
Thèse

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Reims Champagne-Ardenne

Spécialité Physique, chimie, Nanosciences par

Florie MARTINEAU

**Elaboration de nanofils et de nanotubes de silicium
par électrodéposition en liquide ionique et propriétés
d'émission associées**

Soutenue publiquement devant la commission d'examen le 25 août 2011

Membres du jury :

Rabah Boukherroub	Directeur de Recherches CNRS (IEMN, Lille)	Rapporteur
Gilles Lérondel	Professeur (ICD-LNIO, Troyes)	Rapporteur
Claude Guéry	Maître de Conférences HDR (LRCS, Amiens)	Examineur
Hervé Rinnert	Professeur (IJL, Nancy)	Examineur
Michel Troyon	Professeur (LMEN, Reims)	Directeur
Michaël Molinari	Maître de Conférences HDR (LMEN, Reims)	Co-Directeur
Jeremy Mallet	Maître de Conférences (LMEN, Reims)	Co-Encadrant Invité

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Microscopies et d'Etude des Nanostructures (LMEN) dirigé par le professeur M. Troyon à l'Université de Reims Champagne-Ardenne. Je tiens en premier lieu à le remercier vivement de m'y avoir accueillie.

La direction de cette thèse a été assurée conjointement par M. Troyon et M. Molinari et je leur adresse ici mes plus sincères remerciements pour leur patience et leur savoir-faire qui m'ont aidé à mettre en place la méthode de synthèse utilisée et à donner un cadre ordonné à toutes les pistes explorées.

Je remercie très sincèrement par la même occasion mon co-encadrant, J. Mallet, pour m'avoir transmis ses connaissances et permis d'acquérir les bonnes pratiques expérimentales. Je le remercie aussi pour sa patience, sa persévérance et sa disponibilité qui m'ont permis d'apporter de l'organisation à mes résultats et d'avoir en permanence des objectifs clairs quand aux hypothèses et aux pistes à suivre lors de ce travail.

J'adresse mes remerciements à toutes les personnes qui ont accepté de participer au jury de cette thèse : G. Lérondel, R. Boukherroub, H. Rinnert et C. Guéry, rapporteurs et examinateurs des universités respectives de Troyes, Lille, Nancy et Amiens.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement ceux qui m'ont aidée ou accueillie afin d'apporter des résultats complémentaires à ce manuscrit. Tout d'abord le professeur F. Endres qui nous a transmis ses connaissances quand à l'utilisation des liquides ioniques et l'électrodépôt dans ce type de milieu. Je remercie aussi L. Wortham et F. Delavoie pour la préparation et l'observation en MET des nanofils obtenus, ainsi que V. Barbin pour les études par EDX réalisées au GEGENA². Je remercie aussi H. Rinnert pour les caractérisations de photoluminescence et les explications sur cette technique et sur le montage expérimental. Je remercie aussi par la même occasion F. Polak qui a permis la création et l'optimisation des cellules en Teflon utilisées. Enfin je remercie J.-P. Chopart (LACM-DTI), qui nous a permis d'avoir accès à divers instruments pour l'élaboration et la caractérisation.

Au sein du LMEN et de l'Université en général j'ai aussi pu être amenée à discuter et collaborer avec de nombreuses personnes qui m'ont permis d'avancer et d'avoir un regard neuf sur mes résultats. Je remercie ici P. Fricoteaux pour les nombreux éclaircissements et discussions concernant l'électrochimie, L. Giraudet pour les mesures de viscosité et son esprit très organisé et réfléchi, N. Dumelié pour l'apprentissage de l'utilisation des logiciels permettant le traitement d'images. Je remercie également E. Ferrain de la société « it4ip » pour les membranes polycarbonate et F. Malbosc et S. Fantini dirigeant la société « Solvionic » pour leur écoute à nos besoins en termes de liquides ioniques.

Enfin, d'un point de vue plus personnel, je tiens à adresser un petit message de remerciements à chacun de ceux qui m'ont entourée et qui ont subi mes joies, mes larmes et mes rires durant ces dernières années à l'Université. Je pense ici notamment à Jean-Marc, qui ne désespère pas de m'apprendre à faire un bon café, à Nico, à Olivier qui a eu la malchance d'être dans le bureau d'en face, à Seb, à Ibrahima, à mes collègues de 'pharma', Jean-Marc, Christine, Abdel et à tous ceux que je n'ai pas cités pour ne pas alourdir la liste. Je n'oublie pas non plus les doctorants, docteurs et stagiaires, les anciens comme les nouveaux : Julie, Gaëlle, Charlotte, Loïc, Jeremy, Karine, Nico et tant d'autres.

Je remercie aussi de tout mon cœur les personnes qui m'ont toujours aidée à faire face à tout d'un point de vue un peu plus personnel : Jérôme, Jess et James (ou Marc selon les croyances), ma maman, mon frère, tout ceux qui ont été et resteront près de moi. Grâce à vous tous j'ai gardé le moral !

Sommaire

Introduction Générale	5
Chapitre 1 : Rappels bibliographiques sur les nanofils de silicium	11
I) Applications principales des nanofils de silicium	12
1) Les transistors	12
1.1) Transistor à nanofil unique	12
1.2) Comparaison des performances	13
1.3) Jonctions aux bornes du nanofil	15
1.4) Hétérostructures	15
1.5) Fonctionnalisation des nanofils de silicium dans les transistors	16
2) Les capteurs	17
2.1) Biocapteurs	17
2.2) Capteurs inorganiques	19
3) Les batteries Li-ion	21
3.1) Principe de la batterie Li-ion	21
3.2) Batteries Li-ion à anode en silicium	21
4) Cellules solaires et composants optiques	24
4.1) Les cellules solaires	24
4.2) Emission dans le visible	25
4.3) Emission dans l'infrarouge	28
5) Synthèse	29
II) Procédés d'élaboration de nanofils de silicium	30
1) Lithographie	31
2) Dépôt en phase vapeur (CVD)	33
2.1) Principe	33
2.2) Mode de croissance	33
3) Évaporation	37
4) Ablation laser	39
5) Epitaxie par jet moléculaire (MBE)	40
6) Décharge électrique	41
7) Synthèse : Voies d'élaboration classiques	41
III) Electrodeposition de silicium	44
1) Electrodeposition de films minces et de nanofils	44
2) Electrodeposition de films minces de silicium en sels fondus et en solvants organiques	47
3) Les liquides ioniques pour l'électrodeposition	49
3.1) Historique	50
3.2) Propriétés des liquides ioniques	51
3.3) Elaboration des liquides ioniques	53
Haloaluminates	53
Liquides ioniques anioniques	54
4) Electrodeposition de silicium en liquide ionique	55
Chapitre 2 : Techniques expérimentales	67
I) Quelques rappels d'électrochimie	68
1) Voltammétrie	69
2) Dépôts en potentiel constant	70
3) Dépôts en courant constant	71
II) Composition de l'électrolyte	72
1) Liquide ionique	72
1.1) Structure et propriétés	73
2) Silicium	77
2.1) Le tétrachlorure de silicium	77
2.2) Quantités utilisées	78
3) Solution solvant-silicium	78
III) Matériel pour l'électrodeposition	78

1)	Matériel	78
2)	Substrats	81
IV)	Techniques de caractérisation	82
1)	Microscopies électroniques	82
2)	Microanalyse X par dispersion d'énergie	83
3)	Microscopie à force atomique	83
4)	Spectroscopie d'absorption infrarouge	83
5)	Spectroscopie Raman	85
6)	Diffraction de rayons X	86
7)	Spectroscopie de photoluminescence	87
V)	Conclusion	87
Chapitre 3 : Elaboration de films minces de silicium		89
I)	Etude des courbes électrochimiques	90
1)	Voltammétrie et courbes I(V)	90
1.1)	Conditions "de référence"	93
1.2)	Effet de la concentration	94
1.3)	Effet de la température	96
1.4)	Changement de solvant	98
2)	Chronoampérométrie	99
II)	Etude morphologique des films minces de silicium pur selon les paramètres de synthèse	100
1)	Caractéristiques d'un film mince de silicium	100
1.1)	Conditions "de référence"	100
1.2)	Mode de croissance du silicium en liquide ionique	103
2)	Etude de la croissance des films de silicium en fonction de la concentration en Si ^(IV)	104
2.1)	Influence sur la cinétique de croissance	104
2.2)	Influence sur la morphologie	107
3)	Etude de la croissance des films de silicium en fonction de la température	110
3.1)	Influence sur la cinétique de croissance	111
3.2)	Influence sur la morphologie	113
3.3)	Evolution du dépôt au-delà de 150°C	116
4)	Utilisation du FSI	117
5)	Luminescence des films minces	118
6)	Discussion	118
III)	Dopage des films minces à l'erbium	119
1)	Couche mince d'Erbium	120
2)	Couche mince Si-Er	122
IV)	Conclusion	123
Chapitre 4 : Elaboration de nanofils et nanotubes de silicium		129
I)	Nanofils de silicium : Synthèse et Caractérisation	130
1)	Mise en place de la technique d'électrodépôt des nanofils	130
2)	Etude électrochimique	131
3)	Dépôts des nanofils de silicium en membrane et caractérisation	134
3.1)	Morphologie des nanofils	135
3.2)	Composition des nanofils	136
3.3)	Cristallisation des nanofils	140
3.4)	Nanofils de silicium dopés à l'erbium	142
4)	Luminescence des nanofils de silicium	144
4.1)	Emission des nanofils de silicium amorphe	144
4.2)	Emission des nanofils de silicium cristallins	146
4.3)	Emission des nanofils de silicium dopés à l'erbium	147
II)	Vers un électrodépôt de nanotubes	148
1)	MET en section transverse, existence des nanotubes	148
2)	Etude prospective : Paramètres de synthèse	152

2.1)	Hypothèses envisagées pour expliquer l'existence des nanotubes _____	152
2.2)	Influence de l'or dans les pores de la membrane _____	154
2.3)	Paramètres influençant la diffusion _____	157
2.4)	Mode Pulsé _____	161
2.5)	Dépôt en membrane fine (5µm) _____	164
3)	Conclusion _____	166
4)	Discussion _____	167
Conclusion Générale _____		171

Introduction Générale

Le silicium est le semiconducteur le plus utilisé dans l'industrie microélectronique et dans de nombreuses autres applications du fait de son abondance naturelle et de la parfaite compatibilité de ses propriétés physiques avec l'électronique. Le silicium est, de plus, peu coûteux à produire en comparaison des autres semiconducteurs et chimiquement stable car les liaisons Si-Si sont difficiles à briser. Ceci le place rapidement en tant que matériau de prédilection que ce soit sous forme cristalline ou amorphe pour un grand nombre d'applications dans les composants électroniques et optoélectroniques et ce depuis de nombreuses années. Les propriétés de conduction du silicium massif cristallin sont mises à profit dans les composants électroniques mais il peut aussi avoir d'autres utilisations sous forme amorphe comme dans le cas du stockage du lithium où il peut être intégré comme anode dans les batteries lithium-ion. Les propriétés optiques du silicium nanostructuré en font également un matériau d'intérêt pour l'élaboration de composants optiques (lasers, photodiodes, émetteurs de lumière infrarouge...), de cellules photovoltaïques ou de capteurs.

Un des enjeux technologiques majeurs de ces dix dernières années consiste à diminuer la taille des composants utilisés dans tous les domaines scientifiques et techniques, électronique, optique, santé, environnement, et ce en raison de multiples facteurs ^[1] : tout d'abord le simple fait de diminuer la taille des composants électroniques permet l'accumulation dans un plus petit volume d'un plus grand nombre d'unités primaires (transistors, diodes ...) et ainsi l'augmentation de la puissance d'un composant donné. De plus, la fonctionnalisation aisée du silicium par des matériaux organiques ou biologiques couplée d'une part à son absence de nocivité in vivo ^[2,3] et l'augmentation de la surface accessible lors de la diminution en taille du silicium permet d'ouvrir une route à l'utilisation régulière du silicium dans les domaines biologiques, environnementaux et médicaux. Enfin, les modifications des propriétés du silicium lorsqu'on passe du massif à des dimensions nanométriques permettent d'envisager son utilisation dans les domaines optiques et optoélectroniques, sous forme cristalline ou amorphe. Il est donc crucial de pouvoir élaborer du silicium sous forme nanostructurée et d'en contrôler parfaitement les propriétés physiques.

La miniaturisation du silicium permet d'envisager l'utilisation de plusieurs types de nanostructures : couches minces (2D), nanofils, nanotubes (1D), boîtes quantiques (0D). La forme dite « nanofil » consiste en un cylindre plein, d'un diamètre pouvant aller de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres et dont la longueur peut s'étendre de quelques centaines de nanomètres jusqu'à quelques millimètres. L'utilisation de ce type de nanostructure présente plusieurs avantages majeurs par rapport aux couches minces et aux boîtes quantiques. Le rapport surface/volume est bien plus important pour un fil que pour une couche mince ce qui permet une fonctionnalisation plus dense sur un fil que sur une couche mince et justifie son utilisation pour les domaines de la détection. Les propriétés de conduction et la forme même des nanofils en font un bon candidat pour divers champs de l'électronique, comme les transistors à effet de champ (FET) par exemple. Il est donc tout naturel que la recherche actuelle se penche vers l'élaboration et l'utilisation des propriétés des nanofils de silicium comme brique primaire des composants donnés précédemment en exemple ^[4].

Les recherches sur les nanofils de silicium font suite à l'élaboration par Wagner en 1964 de « whiskers » de silicium de quelques microns de diamètre et de quelques millimètres de longueur par un mode de croissance dit VLS pour Vapor-Liquid-Solid ^[5,6]. Suite à cette découverte, de nombreuses équipes de recherche se sont penchées sur les différents moyens d'élaboration de colonnes de silicium puis de fils de silicium ^[7,8] ainsi que sur la diminution du diamètre de ces fils au cours des quinze à vingt dernières années. Dans les images de microscopie électronique à balayage ci-dessous nous pouvons retrouver certains des premiers travaux effectués dans la croissance de nanofils ainsi que l'élaboration des premiers FETs à nanofil unique.

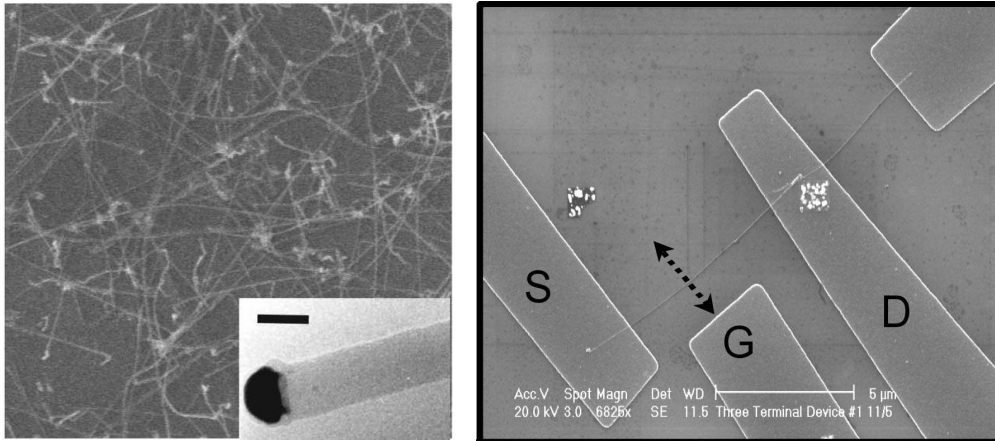


Fig. 1 : Nanofils de silicium obtenus par Lieber et al en 1998^[9] et en 2001^[10]. FET à nanofil unique élaboré par Chung et al en 2000^[11].

Actuellement, les nanofils de silicium sont élaborés principalement par des méthodes physiques et leur diamètre est relativement bien contrôlé jusqu'à 2 nm en jouant sur les paramètres utilisés lors de l'élaboration. Il existe par ailleurs des méthodes dites chimiques et/ou électrochimiques qui permettent aussi l'élaboration de nanofils de silicium, cependant celles-ci ne sont pas majoritaires car d'une part, le silicium est un élément chimiquement stable et donc peu apte à réagir en solution, et d'autre part, les premières équipes à avoir travaillé sur le silicium sous forme de nanofils sont des équipes majoritairement centrées dans les domaines « Physique », « Electronique » et « Matériaux ». Le silicium étant utilisé principalement comme composant électronique, on comprendra alors aisément que la première communauté à s'y être intéressée et à avoir tenté d'élaborer des structures de plus en plus petites soit celle des physiciens, et donc que les premières méthodes d'élaboration découvertes soient de type physique.

L'état de l'art actuel fourmille d'exemples précis d'utilisations possibles de nanofils de silicium dans différents composants ou prototypes, tels que les transistors à nanofil unique (électronique), les batteries au lithium et les capteurs (biologie/médecine/environnement).

Le silicium est d'ores et déjà utilisé en santé et biologie, dans le domaine des biocapteurs en particulier, en raison de son absence de nocivité, de sa faible toxicité et de sa facilité à pouvoir être fonctionnalisé chimiquement en surface. En effet le silicium traité présente en surface des liaisons Si-H, Si-OH, Si-O qui peuvent être chimiquement rompues et permettre l'accroche de molécules servant de « clé » dans les mécanismes « clés/serrures » usuellement rencontrés dans le domaine des protéines et de l'ADN. Lorsque le silicium fonctionnalisé a trouvé et accroché sa « serrure », la structure entière du capteur est modifiée et les propriétés physiques sont donc changées (valeur du gap, conductance, luminescence ...). Il devient alors possible, par des mesures physiques non destructives, de détecter ces changements ainsi que la concentration de réactifs « serrures » ayant réagi ou même la quantité de réactants « clés » ayant été attachés au début de la réaction sur le silicium. La fonctionnalisation de structures de silicium étant réalisée en surface, il est nécessaire d'augmenter au maximum le ratio surface/volume. Cette condition est largement remplie par les nanostructures de silicium et en particulier par les nanofils/nanotubes de silicium. Cette propriété de fonctionnalisation sera abordée plus en détails dans la première partie des rappels bibliographiques.

Les nanofils de silicium en tant que composants électroniques sont aussi exploités, comme par exemple dans les FET (« Field Effect Transistors ») ou ils servent alors de pont électronique permettant le passage des électrons entre les deux bornes du transistor. Cette utilisation et son principe seront développés au sein du premier chapitre. La recherche actuelle sur les batteries

lithium-ion s'oriente aussi progressivement vers l'utilisation de silicium sous forme nanostructurée (couches minces et nanofils) en raison de l'énorme capacité du silicium à pouvoir absorber et relarguer les atomes de lithium. Ce champ de recherche est d'autant plus important qu'il possède une grande portée économique au vu de l'utilisation des batteries dans la vie quotidienne et dans l'industrie.

Le but de cette thèse a été de mettre au point un nouveau procédé de synthèse permettant d'élaborer des nanofils de silicium sans les contraintes liées aux techniques actuellement utilisées. La méthode originale choisie, qui jusqu'à ce travail n'avait jamais été étudiée est celle de l'électrodépôt en solvant ionique avec utilisation de membranes nanoporeuses. L'électrodépôt de matériaux est un processus alternatif qui possède souvent l'avantage d'être peu coûteux et relativement simple à mettre en place. Cette voie de synthèse n'implique généralement pas de devoir travailler à haute température ou en très basse pression. De plus l'utilisation de moules tels que les membranes permet un contrôle précis des dimensions des nanofils obtenus. Cette voie de synthèse est usuellement mise en place en milieu aqueux, ce qui est impossible dans le cas du silicium car son potentiel de réduction est très négatif et n'est donc pas inclus dans la fenêtre électrochimique des solvants aqueux usuels. Il est possible alors d'utiliser des mélanges de types sels fondus ou solvants organiques mais ceux-ci nécessitent de travailler à haute température ou en milieu toxique. L'apparition des liquides ioniques, solvants liquides à température ambiante et dont la fenêtre électrochimique peut être très importante a permis de débloquent ce verrou technologique. Lors de ce travail de thèse nous nous sommes focalisés sur le procédé de synthèse électrochimique en liquide ionique ainsi que sur l'étude des propriétés structurales et de photoluminescence des nanofils ainsi obtenus.

L'électrodépôt en solvant ionique étant un sujet totalement nouveau au laboratoire, la première partie de ce travail de thèse a consisté à essayer de comprendre et de maîtriser les différents paramètres régissant les mécanismes de croissance qui semblent différents de ceux rencontrés en solvant aqueux. En particulier, un travail important a été effectué sur la croissance de films minces de silicium. Ce travail a nécessité de trouver les conditions de travail adéquates et la mise au point des protocoles expérimentaux pour pouvoir proprement déposer du silicium. En particulier la concentration en espèces électroactives et la température appliquée au substrat ont été étudiées pour voir leurs effets sur la croissance des films minces. L'observation de ces films minces a été réalisée par microscopie électronique à balayage, microscopie à force atomique en utilisant également les techniques de spectroscopie nécessaires (Raman et dispersion de rayons X) à la caractérisation des films.

La seconde partie de ce travail de thèse a consisté à mettre en place le procédé d'électrodépôt de nanofils de silicium dans une membrane nanoporeuse en utilisant les données acquises grâce à l'étude des films minces. D'après nos connaissances il s'agit ici de la première tentative pour élaborer des nanofils de silicium par électrodépôt à température ambiante en liquide ionique et les résultats obtenus ont également nécessité une phase de mise au point importante et la maîtrise des paramètres de croissance. Si ces expériences ont été fructueuses, de nombreuses questions ont été soulevées lors de nos études. En particulier, pour les nanofils de diamètres importants (vers 400 nm), nous nous sommes aperçus qu'en fonction de ces paramètres de synthèse, des nanotubes de silicium étaient également élaborés. Une étude sur l'obtention de ces nanotubes a alors été entreprise pour essayer de comprendre ce phénomène. En parallèle des études structurales effectuées sur les nanotubes et les nanofils, des études de photoluminescence ont été menées pour connaître les potentialités d'application des nanofils de silicium élaborés par électrodépôt. De l'émission à température ambiante dans le visible a été obtenue de même que dans le proche infrarouge à 1,54 μm grâce à l'incorporation d'erbium dans les nanofils lors de la croissance.

Ce travail de thèse sera présenté en quatre chapitres :

- Au cours du premier chapitre concernant les rappels bibliographiques, les applications et voies de synthèses usuelles des nanofils de silicium sont développées. Une présentation des techniques utilisées en électrodépôt est également effectuée pour en arriver aux avancées récentes obtenues grâce à l'utilisation de solvants ioniques. Des éléments sur l'électrodépôt de silicium en liquide ionique et un comparatif des propriétés de ces liquides ioniques par rapport à celles des solvants aqueux pour l'électrodépôt sont alors apportés pour permettre de bien voir les potentialités de la méthode originale développée dans cette thèse.
- Dans le second chapitre nous présentons la conception et la mise en place de ce procédé d'électrodépôt : élaboration des cellules, protocole de purification du solvant et choix de l'environnement dans lequel se déroule le dépôt. Cette partie, bien que descriptive, a constitué une grande partie de mon travail expérimental. Nous détaillerons aussi les différentes techniques utilisées pour observer et caractériser les échantillons (films minces et nanofils).
- Le troisième chapitre est dédié à l'étude de l'électrodépôt de films minces de silicium, étape fondamentale qui a précédé le dépôt des nanofils. Les différentes analyses effectuées et les conclusions et hypothèses qui nous ont servis pour comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'électrodépôt du silicium sont étudiées. Le caractère pur et amorphe des films synthétisés ainsi que les changements morphologiques et de croissance des films minces selon les paramètres de synthèse ont été mis en évidence. Suite à l'obtention de ces films minces, nous avons commencé à mettre en place un processus de dopage de ces films minces par co-électrodépôt d'erbium et de silicium dans une même cellule.
- Enfin dans le dernier chapitre, l'électrodépôt de nanofils et de nanotubes de silicium réalisée en membrane nanoporeuse est étudiée. Cette technique nous a permis d'élaborer des nanofils de diamètres allant de 15 nm à 400 nm. Les nanofils et les nanotubes obtenus ont été caractérisés au niveau structural par microscopies électroniques, spectroscopies EELS, IR, EDX et Raman, ainsi que par diffraction de rayons X. Les études entreprises ont permis de montrer que les nanofils de silicium sont purs, amorphes, et qu'ils possèdent une couche d'oxyde de surface provenant de la dissolution de la membrane et de la remise à l'air des fils après le dépôt. Des recuits thermiques à 650°C nous ont permis de les cristalliser, ce qui peut être un atout pour un grand nombre d'applications. Au niveau de la croissance, nous avons pu remarquer l'existence des structures tubulaires pour certains diamètres de fils. Nous avons alors réalisé de nombreux dépôts dans le but de comprendre les paramètres de synthèse nous permettant d'obtenir préférentiellement des nanotubes ou des nanofils. Au niveau des nanofils de silicium, les études de photoluminescence entreprises ont permis de mettre en évidence une émission dans le visible à température ambiante. Les résultats obtenus en fonction des diamètres des nanofils, de leur état amorphe ou cristallin et de la température d'analyse semblent indiquer que cette émission provient d'un mécanisme de recombinaison des porteurs entre les queues de bande du silicium amorphe et qu'elle est présente à température ambiante grâce au confinement spatial de ces porteurs dans les nanofils passivés. Des premières études ont également permis de montrer qu'il était possible d'élaborer des nanofils de silicium dopés à l'erbium par électrodépôt en solvant ionique et qu'avec des traitements adéquats, ces nanofils émettaient à 1,54 μm à température ambiante.

Les différents résultats obtenus seront rappelés dans la conclusion qui sera accompagnée des nombreuses perspectives qui sont envisageables suite à la mise au point de cette méthode originale de préparation de nanofils de silicium.

Chapitre 1 : Rappels bibliographiques sur les nanofils de silícium

Nous montrerons au cours de ce premier chapitre l'intérêt d'utiliser des nanofils de silicium et leurs principaux domaines d'application que ce soit pour des applications optoélectroniques, dans le domaine des biocapteurs ou au niveau des composants pour l'énergie. En particulier, nous détaillerons les principales techniques d'élaboration de ces structures. Ces différents moyens peuvent être actuellement séparés en deux groupes : d'un côté les méthodes dites « bottom-up » (auto-assemblage) et de l'autre les méthodes dites « top-down » (du massif vers le nanométrique). Le « top-down » consiste à réaliser des nanostructures en modelant le matériau massif brut. Le « bottom-up » consiste à assembler des atomes ou particules afin d'élaborer des nanostructures. On peut aussi classer les processus d'élaboration en termes de synthèse physique et chimique. Les méthodes physiques regroupent les procédés de dépôt en phase vapeur (CVD = « Chemical Vapor Deposition »), l'ablation laser, la lithographie et l'évaporation thermique. Les méthodes chimiques quant à elles se résument en grande partie à l'électrodépôt de silicium en milieu non aqueux ainsi qu'à quelques types de réactions chimiques et électrochimiques isolées comme la réduction de silice (SiO_2) en milieu contraint ou l'action de microcellules dans une solution acide (HF). Les nanofils de silicium obtenus selon ces différentes voies de synthèse ne possèdent pas les mêmes propriétés et ne sont donc pas viables pour les mêmes types d'applications, le contrôle sur les dimensions exactes et le positionnement des nanofils peut aussi s'avérer fastidieux selon la voie de synthèse choisie. De plus, les méthodes de synthèse physique présentent pour la plupart de nombreux types de contraintes autant en température qu'en pression qui peuvent être limitantes en termes de quantité de matière produite et parfois même impliquent l'utilisation de matériaux dangereux et toxiques tels que les gaz utilisés dans certains de ces procédés (SiX_4 , Si_2X_6). Les méthodes chimiques quant à elles ont peu été utilisées en raison de problèmes liés aux solvants ou aux réactifs à utiliser.

I) Applications principales des nanofils de silicium

1) Les transistors

1.1) Transistor à nanofil unique

Un des usages les plus fréquents pour les nanofils concerne le domaine de l'électronique et en particulier l'utilisation dans les transistors à fil unique ^[11-18]. Le transistor est composé d'un substrat conducteur (grille), généralement du silicium dopé, recouvert d'un isolant et surmonté d'un nanofil. A chaque bout de ce nanofil un contact électrique est créé, d'une part avec le drain, et de l'autre avec la source. Il est possible d'appliquer une différence de potentiel entre ces trois extrémités, source, drain et grille, afin de contrôler le passage du courant au sein du nanofil semiconducteur. Il existe déjà de nombreuses utilisations de nanostructures dans ce type d'applications. On peut notamment citer l'emploi répandu de nanotubes de carbone ^[19] pour les transistors à nanofils unique, ou l'utilisation d'oxydes métalliques (ZnO) ^[20] ou même de nanofils de polymères (PPy) ^[21]. Cependant, l'utilisation de ces nanostructures ne respecte pas l'optique envisagée du « tout-silicium ». Un autre inconvénient à l'utilisation de matériaux autres que le silicium pour ce type de prototypes est l'impossibilité d'obtenir des jonctions au contact telles que celles qu'on peut observer en faisant croître le silicium par épitaxie.

Le silicium est un semiconducteur intrinsèque. Mis à part d'éventuels défauts cristallins, la conductivité électrique d'un semiconducteur intrinsèque est intégralement déterminée par la structure du matériau ^[22] et ne dépend que de la température. Au zéro absolu, cette conductivité est

nulle. Lorsque la température augmente ou qu'un apport d'énergie est effectué, la probabilité qu'un électron de la bande de valence obtienne suffisamment d'énergie pour rejoindre la bande de conduction augmente également. En conséquence, la conductivité du semiconducteur augmente par génération thermique. Ce comportement correspond à un semi-conducteur parfait, c'est à dire sans défaut structural ou impureté chimique. Un semiconducteur réel n'est jamais parfaitement intrinsèque, mais certains matériaux peuvent se rapprocher de ce comportement idéal, comme le silicium monocristallin pur. Les semiconducteurs intrinsèques ne conduisent que très peu le courant, sauf à des températures élevées. La technique du dopage permet (entre autres) de palier à ce problème. Il est effectivement possible d'augmenter artificiellement la densité de porteurs au sein du silicium en ajoutant des atomes possédant un électron de plus ou de moins que le semi-conducteur lors de l'élaboration ou par la suite. Lors de l'utilisation de nanostructures de silicium, la conductivité, ainsi que la charge de surface dépendent aussi du diamètre du nanofil. Les résultats obtenus sont généralement meilleurs et plus sensibles lors de l'utilisation de nanofils de très petit diamètre ^[23].

1.2) Comparaison des performances

Plusieurs types de semiconducteurs comme des nanotubes de carbone, des nanofils de ZnO ou même des nanofils polymères sont testés pour des applications transistors avec des résultats plus ou moins intéressants (cf. fig. 2).

