Comme le silicium poreux, les nano-fils peuvent jouer le rôle d'une couche antireflet

dans les cellules PV. Ils présentent aussi un important rapport surface sur volume leur permettant une haute réactivité chimique incitant leur utilisation dans les capteurs biologiques ou capteurs de gaz. Les nano-fils peuvent être recueillis individuellement (autosupportés) et donc intégrés dans des dispositifs électroniques à un seul nano-fil comme les transistors. Les propriétés des nano-fils dépendent fortement des conditions expérimentales, en particulier le métal catalyseur qui joue un rôle primordial dans la croissance.

Ce manuscrit se décompose de deux parties :

La première partie est dédiée pour l'étude de l'amélioration des propriétés du silicium cristallin pour applications électronique, photovoltaïque et environnementale. Elle est composée de trois chapitres traitant :

- La passivation de la surface du silicium par combinaison silicium poreux et couches minces. En particulier, la passivation du silicium poreux par l'oxyde de tungstène sera présentée. Les propriétés structurales, optiques et électriques de ces structures WO₃/SP seront détaillées tout en optimisant les conditions de déposition. Dans un deuxième volet, on étudiera l'encapsulation des structures WO₃/SP par l'alumine déposée par la technique Atomic Layer Deposition (ALD).
- L'utilisation des structures SP et WO₃/SP comme capteurs de gaz. Les propriétés de détection seront testées par la variation de la résistance sous l'effet de l'injection des gaz avec différentes concentrations. Le mécanisme de détection sera expliqué et détaillé.
- L'utilisation des couches poreuses comme couches sacrificielles dans les procédés de purification du carbure de silicium (SiC), la déposition des couches SiC pour la passivation de silicium cristallin et étude de l'influence de la pureté sur les propriétés optoélectroniques des structures SiC/c-Si ainsi que la proposition de l'intégration des couches SiC dans des applications optoélectroniques et photovoltaïques.

Ce travail a donné lieu aux publications suivantes :

- [1] H. Mhamdi, K. Azaiez, T. Fiorido, **R. B. Zaghouani**, J. L. Lazzari, M. Bendahan, W. Dimassi, Room temperature NO₂ gas sensor based on stain-etched porous silicon: towards a low-cost gas sensor integrated on silicon, Inorg. Chem. Commun., 139 (2022), p. 109325.
- [2] H. Mhamdi, H., **R. B. Zaghouani**, T. Fiorido, J. L. Lazzari, M. Bendahan, W. Dimassi, Study of n-WO₃/p-porous silicon structures for gas-sensing applications, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 31(2020), p. 7862.
- [3] **R. B. Zaghouani**, M. Alaya, H. Nouri, J. L. Lazzari, W. Dimassi, Study of WO₃-decorated porous silicon and Al₂O₃-ALD encapsulation, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 29(2018), p. 17731.

- [4] M. Alaya, **R. B. Zaghouani**, S. Khamlich, J. L. Lazzari, W. Dimassi, Enhancement of physical properties of stain-etched porous silicon by integration of WO₃ nanoparticles, *Thin Solid Films*, 645(2018), p. 51.
- [5] M. Barbouche, **R. B. Zaghouani**, N. E.Benammar, V. Aglieri, H. Nasser, R. Turan, H. Ezzaouia, Effect of amorphous SiC layer on electrical and optical properties of Al/a-SiC/c-Si Schottky diode for optoelectronic applications, *J Mater Sci: Mater Electron.*, 32(2021), p. 20598.
- [6] M. Barbouche, **R. B. Zaghouani**, N. E. Benammar, K. Khirouni, R. Turan, H. Ezzaouia, Impact of rapid thermal annealing on impurities removal efficiency from silicon carbide for optoelectronic applications, *J Adv Manuf Technol.*, 106 (2020), p. 731.
- [7] M. Barbouche, **R. B. Zaghouani**, N. E.Benammar, V. Aglieri, M. Mosca, R. Macaluso, R. Macaluso, K. Khirouni, H. Ezzaouia, New process of silicon carbide purification intended for silicon passivation, *Superlattices Microstruct.*, 101 (2017), p.512.

La deuxième partie est dédiée à l'étude de la synthèse des nano-fils du silicium par deux approches « bottom-up » et « top-down ». Pour les deux approches, on va mettre le point sur le rôle du métal catalyseur et son effet sur les différentes propriétés (morphologiques, optiques...) des structures synthétisées. Cette partie est composée de deux chapitres traitant:

- La synthèse des nano-fils de silicium par l'approche top-down. Les nano-fils sont obtenus par gravure chimique d'un substrat du silicium assistée par l'argent. On va étudier en particulier l'effet du métal sur les propriétés de ces nanostructures.
- La croissance des nano-fils de silicium par l'approche bottom-up (mode Vapeur-Liquide-Solide) catalysée par deux métaux présentant avec le silicium une faible température d'eutectique : l'indium et le bismuth. Les particules d'indium seront synthétisées par recuit des couches d'indium en utilisant deux procédés de recuit différents: le recuit thermique rapide (RTP) et le procédé conventionnel. Les particules de bismuth seront élaborées en variant aussi le type de traitement (sous vide, sous gaz, sous plasma). L'effet des paramètres de recuit sur les propriétés du catalyseur et des nano-fils élaborés sera étudié.

Ce travail a donné lieu aux publications suivantes:

- [1] **R. B. Zaghouani**, M. Srasra, W. Dimassi, Vapor–Liquid-Solid silicon wires' synthesis catalyzed by a low-surface tension post-transition metal: effect of process parameters, *J Nanopart Res.*, 23 (2021), p. 270.
- [2] **R.B.Zaghouani**, M. Y. Tabassi, J. Bennaceur, M. Srasra, H. Derouiche, W. Dimassi, A comparative study of the annealing atmosphere effect on bismuth particles dedicated for silicon nanowires growth catalyst, *J. Cryst. Growth.*, 570 (2021), p. 126205.
- [3] **R.B.Zaghouani**, M. Y. Tabassi, , K. Khirouni, W. Dimassi, Vapor-Liquid-Solid silicon nanowires growth catalyzed by indium: study of indium oxide effect, *J. Mater Sci. Mater Electron.*, 30 (2019), p. 9758.
- [4] M. Y. Tabassi, **R.B.Zaghouani**, M. Khelil, K. Khirouni, W. Dimassi, Study of indium catalyst thickness effect on PECVD-grown silicon nanowires properties, *J. Mater Sci. Mater Electron.*, 28 (2017), p. 9717.
- [5] S. Aouida, **R.B. Zaghouani**, N. Bachtouli, B. Bessais, Hydrogen passivation of silicon nanowire structures, *Appl. Surf. Sci.*, 370 (2016), p. 49.
- [6] **R.B.Zaghouani**. Investigation of Indium Oxide Effect on Indium Particles Properties Used as Silicon Nanowires Catalyst. In *Post-Transition Metals*. IntechOpen (2021). ISBN 978-1-83968-261-2.

Références

- [1] J. Rong, T. Zhang, F. Qiu, X. Rong, X. Zhu, X. Zhang, Preparation of hierachical micro/nanostructured $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-WO}_3$ composites for enhanced photocatalytic performance, *J. Alloys Compd.*, 685 (2016), p. 812.
- [2] J. Zhang, X. Suo, X. Liu, B. Liu, Y. Xue, L. Mu, H. Shi, PdO loaded WO_3 composite with $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ flake : a 2-D heterostructure material, *Mater. Lett.*, 184 (2016), p. 25.
- [3] J. Guérin, K. Aguir, M. Bendahan, Modeling of the conduction in a WO_3 thin film as ozone sensor, *Sens. Actuators B.*, 119 (2006), p. 327.
- [4] D. Li, L. Meng, Sh. Dang, D. Jiang, W. Shi, Hydrogen peroxide sensing using Cu_2O nanocubes decorated by Ag-Au alloy nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 690 (2017), p. 1.
- [5] M. Rajabi, R. S. Dariani, Current improvement of porous silicon photovoltaic devices by using double layer porous silicon structure : applicable in porous silicon solar cells, *J Porous Mater.* 16 (2009), p. 513.
- [6] F. Goubilleau, C. Dufour, B. Rezgui, G. Brémond, Silicon nanostructures for solar cell applications, *Mater. Sci. Eng. B.*, 159 (2009), p. 70.
- [7] G. Conibeer, M. Green, R. Corkish, Y. Cho, E. Cho, Ch. Jiang, Th. Fangsuwannarak, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, Th. Trupke, B. Richards, A. Shalav, K. Lin, Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells, *Thin Solid Films*, 511 (2006), p. 654.
- [8] B. Gelloz, A. Bsiesy, N. Koshida, Conduction and luminescent properties of wet porous silicon, *J Porous Mater.*, 7 (2000), p. 103.
- [9] H. Elhouichet, M. Oueslati, B. Bessais, H. Ezzaouia, O. Ben Younes, Laser induced degradation of photoluminescence intensity of porous silicon, *J Porous Mater.*, 7 (1999), p. 307.
- [10] L. T. Canham , *Appl. Phys. Lett.*, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, 57 (1990), p. 1046
- [11] L. Schirone, G. sotgiu, F. P. Califano, Chemically etched porous silicon as an anti-reflection coating for high efficiency solar cells, *Thin Solid Films*, 297 (1997), p. 296.
- [12] M. Jeske, J. W. Schultze, M. Thonissen, H. Munder, Electrodeposition of metals into porous silicon, *Thin Solid Films*, 255 (1995), p. 63.
- [13] M. Ben Rabha, M. Salem, M. A. El Khakani, B. Bessais, M. Gaidi, Monocrystalline silicon surface passivation by Al_2O_3 /porous silicon combined treatment, *Mater. Sci. Eng. B.*, 178 (2013), p. 695.
- [14] X-W. Du, Y-W. Lu, J-P. Liu, J. Sun, Improvement of photoluminescence properties of porous silicon by silica passivation, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006), p. 4161.
- [15] K. A. Salman, K. Omar, Z. Hassan, Effective conversion efficiency enhancement of solar cell using ZnO/PS antireflection coating layers, *Sol. Energy*, 86 (2012), p. 541.
- [16] M. E. Raypah and N. M. Ahmed, Characterization of porous silicon thin films passivated by a nano-silver layer, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 31 (2015), p. 235.
- [17] K. Azaiez, R. B. Zaghouani, S. Khamlich, H. Meddeb, W. Dimassi, Enhancement of porous silicon photoluminescence property by lithium chloride treatment, *Appl. Surf. Sci.*, 441 (2018), p. 272.
- [18] M. Atyaoui, W. Dimassi, M. Khalifa, R.Chtourou, H.Ezzaouia, Improvement of photoluminescence and electrical properties of porous silicon layer treated with lanthanum, *J. Lumin.*, 132 (2012), p. 2572.

- [19] M. Atyaoui, W.Dimassi, M. Ghrib, R. Chtourou, H. Ezzaouia, Electrochemical deposition of cerium on porous silicon to improve photoluminescence properties, J. Lumin., 132(2012), 277.
- [20] M. Atyaoui, W. Dimassi, A. Atyaoui, J. Elyagoubi, H. Ezzaouia, Improvement in photovoltaic properties of silicon solar cells with a doped porous silicon layer with rare earth (Ce, La) as antireflection coatings, J. Lumin., 141 (2013), p. 1.
- [21] <http://www.yole.fr/index.aspx>: Gas and Particle sensors 2018 report, Yole Developpement, Novembre 2018.
- [22] M. Abouda Lachiheb, M.A. Zrir, N. Nafie, O. Abbes, J. Yakoubi, M. Bouaïcha, Investigation of the effectiveness of SiNWs used as an antireflective layer in solar cells, Sol. energy, 110 (2014), p. 673.

**Partie 1: Synthèse et étude des
nanocomposites à base d'oxydes
métalliques/ silicium poreux pour des
applications photovoltaïques et
environnementales**

Chapitre 1 : Passivation de surface de silicium par combinaison silicium poreux et couches minces (WO_3 , Al_2O_3)

I. Introduction

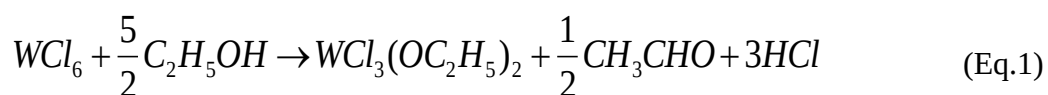
L'industrie photovoltaïque (PV) connaît une croissance rapide depuis ces dernières décennies. Afin que cette industrie reste compétitive, les cellules PV sont continuellement optimisées depuis le matériau de base jusqu'au circuit électrique extérieur afin de diminuer au maximum les pertes. Les pertes sont classées en pertes technologiques liées par exemple à la résistance des contacts, les pertes physiques comme les pertes optiques, ou les pertes électriques par recombinaison des porteurs de charge dans la cellule ou celles liées au circuit extérieur. L'optimisation de différents paramètres des cellules PV via la réalisation des multicouches transparentes, conductrices, et anti-réfléchissantes permet la diminution de différentes pertes et par la même l'augmentation du rendement. Corrélativement, il est nécessaire autant que possible de recourir à des techniques et des procédés bas coût afin de maintenir la compétitivité des cellules. Depuis la découverte de sa forte luminescence, le silicium poreux (SP) a montré des propriétés intéressantes dans le but de son intégration dans les cellules PV. Plus particulièrement, il présente des propriétés anti-réfléchissantes grâce au piégeage de la lumière dans les pores. Mais, le silicium poreux présente des liaisons non stables à sa surface pouvant devenir des liaisons pendantes. Ces défauts se comportent comme des centres de recombinaison ou des pièges pour les porteurs photo-générés conduisant à la détérioration de la durée de vie des porteurs de charge, les empêchant ainsi d'être collectés par le circuit électrique. La passivation du silicium poreux est donc une étape essentielle dans la fabrication des cellules PV favorisant la neutralisation des défauts à sa surface et donc l'augmentation de la durée de vie des porteurs de charge. Par ailleurs, les oxydes transparents (TOs) comme le WO_3 et l' Al_2O_3 en couches minces ou en nanostructures ont suscité un grand intérêt pour diverses applications aussi bien en électronique qu'en photovoltaïque. L'intégration de ces TOs dans les cellules PV permet l'amélioration du rendement de conversion de ces cellules et l'augmentation de leur durée de vie. En particulier, l'intégration des multicouches multifonctionnelles TO/SP dans les cellules PV permettra donc d'atteindre trois objectifs principaux : la passivation du SP, une bonne transparence vis-à-vis de la lumière, et une encapsulation efficace vis-à-vis la corrosion dans un brouillard éventuellement salin. Dans cette partie, on va présenter l'étude des propriétés des multicouches WO_3/SP , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{SP}$. L'effet de la passivation du silicium poreux par ces couches sur les différentes propriétés, en particulier les propriétés optiques (réflectivité) et électriques (la durée de vie des porteurs minoritaires) sera présenté.

II. Etude de la passivation du silicium poreux par le WO₃ [1]

1. Procédé expérimental

Dans cette première partie, le silicium poreux est obtenu par la méthode de dissolution chimique « stain etching ». Un substrat de silicium monocristallin d'orientation (100) de qualité solaire, de type Czochralski (CZ) dopé par le bore avec une résistivité de 1 à 3 Ω.cm et une épaisseur de 200 μm a été utilisé. Après nettoyage des substrats, le silicium est immergé durant 2 min dans une solution d'acide fluorhydrique (40 %), acide nitrique (65 %) et d'eau désionisée DI avec un rapport volumétrique (HF : HNO₃ : H₂O) = (1:2:3).

Pour déposer le WO₃, l'hexachlorure de tungstène (WCl₆), utilisé comme précurseur est dissout dans une solution d'éthanol (C₂H₅OH: H₂O) = (1 :1) avec différentes concentrations (C₁ = 0,086 mol/L, C₂ = 0,035 mol/L, C₃ = 0,018 mol/L). La solution, maintenue sous agitation à température ambiante durant 3h, est de couleur bleue [2]. La solution, instable, est donc stockée à l'air pendant 7 jours jusqu'à ce que la couleur bleue disparaisse. La réaction totale de formation de l'oxyde de tungstène est décrite par (Eq.1). En effet, durant les premières minutes de la réaction, l'éthanol conduit à la réduction de W⁶⁺ en W⁵⁺ ce qui donne une solution bleu foncé. Pour une faible durée d'agitation, la réaction est lente donc la solution va contenir des alcoxydes de chlorure de tungstène donnant lieu à un autre composé au lieu de l'oxyde de tungstène pur. Afin d'accélérer la réaction et d'optimiser le processus, la solution est laissée pour plusieurs jours jusqu'à la disparition de la couleur bleue et la solution devient transparente ce qui signifie la formation de WO₃.



Une fois la solution est prête, les échantillons du silicium poreux sont immergés par dip-coating dans la solution de WO₃ pour différentes durées.

2. Etude de la déposition de l'oxyde de tungstène

Afin de vérifier la déposition de l'oxyde de tungstène, une comparaison entre les spectres FTIR (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier) des échantillons SP et WO₃/SP fraîchement préparés a été faite (Figure 1.1). Les principales bandes de vibration observées pour les deux spectres sont le mode d'étirement SiH_x à 2112 cm⁻¹, le mode d'étirement Si-O-Si à 1092 cm⁻¹, le mode cisaillement SiH₂ à 907 cm⁻¹, le mode d'étirement Si-Si à 628 cm⁻¹ et le mode d'hochement SiH_n (n = 1 et n = 2) à 672 cm⁻¹. On distingue aussi le mode

d'hochement O-SiH_x à 861 cm⁻¹. On note aussi une réduction de l'intensité des pics SiH_x et Si-O-Si après dépôt de l'oxyde de tungstène, suggérant le remplacement des atomes d'hydrogène par le WO_x [3]. Cela est bien vérifié en zoomant les différentes zones des spectres FTIR de deux échantillons. Nous avons observé l'apparition et la disparition de certains pics dans le spectre FTIR après le dépôt [1].

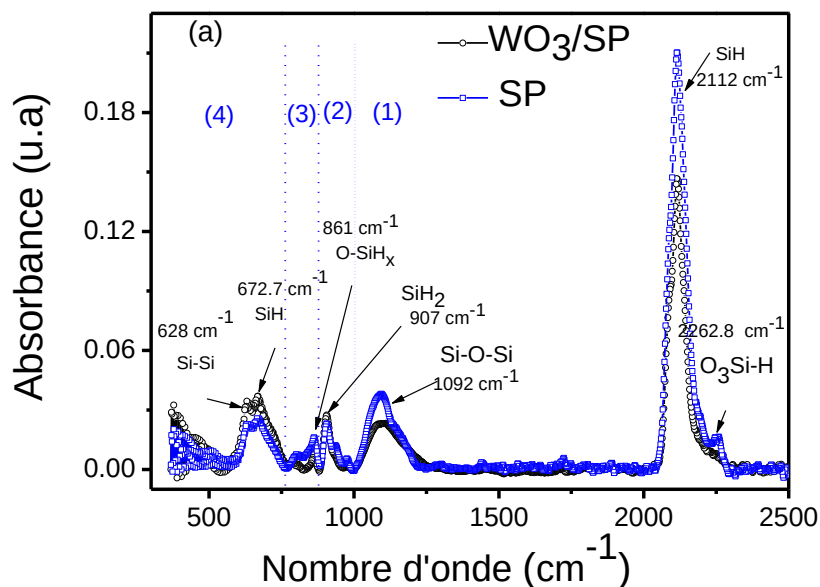


Figure 1.1 : Spectres FTIR des échantillons SP et WO₃/SP.

L'analyse de l'état de surface par microscopie électronique à balayage de la couche poreuse avant et après dépôt (Figure 1.2 (A-B)) montre que le WO₃ n'est pas déposé en couche mais sous forme des nanoparticules d'une taille moyenne inférieure à 100 nm. La distribution n'est pas homogène dû à la morphologie de silicium poreux élaboré par stain-etching.

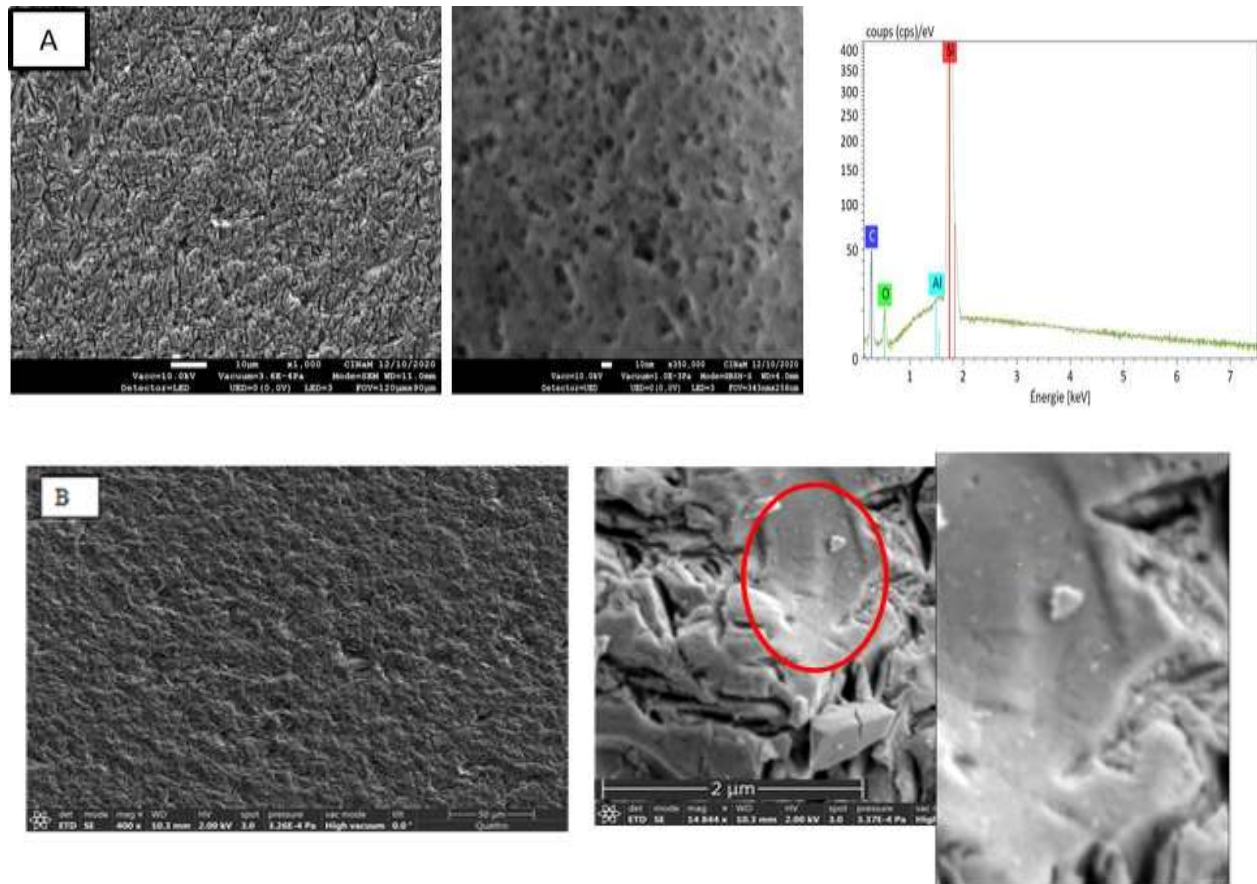


Figure 1.2: Image MEB en surface de l'échantillon: A -SP. B- WO₃/SP

3. Propriétés opto-électroniques des structures WO₃/SP

3.1. Etude de la réflectivité de surface

Dans les cellules solaires, l'absorption d'un maximum de lumière est essentielle. Toute couche intégrée à la surface des cellules doit être optimisée afin d'avoir une faible réflectivité. Le silicium poreux est une excellente couche anti-reflet dont la réflectivité de surface peut atteindre ~3%. Pour cela, l'oxyde de tungstène déposé ne doit pas détériorer cette propriété du SP. La Figure 1.3 présente la réflectivité de différents échantillons SP et WO₃/SP pour différents temps d'immersion et différentes concentrations. L'échantillon SP présente une réflectivité d'environ 5% dans la région spectrale visible, beaucoup plus faible que celle du silicium cristallin (Figure 1.3 (a)). Le dépôt de WO₃ avec les différents paramètres conduit à une diminution de la réflectivité par rapport à celle de SP (Figure 1.3 (b-c-d)) dans la région spectrale (250 nm à 550 nm). Pour les autres gammes spectrales, les couches WO₃/SP gardent l'aspect antireflet du SP.

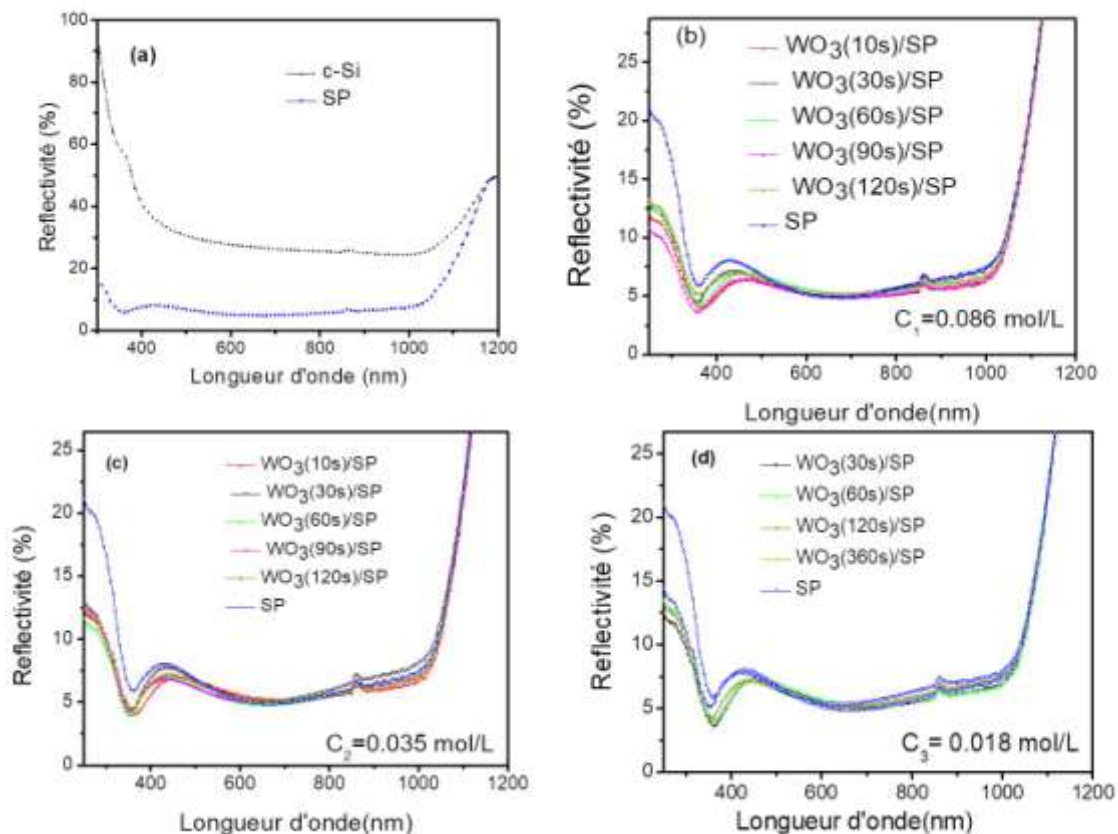


Figure 1.3: Spectres de réflectivité des échantillons (a) SP et c-Si et structures WO₃/SP avec (b) C= 0.086 mol/L (c) C=0.035 mol/L (d) C= 0.018 mol/L pour différentes durées d'immersion

Vu son mécanisme de formation, le silicium poreux fraîchement préparé présente à sa surface des liaisons Si-H. Sous condition ambiante et étant donné que ces liaisons sont faibles, la surface du SP est oxydée. La surface oxydée va présenter donc des liaisons pendantes qui peuvent jouer le rôle des centres de recombinaison pour les porteurs de charge. Dans une cellule solaire, et afin d'atteindre des hauts rendements, les porteurs photo générés doivent éviter le piégeage et les recombinaisons. La passivation de la surface du silicium poreux est une étape essentielle afin de l'intégrer dans ce genre de dispositifs. La durée de vie des porteurs minoritaires effective (τ_{eff}) est mesurée par le biais de l'équipement « WCT-120 Lifetime Tester ».

La Figure 1.4 (a) rapporte l'évolution de la durée de vie des porteurs minoritaires en fonction de la densité de porteurs en excès pour les concentrations C_1 , C_2 et C_3 et avec un temps de dépôt de 30 s en comparaison avec celle du SP et de substrat Si initial. Le SP fraîchement préparé présente une surface hydrogénée. En conséquence, la durée de vie des porteurs minoritaires est supérieure à celle du substrat initial. Après dépôt de WO₃ pour les différentes

concentrations, on obtient des τ_{eff} proches pour C_1 et C_2 . Ce comportement peut s'expliquer par l'augmentation de la viscosité de la solution de WCl_6 à des concentrations élevées ce qui limite la diffusion de WO_3 dans la structure poreuse. La réduction de la concentration de la solution (C_3) permet donc l'augmentation du τ_{eff} comme on peut le constater. La Figure 1.4 (b) montre l'amélioration de la durée de vie effective des porteurs avec la durée d'immersion pour la concentration C_3 . Ceci est attribué à la passivation des défauts et donc à la diminution de la vitesse de recombinaison à la surface (S).

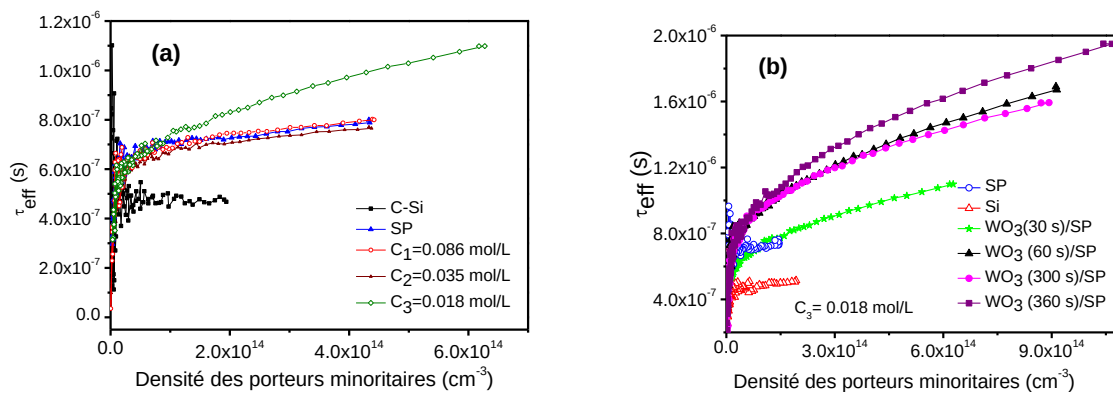


Figure 1.4: Evolution de la durée de vie pour (a) les différentes concentrations pour un temps d'immersion 30s (b) pour différentes durées d'immersion pour la concentration $C_3 = 0.018$ mol/L.

L'amélioration de la durée de vie des porteurs minoritaires peut être attribuée donc à :

- La passivation des liaisons pendantes par les liaisons W-O modifiant ainsi les propriétés de l'interface.
- La formation d'une jonction entre le WO_3 (type n) et le silicium poreux (type p) entraînant la présence d'un champ électrique répulsant les porteurs de part et d'autre la jonction diminuant ainsi les recombinaisons.

III. Encapsulation des structures WO_3/SP par des couches minces d' Al_2O_3 [4]

1. Motivation

Dans la partie précédente, on a étudié la passivation du silicium poreux, élaboré par la méthode d'attaque chimique, par l'oxyde de tungstène. Les structures présentaient une réflectivité de surface faible comparable à celle du SP initial (environ 5% dans le visible). Une amélioration de la durée de vie des porteurs minoritaires a été obtenue grâce à la diminution de la vitesse de recombinaison à la surface. Les résultats obtenus ont confirmé que

les structures WO_3/SP sont intéressantes pour les applications PV. La synthèse du SP par stain-etching conduit à des couches poreuses non homogènes et difficilement contrôlables et non reproductibles ce qui rend aussi difficile le contrôle de dépôt du WO_3 . Pour ces raisons, le silicium poreux sera élaboré par anodisation électrochimique. Cette technique permet d'avoir des couches homogènes dont les propriétés (porosité et épaisseur) sont modulées par les paramètres expérimentaux (densité du courant, durée d'attaque, concentration de l'électrolyte). L'oxyde de tungstène est déposé avec les meilleurs paramètres obtenus dans la partie précédente. La Figure 1.5 (a-b) montre la déposition de WO_3 sur un substrat SP élaboré par anodisation électrochimique. La surface de silicium poreux a été couverte des nanoparticules de WO_3 quasi-sphériques.

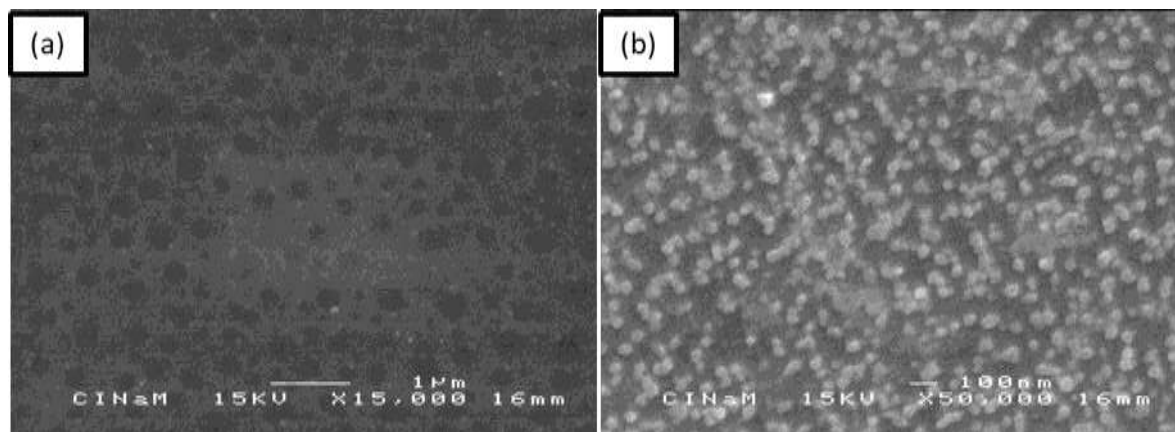


Figure 1.5: Image MEB en surface de l'échantillon: A -SP. B- WO_3/SP

Ces images montrent bien que la surface de silicium poreux n'est pas couverte en totalité par l'oxyde. Donc, afin d'améliorer d'avantage les propriétés électroniques du SP, on propose la déposition d'une couche mince passivante. En fait, les couches de passivation traditionnelles utilisées en photovoltaïque sont le dioxyde de silicium (SiO_2), le nitrure de silicium amorphe hydrogéné ($\text{a-SiN}_x\text{:H}$) et le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) [5-6]. Ces matériaux offrent une bonne passivation mais présentent certaines limites telles que la faible passivation du silicium de type p fortement dopé dans le cas des couches $\text{a-SiN}_x\text{:H}$, la température de traitement élevée du SiO_2 , l'absorption importante dans le visible et l'instabilité thermique pour les couches a-Si:H et $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ [7-8]. Depuis quelques années, l'alumine (Al_2O_3) est présentée comme le diélectrique adéquat dans plusieurs applications [9-10]. En particulier, il présente une excellente passivation du silicium de type n et de type p, grâce à la combinaison de deux mécanismes: la passivation à effet de champ grâce à la présence d'une densité de charges fixes élevée et la passivation chimique en réduisant la densité des états d'interface

[11-14]. L' Al_2O_3 a une large bande interdite agissant donc comme une fenêtre optique minimisant ainsi l'absorption de la lumière visible, ce qui est très important pour les cellules solaires. Différentes techniques de dépôt d'alumine sont rapportées telles que la pyrolyse [15], le procédé sol-gel [16], le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [17-18], la pulvérisation cathodique [19], le dépôt par couche atomique (ALD) [20]. Cette dernière technique, permettant le revêtement uniforme des nanostructures en particulier le silicium poreux, est utilisée dans ce travail.

2. Procédé expérimental

Le silicium poreux est élaboré par gravure électrochimique d'un substrat silicium poli de type P^+ , d'orientation (100), dopé au bore avec une résistivité de 0.01-0.02 $\Omega\cdot\text{cm}$ et une épaisseur de 450 μm . La gravure est réalisée dans une solution d'acide fluorhydrique (40%) et éthanol avec un rapport volumique (1: 4) sous différentes densités de courant (5, 10, 15, 20 et 25 mA/cm^2) pendant 10 min. Afin d'obtenir des films SP homogènes, une couche d'aluminium d'une épaisseur de 300 nm a été déposée sur la face arrière du substrat de silicium par évaporation thermique puis recuite sous vide à 300 °C pendant 20 min. Après formation de silicium poreux, le WO_3 est déposé avec la concentration $C_3 = 0.018 \text{ mol/L}$ durant 360 s. Les structures WO_3/SP ont ensuite été revêtues d'une couche d'oxyde d'aluminium d'une épaisseur de 50 nm par ALD en utilisant du triméthylaluminium $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ (TMA) comme précurseur. Les paramètres de dépôt sont récapitulés dans le [Tableau 1.1](#). Les couches d'alumine ont subi un recuit oxygène à 600 °C durant 30 min. Les couches d'alumine ont été déposées au centre interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille (CINaM).