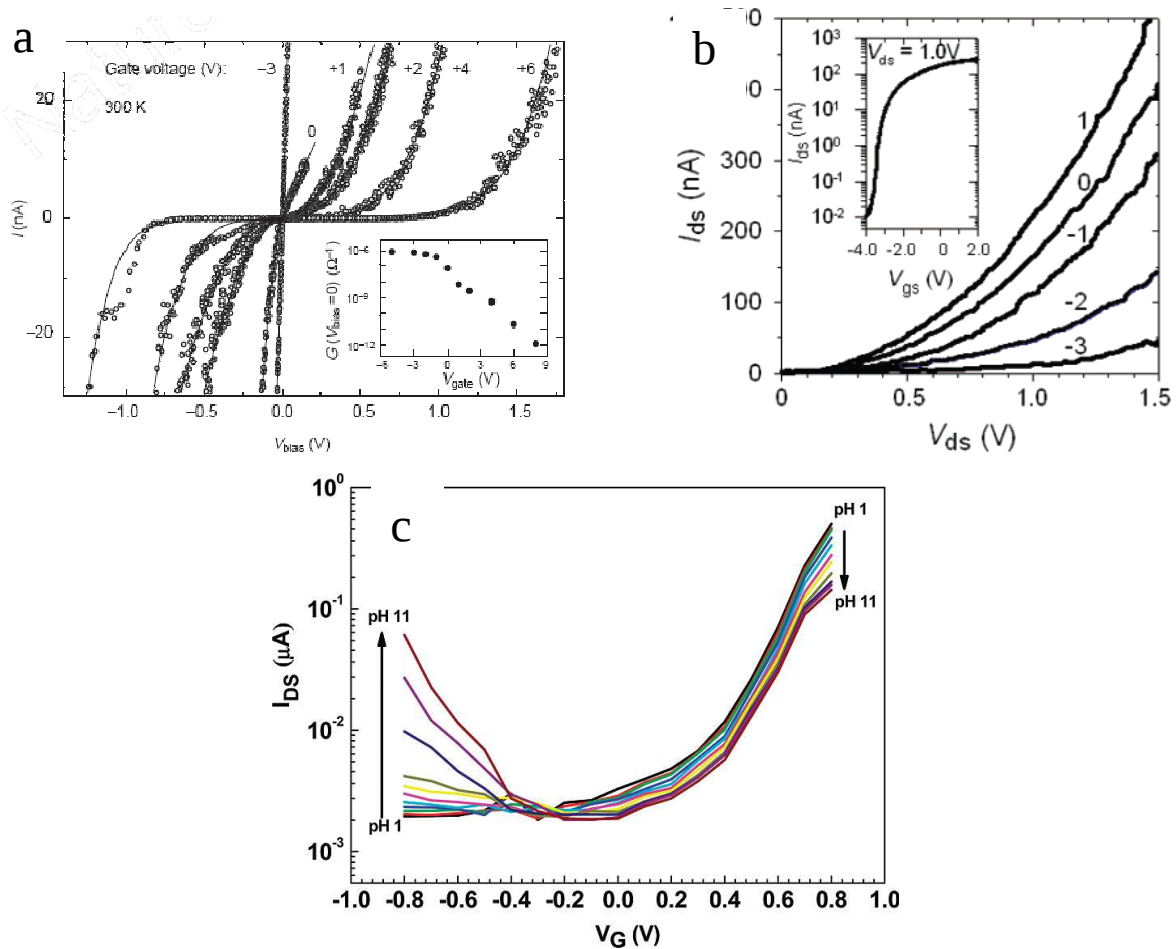


Fig. 2 : Courbes $I(V)$ obtenues pour des transistors à nanofils de ZnO (a), à nanotube de carbone (b) et pour des nanofils de polypyrrole (c, $V_{DS}=0,5$ V) à température ambiante ^[19-21].

Les 3 graphiques correspondent aux courbes $I(V)$ de transistors basés sur un nanofil de ZnO de diamètre égal à 40 nm enrobé d'un isolant puis du matériau de grille (a), sur un nanotube de carbone disposé sur un isolant (de la silice ici) lui-même disposé sur la grille dans le second cas (b) et de nanofils de polymère d'un diamètre d'environ 60 nm pour le dernier (c).

Concernant les nanofils de silicium, il est possible d'utiliser du silicium cristallin ou parfois amorphe, avec des performances néanmoins intéressantes pour le transistor à effet de champ.

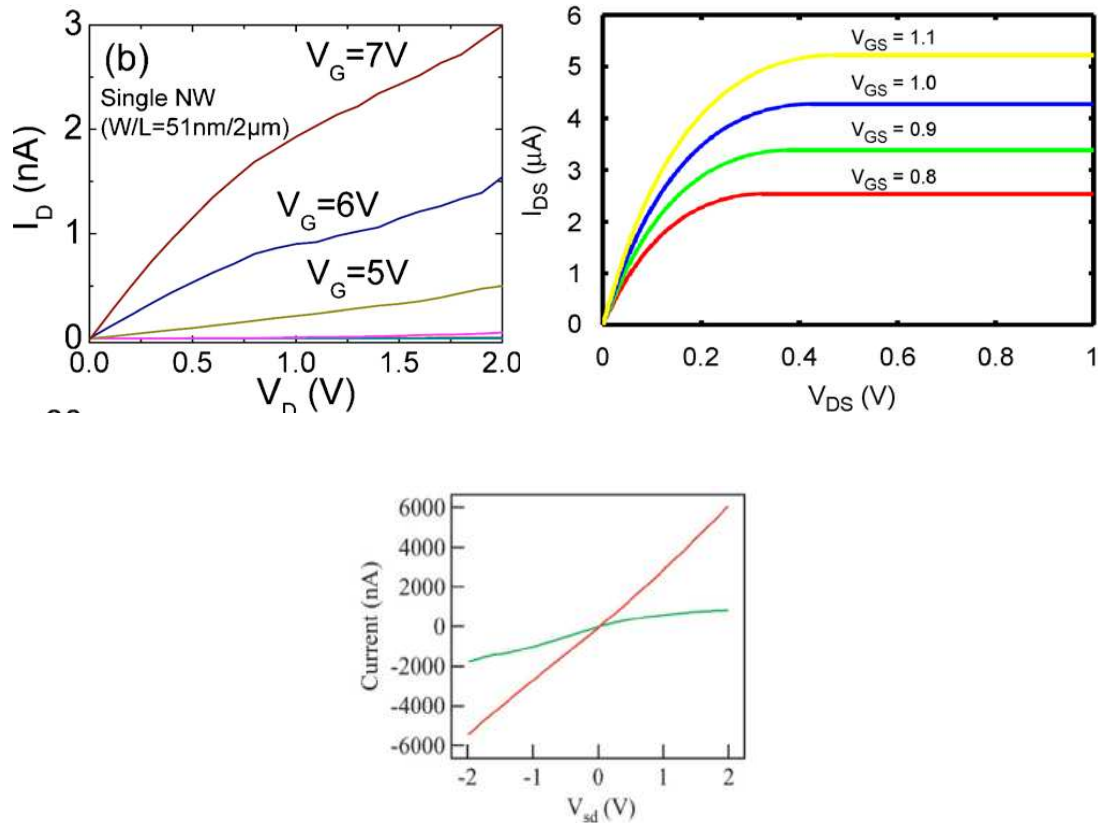


Fig. 3 : Caractéristiques $I(V)$ pour des transistors à base de nanofils de silicium cristallins d'un diamètre de 10-20 nm (haut, gauche) ^[15] et de 5 nm (haut droite) ^[24] et de silicium amorphe d'un diamètre de 40 nm (bas) ^[25].

Nous pouvons très rapidement observer sur la figure 3 que les courants obtenus lors de l'utilisation de silicium pour une même tension de grille et diverses valeurs de tension source-drain sont supérieurs à ceux obtenus lorsqu'on utilise un nanotube de carbone, un nanofil ZnO ou polymère. Si l'on se positionne à une tension de grille de 1 V et pour une tension appliquée de 0,5 V entre la source et le drain, nous obtenons un courant d'une valeur de 50 nA dans le cas du ZnO, de 20 nA pour les nanotubes de carbone et de quelques dizaines de nA pour le polymère, en fonction du pH de la solution (fig. 2). Lorsqu'on regarde en figure 3 les résultats obtenus pour le silicium cristallin dans les mêmes conditions, avec des nanofils d'un diamètre de 5 ou 10/20 nm monocristallins, on voit directement que les courants sont beaucoup plus importants, allant jusqu'à quelques μA dans le second cas. On remarque aussi que le silicium amorphe hydrogéné peut permettre la mise en place d'un courant ^[25] lorsqu'on applique une tension de grille importante. Nous pouvons obtenir un courant de 1 nA pour une tension de grille de 7 V et une tension source-drain de 0,5 V. Ces résultats sont cependant beaucoup plus faibles que ceux obtenus avec les autres matériaux. On remarque aussi que l'intensité atteint rapidement un courant limite pour le silicium cristallin, du en grande partie à l'état des jonctions entre le silicium et les métaux servant de source et de drain (effet Schottky). Afin de pallier à ceci, il est possible d'utiliser plusieurs méthodes que nous allons voir maintenant.

1.3) Jonctions aux bornes du nanofil

Dans un transistor à nanofil unique, les problèmes de conduction sont souvent liés aux contacts entre le nanofil et la source (ou le drain). Les contacts entre métal et semi-conducteur sont très importants et doivent être sans défauts pour cette utilisation car les courants mis en jeu sont très faibles étant donné les dimensions de l'objet. Ce contact peut être optimisé de différentes manières. Il est tout d'abord possible de réaliser un recuit afin d'améliorer les contacts entre nanofil et source ou de déposer un métal conducteur entre le nanofil et la source dans le même but ^[15,26,27]. Dans le premier exemple ci-contre, un recuit est réalisé sur un transistor à fil de silicium où le drain et la source sont en titane.

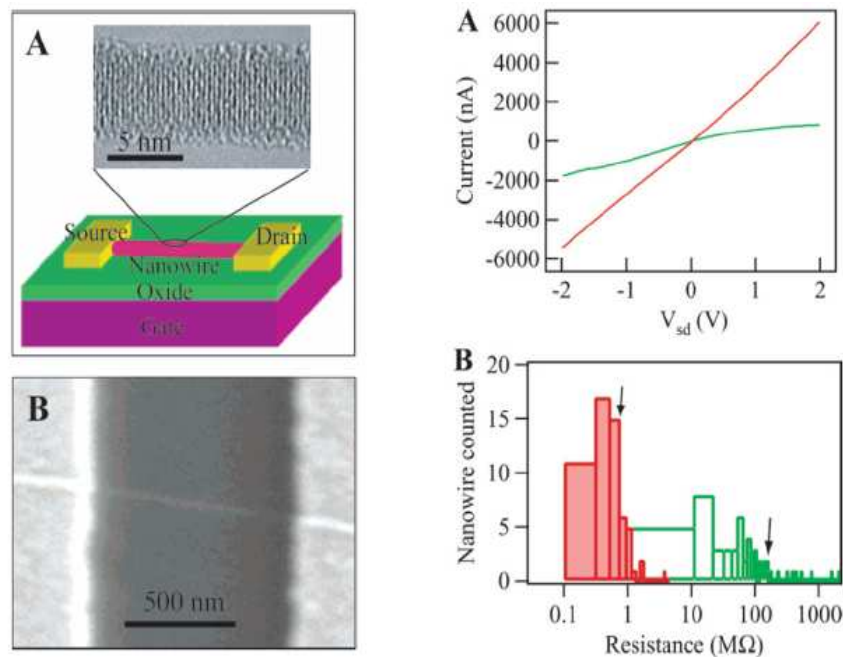


Fig. 4 : Nanofil de silicium au sein d'un FET (gauche) et caractéristiques de ce FET avant et après recuit des contacts (droite). La résistance mesurée dans la figure B de droite correspond à la résistance de contact entre Si et Ti ^[15,26], les flèches indiquent la valeur de résistance moyenne pour chacune des distributions.

Nous pouvons constater sur la première courbe de la figure 4 que le courant relevé est multiplié par un facteur quasiment égal à trois entre la courbe verte, correspondant à des mesures réalisées sur un transistor sans recuit et la courbe rouge, qui correspond aux mesures dans le cas où le nanofil a subi un recuit. La résistance de contact entre silicium et titane est divisée par un facteur au moins égal à 10 lorsque le dispositif est soumis à une étape de recuit comme le montre le graphique B. Une autre solution consiste à faire croître le nanofil d'un contact vers l'autre ^[28]. La croissance est alors épitaxiale et le contact entre semi conducteur et métal est quasiment parfait. La résistance aux contacts est très faible ^[29].

1.4) Hétérostructures

Un autre type de modification de structure pour les nanofils utilisés dans les transistors peut être réalisé en élaborant des hétérostructures ^[30,31] ou des alliages ^[32] de germanium et de silicium. Ce type d'hétérostructures ou d'alliages sous forme de nanofils est alors utilisable en électronique pour l'élaboration de transistors à fil unique. En règle générale, le germanium permet de plus grandes performances dans les transistors et diodes, cependant, la stabilité chimique du Ge au fil du

temps est moindre que celle du silicium. Le germanium s'oxyde plus rapidement et ses performances électriques sont alors amoindries.

1.5) Fonctionnalisation des nanofils de silicium dans les transistors

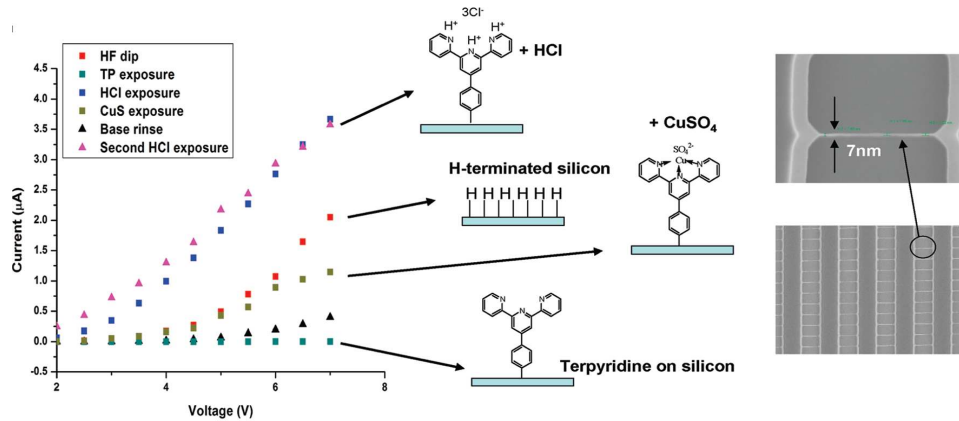


Fig. 5 : Schéma et courbes $I(V)$ de nanofils de silicium fonctionnalisés par différents groupement ^[33].

La fonctionnalisation de nanofils de silicium peut leur permettre de s'auto-organiser en multiples-FET. Certains groupes fonctionnels ont en effet une très faible incidence sur les capacités de conduction du silicium mais peuvent leur permettre de s'organiser entre eux afin de disposer les nanofils d'une manière organisée par interactions faibles : liaisons H, forces électrostatiques ... ^[34]. D'autres types de groupements peuvent influencer et démultiplier les capacités électriques des nanofils de silicium comme par exemple la terpyridine ^[33] ou les groupements méthyles ^[35]. On observe alors sur la courbe $I(V)$ de la figure 5 que les capacités de conduction de ces nanofils sont augmentées ou diminuées selon les groupements utilisés (intensité parfois doublée pour une même valeur de tension), ce qui peut être un atout pour les applications nécessitant de forts courants ou même pour augmenter les performances de FET à nanofil unique ou les contrôler plus aisément.

Les nanofils de silicium sont fortement utilisés dans les prototypes de transistors à fil unique ou multiples. Ceux-ci permettent la miniaturisation à l'échelle nanométrique de ce type de composant électronique et donc de démultiplier le nombre de transistors présents au sein d'un même volume. Cependant, ceci implique des contraintes sur le nanofil utilisé ainsi que sur les contacts entre nanofil et source (drain). Les propriétés électriques du silicium sont ici mises à contribution, ce qui implique que le nanofil doit être cristallin et sans défauts afin d'obtenir des valeurs de courant cohérentes, reproductibles et mesurables lorsqu'une tension est appliquée. Le diamètre du nanofil doit préférentiellement être faible, de l'ordre de quelques nanomètres, afin d'optimiser les caractéristiques électriques obtenues. Il est fortement conseillé de doper ou de fonctionnaliser le nanofil afin d'améliorer encore ses propriétés électriques et de maîtriser les jonctions aux électrodes. Celles-ci doivent être sans défauts car les courants relevés pour un tel type de transistor sont extrêmement petits.

2) Les capteurs

2.1) Biocapteurs

Les biocapteurs existent depuis des dizaines d'années. Ils permettent la détection, *in vivo* ou en laboratoire, de nombreuses molécules du vivant. Il s'agit en général d'un matériau, fonctionnalisé ou non, permettant de par la modification de ses propriétés de détecter la présence d'un certain type de molécules et parfois de pouvoir les dénombrer. Le capteur est alors conçu à partir d'un matériau stable dans le milieu utilisé et possédant des propriétés physiques connues et modifiables par la molécule à détecter. Ils sont usuellement réalisés à base de nanofils d'or (Glucose, ADN), de silicium (Protéines, ADN) ou de nanofils de carbone (Anticorps pour la détection de cellules cancéreuses) car ces trois matériaux présentent les meilleures performances en termes de rapidité et de limite de détection^[36-38]. Le silicium, en tant que semi-conducteur le plus répandu, devient alors un très bon candidat pour ce type d'applications en raison d'avantages multiples sur les autres matériaux que nous allons voir par la suite. Sous forme de nanofils, il est possible d'obtenir un très grand ratio surface/volume, ce qui va permettre l'accroche d'un très grand nombre de molécules à sa surface. La forme de nanofil permet, de plus, d'établir un contact sur un substrat pour la mesure et un grand espace sur la longueur pour la fonctionnalisation.

Tout d'abord, le silicium, lorsqu'il est traité chimiquement de manière à présenter des liaisons Si-O, Si-H ou Si-OH en surface, permet l'accroche d'un très grand nombre de matériaux. Ces types de liaisons ont une double fonction, elles permettent d'une part la fonctionnalisation du silicium mais aussi la passivation de la surface non fonctionnalisée. C'est par ailleurs un avantage que possède le silicium sur d'autres matériaux (nanotubes de carbone, or, nanofils métalliques^[36]) qui peuvent être plus difficile à fonctionnaliser ou à passiver. De très nombreux exemples d'utilisations et de fonctionnalisations existent dans la littérature tels que des capteurs ADN à simple brin, des détecteurs de glucose^[39-45]... Tous ces capteurs sont constitués d'une structure de silicium, couches minces ou groupe de fils, qui ont été fonctionnalisés en surface de manière à accrocher plus ou moins loin du silicium des chaînes carbonées spécifiques, complémentaires de celles dont on souhaite connaître la concentration en solution. Par exemple, pour la détection d'un type de brin d'ADN de séquence spécifique lorsque plusieurs brins d'ADN différents sont en solution, il faut greffer un brin d'ADN sur le nanofil de silicium, les brins complémentaires présents en solution vont alors venir s'accrocher chimiquement sur les greffés et les propriétés physiques du complexe « silicium-brin d'ADN » seront modifiées (fig. 6).

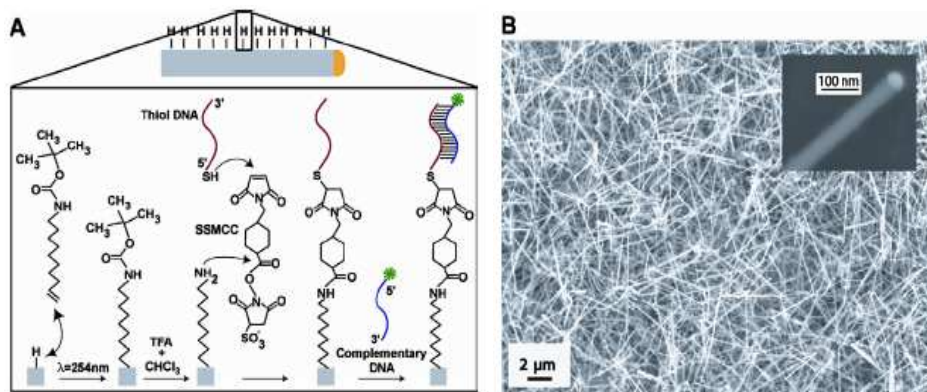


Fig. 6 : Principe de fonctionnalisation de nanofils de silicium pour la reconnaissance de brins d'ADN complémentaires^[40].

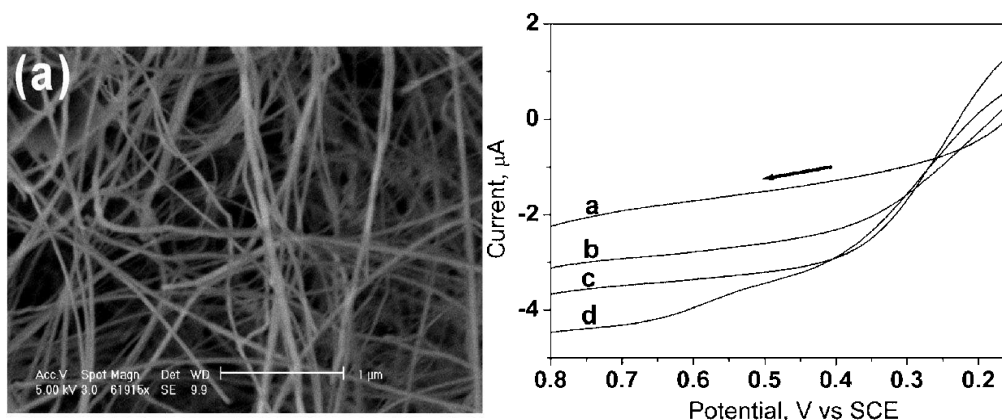


Fig. 7 : Nanofils de silicium cristallins fonctionnalisés par une enzyme capable d'accrocher le glucose (a). A droite, courbes de voltammétrie cyclique lorsque (a) la solution ne contient pas de glucose, (b) la solution contient du glucose et les fils ne sont pas traités, (c) les fils sont traités au HF au préalable avant fonctionnalisation, (d) les fils sont traités au HF, fonctionnalisés et passivés par des fonctions -COOH ^[44].

Nous pouvons voir dans la courbe de la figure 7 que les propriétés de conduction du silicium sont ici utilisées comme moyen de détection du glucose. Le fonctionnement est alors simple : lorsque du glucose est détecté par le silicium et accroché au fil par l'enzyme, la conduction de celui-ci est modifiée car le gap de la structure est différent et le courant mesuré est ici amplifié. La mesure est réalisée sur un paquet de fils traités en solution contenant ou non du glucose et l'on peut remarquer que le courant relevé est multiplié par un facteur 2 lorsque la solution contient du glucose et que les fils sont traités et passivés par des fonctions -COOH . La réponse est très rapide et la mesure peut être réalisée en temps réel. La limite de détection théorique peut ici atteindre 0,01 mM pour le glucose. Usuellement, les capteurs à glucose sont basés sur l'utilisation de nanofils d'or, qui permettent une détection de l'ordre du piconM en moins de 8 secondes ^[36,46]. Ce sont les dispositifs ayant les meilleures caractéristiques actuellement et nous constatons que le silicium permet lui aussi d'obtenir de bons résultats. De la même façon pour les détecteurs à ADN, l'or est fréquemment utilisé et permet des limites de détection équivalentes pour un temps très court (quelques secondes) ^[47]. La détection est alors réalisée par voltammétrie cyclique comme pour les détecteurs de glucose à base de nanofils de silicium. Le silicium est donc un très bon candidat pour le champ des biocapteurs : il permet d'obtenir des capteurs quasiment aussi performants que ceux basés sur des nanofils d'or et permet aussi d'utiliser les mêmes techniques de mesure. De plus le silicium est stable, non toxique, très facile à fonctionnaliser et les coûts du matériau par rapport à l'or sont moindres. Il est aussi intéressant de noter que l'utilisation des propriétés de conduction du silicium dans ce cas permet l'usage d'une technique non destructive pour la détection de molécule, ce qui est un net avantage en milieu médical.

En effet les techniques de détection utilisées dans ce domaine sont souvent destructives (radioactivité ...). Lors de l'utilisation de nanofils de silicium comme biocapteurs on s'intéresse souvent aux paramètres optiques ^[48] ou de conductance ^[49] pour les mesures et les méthodes utilisées sont souvent réversibles et donc non destructives. Il existe par exemple une technique de détection par modification de l'indice de réfraction induit par l'accroche d'une molécule lourde au biocapteur. Une autre technique de détection couramment employée consiste à mesurer la conductance du silicium en présence et hors présence des brins d'ADN complémentaires en solution, d'une manière similaire au fonctionnement du transistor vu auparavant. La littérature nous montre alors que la réponse en conductance est remarquable, et permet d'atteindre des limites de détection très faibles (jusque quelques femtoM) des brins d'ADN.

La détection de molécule unique n'existe pas encore mais cela est uniquement dû à la structure et à la pureté du silicium utilisé, et si celui-ci devient parfait, la théorie prévoit alors que

les limites de détection pourront être poussées jusqu'à la molécule unique. La détection par mesure de conductance peut se présenter comme un FET à fil unique ou le nanofil est fonctionnalisé. Les mesures sont tout d'abord effectuées sur le fil seul (courbe I(V)) puis sur le fil fonctionnalisé en présence ou hors présence de molécules à détecter. Les réponses sont reportées comme étant fiables tout comme les prototypes.

2.2) Capteurs inorganiques

Ce système de biocapteurs peut être détourné de sa fonction biologique pour s'adapter à la détection de gaz ou de molécules inorganiques comme pour l'exemple ci-dessous ou la fonctionnalisation du nanofil permet la détection de calcium.

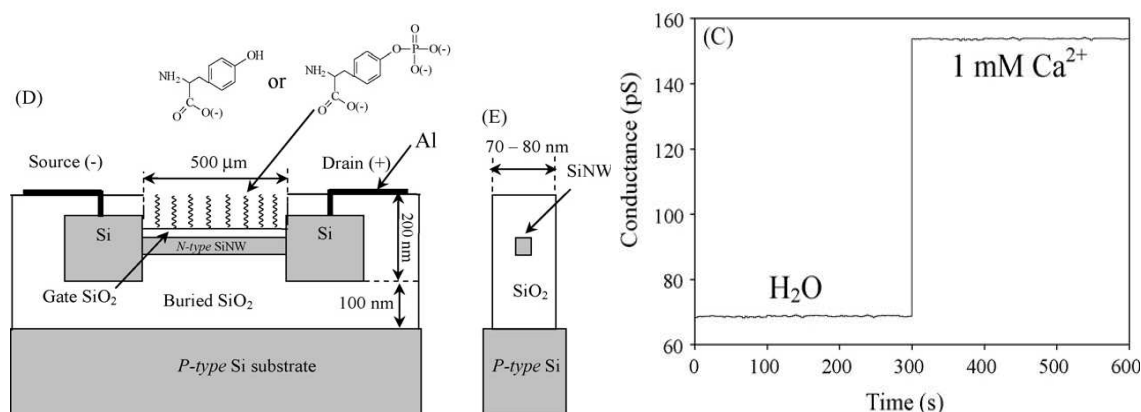


Fig. 8 : Exemple de biocapteur à détection de calcium et mesure de conductance associée, hors et en présence de calcium en solution ^[49].

Le nanofil cristallin utilisé est, dans la figure 8, fonctionnalisé de manière à détecter les ions calcium Ca²⁺ en solution. Ici, nous constatons que la réponse en mesure de conductance lors de l'ajout d'ions calcium en solution est extrêmement rapide. La réaction est de l'ordre de la seconde et la conductance double rapidement (de 70 à 150 pS) pour une concentration de 1 mM en calcium.

Enfin, le silicium peut aussi être fonctionnalisé par des atomes inorganiques ^[50] comme le Pt ou le Cu, ce qui permet d'obtenir un couplage des propriétés du silicium et de celles de ces agrégats d'atomes, et il existe aussi des capteurs à hydrogène (fig. 9) ^[51,54], ou à NH₃ ^[52].

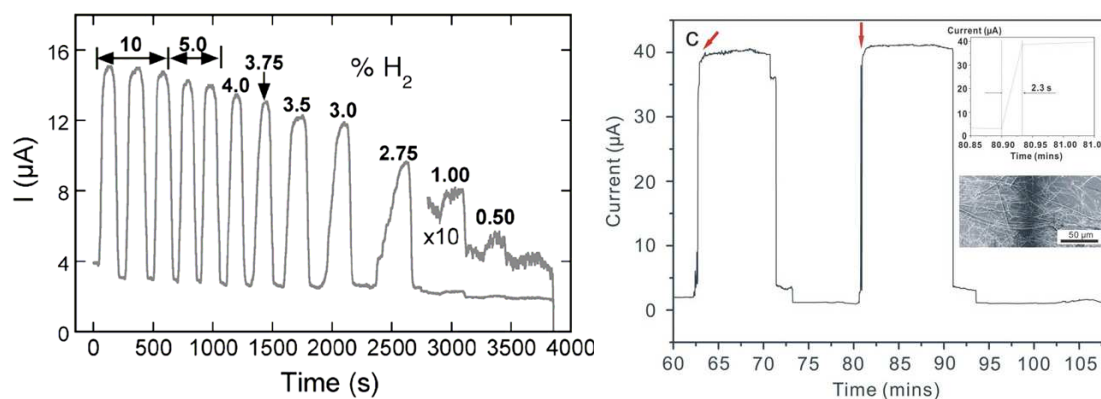


Fig. 9 : Réponse en conductance en fonction du temps lors de l'ajout d'hydrogène pour des capteurs à base de nanofils de palladium (gauche ^[53]) et de nanofils de silicium fonctionnalisés (droite ^[54]).

Ce type de détecteurs permet d'atteindre des limites de détection à 0,5% H₂ (milieu N₂) pour les nanofils de palladium, de 5.10⁻⁴ % pour des nanofils de ZnO recouverts de platine (en un temps de réponse plus long allant de 10 à 20 minutes) et d'environ 0,1% H₂ (milieu N₂) pour des nanofils de silicium recouverts de particules de palladium [53-55]. Le silicium fonctionnalisé, malgré une limite de détection moins importante que le ZnO, permet néanmoins une détection extrêmement rapide, de l'ordre de quelques secondes. Il s'avère aussi très utile pour la détection de l'ammoniac (NH₃). Toutes ces détections sont réalisées par mesure de conductance mais il est aussi possible d'utiliser d'autres méthodes comme la fluorescence pour la détection de molécules ou d'atomes. Ici, les nanofils de silicium fonctionnalisés par une molécule organique réagissent à la présence de cuivre (fig. 10) [56].

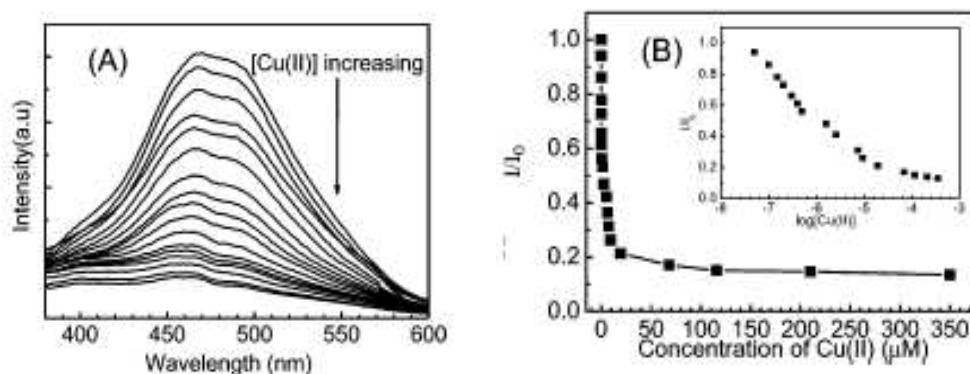


Fig. 10 : Spectre de fluorescence et courbe de titration de nanofils de silicium fonctionnalisés par QIOEt (N-(quinoline-8-yl)-2-(3-triethoxysilyl-propylamino)-acetamide [56].

On remarque que la réponse en intensité de fluorescence de la molécule QIOEt diminue lors de l'ajout de Cu^[II] car celle-ci se complexe avec l'ion cuivre, ce qui diminue la valeur de fluorescence mesurée. La courbe de titration qui normalise la réponse en intensité résume les différentes courbes de fluorescence obtenues et l'on voit que d'une intensité relative de valeur 1 pour le silicium fonctionnalisé hors présence de cuivre, on passe à une valeur de 0,2 lors de l'ajout de quelques μM de Cu^[II]. La réponse est donc fiable et le dispositif permet de détecter de très faibles quantités de cuivre.

Pour toutes ces applications de capteurs, nous voyons que les propriétés recherchées des nanofils ne sont pas forcément les mêmes. Lorsque nous nous intéressons à la mesure de la conductance et du courant, il est nécessaire que les nanofils de silicium soient cristallins et parfaitement sans défauts comme pour les FET. Les nanofils doivent alors aussi être passivés en surface là où ils ne sont pas fonctionnalisés, afin que les mesures ne soient pas perturbées par l'accroche de molécules indésirables sur le nanofil (sélectivité). Le principe des capteurs sous forme de nanofils est de pouvoir détecter le plus de molécules ou atomes possibles en ayant une taille la plus petite possible. Les dimensions optimales des nanofils utilisés sont alors celles qui offre le plus grand ratio surface/volume, ce qui va permettre une plus grande fonctionnalisation du nanofil et ainsi une détection plus aisée. L'interaction entre le nanofil et la molécule ou l'atome à détecter doit être maximale afin d'abaisser le seuil de détection. Ceci dépend alors du matériau choisi pour fonctionnaliser le silicium et de la technique de détection employée.

3) Les batteries Li-ion

3.1) Principe de la batterie Li-ion

Une batterie lithium-ion fonctionne sur l'échange réversible de l'ion lithium entre une électrode positive, le plus souvent un oxyde de métal de transition lithié (dioxyde de cobalt ou manganèse) et une électrode négative, le plus souvent en graphite. L'emploi d'un électrolyte aprotique (un sel LiPF_6 dissous dans un mélange de carbonate par exemple) est obligatoire pour éviter de dégrader les électrodes qui peuvent être très réactives. Ce type de batteries possède de nombreux avantages :

- Elles ne présentent aucun effet mémoire contrairement aux accumulateurs à base de nickel
- Elles ont une faible autodécharge (10 % par mois voir beaucoup moins)
- Elles ne nécessitent pas de maintenance
- Elles possèdent une haute densité d'énergie pour un poids très faible, grâce aux propriétés physiques du lithium (très bon rapport poids/potentiel électrique).

3.2) Batteries Li-ion à anode en silicium

Le graphite, usuellement utilisé à l'électrode négative, peut être remplacé par du silicium^[57-58], capable d'absorber jusqu'à 4,2 atomes de lithium pour un atome de silicium. La capacité théorique de celui-ci atteint donc les 4200 mAh.g^{-1} (silicium cristallin), valeur dix fois plus élevée que pour le graphite et plus élevée que pour divers autres matériaux dérivés de nitrures et d'oxydes. Son faible potentiel de décharge ($< 0,5 \text{ V}$) le rend d'autant plus intéressant pour ce type d'utilisation. Cependant, des problèmes mécaniques se posent lors de l'insertion de lithium dans du silicium cristallin, car la structure de film mince se désagrège suite à l'insertion des atomes de lithium, et donc à la forte augmentation du volume du film, réduisant la durée de vie de ce type de batterie à quelques cycles^[59,60]. Afin de pallier à ce problème, il est possible d'utiliser des nanofils de silicium, qui présentent des propriétés mécaniques plus souples car il existe des espaces permettant l'augmentation en volume des nanofils contrairement aux films minces. Ceci permet de ne pas détruire entièrement l'anode lors de l'insertion. Ci-contre, un schéma comparatif des propriétés mécaniques des couches minces, des particules et des nanofils de silicium lors de l'insertion de lithium.

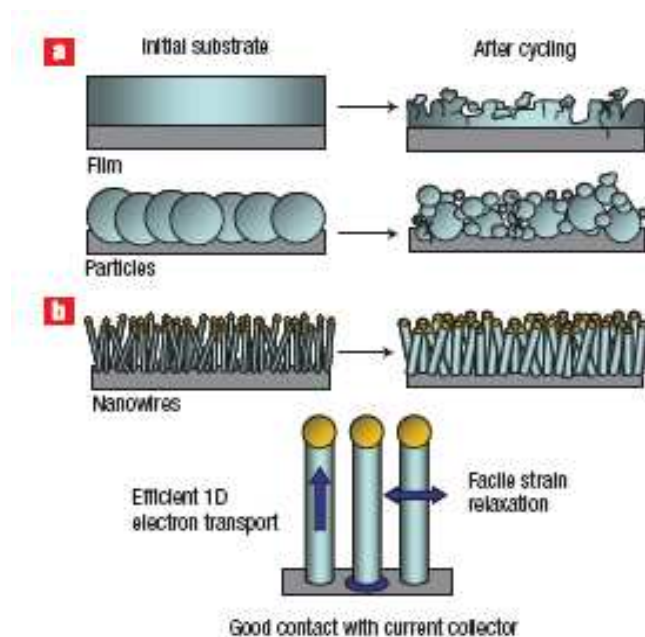


Fig. 11 : Schéma de comparaison mécanique entre les couches minces de silicium et les nanofils de silicium avant et après lithiation ^[58].

On remarque aisément que les nanofils de silicium permettent un stockage de lithium très important et surtout que leur disposition permet la réversibilité de la réaction sans altérer définitivement le réseau de fils ni la structure de chacun des nanofils (fig. 11). Les nanofils de silicium semblent donc être prédisposés pour ce type d'applications dans les batteries rechargeables au lithium.

Des études, réalisées en laboratoire, ont permis d'établir les capacités des nanofils de silicium cristallins dans ce type de batteries. Ci-dessous deux exemples de cycles de charge et décharge pour une batterie contenant des nanofils de silicium. Les cycles de charge et décharge sont reliés respectivement à l'absorption et à la désorption des atomes de lithium au sein du silicium.

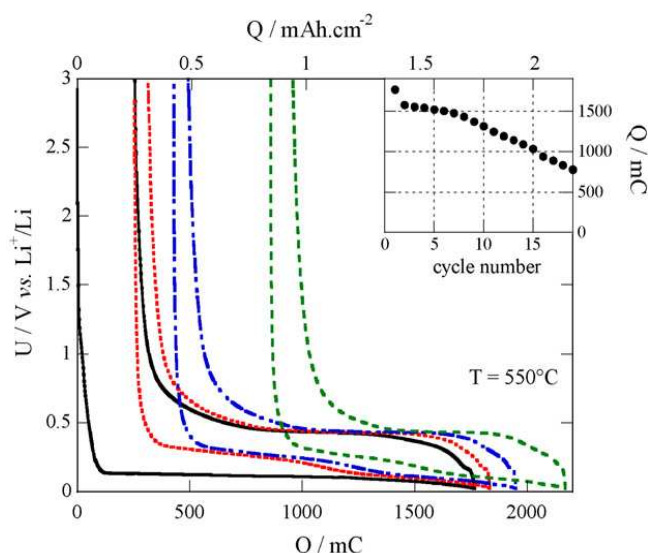


Fig. 12 : Cycles de charge/décharge de 0,02 à 3 V pour des nanofils de silicium, en insert, la capacité du dispositif en fonction du nombre de cycles effectués ^[57].

Chacune des courbes du graphique de la figure 12 est associée à un cycle d'utilisation. La courbe noire correspond au 1er balayage, la rouge au second, la bleue au cinquième et la verte au dixième. On remarque sur ces courbes 2 types de plateaux, le premier situé vers 0,15 V, avec une charge allant jusqu'à 1750 mC, correspond à la lithiation du silicium. Les nanofils de silicium se chargent en ions Li^+ et servent de réservoir. Le second plateau, aux alentours de 0,5 V, correspond à la délithiation des nanofils de silicium, les ions Li^+ se désunissent du silicium et retournent en solution.

On remarque aussi que la capacité est divisée par deux après une quinzaine de cycles, la durée de vie n'est donc pour le moment pas maîtrisée. Cette faible cyclabilité s'explique aisément par les paramètres mécaniques du silicium cristallin. En effet, celui-ci est très rigide et la structure même du nanofil est rapidement détruite lors de l'insertion du lithium. L'utilisation de silicium amorphe sous forme de couche mince ou de nanofil est alors une alternative possible. On peut atteindre une quarantaine de cycles avant de voir la capacité du système divisée par deux pour un film mince de silicium amorphe de 50 nm d'épaisseur par exemple ^[61].

Les importantes capacités de charge relevées dans les différentes études confirment l'avantage d'utiliser des nanofils de silicium dans les batteries Li-ion et de poursuivre les recherches concernant la durée de vie de ce type de batteries. Une solution pourrait consister à utiliser des nanofils de silicium amorphes et donc mécaniquement plus souples afin de permettre la non-destruction des réseaux de nanofils de silicium. La durée de vie de ces batteries serait donc plus élevée. Cependant, la conduction électrique dans les nanofils de silicium amorphe est très faible. Afin de pallier aux contraintes mécaniques trop importantes, des nanofils de silicium contenant un cœur cristallin et une coquille amorphe ont été réalisés ^[62]. Ces nanofils ont ensuite été testés en cycle charge/décharge avec du lithium.

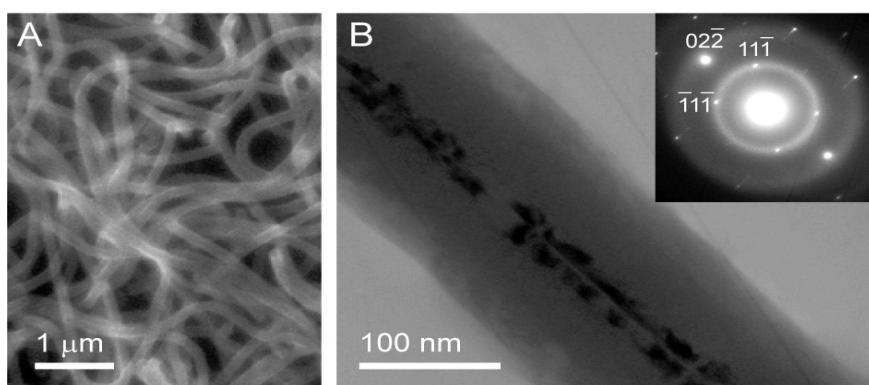


Fig. 13 : Nanofils de type core/shell pour les batteries Li-ion ^[62].

Les performances obtenues sont cette fois supérieures à la centaine de cycles et la capacité ne baisse que de 10% au bout de ces 100 cycles. De plus, les performances en termes de charge ne sont pas ou peu amoindries.

L'utilisation de nanofils de silicium pour les batteries Li-ion semble donc très appropriée et les performances de ce type de batteries sont élevées. Celles-ci pouvant être rencontrées tout au long de notre vie quotidienne (téléphone portable, lecteur MP3 ...), ce domaine d'applications est très prometteur pour les nanofils de silicium cristallins ou de type cœur/coquille. Il est aussi possible d'utiliser des nanofils de silicium amorphes si leurs propriétés de conduction sont suffisantes. Les attentes en termes de structure pour ces types de nanofils sont majoritairement liées à la capacité d'insertion des ions lithium et à la destruction du fil. Il faut alors des dimensions de nanofil permettant aisément l'insertion de nombreux atomes de lithium, et donc une importante

surface ainsi qu'une stabilité du nanofil lors du retrait du lithium, et donc un volume assez important permettant une conservation de la forme de nanofil au cours du temps.

4) Cellules solaires et composants optiques

4.1) Les cellules solaires

Le silicium, sous forme de couche mince ou de nanofils, est très utilisé dans les cellules solaires qui fonctionnent selon le principe de l'effet photovoltaïque^[63-75]. L'excitation produite par la lumière incidente permet la création d'une paire électron-trou par l'absorption de l'énergie d'un photon par le système. Lors de la relaxation, la paire électron-trou tend à se reformer mais l'application d'un champ électrique force les électrons et les trous à se diriger chacun vers une face opposée du matériau au lieu de se recombiner simplement. Ce champ électrique est créé par la présence d'une jonction $p-n$ au sein de la cellule. Cette jonction peut être créée par une superposition de couches minces de silicium dopées n et p ou par des nanofils de silicium cristallins dopés p et n de part et d'autre. Le silicium cristallin possède un gap fixe d'une valeur de 1,1 eV. Le domaine d'absorption spectral est alors très fin et donc le rendement de la cellule en sera affaibli car l'énergie supplémentaire apportée par les photons de plus haute énergie sera dissipée, sous forme de chaleur par exemple et ne participera pas au courant total de la cellule. L'inclusion d'un autre matériau possédant un gap plus élevé peut permettre de limiter ces pertes. On utilise généralement pour cela du silicium amorphe, sous forme de couche mince ou de nanofil.

Lorsqu'on utilise une couche mince de silicium amorphe dans la cellule solaire, on crée une cellule dite micromorphe^[64,69,73] ou mixte qui permet de cumuler les deux domaines d'absorption du silicium cristallin et amorphe. Ces cellules sont appelées cellules tandem. Elles permettent la limitation des pertes dans la gamme du visible. Leurs performances sont légèrement améliorées par rapport à celles d'une cellule composée uniquement de silicium cristallin.

Il est aussi possible d'utiliser des nanofils de silicium dopés $p-n$ ^[63,65-68,70]. Le gap des nanofils va alors dépendre de leur taille et le domaine d'absorption sera d'autant plus grand. Ceci permettra alors de limiter les pertes d'énergie des photons absorbés de plus haute énergie lors de la création de la paire électron-trou. De plus, le silicium sous forme de nanofils présente une réflexion plus faible que le silicium massif, l'absorbance en sera donc améliorée dans le domaine d'absorption des nanofils.

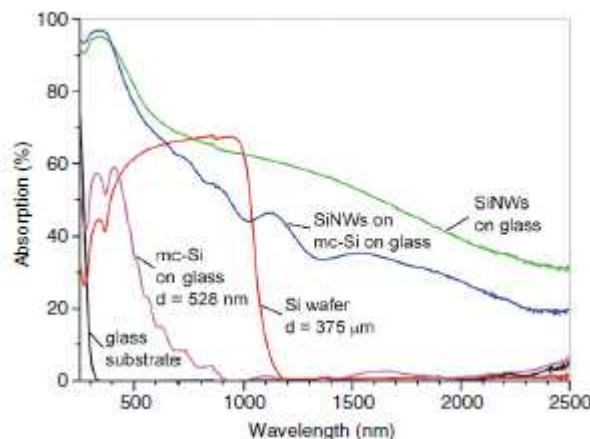


Fig. 14 : Absorbance selon la longueur d'onde pour du silicium cristallin et des nanofils de silicium^[75].

On remarque rapidement sur la figure 14 que les domaines d'absorption spectraux ne sont pas situés dans la même gamme pour les différentes structures. Le film mince possède un domaine d'absorption débutant à une longueur d'onde inférieure à 700 nm avec un maximum pour 500 nm (absorbance 60%) tandis que les nanofils de silicium ont un domaine décalé vers les plus hautes longueurs d'ondes. Dans le domaine du visible, nous remarquons rapidement que l'absorbance est plus importante pour les nanofils, ce qui signifie que les pertes seront moins importantes et donc que le rendement de la cellule sera plus important si on utilise le silicium sous forme de nanofils.

L'idéal consiste alors à coupler les deux types de structures, film mince et nanofils, afin de pouvoir recouvrir une absorbance maximale sur toute la gamme de longueurs d'onde du visible, donc toute la gamme d'énergie des photons incidents. Il est possible pour des dispositifs contenant des nanofils de silicium amorphes d'atteindre une efficacité théorique bien plus élevée que celle obtenue pour les couches minces de silicium cristallin (qui est d'environ $\eta = 5$ à 8% ^[72-74]). Lors de l'utilisation d'une cellule micromorphe ou de nanofils de silicium, les rendements globaux de la cellule atteignent environ $\eta = 10-12\%$ ^[63]. Le second point à surveiller est le coût de fabrication de la cellule, en effet, si celle-ci présente un très bon rendement mais coûte trop cher à la fabrication, il y aura peu d'intérêt à l'utiliser. En revanche si les performances sont élevées pour un coût très bas, la cellule sera très intéressante d'un point de vue applicatif.

Les nanofils de silicium peuvent donc aussi servir dans les cellules solaires, en raison de la modification du gap induite par la réduction de leur taille. Il peut être plus intéressant de les coupler à une couche mince afin de recouvrir toute la gamme spectrale du visible. Les nanofils doivent être sous l'effet d'une jonction p-n, donc dopés et doivent permettre la conduction du courant, et donc être de petites dimensions s'ils sont amorphes afin que l'électron puisse partir du matériau pour participer au courant total dans la cellule.

4.2) Emission dans le visible

Un des enjeux importants pour développer une optoélectronique tout silicium est de mettre au point des dispositifs émetteurs de photons dans la gamme 400 nm-1,6 μm à base de silicium. En effet, du fait du caractère indirect du gap du silicium massif, la recombinaison entre électrons excités dans la bande de conduction et trous de la bande de valence se fera majoritairement par l'intermédiaire des phonons pour avoir conservation du vecteur d'onde. Ceci a pour conséquence une efficacité d'émission du silicium cristallin à température ambiante très faible de l'ordre de 10^{-4} - $10^{-5}\%$ ne permettant pas d'avoir des dispositifs luminescents. En outre, la valeur du gap du silicium cristallin massif étant de 1,1 eV, l'émission s'effectue dans l'IR ce qui fait du silicium un très mauvais candidat pour les applications optoélectroniques dans le visible. Ces inconvénients ont néanmoins été surpassés grâce à l'utilisation de nanostructures de silicium qui induisent un changement des propriétés du silicium et permettent d'obtenir de l'émission plus importante dans le domaine du visible. La réduction des dimensions jusqu'à des tailles nanométriques permet d'une part de faire varier la largeur de la bande interdite et donc la longueur d'onde d'émission et d'autre part de relaxer les règles de sélection sur les vecteurs d'onde ce qui permet d'augmenter le rendement radiatif de plusieurs ordres de grandeur avec des temps de vie pouvant diminuer jusqu'à quelques ns ^[76]. Pour des tailles de particules inférieures à 2 nm, des transitions à zéro phonon peuvent même être obtenues ^[77]. En outre, le passage à des dimensions nanométriques provoque un confinement des porteurs et donc limite la diffusion sur les défauts. Les effets Auger sont également limités car l'électron et le trou sont créés au sein du même nanocristal. Ce phénomène de confinement quantique permet dans le cas du silicium nanostructuré d'obtenir de l'émission dans tout le domaine du visible grâce au contrôle de la taille des particules. Une diminution de la taille

des nanostructures provoque un décalage de la longueur d'onde d'émission vers le bleu. Les différentes théories liées au confinement quantique prévoient que l'énergie d'émission est directement reliée à la taille des nanoparticules de silicium selon une loi en $\frac{1}{d^\alpha}$ où α varie de 2 à 1,3 en fonction des méthodes de calcul et des systèmes considérés. Ces prévisions théoriques ont largement été corroborées par les résultats expérimentaux ^[78,79] même si d'autres mécanismes compétitifs peuvent également intervenir lors de la recombinaison. Si le modèle du confinement quantique est maintenant admis pour expliquer l'émission dans des nanocristaux de silicium (confinement 3D), d'autres explications sont également avancées pour expliquer que de la luminescence dans le visible soit également détectable dans des nanostructures de silicium amorphe (confinement 3D), dans des couches minces de silicium cristallines ou amorphes (confinement 2D) ou dans des nanofils (confinement 1D) de dimensions inférieures à 10 nm mais également dans des structures de silicium de taille supérieure à 100 nm. ^[80-84]

Ainsi, des composés de silicium amorphe ^[85] présentent également le phénomène de photoluminescence intense dans le visible. La densité d'état des amorphes étant différente de celle des cristallins, les mécanismes de recombinaison ne sont pas identiques. En effet, aux états étendus similaires à ceux présents dans les matériaux cristallins s'ajoutent des états localisés en queue de bandes. La photoluminescence pourrait provenir de la recombinaison des porteurs entre états étendus ou par l'intermédiaire de ces états localisés. Le gap du silicium amorphe hydrogéné (1,7 eV) étant supérieur à celui du silicium cristallin, l'émission se fera bien dans le domaine du visible. Pour tenir compte des effets de taille, des modèles ont également été proposés en prenant en compte un phénomène de confinement, quantique ou spatial, dans la structure amorphe. Selon Street *et al.* ^[86], la photoluminescence que l'on observe dans le silicium amorphe provient de recombinaisons des paires électron-trou dans des états localisés dans les queues de bandes dues à la désorganisation de l'état amorphe. Lors de l'excitation du matériau, les porteurs de charge diffusent dans les états délocalisés dits étendus, puis sont ensuite thermalisés vers les états localisés où une recombinaison radiative peut avoir lieu. Cependant, la présence de défauts tels que des liaisons pendantes du silicium fait apparaître des états d'énergie dans le gap. Les porteurs peuvent alors être capturés au sein de ces défauts et s'y recombiner, l'émission se fait alors à basse énergie et la recombinaison n'est pas radiative. Afin de remédier à ces recombinaisons dans des défauts liés aux liaisons pendantes, il est possible de passiver la surface du silicium par plusieurs éléments : C, OH, H, ou même groupements alkyles (C1 à C6) ^[87]. Cette passivation permet de limiter le nombre d'état d'énergie dans le gap du silicium et ainsi de favoriser les recombinaisons de type radiatives ^[88].

Un autre modèle totalement différent met en avant les défauts présents dans les différents matériaux et en particulier dans l'oxyde de silicium qui sert souvent de matrice aux nanocristaux de silicium pour expliquer la photoluminescence. Il est connu que le dioxyde de silicium peut émettre dans le visible et que les défauts NBOHC (nonbridging oxygen hole center) sont responsables de cette photoluminescence ^[89]. Ce modèle pourrait donc permettre d'expliquer l'émission dans des structures à base de silicium de tailles supérieures à celles compatibles avec le mécanisme de confinement quantique.

Pour le cas spécifique des nanofils de silicium, de nombreuses études ont montré qu'il était possible d'obtenir de l'émission dans le domaine du visible à température ambiante. L'essentiel de ces études porte sur des nanofils cristallins de diamètres pouvant aller de quelques nanomètres à 200 nm et entourés d'une couche d'oxyde de silicium. Pour les nanofils de diamètres inférieurs au rayon excitonique de Bohr du silicium (environ 7 nm), le confinement quantique couplé à des états de surface et d'interface permet d'expliquer l'émission observée ^[90-93].

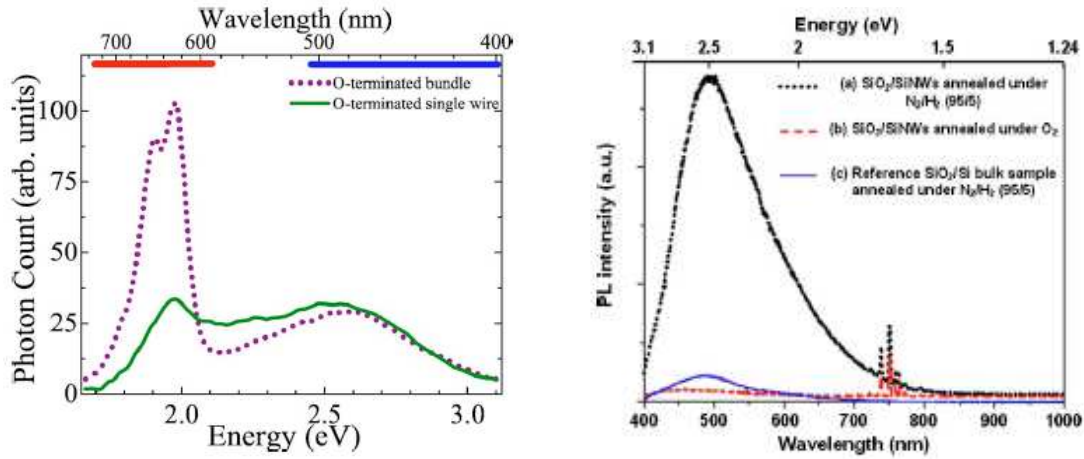


Fig. 15 : Spectres de photoluminescence à température ambiante de nanofils de silicium entourés d'oxyde de silicium avec sur la figure de gauche ^[94], une bande de PL vers 700 nm liée à la taille des nanofils et une vers 500 nm liée aux défauts de l'oxyde et sur la figure de droite ^[94], une bande d'émission attribuée aux défauts de l'oxyde.

La bande d'émission qui semble due au confinement quantique est localisée entre 650 et 750 nm alors que des bandes dues à des défauts de la « coquille » d'oxyde de silicium sont présentes entre 400 et 600 nm. Pour les nanofils de diamètres supérieurs à 10 nm entourés d'oxyde de silicium ^[95-98], les mêmes bandes dues aux défauts de SiO₂ sont présentes mais une bande également située vers 700 nm peut être détectée. Cette bande a été attribuée à des défauts radiatifs à l'interface entre le cœur cristallin du fil de silicium et la coquille d'oxyde de silicium. L'ensemble de ces bandes (longueurs d'onde, intensités et comportement en température) sont similaires à celles déjà observées pour des systèmes de nanocristaux de silicium insérés dans une matrice de SiO₂.

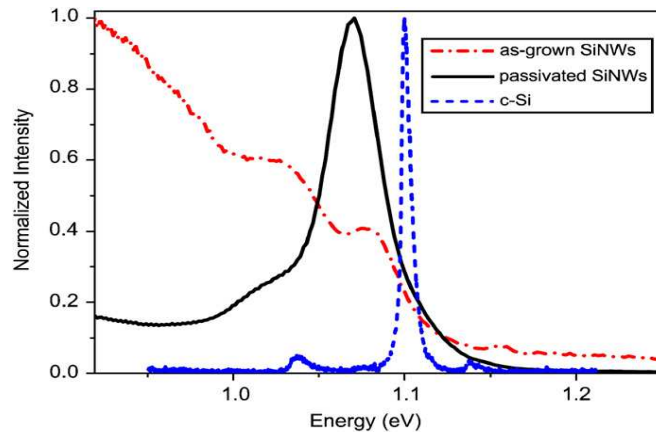


Fig. 16 : Spectres de photoluminescence de nanofils de silicium passivés de diamètres compris entre 50 et 300 nm (noir) comparé à celui du silicium cristallin massif (bleu) ^[99,100].

Demichel *et al.* ^[99,100] ont également montré que pour des nanofils cristallins entre 50 et 300 nm et recouverts d'une couche de 5 nm d'oxyde de silicium, il était possible d'avoir une recombinaison bande à bande des porteurs libres du silicium avec un pic d'émission situé à 1,08 eV et pouvant s'expliquer par un confinement spatial des porteurs. Ce pic n'est présent à température ambiante que si la couche d'oxyde de silicium est présente afin de passiver la surface. Les temps de vie des porteurs (de l'ordre de 70 ns) sont cohérents avec une recombinaison bande à bande.

Dans tous les cas, la valeur du gap du silicium est un facteur important car il définit la position du pic de luminescence observé. Il est possible de le modifier afin de l'adapter aux besoins

de l'application voulue. Cette modification du gap du silicium sans provoquer l'apparition de défauts au sein du matériau est réalisable par fonctionnalisation de la surface du silicium ^[101,102] ou par modification de l'épaisseur de la couche mince de silicium amorphe autour du cœur cristallin. En effet, la modification de la surface permet d'ajuster la valeur du gap de quelques dixièmes d'eV. L'agrandissement du gap pour les nanofils permet de plus d'envisager une utilisation de ceux-ci dans les cellules solaires car si le domaine de luminescence est modifié, celui d'absorbance l'est aussi. Le domaine d'absorption de la lumière par le silicium peut alors être contrôlé plus facilement.

Nous avons vu que le silicium pouvait présenter des propriétés de luminescence relativement intéressantes, en particulier dans l'état amorphe. Nous allons voir maintenant qu'il est possible de doper le matériau afin d'obtenir une forte luminescence à 1,54 μm , présentant des avantages d'un point de vue technologique.

4.3) Emission dans l'infrarouge

Au niveau des applications en optoélectronique, il est également intéressant de mettre au point des matériaux avec une forte émission vers 1,5 μm pour répondre au besoin d'augmentation des débits dans les télécommunications par fibres optiques. Cette longueur d'onde correspond en fait au minimum de pertes dans les fibres optiques en silice actuellement utilisée. Si en plus d'émettre vers 1,5 μm , les matériaux utilisés sont à base de silicium, ils permettront également d'intégrer ces dispositifs dans des circuits tout silicium comme dans le cas des matériaux à base de silicium émettant dans le visible.

La solution la plus fréquemment utilisée pour obtenir de tels dispositifs est d'effectuer un dopage des matériaux à base de silicium avec de l'erbium. En effet, lorsqu'il est incorporé dans une matrice solide, l'atome d'erbium va se présenter sous la forme d'un ion Er^{3+} . Les interactions entre les électrons du niveau 4f de l'ion et le champ cristallin produit par les atomes de la matrice vont conduire à une levée de dégénérescence des niveaux électroniques et des transitions interdites pour l'erbium vont être autorisées. Parmi ces transitions, celle entre le 1^{er} état excité $^4\text{I}_{13/2}$ et le niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ va provoquer une émission à 1,54 μm ^[103].

Différentes matrices à base de silicium peuvent être dopées par des ions Erbium avec une émission à 1,54 μm à température ambiante plus ou moins intense : on peut citer les films minces de silice ^[103], des films minces de silicium cristallin ^[104,105] ou des films minces de silicium amorphe ^[106,107]. Pour ces films minces, l'intensité d'émission reste cependant faible du fait de la difficulté d'obtenir des fortes concentrations d'erbium peu soluble dans la matrice et de la présence de défauts et des porteurs libres du silicium provoquant des processus de désexcitation non radiative en compétition avec la désexcitation radiative à 1,54 μm . Pour ces différentes matrices, on peut noter que l'incorporation d'impuretés supplémentaires dans la matrice et en particulier d'oxygène augmente fortement l'intensité d'émission après recuit des échantillons. Plus récemment, il a été montré qu'il était possible d'obtenir une amplification importante de l'émission à 1,54 μm en couplant les ions Erbium à des nanocristaux de silicium insérés dans une matrice d'oxyde de silicium ^[108-110]. Les mécanismes permettant d'expliquer ce phénomène sont compliqués et encore en cours d'étude mais l'utilisation de nanocristaux de silicium permet d'augmenter le gap du silicium grâce au confinement quantique et donc de réduire les interactions entre les porteurs libres du silicium et le 1^{er} état excité de l'ion erbium. L'ion erbium est alors excité de façon indirecte par l'intermédiaire des excitons photogénérés dans les nanocristaux et les processus de désexcitation non radiative sont moins importants.

Les nombreux avantages liés à la géométrie des nanofils par rapport aux films minces à base de nanocristaux (importante surface accessible pour les centres luminescents, injection de charges

plus aisée pour des dispositifs électroluminescents par exemple) en font des candidats de choix pour l'émission à 1,5 μm . La difficulté d'incorporer des ions erbium en quantité contrôlée lors de la croissance des nanofils tout en évitant la formation d'agrégats fait que peu d'études ont été réalisées sur de tels systèmes ^[111-115].

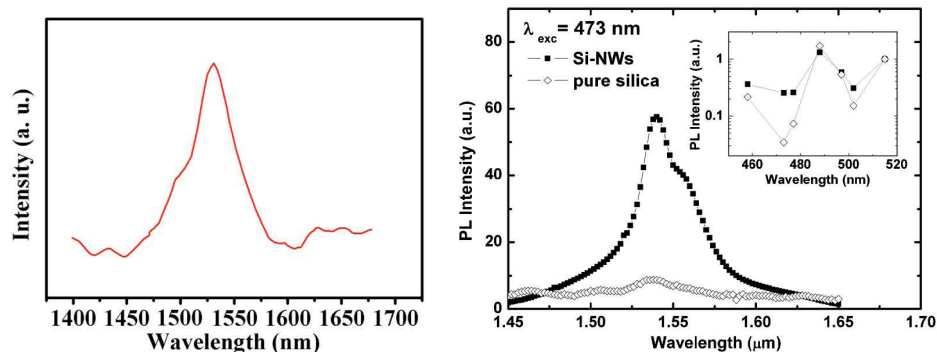


Fig. 17 : Spectre de luminescence de nanofils de silicium dopés à l'erbium (Laser Ar 514nm, gauche) ^[112] et pics de luminescence des nanofils de silicium dopés à l'erbium (Laser Ar 473nm, droite) ^[113].

Dans ces différentes études, les mécanismes expliquant l'émission sont peu détaillés mais il semble que la présence d'oxygène ou d'autres impuretés soit nécessaire pour activer les ions erbium et que l'excitation des ions erbium se fasse bien de façon indirecte. Un point intéressant est que la concentration d'erbium incorporé dans les nanofils (jusqu'à 5%) semble supérieure à celle incorporée dans des films minces à base de nanocristaux sans pour autant voir de quenching important. Pour tous ces systèmes, les nanofils de silicium sont cristallins et de diamètres supérieurs à ceux attendus pour obtenir du confinement quantique dans le silicium.