Paramètres	TMA	N ₂	H ₂ O	N ₂	T
	0.1 s	3 s	0.1 s	4 s	100°C

Tableau 1.1: Paramètres ALD

3. Dépôt de l'oxyde de tungstène sur le silicium poreux

La [Figure 1.6](#) montre les images AFM pour le silicium poreux et les structures WO_3/SP préparés pour les différentes densités de courant. La surface de silicium poreux pour tous les échantillons est recouverte des nanoparticules quasi-sphériques de densités et de tailles différentes (environ entre 50 et 100 nm). Cette observation montre que le dépôt de WO_3 est contrôlé par la morphologie du silicium poreux initial. Ce résultat est confirmé par les valeurs de la rugosité de surface (RMS) récapitulées dans le [Tableau 1.2](#). La valeur du RMS du SP

varie de 0.17 nm à 0.35 nm. Ces faibles valeurs sont attribuées à la technique de gravure électrochimique utilisée qui offre une bonne homogénéité de surface contrairement à la technique stain-etching [21]. Après le dépôt de WO_3 , la rugosité évolue de 0.54 nm à 9.58 nm pour une densité de courant d'anodisation de 5 mA/cm^2 et 25 mA/cm^2 , respectivement. Le rapport $\text{RMS} (\text{WO}_3/\text{PS}) / \text{RMS} (\text{SP})$ varie de 1.54 à 39.08 pour une densité de courant d'anodisation de 5 mA/cm^2 et 20 mA/cm^2 . Toutes ces observations confirment le contrôle des propriétés des nanoparticules de WO_3 en modifiant les paramètres du silicium poreux.

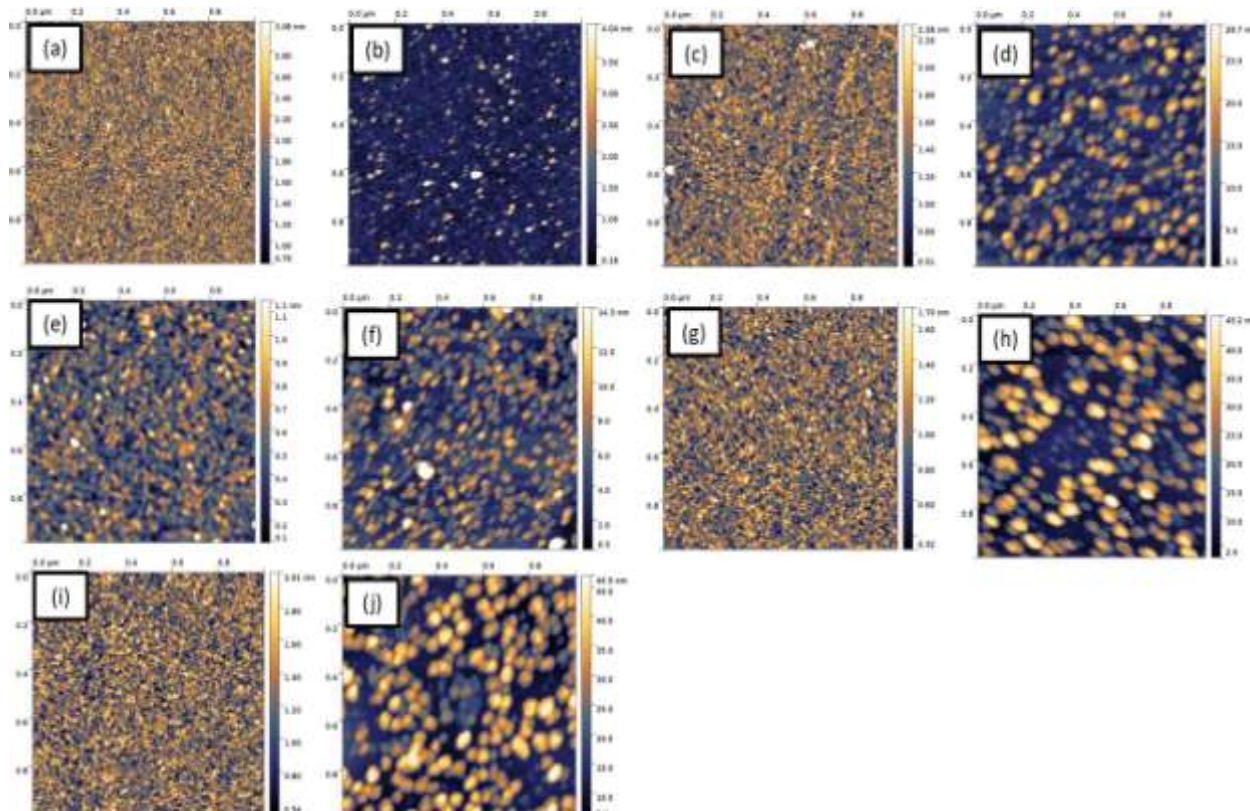


Figure 1.6: Images AFM des structures SP et WO_3/SP pour densité du courant (a-b) 5 mA/cm^2 (c-d) 10 mA/cm^2 (e-f) 15 mA/cm^2 (g-h) 20 mA/cm^2 (i-j) 25 mA/cm^2 .

Densité du courant (mA/cm^2)	5	10	15	20	25
RMS (SP) (nm)	0.35	0.33	0.17	0.24	0.28
RMS (WO_3/SP) (nm)	0.54	4.66	2.49	9.38	9.58
RMS (WO_3/SP) / RMS (SP)	1.54	14.12	14.64	39.08	34.21

Tableau 1.2: Evolution du RMS du silicium poreux élaboré sous différentes densités du courant d'anodisation après dépôt de WO_3

3. Encapsulation des structures WO₃/SP par l'Al₂O₃ :

Avant d'étudier le dépôt sur les structures WO₃/SP, l'alumine est déposée initialement sur le silicium poreux. La Figure 1.7 présente les images AFM du silicium poreux pour les différentes densités de courant d'anodisation variant de 5 mA/cm² à 25 mA/cm² après le dépôt de l'alumine et le double revêtement alumine/nanostructures de WO₃ avec une épaisseur de 50 nm d'alumine. Le Tableau 1.3 montre l'évolution de la rugosité de surface des structures Al₂O₃/SP et Al₂O₃/WO₃/SP. On remarque clairement que l'alumine permet une nette diminution de la rugosité par rapport à celles rapportées dans le Tableau 1.2 attribuée à l'introduction de l'alumine dans les pores et le couvrement de toute la surface.

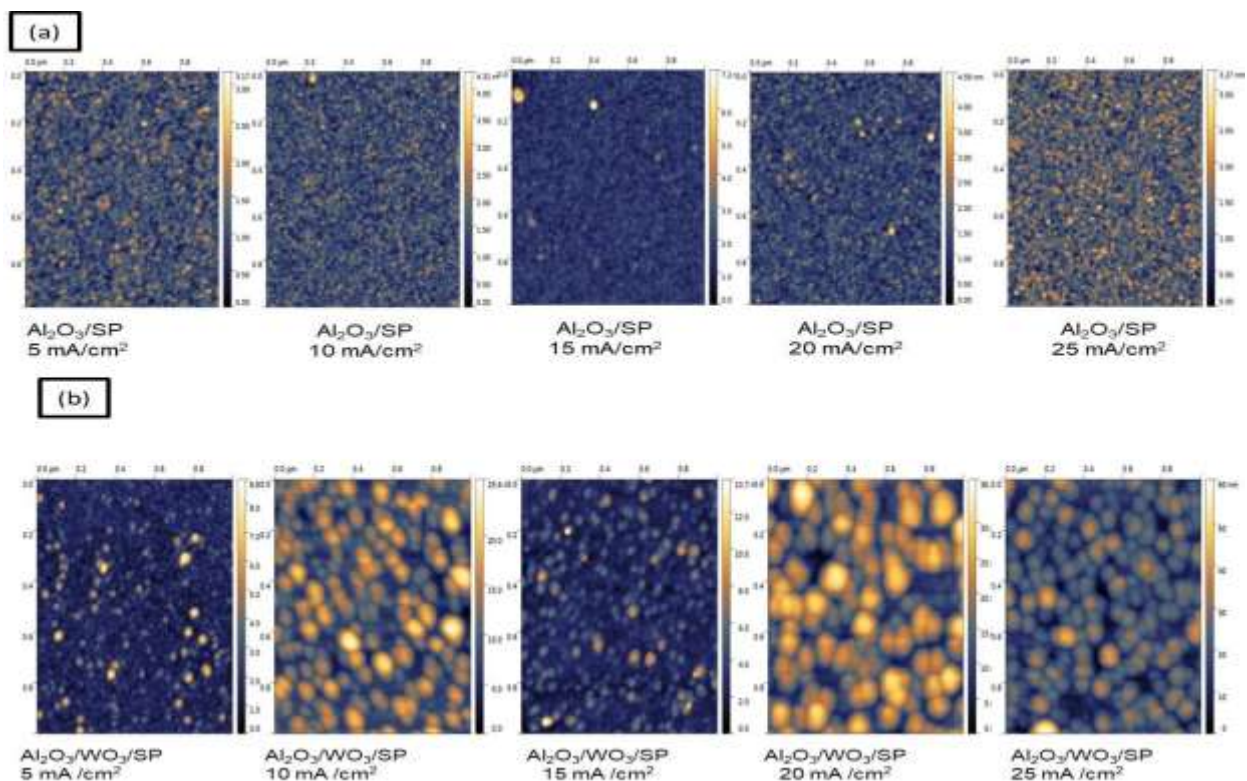


Figure 1.7: Images AFM des structures (a) Al₂O₃/SP et (b) Al₂O₃/WO₃/SP pour différentes densités du courant d'anodisation

Densité du courant (mA/cm ²)	5	10	15	20	25
RMS (Al ₂ O ₃ /SP) (nm)	0.35	0.35	0.34	0.41	0.23
RMS (Al ₂ O ₃ /WO ₃ /SP) (nm)	1.2	3	1.4	5.89	4.9

Tableau 1.3: Evolution du RMS des structures Al₂O₃/SP et Al₂O₃/WO₃/SP pour différentes densités du courant d'anodisation

La Figure 1.8 montre les images MEB en section de la couche poreuse et de la structure $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SP}$ avec le silicium poreux élaboré avec une densité de courant de 20 mA/cm^2 . La couche poreuse est d'une épaisseur de l'ordre de $10 \mu\text{m}$. Après le traitement thermique, l'épaisseur de la couche d'alumine est réduite affirmant que la couche est bien incorporée dans les pores.

La Figure 1.9 présente les images AFM montrant l'effet de recuit sur la morphologie des structures WO_3/SP et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{SP}$. On remarque que le traitement thermique influence légèrement la rugosité de surface. En comparant les RMS des structures WO_3/SP et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{SP}$, on constate une notable diminution après encapsulation par l'alumine attribuée à l'introduction de l'alumine dans les pores et le recouvrement totale de la surface. Les images MEB en section de la structure $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{SP}$ (Figure 1.10) confirment bien que les nanostructures WO_3 sont fidèlement couvertes par l'alumine.

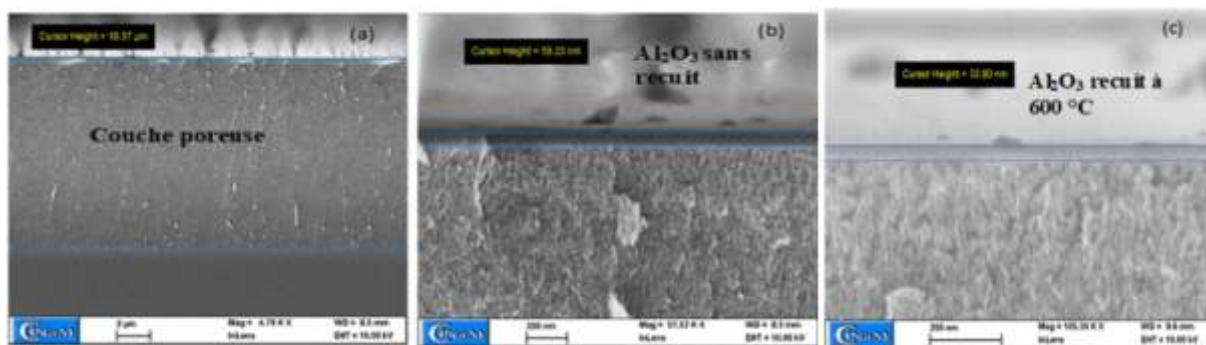


Figure 1.8: Images MEB (a) SP (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SP}$ sans recuit (c) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SP}$ recuit à 600°C

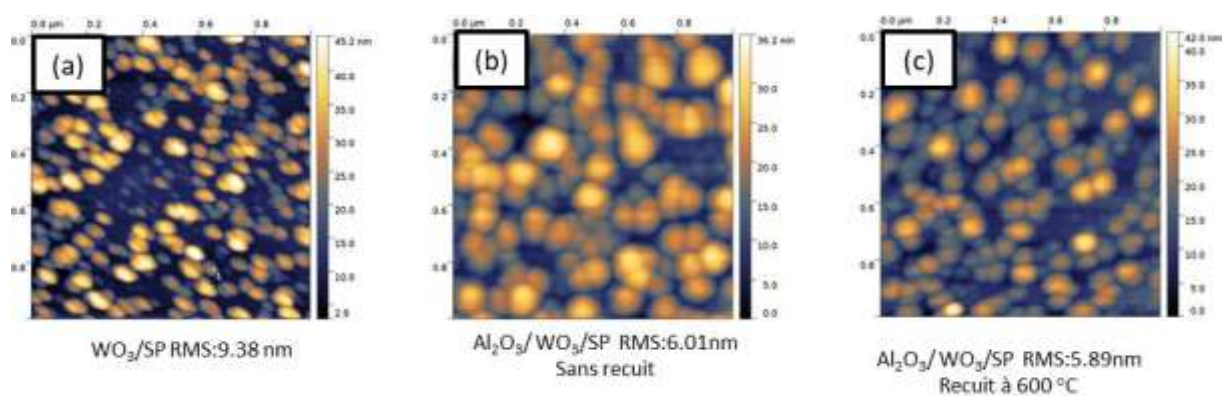


Figure 1.9: Images AFM des structures (a) WO_3/SP , (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{SP}$ sans et (c) avec recuit, SP élaboré avec une densité de courant de 20 mA/cm^2

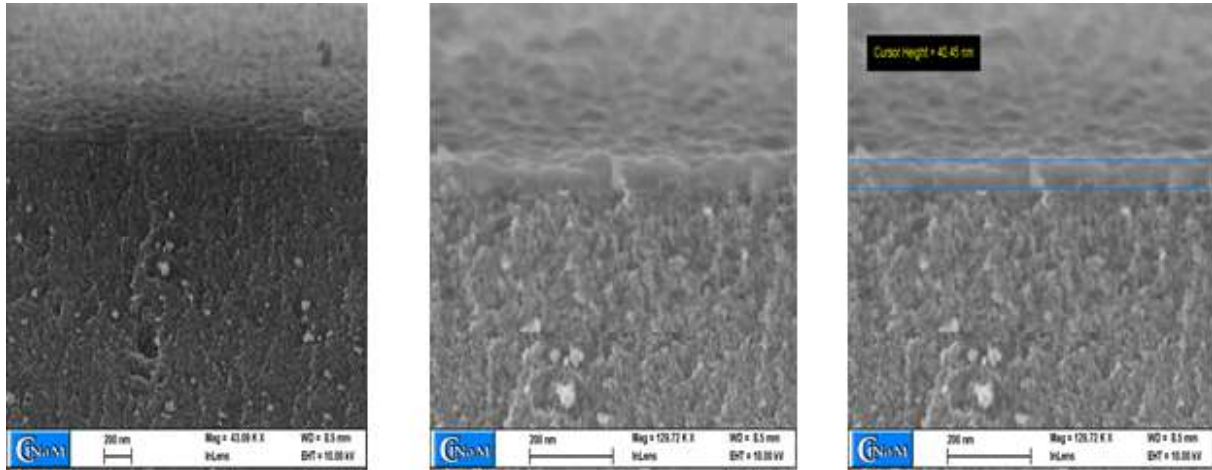


Figure 1.10: Images MEB en section de la structure $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{SP}$ recuite à 600°C

4. Etude des propriétés optoélectroniques de la structure $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{SP}$:

4.1. La réflectivité de la surface :

Dans la Figure 1.11, on rapporte l'évolution de la réflectivité de la surface du silicium cristallin après les différents traitements. Une nette diminution de la réflectivité est obtenue après porosification de la surface grâce au piégeage de la lumière dans les pores. On remarque que la réflectivité du SP élaboré par anodisation est supérieure à celle du SP élaboré par stain-etching (Figure 1.3). Cela est dû au type du substrat du silicium (poli-miroir ou qualité solaire), la rugosité de la surface et à la porosité.

Les réflectivités de différentes structures $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SP}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{SP}$ sont nettement inférieures à celle du silicium poreux. En présence de l'oxyde de tungstène, la réflectivité est encore plus faible confirmant ainsi que le WO_3 entraîne d'avantage la diminution de la réflectivité et donc l'augmentation de l'absorption. En effet, la réflectivité diminue d'environ 25% pour le SP à environ 12% pour la structure $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{PS}$ dans la région visible. La faible réflectivité obtenue, en particulier autour de la région visible du spectre solaire, encourage l'intégration de ces structures dans un dispositif photovoltaïque performant.

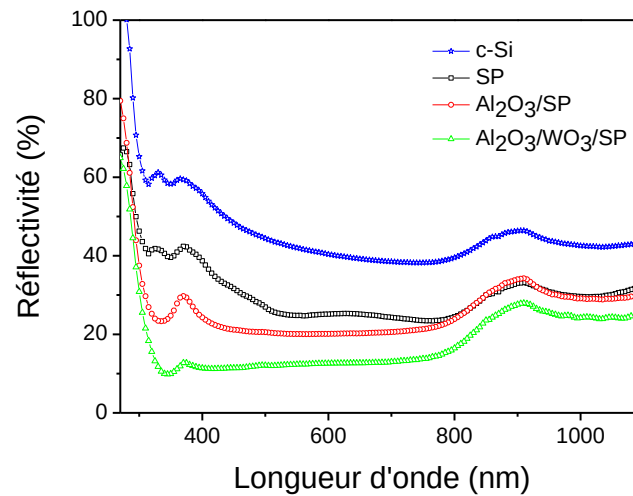


Figure 1.11: Spectres de réflectivité de différentes structures

4.2. La longueur de diffusion des porteurs :

La mesure de la durée de vie des porteurs minoritaires par l'équipement Sinton WCT-120 repose sur la variation de la conductivité électrique (σ) mesurée par un circuit sensible aux variations de σ , placé en dessous de l'échantillon. Le silicium poreux synthétisé par anodisation présente à sa face arrière un contact métallique. Donc la présence de cette couche en face arrière de l'échantillon rend impossible les mesures. La durée de vie des porteurs minoritaires effective est liée directement à la longueur de diffusion effective (L_{eff}), par l'équation suivante:

$$L_{eff} = \sqrt{D \cdot \tau_{eff}} \quad (\text{Eq. 2})$$

Où D est le coefficient de diffusion.

L_{eff} donne une évaluation de la qualité de la structure car elle dépend de la longueur de diffusion dans le volume (L_b) et des vitesses de recombinaison de surface (S). Dans ce travail, L_{eff} sera déterminée par la technique du courant induit par faisceau laser (LBIC).

4.2.1. Principe de mesure et montage expérimental :

La technique du courant induit par faisceau laser (LBIC) est une technique non destructive utilisée pour caractériser localement les matériaux et les cellules solaires en utilisant un faisceau laser. Cette technique permet de déterminer la distribution spatiale des défauts et des paramètres électriques en mesurant le courant photo-généré. Ce courant est mesuré en

fonction de la position du faisceau laser sur la surface de la cellule ou du matériau. La Figure 1.12 (a) montre le schéma du principe du montage expérimental utilisé. Afin de sonder tout l'échantillon, l'échantillon est déplacé à l'aide d'un moteur pas-à-pas selon les axes x et y commandé par un programme Labview. La lumière du laser est bien focalisée sur l'échantillon par un système de lentilles. A chaque mesure, le courant est converti, amplifié et filtré par une détection synchrone. La Figure 1.12 (b) montre le principe de la mesure. Lorsque le spot laser est loin du contact, le courant est constant. En s'approchant du contact, le courant augmente.

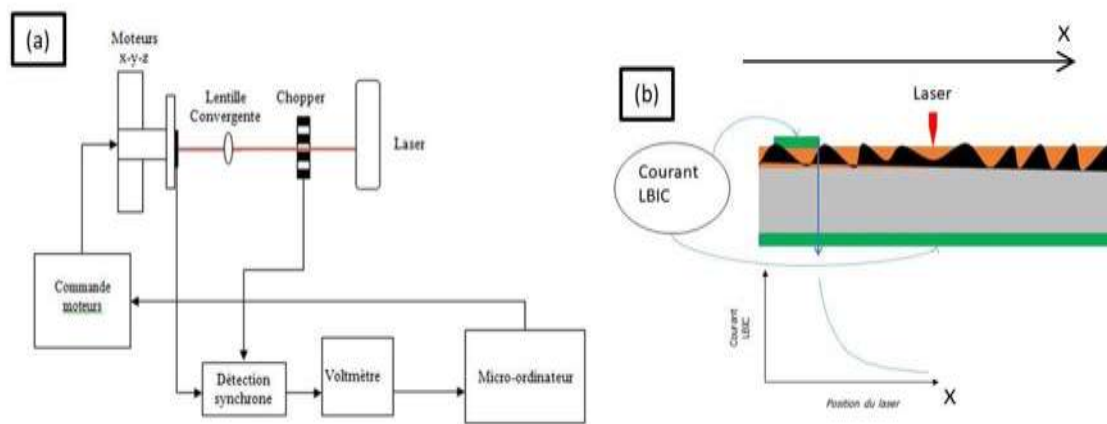


Figure 1.12: (a) Schéma du montage expérimental de la mesure LBIC [22] (b) Principe de la mesure.

4.2.2. Détermination de la longueur de diffusion dans la structure $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{SP}$

Les mesures LBIC sont faites avec une diode laser de longueur d'onde $\lambda = 632 \text{ nm}$ focalisée perpendiculairement à la surface de l'échantillon, ce qui conduit à une profondeur de pénétration d'environ $3 \mu\text{m}$ dans le silicium. La génération des porteurs (poire de génération) se produit alors dans le silicium poreux. Le balayage de laser se fait selon l'axe x à partir du contact (position zéro) jusqu'à une distance de $5000 \mu\text{m}$ par pas de $20 \mu\text{m}$. La Figure 1.13 présente le courant LBIC mesuré en fonction de la position du laser pour les structures $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{SP}$ et SP non traité. La décroissance du courant, de forme exponentielle, est simulée avec l'équation suivante afin de remonter à L_{eff} [23]:

$$I \propto \exp\left(-\frac{x}{L_{\text{eff}}}\right) + I_0 \quad (\text{Eq. 3})$$

avec I_0 un offset.

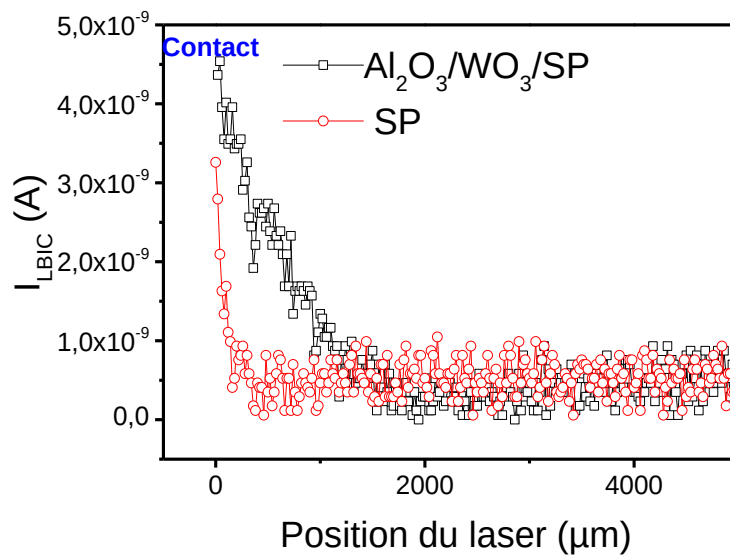


Figure 1.13: Courant LBIC en fonction de la position du laser

Les mesures ont montré une nette amélioration de la longueur de diffusion du silicium poreux (L_{eff} de l'ordre de 74 μm) après le double traitement avec l' Al_2O_3 et le WO_3 (L_{eff} de l'ordre de 530 μm). Ce résultat montre bien que la surface du silicium poreux est bien passivée.

5. Conclusions :

Dans cette étude, on a évalué les effets de l'oxyde de tungstène et de l'alumine sur les propriétés optoélectroniques du silicium poreux. L'AFM a confirmé la couverture totale de la surface de silicium poreux par un film mince du WO_3 nanostructuré. La densité et la taille des nanoparticules de WO_3 déposées sont contrôlées par la morphologie du silicium poreux. Ces structures sont recouvertes fidèlement par une couche d' Al_2O_3 . On a démontré aussi que le double traitement $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ avait amélioré la réflectivité du silicium poreux. De plus, la passivation du silicium poreux est confirmée par l'amélioration de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires, qui augmente de 74 μm pour le SP à 530 μm pour la structure $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_3/\text{SP}$. Ces résultats intéressants montrent bien que l'intégration de ces structures dans différents dispositifs optoélectroniques est bénéfique. Ces multicouches peuvent assurer un double rôle dans les cellules PV : antireflet et encapsulation contre les usures et les corrosions surfaciques.

Chapitre 2 : Les nanocomposites WO₃/SP : application détection des gaz

I. Introduction

Avec l'émergence de différentes technologies dans tous les domaines, l'environnement souffre depuis quelques années de sévères problèmes causés par la pollution due au nombre colossal des usines, des voitures, des produits chimiques jetés etc.

Au cours de dernières décennies, il y a eu une demande croissante pour les systèmes de détection de gaz à haute performance pour divers domaines tels que la surveillance de l'environnement, les industries automobile et pharmaceutique. Quelques compagnies ont industrialisé des capteurs depuis les années 60 comme Figaro qui cherchent à respecter, comme pour tous les dispositifs électroniques, le compromis entre les différentes caractéristiques du capteur (le prix, la consommation, la difficulté d'utilisation, la sensibilité, la stabilité, la taille, la durée de vie etc...).

Les capteurs à base des oxydes métalliques (MOx) ont fait l'objet de nombreuses études, en raison de leur faible coût, de leur grande stabilité et de leur compatibilité avec les technologies existantes en microélectronique. Les MOx les plus étudiés sont le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de molybdène (MoO_3), l'oxyde de tungstène (WO_3). Ces matériaux présentent une réponse à différents gaz grâce à leurs propriétés physico-chimiques.

Les propriétés électriques des oxydes métalliques sont généralement associées à des défauts dans le réseau cristallin. En effet, ils ne sont pas stœchiométriques c'est-à-dire ils ont toujours tendance à avoir des défauts classés en deux types : les lacunes et les défauts interstitiels [24]. Généralement, ils ont des lacunes ou excès en oxygène ou en métal. Ces défauts dans l'oxyde introduisent des niveaux d'énergie discrets dans la bande interdite qui peuvent être des niveaux donneurs ou accepteurs ce qui confère à ces oxydes un comportement semi-conducteur [25]. Dans cette partie, on va étudier l'oxyde de tungstène comme couche sensible pour la détection des gaz. Les structures WO_3/SP étudiées dans la première partie de ce chapitre seront utilisées comme capteurs de gaz.

II. Motivation et objectifs

Dans la littérature, le WO_3 utilisé dans les capteurs des gaz a été rapporté sous différentes formes: nanofils [26-27], nanoparticules [28], films minces [29] permettant la détection de différents gaz comme le dioxyde d'azote NO_2 [30], le sulfure d'hydrogène H_2S [31], l'ozone O_3 [32], l'hydrogène H_2 [33], l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [33]. La réponse du capteur à base de WO_3 à une température de fonctionnement donnée dépend fortement du substrat [29] et des caractéristiques microstructurales de la couche sensible [34].

Le fonctionnement d'un capteur MO_x se base sur l'adsorption des molécules oxydantes ou réductrices à la surface de la couche sensible entraînant ainsi une diminution ou une augmentation de leur conductivité respectivement. Actuellement, dans les capteurs les plus développés la couche sensible est nanostructurée ce qui augmente considérablement le nombre des sites d'adsorption. Ils sont généralement des micro-capteurs de gaz basés sur des couches minces déposées sur un transducteur miniature ($400 \times 400 \mu\text{m}$ par exemple) [35], permettant de les chauffer à une température optimale, et de mesurer leur résistance électrique. Dans ce travail, une voie d'amélioration peut passer par un accroissement de la sensibilité des matériaux déjà connus. Elle consistera à augmenter la porosité et la surface active de l'oxyde, ce qui peut être obtenu en utilisant un substrat du silicium poreux. Le dépôt des oxydes métalliques dans des pores présentant un grand rapport surface à volume fera de l'association du silicium poreux microstructuré avec ces couches minces d'oxydes métalliques un nouveau système intéressant pour le développement des capteurs de gaz. Dans ce travail, on va étudier la faisabilité, la sensibilité de ce système envers les gaz comme le NO_2 , l' O_3 , le NH_3 ainsi que les pistes d'amélioration. Ce travail est inclus dans un projet de collaboration entre notre équipe et l'équipe Microcapteurs et Instrumentation (MCI) de l'IM2NP-France débuté en 2019. Les résultats, présentés dans cette partie, sont des résultats préliminaires qui seront utilisés afin d'améliorer le capteur proposé.

III. Principe et propriétés d'un capteur de gaz à oxyde métallique

Le principe des capteurs des gaz MO_x se base sur les interactions, qui sont généralement de type chimisorption. Il s'agit des réactions d'oxydoréduction se basant sur des échanges d'électrons entre le gaz et la couche sensible. Les réactions se font à la surface au niveau des sites d'adsorption thermodynamiquement favorables. Ces réactions dépendent de l'espèce gazeuse et des sites d'adsorption. Il est démontré que la présence d'oxygène est obligatoire

pour la réaction du gaz à détecter avec la couche sensible. En effet, le gaz réagit généralement avec les molécules d'oxygène adsorbées considérées comme intermédiaire plutôt qu'avec le matériau directement. L'oxygène est considéré comme précurseur de la détection. Le CO, par exemple, réagit avec une molécule d'oxygène adsorbée au niveau d'une lacune de surface [36].

L'oxygène adsorbé se présente généralement sous la forme de quatre espèces qui dépendent de la température de fonctionnement : O_2 , O_2^- , O^- et O^{2-} .

Différentes réactions peuvent avoir lieu : Adsorption physique de l'oxygène ($O_{2(gaz)} \rightleftharpoons O_{2(adsorb\grave{e})}$), Adsorption chimique de l'oxygène ($O_{2(adsorb\grave{e})} + e^- \rightleftharpoons O_2^-$),
 Dissociation de l'oxygène ($O_2^- + e^- \rightleftharpoons 2O^-$),
 $O^- + e^- \rightleftharpoons O^{2-}$).

Les mécanismes de l'adsorption de l'oxygène restent complexes et il n'y a pas de règle générale qui décrit correctement ses différentes réactions lors de la détection des gaz.

En interaction avec le gaz, la conductivité de l'oxyde métallique est modifiée. Les molécules de gaz, à la surface de la couche sensible, peuvent s'ioniser par un gain ou perte d'électrons en fonction du gaz détecté, oxydant ou réducteur.

Dans le cas d'un matériau type N, en présence d'un gaz oxydant comme le NO_2 , il y aura un transfert d'électrons de la couche vers les éléments interagissant avec la surface d'où une diminution de la conductivité.

Alors qu'en présence d'un gaz réducteur comme le CO, il y aura transfert d'électrons des éléments interagissant avec la surface vers le semi-conducteur et donc une augmentation de la conductivité.

Les performances d'un capteur de gaz s'évaluent généralement par les caractéristiques suivantes: sensibilité, sélectivité, stabilité, la durée de vie, le temps de réponse et de recouvrement, et la reproductibilité.

- La sensibilité : c'est la capacité du capteur à détecter un gaz. Elle est exprimée par le rapport entre la résistance du capteur sous air (R_a) et sous gaz (R_g) (Eq. 4).

$$S = R_a/R_g \text{ (pour un gaz oxydant)} \quad (\text{Eq. 4-a})$$

$$\text{Ou } S = R_g/R_a \text{ (pour un gaz réducteur)} \quad (\text{Eq. 4-b})$$

- La sélectivité : la capacité d'un capteur à répondre à un gaz donné en présence d'autres gaz interférents.
- La stabilité : exprime la dérive du signal du capteur au cours de temps qui entraîne l'incertitude des mesures.
- Les temps de réponse et de recouvrement : Le temps de réponse est le temps nécessaire pour atteindre 90 % de la réponse. Le temps de recouvrement est le temps nécessaire pour revenir à la valeur initiale après évacuation du gaz.
- La durée de vie : c'est la période durant laquelle le fonctionnement du capteur est assez précis et fiable.
- La température de fonctionnement : Le processus d'adsorption et de désorption des molécules de gaz à la surface du capteur dépend fortement de sa température de fonctionnement. Il est important de réduire la température de fonctionnement afin de minimiser la puissance électrique consommée.

IV. Géométrie du capteur et Banc de test

Les structures WO₃/SP présentées dans la partie 1 sont utilisées dans cette étude. Le silicium poreux est synthétisé par stain-etching et le WO₃ est déposé par dip-coating. Cette technique est un procédé bas coût relativement à d'autres techniques comme la pulvérisation cathodique ou la déposition par couche atomique (ALD). L'ALD, par exemple, donne lieu à des oxydes en général amorphes, exception faite de ZnO sur silicium. Qui plus est, la pureté, la dangerosité et le prix des précurseurs de W permettent difficilement la réalisation de ces oxydes par ALD.

La Figure 2.1 (a-b) présente la géométrie et une photographie de notre capteur montrant les électrodes au-dessus de la couche sensible contrairement aux capteurs généralement étudiés. La surface totale du substrat est de 120 mm² alors que la surface du capteur est de 24 mm². Les électrodes en aluminium sont déposées en géométrie parallèle par évaporation thermique avec une épaisseur de 150 nm. Les mesures de détection ont été réalisées au sein de l'équipe Microcapteurs et Instrumentation (MCI) de l'IM2NP-France. Le système de mesure consiste en trois principales parties (Figure 2.1(c)) : système de distribution et contrôle des gaz, enceinte de mesure et système d'instrumentation pour le chauffage et l'acquisition des données.

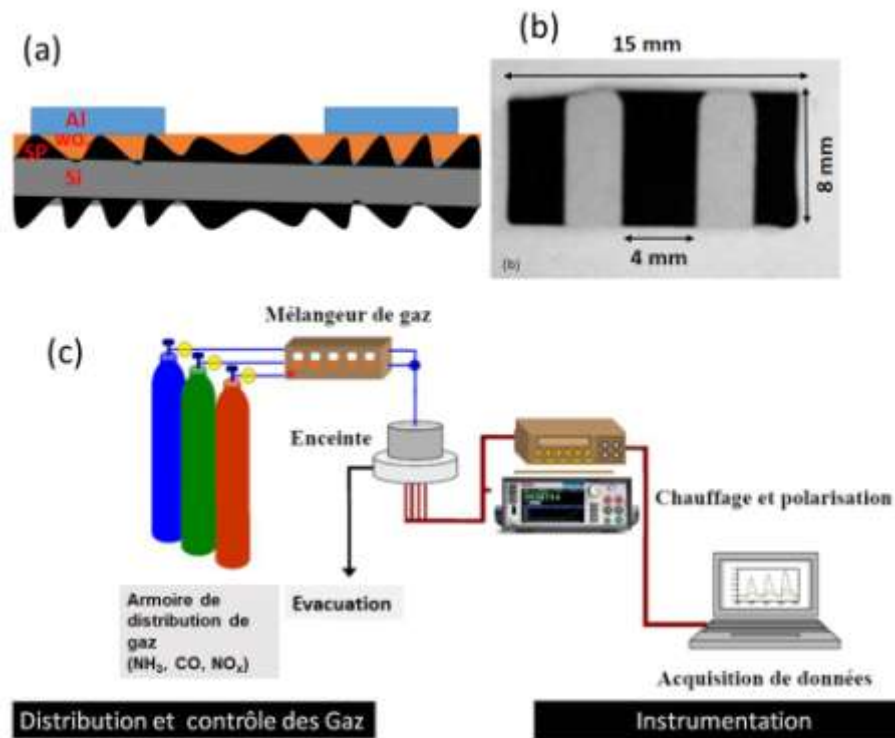


Figure 2.1: (a) Géométrie du capteur testé (b) Photographie de la surface du capteur montrant les électrodes parallèles (c) Banc de test pour la détection des gaz

V. Résultats et discussion

1. Caractérisation des capteurs à base du silicium poreux [37]:

Comme déjà mentionné, le silicium poreux présente une surface spécifique assez importante encourageant son intégration dans les capteurs de gaz. Des échantillons du silicium poreux ont été élaborés par stain-etching dans les mêmes conditions en utilisant deux types de substrats type P pour le nanoporeux ou nano-SP (Figure 2.2(a)) et type N pour le macroporeux ou macro-SP (Figure 2.2 (b)). La Figure 2.2(a) montre bien la présence de pores avec des tailles nanométriques inférieures à 10 nm confirmant la synthèse de la structure nanoporeuse. L'épaisseur de la couche est estimée à environ 0.64 μm . La Figure 2.2 (b) montre la morphologie de la surface macro-SP. On distingue la présence des pores de taille supérieure à 50 nm prouvant la formation d'une couche de silicium macroporeux avec une épaisseur de 1.6 μm .

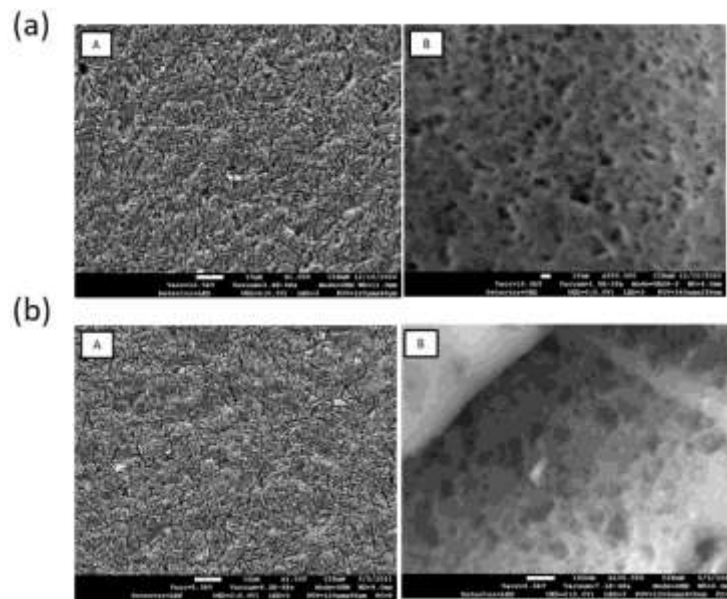


Figure 2.2: Image MEB en surface de l'échantillon (a) nano-SP (b) macro-SP

Les propriétés de détection de gaz de différents capteurs ont été étudiées à deux différentes températures (30 et 50 °C) sous 4 ppm de NO_2 . Une comparaison entre deux géométries différentes (parallèle et interdigitée) des contacts électriques a été réalisée. Les deux capteurs ont affiché des réponses assez proches mais des temps de réponse et de recouvrement plus rapides avec la configuration parallèle qui sera adoptée pour la suite des tests. Le capteur nano-SP montre une meilleure réponse à 30 °C comme le montre la Figure 2.3 (a). Pour la suite des résultats, les capteurs SP sont testés à température ambiante. Des tests de répétabilité ont été faits pendant deux temps d'exposition au gaz 1 et 3 min montrant que la réponse du capteur est répétable avec un retour à la ligne de base rapide (Figure 2.3 (b)).

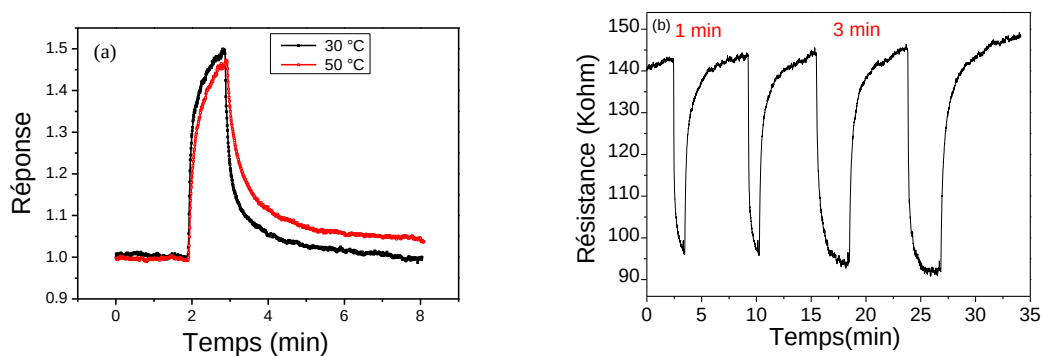


Figure 2.3: (a) Réponse du capteur nano-SP à deux températures de travail 30 et 50°C. (b) Test de répétabilité.

Le capteur macro-SP montre une sensibilité de 2.35 (Figure 2.4) à température ambiante. Les temps de réponse et de recouvrement de différents capteurs sont déterminés et rapportés dans le Tableau 2.1. Le capteur nano-SP possède les temps de réponse et de recouvrement rapides (35 s et 67 s respectivement). Comparant les deux types de capteurs, le capteur nano-SP a une réponse plus faible que le macro-SP vu la taille de ses pores. Quant au temps de recouvrement, le macro-SP présente un temps très long du à l'épaisseur de la couche poreuse ce qui rend la désorption des molécules de gaz plus difficile à la température du travail choisie. En conclusion, on peut considérer que le capteur macro-SP a montré une sensibilité plus élevée à une faible concentration de NO_2 , tandis que le capteur nano-SP a de meilleures caractéristiques réponse/recouvrement. La Figure 2.5 montre la réponse des capteurs SP sous différents gaz (4 ppm NO_2 , 4 ppm NH_3 , 200 ppb O_3 et 4 ppm CO) à température ambiante. Les deux types de capteurs affichent des réponses comparables vis-à-vis de NH_3 et d' O_3 et la meilleure sensibilité est obtenue pour le gaz NO_2 . On note également que pour les deux capteurs, aucune réponse au CO n'est détectée. Les temps de recouvrement et de réponse sont rapportés dans le Tableau 2.1.

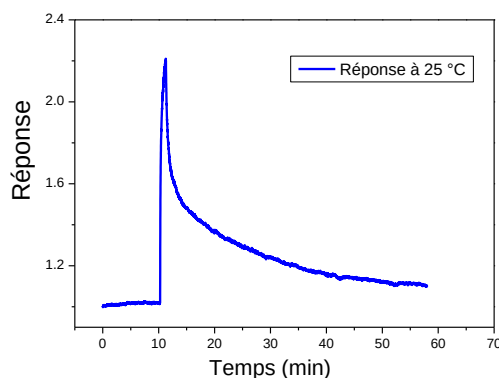


Figure 2.4: Réponse du capteur macro-SP à température ambiante.

Capteur SP		NO ₂ 4 ppm	NH ₃ 4 ppm	O ₃ 200 ppb	CO 4 ppm
Nano-SP	Réponse	1.50	1.06	1.10	Aucune réponse
	Temps de réponse	35 s	70 s	58 s	
	Temps de recouvrement	67 s	16 min	4 min	
Macro-SP	Réponse	2.35	1.10	1.10	Aucune réponse
	Temps de réponse	64 s	80 s	60 s	
	Temps de recouvrement	45 min	180 min	45 min	

Tableau 2.1: Caractéristiques temps de réponse/ recouvrement de différents capteurs

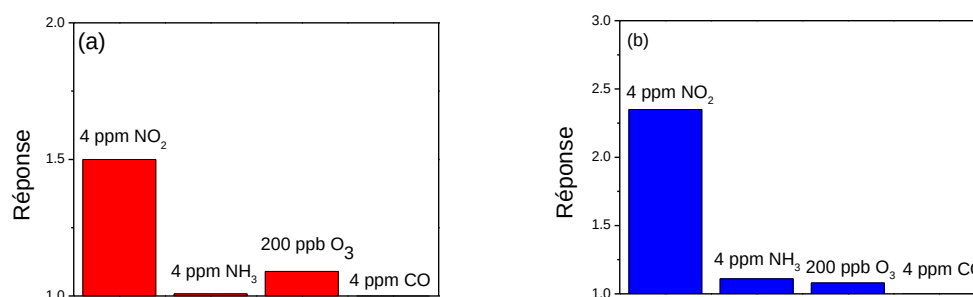


Figure 2.5: Histogramme montrant la réponse du capteur (a) nano-SP (b) macro-SP pour différents gaz réducteurs et oxydants à température ambiante.

2. Caractérisation des capteurs WO₃/SP [38]:

La structure nano-SP avec électrodes parallèles a été choisie comme template pour le dépôt de l'oxyde de tungstène vu ses caractéristiques temporelles intéressantes en tant que capteur.

Le capteur WO₃/SP choisi a été testé sous différentes températures de travail entre 30 et 280 °C sous 4 ppm de NO₂ et un temps d'exposition de 1 min. A température ambiante, aucune réponse n'a été détectée. La Figure 2.6 (a) montre la réponse du capteur en fonction du temps pour les différentes températures du travail. La meilleure réponse est obtenue pour la température de fonctionnement 100 °C. Les temps de réponse et de recouvrement sont déterminés pour les différentes températures de travail (Tableau 2.2). Les valeurs obtenues sont basses et comparables à celles rapportées dans la littérature. Le temps de recouvrement diminue avec l'augmentation de la température grâce à l'augmentation du taux de désorption des molécules du gaz à une température plus élevée, tandis que le meilleur temps de réponse est obtenu à la température de fonctionnement optimale (100 °C). Il est bien connu que le

WO₃ est très sensible à la détection du NO₂ mais à hautes températures. Donc, le silicium poreux dans ce cas a pour effet de réduire la température de fonctionnement de l'oxyde de tungstène qui, à son tour, a diminué le temps de recouvrement du capteur nano-SP. Les mesures de la réponse pour 3 cycles consécutifs à la température de fonctionnement (Figure 2.6(b)) montrent que ce capteur présente une bonne répétabilité ainsi qu'un bon retour à la ligne de base initiale.

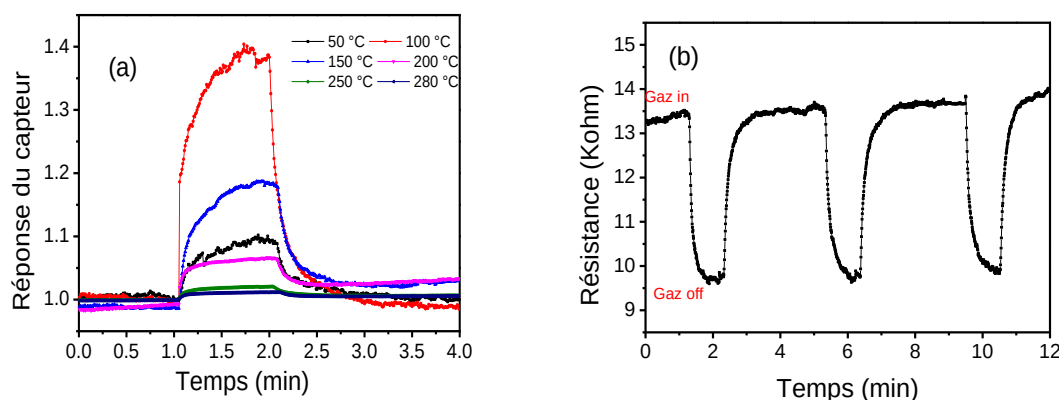


Figure 2.6: (a) Réponse du capteur à différentes températures de travail (b) Test de répétabilité du capteur à la température de fonctionnement 100 °C

Température (°C)	50	100	150	200	250
Temps de réponse (s)	35	25	39	41	45
Temps de recouvrement (s)	38	23	19	12	8

Tableau 2.2: Temps de réponse et recouvrement du capteur exposé à 4 ppm de NO₂ sous différentes températures

Les mesures de la résistance de la structure WO₃/SP sous air et à différentes températures montrent qu'en augmentant la température, la résistance diminue (Figure 2.7). L'évolution de la résistance présente deux pentes montrant l'existence de deux mécanismes. En effet, en augmentant la température, il y aura passage des électrons de la bande de valence du semi-conducteur vers sa bande de conduction (activation thermique) ainsi que l'adsorption de l'oxygène. Ce phénomène est observé aussi pour les oxydes métalliques déposés sur des substrats non conducteurs [39]. I. madhi et col. ont montré que la résistance de leur capteur ZnO/pyrex diminue en augmentant la température. La variation de la résistance est un processus activé thermiquement expliqué par l'équation d'Arrhenius. Les auteurs ont observé trois différentes pentes avec différentes énergies d'activation indiquant l'existence de trois

différents mécanismes dominés essentiellement par l'adsorption de l'oxygène et l'activation thermique.

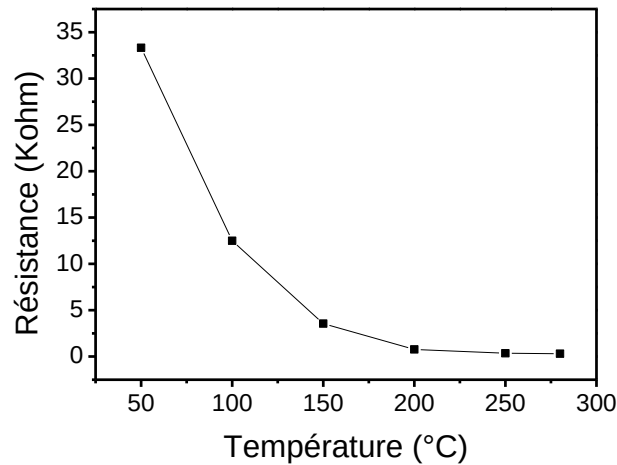


Figure 2.7: Evolution de la résistance avec la température de fonctionnement sous air

Des tests ont été aussi réalisés avec différentes concentrations de NO_2 (de 1 à 3 ppm) avec un temps d'exposition fixe de 1 min (Figure 2.8) et pour différents temps d'exposition (1 à 3 min) avec 4 ppm de NO_2 (Figure 2.9) à la température de fonctionnement 100 °C. Les mesures montrent bien qu'en augmentant le temps d'exposition ou la concentration, la réponse augmente vu que le capteur est exposé plus au gaz. On observe aussi que la ligne de base initiale évolue au cours des mesures. Ceci est dû au fait que la structure subit de multiples chauffages successifs (entre 30 et 280 °C) au cours des mesures consécutives ce qui ne laisse pas le temps à la structure de se stabiliser.

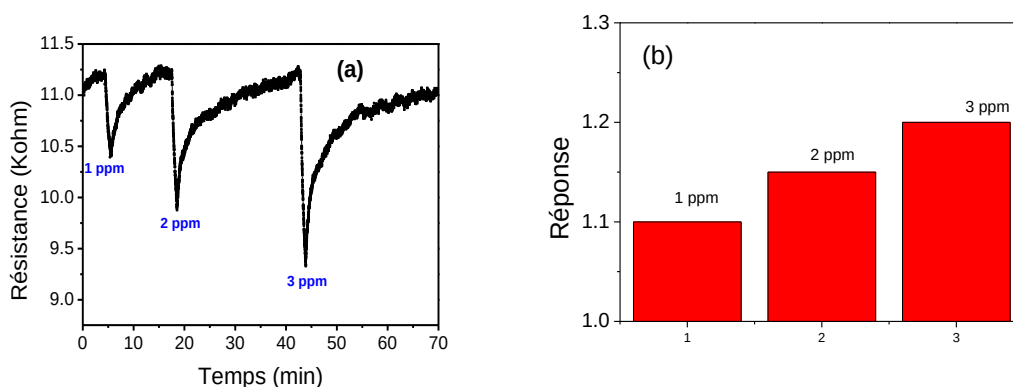


Figure 2.8: (a) Test du capteur sous différentes concentrations de NO_2 avec un temps d'exposition de 1 min à 100 °C (b) histogramme présentant la réponse du capteur

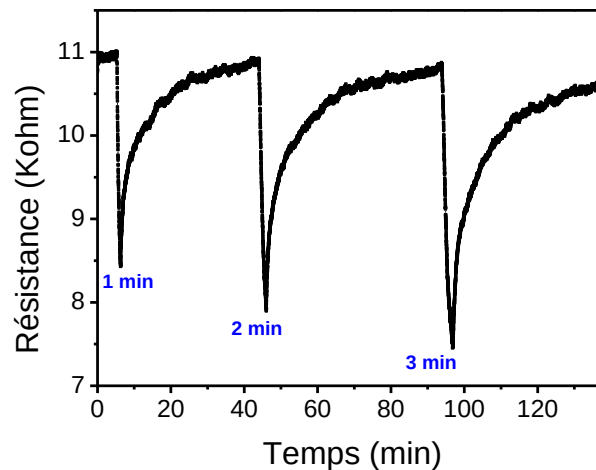
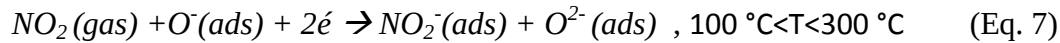
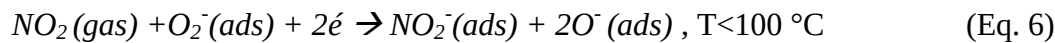


Figure 2.9: Test du capteur sous 4 ppm de NO_2 pour différents temps d'exposition de gaz à 100°C

- **Discussion:**

Le WO_3 a le comportement d'un semi-conducteur de type N donc sa résistance doit augmenter en présence d'un gaz oxydant comme le NO_2 . Ce qu'on obtient pour le capteur testé est que la résistance du capteur diminue en injectant le gaz. Ce comportement est celui d'un matériau de type P. La structure complète utilisée est $\text{WO}_3/\text{SP}/\text{Si}$ avec le substrat Si et le SP sont de type P. La Figure 2.10 montre la variation de la résistance du capteur nano-SP sans dépôt de WO_3 en fonction du temps affichant un comportement de type P confirmant l'hypothèse que la conduction se fait dans cette couche. Afin d'expliquer le mécanisme de détection dans le silicium poreux, il a été montré qu'en plus de l'adsorption de l'oxygène, les états d'interface jouent un rôle important dans la détection de NO_2 . En effet, la réduction ou l'oxydation de la surface influence la densité des défauts ou les états d'interface et donc la concentration en électrons à la surface du SP [40-41]. En interaction avec le gaz NO_2 , le capteur SP se comporte comme un type P dont la concentration en trous domine la conduction. En effet, en première étape, les molécules d'oxygène présentes dans l'enceinte de mesure sont adsorbées à la surface du SP sous forme O^- et O_2^- selon les équations rapportées dans le paragraphe III arrachant ainsi des électrons de la bande de valence du SP conduisant à la création des trous et donc à la formation d'une zone d'accumulation à la surface du SP. En deuxième étape, lors de l'injection de NO_2 , les molécules de gaz vont être adsorbées à la surface en arrachant des électrons (Eq. 5) et interagissant avec l'oxygène chimisorbé (comme O^- et O_2^-) selon les équations (Eq. 6 et Eq. 7) [42]:



Les molécules de gaz extraient plus d'électrons augmentant d'avantage l'épaisseur de la zone d'accumulation et conduisant à l'augmentation de la conductivité et donc la diminution de la résistance.

D'après les images MEB des structures testées (Figure 1.4), on a montré que la surface du silicium poreux n'est pas totalement couverte par l'oxyde de tungstène. Les particules de WO_3 ne sont pas interconnectées entre elles mais forment avec le SP une hétérojonction dans laquelle apparait une barrière de potentiel vu la différence du travail de sortie entre les deux matériaux. D'après les résultats obtenus, on peut conclure que la conduction se fait dans le silicium poreux qui domine les réactions et que le WO_3 joue le rôle d'un catalyseur.

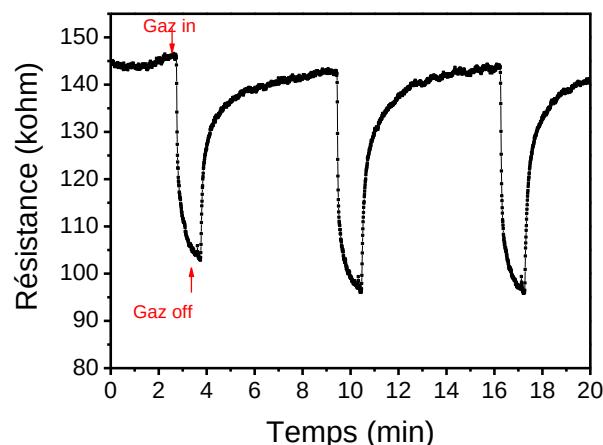


Figure 2.10: Test de répétabilité du capteur SP à la température de fonctionnement 30 °C

Afin d'étudier la sélectivité des capteurs, différents gaz oxydants et réducteurs ont été testés. Le capteur a été exposé successivement à 4 ppm de dioxyde d'azote (NO_2), 20 ppm de monoxyde de carbone (CO), 100 ppm d'ammoniac (NH_3), et 200 ppb d'ozone (O_3) à la même température 100 °C et même durée d'exposition de 1 min. La Figure 2.11 (a) montre la réponse du capteur pour les gaz oxydants (NO_2 et O_3) et réducteurs (NH_3). Comme on peut le constater, le capteur WO_3/SP élaboré détecte tous les gaz exposés, à l'exception du CO . Dans la littérature, la détection de certains gaz tels que le CO , le CO_2 et le SO_2 pose encore des problèmes, et des recherches supplémentaires sont nécessaires pour établir une meilleure

sélectivité. Les réponses obtenues sont assez proches donc afin de déterminer le meilleur gaz à détecter, les temps de réponse et de recouvrement sont mesurés. Comme le montre la Figure 2.11(b), le temps de recouvrement est très élevé dans le cas de la détection de NH_3 et d' O_3 (respectivement 45 et 9 min). Cependant, pour le NO_2 , le capteur présente les temps de réponse et de recouvrement les plus faibles. Par conséquent, nous pouvons considérer que le capteur présenté est plus adapté à la détection de NO_2 .

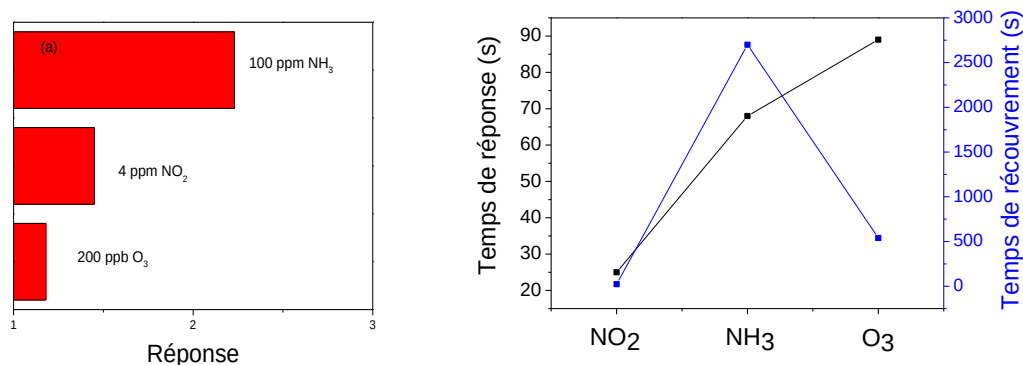


Figure 2.11: (a) Histogramme montrant la réponse du capteur pour différents gaz réducteurs et oxydants à la température de fonctionnement 100 °C (b) temps de réponse et de recouvrement du capteur

VI. Conclusions

Dans cette partie, on a présenté quelques résultats de l'utilisation des structures WO_3/SP comme capteurs du gaz NO_2 . Comme déjà expliqué dans le paragraphe II (Motivation et objectifs), cette géométrie diffère de la géométrie des capteurs existants actuellement par le fait que la couche sensible est déposée directement sur un semi-conducteur (le silicium poreux) qui a une structure assez complexe et non homogène et que les électrodes sont déposées en dessus de la couche sensible. Ces résultats obtenus sont encourageants mais plusieurs points restent à creuser comme l'origine de la réponse du silicium poreux. Des investigations doivent être mises en place afin de comprendre mieux les capteurs à base du silicium poreux: le recuit de la couche sensible avant le dépôt des électrodes pour éviter la diffusion du matériau (l'aluminium dans ce cas) ou le dépôt de la couche sensible en dessus des électrodes. On a montré dans la partie 1 que le silicium poreux élaboré par stain-etching n'est pas homogène ce qui rend difficile le contrôle de dépôt de l'oxyde de tungstène par dip-coating. Par contre, le dépôt de l'oxyde de tungstène sur du silicium poreux élaboré par anodisation est homogène et bien contrôlé. Parmi les perspectives de ce travail, est de tester des capteurs avec silicium poreux élaboré par anodisation électrochimique tout en variant la porosité et l'épaisseur de la couche poreuse.

VII. Contribution à la mise en place d'un système de mesure

Les travaux présentés ci-dessus ont été réalisés en collaboration avec une équipe française (IM2NP-Marseille) vu que nous ne disposons pas d'un banc de test de détection de gaz. Afin de bien maîtriser la technologie utilisée, nous avons essayé de concevoir un banc au sein de notre centre. La conception a été faite en deux étapes :

- Une première version du banc

Ce travail a été fait dans le cadre d'un master de recherche et d'un projet de Fin d'étude PFE. Avant de concevoir le banc de mesure, on a défini le protocole de mesure permettant de proposer une certaine architecture du banc. Le protocole de mesure qui sera adopté par la suite est le suivant :

- + Remplissage de la chambre par l'air ambiant avant les mesures → une entrée d'air.
- + Fixation et stabilisation de La température de travail → un élément chauffant et un régulateur de température.
- + Injection d'une quantité prédéterminée du gaz → une entrée du gaz.
- + Mesure de la réponse du capteur → un multimètre commandé par un logiciel.
- + Evacuation de la chambre du gaz restant → une pompe sera utilisée.

Ce même protocole est refait pour un nouveau cycle. La Figure 2.12 présente l'organigramme de ce protocole de travail.

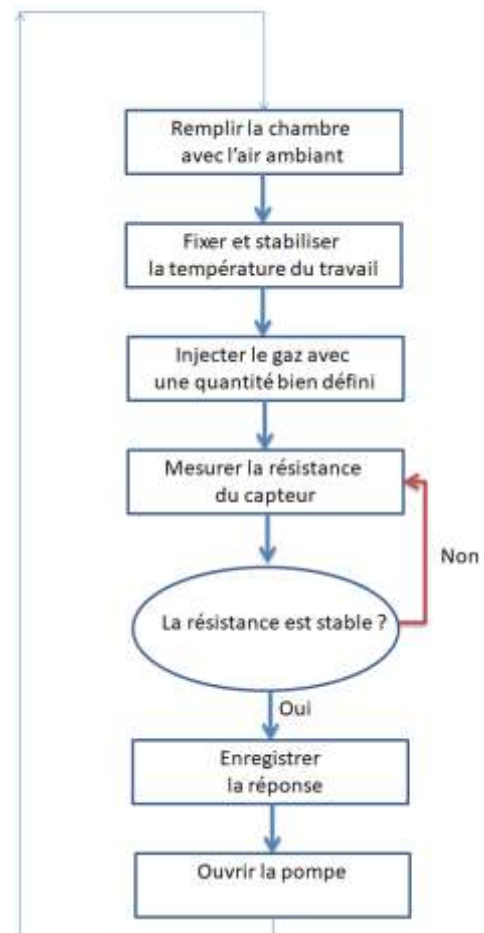


Figure 2.12: L'organigramme du protocole de mesure

Le banc de test réalisé est montré à la Figure 2.13. Il permet de mesurer la résistance des capteurs en présence ou non d'un gaz donné. Les principaux éléments de ce banc sont : le système de chauffage avec un système de régulation de température, l'enceinte de test avec les pointes de mesure, le système d'acquisition composé d'un appareil de mesure (multimètre) et d'un logiciel d'acquisition des données (Labview). Afin de réduire le coût, plusieurs éléments du banc ont été récupérés des anciennes machines non fonctionnelles. La chambre de détection qui est l'élément principal du banc est prise d'un évaporateur thermique en panne. En effet, la chambre de l'évaporateur (Figure 2.14) va permettre une étanchéité contre la fuite des gaz toxiques. La chambre doit prendre en compte plusieurs exigences comme l'étanchéité et l'absence des réactions entre le gaz et le matériau de l'enceinte.

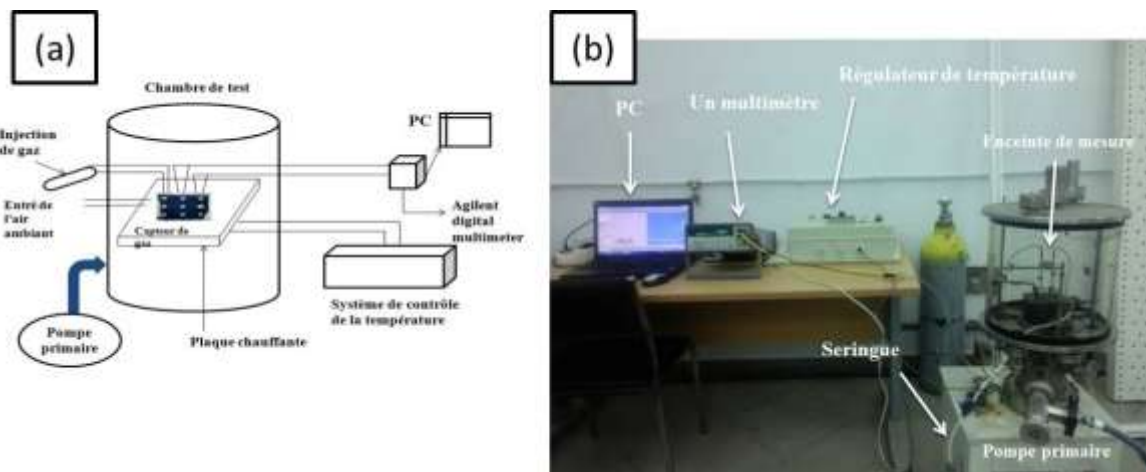


Figure 2.13: (a) Schéma descriptif du principe du système de mesure et (b) Photographie du banc de mesure conçu pour la détection des gaz

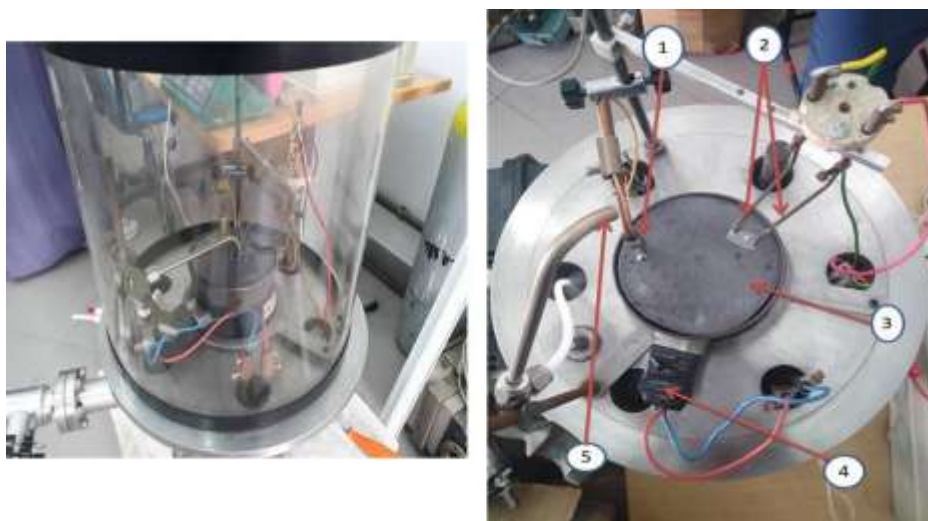


Figure 2.14: Chambre de test. 1: Thermocouple, 2: électrodes, 3: plaque chauffante, 4: alimentation de la plaque, 5 : entrée du gaz

Afin de tester ce banc, il faudrait installer un système d'injection de gaz performant comme celui utilisé dans la partie précédente (Figure 2.15). Le système de mélange des gaz avec l'air pur va permettre d'atteindre de très faibles concentrations (de l'ordre de ppm ou ppb).

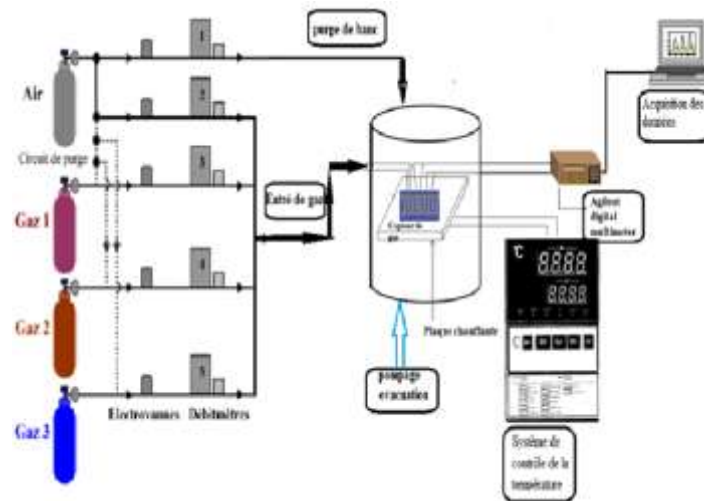


Figure 2.15: Système de circulation des gaz proposé

Une deuxième version du banc a été finalisée et validée en Juin 2021 par notre équipe de recherche. Ce banc permet de tester actuellement le NO_2 avec des concentrations jusqu'à 100 ppm. La procuration d'autres gaz à tester est en cours comme le NH_3 . La Figure 2.16 montre une photographie de ce banc montrant la chambre de test, le système d'acquisition et le système de distribution des gaz.



Figure 2.16: Prototype du banc de test de détection des gaz installé au CRTen.

Chapitre 3 : Les structures SiC/c-Si pour applications optoélectroniques et photovoltaïques

I. Introduction

La structuration des semi-conducteurs peut servir dans plusieurs domaines d'applications. Les nanostructures de silicium, en particulier le silicium poreux et les nano-fils peuvent être utilisées dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques.

Dans cette partie, la couche poreuse est utilisée comme couche sacrificielle dans les procédés de purification des semi-conducteurs. La structure spongieuse, les défauts de surface ainsi que la grande surface spécifique présentent un atout dans le procédé de gettering. La formation de la couche poreuse est accompagnée des contraintes mécaniques causant des déformations à l'interface présentant des emplacements favorables pour les impuretés métalliques. L'application d'un traitement thermique à hautes températures va favoriser le mouvement des impuretés du volume vers la surface sous l'effet d'un gradient de température. L'activation thermique va permettre l'extraction des impuretés ayant initialement une faible mobilité à température ambiante à partir de leurs sites. Une fois, les impuretés sont arrivées à la surface, elles seront favorablement piégées dans les défauts de la couche poreuse qui sera facilement éliminée permettant ainsi la diminution des impuretés dans le semi-conducteur.

II. Purification du carbure de silicium [43-44]

1. Motivation :

Jusqu'à présent, le silicium est le semi-conducteur le plus utilisé dans les domaines de la recherche et de l'industrie en raison de son abondance, de sa stabilité et de sa technologie bien maîtrisée. Le carbure de silicium (SiC) a suscité aussi un vif intérêt en tant que matériau prometteur pour les dispositifs optoélectroniques à haute puissance, haute température [45], notamment grâce à sa large bande interdite, sa résistance mécanique, sa stabilité thermique et sa capacité à fonctionner à haute température. Au cours de dernières années, des efforts importants ont été consacrés à l'intégration du carbure de silicium dans les cellules photovoltaïques comme couche de passivation pour le silicium cristallin.

Comme dans le cas du silicium, le SiC peut être affecté par la présence des défauts cristallographiques (dislocations, défauts d'empilement...) et d'impuretés métalliques. Ces impuretés affectent ses propriétés électriques et optiques et dégradent considérablement les performances du dispositif final [46-47]. En fait, des impuretés à forte diffusivité et faible solubilité dans le SiC s'accumulent dans la région active du dispositif au cours de différentes

étapes de traitement. Par conséquent, des niveaux profonds associés aux impuretés sont créés dans la bande interdite du semi-conducteur constituant ainsi des centres de recombinaison actifs pour les porteurs de charge diminuant de manière significative leur durée de vie et leur longueur de diffusion. Il est donc primordial de diminuer la concentration en impuretés pour le bon fonctionnement des dispositifs à base de SiC [48-49]. Des efforts importants sont déployés pour minimiser les coûts de purification. En 2009, X. Li et col. ont purifié des particules de SiC par traitement thermique à 600 °C pendant 5 heures à l'air suivi par une gravure dans un mélange d'acides (HF/HNO₃) durant 72 heures [50]. T.C. Hsiao et col. ont amélioré la pureté du SiC après sa synthèse de 99.95% à 99.995% par recuit dans un four à 950 °C pendant 2 heures à l'air suivi d'une attaque acide (HF/HNO₃) [51]. En 2014, E. Jung et col. ont amélioré la pureté de la poudre SiC de 99.5% à 99.8% par traitement thermique à trois cycles entre 1850 et 2000 °C pendant 1h [52].