Une autre possibilité a été envisagée pour obtenir cette luminescence à 1,5 μm : le silicium présente naturellement une faible luminescence causée par la présence de défauts dans cette gamme de longueurs d'onde. Il est alors possible, en contrôlant ces défauts, de contrôler l'émission des nanofils de silicium dans l'infrarouge. C'est ce qu'a réalisé une équipe allemande ^[116] en faisant croître des nanofils de silicium comprenant des défauts contrôlés et en faisant une étude par cathodoluminescence des nanofils obtenus. On constate effectivement dans ces travaux que le silicium possède un pic de luminescence dans le domaine infrarouge à 1500 nm, ce qui concorde à la longueur d'onde d'émission habituelle du silicium lorsqu'il est dopé à l'erbium. Le silicium peut donc être luminescent sans être dopé, ce qui permet de conserver en optoélectronique la structure « tout silicium » habituelle. La présence de défauts peut néanmoins altérer ses autres propriétés et donc limiter ses possibles applications dans le domaine électronique. De plus, l'élaboration de nanofils de silicium comprenant des défauts contrôlés n'est pas aisément réalisable à grande échelle. Le silicium dans le but d'applications en optoélectronique est donc majoritairement dopé à l'erbium, avant ou après l'élaboration.

5) Synthèse

Dans le tableau suivant sont réunies les dimensions, propriétés et caractéristiques que présentent les nanofils utilisés dans les applications que nous avons citées.

Application	Dimensions des nanofils	Propriétés des nanofils
Transistor à effet de champs	• <u>Diamètre</u> faible et régulier (quelques nm) • <u>Longueur</u> nécessaire dépendant du transistor (de quelques nm à quelques mm)	• Conducteur donc <u>cristallins sans défauts</u> • Souvent <u>dopés</u> • Présence d'une couche d'oxyde non gênante et pouvant être utilisée comme isolant avant la grille
Capteurs/Biocapteurs	• Grand <u>ratio surface/volume</u> • <u>Pas de dispersion</u> des dimensions si l'on souhaite contrôler les paramètres de détection	• <u>Cristallinité nécessaire</u> selon les techniques de détection employée • <u>Surface passivée</u> (O ou H)
Batteries Li-ion	• <u>Diamètre</u> assez important pour éviter une trop grande déformation du nanofil (plusieurs centaines de nm) • <u>Longueur</u> courte pour la conduction du courant si emploi de a-Si (<1µm) • <u>Dispersion</u> des diamètres négligeable	• <u>Cristallinité</u> en fonction du dispositif, celui-ci doit conduire les électrons mais le silicium amorphe est plus souple pour l'insertion de lithium • <u>Pas ou peu d'oxyde</u>, qui sert de barrière à l'insertion du lithium
Cellules photovoltaïques et composants optiques	• <u>Diamètre</u> à déterminer en fonction du gap voulu pour la structure • <u>Longueur</u> de plusieurs microns pour les nanofils de silicium en cellule solaire • <u>Pas de dispersion</u> de diamètre si l'on souhaite contrôler la valeur exacte du gap	• <u>Amorphes ou cristallins</u> selon le domaine d'absorption et d'émission souhaité • <u>Oxydés en surface ou non</u> selon la longueur d'onde d'émission désirée • Structure <u>sans défauts</u> dans tous les cas et contrôle de la structure parfait • <u>Dopés à l'erbium</u> pour l'émission IR

II) Procédés d'élaboration de nanofils de silicium

Il existe de nombreux procédés d'élaboration de nanofils de silicium ^[117-120]. Ceux-ci sont divisés en deux grandes familles : les processus bottom-up (évaporation, CVD ...) et top-down (lithographie). La méthode bottom-up peut aussi se subdiviser en 2 groupes ^[121] : tout d'abord le mode de croissance avec catalyseur, tel que la VLS (Vapor/Liquid/Solid) dans lequel un catalyseur métallique tel que l'or est utilisé pour former les nanofils, et le mode de croissance assisté par oxyde (OAG = Oxyde Assisted Growth), sans catalyseur et souvent utilisé en évaporation, ou les nanofils de silicium vont croître suite à l'évaporation de SiO ou SiO_x. Nous verrons dans cette seconde partie les différentes techniques d'élaboration et les deux modes de croissance principaux du bottom-up et nous comparerons brièvement les types de résultats obtenus ainsi que les avantages et inconvénients de chacune des techniques dans un récapitulatif.

1) Lithographie

La voie lithographique, méthode dite top-down ^[122], consiste à appliquer un masque sur un substrat du matériau choisi, puis à exposer ce masque afin de le modeler en le «creusant». Le substrat est alors exposé à un traitement plasma, à un faisceau électronique ou à un réactif chimique qui l'attaque mais ne réagit pas avec le masque (etching). On retire ensuite ce masque sur tout le substrat où il ne reste plus que des zones de dimensions bien définies. Cette méthode est déjà utilisée pour l'élaboration de nanofils de silicium ^[41] et de transistors ^[123]. La lithographie peut être utilisée de deux manières opposées : En « positif » afin de créer des nanofils de silicium en les modelant, ou en « négatif », c'est-à-dire qu'elle sert à l'élaboration d'un moule poreux au sein duquel les nanofils de silicium vont croître par une méthode VLS (Vapor Liquid Solid) ou OAG (Oxyde Assisted Growth). Elle peut aussi être une étape préalable à la VLS ^[124], en réalisant le dépôt de nanogouttes d'or disposées à des endroits stratégiques du substrat par lithographie, ce qui permet le contrôle et la localisation des nanofils.

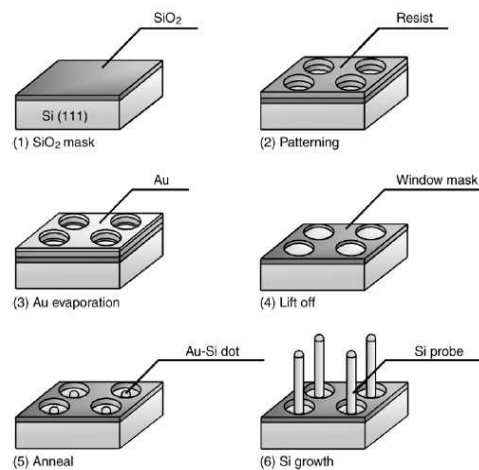


Fig. 18 : Exemple d'utilisation de la lithographie pour le dépôt de nanogouttes d'or préalable à une croissance par VLS ^[124].

Plusieurs équipes de recherche élaborent leur nanofils via lithographie ^[125,126], en voici un exemple :

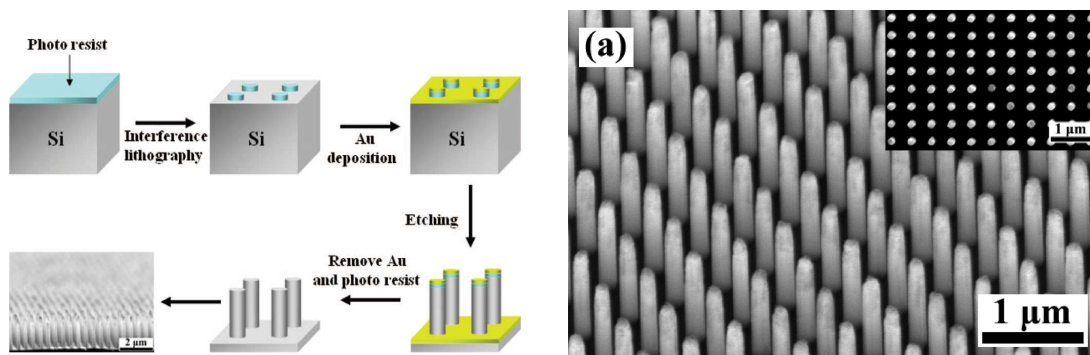


Fig. 19 : Nanofils de silicium élaborés par lithographie puis attaque chimique ^[126].

Les nanofils élaborés via lithographie directe ont un diamètre et une longueur parfaitement définis par l'utilisateur, pouvant descendre jusqu'à quelques nanomètres de diamètre pour une

longueur de plusieurs microns avec un rapport d'aspect de plus de 50 ^[127-130]. Leur structure cristallographique dépend du substrat utilisé et leur morphologie (colonne, fil ...) est définie par l'expérimentateur. Ces nanostructures sont cependant difficiles à produire en raison de la difficulté de mise en place du procédé (élaboration du masque, technique d'attaque ...). Il est possible néanmoins via ce procédé d'obtenir des nanostructures dopées directement en utilisant un substrat lui-même dopé. Les nanofils obtenus par lithographie seront donc principalement utilisés pour des applications de type FET ou la conduction et donc la qualité cristalline et morphologique du nanofil est un facteur très important.

Il est aussi possible de réaliser une attaque électrochimique en utilisant un mélange de nitrure d'argent et d'acide fluorhydrique ^[131-134]. Ce processus utilise le principe des microcellules électrochimiques. Un substrat de silicium est plongé dans une solution composée de ces deux éléments et deux réactions chimiques se produisent simultanément permettant l'échange de charges et la construction du nanofil. La 1^{ère} réaction va provoquer l'apparition de nanoparticules d'argent qui vont venir oxyder le substrat. Celui-ci est ensuite attaqué sélectivement par du HF sur ces zones oxydées et il y a alors formation de nanofils. Il y a donc mise en place de microcellules par simultanéité des réactions chimiques.

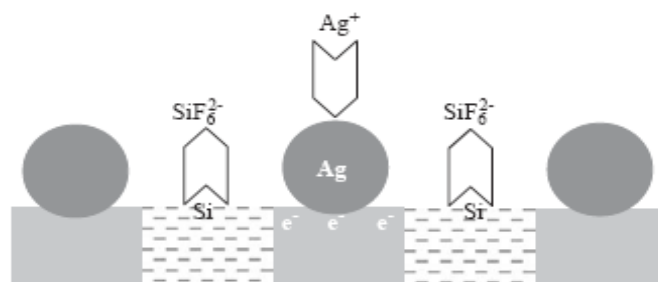


Fig. 20 : Microcellules électrochimiques mettant en jeu deux réactions pour la synthèse de nanofils ^[131].

Cette méthode d'élaboration ne permet pas de contrôler exactement le diamètre des nanofils obtenus ni leur forme. On peut cependant noter qu'ils sont cristallins si le substrat est un wafer de silicium cristallin. De plus le nombre de nanofils élaborés peut être très grand en fonction des dimensions du substrat. Le diamètre des nanofils de silicium dépend ici uniquement de la taille maximale que peuvent atteindre les agrégats d'argent et du temps que dure la réaction. Les nanofils pourront difficilement être utilisés dans les applications décrites précédemment car les propriétés physiques seront modifiées d'un fil à l'autre en fonction des différences morphologiques existantes entre chaque fil.

Cette voie malgré tout peut être utilisée par exemple lorsqu'on souhaite une surface de substrat très rugueuse (fig. 21) sans que le diamètre ou la forme des fils obtenus soit un facteur important. Elle est utilisée pour l'élaboration de surfaces superhydrophobes ou la rugosité de la surface, ainsi que son hydrophobicité est primordiale.

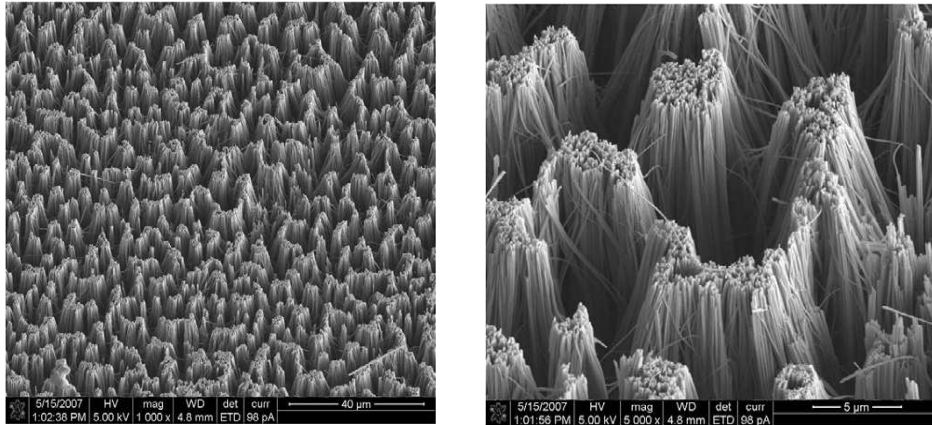


Fig. 21 : Nanofils de silicium élaborés par la méthode des microcellules électrochimiques formant une surface superhydrophobe ^[132].

On peut noter que l'élaboration se fait à grande échelle, ce qui est un atout industriel, cependant l'utilisation de produits tels que l'acide fluorhydrique lors de l'élaboration en fait une technique peu viable pour l'industrie.

Une des voies de synthèse les plus utilisées appartient à la catégorie dite des « bottom-up ». Il s'agit la du procédé par CVD, que nous détaillerons tout particulièrement en raison de son importance dans l'élaboration des nanofils de silicium.

2) Dépôt en phase vapeur (CVD)

2.1) Principe

Le dépôt en phase vapeur CVD se réalise dans une enceinte contenant une source gazeuse du matériau à déposer, ainsi que le substrat sur lequel on souhaite le déposer. Ce substrat est placé dans un four afin de contrôler la température et de permettre le dépôt. Le dépôt se réalise par diffusion du gaz au sein d'une goutte métallique et adsorption sur le substrat à l'interface métal-matériau. La CVD est un processus qui peut être stimulé par des photons ou par un plasma (UVCVD et PECVD ^[135,136]) afin de réduire la température de croissance (ex.: 250°C au lieu de 700°C pour le SiO₂ en PECVD), de modifier la morphologie du film ou bien de produire des réactions thermodynamiquement difficiles (dissociation de N₂ par exemple). La stimulation permet donc d'apporter un surplus d'énergie servant à remplacer une énergie déjà utilisée (baisse de la température) ou à augmenter encore l'énergie apportée à la réaction.

2.2) Mode de croissance

Il est très fréquent dans la littérature relative aux nanofils de silicium de rencontrer les termes VLS (Vapor Liquid Solid) ou SLS (Solid ou Solution Liquid Solid) par exemple. Ces deux termes correspondent à deux modes de croissances se produisant au sein d'un bâti de CVD. Le mode de croissance VLS consiste à déposer des gouttes d'un métal (Au, Ag ...) suivant un schéma régulier sur un substrat donné. L'enceinte est alors chauffée jusqu'à atteindre une température supérieure à celle du mélange eutectique M-Si (363°C pour de l'or par exemple). L'atmosphère est saturée en silicium gazeux, sous la forme SiX₄, qui diffuse au sein des gouttes d'or. Le mécanisme pour une goutte est donné dans la figure 22, on observe que la goutte d'or est peu à peu saturée en silicium et

que, lorsque la goutte est sursaturée, celui-ci diffuse vers le bas de la goutte et précipite sous forme de silicium pur à l'interface entre la goutte et le substrat. La goutte ayant un diamètre limité et contrôlé, le silicium ne peut se déposer que sous ce cercle de diamètre connu et croître alors en hauteur par précipitations successives.

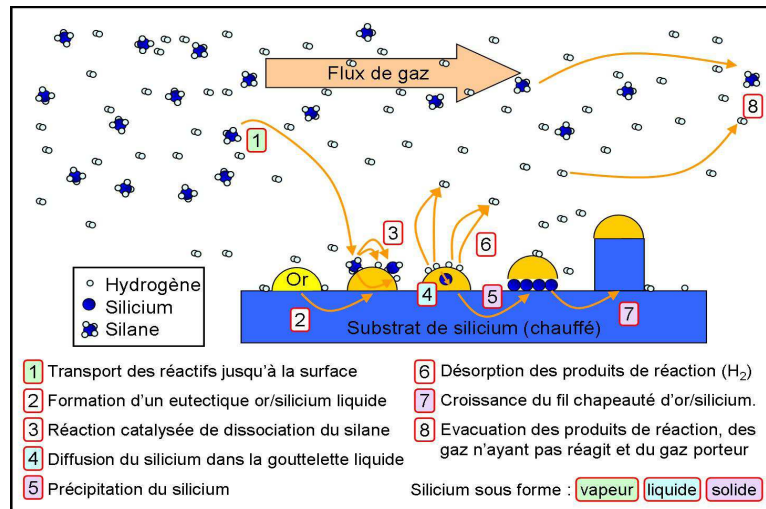


Fig. 22 : Précipitation d'un nanofil par mode de croissance VLS ^[137].

La grande majorité des nanofils de silicium est élaborée ainsi ^[138-141] et les nanofils obtenus sont en général monocristallins, de longueur et diamètre variables selon les paramètres de croissance utilisés. Il est possible de jouer sur la concentration de SiH₄ au sein de l'enceinte, sur la température dans l'enceinte ou celle du substrat, sur la taille des gouttes métalliques et sur la façon dont on répartit les gouttes d'or.

Il existe différents procédés de dépôt de ces gouttes métalliques ^[142]. Il est possible tout d'abord d'utiliser le principe du démoillage, c'est-à-dire de faire croître une couche mince d'or de quelques nanomètres sur un substrat de silicium puis de la faire recuire à haute température afin d'obtenir des agrégats d'or de diamètre relativement homogène. Il est aussi possible de créer un « patron » de nano-agrégats d'or par lithographie afin de rendre le diamètre des grains d'or bien plus homogènes et de contrôler leur emplacement, ce qui permet aussi de faire croître par la suite des nanofils de silicium localisés précisément sur le substrat. L'utilisation d'une solution de colloïdes d'or permet d'autre part de pouvoir obtenir des nanofils de très petit diamètre (allant jusqu'à 2 nm de diamètre) ^[143]. Il existe aussi une méthode par implantation ionique où l'or est bombardé à la surface de l'échantillon, suivi d'un recuit, ce qui permet aux atomes d'or de former des agrégats à la surface du substrat ^[144,145]. Le diamètre moyen des agrégats d'or est alors plus homogène que lors d'un démoillage mais moins précis que par lithographie.

Quelques images de nanofils de silicium obtenus par ces différentes méthodes de dépôts d'or suivies par une croissance VLS sont données ci-contre.

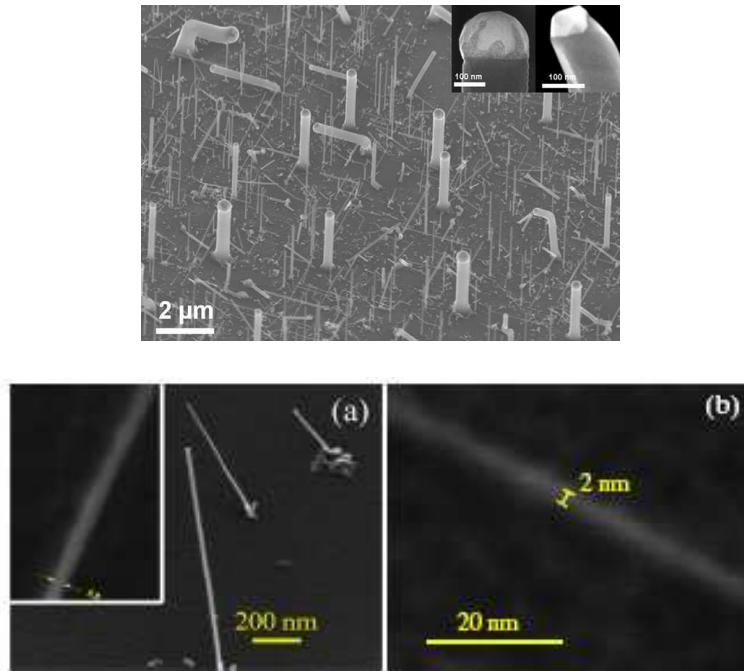


Fig. 23 : Image MEB de nanofils de silicium élaboré par VLS à 450°C à partir de nanogouttes d'or (haut) ^[14], Nanofils de silicium élaborés par VLS à partir d'or et de diamètre inférieur à 5 nm (bas) (a) et 2 nm (b) ^[143].

On constate sur l'image du haut que le diamètre des nanofils lorsqu'ils sont élaborés suite à un démouillage de la couche d'or est irrégulier et que la direction cristalline de croissance peut être modifiée en cours de processus. De plus, les nanofils n'ont pas tous la même orientation cristalline. La longueur moyenne des nanofils élaborés quand à elle dépend de la température utilisée dans le bâti lors de l'élaboration. En effet, des études ont été réalisées et un modèle mathématique construit afin de déterminer la vitesse de croissance de ces nanofils selon la température. Il apparaît alors que les nanofils de silicium sont plus longs et se déposent plus rapidement lorsque la température est élevée au sein du bâti de CVD ^[146]. Une seconde option permet également de jouer sur la longueur des nanofils et d'en élaborer d'une longueur de plusieurs millimètres. En remplaçant dans le procédé de dépôt le gaz SiH_4 par du Si_2H_6 , la vitesse de croissance augmente et les nanofils obtenus peuvent mesurer parfois plus de 2 mm de longueur ^[13] tout en conservant un diamètre régulier (30 nm) tout au long du fil.

L'or permet une bonne croissance des nanofils de silicium, cependant, lors de l'étude par EDX des échantillons obtenus, les différentes équipes de recherches constatent une pollution de leurs nanofils par l'or jusqu'au cœur de la structure et ceci même après rinçage. Il existe une diffusion de l'or au sein même des nanofils qui ne peut être évitée et peut poser problème pour certaines applications nécessitant l'utilisation de silicium pur. Il est donc possible d'utiliser d'autres matériaux pour la réaction, tels que le Gallium ^[147-150] qui permet d'élaborer des nanofils de diamètre très petit (1-3 nm), le cuivre ^[151], ou le titane ^[152] qui permet d'obtenir des nanofils de forme conique. Il apparaît que ces matériaux ont une affinité avec le silicium moindre et permettent l'apparition de moins d'impuretés dans le fil. Cependant, la croissance VLS utilisant d'autres métaux doit parfois être réalisée dans des solvants organiques car la température à imposer pour atteindre l'eutectique est trop élevée et un alliage se forme entre la couche métallique et le substrat de silicium. Il reste alors possible de réaliser cette croissance dans des solvants particuliers comme le toluène ^[153].

Un second mode de croissance nommé Solid Liquid Solid est aussi utilisé. Celui-ci est comparable à la croissance VLS excepté en un point. Le silicium au sein de la goutte métallique ne

provient plus du SiX_4 cette fois mais du substrat lui-même. En effet, en SLS, le substrat est en silicium et la température est élevée au dessus de celle de l'eutectique Au-Si. Une fois cette température dépassée, le silicium présent dans le substrat va diffuser dans la goutte d'or et venir se recristalliser à l'interface Au-Si. De même que pour la VLS, le diamètre des fils sera inférieur ou égal au diamètre de la goutte d'or. Cette méthode possède un avantage certain pour le dopage des fils. Nous avons vu en effet que les nanofils de silicium étaient peu conducteurs s'ils ne sont pas dopés, le silicium massif étant lui-même peu conducteur. Le mode d'élaboration SLS permet, en utilisant comme base de départ un substrat lui-même dopé, d'élaborer des nanofils de silicium dopés n ou p sans avoir recours à un dopage post-élaboration ni à l'utilisation d'un gaz dopant dans l'enceinte. Le catalyseur métallique utilisé peut être de l'or ^[154], de l'indium ^[155-157], du nickel ^[158].

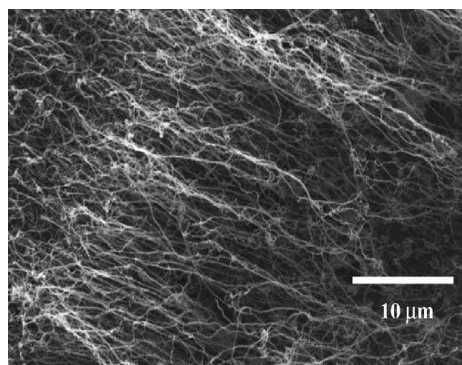


Fig. 24 : Nanofils de silicium obtenus par croissance SLS avec catalyseur or ^[154].

Le mode SLS permet aussi une croissance guidée des nanofils. En effet, en créant un chemin de silicium sur un substrat d'un autre matériau, le nanofil créé lors du processus SLS suivra le chemin tracé sur le substrat par le silicium. Ce chemin sert alors de guide pour la croissance du nanofil.

Un dernier mode de croissance existe enfin : le mode Solution Liquid Solid. Ici, le précurseur est en solution, qui elle même est en général un fluide supercritique ^[159]. Un exemple dans la littérature de ce genre de dépôt est décrit ci-dessous :

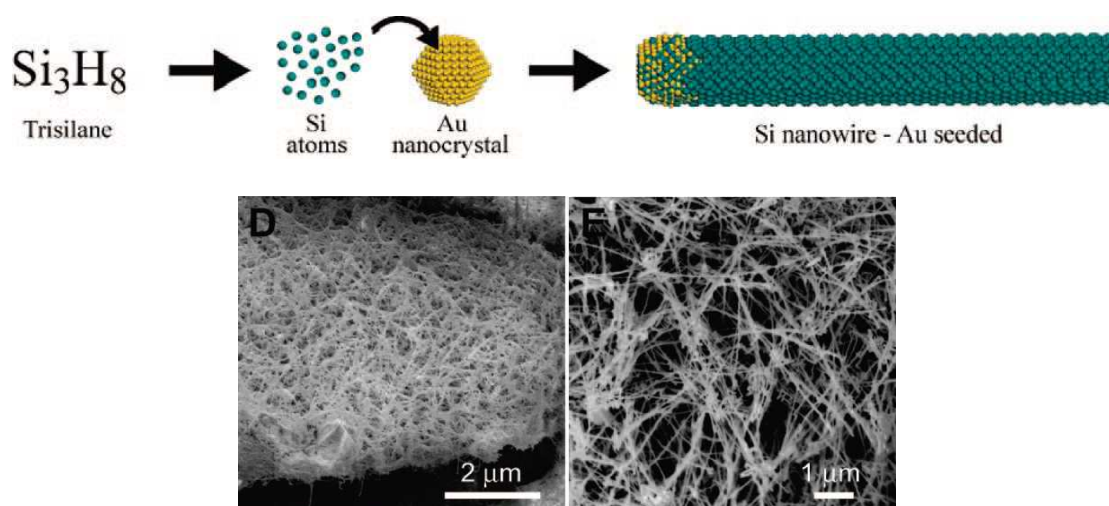


Fig. 25 : Élaboration de nanofils via un mode de croissance solution-liquid-solid dont le précurseur est le trisilane ^[160].

On remarque sur la figure 25 que les nanofils sont élaborés en paquets et en grand nombre au sein de la solution. Leur diamètre semble régulier et leur longueur dépasse la centaine de nanomètres.

L'étude des nanofils obtenus via VLS ou SLS a été réalisée à de nombreuses reprises. On peut ainsi citer les travaux de Lieber *et al.* ^[161]. Les nanofils réalisés par VLS sont monocristallins, la couche d'oxyde qui les entourent est très fine, voire inexistante. La direction de croissance dépend du diamètre des fils de telle sorte que la direction de croissance privilégiée pour des nanofils de tout petit diamètre (< 10 nm) est préférentiellement $\langle 110 \rangle$ tandis que les directions de croissance favorites pour les nanofils de taille supérieure sont $\langle 111 \rangle$ et $\langle 112 \rangle$. Le contrôle de la dispersion du diamètre moyen peut s'effectuer comme il est souvent cité dans les différentes publications via un meilleur contrôle de la taille des nanograins d'or. Une autre solution existe et a déjà été utilisée fréquemment, elle consiste à utiliser un moule (template) ^[138,162-165] contenant des pores de longueur et de diamètre régulier et connu. Le métal est alors déposé au fond de ces pores et le diamètre des fils élaboré est alors plus homogène. Il est possible de les récupérer en solution en les brisant au niveau de la surface de la membrane ou de dissoudre celle-ci pour récupérer les nanofils déposés à l'intérieur. Il est aussi possible de réaliser des mesures électriques sur un nanofil ou un groupe en dissolvant une fine couche d'alumine et en réalisant des contacts à chaque extrémité des nanofils ^[165]. La voie de synthèse par VLS est souvent privilégiée car elle permet un très bon contrôle des caractéristiques des nanofils et une croissance rapide (> 100 Å/s) ^[166]. Elle possède néanmoins l'inconvénient d'utiliser un catalyseur métallique qui peut par la suite diffuser dans le nanofil de silicium. L'évaporation permet de pallier à ce problème en n'utilisant pas d'autre élément que le silicium pour l'élaboration des nanofils.

3) Évaporation

L'évaporation est un procédé physique appartenant aux méthodes dites bottom-up, permettant l'élaboration de nanofils de silicium. Le principe d'un dépôt par évaporation consiste à évaporer un substrat en lui fournissant une énergie (thermique, électrique) afin de déposer une couche du matériau sur un porte substrat placé en haut de l'enceinte. Celle-ci doit être sous un vide poussé afin de permettre le déplacement des particules. L'évaporation peut aussi être utilisée comme processus d'élaboration de nanofils de silicium. Ce type de procédé permet l'élaboration de fils de quelques dizaines de nanomètres de diamètre et d'une longueur de plusieurs dizaines de microns. Les fils sont cristallins, généralement entourés d'une couche d'oxyde.

Le mode de croissance observé dans ce type de processus est souvent classé sous le nom « croissance assisté par oxyde », c'est-à-dire que le matériau de départ à évaporer est un oxyde de silicium SiO_x . Celui-ci est évaporé par chauffage et les atomes de silicium et d'oxygène sont entraînés par un flux de gaz dans un tube contenant le substrat. Un gradient de température existe dans le tube et le silicium se dépose sur le substrat quand la température est d'environ $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ dans un plan perpendiculaire au tube. L'oxygène seul est emporté par le flux de gaz mais on observe tout de même un dépôt d'oxyde de silicium autour des nanofils déposés.

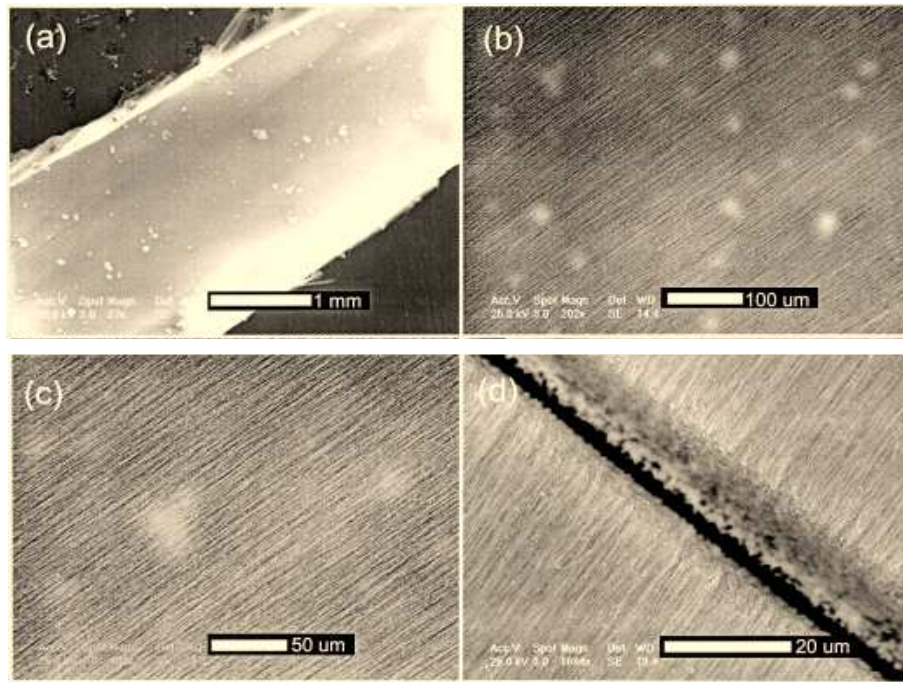


Fig. 26 : Nanofils de silicium obtenus par évaporation d'une poudre de SiO_x ^[167].

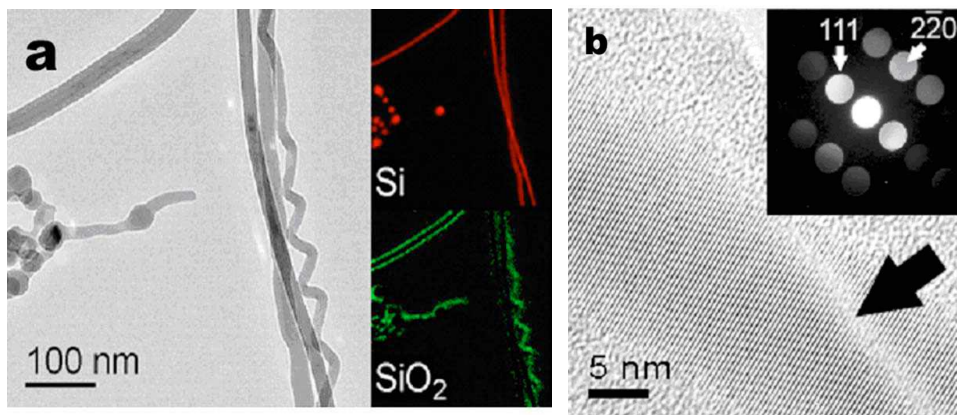


Fig. 27 : (a) Cliché MET de nanofils de silicium obtenus par évaporation thermique de silicium et (b) cliché MET en haute résolution en champs clair démontrant la qualité monocristalline d'un nanofil ^[168].