2. Procédé expérimental :

Dans ce travail, on propose un nouveau procédé, efficace et à faible coût, de purification de la poudre de carbure de silicium. On a utilisé de la poudre commerciale de SiC d'une pureté de 99.9771% d'une taille moyenne des particules d'environ 60 µm. Afin d'éliminer les différentes impuretés, le processus de purification comporte trois étapes :

- Au cours de la première étape, une couche mince de carbure de silicium poreuse a été formée en exposant la poudre de SiC à la vapeur d'un mélange d'acide (HF: HNO₃).
- Au cours de la deuxième étape, la couche mince de SiC poreux a ensuite été soumise à un recuit thermique rapide (RTP) à différentes températures dans un four infrarouge sous atmosphère d'oxygène pendant 1 h. Le traitement RTP consomme peu d'énergie électrique par rapport au recuit habituel. Au cours de cette étape, les impuretés sont attirées vers la surface poreuse de SiC.
- Au cours de la troisième étape, les impuretés sont extraites par dissolution chimique de la couche poreuse dans une solution de NaOH, suivi d'un nettoyage.

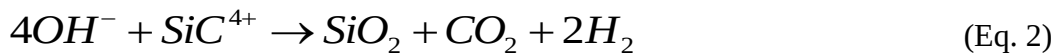
3. Effet de différents paramètres expérimentaux sur la purification du SiC :

3.1. Durée de gravure :

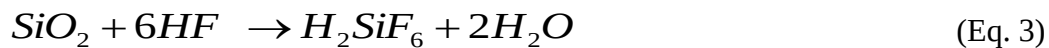
Comme mentionné précédemment, lors du recuit, les impuretés sont attirées vers la couche poreuse du SiC qui est considérée comme couche sacrificielle où les impuretés sont accumulées puis extraites.

La formation du SiC poreux se fait en deux étapes :

- L'oxydation de la surface par la vapeur de l'acide nitrique selon les réactions chimiques suivantes [53-54] :



- Le décapage des oxydes par la vapeur d'acide fluorhydrique selon la réaction chimique (Eq. 3) formant des pores à la surface des grains du SiC :



Plusieurs paramètres influencent la formation du SiC poreux comme la composition de la solution acide, la durée de la gravure et la température de la solution. Dans ce travail, la solution acide (HF : HNO₃) avec un rapport volumique de (1 :3) est utilisée à température ambiante. Pour étudier l'effet de la couche poreuse, la durée de gravure a été variée de 5 à 20 min tandis que la température de recuit est fixée à 900 °C. La [Figure 3.1 \(a\)](#) présente une image MEB en vue surfacique de la poudre de SiC poreuse montrant bien la formation des pores. La porosité des couches du SiC a été calculée par méthode gravimétrique et estimée à environ 9%, 18%, 24% et 25% pour respectivement 5, 10, 15 et 20 min de gravure. La [Figure 3.1 \(b\)](#) montre un spectre FTIR de la poudre poreuse. On remarque la présence de deux modes de vibration: un premier pic est situé à 1050 cm⁻¹ attribué à la liaison Si-O et le second est situé à environ 1385 cm⁻¹ correspondant au mode de vibration Si-CH_n confirmant la formation d'une couche poreuse.

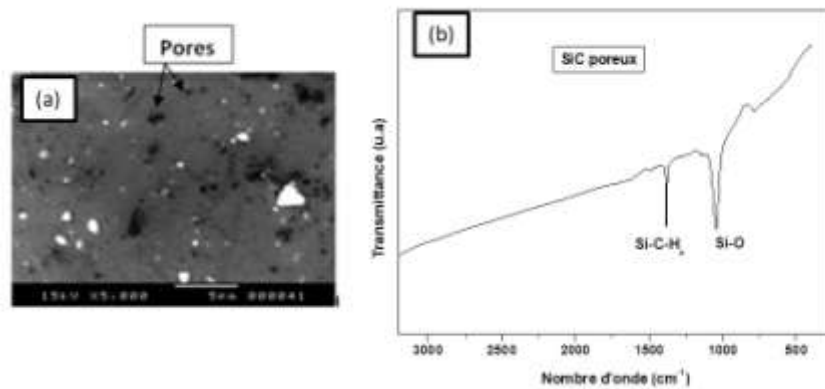


Figure 3.1: (a) Image MEB et (b) Spectre FTIR du SiC poreux formé durant 5 min.

Pour caractériser le procédé de purification adopté, la poudre est analysée par la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-AES). Avant l'analyse, la poudre est dissoute dans un mélange d'acides approprié (HF : H₂SO₄ :HNO₃) [43]. La poudre initiale a été analysée par ICP-AES pour déterminer les différentes impuretés présentes et leurs quantités. Les principales impuretés détectées étaient le fer (Fe), l'aluminium (Al), le calcium (Ca), le sodium (Na) et le vanadium (V) ainsi que d'autres éléments. La concentration totale en impuretés a été évaluée à 228.5 ppm. Le processus de la purification à une température de recuit de 900 ° C pour les différentes durées de gravure (5 min, 10 min, 15 min, 20 min) a été effectué. Les résultats obtenus ont montré que la concentration totale en impuretés dépend bien du temps de gravure et donc de la porosité. La concentration a diminué de 228.5 ppm pour l'échantillon non traité à 53.134 ppm pour un temps de gravure de 5 min. Ce processus de purification s'explique par la migration des impuretés du volume vers la surface poreuse formée lors du recuit. A température ambiante, ce processus n'est pas efficace en raison de la faible mobilité des impuretés. Le recuit des échantillons à haute température peut augmenter leur mobilité. En outre, certaines impuretés sont plus sensibles que d'autres au processus de purification. Par exemple, les concentrations de certains éléments tels que le molybdène, le phosphore et le cobalt sont largement réduites après 5 min de gravure. Cette différence de comportement peut être attribuée à la différence de réactivité de différents éléments et leurs oxydes avec le processus, leur taux de diffusion et leur solubilité dans le SiC. Le processus de purification est évalué par l'efficacité de purification des impuretés, η donnée par (Eq.4) [55]:

$$\eta = \frac{C_i - C_f}{C_i} \quad (\text{Eq. 4})$$

Où C_i et C_f sont les concentrations des impuretés totales initiale et finale. La meilleure pureté est obtenue pour le temps de gravure de 5 min suivi d'un traitement thermique à 900 ° C pendant une heure. La pureté du SiC initial est améliorée de 99.9771% à 99.9946% avec une efficacité d'élimination des impuretés de 77%. Ces résultats montrent bien que la procédure de purification du SiC adoptée a conduit à des résultats comparables à ceux de la littérature tout en minimisant la consommation d'énergie. On a réussi à réduire les concentrations de métaux lourds, de métaux de transition tels que le titane et le vanadium, qui sont instables et peuvent être électriquement actifs en profondeur et les impuretés dopantes dans le SiC tels que le bore, le gallium et l'aluminium. Ces résultats confirment que cette technique permet la purification du carbure de silicium. Le degré de pureté du SiC est amélioré de 3N à 4N.

3.2. Température de recuit :

Afin d'étudier l'effet de la température de recuit sur la purification, la température a été variée de 800 à 950 °C pour une durée de gravure de 5 min. L'évolution de la concentration des impuretés après les différents traitements montre que la concentration de chaque élément diminue après le processus de purification pour les différentes températures. On a obtenu une augmentation de la pureté de 99.9771 (3N) pour le SiC non traité à 99.9835 (3N); 99.9946 (4N) et 99.9990 (5N) pour SiC purifié à une température de recuit de 800 °C, 900 °C et 950 °C respectivement. Ce résultat indique que la température du traitement thermique a un grand effet sur l'efficacité de la purification. Cela peut s'expliquer par l'augmentation de la migration des impuretés vers les sites de piégeage à la surface du SiC en raison de l'augmentation de leur mobilité.

III. Etude des propriétés optoélectroniques des structures SiC/Si

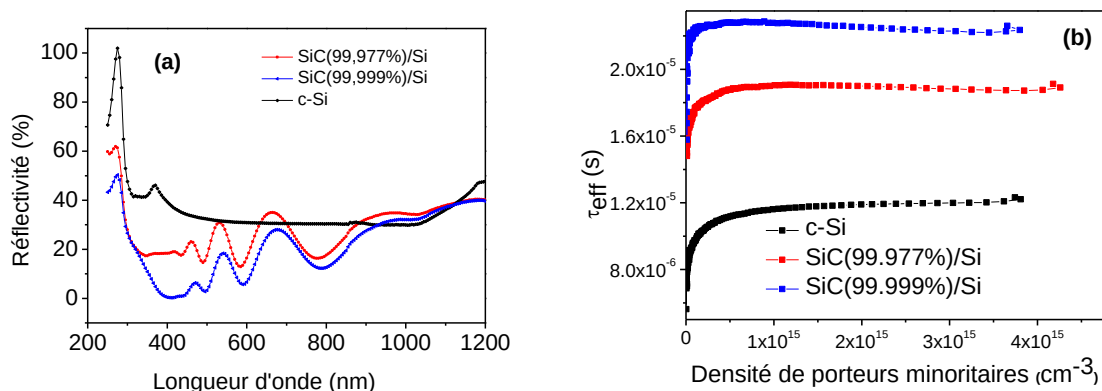
La poudre du SiC initiale et la poudre purifiée ont été utilisées comme cible pour déposer des films minces de SiC sur un substrat de silicium de type P par la technique de dépôt par ablation laser (PLD) à l'université de Palermo-Italie (Thin Films Laboratory, Dipartimento Di Energia, Ingegneria Dell'Informazione E Modelli Matematici (DEIM)). Le [Tableau 3.1](#) résume les paramètres du dépôt par PLD.

	Température du substrat	Nombre des pulses	Distance Cible-substrat	Fréquence des pulses	Vitesse de déposition	Pureté de la cible
--	-------------------------	-------------------	-------------------------	----------------------	-----------------------	--------------------

	(K)		(cm)	(Hz)	(Å/s)	(%)
Echantillon SiC/Si	300	6680	05	20	3	99.977 99.999

Tableau 3.1: Paramètres du dépôt du SiC par PLD

L'effet de la pureté de la cible utilisée sur les propriétés optoélectroniques des couches SiC déposées sur silicium a été étudié [43-44]. La Figure 3.2 (a) présente les spectres de réflectivité de surface des structures SiC/Si avec des cibles de différentes puretés. Les spectres de réflectivité présentent des franges d'interférences, signe des couches antireflets montrant ainsi l'excellente qualité des surfaces déposées. La Figure 3.2 (b) montre l'évolution de la durée de vie effective des porteurs minoritaires (τ_{eff}) en fonction de la pureté de la cible SiC. Les résultats illustrés montrent une amélioration des propriétés de passivation du SiC avec la pureté de la cible. En effet, une augmentation de τ_{eff} avec la pureté du SiC est observée pour atteindre 23 μs pour une cible de pureté de 99.9990%. Ces résultats mettent en évidence l'importance du processus de purification du SiC détaillé précédemment. On peut expliquer ce résultat par la réduction de la densité des centres de recombinaison avec l'augmentation de la pureté de la couche de passivation.

**Figure 3.2: Evolution de la (a) réflectivité (b) durée de vie des structures SiC/Si avec la pureté de la cible SiC**

La déposition des couches minces SiC à partir de la cible de pureté 5N a été étudiée par MEB. La Figure 3.3 présente les images MEB (en surface et en coupe) de la couche déposée. Ces images montrent une morphologie très uniforme des couches SiC avec une surface plane. La vue en coupe permet de déterminer l'épaisseur et l'homogénéité de la couche. L'épaisseur de la couche de SiC déposée est d'environ 185 nm. L'énergie de la bande interdite (E_g) de la couche SiC a été déterminée à partir des spectres de réflectivité (tracé de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction $h\nu$). L'énergie de gap obtenue est d'environ 2.3 eV.

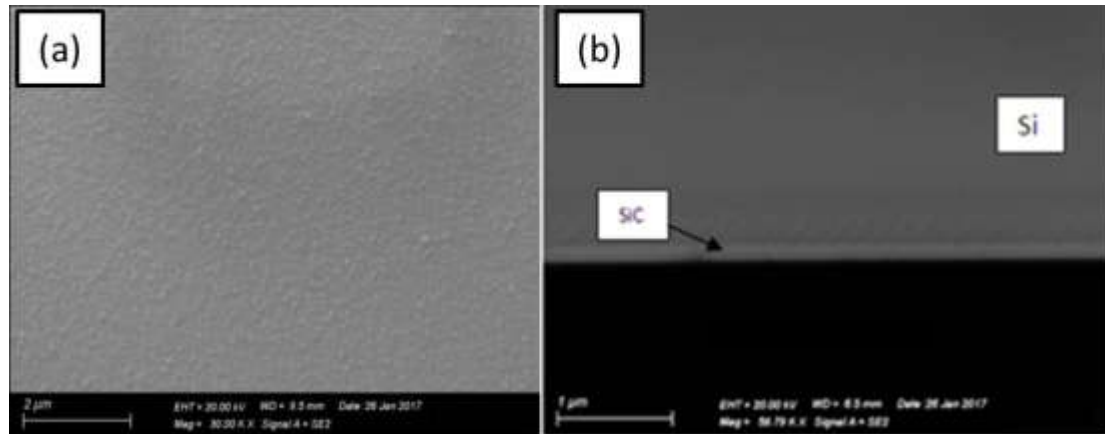


Figure 3.3: Image MEB de la structure SiC/Si (a) vue en surface (b) vue en coupe.

IV. Applications de SiC amorphe en composants optoélectronique et photovoltaïque :

1. Diode Schottky à base des structures SiC/Si [56] :

De nombreux résultats ont récemment été publiés sur l'utilisation des hétérojonctions a-SiC/c-Si, dans des applications photovoltaïques et optoélectroniques. Les propriétés électriques, optiques et électroniques exceptionnelles du carbure de silicium le rendent particulièrement adapté aux diodes Schottky. Dans ce travail, des diodes Schottky Al/a-SiC/c-Si(p) ont été testées avec les couches SiC déposées par PLD dans les mêmes conditions mentionnées dans le paragraphe précédent. La température est un paramètre important pour les composants optoélectroniques à base des hétérojonctions SiC/Si. La Figure 3.4 montre les caractéristiques densités du courant en fonction de la tension appliquée (J-V) de la diode Al/a-SiC/c-Si(p) en fonction de la température. La caractéristique de la diode montre un comportement redresseur des diodes Schottky. En polarisation directe, les caractéristiques (J-V) sont linéaires mais lorsque la tension dépasse environ 0.7 V, elles s'écartent de la linéarité à cause de l'effet des états d'interface et de la résistance série associée à la couche (SiC), au substrat (Si) et aux contacts métalliques.

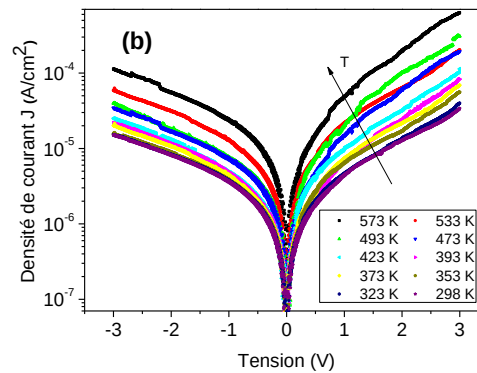


Figure 3.4 : Caractéristiques J-V de la diode Al/a-SiC/c-Si à différentes températures.

Les paramètres électriques de la diode ont été déterminés à partir des caractéristiques (J-V) en fonction de la température [15] [16]. Les paramètres obtenus sont illustrés dans le [Tableau 3.2](#). Comme on peut le remarquer dans le [Tableau 3.2](#), le facteur d'idéalité a été diminué de 1.65 à 1.13 et la hauteur de la barrière a été augmentée de 0.81 eV à 1.64 eV avec l'augmentation de la température de 298 K à 573 K. Les valeurs du facteur d'idéalité proches de 1 s'expliquent par l'injection des porteurs par mécanisme thermoïonique qui est le mécanisme de transport dominant les diodes Schottky. L'écart de n par rapport à 1 est attribué principalement à l'existence d'une couche interfaciale entre le métal et la couche a-SiC, à l'effet de la recombinaison dans le matériau amorphe, à l'effet de la recombinaison à travers les états d'interfaces ainsi qu'à l'inhomogénéité de la barrière. Un résultat similaire a été observé dans les diodes Schottky Metal/a-Si:H [57]. On remarque aussi que les valeurs obtenues de la résistance parallèle (R_{sh}), attribuées aux courants de fuite, sont approximativement indépendantes de la température. Tandis que la diminution de la résistance série (R_s) avec la température pourrait s'expliquer par la diminution de la résistivité des matériaux.

Température (K)	ϕ_{B0} (eV)	n	R_s (Ω)	R_{sh} (K Ω)
298	0.812	1.651	520.690	85.587
323	0.895	1.473	466.528	86.725
353	0.983	1.384	371.235	86,333
373	1.047	1.266	326.747	85.702
393	1.102	1.249	215.879	84.039
423	1,186	1.208	165.964	85.225
473	1.326	1.181	118.410	84.707
493	1.383	1.171	100.321	84.703
533	1.522	1.165	56.844	83.401
573	1.640	1,132	45.929	83.591

Tableau 3.2 : Evolution des paramètres de la diode Al/a-SiC/Si avec la température.

Dans le [Tableau 3.3](#), on compare les paramètres de la diode synthétisée dans ce travail déterminés à température ambiante avec les résultats de la littérature des structures à base de SiC. Les résultats sont bien comparables à ceux de la littérature.

Schottky diode	ϕ_{B0} (eV)	n	R_s (K Ω)	R_{sh} (K Ω)
Al/a-SiC/Si (current work)	0.812	1.651	0.520	85.587
Al/a-SiC/Si [59]	0.92	1.325	-	-
Pt/1.6 μ m SiC/Si [58]	0.735	1.195	1.67	-
Pt/0.16 μ m SiC/Si [58]	0.858	1.262	847.29	-
Pd/1.6 μ m SiC/Si [58]	0.890	1.026	1.44	-
Pd/0.16 μ m SiC/Si [58]	0.798	1.325	24.58	-
Ti/a-SiC/SiC [60]	0.78	1.263	0.010	-
a-SiC/Si [61]	1.65	1.1	0.001	-

Tableau 3.3 : Comparaison des propriétés des diodes Schottky synthétisées avec des dispositifs similaires.

2. Cellules photovoltaïques :

Les cellules solaires à base de silicium cristallin peuvent atteindre des hauts rendements en utilisant des couches intrinsèques ou dopées de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) comme couches de passivation. Mais, ces couches imposent une absorption parasite de la lumière. Plusieurs voies sont étudiées et mises en œuvre pour contourner ce problème, notamment l'incorporation des couches plus minces, des couches à bande interdite indirecte ou plus large

et d'architectures de contacts arrières interdigités. De plus, les couches a-Si:H souffrent d'une dégradation de leur capacité de passivation après un recuit post-dépôt à des températures élevées. Cette dégradation limite généralement les étapes de fabrication qui suivent les dépôts des couches a-Si:H à des températures inférieures à 250 °C. Cette limitation de température empêche l'utilisation par exemple de pâte d'argent pour les contacts avant à haute température et à faible résistivité (nécessite généralement un recuit au-dessus de 400°C). Pour surmonter ces limitations, une couche mince a-SiC_x:H peut se présenter comme couche de passivation vitale pour remplacer la couche intrinsèque a-Si:H afin d'améliorer la stabilité en température de la couche de passivation. En effet, lors de l'incorporation de carbone dans la matrice a-Si:H, la probabilité de formation de liaisons pendantes diminue considérablement permettant l'élargissement la bande interdite (de ~1,7 eV pour a-Si:H intrinsèque à ~2,1 eV pour a-SiC_x:H) et la réduction de l'absorption parasite de la lumière incidente (partie bleue du spectre solaire). La Figure 3.5 (a) montre un exemple de schéma d'une cellule solaire à hétérojonction (SHJ) standard se basant sur le silicium amorphe comme couche de passivation. Dans le cadre du projet de coopération Tuniso-Turc (Titre : Advanced Heterojunction Si Solar Cells with SiC and Metal Oxides Thin films (SiMOx)), on s'est proposé de remplacer essentiellement la couche a-Si:H par la couche a-SiC:H (Figure 3.5 (b)).

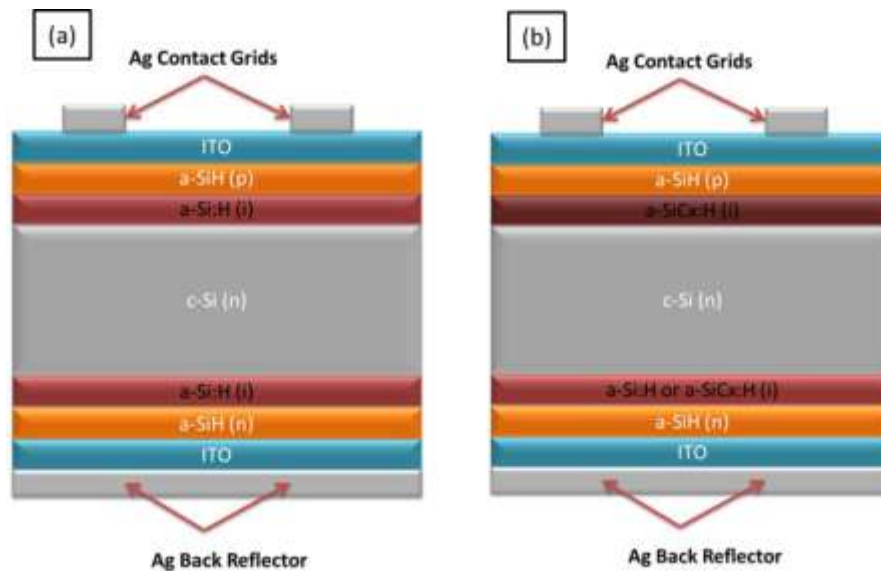


Figure 3.5: (a) Schéma d'une cellule à hétérojonction (SHJ) standard avec couche de passivation (a) a-Si:H (b) a-SiC:H.

Dans ce travail, on a optimisé la déposition des couches SiC par PECVD sur des substrats de silicium. Les paramètres qui ont été optimisées sont la température du substrat, le rapport des débits des précurseurs silane/méthane (SiH₄/CH₄), la durée de dépôt, le pré et post traitement

par l'hydrogène etc... La durée de vie des porteurs minoritaires obtenue reste insuffisante afin d'obtenir des hauts rendements (inférieure à 100 μ s) ce qui nécessite plus d'optimiser plus le travail effectué.

V. Conclusions

Dans cette partie, on a présenté un résumé des travaux effectués dans le cadre d'une thèse de doctorat que j'ai co-encadrée. On a présenté une nouvelle procédure de purification de SiC combinant un traitement thermique et un traitement chimique. La pureté du SiC produit est améliorée pour atteindre 99,999% (5N). La poudre SiC avec et sans purification a été utilisée comme cible pour déposer des couches minces de SiC sur des substrats de silicium. Les propriétés optoélectroniques des couches déposées ont été bien améliorées avec la pureté de la cible SiC. Vu leurs caractéristiques, ces couches SiC peuvent améliorer les performances des composants électroniques comme les photodiodes, photodétecteurs et cellules photovoltaïques.

Références

- [1] M. Alaya, R. B. Zaghouani, S. Khamlich, J. L. Lazzari, W. Dimassi, Enhancement of physical properties of stain-etched porous silicon by integration of WO_3 nanoparticles, *Thin Solid Films*, 645(2018), p. 51.
- [2] S. Badilescu, P. V. Ashrit, Study of sol-gel prepared nanostructured WO_3 thin films and composites for electrochromic applications, *Solid State Ionics.*, 158 (2002), p. 187.
- [3] I. Haddadi, W. Dimassi, R. Bousbih, M. Hajji, M. A. Kanzari, H. Ezzaouia, Improvement of solar cells performances by surface passivation using porous silicon chemically treated with LiBr solution, *Phys. Status Solidi C.*, 6 (2011), p. 1837.
- [4] R. B. Zaghouani, M. Alaya, H. Nouri, J. L. Lazzari, W. Dimassi, Study of WO_3 -decorated porous silicon and Al_2O_3 -ALD encapsulation, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 29(2018), p. 17731.
- [5] A.G. Aberle, Overview on SiN surface passivation of crystalline silicon solar cells, *Solar energy materials and solar cells*, 65(2001), p. 239.
- [6] S. Dauwe, J. Schmidt, R. Hezel, Very low surface recombination velocities on p- and n-type silicon wafers passivated with hydrogenated amorphous silicon films, 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, USA, 2002.
- [7] B. Hoex, S. B. S. Heil, E. Langereis, M. C. M. Van de Sanden, W. M. M. Kessels, Ultralow surface recombination of c-Si substrates passivated by plasma-assisted atomic layer deposited Al_2O_3 , *Appl. Phys. Lett.*, 89(2006), p. 042112.
- [8] S. Dauwe, L. Mittelstädt, A. Metz, R. Hezel, Experimental evidence of parasitic shunting in silicon nitride rear surface passivated solar cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 10(2002), p. 271
- [9] H-H. Huang, H-P. Chang, Ch-F. Yang, F-H. Wang, Ch-Y. Chen, Characteristics of Al_2O_3 - TiO_2 films deposited by E-Beam Evaporation, Properties and Performance (MP3) conference, Beijing-China , 2007 Beijing-China.
- [10] R. Benabderrahmane, M. Kanoun, N. Bruyant, C. Baraduc, A. Bsiesy, H. Achard, Al_2O_3 tunnel barrier as a good candidate for spin injection into silicon. *Solid-State Electron.*, 54(2010), p. 741.
- [11] G. Agostinelli, A. Delabie, P. Vitanov, Z. Alexieva, H.F.W. Dekkers, S. De Wolf, G. Beaucarne, Very low surface recombination velocities on p-type silicon wafers passivated with a dielectric with fixed negative charge, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 90 (2006), p. 3438.
- [12] F. Werner, B. Veith, D. Zielke, L. Kühnemund, Ch. Tegenkamp, M. Seibt, R. Brendel, J. Schmidt, Electronic and chemical properties of the c-Si/ Al_2O_3 interface, *J. Appl. Phys.*, 109 (2011), p. 113701.
- [13] B. Hoex, S. B. S. Heil, E. Langereis, M. C. M. Van de Sanden, W. M. M. Kessels, Ultralow surface recombination of c-Si substrates passivated by plasma-assisted atomic layer deposited Al_2O_3 , *Appl. Phys. Lett.*, 89(2006), p. 042112.
- [14] J. Schmidt, F. Werner, B. Veith, D. Zielke, S. Steingrube, P. P. Altermatt, S. Gatz, T. Dullweber, R. Brendel, Advances in the surface passivation of silicon solar cells, *Energy Procedia*, 15 (2012), p. 30.
- [15] R. Hezel, K. Jaeger, Low-Temperature surface passivation of silicon for solar cells, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989), p. 518.

- [16] P. Vitanov, A. Harizanova, T. Ivanova, T. Dimitrova, Chemical deposition of Al_2O_3 thin films on Si substrates, *Thin Solid Films*, 517(2009), 6327.
- [17] G. Dingemans, M.C.M. Van de Sanden, W.M.M. Kessels, Influence of the deposition temperature on the c-Si surface passivation by Al_2O_3 films synthesized by ALD and PECVD, *Electrochem. Solid-state Lett.*, 13 (2010), p. H76.
- [18] P. Saint-Cast, J. Benick, D. Kania, L. Weiss, M. Hofmann, J. Rentsch, R. Preu, S. W. Glunz, High efficiency c-Si solar cells passivated with ALD and PECVD aluminum oxide, *IEEE Electron Device Lett.*, 31 (2010) , p. 695.
- [19] T. T. Li, A. Cuevas, Effective surface passivation of crystalline silicon by RF sputtered aluminum oxide, *Phys. Status Solidi RRL*, 3 (2009) , p. 160
- [20] G. Dingemans, N. M. Terlinden, D. Pierreux, H. B. Profijt, M. C. M. Van de Sanden, W. M. M. Kessels, Influence of the oxidant on the chemical and field-effect passivation of Si by ALD Al_2O_3 , *Electrochem. Solid-State Lett.*, 14(2011), p. H1
- [21] M. B. Rabha, M. Salem, M. A. El Khakani, B. Bessais, M. Gaidi, Monocrystalline silicon surface passivation by Al_2O_3 /porous silicon combined treatment, *Mater. Sci. Eng., B*, 178 (2013), p. 695.
- [22] W. Dimassi, Etudes spectroscopiques et optoélectroniques de la passivation des cellules solaires au silicium multicristallin basée sur l'élaboration du silicium poreux, Thèse de doctorat, Faculté des sciences de Tunis, 2007.
- [23] Y. Sayad, A. Kaminski, D. Blanc, A. Nouri, M. Lemiti, Determination of diffusion length in photovoltaic crystalline silicon by modelisation of light beam induced current, *Superlattices Microstruct.*, 45(2009), p. 393.
- [24] J. Kaur, R. Kumar, M.C. Bhatnagar, Effect of indium nanoparticles on NO_2 gas sensing properties, *sens. Actuators B*, 126 (2007), p. 478.
- [25] P.S. Shewale, V. B. Patil, S. W. Shin, J. H. Kim, M.D. Uplane, H_2S gas sensing properties of nanocrystalline Cu-doped ZnO thin films prepared by advanced spray pyrolysis, *Sens. Actuators B*, 186 (2013), p. 226.
- [26] W. Yan, M. Hu, J. Liang, D. Wang, Y. Wei, W. Zhang, Y. Qin, Preparation and room temperature NO_2 -sensing performances of n-porous silicon/n- WO_3 nanowires heterojunction, *Mater. Res. Bull.*, 83(2016), p. 453.
- [27] D.F. Wang, J.R. Liang, C.Q. Li, W. J. Yan, M. Hu, Room temperature NO_2 gas sensing of Au-loaded tungsten oxide nanowires/porous silicon hybrid structure, *Chin. Phys. B*, 25(2016), p. 028102.
- [28] W. Yan, M. Hu, P. Zeng, S. Ma, M. Li, Room temperature NO_2 -sensing properties of WO_3 nanoparticles/porous silicon, *Appl. Surf. Sci.*, 292 (2014), p 551.
- [29] D.S. Lee, K.H. Nam, D. D. Lee, Effect of substrate on NO_2 -sensing properties of WO_3 thin film gas sensors, *Thin Solid Films*, 375 (2000), p. 142.
- [30] D. F. Wang, J. R. Liang, C. Q. Li, W. J. Yan, M. Hu, Room temperature NO_2 gas sensing of Au loaded tungsten oxide nanowires/porous silicon hybrid structure, *Chin. Phys. B*, 25 (2016), p. 028102.
- [31] B. Urasinska-Wojcik, T.A. Vincent, J.W. Gardner: H_2S sensing properties of WO_3 based gas sensor, *Procedia Eng.*, 168(2016), p. 255.

- [32] M. Gillet, K. Aguir, M. Bendahan, P. Mennini, Grain size effect in sputtered tungsten trioxide thin films on the sensitivity to ozone, *Thin Solid Films*, 484 (2005), p. 358.
- [33] M. Ahsan, T. Tesfamichael, J. Bell, W. Wlodarski, N. Motta, Low Temperature Response of Nanostructured Tungsten Oxide Thin Films towards Hydrogen and Ethanol, *Sens. Actuators B*, 173 (2012), p. 789.
- [34] M. Li, M. Hu, D. Jia, S. Ma, W. Yan, NO₂-sensing properties based on the nanocomposite of n-WO_{3-x}/n-porous silicon at room temperature, *Sens. Actuators B*, 186 (2013), p. 140.
- [35] Brevet n° FR 13 59494 : Transducteurs génériques, Capteur à gaz à couche sensible chauffée.
- [36] P. Menini, Du capteur de gaz à oxydes métalliques vers les nez électroniques sans fil, Habilitation à Diriger des Recherches, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2011.
- [37] H. Mhamdi, K. Azaiez, T. Fiorido, R. Benabderrahmane Zaghouani, J. L. Lazzari, M. Bendahan, W. Dimassi, Room temperature NO₂ gas sensor based on stain-etched porous silicon: towards a low-cost gas sensor integrated on silicon, *Inorg. Chem. Commun.*, 139(2022), p. 109325.
- [38] H. Mhamdi, H., R. Benabderrahmane Zaghouani, T. Fiorido, J. L. Lazzari, M. Bendahan, W. Dimassi, Study of n-WO₃/p-porous silicon structures for gas-sensing applications, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 31(2020), p. 7862.
- [39] I. Madhi, M. Saadoun, B. Bessais, Sensing characteristics of zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis onto tubular Pyrex substrate, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 16(2013), p. 1365.
- [40] P. Sun, M. Hu, M.D. Li, S.Y. Ma, Microstructure, electrical and gas sensing properties of meso-porous silicon and macro-porous silicon, *Acta Phys. Chim. Sin.*, 28 (2012), p.489.
- [41] M. Li, M. Hu, Q. Liu, S. Ma, P. Sun, Microstructure characterization and NO₂-sensing properties of porous silicon with intermediate pore size, *Appl. Surf. Sci.*, 268 (2013), p. 188.
- [42] C. M. Ghimbeu, J. Schoonman, M. Lumbreras, M. Siadat, Electrostatic spray deposited zinc oxide films for gas sensor applications, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007), p. 7483.
- [43] M. Barbouche, R. Benabderrahmane Zaghouani, N. E. Benammar, K. Khirouni, R. Turan, H. Ezzaouia, Impact of rapid thermal annealing on impurities removal efficiency from silicon carbide for optoelectronic applications, *J Adv Manuf Technol* (2019).
- [44] M. Barbouche, R. Benabderrahmane Zaghouani, N. E. Benammar, V. Aglieri, M. Mosca, R. Macaluso, R. Macaluso, K. Khirouni, H. Ezzaouia, New process of silicon carbide purification intended for silicon passivation, *Superlattices Microstruct.*, 101 (2017), p.512.
- [45] M BeziJavan, Electronic and magnetic properties of monolayer SiC sheet doped with 3d-transition metals, *J. Magn. Magn. Mater.*, 401 (2016), p.656.
- [46] U. Schaffer, V. Krivan, Multielement analysis of graphite and silicon carbide by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using solid sampling and electrothermal vaporization, *Anal. Chem.*, 71 (1999), p. 849.
- [47] J. Baur, M. Kunzer, K.F. Dombrowski, U. Kaufmann, J. Schneider, P.G. Baranov, E.N. Mokhov, Electrically and optically active molybdenum impurities in commercial Sic substrates, *Materials Science and Engineering B*, 46 (1997), p. 313.
- [48] N Khedher, A Ben Jaballah, M Bouaïcha, H Ezzaouia, Effect of external gettering with porous silicon on the electrical properties of Metal-Oxide-Silicon devices, *physics procedia*, 2 (2009), p. 983.

- [49] A. A. Lebedev, Deep level centers in silicon carbide: A review, *J. Semicond.*, 33(1999), p. 107.
- [50] X. Li, X. Chen, H. Song, Synthesis of β -SiC nanostructures via the carbothermal reduction of resorcinol–formaldehyde/SiO₂ hybrid aerogels, *J Mater Sci.*, 44(2009), p. 4661.
- [51] T. C. Hsiao and S. Tsao, Synthesis and purification of silicon carbide powders for crystal growth, *Mater. Sci. Forum*, 717(2012), p. 37.
- [52] E. J. Jung, Y. J. Lee, S. R. Kim, W. T. Kwon, D. J. Choi, Y. Kim, Purification and particle size control of β -SiC powder using thermocycling process, *Advances in Applied Ceramics*, 113 (2014), p. 352.
- [53] Y. Song, D. Gao, H. S. Kim, C. Qu, J. Kang, Y. Zhu, Z. Liu, J. Guo, L. Xu, C. S. Lee, Fabrication of Silicon Carbide Quantum Dots via Chemical-Etching Approach and Fluorescent Imaging for Living Cells, *Materials Sciences and Applications* 5 (2014), p. 177.
- [54] D. Beke, Z. Szekrényes, Z. Czigány, K Kamarás, A Gali, I Balogh, Preparation of small silicon carbide quantum dots by wet chemical etching, *J. Mater. Res.*, 28 (2013), p. 44.
- [55] M. Khalifa, M. Hajji, and H. Ezzaouia, A novel and efficient method combining acid leaching and thermal annealing for impurities removal from silicon intended for photovoltaic application, *Phys. Status Solidi C*, 9 (2012), p. 2088.
- [56] M. Barbouche, R. Benabderrahmane Zaghouani, N. E.Benammar, V. Aglieri, H. Nasser, R. Turan, H. Ezzaouia, Effect of amorphous SiC layer on electrical and optical properties of Al/a-SiC/c-Si Schottky diode for optoelectronic applications, *J Mater Sci: Mater Electron.*, 32(2021), p. 20598.
- [57] N. Elghoul, S. Kraiem, R. Jemai, B. Zebentout, K. Khirouni, Annealing effects on electrical and optical properties of a-Si: H layer deposited by PECVD, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 40(2015), p. 302.
- [58] K Bourenane, A Keffous, G. Nezzal, A. Bourenane, Y.Boukennous, A. Boukezzata, Influence of thickness and porous structure of SiC layers on the electrical properties of Pt/SiC-pSi and Pd/SiC-pSi Schottky diodes for gas sensing purposes, *Sens. Actuators B*, 129(2008), p. 612.
- [59] L. Magafas, J. Kalomiros, D. Bandekas, G. Tsirigotis, Optimization of the electrical properties of Al/a-SiC:H Schottky diodes by means of thermal annealing of a-SiC:H thin films, *Microelectron J.*, 37(2006), p. 1352.
- [60] F. Triendl, G. Pfusterschmied, C. Berger, S. Schwarz, W. Artner, U. Schmid, Ti/4H-SiC Schottky barrier modulation by ultrathin a-SiC: H interface layer. *Thin Solid Films*, 721(2021), p. 138539.
- [61] F. Triendl, G. Pfusterschmied, G. Pobegen, J.P. Konrath, U. Schmid, Theoretical and experimental investigations of barrier height inhomogeneities in poly-Si/4H-SiC heterojunction diodes, *Semicond. Sci. Technol.*, 35(2020), p. 115011.