Dans cet exemple (fig. 27), les nanofils de silicium sont d'abord élaborés, puis dopés après leur élaboration. Cependant il est possible de les doper pendant leur élaboration en co-évaporant du silicium et un matériau dopant (bore ou phosphore par exemple) donneur ou accepteur d'électrons. De plus, l'évaporation permet le co-dépôt de matériaux lorsqu'on place plusieurs sources différentes dans l'enceinte. Il est aussi possible de déposer des nanofils de silicium entourés d'une couche épaisse de SiO_2 ^[169].

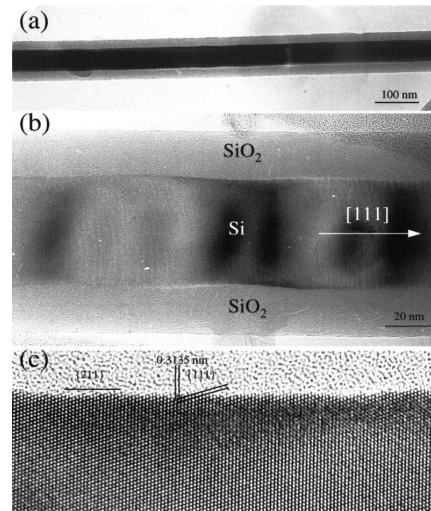


Fig. 28 : Nanofil de silicium entouré d'une couche de silice élaboré par évaporation ^[169].

Nous pouvons observer sur ces différentes images que les nanofils obtenus sont semblables à ceux que l'on peut obtenir par CVD. La qualité du fil est monocristalline sur toute sa longueur et le diamètre semble rester régulier sur tout le fil. Cependant, comme en CVD, il n'y a pas de contrôle du diamètre moyen des nanofils en dehors des paramètres de dépôt. Ici il n'est cependant pas besoin d'utiliser un précurseur métallique, la pollution par l'or au sein du fil est donc exclue. En revanche, une couche d'oxyde est toujours présente autour du nanofil en raison du mode de croissance, ce qui peut alors diminuer ses capacités électriques ou modifier ses propriétés, voire empêcher sa fonctionnalisation. De plus, les conditions nécessaires pour évaporer le substrat et le vide requis afin de permettre le déplacement des particules sont des obstacles à l'utilisation de l'évaporation au niveau industriel.

Malgré tout ceci, l'évaporation est un des deux moyens les plus utilisés dans l'élaboration des nanofils de silicium avec la CVD. Ces deux méthodes sont largement maîtrisées, permettent l'élaboration de nanofils avec une vitesse de croissance relativement élevée (jusqu'à quelques nm par secondes) et de manière sûre. Tous ces avantages en font pour le moment, les deux méthodes les plus classiques d'élaboration de silicium nanostructuré.

4) Ablation laser

L'ablation laser est un procédé permettant de pulvériser des matériaux par un laser afin que les atomes pulvérisés, ayant acquis une énergie forte, puissent se déposer sur un substrat. Cette méthode peut être utilisée afin de déposer des nanofils de silicium ^[170-178]. Elle reste en relation avec l'évaporation où l'énergie permettant aux particules d'être évaporées est un apport de chaleur. Ici, le gain d'énergie est apporté par l'utilisation du laser. Ci-contre des exemples sont donnés du type de nanofils de silicium obtenus par ablation laser (fig. 29).

Les nanofils obtenus sont cristallins et le mode de croissance observé correspond à une croissance assistée par oxyde avec comme précurseur SiO_x . Leur diamètre n'est pas régulier comparé aux ceux des nanofils obtenus par VLS et leur longueur est en moyenne de quelques centaines de nanomètres. Il est cependant difficile d'évaluer l'épaisseur de la couche d'oxyde déposée sur le nanofil.

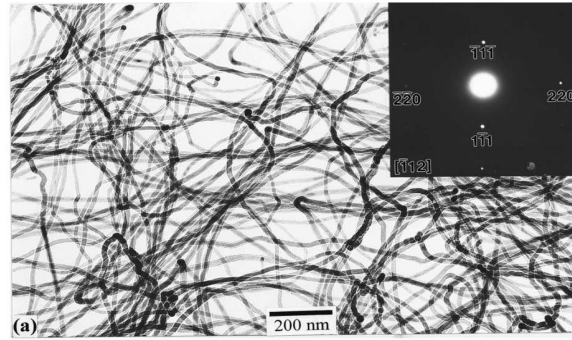


Fig. 29 : Nanofils de silicium élaborés par ablation laser par Zhang et al. en 1998 ^[176].

Les nanofils de silicium élaborés par ablation laser se différencient de ceux obtenus par évaporation par l'irrégularité de leur diamètre moyen. Il existe, comme pour l'évaporation, une couche d'oxyde entourant le nanofil mais l'absence de précurseur permet d'éviter la présence de métal au cœur de celui-ci, contrairement à ce que l'on obtient en CVD. L'utilisation d'un laser, même si celui-ci permet d'éviter de chauffer le substrat à très haute température, reste tout de même contraignante et la mise en œuvre du procédé n'est donc pas adaptable à un schéma de type industriel régulier.

5) Epitaxie par jet moléculaire (MBE)

L'épitaxie par jet moléculaire (MBE = Molecular Beam Epitaxy) est une technologie ultra vide ($P < 10^{-6}$ mbar) basée sur l'évaporation séquentielle de constituants élémentaires placés dans des cellules à effusion de Knudsen. Un des avantages de cette méthode repose sur le contrôle de la croissance en temps réel grâce à l'utilisation in situ de la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED). Ce type de croissance est principalement utilisé pour l'élaboration de monocristaux de semiconducteur (Si, Ge). Elle permet un bon contrôle de la croissance de l'échantillon, couche d'atomes par couche d'atomes, ainsi que de contrôler un dopage homogène du matériau. Ce type de processus peut être utilisé pour l'élaboration de nanofils de silicium. Plusieurs exemples sont référencés dans la littérature ^[179-180]. Dans le premier, le dépôt de nanofils de silicium est effectué par MBE avec comme étape préalable une lithographie par nanosphères. Des nanosphères de polystyrène sont déposées par lithographie sur le substrat puis de l'or est déposé par évaporation dans les creux laissés entre les nanosphères. Une fois celles-ci retirées, le dépôt de silicium est effectué par MBE, en mode de croissance type VLS catalysée par l'or. Les nanofils obtenus ont une longueur de 250 nm en moyenne et un diamètre d'environ 90 nm pour cet exemple.

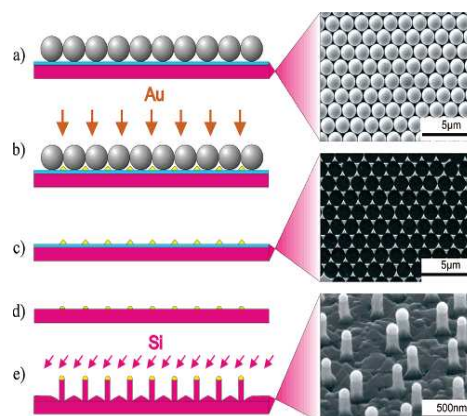


Fig. 30 : Schéma des étapes utilisées lors de ce processus et images MEB correspondantes ^[179].

La dispersion de diamètre des nanofils est alors très faible car l'espacement entre les nanosphères est prédéfini et régulier. Le fait de procéder par MBE permet aussi d'obtenir une bonne qualité cristalline au niveau des nanofils. Le diamètre de ceux-ci est contrôlé de la même façon que pour la CVD, par contrôle du diamètre des clusters d'or servant de précurseurs. Comme nous l'avons cité, il s'agit d'une technologie ultravide donc les conditions de dépôt ne sont pas aisées à mettre en place. La vitesse de croissance est aussi moins élevée que pour une croissance par CVD, ce qui permet par ailleurs d'éviter l'apparition de défauts cristallins au sein du fil et donc permet la croissance de nanofils de silicium parfaitement monocristallins et adaptés à une utilisation dans des prototypes de pointe type transistor ou composant optique mettant en jeu des courants très faibles.

6) Décharge électrique

Parmi les techniques moins courantes, on peut citer l'élaboration de nanofils de silicium par décharge électrique. Le précurseur de silicium est pulvérisé par création d'un arc électrique au sein d'un bâti, de la même manière que pour les nanotubes de carbone ^[182,183]. Les nanofils de silicium obtenus (fig. 31) ont cependant un diamètre (de quelques dizaines de nanomètres à quelques microns) et une longueur (plusieurs dizaines de microns) très variables, leur cristallinité reste moyenne et peu régulière.

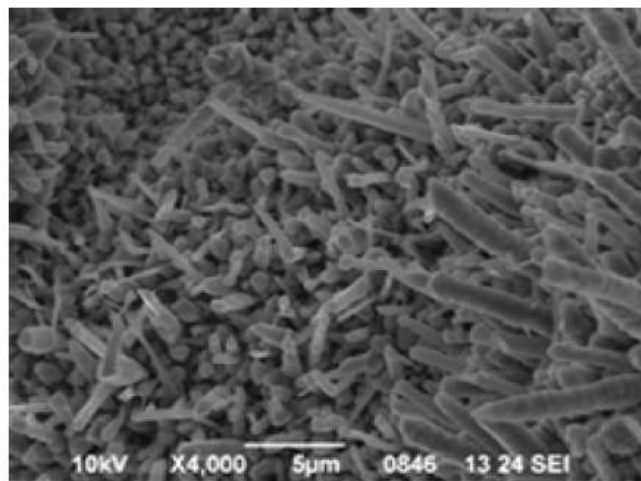


Fig. 31 : Image MEB de nanofils de silicium élaborés via une méthode de décharge électrique ^[182].

7) Synthèse : Voies d'élaboration classiques

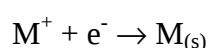
<u>Technique d'élaboration</u>	<u>Principe</u>	<u>Avantages</u>	<u>Inconvénients</u>	<u>Propriétés des nanofils obtenus</u>
Lithographie	Application d'un masque sur un substrat de silicium suivi d'un etching (chimique ou physique), permettant l'obtention de nanofils de silicium.	• Très bon contrôle du dopage et de la cristallinité (substrat) • Dimensions parfaitement définies (masque) • Pas de pollution ni d'oxyde	• Méthode coûteuse • Mise en place difficile (etching, masque et pureté du milieu) • Non adaptée à une production de masse	• Monocristallins sans défauts ou amorphe • Contrôle du dopage (substrat) • Diamètre de quelques nm • Longueur dépendant de l'épaisseur du substrat • Nanofils de silicium pur
Chemical Vapour Deposition (CVD)	Formation de nanofils (VLS) à la surface d'un substrat supportant des gouttes d'or saturées en silicium par un flux de SiX_4 .	• Nanofils mono ou polycristallins • Dopage possible in-situ • Peu d'oxyde • Possibilité d'obtention de nanofils avec un diamètre très faible et une longueur très élevée • Croissance rapide	• Contraintes en température et pression dans l'enceinte • Utilisation d'une source gazeuse de SiX_4 • Petite dispersion des diamètres (selon les gouttes d'or) • Pollution par le catalyseur M	• Mono ou Polycristallins • Bon contrôle du dopage in-situ • Peu d'oxyde • Diamètre <2nm • Longueur >quelques mm • Nanofils contenant des traces du catalyseur M
Evaporation	Formation de nanofils de silicium à la surface d'un substrat par évaporation thermique de silicium gazeux (Croissance assistée par oxyde).	• Polycristallin ou amorphe • Aucune pollution car pas de catalyseur M • Possibilité de dopage par co-évaporation • Croissance rapide	• Forte couche d'oxyde • Utilisation d'un vide poussé et d'une température élevée • Mauvais contrôle des dimensions des nanofils	• Polycristallins ou amorphes • Bon contrôle du dopage in-situ • Diamètre <10nm • Longueur <100µm • Nanofils composés de Si pur
Ablation Laser	Formation de nanofils de silicium à la surface d'un substrat par pulvérisation de silicium (Croissance assistée par oxyde).	• Polycristallin ou amorphe • Aucune pollution car pas de catalyseur M • Possibilité de dopage par co-pulvérisation • Croissance rapide	• Utilisation de laser et nécessité d'une enceinte sous vide • Mauvais contrôle des dimensions des nanofils • Forte couche d'oxyde	• Polycristallins ou amorphes • Bon contrôle du dopage in-situ • Diamètre <10nm • Longueur <100µm • Nanofils de Si pur
Molecular Beam Epitaxy (MBE)	Croissance de type VLS par évaporation séquentielle des composants. La croissance est contrôlée in-situ en temps réel par	• Très bon contrôle du dopage et de la cristallinité • Contrôle du diamètre équivalent à celui obtenu en CVD	• Ultravide requis (10^{-6} mbars) • Température élevée • Vitesse de croissance faible • Pollution par le catalyseur M	• Monocristallins • Bon contrôle du dopage in-situ • Peu d'oxyde • Diamètre <2nm

	RHEED.	• Peu d'oxyde • Dopage possible in-situ		• Longueur >quelques mm • Nanofils contenant des traces du catalyseur M
Arc Electrique	Pulvérisation de silicium par décharge électrique, méthode similaire à celle utilisée pour les nanotubes de carbone.	• Vitesse de croissance très rapide • Méthode peu coûteuse	• Pas de contrôle des dimensions	• Silicium pur • Cristallinité non régulière • Diamètre de plusieurs dizaines de nm à plusieurs microns • Longueur non contrôlable

Expliquons maintenant le principe d'un dépôt de silicium par électrochimie ainsi que les propriétés des liquides ioniques, utilisés ici comme électrolytes.

III) Electrodépôt de silicium

Le dépôt par électrochimie, ou électrodépôt ^[184], est un procédé pouvant se faire de différentes manières et pour beaucoup de matériaux. Il est possible de déposer un matériau en l'oxydant ou en le réduisant selon la nature de l'ion utilisé en solution. Cette réaction est réalisée en imposant une différence de potentiel entre deux électrodes ou en imposant une valeur de courant constante sur une durée. Un échange électronique se produit au niveau du substrat et l'espèce ionique est transformée en espèce métallique. Pour une réduction de cations il se produit la réaction suivante :



Lors de cette réaction un passage d'électrons se met en place à l'électrode dite « de travail », qui correspond à l'électrode où le métal est déposé. Ce passage d'électrons, qui permet la réduction des ions en métal solide, se traduit par une valeur de courant, correspondant au nombre d'électrons qui ont servis à la réaction et donc théoriquement au nombre d'ions métalliques réduits.

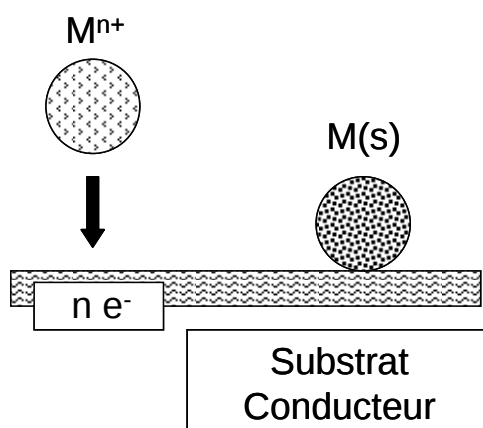


Fig. 32 : Schéma de principe simplifié d'un dépôt métallique par réduction d'un cation.

Les réactions électrochimiques peuvent être induites par l'application d'une différence de potentiel continue ou d'un courant constant entre deux électrodes ou par des réactions spontanées. Cette voie de synthèse existe depuis plus d'un siècle et permet d'élaborer des matériaux de tout type sous forme massive ou nanostructurée.

1) Electrodépôt de films minces et de nanofils

L'utilisation la plus importante des techniques d'électrodépôt concerne certainement le dépôt d'une couche métallique sur un substrat par application d'un courant imposé entre deux électrodes (galvanoplastie). Cette technique, utilisable à grande échelle, est utilisée soit pour préserver le substrat de l'oxydation, soit pour l'embellir, soit encore pour en prendre l'empreinte. Les applications sont nombreuses et se retrouvent dans le plaquage de bijoux, la robinetterie, l'industrie spatiale et automobile, ainsi que la connectique au sens large. En règle générale, le dépôt électrochimique se réalise en milieu aqueux pour beaucoup de métaux comme le chrome, le nickel,

le cuivre, l'or ... Des revêtements de ce type de métaux sont réalisés à grande échelle ce qui démontre la viabilité de l'électrodépôt à l'échelle industrielle. Cependant pour beaucoup de matériaux et en particulier les semiconducteurs, l'électrochimie n'est pas un processus fréquemment utilisé.

Le dépôt de semiconducteurs et d'oxydes métalliques par électrochimie est tout de même réalisable pour de nombreux matériaux semiconducteurs ^[185-194]. On peut citer parmi les applications courantes, le ZnO qui possède des propriétés de luminescence ^[189] et qui est utilisé dans les capteurs ou comme fenêtre transparente dopée n dans les cellules solaires ^[192]. L'oxyde de zinc est déposé en milieu aqueux, à partir d'une solution de sel de zinc et d'oxygène dissous. Le potentiel de dépôt est alors d'environ 0,8 V vs. ESH et des couches minces de plusieurs microns peuvent être élaborées facilement. De même des nanofils de CdSe sont électrodéposés en utilisant CdCl₂ et Se comme précurseurs dans une solution de DMSO pour des utilisations dans des cellules photovoltaïques ^[187]. Il est également possible de déposer des films minces de GaAs (Arsenure de Gallium) ^[185], qui peut être utilisé dans des lasers, des LEDs et des cellules solaires ^[193] ou d'InSb (Antimoine d'Indium) ^[194].

La plupart de ces matériaux sont élaborés sous forme de films minces en utilisant un simple substrat conducteur sur lequel le dépôt s'effectue. Depuis une dizaine d'année, l'électrodépôt permet également d'élaborer des nanofils ou des nanotubes en utilisant une membrane (ou template) poreuses contenant des pores de dimensions connues et contrôlées. Plusieurs solutions ont été proposées et utilisées pour la croissance de nanofils par cette voie, soit en utilisant des propriétés d'assemblages de molécules (micelles organiques, auto-organisation du collagène) ou des membranes contenant un nombre important de pores.

- Les cristaux liquides : Certains dépôts peuvent être réalisés dans des phases de cristaux liquides, comme par exemple les nanofils d'argent ^[195] élaborés par électrodépôt dans des cylindres tubulaires formés par auto assemblage de micelles. Ces micelles pourraient être inversées en milieu organique afin de former un moule pour le dépôt de nanofils de silicium.

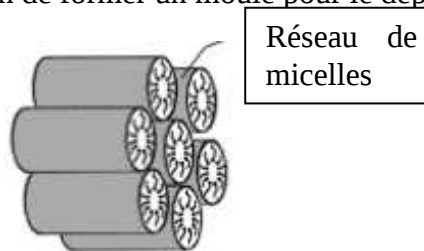


Fig. 33 : Assemblage de micelles selon leur caractère hydrophile et hydrophobe sous forme de tube pouvant servir de moule pour les nanofils.

- Les moules biomimétiques ^[196] : Le collagène, protéine présente en grande quantité chez l'être humain au niveau des os, peut aussi servir de moule à l'élaboration de nanofils de silicium par sa capacité d'auto-assemblage. Le collagène, comme l'ADN, s'auto-assemble en fibrilles puis en fibres en laissant un espace de quelques dizaines de nanomètres au centre des fibres. Cet espace peut permettre la formation de nanofils en son sein.
- Les membranes d'alumine (cf. fig. 34) : Ces membranes sont réalisées à partir d'aluminium oxydé suite à une attaque chimique ^[197] et servent, en particulier pour les nanofils de silicium, de moules pour les voies de synthèse physiques ^[162,198]. Les nanogouttes de métal (Au, Ag ...) sont déposées au fond des pores de la membrane et le pore permet de diriger la croissance des fils par VLS. Le diamètre moyen des nanofils est ainsi plus régulier,

cependant, les résultats obtenus jusqu'à maintenant indiquent un faible rendement, de plus, la membrane est très fine et cassante et il n'est donc pas aisé de la manipuler. Ce type de membrane a déjà été utilisé pour l'électrodépôt de nanofils de CdS ^[187] et de semiconducteur II-VI en général ^[199] et pourrait donc être utilisée pour le dépôt de silicium par voie électrochimique. Il existe cependant un problème déjà rencontré en VLS pour le dépôt de nanofils de silicium. En effet, un dopage imprévu ^[200] par migration d'atomes accepteurs de la membrane d'alumine au sein des nanofils de silicium peut se produire et devenir gênant pour certaines applications nécessitant du silicium pur.

- Les membranes de polycarbonate (cf. fig. 34) : Ces membranes de type polymère permettent une plus grande souplesse d'utilisation que les membranes d'alumine. Elles sont déjà utilisées dans l'électrodépôt de matériaux tels que l'argent ou l'antimoine ... ^[201,202], et peuvent être utilisées en liquide ionique ^[202]. Elles sont aussi stables dans une grande gamme de potentiels et d'électrolytes. Leur nature même entraîne néanmoins quelques contraintes lors de l'utilisation (faible température de dépôt par exemple) et certaines expériences, nécessitant une montée en température par exemple, ne pourront pas être menées dans ces membranes.

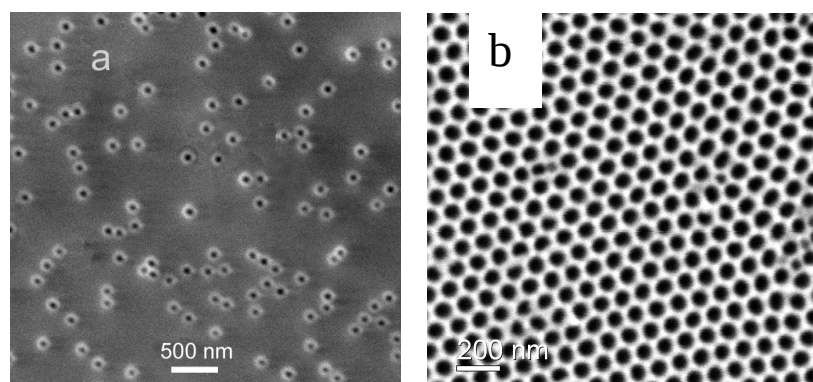


Fig. 34 : Images MEB en vue de dessus d'une membrane polycarbonate (a) et d'une membrane d'alumine (b), diamètre des pores d'environ 110nm.

Si comme nous venons de le voir, de nombreux matériaux peuvent être électrodéposés facilement à l'état massif ou sous forme de nanofils, il n'en est pas de même pour les deux semiconducteurs les plus répandus, le silicium et le germanium. Ceci est dû principalement au fait que le silicium, par exemple, ne se dépose que lors de l'application d'une différence de potentiel très grande entre l'électrode de travail et celle de référence (-2,5 V vs. Pt à partir d'une solution de type SiX_4) ^[203,204] et que ce potentiel est situé en dehors de la fenêtre électrochimique des solvants aqueux. On ne peut donc pas utiliser d'électrolyte aqueux comme ceux utilisés la plupart du temps et présentant de nombreux avantages :

- Les coûts de fabrication sont très bas lorsqu'on utilise un solvant aqueux.
- La solution est physiquement stable et donc non inflammable.
- La solubilité dans le solvant est élevée, que ce soit vis-à-vis des sels métalliques ou des co-solvants utilisés.
- L'eau est un bon conducteur, la conductivité dans la solution est donc élevée et il y'a peu de pertes ohmiques.
- Le transfert de masse est élevé.
- Le dépôt peut être effectué à l'atmosphère ambiante.

Pour toutes ces raisons, les solvants aqueux ont été privilégiés dans le domaine du dépôt par électrochimie. Il y a cependant des inconvénients à leur utilisation :

- La fenêtre de potentiel de l'eau est limitée à 1,2 V (cf. fig. 35), ce qui peut empêcher le dépôt de certains métaux ou semi-conducteurs possédant un potentiel de dépôt plus bas que celui de réduction de l'eau et des ions H^+ .

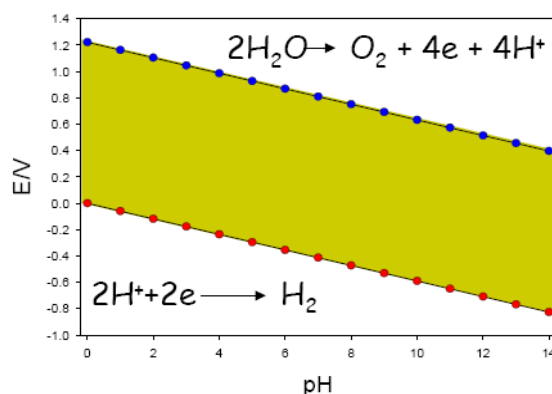


Fig. 35 : Fenêtre électrochimique de l'eau sur du platine en fonction du pH.

- Il faut parfois utiliser des agents complexants pouvant être dangereux tels que des cyanures afin de diminuer artificiellement le potentiel de dépôt d'un matériau pour que celui-ci soit compris dans la fenêtre électrochimique du solvant utilisé.
- Lorsqu'on s'approche de la limite inférieure de potentiel de l'eau, il peut y avoir création d'hydrogène par réduction d' H_2O ou d' H^+ , phénomène de dégagement gazeux (libération de H_2) pouvant empêcher ou gêner le dépôt métallique.

La réduction de titane ou d'aluminium, par exemple, est impossible en solvant aqueux car leurs potentiels de réduction sont situés en dehors de la fenêtre électrochimique de l'eau et il en est de même pour le silicium et le germanium. Il faut donc trouver un solvant possédant une fenêtre électrochimique plus large (en particulier dans le domaine cathodique) qui va permettre le dépôt du silicium sans se dégrader. Différentes solutions ont été mises en œuvre pour l'électrodépôt de films minces de silicium : l'électroréduction en sels fondus^[205] qui nécessite une haute température de dépôt ou en solvants organiques^[206], qui s'avère une technique toxique nécessitant des conditions de stockage ou d'utilisation particulières. Plus récemment, une solution moins contraignante a été développée avec la mise au point des liquides ioniques comme solvants. Ces liquides nouvellement utilisés en électrochimie ont des caractéristiques peu connues, nous ferons donc également un point sur leurs propriétés.

2) Electrodépôt de films minces de silicium en sels fondus et en solvants organiques

Une des méthodes électrochimiques usuelles pour la réduction de silicium consiste à réduire une partie d'un substrat de silice (SiO_2) par application d'un potentiel entre l'anode et la cathode au sein d'un électrolyte. Celui-ci consiste souvent en un mélange de sels fondus tel que $CaCl_2$ ^[207,208]. Pour la réduction de silice en sel fondu $CaCl_2$, le dépôt se réalise lors d'un balayage entre -0,85 et -1,7 V vs. Pt à très haute température (850°C) afin que l'électrolyte soit liquide. L'application du

potentiel de dépôt est maintenue pendant 4 h. Une couche centrale de silicium composée de nanograins cristallins de quelques microns de diamètre est ainsi créée au centre du substrat de silice.

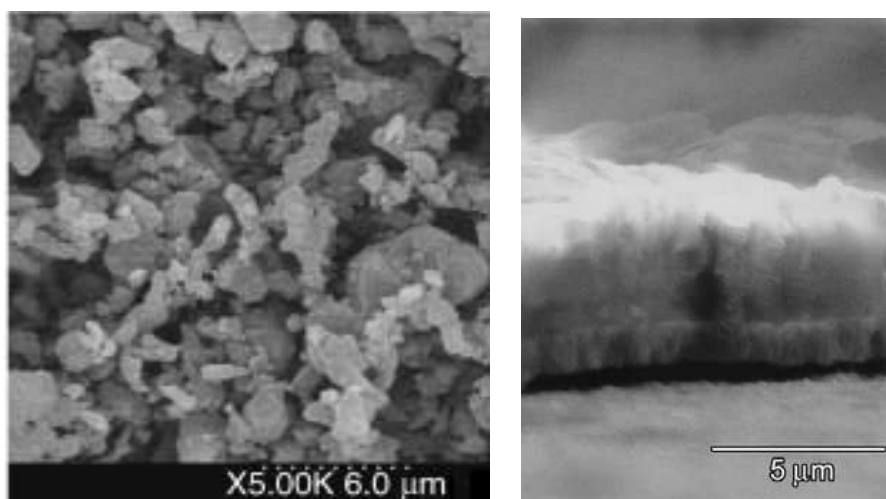


Fig. 36 : Nanocristaux de silicium élaborés par électroréduction de silice en sels fondus^[207], et par réduction de SiCl_4 en sels fondus (1000 secondes de dépôt)^[205].

Le défaut majeur de ce type de réaction se situe dans les conditions d'élaboration. L'usage d'un électrolyte à base de sels fondus oblige à travailler à très haute température pour se placer dans le domaine où le sel fondu est liquide. Dans cette réaction, la température à appliquer est de 850°C , ce qui reste nettement inférieur aux 1700°C nécessaires à une réduction chimique de silice par du carbone. Il est aussi possible de réduire des cations Si^{4+} à partir d'une solution de SiCl_4 dans ce type de solvants que sont les sels fondus^[205,209]. Le silicium est alors obtenu sous forme de couche mince épaisse, souvent rugueuse et poreuse (film mince de $50\text{ }\mu\text{m}$ pour une heure de dépôt^[205]) mais avec une vitesse de croissance rapide (plus de 5 microns en 1000 secondes). Les procédés de réduction de silice, qu'ils soient chimiques ou électrochimiques, restent très contraignants (850°C , 1700°C) et ne permettent pas l'élaboration de nanostructures de dimensions et de formes parfaitement contrôlées. L'utilisation de la température très élevée est un frein majeur à l'utilisation de l'électroréduction de silice pour l'élaboration du silicium en grande quantité.

Un deuxième moyen d'électrodéposer du silicium consiste à remplacer les sels fondus utilisés dans la réaction précédente par un solvant moléculaire ne contenant pas d'ions mais des molécules polaires. Ce type de réaction peut être réalisé à température peu élevée ($35\text{--}130^\circ\text{C}$) mais ces solvants sont toxiques. L'électrodépôt est réalisé en atmosphère confinée afin que le solvant ne soit pas parasité par des molécules d'eau ou d'oxygène provenant de l'air ambiant^[206,210].

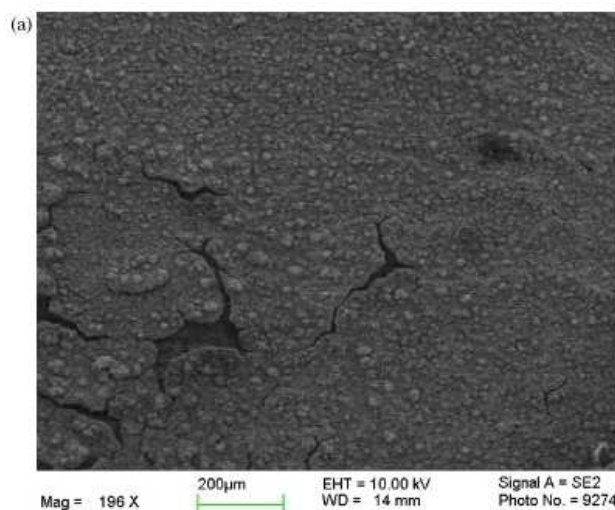


Fig. 37 : Film mince de silicium électrodéposé sur du carbone à partir d'une solution organique contenant SiCl_4 [206].

Le dépôt peut être relativement rapide (quelques microns en une à deux heures et la rugosité dépend essentiellement du solvant (taille des ions) et de la surface sur laquelle s'effectue le dépôt.

En conclusion, nous pouvons voir que l'électrodépôt du silicium est possible dans des solvants spécifiques dont la fenêtre électrochimique contient le potentiel de réduction très négatif du silicium. Dans les exemples que nous avons cités, ces solvants sont de type sels fondus ou solvants organiques et il y a beaucoup d'inconvénients à les utiliser (haute température, toxicité), qui ne permettent pas à l'électrodépôt de concurrencer les voies d'élaboration physique. En outre, du fait des caractéristiques des solvants, l'utilisation de membranes pour obtenir des nanofils s'avérerait très compliquée ce qui explique que jusqu'alors, aucune étude sur des nanofils de silicium électrodéposés n'existe.