Partie 2 : Synthèse et étude des nanostructures métalliques et semi- conductrices

Introduction

Les nano-fils du silicium (SiNWs) sont des structures nanométriques qui ont attiré l'attention depuis quelques décennies. Le premier fil est découvert par hasard et énoncé pour la première fois par Wagner et Ellis en 1967 lors de l'exposition du silicium en phase gazeuse sur un substrat pollué par des résidus métalliques [1]. Cette expérience a conduit à la croissance des colonnes de silicium cristallin présentant des particules métalliques à leurs sommets. C'est vers la fin des années 90 que les chercheurs se sont intéressés à l'étude de ces fameuses structures [2]. Les nano-fils présentent des propriétés physiques, optiques et électroniques assez intéressantes : taille nanométrique et structure unidimensionnelle donnant lieu aux phénomènes de confinement électronique modifiant ainsi leurs propriétés de transport des charges, important rapport surface/volume qui leur confère une réactivité chimique spécifique etc... Toutes ces propriétés font des structures nano-filaires des bons candidats pour accompagner l'envolée technologique vers la miniaturisation. Ces dernières années, des prototypes des dispositifs électroniques à base des nano-fils ont vu le jour à l'échelle des laboratoires comme les transistors à nano-fil [3-4], les cellules solaires axiales et radiales [5-6], les capteurs biologiques [7-8], etc... Toutes ces propriétés sont intéressantes mais ces structures présentent quelques problèmes freinant leur intégration à l'échelle industrielle comme la présence des défauts, la non-stabilité dans les conditions ambiantes,... On sera amené à discuter quelques problèmes dans cette partie. La nano structuration d'un matériau peut se faire par différentes approches qu'on peut classer généralement en deux:

- 1) L'approche Top-Down qui est une voie descendante issue de la microélectronique consistant à miniaturiser le matériau massif. Les structures sont ainsi graduellement sous dimensionnées jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques par gravure du substrat initial soit par des méthodes chimiques ou physiques. Il existe principalement deux méthodes : la gravure chimique assistée par métal (MACE), méthode employée dans ce travail et la nano-fabrication par lithographie/gravure employée particulièrement en microélectronique,
- 2) L'approche Bottom-up ou voie ascendante utilisant des constituants élémentaires à l'échelle atomique et moléculaire pour réaliser des nanostructures simples ou plus complexes.

Dans cette partie, on va présenter les résultats obtenus concernant l'élaboration des nano-fils du silicium par les deux approches Top-down et Bottom-up tout en soulevant les différences entre les deux méthodes. Dans les deux cas, la fabrication des nano-fils est assistée par métal dont le rôle sera expliqué.

Chapitre 1 : Élaboration de silicium nanofilaire par l'approche Top-down : la gravure chimique assistée par métal (MACE)

I. Historique

En 1997, Dimova-Malinovska et col., lors de l'élaboration du silicium poreux par gravure d'un substrat de silicium dans une solution $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$, ont constaté que si une couche métallique est déposée sur le substrat à graver, le temps d'incubation de la formation des pores est réduit grâce à la catalyse de la réaction par le métal [9]. Ces résultats montrent qu'un métal adéquat peut catalyser la gravure d'un substrat. C'est la première confirmation de l'attaque chimique assistée par métal. D'autres travaux ont confirmé cet effet intéressant comme l'équipe de Li et col. qui a démontré que les métaux nobles comme l'or, le cuivre ou le platine catalysent la gravure du silicium dans une solution $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{EtOH}$ [10]. D'où la fabrication des nano-fils à partir d'un substrat de silicium couvert des particules métalliques immergé dans une solution contenant à la fois un agent gravant et un agent oxydant. Cette méthode est nommée gravure chimique assistée par métal (MACE). Les métaux utilisés sont particulièrement les métaux nobles. L'argent est le métal utilisé dans ce travail.

II. Mécanismes de formation des nano-fils par MACE

L'attaque chimique assistée par métal du silicium consiste en deux principales actions:

- Dépôt des nanoparticules métalliques servant comme catalyseurs pour la réaction
- Gravure du silicium conduisant à la formation des nano-fils

Dans le cas où ces deux actions sont effectuées en une seule étape, on parle de mécanisme de formation des SiNWs à une étape «One Step». Alors que lorsque les SiNWs sont formés suite à deux étapes séparées (dépôt en premier lieu du métal puis gravure), on parle d'un mécanisme à deux étapes «Two Steps».

La MACE peut être considérée comme une méthode facile pour obtenir des nano-fils du silicium offrant la possibilité de contrôler leurs caractéristiques en variant les conditions expérimentales. Mais, malgré cette simplicité d'élaboration, il reste encore des ambiguïtés concernant le mécanisme de formation, surtout par rapport au rôle du métal. On donnera dans le paragraphe suivant juste deux exemples expliquant les mécanismes «Two Steps» et «One Step». Dans la littérature, différents mécanismes de formation ont été proposés en se basant sur les images des structures obtenues par microscopie.

- Mécanisme « Two Steps » :

Dans ce processus, la première étape consiste à l'immersion d'un substrat du silicium dans une solution AgNO_3/HF afin de déposer des nanoparticules métalliques. Par la suite, les substrats sont immergés dans une solution de gravure $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$: c'est la deuxième étape.

Le processus de gravure peut être expliqué par l'équation globale suivante :



Cette équation peut être illustrée par deux demi-équations qui décrivent les deux étapes de la formation des nano-fils :

- La première étape (Figure 1.1): dépôt des nanoparticules d'argent par immersion dans une solution aqueuse à base AgNO_3/HF .

Les ions Ag^+ nécessaires pour la formation des nanoparticules d'argent (Ag-NPs) proviennent de la dissolution d'une masse de nitrate d'argent (AgNO_3) dans l'eau. L'argent est plus électronégatif que le silicium ce qui lui permet d'attirer un électron de la surface de silicium en produisant ainsi un atome de silicium oxydé (Si^+) qui réagit avec l' HF pour donner un complexe soluble dans l'eau : le SiF_6^{2-} (Figure 1.1). Les Ag-NPs sont déposées sur le substrat du silicium selon l'équation (Eq. 2) :

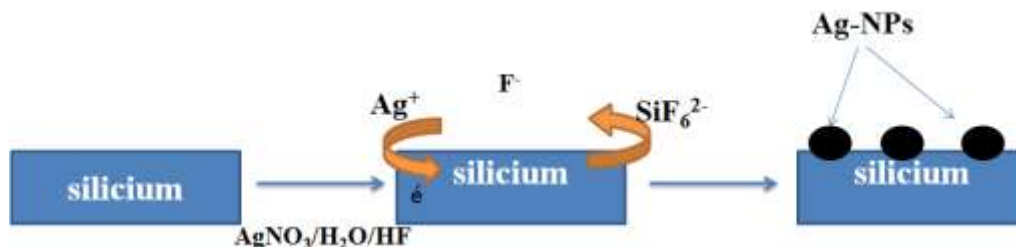


Figure 1.1: Schéma illustrant le dépôt des nanoparticules d'argent sur un substrat du silicium dans une solution $\text{AgNO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$.

- La deuxième étape (Figure 1.2) : gravure du silicium et élaboration des nano-fils.

Une fois l'échantillon est retiré de la solution aqueuse AgNO_3/HF , il est rincé avec de l'eau désionisée afin d'éliminer les ions Ag^+ restants à la surface (Figure 1.2 (a)). Par la suite, il est immergé dans la solution de gravure contenant de l' HF et du H_2O_2 (Figure 1.2 (b)). L'argent est oxydé immédiatement et dissout en présence de H_2O_2 pour donner des ions Ag^+ selon l'équation (Eq. 3). A leur tour, ces ions Ag^+ vont réagir avec le silicium selon la réaction (Eq. 2) à l'interface entre le silicium et les Ag-NPs.



Au cours du temps, la gravure du silicium se poursuit et la particule d'argent continue à s'enfoncer.

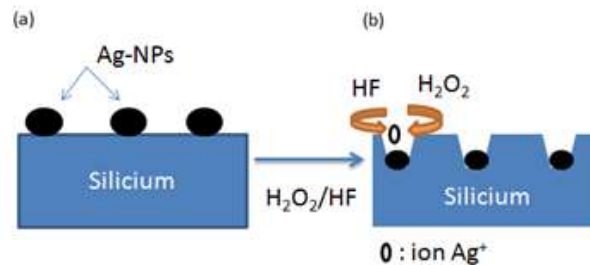
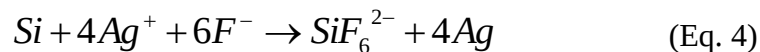


Figure 1.2: Schéma illustrant l'élaboration des nano-fils (a) des nanoparticules d'argent déposées sur un substrat du silicium (b) gravure du silicium dans une solution H_2O_2/HF

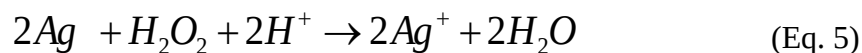
- Mécanisme « One Step » :

La formation des nano-fils «One Step» peut se faire dans une solution $AgNO_3/HF/H_2O_2$. Le dépôt des nanoparticules et la gravure du silicium s'effectuent dans la même solution. La Figure 1.3 illustre le mécanisme de formation des nano-fils. Les nanoparticules d'argent sont déposées grâce à l'immersion de silicium dans la solution $AgNO_3/HF/H_2O_2$ selon l'équation (Eq. 4) :



La formation des nano-fils de silicium dans la solution de gravure est catalysée par les particules d'argent. Une couche de dendrites d'argent est formée à leur surface. Le rôle du H_2O_2 parvient dans l'oxydation de la couche des dendrites d'argent pour donner des ions Ag^+ nécessaires pour alimenter la réaction.

La réaction correspondante est la suivante:



Au cours de la réaction, un grand nombre d'ions Ag^+ sont générés à proximité de la couche dendritique. Ces ions subissent une ré-nucléation et se transforment en particules d'argent selon l'équation (Eq. 4). Ces particules peuvent se fixer sur les surfaces des parois des nano-fils catalysant la gravure latérale de ces parois et formant ainsi des nano-fils poreux.

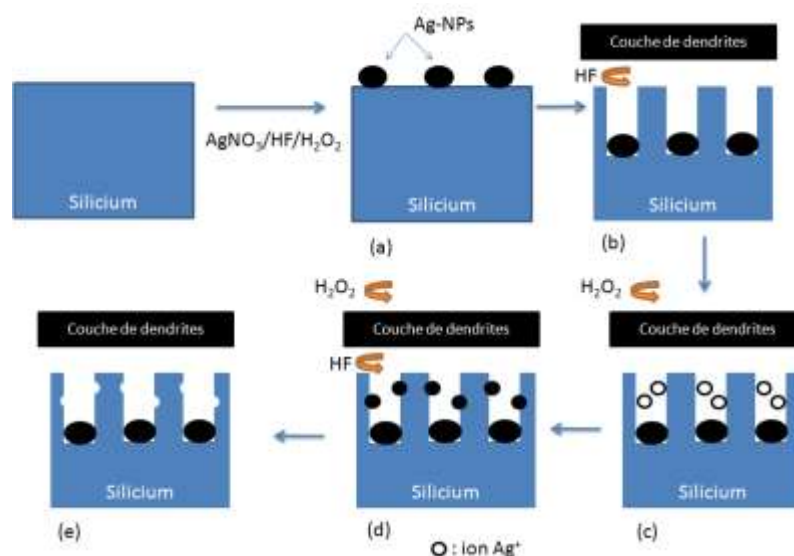
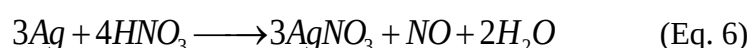


Figure 1.3: Schéma illustrant le mécanisme de formation des nano-fils poreux «one step» dans une solution $\text{AgNO}_3/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$

III. Elaboration des nano-fils par MACE

Afin d'élaborer des nano-fils de silicium, on a adopté, dans ce travail, le procédé «one step». Une fois les substrats de silicium nettoyés, on les immerge dans une solution de AgNO_3 (0.02 mol.L^{-1}) / HF (48%)/ H_2O_2 (35%) pendant différentes durées d'attaque (10, 20, 30, 40 min) , à température ambiante. L'expérience est faite à l'obscurité afin d'éviter la réduction des ions Ag^+ présents dans la solution avec les photons. A la sortie de la solution, les échantillons présentent à la surface une couche épaisse des dendrites (Figure 1.4(a)). Cette couche est éliminée par un rinçage des échantillons dans l'acide nitrique (Figure 1.4(b)) selon l'équation (Eq. 6) montrant ainsi un substrat de couleur marron-noir, premier signe de la formation d'une couche des nano-fils. En effet, cette couleur foncée est le résultat du piégeage de la lumière dans la couche nano-filaire d'où la nomination du «silicium noir». Une image MEB d'une couche des dendrites sous forme d'arbres ramifiées (Figure 1.4(c)) montre qu'elle est formée des structures irrégulières de différentes directions et formes. La Figure 1.4(d) montre la vue du profil des SiNWs obtenus après 40 min de gravure.



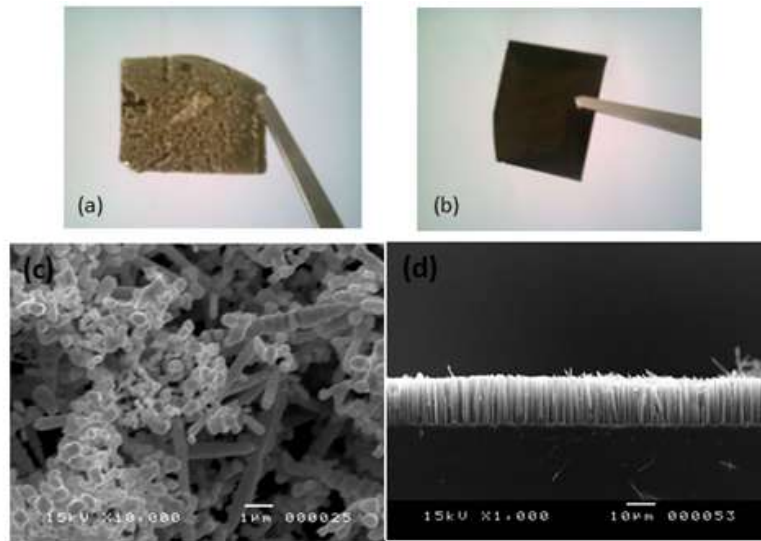


Figure 1.4: Substrat du silicium (a) à la sortie de la solution d'attaque présentant des dendrites (b) après le nettoyage avec le HNO_3 concentré. Image MEB (c) de la couche des dendrites (d) en vue du profil des SiNWs obtenus après 40 min de gravure

IV. Propriétés optiques des SiNWs : Etude du rôle du métal

Selon le mécanisme proposé, le métal catalysant la gravure et la formation des SiNWs manifeste différents rôles soit dans la formation des nano-fils ou dans les propriétés optiques des nano-fils élaborés. Abouda-Lachiheb et col. ont montré que les nanoparticules d'argent (Ag-NPs) jouent deux rôles différents selon le procédé utilisé [11]. Ils ont localisé, par des images MEB, la présence des Ag-NPs dans différentes positions de l'échantillon. Dans le processus «One Step», les Ag-NPs sont situées au sommet des nano-fils de silicium ce qui montre que l'argent protège le silicium en dessous alors que dans le processus «Two Step», les Ag-NPs sont localisées au fond des nano-fils montrant le rôle catalyseur de l'argent (Figure 1.5). Alors que, notre équipe, travaillant avec le processus "one step", a observé la présence des nanoparticules au fond et sur les parois des nano-fils formés (Figure 1.6) [12-13]. La persistance de ces nanoparticules d'argent sur les structures nano-filaires peut influencer leurs propriétés optiques en particulier la réflectivité. En effet, on a montré dans ce travail qu'un nettoyage non suffisant avec l'acide nitrique peut engendrer un résidu des Ag-NPs [13].

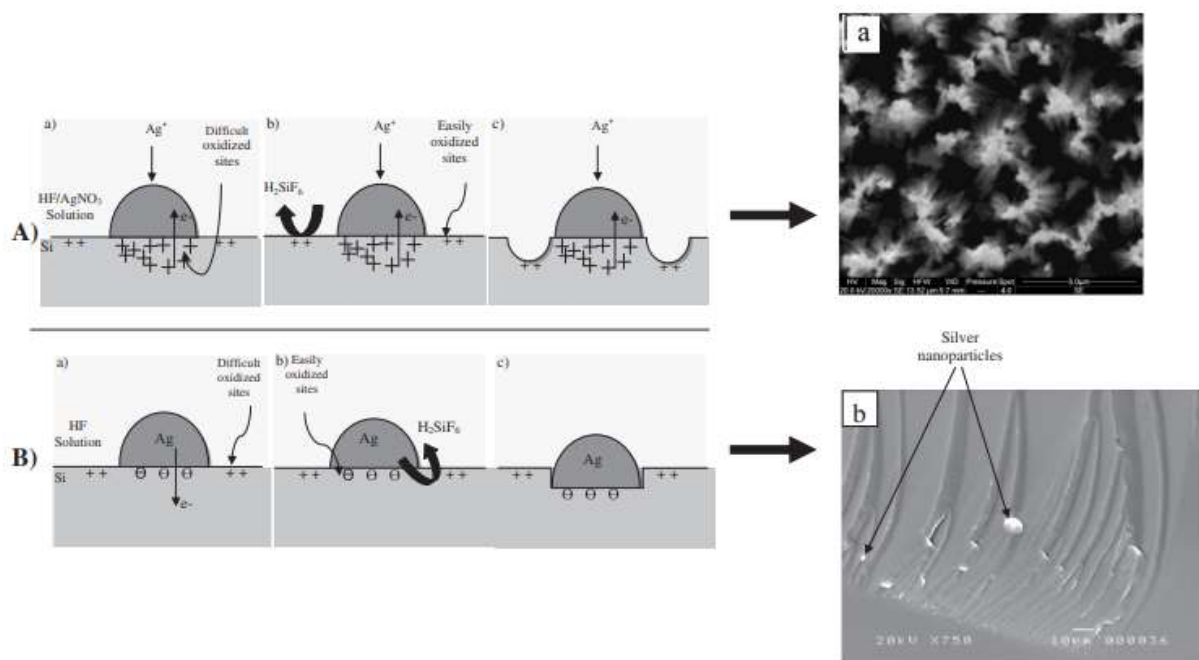


Figure 1.5: Illustration schématique montrant le double rôle des nanoparticules d'argent : A-processus « One step », B-processus « Two step »[11]

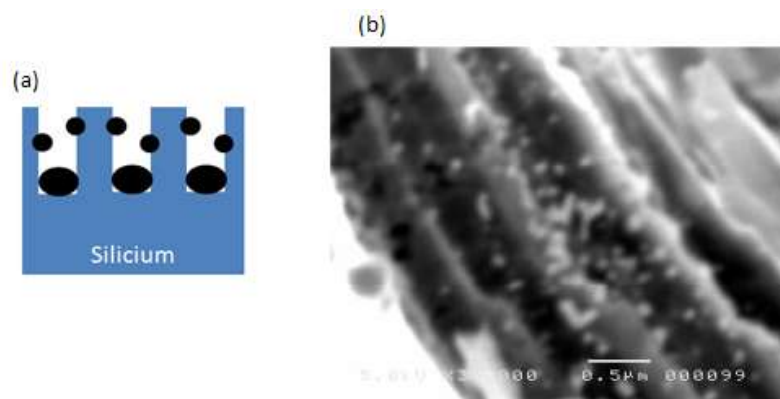


Figure 1.6: (a) Illustration schématique et (b) image MEB montrant la présence des nanoparticules d'argent sur les parois des SiNWs [13]

La Figure 1.7(a) présente des spectres de réflectivité des structures nano-filaires élaborés avec la méthode MACE et nettoyés au HNO_3 avec différentes concentrations (Echantillon A nettoyé avec HNO_3 concentré, Echantillon B nettoyé avec HNO_3 dilué ($<HNO_3:H_2O>=1:1>$)). Ces spectres présentent une allure assez différente des spectres de réflectivité du silicium cristallin, du silicium poreux, du silicium texturisé et même des nano-fils de silicium rapportés dans la littérature. On remarque que, pour des longueurs d'onde allant de 1000 nm à 400 nm la réflectivité décroît linéairement. L'échantillon B, plus

contaminé avec l'argent comme le confirme les images MEB (Figure 1.7(c)), présente une décroissance plus importante de la réflectivité dans la partie UV ($\lambda < 400$ nm). L'étude de la réflectivité des dendrites montre un comportement similaire de la réflectivité des échantillons des nano-fils de silicium. La Figure 1.8 présente les spectres de réflectivité de trois couches de dendrites d'argent présentant des densités différentes ($D_1 > D_2 > D_3$). Les trois couches illustrent la même allure du spectre de réflectivité: une diminution avec la longueur d'onde dans la gamme spectrale (800-350 nm). A partir de la longueur d'onde 350 nm, une légère augmentation suivie d'une chute brutale de la réflectivité est observée. Ce comportement est associé à une forte absorption dans la gamme UV des nanoparticules d'argent par effet plasmonique [14].

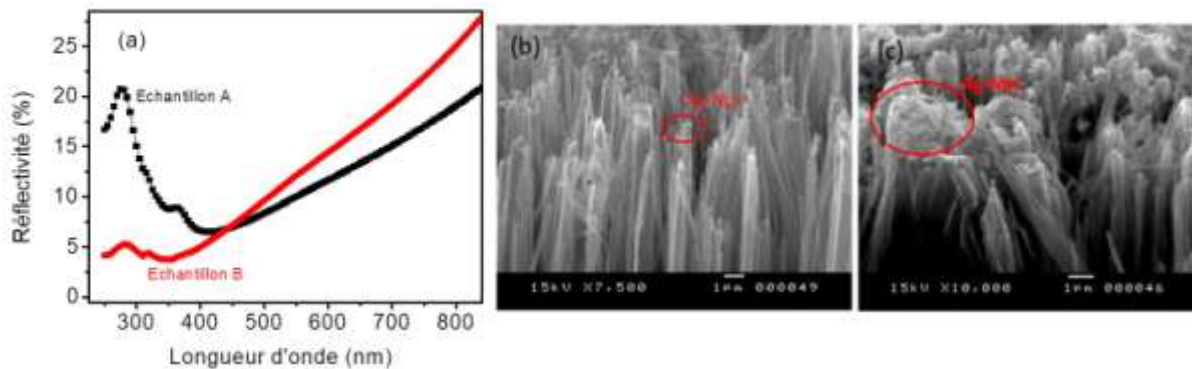


Figure 1.7: (a) Spectres de réflectivité des échantillons A et B. Image MEB de l'échantillon (b) A (c) B

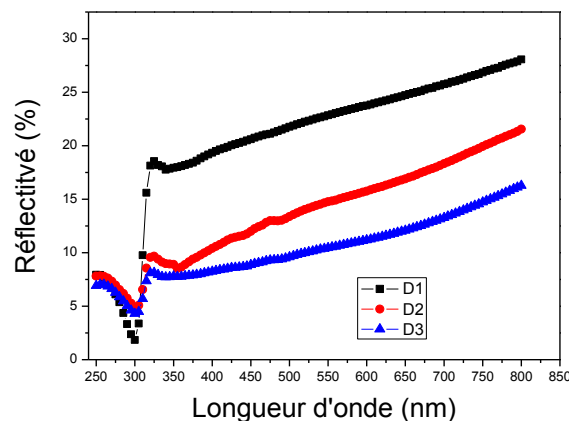


Figure 1.8: Spectres de réflectivité des dendrites d'Ag à la surface des nano-fils de silicium avec différentes densités

V. Propriétés électroniques: la présence des défauts

Dans les cellules solaires à base du silicium cristallin de première génération, les structures nano-filaires peuvent être utilisées en tant que couche antireflet. Elle joue le même rôle que les couches antireflets conventionnelles (le nitrure de silicium SiN ou la texturisation). Les nano-fils permettent la diminution des pertes optiques par réflexion, par piégeage de la lumière avec une réflectivité pouvant atteindre les 2 %. Mais, les nano-fils présentent encore des problèmes freinant leur intégration [15] :

- Présence des défauts d'interface :

Vu son mécanisme de formation, les nano-fils fraîchement préparés par MACE présentent à la surface des liaisons Si-H. Ces liaisons sont rapidement dégradées sous atmosphère ambiante donnant lieu à une oxydation de la surface (Si-O_x) et la présence des défauts d'interface (liaisons pendantes). Ces défauts sont des pièges et des centres de recombinaison potentiels conduisant au piégeage des porteurs de charge et leur recombinaison conduisant à la dégradation de la durée de vie des porteurs minoritaires (τ_{eff}) qui est un paramètre très important dans les cellules photovoltaïques et dispositifs électroniques. Dans la Figure 1.9 (a), on compare la durée de vie des porteurs minoritaires entre un substrat de silicium cristallin et un échantillon avec les nano-fils obtenus pour une durée d'attaque de 40 min (Figure 1.4(d)). On constate une dégradation de la durée de vie à une densité des porteurs en excès de 10^{14} cm^{-3} de 3.23 μs pour le substrat de silicium à 0.88 μs pour l'échantillon à nano-fils. Le spectre FTIR des nano-fils confirme bien la présence des liaisons Si-Ox (Figure 1.9 (b)).

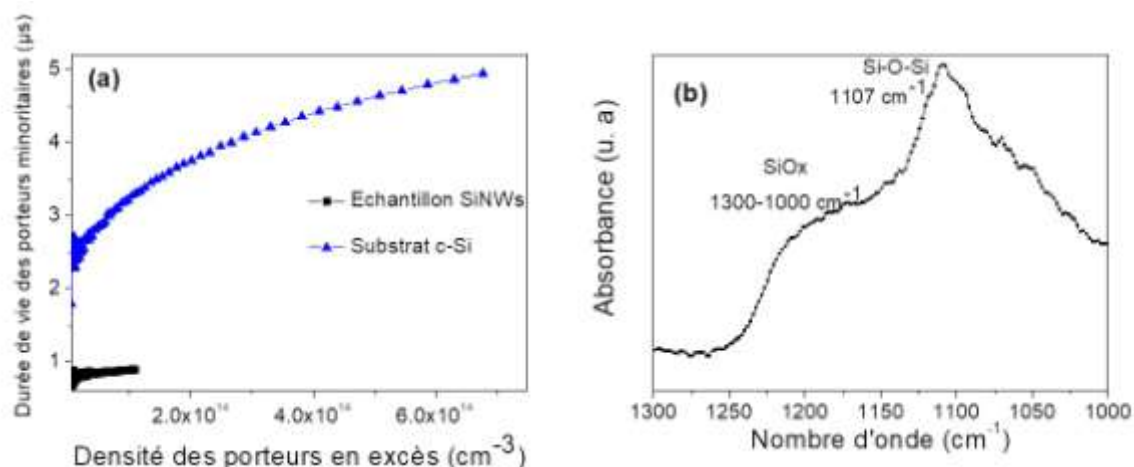


Figure 1.9: (a) Mise en évidence de la dégradation de τ_{eff} après formation des SiNWs (b) Spectre FTIR des SiNWs

- Présence des défauts structuraux et impuretés métalliques :

Lors de la formation des nano-fils par MACE, à première vue, les structures semblent homogènes en taille et en distribution comme le montre la Figure 1.10 (a). Mais en réalité, en zoomant l'image, on constate que les structures nano-filaires élaborées peuvent être distribuées aléatoirement (Figure 1.10 (b)). Ces nano-fils interconnectés entre eux présentent des défauts structuraux dégradant à leur tour la durée de vie des porteurs minoritaires. La persistance des nanoparticules d'argent (Figure 1.7) peut aussi détériorer les propriétés électriques des SiNWs. En effet, même après un nettoyage sous ultrasons, les nanoparticules existent encore sur les parois des SiNWs détachés et déposés sur une lame de verre (Figure 1.10 (c-d)).

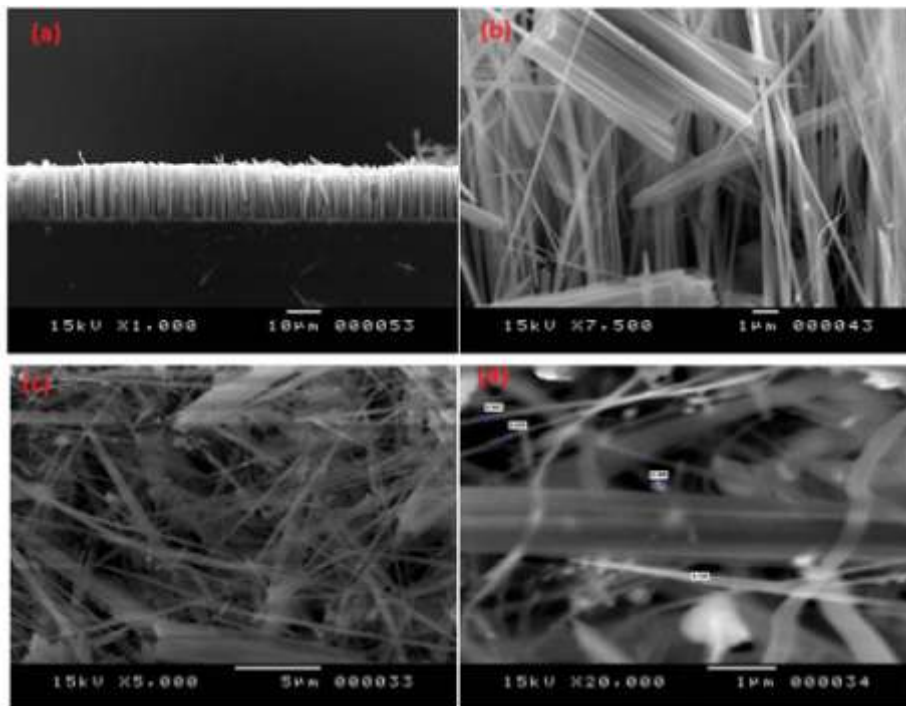


Figure 1.11: Images MEB montrant (a-b) des SiNWs interconnectés (c-d) la persistance des Ag-Nps sur les parois des SiNWs déposés sur une lame de verre

VI. Exemples d'Application des SiNWs

Afin d'exploiter leurs propriétés, les structures nanofilaires peuvent former avec des nanostructures semi-conductrices ou métalliques des systèmes intéressants pour plusieurs applications comme la microélectronique, le photovoltaïque, la détection des gaz ou la photocatalyse. Comme dans le cas du silicium poreux, les SiNWs peuvent jouer le rôle d'un template pour le dépôt d'autres structures. La Figure 1. 12 (a) montre le dépôt des nanostructures de disulfure de molybdène (MoS_2) sur les structures nanofilaires. Le système

MoS₂/SiNWs a montré des propriétés intéressantes : faible réflectivité de surface (Figure 1.12 (b)), réponse rapide au gaz NO₂ (Figure 1.12 (c)), une bonne réponse photocatayse (travail en cours).

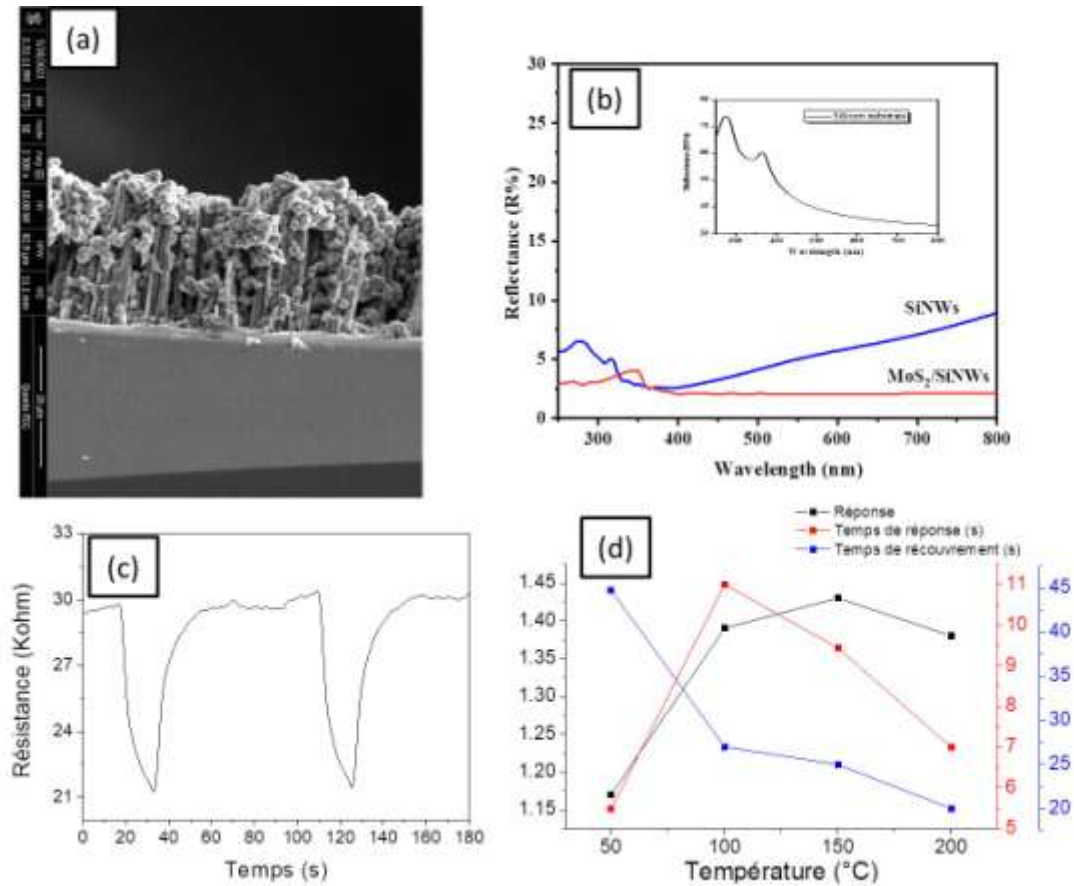


Figure 1.12: (a) Image MEB (b) réflectivité de surface (c) Résistance en fonction du temps (d) Réponse, temps de réponse et de recouvrement sous 200 ppm de NO₂ à 100 °C de la structure MOS₂/SiNWs

VII. Conclusions

Dans cette partie, nous avons rapporté les résultats de l'élaboration des nano-fils du silicium par MACE. En particulier, nous avons exposé le rôle des nanoparticules d'argent dans les propriétés optiques des nano-fils. La technique MACE offre plusieurs avantages comme la simplicité, la rapidité mais présente quelques inconvénients comme le prix cher des plaquettes de silicium. De plus, les SiNWs élaborés par MACE souffrent de la présence des états d'interface et des défauts structuraux dégradant leurs propriétés électroniques. La passivation des SiNWs pour remédier à ces problèmes est une étape primordiale avant leur intégration dans des dispositifs finaux.

Chapitre 2 : Croissance de silicium nanofilaire par PECVD par l'approche Bottom-up : Le mode Vapeur-Liquide-Solide

I. Choix des techniques

En microélectronique, les chercheurs et les industriels cherchent à éviter l'utilisation des produits chimiques comme l'acide fluorhydrique. Pour la fabrication des nano-fils de silicium, la lithographie des substrats de silicium et leur gravure sont utilisées. L'approche Bottom-up est présentée comme une alternative assez intéressante pour l'élaboration des nano-fils à faible coût. En effet, elle nécessite moins d'étapes technologiques tout en ayant la possibilité de croître les nanostructures sur un substrat quelconque. Plusieurs techniques ont été rapportées, principalement la déposition chimique en phase vapeur (CVD), la déposition chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD), l'ablation laser, l'épitaxie à faisceau moléculaire (Molecular Beam Epitaxy).

La PECVD est la technique adoptée dans ce travail pour trois principales raisons:

- Sa disponibilité en Tunisie : un bâti installé au Laboratoire de Physique des Matériaux et des Nanomatériaux appliquée à l'environnement «LaPhyMNE» à la faculté des sciences de Gabès et un bâti installé au Centre de Recherches des Technologies de l'Energie (CRTE).
- Compatibilité avec les exigences technologiques actuelles telle que la réduction du budget thermique. La PECVD a le même principe que la CVD conventionnelle sauf qu'afin de réaliser les réactions chimiques, un important budget thermique est nécessaire au cours de la CVD alors que la PECVD utilise un plasma permettant d'augmenter les vitesses des réactions chimiques offrant la possibilité de travailler à faibles températures.
- La PECVD offre la possibilité d'avoir des nanoparticules et des nanostructures sur des grandes surfaces jusqu'à 50 cm² sans passer par des techniques sophistiquées comme la photolithographie ou encore les méthodes chimiques nocives à la santé et à l'environnement.

II. Croissance des SiNWs catalysés par métal

1. Principe :

La déposition chimique en phase vapeur (CVD), une méthode chimique, consiste tout simplement à la croissance d'un film solide ou des structures sur un substrat. Cette croissance se fait par la réaction des éléments chimiques en phase vapeur (les réactants), leur

décomposition sur la surface chauffée du substrat et leur dépôt. Les propriétés des couches déposées dépendent fortement de la température du substrat, la pression, la durée de croissance, les gaz réactifs, les débits des gaz. Dans le cas de la PECVD, les réactions chimiques vont se dérouler après la formation d'un plasma à partir des gaz du réacteur. Comme dans la MACE, la croissance des nano-fils du silicium par PECVD est généralement catalysée par un métal. En plus des paramètres expérimentaux, les propriétés électriques et morphologiques des SiNWs vont dépendre nécessairement du choix du catalyseur.

Le principe de la croissance des SiNWs par PECVD se résume en quatre principales étapes :

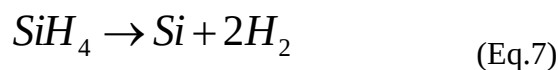
1. la déposition des particules catalytiques (in-situ ou ex-situ),
2. la formation d'un eutectique métal-silicium par l'alimentation des particules avec un gaz précurseur
3. la saturation du métal en silicium, la nucléation et la précipitation du silicium
4. la croissance des SiNWs

La croissance des SiNWs est dans la plus part des cas expliquée par le mode Vapeur-Liquide-Solide (VLS). En effet, lors des premières publications sur les nano-fils, le mécanisme était en cours de discussion jusqu'à ce que R. S. Wagner et W. C. Ellis ont proposé le mode VLS. Dans ce mode, la croissance des SiNWs comprend trois éléments principaux: le précurseur en état **gazeux**, l'alliage métal-silicium en état **liquide**, le nano-fil en état **solide** d'où la nomination Vapeur-Liquide-Solide.

La croissance des SiNWs dans un réacteur PECVD se fait en suivant les étapes suivantes :

✚ À $T_{\text{travail}} > T_{\text{eutectique métal/Si}} \rightarrow$ la particule est dans son état **liquide**.

✚ Apport du gaz précurseur (SiH_4) $\rightarrow$ Les molécules de silane dans l'état **vapeur** s'adsorbent sur la surface de la gouttelette selon l'équation :



✚ Incorporation des atomes Si dans la gouttelette, formation d'un alliage et leur diffusion vers l'interface liquide-solide.

✚ Sous certaines conditions de croissance, la concentration de silicium dans la gouttelette va excéder la concentration d'équilibre à la température du travail ce qui est équivalent au fait que le potentiel chimique de Si dans le liquide (μ^l) dépasse celui de nano-fil (μ^s), donc la gouttelette est sursaturée. Avec $\Delta\mu$ définit la sursaturation du silicium.

$$\Delta\mu = \mu^l - \mu^s \quad (\text{Eq.8})$$

Dans le mode VLS, la sursaturation de la gouttelette Si/métal est la force motrice de la croissance.

✚ La croissance des SiNWs en état **solide**.

Discussion :

La croissance des SiNWs par mode VLS se résume donc en trois principales actions : la dissociation et l'adsorption de silane conduisant à l'incorporation des atomes Si dans la gouttelette, leur diffusion dans la gouttelette, et leur condensation à l'interface liquide-solide. La question qui se pose est laquelle de ces étapes détermine le taux de croissance. L'action de la diffusion ne peut pas être l'étape déterminante car tout simplement elle se fait très rapidement. Dans la littérature, il y a ceux qui favorisent l'action de l'incorporation et d'autres l'action de la condensation. Mais, généralement ces deux processus ne peuvent pas être traités comme indépendants, car sous conditions d'équilibre le taux d'incorporation sera égal au taux de condensation. Donc, généralement on doit tenir en compte les deux processus. Dans le mode VLS, les propriétés de surface de la gouttelette jouent un rôle important dans la croissance unidirectionnelle des nano-fils. La surface est supposée idéalement rugueuse de façon à capturer le maximum des espèces gazeuses. Par exemple, la dissociation du silane et l'adsorption sont plus importantes sur la surface du système or/silicium que sur celle du silicium. Cette propriété décrit le pouvoir catalytique de ce système. En effet, la grande efficacité de dissociation et d'adsorption au niveau de la gouttelette Au/Si permet la croissance des SiNWs avec un rayon constant qui est lié fortement au rayon de la gouttelette. Bien d'autres paramètres influencent la croissance comme la tension de surface de la gouttelette liquide et la tension d'interface solide-liquide. Le choix du métal catalyseur reste donc primordial afin d'obtenir des nano-fils avec des propriétés morphologique, électrique et structurale intéressantes.

2. Choix du métal :

Le choix du métal catalyseur est très important et dépend de plusieurs paramètres ou critères:

- Les énergies de surface et des interfaces (métal-substrat).
- La température d'eutectique de l'alliage métal-silicium.
- La solubilité du silicium dans le métal.

- La compatibilité technologique avec l'industrie des semi-conducteurs actuelle.
- La diffusion du métal dans le nano-fil et formation des centres de recombinaison.
- La formation des siliciures, oxydation etc...

Dans la littérature, plusieurs métaux sont rapportés comme catalyseurs à savoir l'or [16], l'aluminium [17], le cuivre [18], le gallium [19], le titane [20] etc... L'or est le métal le plus couramment utilisé malgré qu'il contamine les SiNWs avec des défauts introduisant des niveaux d'énergie profonds, jouant ainsi le rôle des centres de recombinaison. Mais, l'or permet la solubilité et la nucléation de silicium facilement (diagramme de phase simple) à une température d'eutectique relativement faible (363 °C). L'or ne s'oxyde pas ce qui présente un avantage pour la croissance. Les nano-fils de silicium catalysés par l'or sont bien contrôlés et sont déjà intégrés dans des prototypes de dispositifs tels que les transistors [21], les biocapteurs [22], les photo-anodes [23]. Mais afin d'améliorer d'avantages les propriétés des SiNWs, des métaux alternatifs à l'or sont en cours d'étude. Depuis 2001, les métaux post transition comme l'aluminium, l'indium, l'étain, et le bismuth sont sous la loupe. Tous ces métaux introduisent des défauts légers (dopants pour le silicium). L'aluminium, par exemple, présente une température d'eutectique (577°C) quasiment le double de celle de l'or et il est aussi très réactif chimiquement (surtout avec l'oxygène). La Figure 2.1 présente les niveaux d'énergie introduits par les métaux dans la bande interdite du silicium en fonction de la température minimale nécessaire pour le mode VLS. Comme on peut le constater, certains métaux sont intéressants et très attractifs. L'indium et le bismuth sont les deux métaux choisis pour la croissance des SiNWs dans ce travail car ils présentent une température d'eutectique faible et introduisent des défauts peu profonds (un dopant de type p pour l'indium et type n pour le bismuth).

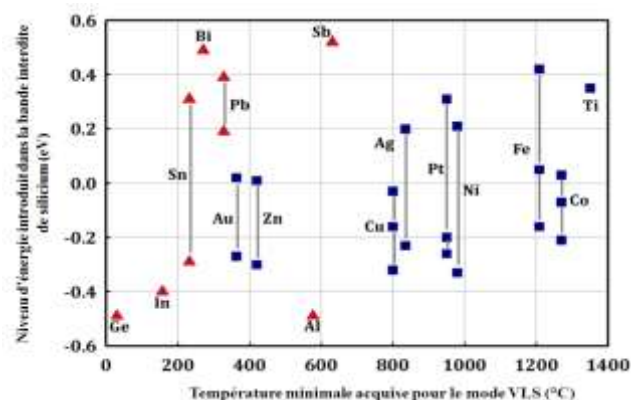


Figure 2.1: Niveaux d'énergie introduits par les catalyseurs métalliques dans le gap du silicium [24]

III. Croissance et caractérisation des SiNWs élaborés par le mode VLS et catalysés par l'indium [25-26]

1. Introduction :

La Figure 2.2 montre la procédure expérimentale adoptée et proposée dans ce travail pour l'élaboration des nano-fils. La procédure se compose de deux parties principales : la formation des particules d'indium (In-Nps) et la croissance des SiNWs dans le bâti PEVCD. La formation des In-Nps peut se faire soit in-situ dans la PEVCD par réduction d'une couche d'indium ou d'une couche d'indium dopé à l'étain (ITO) par l'application d'un plasma d'hydrogène (H_2) [27-29]. In ex-situ, les nanoparticules d'indium peuvent être obtenues par différentes techniques telles que le dépôt en phase vapeur [30], la réduction électrochimique [31], la réduction chimique des sels [32], l'ablation laser [33]. Un nombre limité d'études ont rapporté l'élaboration des In-Nps par recuit des couches d'indium [25-34]. Cependant, une étude systématique de l'influence des conditions de traitement, à savoir les paramètres de recuit, n'était pas rapportée dans la littérature. Des études supplémentaires sont donc nécessaires pour mieux contrôler la croissance et les propriétés des SiNWs catalysés par l'indium afin de les intégrer avec succès dans des dispositifs finaux. Dans la présente étude, on propose la formation du catalyseur in ex-situ par deux types de recuit différents (recuit par processus thermique rapide RTP et recuit résistif).

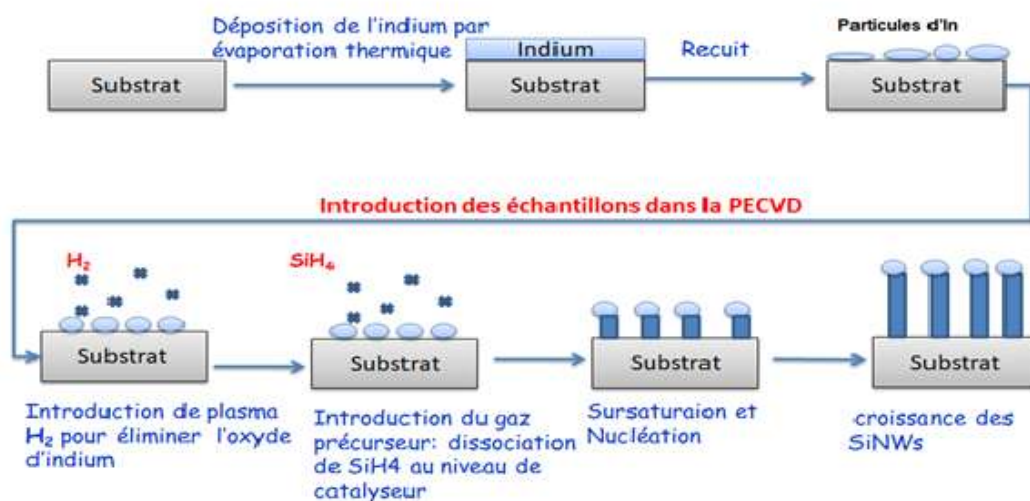


Figure 2.2: Schéma de principe de la procédure expérimentale proposée pour la croissance des SiNWs

2. Formation du catalyseur métallique : Effet de recuit

Afin d'étudier l'effet de recuit, les In-Nps sont formées à partir d'une couche d'indium d'épaisseur 100 nm déposée par évaporation thermique sur un substrat de silicium de type p (Figure 2.3). Les substrats revêtus d'indium ont été recuits selon différentes procédures en utilisant (1) un four conventionnel avec une pression de vide de 10^{-2} mbar à 600 ° C pendant 45 min, (2) un four RTP « fait-maison » conçu au laboratoire avec une pression de vide 10^{-6} mbar pendant 5 min à différentes températures.

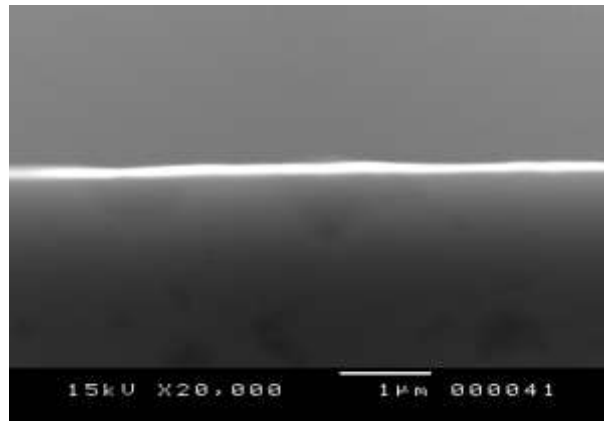


Figure 2.3: Image MEB de la couche d'indium (100 nm) déposée sur un substrat de silicium

- Formation du catalyseur dans le four conventionnel : Effet de l'oxyde

La Figure 2.4(a) montre la couche d'indium après le recuit (échantillon In-Si). La couche est formée par des îlots allongés et inhomogènes de différentes tailles micrométriques. Cette inhomogénéité est due à un mauvais traitement de surface au cours du recuit. En effet, étant donné que la température appliquée (600 ° C) est bien supérieure à la température de fusion de l'indium (157 ° C), les atomes de métal doivent avoir l'énergie cinétique et la mobilité requises pour former des particules homogènes. La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour mieux comprendre la morphologie des structures obtenues. La Figure 2.4(b) montre les spectres DRX des échantillons initial et recuit. Les pics de diffraction ont été identifiés à l'aide de la base de données de matériaux cristallins (JCPDS 85-1409). Le spectre de l'échantillon In-Si montre la présence des plans (101), (002), (200), (103), (211) de la structure cristalline tétragonale de l'indium situés à des angles 2θ de 32.9, 36.3, 56.6, 63.2, 67.2 degrés, respectivement. Après le recuit, on remarque la disparition de plusieurs pics

d'indium et l'apparition de nouveaux pics. Ces nouveaux pics sont attribués aux plans d'oxyde d'indium In_2O_3 (211), (222), (400), (332), (431), (440), (611), (622) et (444). Le pic d'oxyde d'indium (222) a une intensité élevée par rapport aux pics d'indium, ce qui indique une forte présence d'oxyde d'indium dans les particules d'indium formées. L'oxyde d'indium avec une température de fusion supérieure (1900°C) à celle de l'indium (157°C), empêche la formation des particules uniformes à la température de recuit choisie. L'oxyde forme ainsi une coquille autour de l'indium. L'oxydation de l'indium est attribuée à la présence d'oxygène lors l'étape du recuit, en raison de la faible pression de vide dans le four (10^{-2} mbar).

Discussion :

Le recuit a été fait à cette pression 10^{-2} mbar car le chauffage dans un four conventionnel (résistif) est réalisé par la conduction thermique. Ce phénomène de conduction prend beaucoup de temps lorsqu'on travaille sous atmosphère ultravide augmentant ainsi les durées de processus ce qui entraîne une consommation d'énergie élevée. D'où le choix de cette pression de travail. Afin d'éliminer l'oxygène et former des particules d'indium pur, les échantillons doivent être recuits dans une atmosphère de vide poussé. Ainsi, le choix d'un recuit RTP sera plus efficace car il est plus rapide. Dans ce travail, un recuit RTP basé sur le chauffage par rayonnement par les ondes infrarouges (800 nm à 1400 nm) utilisant des lampes halogènes infrarouges. Le chauffage sera donc très rapide car le silicium absorbe bien dans cette gamme de longueurs d'onde.

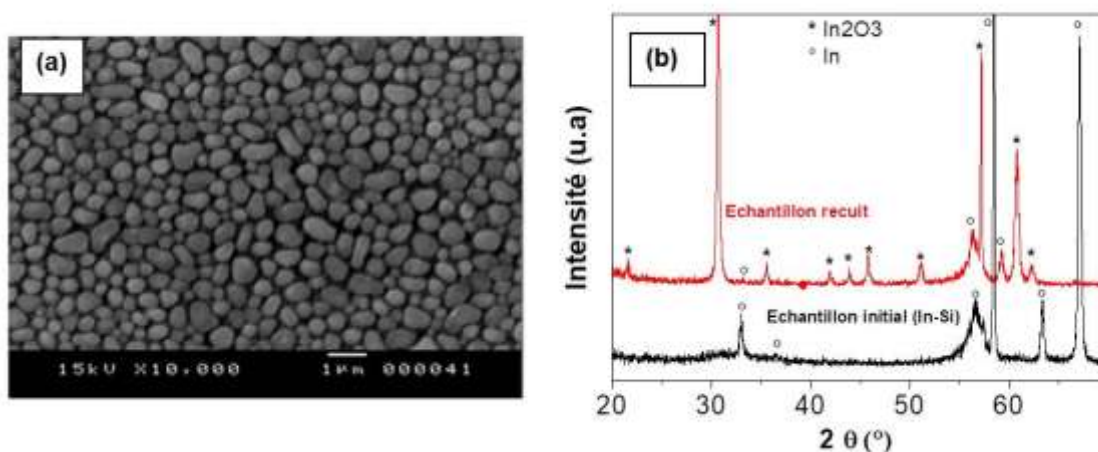
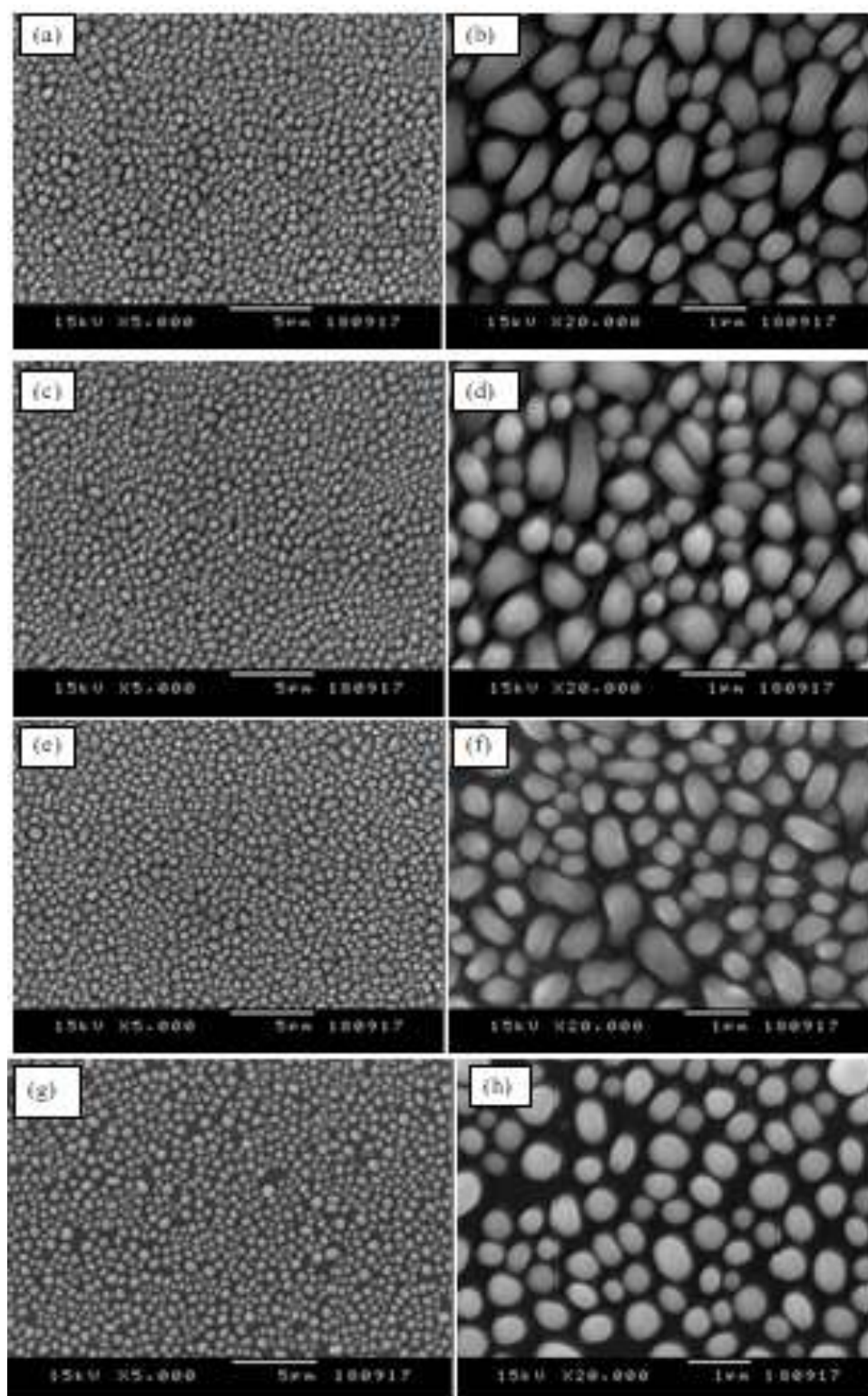


Figure 2.4: (a) Image MEB en vue de surface de l'échantillon In-Si recuit dans un four conventionnel (b) Spectres DRX de l'échantillon In-Si avant et après recuit

- Formation du catalyseur dans le four RTP : Effet de la température de recuit

Afin d'étudier l'effet du procédé RTP sur la morphologie des particules d'indium, les échantillons In-Si ont été recuits à des différentes températures (300, 350, 400, 450 °C) pendant 5 min. La [Figure 2.5](#) montre la morphologie des structures obtenues. Pour les températures 300 et 350 °C, les particules d'indium sont sous forme des îlots inhomogènes en taille et en forme avec une importante densité de surface ([Figure 2.5 \(a-c\)](#)). A 400 °C, une amélioration de la forme des particules est constatée et la densité de surface est plus faible. En augmentant la température à 450 °C, une amélioration de la forme des particules est observée avec une densité de surface inférieure. À cette température, les particules de forme quasi sphérique sont réparties de manière homogène et la couverture de surface est réduite car les particules ont tendance à être plus compactes. La distribution en taille des particules obtenues à 450 °C est comprise entre 100 et 700 nm avec une moyenne de 422 nm ([Figure 2.5\(e\)](#)). La [Figure 2.5\(f\)](#) présente le spectre DRX de l'échantillon recuit à 450 °C montrant la présence des pics attribués aux plans (101), (002), (110) de la structure cristalline tétragonale de l'indium. Ce spectre montre bien l'absence de l'oxyde d'indium contrairement aux échantillons recuits dans le four conventionnel. Comme expliqué ci-dessus, l'atmosphère sous vide poussé élimine l'oxygène et évite donc l'oxydation de l'indium.



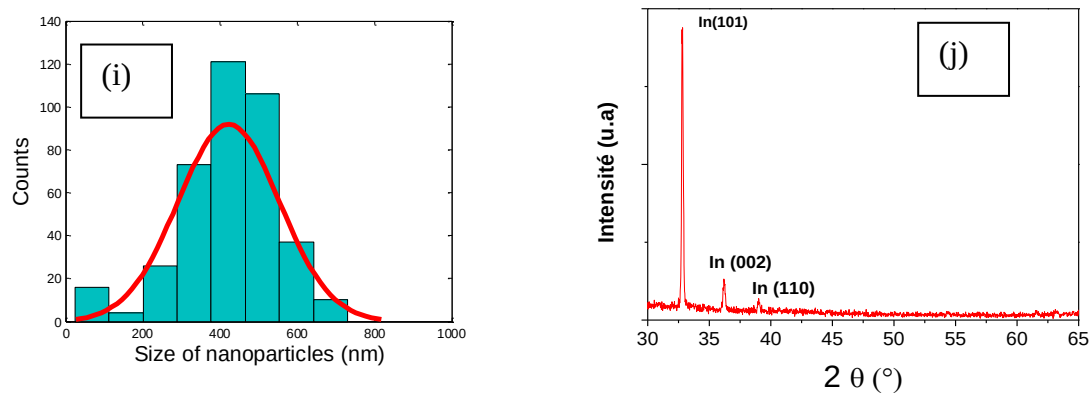
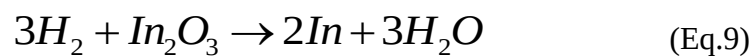


Figure 2.5 : Images MEB des échantillons In-Si recuits dans un four RTP durant 5 min à la température : (a)-(b) 300 °C, (c)-(d) 350°C, (e)-(f) 400 °C, (g)-(h) 450 °C (i) Distribution en taille et(j) Spectre DRX des In-Nps obtenues à 450 °C

3. Croissance des nano-fils de silicium :

3.1. Conditions expérimentales :

Après la formation des particules d'indium, les échantillons ont été introduits dans le réacteur de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) afin de synthétiser les SiNWs (Figure 2.2). Avant l'introduction du précurseur, les échantillons ont été traités par un plasma H_2 pendant 10 min avec un débit de 60 sccm. Cette étape est nécessaire afin d'améliorer la morphologie et la structure des particules d'indium élaborées par recuit. En effet, l'application du plasma H_2 entraîne deux phénomènes: (1) l'élimination de l'oxyde d'indium à la suite de la réaction décrite par (Eq. 9) et (2) la réduction de l'indium, confirmée par la modification de la densité, de la taille et de la forme des particules [35].



Ensuite, le silane pur (SiH_4) est introduit en tant que gaz précurseur avec un débit de 10 sccm. La température du substrat a été réglée à 400 °C.

3.2. Propriétés des SiNWs élaborés

- Etude morphologique et structurale :

Les particules d'indium formées par le recuit résistif (Figure 2.4) ont été utilisées pour la croissance des SiNWs. Le SiH_4 a été introduit durant deux différentes durées 3 et 15 min. La Figure 2.6 montre les images MEB après l'introduction du silane pendant 3 min. La Figure

2.6 (a) ne montre aucun nano-fil de silicium, mais seules les particules d'indium sont visibles. En zoomant l'image (Figure 2.6(b)), on note le début de la croissance de certains nano-fils catalysée par des particules d'indium quasi-sphériques de différentes tailles. Une autre observation intéressante est la présence d'agglomérats des particules d'indium de tailles inférieures à 200 nm. Ce résultat montre que les particules observées après le recuit résistif ne sont pas composées d'indium pur, mais d'agglomérats des In-Nps. Afin de former des nano-fils de longueurs suffisantes, le SiH_4 a été introduit pendant 15 min. La Figure 2.7 montre que :

- En augmentant la durée la longueur des fils augmente (jusqu'à environ 7 μm).
- Le mécanisme de croissance VLS est bien confirmé par la présence de la particule du catalyseur au sommet des SiNWs.
- La présence des particules avec des tailles différentes allant de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres.
- Les particules observées sont de forme quasi-sphérique et de taille plus régulière que les particules présentées dans la Figure 2.4 ce qui met en évidence l'effet du plasma H_2 sur la morphologie des particules d'indium.
- La présence des particules de taille assez grande est attribuée à la migration en surface de l'indium, car la température est beaucoup plus élevée que son point de fusion.
- La croissance longitudinale s'accompagne avec une croissance radiale des SiNWs ce qui leur donne une forme conique.
- Le diamètre des catalyseurs est plus grand que celui des nano-fils. Cette observation n'était pas rapportée lors de l'utilisation de l'or [36]. Par contre, cette différence est bien obtenue avec le catalyseur indium [37]. Cela est expliqué par la différence de la mouillabilité du silicium dans les différents catalyseurs et par la différence de l'angle de contact de la gouttelette métal-silicium avec le substrat à la température du travail [38].

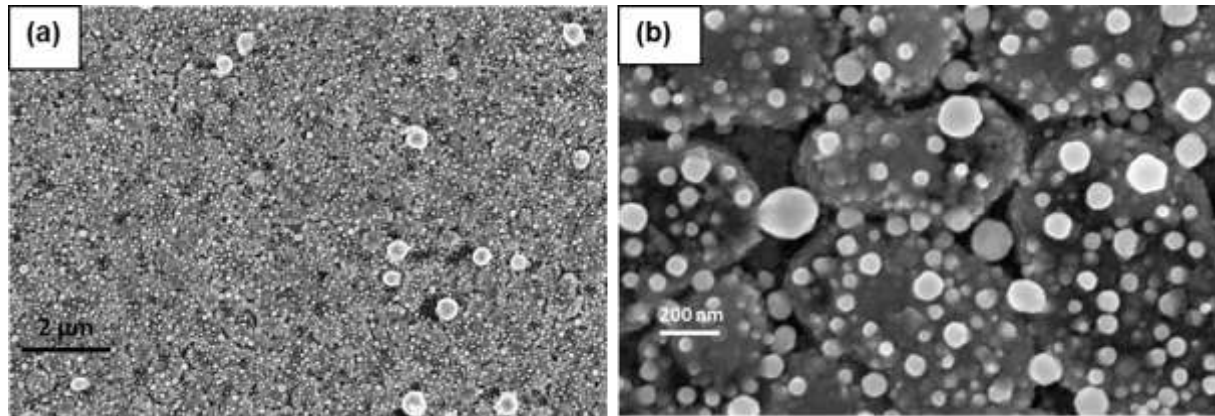


Figure 2.6: (a-b) Images MEB des SiNWs élaborés durant 3 min

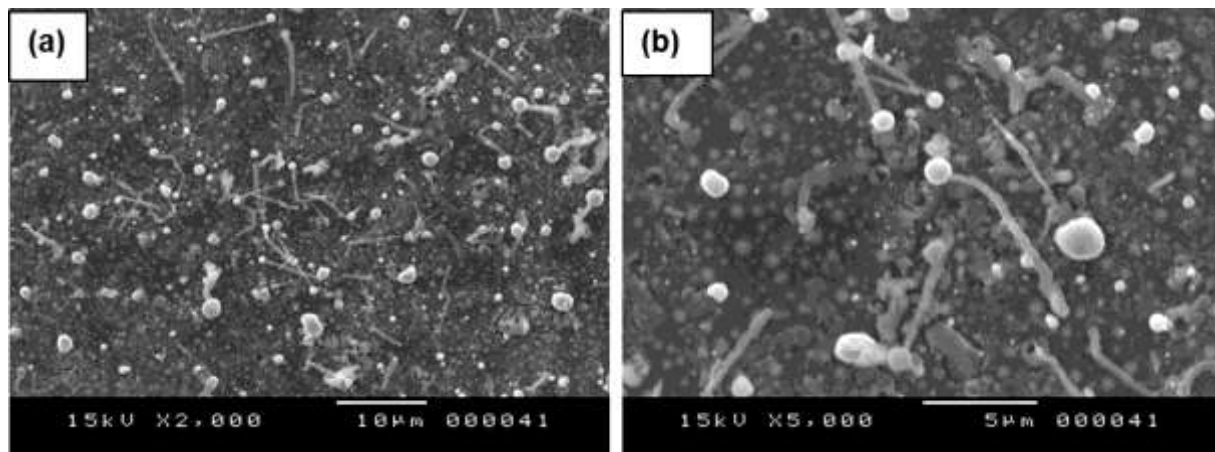


Figure 2.7: (a-b) Images MEB des SiNWs élaborés durant 15 min.

L'observation principale dans la [Figure 2.7](#) est la faible densité des SiNWs obtenus malgré l'amélioration de la morphologie du catalyseur. Comme discuté précédemment, la présence de l'oxyde d'indium diminue l'effet catalytique de l'indium. Pour confirmer la présence de l'oxyde d'indium, les SiNWs ont été caractérisés par DRX. La [Figure 2.8](#) compare les spectres DRX des échantillons In-Si après recuit résistif et après le traitement par l'hydrogène. Ces spectres montrent la persistance de l'oxyde d'indium, indiquant que le traitement à l'hydrogène n'était pas suffisant pour éliminer totalement l'oxyde. Après le traitement H_2 , certains pics d' In_2O_3 ((211), (400), (332), (611)) ont été éliminés et l'intensité du pic (222) a bien diminué, tandis qu'un nouveau pic (112) d'indium est apparu.

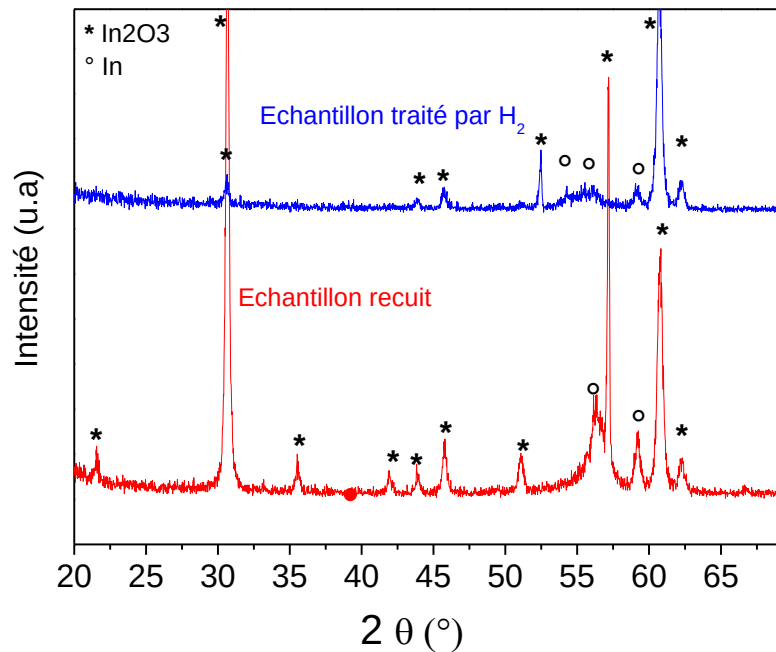


Figure 2.8: Spectres DRX des échantillons In-Si recuits et traités par plasma H_2

Les images MEB montrent aussi que les SiNWs obtenus sont orientés aléatoirement. Afin de déterminer l'orientation des SiNWs, on a comparé entre le spectre DRX des SiNWs et celui de l'échantillon recuit (avant introduction dans la PECVD). Les pics de diffraction de rayons X de silicium dans les SiNWs se chevauchent avec ceux du substrat de silicium (Figure 2.9). Cependant, en comparant les intensités des pics de silicium avant et après le procédé PECVD, une augmentation de l'intensité des pics de silicium attribués aux plans (111), (220) et (311) a été observée, ce qui a été attribué à l'apport de silicium à partir du gaz précurseur (SiH_4), démontrant la croissance des fils le long de ces orientations. En outre, la largeur à mi-hauteur (FWHM) de ces pics a augmenté après la formation des fils en raison de la différence de taille des cristallites entre le substrat du silicium et les nano-fils. L'analyse DRX confirme aussi la présence de l'oxyde après la croissance des SiNWs qui a entraîné une faible densité de croissance.

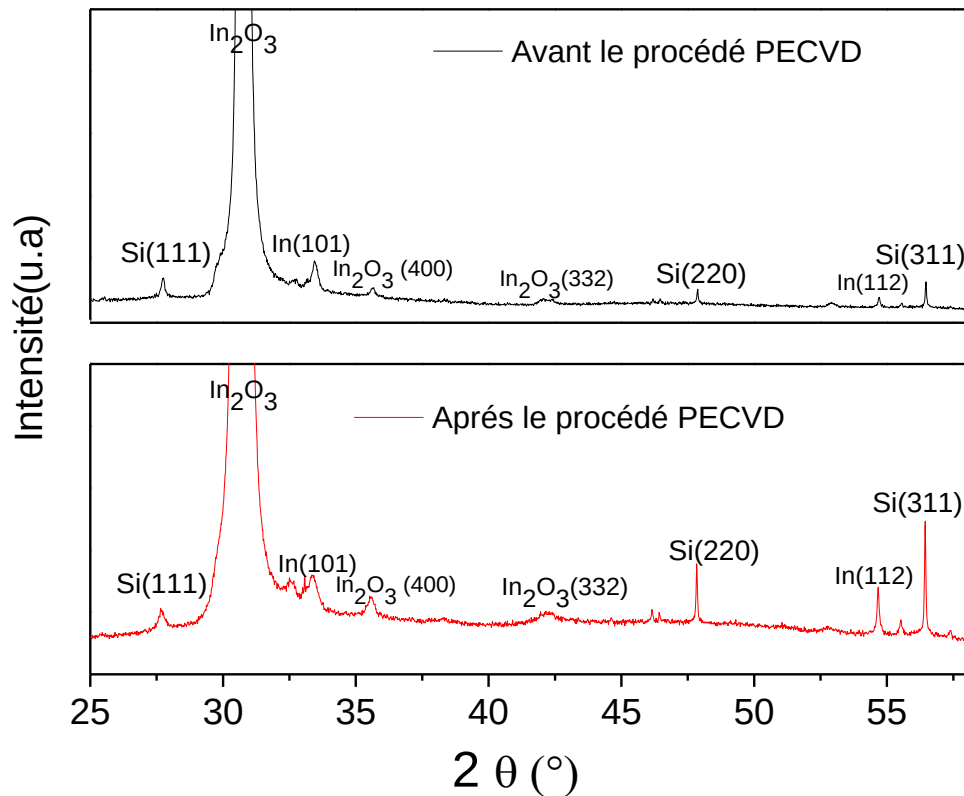


Figure 2.9: Spectres DRX des échantillons avant et après le procédé PECVD

Les structures obtenues ont été également caractérisées par microscopie électronique en transmission (TEM) en champ clair, ce qui permet de distinguer les couches amorphes (contraste clair) et cristallines (contraste sombre). La [Figure 2.10 \(a\)](#) montre l'image TEM d'un nano-fil montrant une structure cœur-coquille constituée d'une coquille amorphe (contraste clair) recouvrant du silicium cristallin (contraste sombre), comme le confirment les taches en surbrillance dans le cliché de diffraction (Inset de la [Figure 2.10\(a\)](#)). Le fil présenté a un diamètre de 462 nm dont la partie cristalline est de 277 nm. La présence de silicium amorphe est également confirmée par analyse Raman. Les spectres Raman des échantillons de c-Si et des nano-fils sont présentés dans la [Figure 2.10\(b\)](#). Des pics Raman attribués à la diffusion du phonon optique du premier ordre de c-Si ont été obtenus pour les échantillons c-Si et SiNWs à 520 cm^{-1} et 513 cm^{-1} , respectivement. De plus, le spectre Raman de des SiNWs présente un mode supplémentaire bien prononcé situé à 475 cm^{-1} , attribué au silicium amorphe.