Pour pouvoir élaborer les matériaux en solvants non aqueux, une des priorités est la recherche de nouveaux solvants, stables à l'atmosphère ambiante, non ou peu toxiques et ne nécessitant pas de grandes contraintes de température et de pression tout en possédant une large fenêtre électrochimique. Ces conditions ont été remplies grâce à la mise au point de solvants appelés « liquides ioniques ». Ces liquides s'apparentent à des sels fondus, ils sont composés de paires d'ions, mais sont liquides à température ambiante, ce qui les différencie nettement des sels fondus usuels. Des premiers résultats ont déjà pu être obtenus sur des couches minces de silicium élaborées à température ambiante dans des solvants appelés liquides ioniques récemment par deux équipes allemande et japonaise [203-205,211].

3) Les liquides ioniques pour l'électrodépôt

Les liquides ioniques sont des composés organiques constitués d'un cation et d'un anion et sont liquides en dessous de 100°C [212-217], tandis que les sels fondus rencontrés habituellement ne sont liquides qu'à très haute température en raison de la valeur élevée de l'énergie de réseau due à la petite taille de l'anion. De plus, les liquides ioniques possèdent en général une plus grande fenêtre électrochimique que celle de l'eau. Nous étudierons tout d'abord l'historique de la découverte de ces solvants puis nous approfondirons les enjeux technologiques, les propriétés et l'utilité des liquides ioniques dans le domaine de l'électrodépôt. Nous concluons alors cette partie sur les intérêts de l'utilisation de l'électrodépôt en liquide ionique comme voie de synthèse pour le silicium par rapport aux méthodes usuelles.

3.1) Historique

L'intérêt marqué de la recherche pour les liquides ioniques comme solvants électrolytiques est très récent, à peine quelques dizaines d'années. Cependant, certains liquides ioniques, tels que le nitrate d'éthylammonium $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ furent découverts dès le début du XX^e siècle (1914, Walden ^[220]). Leur utilisation pour l'électrochimie n'était cependant pas évidente en raison des avantages majeurs à utiliser des solvants aqueux pour l'électrodépôt de métaux. Cependant, la réduction de titane ou d'aluminium, par exemple, est impossible en solvant aqueux car leurs potentiels de réduction sont situés en dehors de la fenêtre électrochimique des solvants aqueux ^[204]. Le dépôt de ces métaux est pourtant d'un grand intérêt technologique car ils permettent une bonne résistance à la corrosion lorsqu'ils sont déposés en couches minces sur des objets métalliques. Une première alternative pourrait être l'utilisation de solvants moléculaires assez fluides mais ceux-ci sont constitués d'éléments non ioniques très électronégatifs qui se complexent très fortement avec les ions métalliques en solution et rendent le dépôt du métal très difficile. Les liquides ioniques, possédant une plus large fenêtre électrochimique que l'eau d'une manière générale, deviennent alors très intéressants pour ce type de dépôts.

La découverte des liquides ioniques peut être chronologiquement retracée, de la découverte du tout premier par Walden jusqu'à nos jours, en suivant l'intérêt de la communauté électrochimiste :

- Walden, 1914 : Découverte du nitrate d'éthylammonium $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$, dont le point de fusion est situé à 12°C. L'intérêt de ce type de solvant n'a pas été compris à cette époque et les recherches n'ont pas été poursuivies.
- Par la suite, en 1951, dans le contexte de l'explosion de l'électronique et de fortes demandes pour le dépôt de certains matériaux sous forme de couches minces, une découverte majeure a été faite par Hurley et Wier ^[219,220]. Ceux-ci ont découvert que le mélange de bromure de N-éthylpyrrolidinium (EtPyBr) et de trichloroaluminate (AlCl_3) était liquide à des températures très basses par rapport aux sels fondus usuels si la composition eutectique du mélange était de 1:2 ($X_{(\text{AlCl}_3)} = 0,66$). Ce liquide, permettant le dépôt par électrochimie d'aluminium, a permis de déclencher l'intérêt pour les liquides ioniques dans la communauté des électrochimistes. La catégorie des solvants ioniques basés sur un anion haloaluminate (AlX_3), considérée comme étant la première catégorie de liquide ionique, était née. L'utilisation de l'ion brome dans ce liquide était cependant un inconvénient majeur en raison de son oxydation aisée limitant la stabilité électrochimique du solvant.
- C'est ainsi qu'en 1978 Osteryoung ^[221,222] remplaça le cation contenant l'ion brome par un cation N-butylpyrrolidinium chloride (BuPyCl), permettant d'augmenter la limite anodique du liquide par rapport à celle obtenue lors de l'utilisation de Br^- et d'obtenir un mélange liquide pour une composition en cation allant de $X_{(\text{BuPyCl})} = 0,43$ à $X_{(\text{BuPyCl})} = 0,66$. Cependant la réduction chimique et électrochimique aisée du cation BuPyCl restait un grand désavantage de ce solvant.
- De nombreuses recherches ont alors été effectuées par Wilkes et *al.* dans le but d'élaborer des solvants dont le cation soit électrochimiquement et chimiquement stable. De plus, l'anion étant un trichloroaluminate très réactif en présence d'eau, ces solvants devaient nécessairement être utilisés sous atmosphère contrôlée et donc en boîte à gants. L'usage des boîtes à gants n'étant pas répandu dans la fin des années 70, Wilkes ^[223] a commencé à réfléchir à la modification du mélange eutectique ou de l'anion dans le solvant afin d'élaborer des solvants ioniques liquides à température

ambiante et chimiquement stables. C'est ainsi qu'est née la seconde catégorie des liquides ioniques, celle des solvants stables à l'atmosphère ambiante, non basés sur un anion AlX_3 .

Cette catégorisation est chronologique, il arrive parfois dans la littérature de rencontrer un autre type de classement selon la nature de l'anion ^[213,224]. En effet, le liquide ionique découvert par Hurley *et al.* ne contenait pas un anion mais une molécule (AlX_3), qui devient anionique en solution en se complexant (AlX_4^-) avec le chlore ou le brome du cation. Il s'agit des liquides ioniques eutectiques, par opposition aux liquides ioniques basés sur des anions tels que BF_4^- ^[225] ou PF_6^- ^[226] qui n'ont pas besoin d'être complexés. Ce classement se rapproche cependant du classement chronologique car les premiers solvants ioniques étudiés furent les eutectiques et les seconds ceux contenant un anion.

De nos jours, il existe beaucoup de liquides ioniques élaborés et vendus par des sociétés telles que Solvionic ou BASF. En théorie, des millions de solvants peuvent être élaborés en raison des multiples possibilités d'associer un anion avec un cation. Un nombre potentiel de 10^9 à 10^{18} liquides ioniques peut être élaboré, en prenant en compte les mélanges binaires ou même ternaires. Tous ne seront pas intéressants pour chacun des domaines d'applications envisagés. Pour un usage dans l'électrochimie, il nous faudra utiliser un liquide ionique possédant une fenêtre comprenant le potentiel de réduction de l'espèce que l'on souhaite déposer et bon conducteur ionique. Pour l'électrodépôt du silicium par exemple, nous aurons besoin d'un liquide ionique possédant une large fenêtre électrochimique et une conductivité importante. Nous aurons de plus besoin que le solvant soit stable chimiquement et électrochimiquement afin qu'il n'interfère pas dans la réaction. Voyons maintenant les propriétés générales des liquides ioniques pour le domaine qui nous intéresse, celui de l'électrodépôt.

3.2) Propriétés des liquides ioniques

Comme nous l'avons explicité plus haut, les liquides ioniques sont des mélanges, appartenant à la catégorie des sels fondus mais liquides à température ambiante ($<100^\circ C$). Ces solvants sont constitués d'un anion et d'un cation, ce qui les différencie des solvants moléculaires qui sont polaires mais non ioniques. Les propriétés du solvant vont dépendre de l'anion et du cation choisis.

Il est intéressant de bien connaître et maîtriser ces propriétés pour l'électrodépôt car elles nous permettront de comprendre les phénomènes pouvant se produire aux électrodes ou dans la solution ^[204]. De plus nous pourrions savoir dans quelles conditions (température, pression ...) nous devrions effectuer le dépôt.

→ Les solvants ioniques ont tout d'abord une fenêtre électrochimique beaucoup plus grande que celle de l'eau d'une manière générale. En effet, bien que celle-ci dépende des ions utilisés dans le liquide ionique, elle reste plus importante que celle de l'eau car les ions utilisés sont beaucoup plus gros et donc plus stables que ceux des solvants aqueux ^[227]. La limite cathodique peut alors être plus basse et permettre le dépôt de métaux tels que Al, Ti, Ta, Nb... qui ne peuvent être électrodéposés en solvant aqueux (ce type de coating était élaboré prioritairement par synthèse physique, impliquant des conditions de dépôt contraignantes et un coût élevé). L'électrochimie en liquides ioniques permet alors l'ouverture d'une seconde voie pour l'élaboration de ces couches minces, avec un coût moindre et une plus grande facilité d'élaboration. De plus, le dépôt des métaux habituellement réalisé en solvant aqueux peut aussi être réalisé en liquide ionique car la fenêtre électrochimique des solvants ioniques peut recouvrir celle de l'eau. La morphologie (et donc parfois les propriétés physiques) de ces couches minces va dépendre du mécanisme de dépôt dans

ces liquides. Ces mécanismes sont encore très peu connus et souvent étudiés dans des cas particuliers en raison de la nouveauté de ces solvants et de leur grand nombre. De la même façon, le dépôt de couches minces sur des métaux sensibles à l'eau ou à l'air (Al, Mg...) peut être réalisé en liquide ionique sans risque d'abimer l'électrode. Les solvants ioniques, au contraire des solvants aqueux, ne possèdent pas de protons, il n'y a donc pas de dégagement gazeux lors de l'application d'un potentiel trop bas. Ceci peut permettre le dépôt de couches minces métalliques plus adhérentes et ayant de meilleures propriétés mécaniques car les sites de nucléation ne seront pas bloqués par le dégagement d'hydrogène. Certains liquides ioniques ont aussi une fenêtre électrochimique plus importante, pouvant aller jusqu'à 6V et permettant un usage dans les batteries Li-ion. Le choix du matériau servant de cathode est moins restreint et permet d'envisager de meilleures performances. Leur utilisation est néanmoins limitée par la valeur de leur conductivité, souvent plus basse que pour les solvants usuels ^[228].

→ Les liquides ioniques sont des sels fondus liquides à température ambiante : leur point de fusion dépend de la taille des leurs ions ^[229,230]. Les ions chloroaluminate par exemple, lorsqu'ils sont complexés dans le solvant ionique (AlCl_4^- et Al_2Cl_7^-) ont une taille conséquente et une énergie de réseau faible, ce qui permet alors au solvant ionique d'avoir une température de fusion moindre qu'un sel fondu. Lorsqu'on augmente la taille du cation, on diminue aussi la température de fusion du liquide, par exemple en utilisant des ammoniums quaternaires tels que le pyrridinium ou l'imidazolium. Le terme de liquide ionique a donc été employé afin de différencier ce type de mélange liquide à température ambiante des autres sels fondus, liquides à très haute température et composés d'ions inorganiques (CaCl_2). Cette stabilité à basse température constitue un avantage et une avancée historique majeure dans la découverte de nouveaux solvants.

→ Les liquides ioniques peuvent en général solvater un grand nombre d'espèces, cependant les ions d'un liquide ionique ont en général un faible pouvoir de solvation des ions métalliques car la coordination entre les ions du solvant et les ions métalliques est faible. L'énergie de solvation ne suffit souvent pas à dissocier les ions provenant du sel métallique. Il existe néanmoins une solution à ce type de problème en augmentant artificiellement l'interaction entre ces ions par fonctionnalisation du solvant. Ces solvants, appelés TSIL (Task Specific Ionic Liquids) servent alors à solvater un sel métallique en particulier et sont utilisés principalement pour faciliter l'électrodépôt d'un métal donné.

→ Il est primordial de connaître les propriétés de viscosité et de conductivité du solvant avec lequel on souhaite réaliser un électrodépôt. La taille des ions d'un liquide ionique est toujours bien plus grande que la taille des ions dans l'eau ou dans un sel inorganique. Ceci donne lieu à une nette augmentation de la viscosité en solvant ionique. Les données de la littérature varient d'un liquide à l'autre mais on peut dire que les liquides ioniques que nous utiliserons dans cette étude sont au mieux quinze fois plus visqueux que l'eau. En règle générale, un liquide ionique possède une viscosité 10 à 100 fois plus élevée que celle de l'eau ou d'un solvant organique ^[231-233]. Ceci influera sur le dépôt et sur les propriétés de celui-ci. Les espèces chargées en solution arriveront alors plus difficilement vers l'électrode que dans un solvant aqueux.

La conductivité du liquide ionique et la diffusion des espèces chargées dépendront aussi de la taille des ions et des espaces vides au sein du solvant car ces valeurs dépendent de la viscosité du solvant ^[234]. On pourra donc modifier la conduction de la même manière que la viscosité, en changeant la taille des ions et leur concentration en solution, ou en modifiant la température de la cellule.

→ Les solvants ioniques sont stables sur une grande échelle de température en règle générale (-50°C à 250°C en moyenne), ce qui permet un contrôle thermodynamique plus important que dans

les solvants aqueux par contrôle de la température lors de l'électrodépôt. Certains solvants ioniques peuvent même rester stables jusqu'à 400°C^[235-237]. La conductivité thermique d'un liquide ionique est moindre que celle d'un sel fondu inorganique ou que celle de l'eau^[238]. Il faut donc apporter plus d'énergie afin de chauffer une solution électrolytique basée sur un liquide ionique.

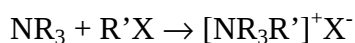
→ Il a été montré que le cation utilisé dans le mélange permet de modifier les propriétés du dépôt obtenu comme par exemple le changement d'un dépôt d'aluminium, qui passe d'une structure microcristalline à une structure nanocristalline selon le cation du solvant utilisé^[239]. Le cation étant l'espèce adsorbée à la surface de l'électrode au potentiel de dépôt, la structure de la couche de solvant adsorbée sera modifiée en fonction du cation utilisé. Ceci peut être la cause du changement de morphologie et de propriétés de la couche mince élaborée mais de plus amples études doivent être réalisées *in situ* pendant le dépôt afin de le déterminer. La mise en place de la couche de solvant adsorbée et sa structure dans un électrodépôt en liquide ionique sont des paramètres peu connus car peu explorés pour le moment. Ceci est dû au fait que son étude *in situ* en temps réel est difficile à mettre en œuvre et que l'interprétation des résultats est complexe. Il est cependant possible d'affirmer que les phénomènes qui se produisent ne suivent pas les modèles préexistants pour les solvants aqueux^[240-242]. La capacitance mesurée de la double couche est très inférieure à celle de l'eau et à celle prévue dans le modèle théorique. Ceci peut être expliqué par la présence à la surface de l'électrode de paires d'ions à tous les potentiels, la concentration des cations et des anions dépendant du potentiel appliqué. La structure du dépôt dépend comme nous l'avons vu du cation utilisé dans le solvant car c'est celui qui est présent en majorité à l'électrode de travail et sa taille est très supérieure à celle du cation de l'eau (3-5 Å au lieu de 1-2 Å). Sa présence influera donc sur la taille des nucléis et la façon dont les cations métalliques seront adsorbés en surface de l'électrode. La réactivité du métal utilisé est aussi importante car les ions métalliques peuvent être négatifs s'ils restent coordonnés aux X^- ($M_yX_y^-$) ou positifs s'ils sont bien solvatés dans le liquide ionique (M^{x+}). La concentration en anions étant faible à l'électrode de travail, il faudra une plus grande quantité d'ions métalliques en solution pour effectuer la nucléation si le cation métallique reste coordonné aux anions X^- .

Les liquides ioniques possèdent des caractéristiques de viscosité et de conductivité qui peuvent modifier la cinétique du dépôt par électrochimie par rapport aux solvants aqueux mais restent néanmoins très intéressants pour leur large fenêtre électrochimique et leur stabilité thermique. Le coût de fabrication de ces solvants est cependant plus élevé (produits organiques, purification ...) et des problèmes de viscosité peuvent nuire à la cinétique de croissance en limitant la diffusion des espèces à l'électrode de travail. Nous verrons par la suite selon nos propres résultats quels sont les moyens pour parvenir à s'affranchir des différents problèmes rencontrés.

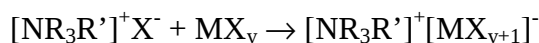
3.3) Elaboration des liquides ioniques

Haloaluminates

Les haloaluminates sont des mélanges eutectiques contenant un cation et un anion générés par la réaction d'une molécule organique halogénée et d'un sel d'aluminium. Ils ne seront pas utilisés dans cette étude mais le schéma de réaction de leur élaboration pourra permettre d'expliquer celui des liquides ioniques stables à l'atmosphère ambiante. Pour élaborer un haloaluminate il faut réaliser deux réactions^[213] :



Puis ajout d'un sel métallique MX_y (M étant l'aluminium pour les haloaluminate)



NR_3 correspond ici à un trialkylamine mais peut être remplacé par un trialkylphosphine (PR_3) ou dialkylsulfide (SR_2).

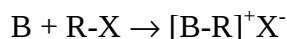
$R'X$ correspond à un haloalcane ou R' correspond au radical organique et X pouvant être un halogène de type Cl ou Br.

MX_y correspond au sel métallique qui va réagir afin de former l'anion du liquide ionique ($AlCl_3 \rightarrow AlCl_4^-$ par exemple).

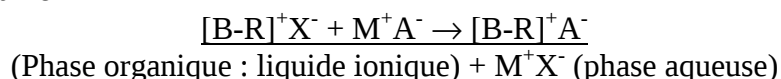
Liquides ioniques anioniques

Ceux-ci sont constitués du mélange d'un cation et d'un anion à part entière, il ne s'agit plus d'un mélange eutectique ou l'anion est formé par réaction entre deux produits. En prenant exemple sur la découverte de Walden en 1914, Wilkes se base sur la voie de la métathèse selon le schéma de réaction suivant :

1/ Alkylation de la base organique



2/ Echange de l'anion



Avec :

B = Pyrrolidinium, N-méthylimidazole *etc.* (Même radical organique que ceux des haloaluminates)

R = Méthyls, Ethyls, Propyls *etc.* (Chaines carbonées comme pour les haloaluminates)

X = Cl, Br *etc.* (L'anion X ne sert qu'à se substituer à l'anion A du sel MA)

M = H^+ , Li^+ , Na^+ *etc.* (Cation, métallique ou non, provenant du sel servant à fournir l'anion)

A = $[BF_4]$, $[PF_6]$, $[FAP]$ *etc.* (Anion du liquide ionique)

Nous observons ici que la base organique B réagit avec un haloalcane afin de devenir une espèce chargée positivement puis que l'anion halogène est substitué par un anion préalablement choisi et contenu dans le sel métallique. Ces deux réactions permettent l'obtention d'un liquide ionique stable à l'air et à l'eau par séparation des deux phases organiques et aqueuses après la seconde réaction. Si la réaction est totale, il ne doit rester après la séparation qu'une phase organique constituée de $[B-R]^+A^-$, c'est-à-dire du liquide ionique recherché.

Lorsqu'on recherche un liquide ionique stable à l'atmosphère ambiante, le cation utilisé n'est pas important. En effet, que ce soit dans les liquides ioniques de première ou de seconde génération, les cations choisis sont relativement stables chimiquement, seul l'anion peut être très réactif en présence d'eau en raison des chlorures qu'il contient. Le choix du cation associé se fera donc uniquement en fonction des propriétés recherchées pour le liquide ionique (viscosité, fenêtre électrochimique ...). On comprendra donc aisément le grand nombre de liquides ioniques existant ou pouvant être élaborés. Le choix d'un tel solvant doit se faire selon les propriétés que l'utilisateur recherche et une certaine base de chimie et d'électrochimie est nécessaire afin de comprendre les raisons qui font qu'un solvant sera meilleur qu'un autre pour certaines utilisations.

En conclusion, les liquides ioniques sont une catégorie de solvants, apparentés aux mélanges de sels fondus, mais composés d'un couple anion/cation et liquides à température ambiante ^[141].

Une partie de ceux-ci sont stables à l'air et à l'eau et donc aisément manipulables hors atmosphère contrôlée. Ces solvants possèdent aussi certains avantages sur les solvants aqueux ou organiques préexistants. Ils sont en général non volatiles, non inflammables et peu toxiques. Ils permettent aussi de solvater un grand nombre d'espèces différentes, acides ou basiques et dans une grande gamme de température mais dans les limites de leur pouvoir de solvation. Les dépôts en liquides ioniques existent déjà pour certains matériaux, qu'ils soient métalliques ou semi-conducteurs. On peut ici citer des travaux comme l'électrodépôt de zinc, de cuivre, de platine ou de chrome et d'argent pour les métaux. Pour les semi-conducteurs, des travaux d'électrodépôt en liquide ionique ont déjà été récemment réalisés sur GaAs, InSb, CdTe ^[185,188] ... L'existence d'une possibilité de dépôt de germanium et de silicium en solvant ionique a aussi été très récemment démontrée. De plus, des alliages et composés peuvent être réalisés en adaptant les potentiels de dépôts.

4) Electrodépôt de silicium en liquide ionique

L'électrodépôt de silicium à température ambiante a été réalisée pour des couches minces d'épaisseur variable avec comme précurseur SiCl_4 dans un liquide ionique. Les résultats obtenus en liquide ionique ont montré qu'il était possible de déposer du silicium pur mais les films obtenus sont très rugueux et peu uniformes.

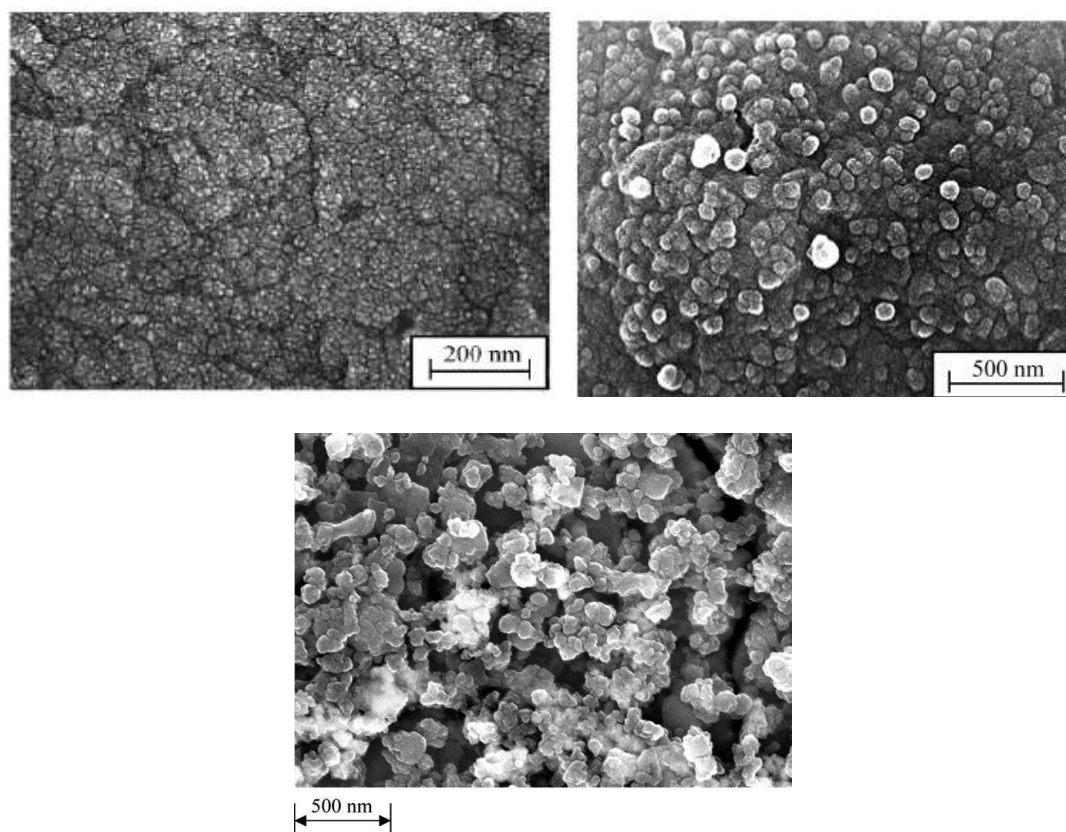


Fig. 38 : Couches mince de silicium électrodéposées en liquide ionique à -2,6 V vs ferrocène/ferrocinium ^[203,211].

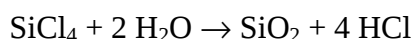
Une étude par diffraction de rayons X montrent qu'elles ne sont pas cristallines à l'état de dépôt, ce qui semble être le cas de beaucoup de matériaux électrodépôtés en liquide ionique ^[204,243].

EDX analysis of the surface of gold substrate after Si electrodeposition			
Element	Weight %	Atomic %	Error %
Si	9.81	43.33	0.31
Au	90.68	56.67	4.87

Fig. 39 : Analyse EDX effectuée sur un dépôt de silicium sur or ^[203,211].

L'analyse EDX montre que le dépôt est composé de silicium pur pour un électrodépôt sur substrat doré. Ces couches minces sont réalisées à température ambiante, ce qui en fait une voie de synthèse très intéressante par rapport à la synthèse physique, qui oblige souvent à travailler sous fortes contraintes de température et de pression. Les premiers dépôts ont été réalisés en boîte à gants, malgré la stabilité à l'atmosphère de ce nouveau type de solvant. Ceci s'explique aisément par plusieurs raisons :

- Le précurseur tétrachlorure de silicium (SiCl_4) utilisé pour l'électrodépôt du silicium est liquide à température ambiante et très réactif à l'eau. Lorsque le SiCl_4 est à l'atmosphère libre et donc en présence d'eau, il réagit directement pour former un acide selon la réaction :



- Comme nous l'avons dit précédemment, le solvant utilisé pour électrodeposer du silicium doit posséder une grande fenêtre électrochimique et ne pas contenir d'eau afin de ne pas limiter le dépôt. Si le solvant contient des molécules d'eau, celles-ci sont réduites à la place du silicium, même si le solvant n'est pas dégradé en lui-même. La fenêtre électrochimique du solvant peut aussi être réduite si elle contient des impuretés et de ce fait ne plus inclure le potentiel de réduction du silicium ^[244].
- En dernier lieu, si le mélange électrolytique contient de l'eau, celle-ci va oxyder la couche mince de silicium lors du dépôt et il n'y aura plus élaboration de silicium mais de silice.

Les études sur les films minces ont donc été réalisées en boîte à gants, comme lors de l'utilisation de sels fondus usuels ou de solvants organiques mais sans avoir à appliquer une température élevée ni des conditions de pression contraignantes pour la réduction du silicium. L'électrodépôt en liquide ionique semble donc posséder un net avantage sur les autres voies de synthèse citées. Si nous résumons ici, l'électrodépôt en liquide ionique permettrait de travailler à température ambiante, sans contraintes de pression mais sous atmosphère contrôlée et pourrait être utilisée à grande échelle. Ceci semble beaucoup plus intéressant que les voies de synthèse physiques qui incluent toujours de fortes contraintes de température et de pression et sont de plus assez coûteuses, ou que l'électrodépôt en sels fondus/solvants organiques, qui pose des problèmes de température et de toxicité.

1. L. J. Chen, *Silicon nanowires the key building block for future electronic devices*, J. Mater. Chem., 17, 4639-4643, 2007
2. D. K. Nagesha, M. A. Whitehead, J. L. Coffey, *Biorelevant calcification and non-cytotoxic behavior in silicon nanowires*, Adv. Mater., 17, 921-924, 2005
3. W. Kim, J. K. Ng, M. E. Kunitake, B. R. Conklin, P. Yang, *Interfacing silicon nanowires with mammalian cells*, J. Am. Chem. Soc., 129, 7228-7229, 2007
4. B. K. Teo, X. Sun, *Silicon-Based Low-Dimensional Nanomaterials and Nanodevices*, Chem. Rev., 107, 5, 1454-1532, 2007
5. R. S. Wagner, W. C. Ellis, K. A. Jackson, S. M. Arnold, *Study of the filamentary growth of silicon crystals from vapor*, J. of Appl. Phys., 35, 10, 2993-3000, 1964
6. R. C. Wagner, W. C. Ellis, *Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth*, Appl. Phys. Lett., 4, 5, 89-90, 1964
7. W. Chen, H. Ahmed, *Fabrication of high aspect ratio silicon pillars of <10 nm diameter*, Appl. Phys. Lett., 63, 8, 1116-1118, 1993
8. I. Liu, D. K. Biegelsen, F. A. Ponce, N. M. Johnson, R. F. W. Pease, *Self-limiting oxidation for fabricating sub-5 nm silicon nanowires*, Appl. Phys. Lett., 64, 11, 1383-1385, 1994
9. A. M. Morales, C. M. Lieber, *A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires*, Science, 279, 5348, 208-211, 1998
10. Y. Cui, L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, J. Wang, C. M. Lieber, *Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires*, Appl. Phys. Lett., 78, 15, 2214-2216, 2001
11. S.-W. Chung, J.-Y. Yu, J. R. Heath, *Silicon nanowire devices*, Appl. Phys. Lett., 76, 15, 2068-2070, 2000
12. E. K. Lee, B. L. Choi, Y. D. Park, Y. K., S. Y. Kwon, H. J. Kim, *Device fabrication with solid-liquid-solid grown silicon nanowires*, Nanotechnology, 19, 1-5, 2008
13. W. I. Park, G. Zheng, X. Jiang, B. Tian, C. M. Lieber, *Controlled synthesis of millimeter-long silicon nanowires with uniform electronic properties*, Nanoletters, 8, 9, 3004-3009, 2008
14. B. Salem, F. Dhalluin, T. Baron, H. Jamgotchian, F. Bedu, H. Dallaporta, P. Gentile, N. Pauc, M.I. den Hertog, J.L. Rouviere, P. Ferret, *Chemical-vapour-deposition growth and electrical characterization of intrinsic silicon nanowires*, Materials Science and Engineering B, 159-160, 83-86, 2009
15. W. Lu, C. M. Lieber, *Semiconductor nanowires*, J. Phys. D: Appl. Phys., 39, 387-406, 2006
16. J.-Y. Yu, S.-W. Chung, J. R. Heath, *Silicon Nanowires: Preparation, Device Fabrication, and Transport properties*, J. Phys. Chem. B, 104, 11864-11870, 2000
17. Irina Ionica, *Effet de champ et blocage de Coulomb dans des nanostructures de silicium élaborées par microscopie à force atomique*, Soutenance de Thèse, Grenoble, 2005
18. Max Hofheinz, *Blocage de Coulomb dans les transistors silicium à base de nanofils*, Soutenance de Thèse, Grenoble, 2006
19. S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, *Room temperature transistor based on a single carbon nanotube*, Nature, 393, 49-51, 1998
20. H. T. Ng, J. Han, T. Yamada, P. Nguyen, Y. P. Chen, M. Meyyapan, *Single crystal nanowire vertical surround gate field effect transistor*, Nanoletters, 4, 7, 1247-1252, 2004
21. D. J. Shirale, M. A. Bangar, W. Chen, N. V. Myung, A. Mulchandani, *Effect of Aspect Ratio (Length Diameter) on a Single Polypyrrole Nanowire FET Device*, J. Phys. Chem. C, 114, 31, 13375-13380, 2010
22. T. Markussen, R. Rurali, M. Brandbyge, A.-P. Jauho, *Electronic transport through Si nanowires Role of bulk and surface disorder*, Phys. Rev. B, 74, 245313, 1-11, 2006
23. N. Elfstrom, R. Juhasz, I. Sychugov, T. Engfeldt, A. Eriksson Karlstrom, J. Linnros, *Surface Charge Sensitivity of Silicon Nanowires: Size Dependence*, Nanoletters, 7, 9, 2608-2612, 2007
24. M. T. Ahmadi, H. H. Lau, R. Ismail, V. K. Arora, *Current-voltage characteristics of a silicon nanowire transistor*, Microelectronics Journal, 40, 3, 547-549, 2009
25. K. D. Cantley, A. Subramaniam, R. R. Pratiwadi, H. C. Floresca, J. Wang, H. Stiegler, R. A. Chapman, M. J. Kim, E. M. Vogel, *Hydrogenated amorphous silicon nanowire transistors with Schottky barrier source drain junctions*, Appl. Phys. Lett., 97, 14, 143509, 1-3, 2010
26. Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W. U. Wang, C. M. Lieber, *High performance Silicon nanowire field effect transistors*, Nanoletters, 3, 2, 149-152, 2003
27. S. Ingole, P. Aella, S. J. Hearne, S. T. Picraux, *Directed assembly of nanowire contacts using electrodeposition*, Appl. Phys. Lett., 91, 033106, 1-3, 2007
28. A. Chaudhry, V. Ramamurthi, E. Fong, M. Saif Islam, *Ultra-low contact resistance of epitaxially interfaced bridged silicon nanowires*, Nanoletters, 7, 6, 1536-1541, 2007
29. S. Sharma, T.I. Kamins, M.S. Islam, R. Stanley Williams, A.F. Marshall, *Structural characteristics and connection mechanism of gold-catalyzed bridging silicon nanowires*, Journal of Crystal Growth, 280, 562-568, 2005

30. K. K. Lew, L. Pan, E. C. Dickey, J. M. Redwing, *Vapor-Liquid-Solid Growth of Silicon-Germanium Nanowires*, Adv. Mater., 15, 24, 2073-2077, 2003
31. R. Dujardin, V. Poydenot, T. Devillers, V. Favre-Nicolin, P. Gentile, A. Barski, *Growth mechanism of Si nanowhiskers and SiGe heterostructures in Si nanowhiskers : X-ray scattering and electron microscopy investigations*, Appl. Phys. Lett., 89, 153129, 1-3, 2006
32. C. Qi, G. Goncher, R. Solanki, J. Jordan, *SiGe nanowire growth and characterization*, Nanotechnology, 18, 075302, 1-5, 2007
33. R. Haight, L. Sekaric, A. Afzali, D. Newns, *Controlling the electronic properties of silicon nanowires with functional molecular groups*, Nanoletters, 9, 9, 3165-3170, 2009
34. X. Blase, M.-V. Fernandez-Serra, *Preserved Conductance in Covalently Functionalized Silicon Nanowires*, Phys. Rev. Lett., 100, 046802, 1-4, 2008
35. H. Haik, P. T. Hurley, A. I. Hochbaum, P. Yang, N. S. Lewis, *Electrical Characteristics and Chemical Stability of Non-Oxidized, Methyl-Terminated Silicon Nanowires*, J. Am. Chem. Soc., 128, 28, 8990-8991, 2006
36. U. Yogeswaran, S. M. Chen, *A review on the electrochemical sensors and biosensors composed of nanowires as sensing material*, Sensors, 8, 290-313, 2008
37. E. Lahiff, C. Lynam, N. Gilmartin, R. O'Kennedy, D. Diamond, *The increasing importance of carbon nanotubes and nanostructured conducting polymers in biosensors*, Analytical and bioanalytical chemistry, 398, 4, 1575-1589, 2010
38. A. Liu, *Towards development of chemosensors and biosensors with metal-oxide-based nanowires or nanotubes*, Biosens. Bioelectron., 24, 2, 167-177, 2008
39. F. Patolsky, C. M. Lieber, *Nanowire nanosensors*, Materials Today, 20-28, 2005
40. J. A. Streifer, H. Kim, B. M. Nichols, R. J. Hamers, *Covalent functionalization and biomolecular recognition properties of DNA-modified silicon nanowires*, Nanotechnology, 16, 1868-1873, 2005
41. Z. Li, B. Rajendran, T.I. Kamins, X. Li, Y. Chen, R. Stanley Williams, *Silicon nanowires for sequence-specific DNA sensing device fabrication and simulation*, Appl. Phys. A, 80, 1257-1263, 2005
42. Z. Li, Y. Chen, X. Li, T. I. Kamins, K. Nauka, R. S. Williams, *Sequence specific label free DNA sensors based on silicon nanowires*, Nanoletters, 4, 2, 245-247, 2004
43. J.-I. Hahm, C. M. Lieber, Nanoletters, *Direct ultrasensitive electrical detection of DNA and DNA sequence variations using nanowire nanosensors*, 4, 1, 51-54, 2004
44. W. Chen, H. Yao, C. H. Tzang, J. Zhu, M. Yang, S.-T. Lee, *Silicon nanowires for high-sensitivity glucose detection*, Appl. Phys. Lett., 88, 213104, 1-3, 2006
45. L. A. Chrisey, G. U. Lee, C. E. O'Ferrall, *Covalent attachment of synthetic DNA to self-assembled monolayer films*, Nucleic Acid Res., 24, 15, 3031-3039, 1996
46. Y. Lu, M. Yang, F. Qu, G. Shen, R. Yu, *Enzyme-functionalized gold nanowires for the fabrication of biosensors*, Bioelectrochemistry, 71, 2, 211-216, 2007
47. R. Gasparac, B. J. Taft, M. A. Lapierre-Devlin, A. D. Lazareck, J. M. Xu, S. O. Kelley, *Ultrasensitive Electrocatalytic DNA Detection at Two- and Three-Dimensional Nanoelectrodes*, J. Am. Chem. Soc., 126, 39, 12270-12271, 2004
48. K.-P. S. Dancil, D. P. Greiner, M. J. Sailor, *A porous silicon optical biosensor: Detection of reversible binding of IgG to a protein A-modified surface*, J. Am. Chem. Soc., 121, 7925-7930, 1999
49. X. Bi, W. L. Wong, W. Ji, A. Agarwal, N. Balasubramanian, K.-L. Yang, *Development of electrochemical calcium sensors by using silicon nanowires modified with phosphotyrosine*, Biosensors and bioelectronics, 23, 1442-1448, 2008
50. L. Wan, W. Gong, K. Jiang, H. Li, B. Tao, J. Zhang, *Preparation and surface modification of silicon nanowires under normal conditions*, Applied Surface Science, 254, 4899-4907, 2008
51. Z. H. Chen, J. S. Jie, L. B. Luo, H. Wang, C. S. Lee, S. T. Lee, *Applications of silicon nanowires functionalized with palladium nanoparticles in hydrogen sensors*, Nanotechnology, 18, 345502, 1-5, 2007
52. X. T. Zhou, J. Q. Hu, C. P. Li, D. D. D. Ma, C.S. Lee, S.T. Lee, *Silicon nanowires as chemical sensors*, Chemical Physics Letters, 369, 220-224, 2003
53. E. C. Walter, K. Ng, M. P. Zach, R. M. Penner, F. Favier, *Electronic devices from electrodeposited metal nanowires*, Microelectronic Engineering, 61-62, 555-561, 2002
54. Z. H. Chen, J. S. Jie, L. B. Luo, H. Wang, C. S. Lee, S. T. Lee, *Applications of silicon nanowires functionalized with palladium nanoparticles in hydrogen sensors*, Nanotechnology, 18, 34, 345502, 2007
55. L. C. Tien, H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, P. W. Sadik, D. P. Norton, S. J. Pearton, J. Lin, *Room-Temperature Hydrogen-Selective Sensing Using Single Pt-Coated ZnO Nanowires at Microwatt Power Levels*, Electrochem. Solid-State Lett., 8, 9, G230-G232, 2005
56. L. Mu, W. Shi, J. C. Chang, S.-T. Lee, *Silicon nanowires-based fluorescence sensor for Cu(II)*, Nanoletters, 8, 1, 104-109, 2008

57. B. Laïk, L. Eude, J.-P. Pereira-Ramos, C. S. Cojocaru, D. Pribat, E. Rouvière, *Silicon nanowires as negative electrode for lithium-ion microbatteries*, *Electrochimica Acta*, 53, 5528-5532, 2008
58. C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, Y. Cui, *High performance lithium battery anodes using silicon nanowires*, *Nature Nanotechnology*, 3, 31-36, 2008
59. U. Kasavajjula, C. Wang, A. J. Appleby, *Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells*, *Journal of Power Sources*, 163, 1003-1039, 2007
60. S. Bourderau, T. Brousse, D. M. Schleich, *Amorphous silicon as a possible anode material for Li-ion batteries*, *Journal of power sources*, 81-82, 233-236, 1999
61. J. Hunjoon, M. Park, Y.-G. Yoon, G.-B. Kim, S.-K. Joo, *Amorphous silicon anode for lithium-ion rechargeable batteries*, *Journal of power sources*, 115, 2, 346-351, 2003
62. L.-F. Cui, R. Ruffo, C. K. Chan, H. Peng, Y. Cui, *Crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes*, *Nanoletters*, 9, 1, 491-495, 2009
63. P. Zingway, S.-T. Chang, C.-W. Liu, Y.-C. Chen, *Numerical simulation on the photovoltaic behavior of an amorphous-silicon nanowire-array solar cell*, *IEEE Electron Device Letter*, 30, 12, 1305-1307, 2009
64. A. Shah, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, C. Droz, U. Kroll, N. Wyrsh, J. Guillet, U. Graf, *Microcrystalline silicon and 'micromorph' tandem solar cells*, *Thin Solid Films*, 403-404, 179-187, 2002
65. J. De la Torre, G. Bremond, M. Lemiti, G. Guillot, P. Mur, N. Buffet, *Using silicon nanostructures for the improvement of silicon solar cell efficiency*, *Thin Solid Films*, 511-512, 163-166, 2006
66. E. Garnett, P. Yang, *Light Trapping in Silicon Nanowire Solar Cells*, *Nanoletters*, 10, 3, 1082-1087, 2010
67. S. Perraud, S. Poncet, S. Noël, M. Levis, P. Faucheraud, E. Rouvière, P. Thony, C. Jaussaud, R. Delsol, *Full process for integrating silicon nanowire arrays into solar cells*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93, 9, 1568-1571, 2009
68. S. Hoffman, J. Bauer, C. Ronning, Th. Stelzner, J. Michler, C. Ballif, V. Sivakov, S. H. Christiansen, *Axial p-n junctions realized in silicon nanowires by ion implantation*, *Nanoletters*, 9, 4, 1341-1344, 2009
69. D. Fisher, S. Dubail, J. A. A. Selvan, N. P. Vaucher, R. Platz, Ch. Hof, U. Kroll, J. Meier, P. Torres, H. Keppner, N. Wyrsh, M. Goetz, A. Shah, K.-D. Ufert, *'Micromorph' solar cell: extending a-Si:H technology towards thin film crystalline silicon*, *IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1053-1056, 1996
70. F. Gourbilleau, C. Dufour, B. Rezgui, G. Brémond, *Silicon nanostructures for solar cell applications*, *Materials Science and Engineering B*, 159-160, 70-73, 2009
71. A. V. Shah, H. Schade, M. Vanecsek, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz, J. Bailat, *Thin-film silicon solar cell technology*, *Prog. Photovolt.:Res. Appl.*, 12, 113-142, 2004
72. L. V. Mercaldo, M. L. Addonizio, M. Della Noce, P. Delli Veneri, A. Scognamiglio, C. Privato, *Thin film silicon photovoltaics: Architectural perspectives and technological issues*, *Applied Energy*, 86, 10, 1836-1844, 2009
73. J. Meier, S. Dubail, S. Golay, U. Kroll, S. Fay, E. Vallat-Sauvain, L. Feitknecht, J. Dubail, A. Shah, *Microcrystalline silicon and the impact on micromorph tandem solar cells*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 74, 1-4, 457-467, 2002
74. F. Villar, A. Antony, J. Escarre, D. Ibarz, R. Roldan, M. Stella, D. Munoz, J. Miguel Asensi, J. Bertomeu, *Amorphous silicon thin film solar cells deposited entirely by hot-wire chemical vapour deposition at low temperature (<150 °C)*, *Thin Solid Films*, 517, 12, 3575-3577, 2009
75. Th. Stelzner, M. Pietsh, G. Andrä, F. Falk, E. Ose, S. Christiansen, *Silicon nanowire-based solar cells*, *Nanotechnology*, 19, 295203, 1-4, 2008
76. C. Delerue et al., *Light Emission in Silicon: From physics to devices, semiconductor and semimetals* 49, Ed. D. J. Lockwood, Academic Press, Chap. 7, 1998
77. D. Kovalev, H. Heckler, M. Ben-Chorin, G. Polisski, M. Schwartzkopff, F. Koch, *Breakdown of the k-conservation rule in Si nanocrystals*, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 13, 2803-2806, 1998
78. W. C. Choi, E. K. Kim, S.-K. Min, C.-Y. Park, J. H. Kim, T.-Y. Seong, *Direct formation of nanocrystalline silicon by electron cyclotron resonance chemical vapor deposition*, *Applied Physics Letter*, 70, 22, 3014, 1997
79. M. Ruckschloss, B. Landkammer, S. Veprék, *Light emitting nanocrystalline silicon prepared by dry processing: The effect of crystallite size*, *Applied Physics Letter*, 63, 11, 1474-1476, 1993
80. M. Molinari, H. Rinnert, M. Vergnat, *Effects of the amorphous-crystalline transition on the luminescence of quantum confined silicon nanoclusters*, *Europhysics Letters*, 66, 5, 674-679, 2004
81. K. Nishio, J. Koga, T. Yamaguchi, F. Yonezawa, *Light emission properties of amorphous silicon quantum dots*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 312-314, 323-326, 2002
82. Y. Kanemitsu, T. Kushida, *Size effects on the luminescence spectrum in amorphous Si/SiO₂ multilayer structures*, *Applied Physics Letters*, 77, 22, 3550-3552, 2000
83. M. Dovrat, N. Arad, X.H. Zhang, S.T. Lee, A. Sa'ar, *Optical properties of silicon nanowires from cathodoluminescence imaging and time-resolved photoluminescence spectroscopy*, *Physical Review B*, 75, 205343, 2007

84. A.R. Guichard, R.D. Kekatpure, M. L. Brongersma, *Temperature dependent Auger recombination dynamics in luminescent silicon nanowires*, Physical Review B, 78, 235422, 2008
85. Z. H. Lu, D. J. Lockwood, J.-M. Baribeau, *Quantum confinement and light emission in SiO₂/Si superlattices*, Nature, 378, 258-260, 1995
86. R. A. Street, *Luminescence and recombination in hydrogenated amorphous silicon*, Advances in Physics, 30, 5, 593-676, 1981
87. M. Y. Bashouti, T. Stelzner, A. Berger, S. Christiansen, H. Haick, *Chemical passivation of silicon nanowires with C1-C6 alkyl chains through covalent SI-C bonds*, J. Phys. Chem. C, 112, 49, 19168-19172, 2008
88. D. J. Wolford, J. A. Reimer, B. A. Scott, *Efficient visible photoluminescence in the binary a-SiH_x alloy system*, Appl. Phys. Lett., 42, 4, 369-371, 1983
89. S. M. Prokes, *Light emission in thermally oxidized porous silicon : Evidence for oxide-related luminescence*, Applied Physics Letters, 62, 25, 3244-3246, 1993
90. D.P. Yu, Q.L. Hang, Y. Ding, H.Z. Zhang, Z.G. Bai, J.J. Wang, Y.H. Zou, W.Qian, G.C. Xiong, S.Q.Feng, *Applied Physics Letters, Nanoscale silicon wires synthesized using simple physical evaporation*, 73, 3076-3078, 1998
91. Z.G. Bai, D.P. Yu, J.J. Wang, Y.H. Zou, W. Qian, J.S. Fu, S.Q. Feng, J. Xu, L.P. You, *Synthesis and photoluminescence properties of semiconductor nanowires*, Materials Science and Engineering B, 72, 117-120, 2000
92. G. Jia, T. Arguirov, M. Kittler, Z. Su, D. Yang, J. Sha, *Cathodoluminescence investigation of silicon nanowires fabricated by thermal evaporation of SiO*, Semiconductors, 41, 391, 2007
93. Y. Xiong, X.L. Wu, S.J. Xiong, Z.Y. Zhang, G.C. Siu, P.K. Chu, *Origin of the 745nm photoluminescence from small diameter silicon nanowires*, Solid State Communications, 148, 182-185, 2008
94. P. Noé, J. Guignard, P. Gentile, E. Delamadeleine, V. Calvo, P. Ferret, F. Dhalluin, T. Baron, *Enhancement of the photoluminescence of silicon oxide defect states by combining silicon oxide with silicon nanowires*, J. of Appl. Phys., 102, 1, 016103, 1-3, 2007
95. B. Teo, C.P. Li, X.H. Sun, N.B. Wong, S.T. Lee, *Silicon-silica nanowires, nanotubes, and biaxial nanowires: inside, outside and side-by-side growth of silicon versus silica on zeolite*, Inorganic Chemistry, 42, 6723, 2003
96. C.P. Li, X.H. Sun, N.B. Wong, C.S. Lee, S.T. Lee, B.K. Teo, *Ultrafine and uniform silicon nanowires grown with zeolites*, Chemical Physics Letters, 365, 22, 2002
97. F. Shi, J. Lin, Y. Huang, J. Zhang, C. Tang, *Fabrication and photoluminescence properties of silicon nanowires with thin surface oxide layers*, Materials Chemistry and physics, 118, 125-128, 2009
98. B. Salhi, B. Gelloz, N. Koshida, G. Patriarche, R. Boukherroub, *Synthesis and photoluminescence properties of silicon nanowires treated by high-pressure water vapor annealing*, Physica Status Solidi A, 204, 5, 1302-1306, 2007
99. O. Demichel, F. Oehler, V. Calvo, P. Noe, N. Pauc, P. Gentile, P. Ferret, T. Baron, N. Magnea, *Photoluminescence of silicon nanowires obtained by epitaxial chemical vapor deposition*, Physica E : Low dimensional Systems and Nanostructures, 41, 6, 963-965, 2009
100. O. Demichel, F. Oehler, P. Noé, V. Calvo, N. Pauc, P. Gentile, T. Baron, D. Peyrade, N. Magnea, *Photoluminescence of confined electron-hole plasma in core-shell silicon/silicon oxide nanowires*, Appl. Phys. Lett., 93, 21, 213104, 1-3, 2008
101. M.-F. Ng, L. Zhou, S.-W. Yang, L. Y. Sim, V. B. C. Tan, P. Wu, *Theoretical investigation of silicon nanowires: Methodology, geometry, surface modification, and electrical conductivity using a multiscale approach*, Phys. Rev. B, 76, 15, 155435, 1-11, 2007
102. B. Aradi, L. E. Ramos, P. Deák, Th. Köhler, F. Bechstedt, R. Q. Zhang, Th. Frauenheim, *Theoretical study of the chemical gap tuning in silicon nanowires*, Phys. Rev. B, 76, 3, 035305, 1-7, 2007
103. A. Polman, *Erbium implanted thin film photonic materials*, Journal of Applied Physics, 82, 1, 366265, 1-39, 1997
104. T. Gregorkiewicz, D. T. X. Thao, J. M. Langer, H. H. P. Th. Bekman, M. S. Bresler, J. Michel, L. C. Kimerling, *Energy transfer between shallow centers and rare-earth ion cores: Er³⁺ ion in silicon*, Phys. Rev. B, 61, 8, 5369-5375, 2000
105. S. Coffa, F. Priolo, G. Franzo, V. Bellani, A. Carnera, C. Spinella, *Optical activation and excitation mechanisms of Er implanted in Si*, Phys. Rev. B, 48, 16, 11782-11788, 1993
106. A. R. Zanatta, F. L. Freire Jr., *Optical Study of thermally annealed Er-doped hydrogenated a-Si films*, Phys. Rev. B, 62, 3, 2016-2020, 2000
107. V. F. Masterov, F. S. Nasredinov, P. P. Seregin, V. Kh. Kudoyarova, A. N. Kuznetsov, *Local environment of erbium atoms in amorphous hydrogenated silicon*, Applied Physics Letters, 72, 6, 120866, 1-3, 1998
108. A. J. Kenyon, P. F. Trwoga, M. Federighi, C. W. Pitt, *Optical properties of PECVD erbium-doped silicon-rich silica: evidence for energy transfer between silicon microclusters and erbium ions*, Journal of Physics: Condensed Matter, 6, 21, 319-324, 1994

109. D. Pacifici, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona, L. Dal Negro, *Modeling and perspectives of the Si nanocrystals-Er interaction for optical amplification*, Phys. Rev. B, 67, 24, 245301, 1-13, 2003
110. G. Wora Adeola, O. Jambois, P. Miska, H. Rinnert, M. Vergnat, *Luminescence efficiency at 1,5 μ m of Er-doped thick SiO layers and Er-doped SiO/SiO₂ multilayers*, Applied Physics Letters, 89, 10, 101920, 1-3, 2006
111. L. Ren, H.-J. Choia, W. Y. Jeung, *A novel method to dope silicon nanowires with Er ions*, Journal of Ceramic Processing Research, 7, 4, 332-335, 2006
112. T. Huang, C. L. Hsin, K. W. Huang, C. Y. Lee, P. H. Yeh, U. S. Chen, L. J. Chen, *Er-doped silicon nanowires with 1.54 μ m light-emitting and enhanced electrical and field emission properties*, Appl. Phys. Lett., 91, 9, 093133, 1-3, 2007
113. K. Suh, J. H. Shina, O.-H. Park, B.-S Bae, J.-C. Lee, H.-J. Choi, *Optical activation of Si nanowires using Er-doped, sol-gel derived silica*, Appl. Phys. Lett., 86, 5, 053101, 1-3, 2005
114. J. Wu, J. L. Coffey, *Emissive Erbium-Doped Silicon and Germanium Oxide Nanofibers Derived from an Electrospinning Process*, Chem. Mater., 19, 25, 6266-6276, 2007
115. Z. Wang, J. L. Coffey, *Erbium Surface-Enriched Silicon Nanowires*, Nanoletters, 2, 11, 1303-1305, 2002
116. M. Kittler, T. Arguirov, W. Seifert, X. Yu, G. Jia, O.F. Vyvenko, T. Mchedlidze, M. Reiche, J. Sha, D. Yang, *Silicon nanostructures for IR light emitters*, Materials Science and Engineering : C, 27, 5-8, 1252-1259, 2007
117. H. J. Fan, P. Werner, M. Zacharias, *Semiconductor nanowires : From self-Organization to patterned growth*, Small, 2, 6, 700-717, 2006
118. V. Schmidt, J. V. Wittemann, S. Senz, U. Gösele, *Silicon nanowires : A review on aspects of their growth and their electrical properties*, Advanced Materials, 21, 25-26, 2681-2702, 2009
119. Céline Mouchet, *Croissance de nanofils de silicium et de Si/SiGe*, Soutenance de Thèse, Grenoble, 2008
120. B. K. Teo, X. H. Sun, *Silicon-Based Low-Dimensional Nanomaterials and Nanodevices*, Chem. Rev. 107, 5, 1454-1532, 2007
121. A. Colli, S. Hofmann, A. Fasoli, A.C. Ferrari, C. Ducati, R.E. Dunin-Borkowski, J. Robertson, *Synthesis and optical properties of silicon nanowires grown by different methods*, Appl. Phys. A : Materials Science and Processing, 85, 3, 247-253, 2006
122. François Vaurette, *Fabrication top-down, caractérisation et applications de nanofils silicium*, Soutenance de Thèse, Lille, 2008
123. Nabil Rochdi, *Propriétés de transport de microstructures et nanostructures de silicium*, Soutenance de Thèse, Aix-Marseille, 2007
124. M. Ishida, T. Kawano, M. Futagawa, Y. Arai, H. Takao, K. Sawada, *A Si nano-micro-wire array on a Si(111) substrate and field emission device applications*, Superlattices and Microstructures, 34, 3-6, 567-575, 2003
125. A. Diligenti, M. Macucci, B. Pellegrini, M. Piotto, *Fabrication and characterization of highly doped suspended silicon wires*, Microelectronic Engineering, 67-68, 676-682, 2003
126. W. K. Choi, T. H. Liew, M. K. Dawood, H. I. Smith, C. V. Thompson, M. H. Hong, *Synthesis of silicon nanowires and nanofin arrays using interference lithography and catalytic etching*, Nanoletters, 8, 11, 3799-3802, 2008
127. M. Gotza, B. Saint-Cricq, M. Dutoit, P.-H. Jouneau, *Natural masking for producing sub-10nm silicon nanowires*, Microelectronic Engineering, 27, 1-4, 129-132, 1995
128. H. I. Liu, D. K. Biegelsen, F. A. Ponce, N. M. Johnson, R. F. W. Pease, *Self-limiting oxidation for fabricating sub-5nm silicon nanowires*, Applied Physics Letters, 64, 11, 1383-1385, 1994
129. Y. Sun, Rusli, N. Singh, *Roomt-Temperature operation of silicon single-electron transistor fabricated using optical lithography*, Nanotechnology IEEE Transactions, 10, 1, 96-98, 2011
130. K. J. Morton, G. Nieberg, S. Bai, S. Y. Chou, *Wafer-scale patterning of sub-40nm diameter and high aspect ratio (>50:1) silicon pillar arrays by nanoimprint and etching*, Nanotechnology, 19, 34, 345301, 2008
131. T. Qiu, X.L. Wu, Y.F. Mei, G.J. Wan, Paul K. Chu, G.G. Siu, *From Si nanotubes to nanowires Synthesis, characterization and self-assembly*, Journal of Crystal Growth, 227, 1-4, 143-148, 2005
132. W.-F. Kuan, L.-J. Chen, *The preparation of superhydrophobic surfaces of hierarchical silicon nanowire structures*, Nanotechnology, 20, 3, 035605, 2009
133. K. Peng, Y. Yan, S. Gao, J. Zhu, *Dendrite-assisted growth of silicon nanowires in electroless metal deposition*, Advanced Functional Materials, 13, 2, 127-132, 2003
134. T. Qiu, X. L. Wu, L. W. Yang, P. N. Shen, Z. Y. Zhang, G. G. Siu, Paul K. Chu, *Si nanowires sheathed with thin diamondlike carbon films*, Journal of Vacuum Science and Technology B, 24, 4, 1702-1704, 2006
135. S. Hofmann, C. Ducati, R. J. Neill, S. Piscanec, A. C. Ferrari, J. Geng, R. E. Dunin-Borkowski, J. Robertson, *Gold catalyzed growth of silicon nanowires by plasma enhanced chemical vapor deposition*, J. of Appl. Phys., 94, 9, 6005, 1-8, 2003
136. L. Yu, B. O'Donnell, P.-J. Alet, S. Conesa-Boj, F. Peiro, J. Arbiol, P. Roca i Cabarrocas, *Plasma-enhanced low temperature growth of silicon nanowires and hierarchical structures by using tin and indium catalysts*, Nanotechnology, 20, 22, 225604, 2009

137. Thomas David, *Croissance guidée et caractérisations de nanofils de silicium latéralement organisés dans une matrice d'alumine nanoporeuse*, Soutenance de Thèse, Grenoble, 2008
138. A. Fontcuberta i Morral, J. Arbiol, J. D. Prades, A. Cirera, J. R. Morante, *Synthesis of silicon nanowires with wurtzite crystalline structure by using standard chemical vapor deposition*, *Adv. Mater.*, 19, 1347-1351, 2007
139. N. Ozaki, Y. Ohno, S. Takeda, *Silicon nanowhiskers grown on a hydrogen-terminated silicon 111 surface*, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 25, 3700-3702, 1998
140. F. Oehler, P. Gentile, T. Baron, M. Den Hertog, J. Rouvière, P. Ferret, *The morphology of silicon nanowires grown in the presence of trimethylaluminium*, *Nanotechnology*, 20, 24, 245602, 1-7, 2009
141. A. Lugstein, M. Steinmair, Y. J. Hyun, G. Hauer, P. Pongratz, E. Bertagnolli, *Pressure-induced orientation control of the growth of epitaxial silicon nanowires*, *Nanoletters*, 8, 8, 2310-2314, 2008
142. B. Salhi, B. Grandidier, R. Boukherroub, *Controlled growth of silicon nanowires on silicon surfaces*, *Journal of Electroceramics*, 16, 1, 15-21, 2006
143. P. Gentile, T. David, F. Dhalluin, D. Buttard, N. Pauc, M. Den Hertog, P. Ferret, T. Baron, *The growth of small diameter silicon nanowires to nanotrees*, *Nanotechnology*, 19, 12, 125608, 2008
144. S. Christiansen, R. Schneider, R. Scholz, U. Gösele, Th. Stelzner, G. Andrä, E. Wendler, W. Wesch, *Vapor-liquid-solid growth of silicon nanowires by chemical vapor deposition on implanted templates*, *J. of Appl. Phys.*, 100, 8, 084323, 1-5, 2006
145. Th. Stelzner, G. Andrä, E. Wendler, W. Wesch, R. Scholz, U. Gösele, S. Christiansen, *Growth of silicon nanowires by chemical vapour deposition on gold implanted silicon substrates*, *Nanotechnology*, 17, 12, 2895, 2006
146. J. Kikkawa, Y. Ohno, S. Takeda, *Growth rate of silicon nanowires*, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 12, 123109, 1-3, 2005
147. M. K. Sunkara, S. Sharma, R. Miranda, G. Lian, E. C. Dickey, *Bulk synthesis of silicon nanowires using a low-temperature vapor-liquid-solid method*, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 10, 1546, 1-3, 2001
148. S. Sharma, M. K. Sunkara, *Direct synthesis of single-crystalline silicon nanowires using molten gallium and silane plasma*, *Nanotechnology*, 15, 1, 130-134, 2004
149. A. Reguer, H. Dallaporta, *Growth study of silicon nanowires by electron microscopies*, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 12, 1-2, 44-51, 2009
150. I. Zardo, L. Yu, S. Conesa-Boj, S. Estradé, P. J. Alet, J. Rössler, M. Frimmer, P. Roca y Cabarrocas, F. Peiro, J. Arbiol, J. R. Morante, A. Fontcuberta i Morral, *Gallium assisted plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon nanowires*, *Nanotechnology*, 20, 15, 155602, 2009
151. J. Arbiol, B. Kalache, P. Roca i Cabarrocas, J. R. Morante, A. Fontcuberta i Morral, *Influence of Cu as a catalyst on the properties of silicon nanowires synthesized by the vapour-solid-solid mechanism*, *Nanotechnology*, 18, 30, 305606, 2007
152. S. Sharma, T.I. Kamins, R. S. Williams, *Diameter control of Ti-catalyzed silicon nanowires*, *Journal of Crystal Growth*, 267, 3-4, 613-618, 2004
153. H.-Y. Tuan, D. C. Lee, T. Hanrath, B. A. Korgel, *Catalytic solid-phase seeding of silicon nanowires by nickel nanocrystals in organic solvents*, *Nanoletters*, 5, 4, 681-684, 2005
154. Y.Y. Wong, M. Yahaya, M. Mat Salleh, B. Yeop Majlis, *Controlled growth of silicon nanowires synthesized via solid-liquid-solid mechanism*, *Science and Technology of Advanced Materials*, 6, 3-4, 330, 2005
155. L. Yu, P. Roca i Cabarrocas, *Initial nucleation and growth of in-plane solid-liquid-solid silicon nanowires catalyzed by indium*, *Phys. Rev. B*, 80, 8, 085313, 1-5, 2009
156. L. Yu, M. Oudwan, O. Moustapha, F. Fortuna, P. Roca i Cabarrocas, *Guided growth of in-plane silicon nanowires*, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 11, 113106, 1-3, 2009
157. L. Yu, P.-J. Alet, G. Picardi, P. Roca i Cabarrocas, *An in-plane solid-liquid-solid growth mode for self-avoiding lateral silicon nanowires*, *Phys. Rev. Lett.*, 102, 12, 125501, 1-4, 2009
158. H.F. Yan, Y.J. Xing, Q.L. Hang, D.P. Yu, Y.P. Wang, J. Xu, Z.H. Xi, S.Q. Feng, *Growth of amorphous silicon nanowires via a solid-liquid-solid mechanism*, *Chem. Phys. Lett.*, 323, 3-4, 224-228, 2000
159. X. Lu, T. Hanrath, K. P. Johnston, B. A. Korgel, *Growth of single crystal silicon nanowires in supercritical solution from tethered gold particles on a silicon substrate*, *Nanoletters*, 3, 1, 93-99, 2003
160. A. T. Heitsch, D. D. Fanfair, H.-Y. Tuan, B. A. Korgel, *Solution-liquid-solid (SLS) growth of silicon nanowires*, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 16, 5436-7, 2008
161. Y. Wu, Y. Cui, L. Huynh, C. J. Barrelet, D. C. Bell, C. M. Lieber, *Controlled growth and structures of molecular-scale silicon nanowires*, *Nanoletters*, 4, 3, 433-436, 2004
162. T. Bogart, S. Dey, L. Kok-Keong, S. E. Mohny, J. M. Redwing, *Diameter-controlled synthesis of silicon nanowires using nanoporous alumina membranes*, *Advanced Materials*, 17, 1, 114-117, 2005
163. K.-K. Lew, J. M. Redwing, *Growth characteristics of silicon nanowires synthesized by vapor-liquid-solid growth in nanoporous alumina templates*, *Journal of Crystal Growth*, 254, 1-2, 14-22, 2003