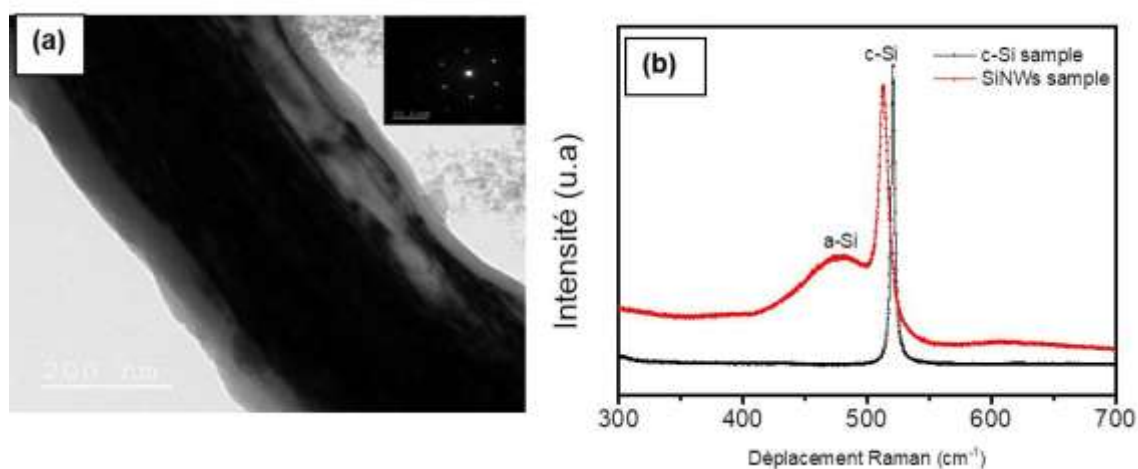


Figure 2.10: (a) Image TEM d'un nano-fil montrant la structure cœur-coquille. Inset: Cliché de diffraction (b) Spectres Raman des échantillons c-Si et SiNWs

- Etude de la diffusion de l'indium :

La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), couplée au TEM, réalisée au sommet et au milieu d'un nano-fil montre qu'il ne contient que du silicium (Figure 2.11). L'absence d'oxygène confirme que la couche amorphe est constituée de silicium amorphe. De plus, ce résultat montre que l'indium n'a pas diffusé dans le nano-fil, ce qui est très bénéfique pour les applications électroniques. L'analyse EDS d'une particule catalyseur après la croissance du fil de silicium montre qu'elle est composée de silicium et d'indium formant l'alliage Si-In, comme le prédit le mode VLS (Figure 2.11 (c)). Les traces de carbone et de cuivre sont attribuées à la grille TEM. Les pourcentages atomiques de silicium et d'indium dans la particule et dans le fil sont résumés dans le Tableau 2.1.

Elément	Particule	Sommet du nano-fil	Milieu du nano-fil
Silicium (% atomique)	51.1	98.8	99.4
Indium (% atomique)	48.9	1.2	0.6

Tableau 2.1: Pourcentages atomiques du silicium et de l'indium dans la particule et au niveau du nano-fil

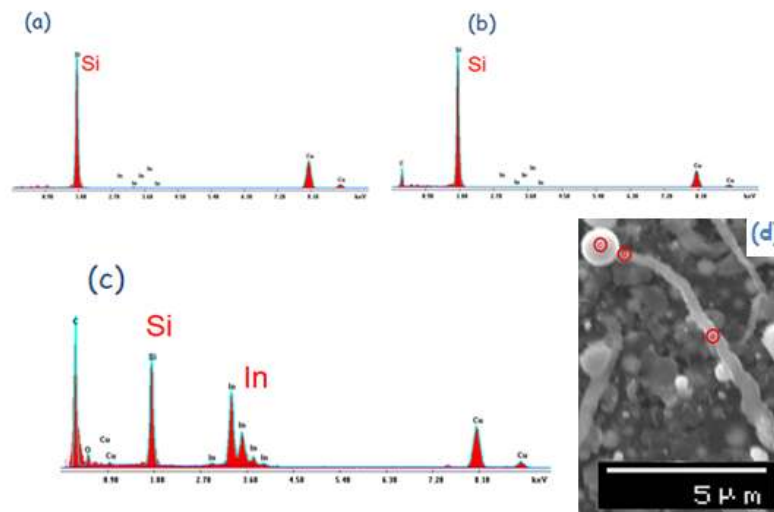


Figure 2.11: Analyse EDS au niveau (a)sommet (b) milieu du nano-fil (c) de la particule catalyseur(d) image MEB montrant le spot EDS

- Amélioration de la densité des nano-fils :

La [Figure 2.12 \(B-D\)](#) présente les SiNWs synthétisés en utilisant les particules d'indium traitées par un recuit RTP à 400 °C et à 450 °C ([Figure 2.12 \(A-C\)](#)). Comme on peut le constater, la densité des SiNWs était supérieure à celle montrée à la [Figure 2.7](#). Cette amélioration est attribuée à l'absence de l'oxyde d'indium lorsque le recuit RTP est utilisé. La plupart des particules d'indium sont actives pour catalyser la croissance. De plus, la densité des SiNWs pour la température de 400 °C était supérieure à celle obtenue avec une température de 450 °C expliquée par la densité initiale des In-Nps ([Figure 2.12 \(A-C\)](#)). Ce résultat met en évidence l'effet néfaste de l'oxydation du métal. Les longueurs de SiNWs obtenues sont environ 0.5 μm, inférieures à celles obtenues avec le recuit résistif ([Figure 2.7](#)) dans les mêmes conditions de croissance. En fait, dans ce dernier cas, il y a moins de particules d'indium actives à alimenter par le précurseur, ce qui conduit à des SiNWs plus longs. Cependant, la forme des fils ne semble pas dépendre des conditions de recuit du catalyseur, car les fils synthétisés dans les deux cas sont courbés et pliés. Ces défauts de croissance pourraient représenter un obstacle pour l'intégration des SiNWs dans les dispositifs. Ce phénomène observé pourrait s'expliquer par le changement de direction de la croissance [\[39\]](#). Dans la littérature, de nombreux travaux de recherche ont indiqué que des SiNWs droits sont obtenus à des températures de croissance élevées dépassant généralement 600 °C [\[40\]](#). Mais, la principale motivation de l'utilisation de l'indium comme catalyseur est la

diminution de la température de croissance. Donc, ça sera mieux d'étudier d'autres paramètres expérimentaux afin de mieux contrôler la morphologie des SiNWs, telle que la puissance.

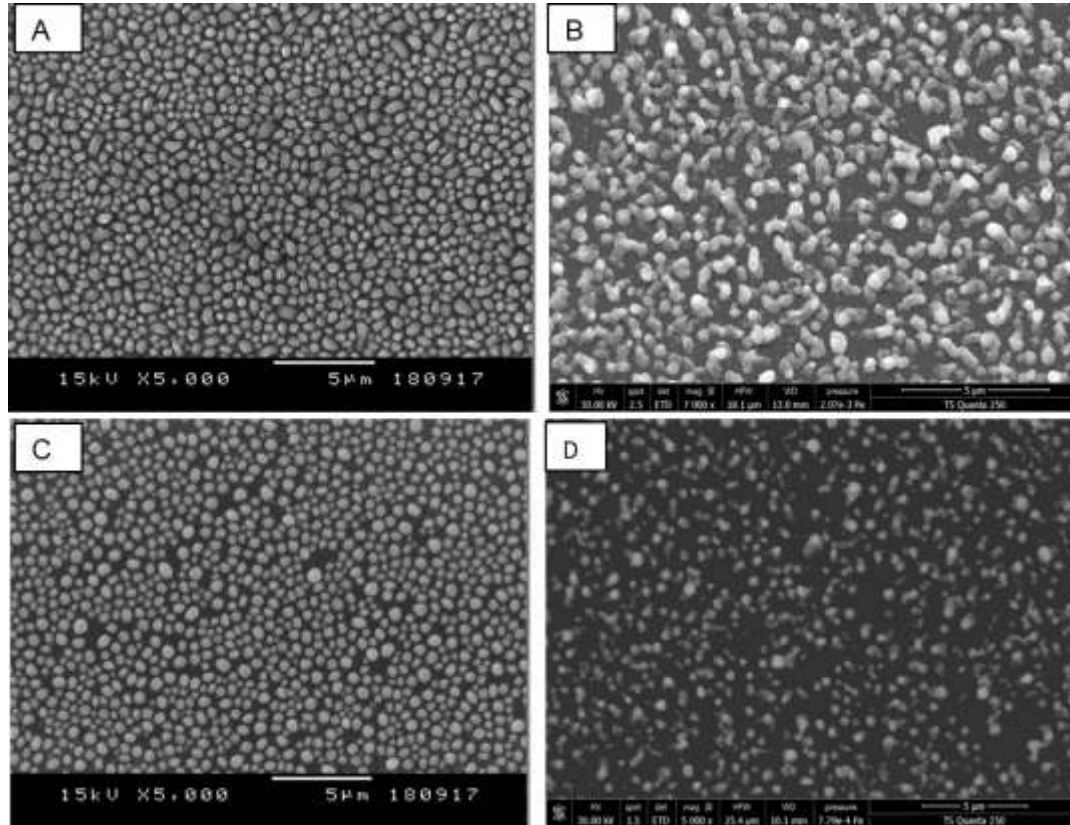


Figure 2.12: Images MEB des In-Nps obtenues par four RTP à 400 °C (A) et les nano-fils correspondants (B) In-Nps obtenues par four RTP à 450 °C(C) et les nano-fils correspondants (D)

4. Conclusions :

Dans ce chapitre, on a rapporté la croissance des nano-fils du silicium par le mode VLS à basse température (400 °C). Les SiNWs ont été catalysés par l'indium, un métal formant avec le silicium un système à faible température d'eutectique. Les particules d'indium ont été synthétisées par recuit des couches d'indium selon deux procédés de recuit différents: procédé conventionnel et procédé RTP. Les conditions de recuit ont des effets significatifs sur les propriétés des particules: (1) la morphologie (forme, taille, densité) (2) la formation d'oxydes. En particulier, dans ce travail, nous avons démontré que la présence de l'oxyde d'indium influe sur la croissance des SiNWs, en particulier sur la densité. Le contrôle de la densité, du diamètre, de l'orientation et de la morphologie des SiNWs reste un défi car il dépend de nombreux paramètres expérimentaux.

IV. Croissance et caractérisation des SiNWs élaborés par le mode VLS et catalysés par le bismuth [41]

1. Formation du catalyseur métallique: Effet du recuit :

Comme déjà mentionné, le bismuth forme avec le silicium un alliage à température d'eutectique basse (271°C), ce qui motive son utilisation comme catalyseur pour la croissance des nano-fils. Cependant, il présente comme inconvénient une pression de vapeur élevée, de sorte qu'il peut facilement s'évaporer lors de la formation des nanoparticules ou lors de la croissance des SiNWs. Dans cette partie, on présente une étude d'optimisation des particules de bismuth à partir de différents traitements thermiques d'une couche mince de bismuth. Soit en ex-situ ou in situ (à l'air, sous vide ou dans une atmosphère gazeuse ou plasma), un recuit permet de modifier la structure, la cristallinité et les propriétés physico-chimiques des couches minces.

- Elaboration des particules de bismuth sous vide :

Les particules de bismuth (Bi-Nps) ont été synthétisées in ex-situ dans un four RTP en faisant varier la pression du vide. Deux épaisseurs différentes de bismuth (10 et 50 nm) ont été déposées sur des substrats de silicium par évaporation thermique. Les échantillons ont été recuits pendant 5 min à différentes températures (300, 400 et 500 °C) sous une pression de vide de 10^{-6} mbar. Pour une température de 300 °C (Figure 2.13 (a)), la formation des Bi-Nps a été obtenue avec une faible densité alors qu'en augmentant la température, la densité diminue (Figure 2.13 (b)) jusqu'à ce que la surface apparaisse lisse et continue, et aucune particule distincte n'a été observée à 500 °C (Figure 2.13 (c)). En effet, la pression de vapeur du bismuth est d'environ $1,013 \times 10^{-3}$ mbar à 400°C, donc un recuit sous un vide poussé de l'ordre de 10^{-6} mbar conduit à l'évaporation du bismuth à ces températures de travail.

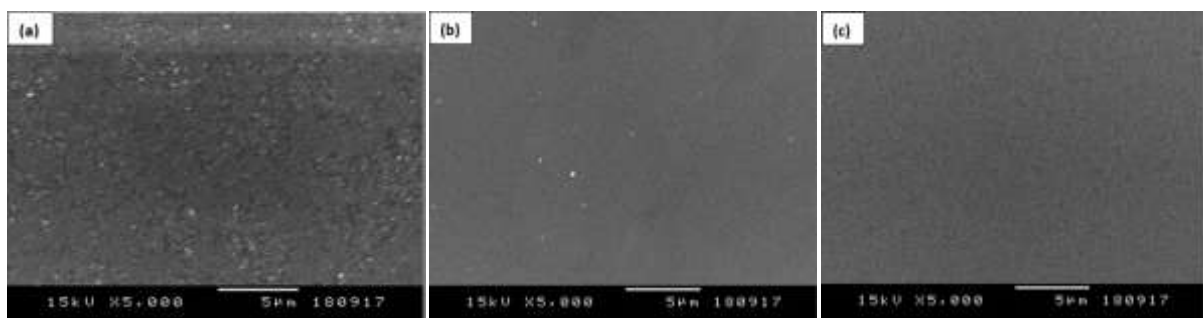


Figure 2.13: Images MEB d'une couche continue Bi de 50 nm après recuit à une pression de vide de 10^{-6} mbar à la température : (a) 300 °C, (b) 400°C, (c) 500 °C pendant 5 min

Tenant compte des résultats précédents, la pression du vide et la température ont été fixées à 10^{-1} mbar et 300 °C, respectivement, et le temps de recuit a été varié (5, 15 et 30 min). On constate, qu'en diminuant la pression, la densité obtenue s'est améliorée considérablement. En augmentant le temps de recuit, la densité des particules diminuait et les nanostructures sont plus espacées (Figure 2.14 (a-c)). La taille moyenne des Bi-Nps obtenues était d'environ 119 nm, 140 nm et 52 nm pour les temps de recuit de 5 min, 15 min et 30 min, respectivement. En diminuant l'épaisseur de la couche Bi de 50 à 10 nm, la densité des particules diminue alors que la forme sphérique des nanoparticules est observée pour les deux épaisseurs (Figure 2.14(a) et (d)). Un diamètre moyen des particules est d'environ 94 nm pour 10 nm de Bi.

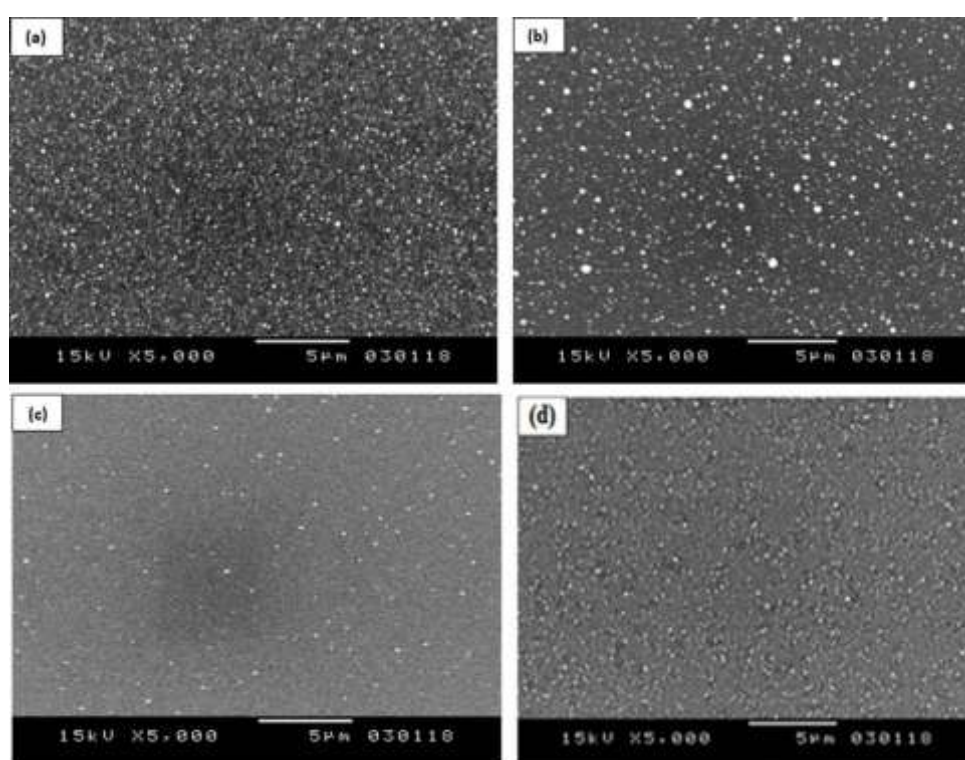


Figure 2.14: Formation des particules de Bi à 300°C à 10^{-1} mbar à partir d'une couche de Bi d'épaisseur 50 nm durant (a) 5 min (b) 15 min (c) 30 min et d'une couche d'épaisseur 10nm durant (d) 5 min.

Les échantillons obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) en mode rasant. La Figure 2.15 montre les spectres DRX des Nps-Bi formées à différentes durées.

Le spectre DRX du substrat Bi/Si présente un seul pic faible situé à $2\theta = 56^\circ$ correspondant à Bi (024). Après recuit pendant 30 min, on note l'apparition d'un pic de Bi (024) situé à $2\theta = 56.2^\circ$ en plus d'un pic d'oxyde de bismuth Bi_2O_3 (111) à 27.9° . Pour les échantillons recuits pendant 5 et 15 min, un pic Bi(012) et un pic Bi_2O_3 (222) ont été détectés. Les pics de bismuth

correspondent à la structure cristalline hexagonale (référence carte 96-500-0216) tandis que les pics Bi_2O_3 sont attribués à la structure cubique (référence carte 96-720-2529). L'échantillon recuit pendant 15 min présentait un pic supplémentaire situé à 26.5° et attribué au plan (101) de la structure triclinique du bismuth (référence carte n° 96-151-2496). L'oxyde de bismuth est justifié par la présence d'oxygène pendant le recuit à faible pression de vide.

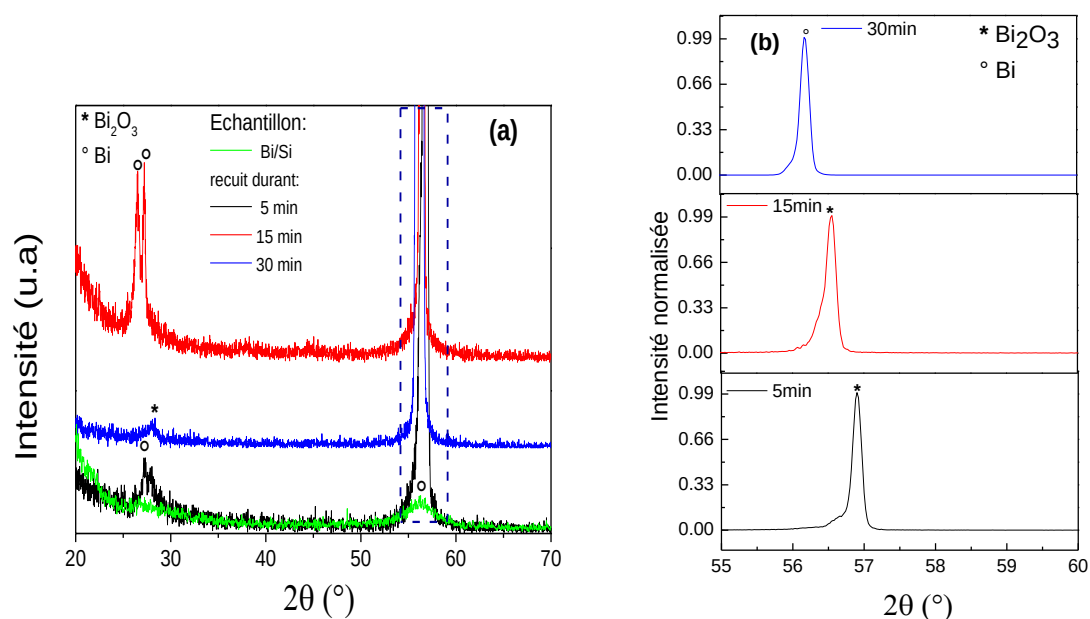


Figure 2.15 : (a) Spectres DRX des Bi-Nps formées (b) agrandissement de la zone (55-60 °).

- Elaboration des particules de bismuth sous gaz H_2 :

Dans cette partie, un four industriel RTP de type « Analysis AsOne » est utilisé pour optimiser la formation des particules de bismuth sous gaz H_2 . Le [Tableau 2.2](#) récapitule les paramètres utilisés :

Echantillon	Epaisseur (nm)	Température (°C)	Débit (sccm)	Durée (min)
S ₁	50	450	100	5
S ₂	50	350	100	5
S ₃	50	450	50	5
S ₄	10	450	100	5

Tableau 2.2: Paramètres du recuit dans le four RTP sous gaz H_2 .

La [Figure 2.16 \(a-b\)](#) montre clairement la formation des particules de bismuth à 450 °C (échantillon S₁). On constate que les particules sont uniformément réparties sur la surface avec une densité de couverture de surface homogène. Les structures sont de forme quasi-sphérique avec une taille moyenne et une densité de surface d'environ 197 nm et 22% respectivement. La réduction de la température de recuit à 350 °C (échantillon S₂) donne lieu à une morphologie de surface très différente de celle de l'échantillon S₁ ([Figure 2.16 \(c-d\)](#)). Des agglomérats formés de particules de forme quasi sphérique couvrent la surface totalement. Cette morphologie peut être justifiée par le faible apport d'énergie à cette température, qui n'est pas très élevée par rapport au point de fusion du bismuth ($T_{\text{fusion}} = 271$ °C) ce qui n'est pas suffisant pour réduire la couche de Bi. La réduction du débit à 50 sccm (échantillon S₃) conduit à des Bi-Nps quasi sphériques comme dans le cas de l'échantillon S₁ ([Figure 2.16 \(e-f\)](#)). Il est évident que l'augmentation du débit d'hydrogène permet une réduction plus importante de la couche métallique. En effet, l'introduction et la diffusion d'hydrogène dans le matériau le rend fragile influencé à la fois par la quantité d'hydrogène adsorbée et par la microstructure du matériau. De plus, l'hydrogène ne pouvait réagir avec les métaux que sous forme d'atomes d'hydrogène ou d'ions. Ainsi, l'hydrogène gazeux n'est pas adsorbé par les métaux à température ambiante, car il est sous forme moléculaire. Cependant, à mesure que la température augmente, les molécules ont tendance à se dissocier en atomes individuels permettant l'adsorption à ces températures plus élevées. Ainsi, à mesure que la température augmente dépassant T_{fusion} du métal, plus d'atomes d'hydrogène sont disponibles pour dissocier la couche métallique. La [Figure 2.16 \(g-h\)](#) montre les particules obtenues pour une épaisseur de bismuth de 10 nm (échantillon S₄). Les structures obtenues sont homogènes de forme sphérique avec une taille variant de 46 à 428 nm avec une taille moyenne de 255 nm et une couverture de surface de 6.6 %.

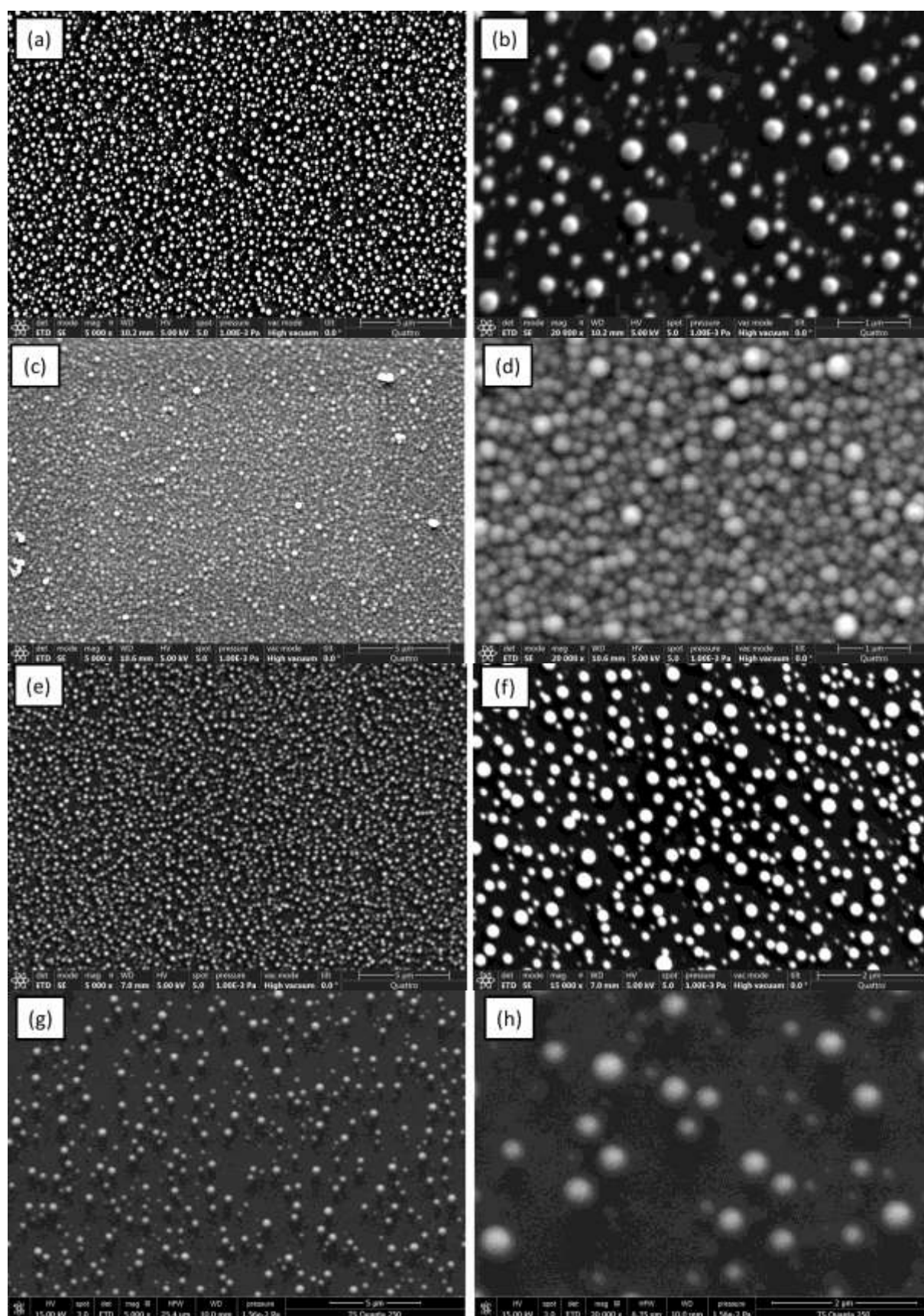


Figure 2.16: Formation des particules de Bi sous gaz H_2 durant 5 min à partir d'une couche de Bi d'épaisseur 50 nm (a-b) à 450 °C (c-d) à 350 °C (e-f) à 450 °C avec un débit de 50 sccm (g-h) à partir d'une couche d'épaisseur 10nm à 450 °C .

L'analyse DRX montre que tous les échantillons présentent des pics de bismuth de structure cristalline hexagonale. Pour les échantillons S_1 , S_3 et S_4 , on distingue la présence de plans de bismuth (012), (104), (110), (015), (006), (202), (024), (205) et (122) (Figure 2.17 (a)). Les pics de bismuth sont très bien identifiés, prouvant la haute cristallinité des structures obtenues, et confirmant la morphologie obtenue. Les échantillons S_3 et S_4 , présentent en plus, un pic d'oxyde de bismuth Bi_2O_3 (222) (Figure 2.17 (b)). L'oxyde de bismuth pourrait se former lors du recuit conduisant à la formation d'une structure cœur-coquille avec les particules de bismuth, avec une température de fusion plus élevée (817 °C) que le bismuth (271 °C), empêchant la formation de bismuth pur. La présence de l'oxyde de bismuth pour l'échantillon S_3 pourrait s'expliquer par le débit d'hydrogène plus faible utilisé par rapport à l'échantillon S_1 . En effet, l'hydrogène a un rôle important pour éliminer l'oxyde formé lors de la synthèse. L'échantillon S_2 présente un pic de bismuth $\text{Bi}(012)$ situé à $2\theta = 27.3^\circ$ et deux pics d'oxyde de bismuth Bi_2O_3 (111) et Bi_2O_3 (222) situés à 28.1° et 57.3° respectivement justifiant les structures obtenues.

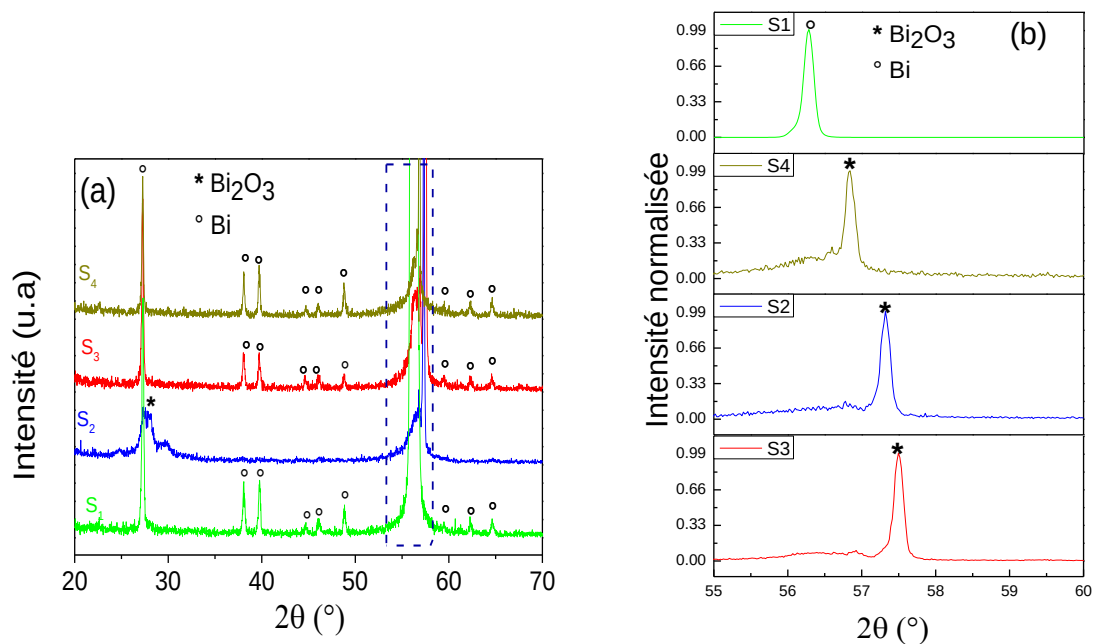


Figure 2.17 : (a) Spectres DRX des Bi-Nps formées (b) agrandissement de la zone (55-60 °).

- Elaboration des particules de bismuth sous plasma H_2 :

Dans cette partie, on propose l'élaboration des particules de bismuth sous plasma d'hydrogène dans un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Le [Tableau 2.3](#) récapitule les paramètres expérimentaux.

Echantillon	Epaisseur (nm)	Température (°C)	Débit (sccm)	Durée (min)	Puissance RF (w)	Pression (μbar)
S ₅	50	350	100	10	5	600
S ₆	50	450	100	10	5	600

Tableau 2.3 : Paramètres expérimentaux pour la synthèse des Bi-Nps sous plasma H_2 dans la PECVD.

La [Figure 2.18 \(a\)](#) montre l'image MEB de l'échantillon S₅. On remarque la formation des îlots inhomogènes de forme allongée de différentes tailles. On peut également distinguer la présence de quelques particules homogènes et régulières en taille de forme quasi sphérique. La taille moyenne et la densité des particules quasi-sphériques sont de l'ordre de 183 nm et 7 % respectivement. L'influence de la température du substrat sur la formation des structures de bismuth a été étudiée. La [Figure 2.18 \(b\)](#) montre l'image MEB de l'échantillon S₆ avec une température de substrat réglée à 450 °C. Contrairement à l'échantillon S₅, on constate que les particules sont devenues plus uniformes, plus homogènes de forme quasi sphérique avec une taille moyenne et une densité d'environ 241 nm et 17.5 % respectivement.

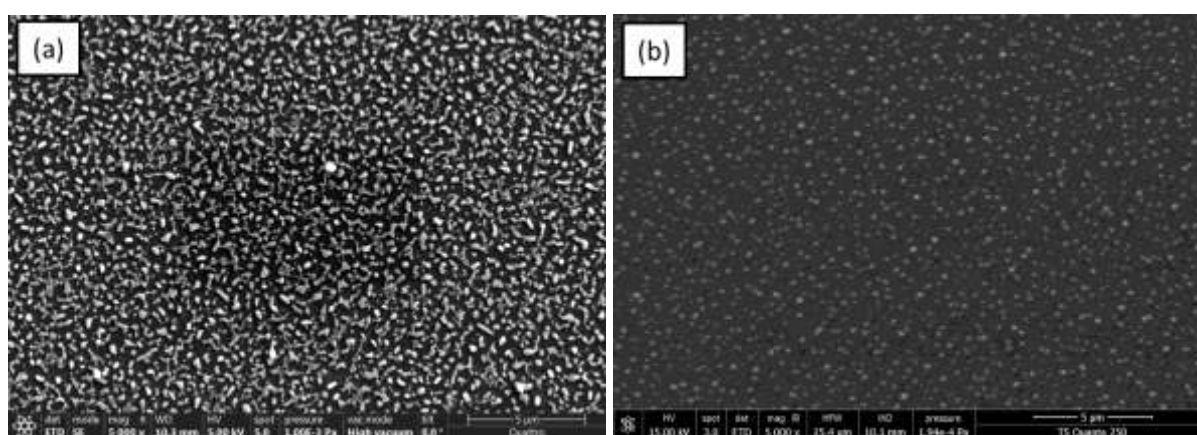


Figure 2.18: Formation des particules de Bi sous plasma H_2 durant 10 min à partir d'une couche de Bi d'épaisseur 50 nm (a) à 350 °C (b) à 450 °C.

2. Croissance des nano-fils du silicium:

Dans la littérature, peu de travaux ont rapporté la croissance des SiNWs catalysée par le bismuth pour les inconvénients mentionnés auparavant [42-45]. Dans cette partie, on va présenter quelques tentatives de croissance des SiNWs catalysés par les particules de bismuth élaborées à partir d'une couche de bismuth d'une épaisseur 10 nm in-situ sous plasma H_2 et ex-situ sous gaz H_2 (Figure 2.19) [46].

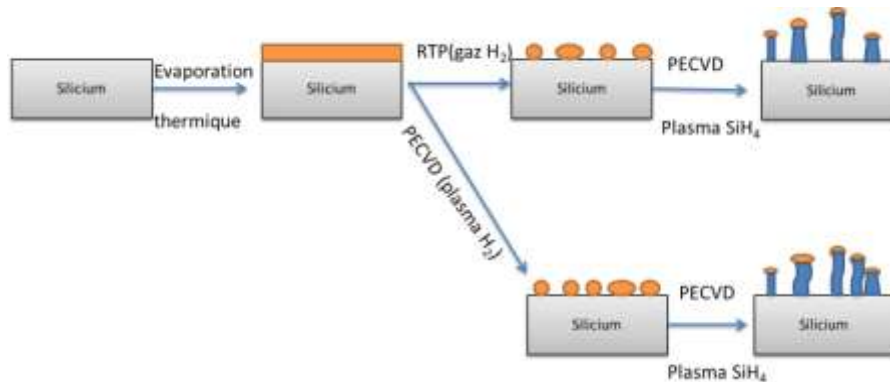


Figure 2.19: Schéma de principe de la procédure expérimentale proposée pour la croissance des SiNWs

Le Tableau 2.3 et le Tableau 2.4 récapitulent les paramètres expérimentaux utilisés.

	Plasma	Température (°C)	Débit (sccm)	Durée (min)	Puissance RF (w)	Pression (μbar)
Etape 1	H_2	450	100	10	20	600
Etape 2	SiH_4	500, 550, 600	10	45	7	600

Tableau 2.3: Paramètres expérimentaux de la synthèse des SiNWs (Effet de la température du substrat)

	Plasma	Température (°C)	Débit (sccm)	Durée (min)	Puissance RF (w)	Pression (μbar)
Etape 1	H_2	450	100	10	20	600
Step 2	SiH_4	600	10	10, 20, 45	7	600

Tableau 2.4: Paramètres expérimentaux de la synthèse des SiNWs (Effet de la durée)

Le bismuth, comme la plupart des métaux post-transition, a une tension de surface inférieure à la valeur minimale requise pour un métal en état liquide favorisant une croissance VLS stable [47]. Le bismuth avec une tension de surface d'environ $0.35 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ catalyserait donc difficilement la croissance des SiNWs. Une autre caractéristique limitant l'effet catalytique de ces métaux est la solubilité du silicium au point eutectique qui est inférieure à 1 % atomique. Ainsi, la croissance des SiNWs par ce type de métaux pourrait être améliorée par plasma ou en augmentant les températures de croissance [48]. La température de croissance est variée de 500 à 600 °C.

La Figure 2.20 (a) montre qu'à 500 °C aucune croissance n'est obtenue, ce qui peut être justifié par la faible concentration de silicium dans le catalyseur et le temps d'incubation élevé ralentissant la croissance. En comparant les particules de bismuth avant (Figure 2.16 (g-h)) et après traitement SiH_4 (Figure 2.20 (a)), la taille des particules et la couverture de surface ont été considérablement augmentées, confirmant l'adsorption du silicium dans les gouttelettes de bismuth.

En augmentant la température jusqu'à 550 °C, on peut observer l'apparition de certains SiNWs avec des particules de bismuth sur leurs sommets confirmant le processus VLS. Les SiNWs obtenus, avec une longueur allant jusqu'à 6 μm , sont pliés et courbés avec une forme conique en raison du dépôt de silicium sur leurs parois latérales. Les fils synthétisés semblent être catalysés par des particules de petite taille qui pourraient être saturés par le silicium plus rapidement que les plus grandes particules.

A 600 °C, la densité des SiNWs est supérieure à celle obtenue à 550 °C. Cette amélioration est attribuée à la présence de plus de particules de bismuth actives pour catalyser la croissance. Les fils sont courbés, pliés et orientés de manière aléatoire. En effet, Il a été montré dans la littérature que pour les métaux à faible tension de surface, aucune direction de croissance préférentielle n'est observée [25] expliquée par la position instable des particules métalliques au sommet des SiNWs.

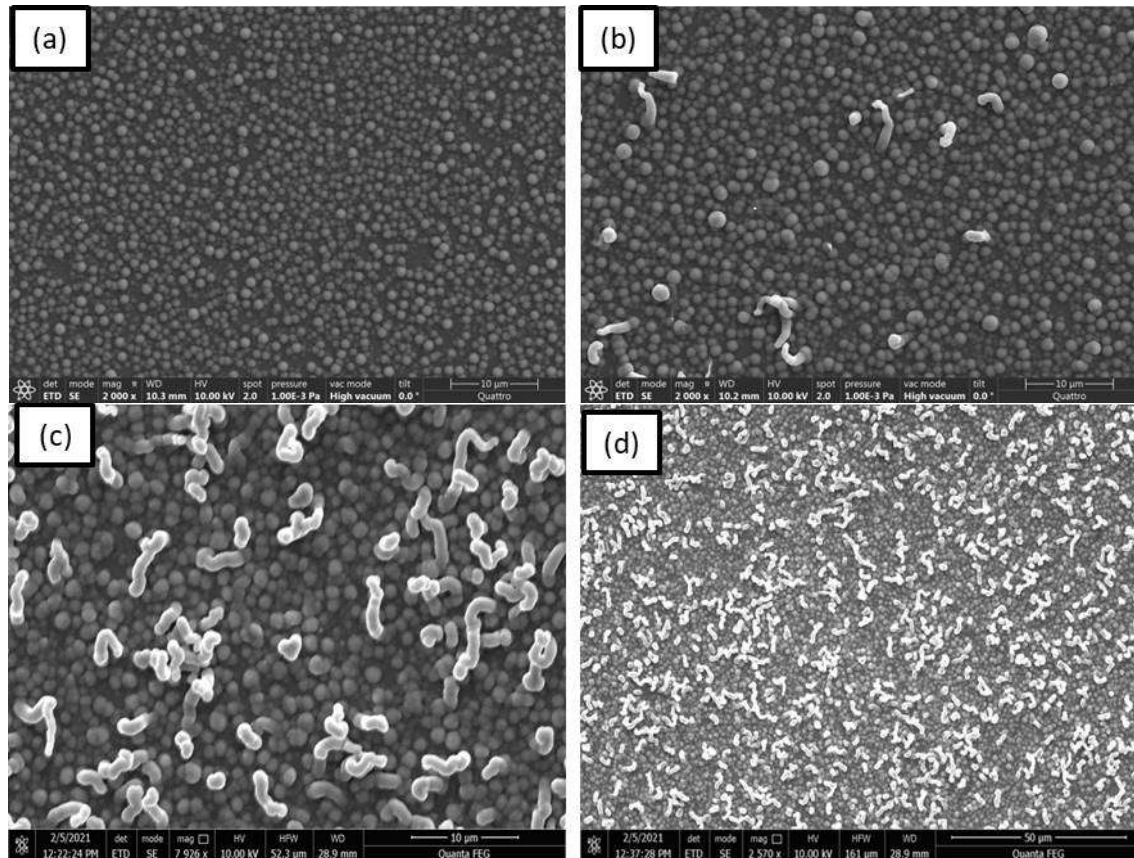


Figure 2.20 : Images MEB de structures obtenues à différentes températures de croissance (a) 500 °C (b) 550 °C (c-d) 600 °C.

En plus de différentes causes mentionnées ci-dessus, l'existence des catalyseurs inactifs pourrait être attribuée au dépôt d'une couche amorphe de silicium (a-Si:H) sur les particules de bismuth pendant la croissance. La présence de la couche amorphe est confirmée par l'amélioration de la durée de vie des porteurs minoritaires (τ_{eff}) après traitement SiH_4 (Figure 2.21). La durée de vie moyenne τ_{eff} passe de 17 μs à 32 μs . De plus, après l'introduction de SiH_4 , la durée de vie est plus uniforme, comme le montre l'histogramme correspondant.

Afin d'étudier l'effet du temps sur la croissance des SiNWs, la température du substrat a été fixée à 600 °C. Le SiH_4 a été introduit pendant 10 et 20 min. La Figure 2.22 montre qu'à 10 min, aucun SiNW n'a été obtenu, cependant certaines particules semblent plus brillantes que d'autres indiquant le début de la croissance. A 20 min, certains SiNWs ont été observés avec une densité inférieure à celle obtenue à une durée de 45 min (Figure 2.20 (c-d)) et une longueur variant d'environ 600 nm à 850 nm.

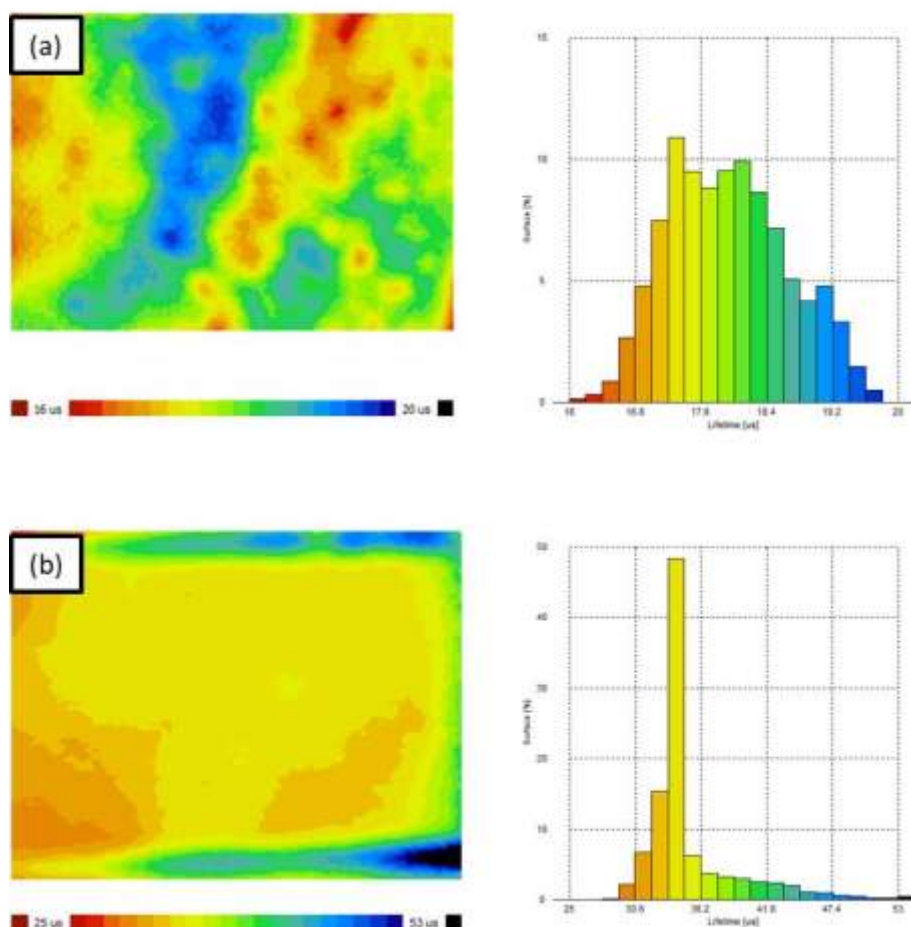


Figure 2.21 : Cartographie de la durée de vie et histogramme correspondant de l'échantillon Bi-Nps (a) avant traitement (b) après traitement SiH_4 à 600°C .

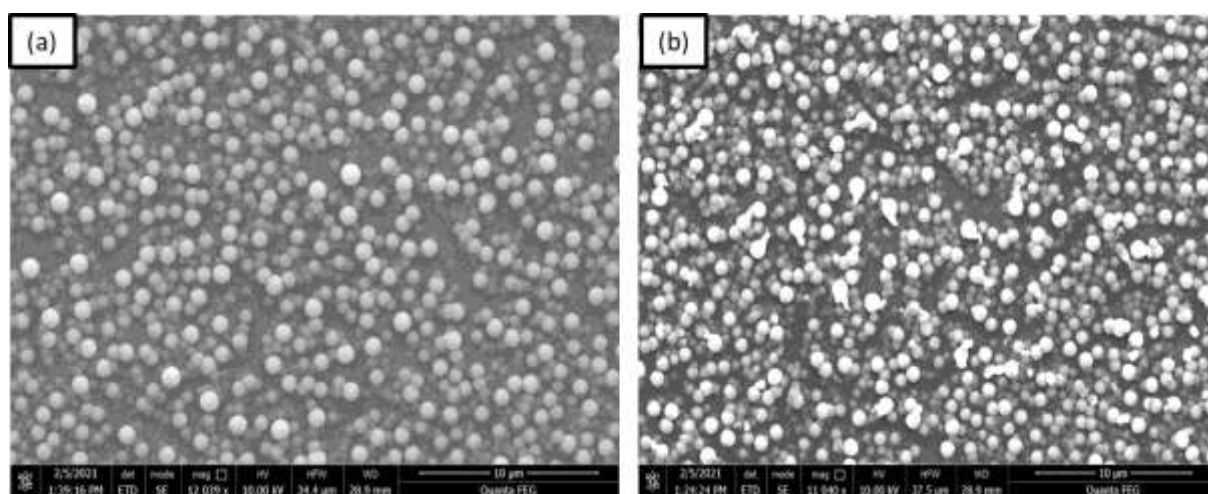


Figure 2.22 : Images MEB des structures obtenues à différentes durées de croissance (a) 10 min (b) 20 min.

La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) réalisée au niveau d'un fil montre qu'il ne contient que du silicium (Figure 2.23 (a)) cependant la particule au sommet du SiNW contient du silicium et du bismuth (Figure 2.23 (b)) formant l'alliage Si-Bi, comme le prédit le procédé VLS.

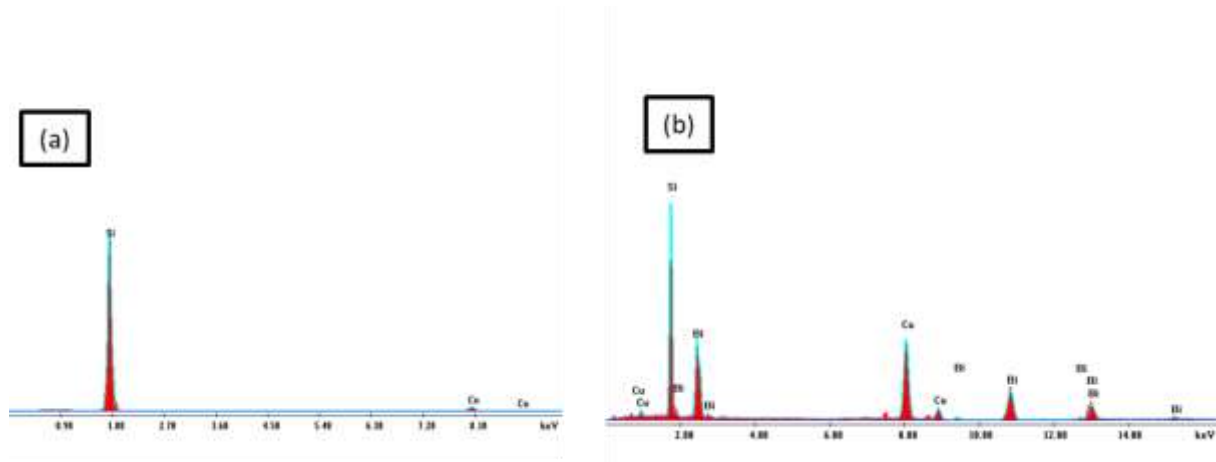


Figure 2.23 : Spectres EDS réalisés au niveau de (a) milieu d'un SiNW (c) une particule de bismuth au sommet d'un SiNW.

La croissance tout in-situ a également été réalisée en introduisant un substrat Bi/Si dans les mêmes conditions à savoir à une température du substrat de 600 °C et une durée de traitement de 45 min. L'application du plasma d'hydrogène permet la formation des particules de bismuth en réduisant la couche de bismuth comme le montre la Figure 2.24 (a). Comme dans le cas des SiNWS catalysés par les particules obtenues par le procédé RTP (Figure 2.20 (c-d)), les fils obtenus de longueur allant jusqu'à 12 μm sont orientés de manière aléatoire mais semblent être plus droits (Figure 2.24 (b-c)). On y distingue aussi la présence des particules à leur sommet confirmant le mode VLS.

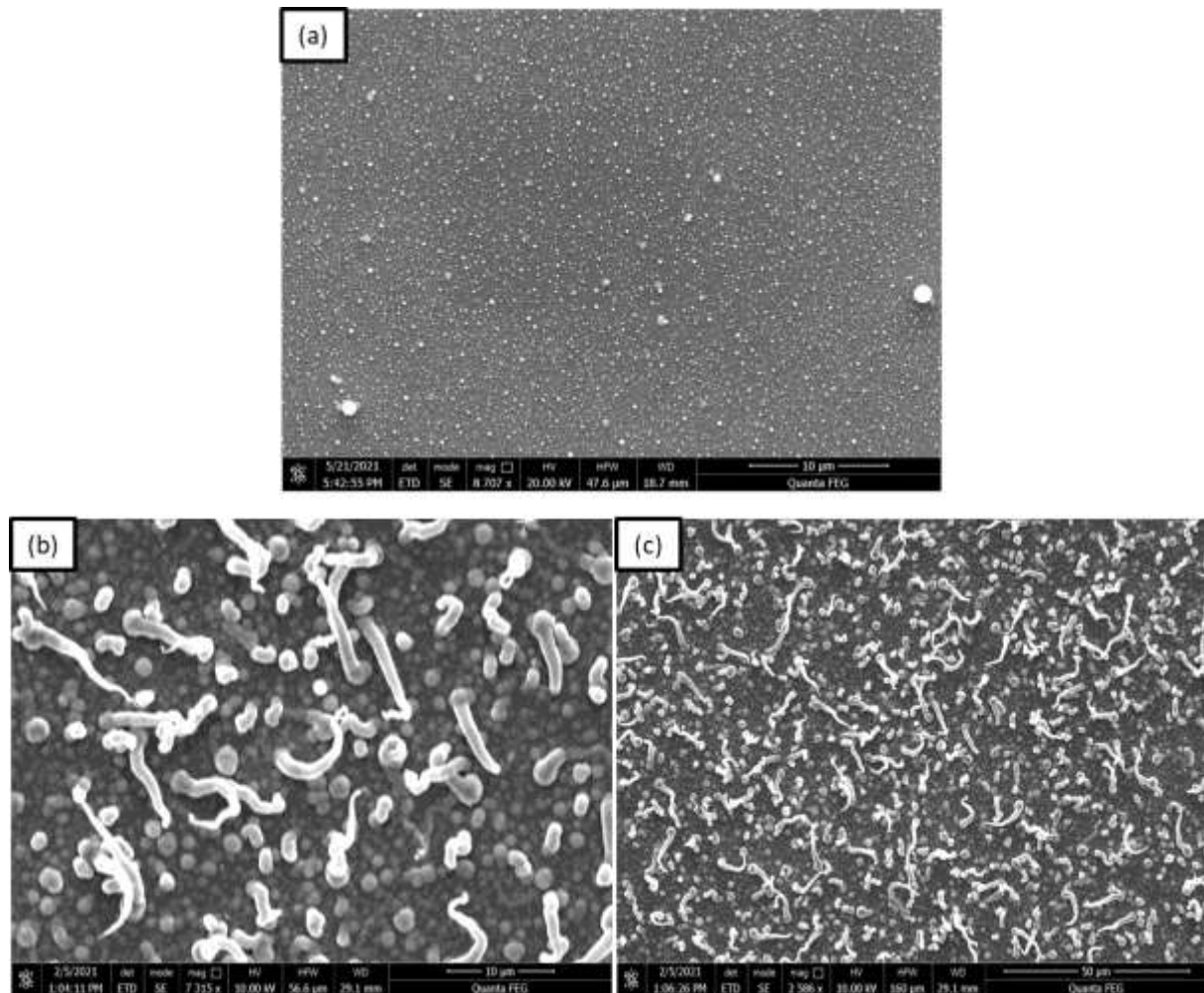


Figure 2.24 : Images MEB des (a) particules de bismuth obtenues in-situ sous plasma H_2 (b-c) SiNWs obtenus à 600 °C durant 45 min sous SiH_4 .

3. Conclusion :

Dans ce chapitre, on a étudié l'optimisation de la synthèse des particules de bismuth dédiées pour la croissances des SiNWs par le mode VLS. L'effet de différents traitements thermiques de la couche de bismuth a été étudié. En partiuclier, les propriétés morphologiques et structurales des particules obtenues ont été étudiées en variant le type de traitement (sous vide, sous gaz, sous plasma) ou les paramètres de traitement (durée, température, débit du gaz). Qu'il soit ex-situ ou in-situ, le recuit peut donner des propriétés différentes : la morphologie, la structure et la cristallinité. Dans ce travail, la croissance des SiNWs a été réussie dans un bâti de PECVD en utilisant le silane comme précurseur sous une température de 600 °C. Les SiNWs obtenus ont une épaisseur assez épaisse du au dépôt du silicium amorphe sur les parois durant la croissance. Des efforts supplémentaires seront faits pour résoudre ce problème.

Conclusions:

Dans cette partie, on a discuté les principaux résultats concernant la synthèse des nano-fils du silicium par deux approches top-down (la méthode MACE) et bottom-up (mode VLS). Chacune de deux techniques offre certains avantages et présente des inconvénients. La méthode MACE est simple et facile à procéder mais les plaquettes de silicium à graver sont assez chères et l'utilisation de l'acide fluorhydrique est déconseillée en industrie. En effet, la surveillance de l'environnement et la restriction de substances dangereuses font partie des objectifs du notre pays. En plus, durant ces dernières années, les chercheurs tunisiens trouvent des difficultés pour se procurer des produits chimiques nécessaires pour leurs travaux comme l'acide fluorhydrique (HF) obligatoire pour l'obtention des nanostructures comme le silicium poreux et les nano-fils du silicium, le trichlorure de phosphore (POCl_3) nécessaire pour le dopage type N.

La croissance par PECVD va permettre donc de surmonter ces inconvénients par l'utilisation des substrats bas coût et le contrôle de différentes caractéristiques comme le dopage selon le besoin. A notre connaissance, on est la première et la seule équipe en Tunisie qui travaille sur la croissance des nanostructures par approche Bottom-up. Les travaux engagés par notre équipe ont mis en évidence la fiabilité des processus proposés offrant ainsi la possibilité aux industriels et aux chercheurs de choisir le processus adéquat à leur application. La croissance des SiNWs par le mode VLS sera affinée par la réduction de la taille des SiNWs et la réussite de leur dopage afin de les intégrer dans des applications en microélectronique, photovoltaïque et autres.

References

- [1] R.S. Wagner, W.C. Ellis, The vapor-liquid-solid mechanism of crystal growth and its application to silicon, Transactions of the metallurgical society of aim, 233 (1967), p. 1053.
- [2] A.M. Morales, C.M. Lieber, A laser ablation method for synthesis of crystalline semiconductor nanowires, Science, 279 (1998), p. 208.
- [3] J. Goldberger, A. I. Hochbaum, R. Fan, P.D. Yang, Controlled growth of Si nanowire arrays for device integration, Nano Lett., 6 (2006), p. 973.
- [4] S. M. Koo, Q. Li, M. D. Edelstein, C. A. Richter, E. M. Vogel, Enhanced channel modulation in dual-gated silicon nanowire transistors, Nano Lett., 5 (2005), p. 2519.
- [5] B. Tian, T.J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, C.M. Lieber, Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources, Nature, 449 (2007), p. 885.
- [6] L. Balch, J. Fronheiser, B. A. Korevaar, O. Sulima, J. Rand, L. Tsakalakos, Silicon nanowire solar cells, Appl. Phys. Lett., 91 (2007), p. 233117.
- [7] G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W.U. Wang, C.M. Lieber, Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays, Nat. Biotechnol., 23 (2005), p. 1294.
- [8] Y. Cui, Q.Q. Wei, H.K. Park, C.M. Lieber, Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species, Science, 293 (2001), p. 1289.
- [9] D.D. Malivska, M.S. Vassileva, N. Tzenov, M. Kamenova, Preparation of thin porous silicon layers by stain etching, Thin Solid Films, 297 (1997), p. 9.
- [10] X. Li, P.W. Bohn, Metal assisted chemical etching in HF/H₂O₂ produces porous silicon, Appl. Phys. Lett., 77 (2000), p. 2572.
- [11] M. Abouda Lachiheb, N. Nafie, O. Abbes, M. Bouaïcha, The dual role of silver during silicon etching in HF solution, Nanoscale Res. Lett, 7 (2012), p. 455.
- [12] N. Bachtouli, S. Aouida, B. Bessais, Formation mechanism of porous silicon nanowires in HF/AgNO₃, Microporous Mesoporous Mater., 187 (2012), p. 82.
- [13] R. Benabderrahmane Zaghouani, S. Aouida, N. Bachtouli, B. Bessais, Silver Nanoparticles Effect on Silicon Nanowires Properties, Chem. J., 1 (2015), p. 10.
- [14] L. Manai, B. D. Rezgui, R. B. Zaghouani, D. Barakel, P. Torchio, O. Palais, B. Bessais, Tuning of light trapping and surface plasmon resonance in silver nanoparticles/c-Si structures for solar cells, Plasmonics, 11(2016), p. 1273.
- [15] S. Aouida, R.B. Zaghouani, N. Bachtouli, B. Bessais, Hydrogen passivation of silicon nanowire structures, Appl. Surf. Sci., 370 (2016), p. 49.
- [16] C. Morin, D. Kohen, V. Tileli, P. Faucherand, M. Levis, A. Brioude, B. Salem, T. Baron, S. Perraud, Patterned growth of high aspect ratio silicon wire arrays at moderate temperature, J. Cryst. Growth, 321 (2011), p. 151.
- [17] T.I. Kamins, R. S. Williams, D.P. Basile, T. Hesjedal, J.S. Harris, Ti-catalyzed Si nanowires by chemical vapor deposition: Microscopy and growth mechanisms, J. Appl. Phys., 89 (2001), p. 1008.

- [18] Y. Ke, X. Weng, J. M. Redwing, C. M. Eichfeld, T. R. Swisher, S. E. Mohny, Y. M. Habib, Fabrication and electrical properties of Si nanowires synthesized by Al catalyzed vapor-liquid-solid growth, *Nano Lett.*, 9 (2009), p. 4494.
- [19] J. Arbiol, A. F. Morral, S. Estrade, F. Peiro, B. Kalache, P. R. Cabarrocas, J. R. Morante, Influence of the (111) twinning on the formation of diamond cubic/diamond hexagonal heterostructures in Cu-catalyzed Si nanowires, *J. Appl. Phys.*, 104(2008), p. 064312.
- [20] S. Conesa-Boj, I. Zardo, S. Estrade, Li Wei, P.J. Alet, P. R. Cabarrocas, J.R. Morante, F. Peiro, A. F. Morral, J. Arbiol, Defect formation in Ga-catalyzed silicon nanowires, *Cryst. Growth Des.*, 10(2010), p. 1534.
- [21] 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 Electron.*, 143(2018), p. 97.
- [22] B. Le Borgne, L. Pichon, A.C. Salaun, B. Le Bihan, A. Jolivet-Gougeon, S. Martin, R. Roger, O. De Sagazan, Bacteria electrical detection using 3D silicon nanowires based resistor, *Sens. Actuators B*, 273 (2018), p. 1794.
- [23] P. Dytrych, V. Drinek, J. Bumba, F. Kastanek, O. Solcova, Silicon nanowires based photoanode for hydrogen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy*, 43(2018), p. 18136.
- [24] T. Jeon, Nanostructured hybrid solar cells based on PECVD grown SiNWs and organic semiconducting polymers, Thèse de doctorat, Université école Polytechnique ParisTech, 2013.
- [25] M. Y. Tabassi, R.B.Zaghouani, M. Khelil, K. Khirouni, W. Dimassi, Study of indium catalyst thickness effect on PECVD-grown silicon nanowires properties, *J. Mater Sci. Mater Electron.*, 28 (2017), p. 9717.
- [26] R.B.Zaghouani, M. Y. Tabassi, K. Khirouni, W. Dimassi, Vapor-Liquid-Solid silicon nanowires growth catalyzed by indium: study of indium oxide effect, *J. Mater Sci. Mater Electron.*, 30 (2019), p. 9758.
- [27] X. Xie, X. Zeng, P. Yang, C. Wang, Q. Wang, In-situ formation of indium catalysts to synthesize crystalline silicon nanowires on flexible stainless steel substrates by PECVD, *J. Cryst. Growth*, 347 (2012), p. 7.
- [28] L. Yu, B. O'Donnell, P. J. Alet, P. R. Cabarrocas, All-in-situ fabrication and characterization of silicon nanowires on TCO/glass substrates for photovoltaic application, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 94 (2010), p. 1855.
- [29] S.K. Chong, B. Goh, C. Dee, S. Rahman, Effect of substrate to filament distance on formation and photoluminescence properties of indium catalyzed silicon nanowires using hot-wire chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, 529 (2013), p. 153.
- [30] Y. Zhang, H. Ago, J. Liu, M. Yumura, K. Uchida, S. Ohshima, S. Iijima, J. Zhu, X. Zhang, The synthesis of In, In₂O₃ nanowires and In₂O₃ nanoparticles with shape-controlled, *J. Cryst. Growth*, 264 (2004), p. 363.
- [31] I. Rodriguez-Sanchez, M.C. Blanco, M.A. Lopez-Quintela, Electrochemical synthesis of silver nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000), p. 9683.

- [32] N. H. Chou, X. L. Ke, P. Schiffer, R. E Schaak, Room-temperature chemical synthesis of shape-controlled indium nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008), p. 8140.
- [33] R.A. Ganeev, A.I. Rysanyanskiy, U. Chakravarty, P.A. Naik, H. Srivastava, M.K. Tiwari, P.D. Gupta, Structural, optical and nonlinear optical properties of indium nanoparticles prepared by laser ablation, *Appl. Phys. B*, 86 (2007), p. 337.
- [34] R. R. Kumar, K. N. Rao , A.R. Phani, Growth of silicon nanowires by electron beam evaporation using indium catalyst, *Mater. Lett.*, 66 (2012), p. 110.
- [35] F.Iacopi, Y.Eichhammer, C.Massy, P.M.Vereecken, N.Moelans, O.Richard, D.Smeets, B.Blanpain, S.De Gendt, M.Heyns, Indium-assisted growth of Si Nanowires: Perspectives on controlled growth for CMOS applications, *MRS proceedings Library Archive*, 1080 (2008).
- [36] F. Dhalluin, T. Baron, P. Ferret, B. Salem, P. Gentile, J.C. Harmand, Silicon nanowires: Diameter dependence of growth rate and delay in growth, *Appl. Phys. Lett.*, 96 (2010), p. 133109.
- [37] L. Yu, G. Patriarche, S. Palacin, P.R. I Cabarroca, In situ generation of indium catalysts to grow crystalline silicon nanowires at low temperature on ITO, *J. Mater. Chem.*, 18 (2008), p. 5187.
- [38] M. Mattila, T. Hakkarainen, H. Lipsanen, H. J iang, E.I. Kauppinen, Catalyst-free growth of In (As)P nanowires on silicon, *Applied Physics Letters*, 89 (2006), p. 063119.
- [39] I. Zardo, L. Yu, S. Conesa Boj, S Estrade, P. J. Alet, J. Rossler, M. Frimmer, P. R. Cabarrocas, F. Peiro, J. Arbiol, J. R. Morante, A. F. Moral, Gallium assisted plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon nanowires, *Nanotechnology*, 20 (2009), p. 155602.
- [40] L. Yu, P.J. Alet, G. Picardi, I. Maurin, P.R. I Cabarrocas, Synthesis, morphology and compositional evolution of silicon nanowires directly grown on SnO₂ substrates, *Nanotechnology*, 19(2008), p. 485605.
- [41] R .B.Zaghouani, M. Y. Tabassi, J. Bennaceur, M. Srasra, H. Derouiche, W. Dimassi, A comparative study of the annealing atmosphere effect on bismuth particles dedicated for silicon nanowires growth catalyst, *J. Cryst. Growth.*, 570 (2021), p. 126205.
- [42] L. Yu, F. Fortuna, B. O'Donnell, T. Jeon, M. Foldyna, G. Picardi, P. Roca i Cabarrocas, Bismuth-catalyzed and doped silicon nanowires for one-pump-down fabrication of radial junction solar cells, *Nano. Lett.*, 12 (2012), p. 4153.
- [43] R. R. Kumar, K. N. Rao, A. R. Phani, Bismuth catalyzed growth of silicon nanowires by electron beam evaporation, *Mater. Lett.* 82(2012), p. 163.
- [44] K. N. Manjunatha, S. Paul, In-situ catalyst mediated growth and self-doped silicon nanowires for use in nanowire solar cells, *Vacuum*, 139 (2017), p. 178.
- [45] T. Dong, Y. Sun, J. Wang, J. Xu, K. Chen, L. Yu, Bismuth-catalyzed n-type doping and growth evolution of planar silicon nanowires, *Appl. Phys. Lett.*, 117 (2020), p. 243103.
- [46] R .B.Zaghouani, M. Srasra, W. Dimassi, Vapor–Liquid–Solid silicon wires’ synthesis catalyzed by a low-surface tension post-transition metal: effect of process parameters, *J Nanopart Res.*, 23 (2021), p. 270.
- [47] S. Misra, L. Yu, W. Chen, M. Foldyna, P. R. i Cabarrocas, A review on plasma-assisted VLS synthesis of silicon nanowires and radial junction solar cells, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 47 (2014), p. 93001.

- [48] V.A. Nebol'sin, A.A. Shchetinin, Role of Surface Energy in the Vapor–Liquid–Solid Growth of Silicon, *Inorganic Materials*, 39 (2003), p. 899.

Conclusions générales et Perspectives

Dans ce manuscrit, j'ai présenté l'essentiel de mes travaux de recherche depuis mon recrutement en 2012 au CRTEn. Mes activités de recherche sont focalisées essentiellement sur la structuration des semi-conducteurs en particulier les structures du silicium (le silicium poreux et les nanofils) ainsi que l'amélioration des propriétés du silicium cristallin. A travers plusieurs travaux d'encadrements (thèses de doctorat, mastères de recherche et projets fin d'études) et projets de collaboration, on a exploré la possibilité d'intégration de ces structures dans des applications de pointe : les cellules photovoltaïques et les capteurs du gaz.

1. Dans la première partie, on a mis en évidence les avantages de l'utilisation des oxydes transparents (TO) comme le WO_3 et l' Al_2O_3 en couches minces ou en nanostructures dans des applications optoélectroniques comme les cellules PV. En particulier, ces oxydes sont utilisés dans ce travail comme des couches de passivation du silicium poreux qui forme une couche antireflet très intéressante. L'intégration des couches TO/SP multifonctionnelles dans les cellules PV permettra d'atteindre trois objectifs principaux : la passivation du SP, une bonne conductivité et transparence, et une encapsulation efficace vis-à-vis de la corrosion dans un brouillard éventuellement salin. Les travaux menés ont montré que la combinaison de deux oxydes $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ a permis l'amélioration des propriétés optoélectroniques du silicium poreux ce qui motive son intégration dans les cellules PV.

Les perspectives de ce travail se résument dans la réalisation de nouveaux empilements des couches multifonctionnelles aux propriétés caractérisées (passivante, transparente, conductrice, antireflet, encapsulante) et optimisées avec des procédés à moindre coût en intégrant des oxydes transparents et conducteurs (TCO) afin de former des empilements TCO/TO/SP. En effet, la prise du contact électrique nécessite la réalisation des TCO. En particulier, des couches minces de ZnO dopées avec différents dopants (Lithium, Aluminium, Bismuth). Les points clés de ce travail sont la conformité du dépôt dans les pores, et corrélativement les propriétés optoélectroniques.

Dans le deuxième chapitre de cette partie, on a proposé l'utilisation du silicium poreux comme un template pour les capteurs des gaz. Les structures WO_3/SP , testés sous NO_2 , ont affiché une sensibilité à des concentrations faibles (≤ 4 ppm) et des températures assez basses (100-150 °C) par rapport à l'oxyde de tungstène déposé directement sur un oxyde.

Les perspectives de ce travail se résument dans la réalisation des dispositifs en déposant l'oxyde métallique et en faisant varier les caractéristiques du SP (porosité et taille des pores) et de la couche d'oxyde (épaisseur, structure, dopage).

Dans le troisième chapitre, on a rapporté sur l'amélioration des propriétés des couches de carbure de silicium à travers la purification de la poudre de SiC utilisée comme cible. Les couches peuvent être utilisées comme couches de passivation du silicium cristallin afin de les intégrer dans les cellules PV ou dans des applications optoélectroniques comme les diodes Schottky.

2. **Dans la deuxième partie**, on a présenté les principaux résultats concernant

La synthèse des nano-fils du silicium par les deux approches top-down (la méthode MACE) et bottom-up (mode VLS) tout en soulevant les différences entre les deux méthodes. Dans les deux cas, le rôle et l'effet du métal catalyseur sont expliqués.

La synthèse des nano-fils par la méthode MACE est courante vu sa simplicité alors que la croissance par bottom-up est plus délicate vu l'utilisation des gaz et des équipements lourds. Mais cette dernière technique reste plus prometteuse car elle offre la possibilité de travailler sur des substrats bas coût, de contrôler les différentes caractéristiques comme le dopage selon le besoin et une production en masse. En plus, avec cette technique, un procédé de croissance des nanostructures métalliques et semi-conductrices facilement intégrable dans la chaîne de fabrication des cellules PV et composants électroniques est mis en place tout en minimisant l'utilisation des produits chimiques toxiques et nocifs.

Les perspectives de ce travail sont essentiellement la réduction de la taille des SiNWs en réduisant la taille des particules métalliques et le dopage des nano-fils élaborés par PECVD.

Dans ce manuscrit, j'ai rapporté les différents projets de recherche que j'ai abordés depuis mon recrutement et qui ont été soldés par différents encadrements et publications dans des revues internationales. D'autres travaux ont été menés en parallèle dans le cadre de différentes collaborations.