164. T. David, D. Buttard, M. Den Hertog, P. Gentile, T. Baron, P. Ferret, J.-L. Rouvière, *Silicon nanowires grown in nanoporous alumina matrices on $\langle 100 \rangle$ oriented silicon substrates investigated by electron microscopy*, Superlattices and Microstructures, 44, 4-5, 354-361, 2008
165. J. F. Dayen, A. Rumyantseva, C. Ciornei, T. L. Wade, J. E. Wegrowe, D. Pribat, C. Sorin Cojocaru, *Electronic transport of silicon nanowires grown in porous Al₂O₃ membrane*, Appl. Phys. Lett., 90, 17, 173110, 2007
166. A. H. Mahan, Y. Xu, E. Iwaniczko, D. L. Williamson, B. P. Nelson, Q. Wang, *Amorphous silicon films and solar cells deposited by HWCVD at ultra-high deposition rates*, Journal of non-crystalline solids, 299302 (a), 2-8, 2002
167. W.-S. Shi, H.-Y. Peng, Y.-F. Zheng, N. Wang, N.-G. Shang, Z.-W. Pan, C.-S. Lee, S.-T. Lee, *Synthesis of large areas of highly oriented, very long silicon nanowires*, Advanced Materials, 12, 18, 1343-1345, 2000
168. K. Byon, D. Tham, J. E. Fischera, A. T. Johnson, *Synthesis and postgrowth doping of silicon nanowires*, Appl. Phys. Lett., 87, 19, 193104, 1-5, 2005
169. J. L. Gole, J. D. Stout, W. L. Rauch, Z. L. Wang, *Direct synthesis of silicon nanowires, silica nanospheres, and wire-like nanosphere agglomerates*, Appl. Phys. Lett., 76, 2346-2348, 2000
170. Y.-H. Yang, S.-J. Wu, H.-S. Chiu, P.-I. Lin, Y.-T. Chen, *Catalytic growth of silicon nanowires assisted by laser ablation*, J. Phys. Chem. B, 108, 3, 846-852, 2003
171. Y. F. Zhang, Y. H. Tang, H. Y. Peng, N. Wang, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, *Diameter modification of silicon nanowires by ambient gas*, Appl. Phys. Lett., 75, 13, 1842, 1999
172. N. Fukata, M. Mitome, Y. Bando, M. Seoka, S. Matsushita, K. Murakami, J. Chen, T. Sekiguchi, *Codoping of Boron and Phosphorus in silicon nanowires synthesized by laser ablation*, Appl. Phys. Lett., 93, 20, 203106, 1-3, 2008
173. N. Fukata, S. Matsushita, N. Okada, J. Chen, T. Sekiguchi, N. Uchida, K. Murakami, *Impurity doping in silicon nanowires synthesized by laser ablation*, Appl. Phys. A, 93, 3, 589-592, 2008
174. N. Fukata, T. Oshima, N. Okada, K. Murakami, T. Kizuka, T. Tsurui, S. Ito, *Phonon confinement and self-limiting oxidation effect of silicon nanowires synthesized by laser ablation*, J. of Appl. Phys., 100, 2, 024311, 1-7, 2006
175. N. Fukata, T. Oshima, K. Murakami, T. Kizuka, T. Tsurui, S. Ito, *Phonon confinement effect of silicon nanowires synthesized by laser ablation*, Physica B Condensed Matter, 376-77, 864-867, 2006
176. Y. F. Zhang, Y. H. Tang, N. Wang, D. P. Yu, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, *Silicon nanowires prepared by laser ablation at high temperature*, Appl. Phys. Lett., 72, 15, 1835, 1-3, 1998
177. N. Fukata, T. Oshima, T. Tsurui, S. Ito, K. Murakami, *Synthesis of silicon nanowires using laser ablation method and their manipulation by electron beam*, Science and Technology of Advanced Materials, 6, 628-632, 2005
178. R. J. Barsotti, Jr., J. E. Fischer, C. H. Lee, J. Mahmood, C. K. W. Adu, P. C. Eklund, *Imaging, structural, and chemical analysis of silicon nanowires*, Appl. Phys. Lett., 81, 15, 2866-2868, 2002
179. B. Fuhrmann, H. S. Leipner, H.-R. Höche, L. Schubert, P. Werner, U. Gösele, *Ordered arrays of silicon nanowires produced by nanosphere lithography and molecular beam epitaxy*, Nanoletters, 5, 12, 2524-2527, 2005
180. N. D. Zakharov, P. Werner, G. Gerth, L. Schubert, L. Sokolov, U. Gösele, *Growth phenomena of Si and Si_{1-x}Ge_x nanowires on Si (1 1 1) by molecular beam epitaxy*, Journal of Crystal Growth, 290, 6-10, 2006
181. L. Schubert, P. Werner, N. D. Zakharov, G. Gerth, F. M. Kolb, L. Long, U. Gösele, T. Y. Tan, *Silicon nanowhiskers grown on $\langle 111 \rangle$ Si substrates by molecular-beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett., 84, 24, 4968, 2004
182. N. Korpınarov, M. Marinov, D. Dimova-Malinovska, H. Nichev, M. Konstantinova, D. Vasilev, *Silicon nanowires and whiskers obtained by arc discharge*, Journal of Physics : Conference Series, 113, 012007, 2008
183. S.-M. Liu, M. Kobayashi, S. Sato, K. Kimura, *Synthesis of silicon nanowires and nanoparticles by arc-discharge in water*, Chem. Comm., 37, 4690-4692, 2005
184. W. Ruythooren, K. Attenborough, S. Beerten, P. Merken, J. Fransaer, E. Beyne, C. Van Hoof, J. De Boeck, J. P. Celis, *Electrodeposition for the synthesis of microsystems*, Journal of Micromechanics and Microengineering, 10, 2, 101, 2000
185. C. L. Aravinda, W. Freyland, *Nanoscale electrocrystallisation of Sb and the compound semiconductor AlSb from an ionic liquid*, Chem. Comm., 16, 1703-1705, 2006
186. M. K. Carpenter, M. W. Verbrugge, *Electrochemical codeposition of gallium and arsenic from a room temperature chlorogallate melt*, J. Electrochem. Soc., 137, 1, 123-129, 1990
187. D. Routkevitch, T. Bigioni, M. Moskovits, J. M. Xu, *Electrochemical fabrication of CdS nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide templates*, J. Phys. Chem., 100, 33, 14037-14047, 1996
188. S.-I. Hsiu, I.-W. Sun, *Electrodeposition behaviour of cadmium telluride from 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride tetrafluoroborate ionic liquid*, J. of Appl. Electrochem., 34, 10, 1057-1063, 2004

189. L. Divay, D. J. Rogers, A. Lusson, S. Kostcheev, S. McMurtry, G. Léron del, F. Hosseini Téhérani, *Studies of optical emission in the high intensity pumping regime of top-down ZnO nanostructures and thin films grown on c-sapphire substrates by pulsed laser deposition*, *Physica Status Solidi C*, 5, 9, 3095-3097, 2008
190. K. Yu-Zhang, D. Z. Guo, J. Mallet, M. Molinari, A. Loualiche, M. Troyon, *Electrodeposition and characterization of CdSe semiconducting nanowires*, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8, 4, 2022-2028, 2008
191. D. Xu, D. Chen, Y. Xu, X. Shi, G. Guo, L. Gui, Y. Tang, *Preparation of II-V group semiconductor nanowire arrays by dc electrochemical deposition in porous aluminum oxide templates*, *Pure Appl. Chem.*, 72, 1-2, 127-135, 2000
192. S. Peulon, D. Lincot, *Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open structured zinc oxide films*, *Advanced Materials*, 8, 2, 166-170, 1996
193. X. Duan, J. Wang, C. M. Lieber, *Synthesis and optical properties of gallium arsenide nanowires*, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 9, 1116, 1-3, 2000
194. M. K. Carpenter, M. W. Verbrugge, *Electrochemical codeposition of indium and antimony from a chloroindate molten salt*, *Journal of Materials Research*, 9, 10, 2584-2591, 1994
195. L. Huang, H. Wang, Z. Wang, A. Mitra, K. N. Bozhilov, Y. Yan, *Nanowires array electrodeposited from liquid crystalline phases*, *Advanced Materials*, 14, 1, 61-64, 2002
196. B. Salhi, F. Vaurette, B. Grandidier, D. Stievenard, O. Melnyk, Y. Coffinier, R. Boukherroub, *The collagen assisted self-assembly of silicon nanowires*, *Nanotechnology*, 20, 23, 235601, 2009
197. C. Y. Han, G. A. Willing, Z. Xiao, H. Hau Wang, *Control of the anodic aluminum oxide barrier layer opening process by wet chemical etching*, *Langmuir*, 23, 3, 1564-1568, 2007
198. K.-K. Lew, C. Reuther, A. H. Carim, J. M. Redwing, B. R. Martin, *Template directed vapour liquid solid growth of silicon nanowire*, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 20, 1, 389-392, 2002
199. D. Xu, D. Chen, Y. Xu, X. Shi, G. Guo, L. Gui, Y. Tang, *Preparation of II-VI group semiconductor nanowire arrays by dc electrochemical deposition in porous aluminum oxide templates*, *Pure Appl. Chem.*, 72, 1-2, 127-135, 2000
200. S. M. Eichfeld, T.-T. Ho, C. M. Eichfeld, A. Cranmer, S. E. Mohn ey, Th. S. Mayer, J. M. Redwing, *Resistivity measurements of intentionally and unintentionally template-grown doped silicon nanowire arrays*, *Nanotechnology*, 18, 31, 315201, 2007
201. E. Roy, P. Fricoteaux, K. Yu-Zhang, *Electrochemical synthesis of antimony nanowires and analysis of diffusion layer*, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 1, 3, 323-329, 2001
202. I. Kazeminezhad, A.C. Barnes, J.D. Holbrey, K.R. Seddon, W. Schwarzacher, *Templated electrodeposition of silver nanowires in a nanoporous polycarbonate membrane from a nonaqueous ionic liquid electrolyte*, *Appl. Phys. A*, 86, 3, 373-375, 2007
203. S. Zein El Abedin, N. Borissenko, F. Endres, *Electrodeposition of nanoscale silicon in a room temperature ionic liquid*, *Electrochemistry Comm.*, 6, 5, 510-514, 2004
204. F. Endres, A. P. Abott, D. MacFarlane, *Electrodeposition in ionic liquids*, Wiley VCH 2008
205. Y. Nishimura, Y. Fukunaka, *Electrochemical reduction of silicon chloride in a non-aqueous solvent*, *Electrochimica Acta*, 53, 111-116, 2007
206. T. Munisamy, A. J. Bard, *Electrodeposition of Si from organic solvents and studies related to initial stages of Si growth*, *Electrochimica Acta*, 55, 11, 3797-3803, 2010
207. X. Jin, P. Gao, D. Wang, X. Hu, G. Z. Chen, *Electrochemical Preparation of Silicon and Its Alloys from Solid Oxides in Molten Calcium Chloride*, *Angewandte Chemie*, 43, 6, 733-736, 2004
208. M. Ueda, Y. Abe, T. Ohtsuka, *Reduction of SiO₂ to Si by aluminum metal fog in NaCl-KCl-AlCl₃ molten salt*, *Materials Letters*, 60, 5, 635-638, 2006
209. Y. Nishimura, Y. Fukunaka, T. Nohira, R. Hagiwara, *Electrochemical Processing of Nanoscale Si Thin Film in a Hydrophobic Room-Temperature Molten Salt*, 212th ECS Meeting, 11, 28, 2007
210. A. K. Agrawal, A. E. Austin, *Electrodeposition of silicon from solutions of silicon halides in aprotic solvents*, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 11, 2292-2296, 1981
211. N. Borisenko, S. Zein El Abedin, F. Endres, *In-situ STM Investigation of gold reconstruction and of silicon electrodeposition on Au(111) in the room temperature ionic liquid 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*, *J. Phys. Chem. B*, 110, 6250-6256, 2006
212. M. J. Earle, K. R. Seddon, *Ionic Liquids : Green solvents for the future*, *Pure Appl. Chem.*, 72, 7, 1391-1398, 2000
213. T. Welton, *Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for synthesis and catalysis*, *Chem. Rev.*, 99, 2071-2083, 1999
214. T. L. Merrigan, E. D. Bates, S. C. Dorman, J. H. Davis Jr, *New fluoros ionic liquids as surfactants in conventionnal room-temperature ionic liquids*, *Chem. Comm.*, 20, 2051-2052, 2000
215. J. S. Wilkes, *A short history of ionic liquids : from molten salts to neoteric solvents*, *Green Chem.*, 4, 73-80, 2002
216. R.D. Rogers, K. R. Seddon, *Ionic Liquids : Solvents for the future ?*, *Science*, 302, 792-793, 2003

217. K. R. Seddon, *Ionic Liquids : A taste of the future*, Nat. Mater., 2, 363-365, 2003
218. P. Walden, *Molecular Weights and Electrical Conductivity of several fused Salts*, Bull. Acad. Imper. Sci., 405-422, 1914
219. F.H. Hurley, T. P. Wier, U.S. Patent, 4,446,350, 1948
220. T. P. Wier, F. H. Hurley, *The electrodeposition of aluminium from nonaqueous solutions at room temperature*, J. Electrochem. Soc., 98, 203-212, 1951
221. R. J. Gale, B. Gilbert, R. A. Osteryoung, *Raman spectra of molten aluminium chloride : 1-butylpyridinium chloride systems at ambient temperatures*, Inorg. Chem., 17, 10, 2728-2729, 1978
222. J. Robinson, R. A. Osteryoung, *An electrochemical and spectroscopic study of some aromatic hydrocarbons in the room temperature molten salt system aluminium chloride-n-butylpyridinium chloride*, J. Am. Chem. Soc., 101, 2, 323-327, 1979
223. J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids*, Chem. Commun., 965-967, 1992
224. C. Chiappe, D. Pieraccini, *Ionic liquids : Solvent Properties and organic reactivity*, J. Phys. Org. Chem., 18, 4, 275-297, 2005
225. J. Fuller, R. T. Carlin, R. A. Osteryoung, *The Room Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: Electrochemical Couples and physical Properties*, J. Electrochem. Soc., 144, 11, 3881-3886, 1997
226. J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. De Long, D. Haworth, *Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: model for room temperature molten salts*, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 3, 299-300, 1994
227. N. V. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, G. Bissky, H. Willner, *New ionic liquids with tri(perfluoroalkyl)trifluorophosphate (FAP) Anions*, J. Fluorine Chem., 126, 8, 1150-1159, 2005
228. V. Baranchugov, E. Markevich, E. Pollak, G. Salitra, D. Aurbach, *Amorphous silicon thin films as a high capacity anodes for Li-ion batteries in ionic liquid electrolytes*, Electrochem. Commun., 9, 4, 796-800, 2007
229. P. Bonhôte, A. P. Dias, M. Armand, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts*, Inorg. Chem., 35, 5, 1168-1178, 1996
230. A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. LeCompte, J. L. Goldman, *Electrochemical Properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications*, J. Electrochem. Soc., 146, 5, 1687-1695, 1999
231. P. Trulove, R. Mantz, *Ionic Liquids in Synthesis*, Chap. 3.6 *Electrochemical Properties of ionic liquids*, Wiley-VCH, 112-116, 2003
232. K. R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, *Viscosity and Density of 1-Alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids*, Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 819, Chap. 4, 34-49, 2002
233. H. T. Evans Jr, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75th edition, CRC Press Boston, Section 6, p.243, 1994
234. A. P. Abbott, *Model for the conductivity of ionic liquids based on an infinite dilution of holes*, Chem. Phys. Chem., 6, 12, 2502-2505, 2005
235. H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, *Thermal properties of imidazolium ionic liquids*, Thermochim. Acta, 357-358, 97-102, 2000
236. C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. K. V. Aki, J. F. Brennecke, *Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids*, J. Chem. Eng. Data, 49, 4, 954-964, 2004
237. Z. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Structure and properties of new ionic liquids based on alkyl- and alkenyltrifluoroborates*, Chem. Phys., Chem., 6, 7, 1324-1332, 2005
238. M. E. Valkenburg, R. L. Vaughn, M. Williams, J. S. Wilkes, *Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids*, Thermochim. Acta, 425, 1-2, 181-188, 2005
239. E. M. Moustafa, S. Zein El Abedin, A. Shkurankov, E. Zshippang, A. Y. Saad, A. Bund, F. Endres, *Electrodeposition of Al in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids: In situ STM and EQCM Studies*, J. Phys. Chem. B, 111, 18, 4693-4704, 2007
240. R. J. Gale, R. A. Osteryoung, *The electrical double layer at mercury in room temperature aluminium chloride: 1-butylpyridinium ionic liquids*, Electrochim. Acta, 25, 11, 1527-1529, 1980
241. C. Nanjundiah, S. F. McDevitt, V. R. Kock, *Differential Capacitance measurements in solvent-free ionic liquids at Hg and C interface*, J. Electrochem. Soc., 144, 10, 3392-3397, 1997
242. C. Nanjundiah, J. L. Goldman, S. F. McDevitt, V. R. Kock, *Effect of co-solvents on capacitance measurements in ionic liquids*, Proc. Electrochem. Soc., (1997), 96-25, 301, 1997
243. J.-K. Chang, C.-H. Huang, W.-T. Tsai, M.-J. Deng, I.-W. Sun, P.-Y. Chen, *Manganese films electrodeposited at different potentials and temperatures in ionic liquid and their application as electrode materials for supercapacitors*, Electrochimica Acta, 53, 13, 4447-4453, 2008

244. A. M. O'Mahony, D. S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre, R. G. Compton, *Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids*, J. Chem. Eng. Data, 53, 12, 2884-2891, 2008

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

La voie d'élaboration originale utilisée dans cette thèse et qui constitue la pierre angulaire de ce travail a été l'électrodépôt en liquide ionique. Nous avons mis en place un procédé sûr et reproductible et réalisé un ensemble de caractérisations des échantillons obtenus. Ce processus novateur sera décrit dans ce chapitre ainsi que les moyens mis en œuvre pour parvenir à élaborer tout d'abord des couches minces afin de bien contrôler les paramètres de synthèse puis des nanofils de silicium. Comme nous avons pu le voir dans la première partie de ce manuscrit, l'électrodépôt est une technique couramment, et même industriellement utilisée lors du dépôt de métaux ^[1] et même de semiconducteurs ^[2-4]. Cette méthode est particulièrement intéressante pour le dépôt de couches minces à ultraminces, de quelques microns à quelques nanomètres d'épaisseur ^[5]. Une bonne connaissance des paramètres de dépôt (potentiel de dépôt, concentration de la solution, temps de dépôt...) permet le contrôle de la qualité de la couche ou des nanofils que l'on souhaite déposer, que ce soit en termes de dimensions (épaisseur, diamètre, longueur ...) ou de pureté du matériau. Les paramètres utilisés sont plus facilement contrôlables que lors d'un dépôt par voie physique car il y a moins de contraintes sur la température ou la pression.

Le potentiel de dépôt du silicium étant en dehors de la gamme permise lors de l'utilisation d'un solvant aqueux, l'électrodépôt n'a pas été une voie privilégiée dans la recherche de nouveaux moyens d'élaboration du silicium jusqu'à présent. En effet, celui-ci ne se dépose qu'à un potentiel très négatif (-2,6 V par rapport à une référence Fc/Fc^+) très inférieur à la limite de réduction d'un solvant aqueux due à la réduction de l'hydrogène. Cependant, avec l'apparition de nouveaux solvants appelés liquides ioniques (« Green solvants ») ^[6,7] appartenant à la catégorie des sels fondus, ce procédé d'élaboration n'est plus impossible à mettre en place. En effet, ces solvants possèdent une grande fenêtre électrochimique qui rend possible l'élaboration de silicium par électrodépôt à grande échelle et toujours avec un bon contrôle de la qualité du film déposé. Nous avons donc mis en place un procédé fiable et rapide afin d'électrodéposer ce silicium sous la forme souhaitée (films minces et nanofils) ^[8]. Ce procédé, ainsi que tout le protocole expérimental associé, sera décrit dans cette seconde partie.

I) Quelques rappels d'électrochimie

Lors de l'électrodépôt du silicium, nous allons devoir appliquer une différence de potentiel entre deux électrodes afin de permettre à la réaction électrochimique de se produire à l'électrode de travail.

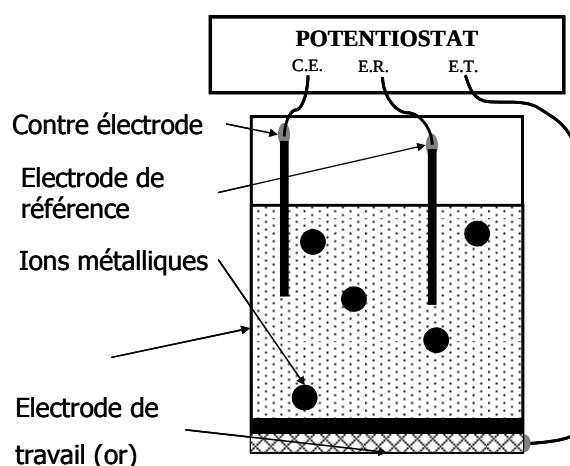


Fig. 1 : Schéma d'une cellule pour l'électrodépôt de matériaux.

Nous ferons donc une réduction des cations Si^{4+} provenant d'une solution de SiCl_4 par apport d'électrons. Ceci est réalisé dans une cellule (cf. fig. 1) contenant la solution électrolytique, un substrat conducteur et deux électrodes appelées électrode de référence et contre électrode ou électrode auxiliaire. L'électrode de référence, de potentiel fixe et connu, sert de référence pour la mesure du potentiel de l'électrode de travail. La contre-électrode quand à elle assure le passage des électrons et donc la continuité du circuit électrique.

Quelques potentiels standards ...	
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})}$ (ESH) ^[9]	0,0 V (acide)
$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{OH}^-$	-0.82 V (basique)
$\text{Fc}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fc}$ (Quasi-référence)	+0,64 V vs. ESH
Fil de platine (Pseudo-référence) (dans le milieu utilisé)	$\approx +0,6/0,7$ V vs. ESH

Il existe trois types d'électrodes de référence :

- Les électrodes de référence normales, composées d'un couple oxydant/réducteur à saturation en milieu aqueux (Ag_m/AgCl par exemple) et dont le potentiel de référence est connu et standard.
- Les électrodes de quasi-référence, comme le couple ferrocène/ferrocénium, possédant un potentiel redox standard indépendant du milieu et pouvant être déterminé par rapport à une électrode de référence connue (0,64 V vs. ESH) ^[10,11]. Ce potentiel est standard et ne dépend pas du milieu car l'activité d'un ion large, univalent, symétrique et possédant une charge interne est la même que celle de la même molécule non chargée quel que soit le solvant ^[12].
- Les électrodes de pseudo-référence (fil d'argent ou de platine), qui sont inertes chimiquement et dont le potentiel s'ajuste à celui qui règne en solution, à condition qu'au moins un couple y soit présent. Leur potentiel est déterminé par comparaison avec une autre électrode de référence ^[13]. Ici nous pouvons déterminer le potentiel de référence du fil de platine dans notre milieu par comparaison entre les expériences menées par Endrès *et al.* et celles que nous avons effectuées dans les mêmes conditions. Le fil de platine dans ce milieu a donc un potentiel de référence équivalent à celui du couple ferrocène/ferrocénium car le potentiel de dépôt du silicium est équivalent dans les deux cas pour un même substrat, un même solvant et une même concentration en $\text{Si}^{(\text{IV})}$ (-2,5 à -2,6V vs. Fc/Fc^+ ou Pt).

Le potentiel à appliquer à l'électrode de travail dépend de l'électrode que l'on choisit en référence et du contenu de la cellule {électrolyte + précurseur + substrat conducteur}. Nous allons donc devoir déterminer, préalablement à chaque type d'expérience, le potentiel à appliquer à la cathode pour permettre la réduction du silicium. Ceci est réalisé par voltammétrie avec une vitesse de balayage plus ou moins rapide.

1) Voltammétrie

Lorsqu'aucun potentiel n'est appliqué, le système est à l'équilibre et nous pouvons alors lire le potentiel libre de la solution sur le potentiostat, correspondant au potentiel d'équilibre du système électrolyte-électrode de travail.

La voltammétrie consiste à imposer des différences de potentiels aux bornes du système et à mesurer le courant qui circule alors au sein de la cellule. On applique ces différences de potentiels sous forme de cycles, en délimitant des bornes supérieures et inférieures ainsi que la vitesse de

balayage et le nombre de cycles que le potentiostat va réaliser. Les courbes obtenues, comme par exemple en figure 2, permettent de délimiter des pics d'intensité plus importante aux différents potentiels correspondant aux différentes réactions du système. La comparaison avec le voltamogramme du solvant seul, sans le précurseur et en connaissant les caractéristiques électrochimiques de l'électrode de référence que l'on utilise peut permettre d'attribuer les pics à la réduction de certaines espèces chargées. Dans l'exemple ci-dessous, nous pouvons noter l'apparition de pics lors de l'ajout du précurseur SiCl_4 au sein de la solution, correspondant à la réduction des espèces ioniques ajoutées. Nous décrirons et expliquerons par la suite les différents pics apparaissant sur ce voltamogramme.

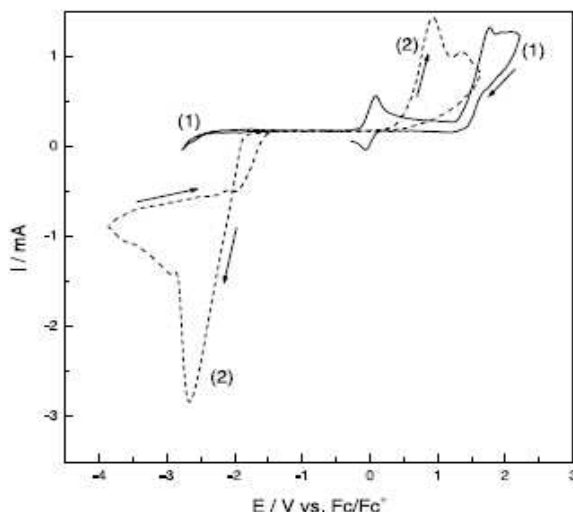


Fig. 2 : Exemple de voltamogramme montrant le pic de nucléation du silicium (-2,6 V vs. Fc/Fc^+ , courbe en pointillés) en solvant ionique lors du dépôt d'une couche mince de silicium sur un substrat d'or ^[5].

Les deux courbes de la figure 2 correspondent à un voltamogramme effectué dans un mélange contenant uniquement du solvant (trait plein) et dans un mélange solvant-silicium (pointillés). Lors du balayage en solvant seul, on observe une quasi absence de pics avant la limite en réduction du solvant située à -3 V vs. Fc/Fc^+ et correspondant à la dégradation du solvant tandis que sur la courbe correspondant au mélange solvant-silicium il y a apparition d'un nouveau pic. Celui-ci correspond à une réaction électrochimique due au silicium car les conditions expérimentales sont les mêmes entre les deux courbes et que la seule différence concerne l'ajout du silicium. C'est ainsi que nous pouvons en déduire la différence de potentiel à appliquer entre la cathode et l'électrode de référence dans ces conditions expérimentales.

Lorsqu'on a identifié le potentiel de réduction de l'espèce concernée, il nous est alors possible d'électrodéposer celle-ci de deux manières : en appliquant une différence de potentiel constante entre les deux électrodes sur une durée déterminée, ou en appliquant un courant constant correspondant à celui du pic de nucléation du matériau.

2) Dépôts en potentiel constant

Le dépôt en potentiel constant, appelé chronoampérométrie, se réalise en appliquant une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Ce potentiel, comme on a pu le voir précédemment, est identifié tout d'abord par voltammétrie comme étant celui de réduction de l'élément souhaité. La courbe obtenue correspond à une valeur de courant en fonction

du temps de dépôt. L'intégration de l'aire de la courbe nous permet d'obtenir la valeur de la charge utilisée lors du dépôt. On peut cependant noter que cette valeur doit être manipulée avec précaution car elle correspond à la charge totale utilisée. Si une réaction parasite se produit, la valeur de la charge correspondra alors à celle utilisée lors de la réaction ainsi que celle utilisée lors des réactions parasites. Il est donc difficile d'être certains que la valeur de la charge obtenue en intégrant la courbe reflète la quantité réelle de silicium déposé.

L'exemple ci-dessous correspond à une courbe de chronoampérométrie brute obtenue par le logiciel lors d'un dépôt de cuivre sur un substrat doré.

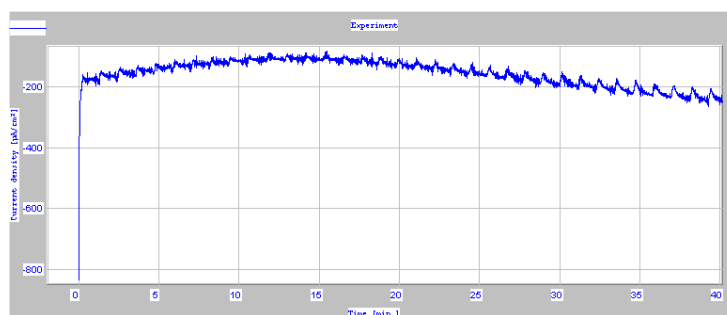


Fig. 3: Type de courbe brute obtenue lors d'un dépôt de cuivre sur un substrat doré : Courant en fonction du temps de dépôt.

La courbe de la figure 3 est obtenue directement par le logiciel qui gère le potentiostat. Cet exemple nous montre les courbes d'intensité typiquement obtenues lors de dépôt de matériaux par électrodépôt. Ici nous obtenons une valeur de courant en μA (la surface de normalisation étant indiquée égale à 1cm^2 dans le logiciel) en fonction du temps (en minutes) de dépôt. Nous pouvons remarquer plusieurs étapes dans cette courbe, que nous tenterons d'expliquer lors de l'étude des courbes de chronoampérométrie pour l'électrodépôt du silicium.

Lors de la réaction électrochimique de réduction, différents processus se mettent en place aux électrodes. Nous avons tout d'abord expliqué qu'un transfert électronique avait lieu à l'électrode de travail, il s'agit d'un processus faradique dans le sens où ce processus obéit à la loi de Faraday qui implique que la transformation chimique ayant lieu à une électrode est proportionnelle à la quantité d'électricité qui a traversé la cellule. Ceci correspond donc bien à la réaction donnée en exemple précédemment où un électron sert à transformer un ion métallique en atome métallique en surface de l'électrode de travail. Il existe aussi des processus non faradiques, incluant les adsorptions/désorptions, les changements au sein de la solution ou aux électrodes. Ces processus ne mettent cependant pas en jeu le passage d'une charge à l'interface électrode/solution.

Le dépôt peut aussi être réalisé en imposant une valeur de courant constant pour une durée déterminée.

3) Dépôts en courant constant

Le dépôt en courant constant est une autre méthode de dépôt où l'on impose cette fois une valeur de courant au système et non une différence de potentiel. Cette méthode est principalement utilisée dans l'industrie. Cette technique sera cependant peu utilisée lors de ce travail de thèse car son principal inconvénient est l'impossibilité par cette méthode de contrôler précisément la densité surfacique locale du courant. De fait on observe alors des disparités importantes locales de cinétique de dépôt en diverses zones du substrat impliquant des disparités du dépôt notamment morphologiques, cristallographiques ... Elle peut cependant s'avérer utile lorsque le substrat

comporte une couche passivante (oxyde ...) qui empêche le dépôt. Le fait d'imposer l'intensité peut forcer le système à décoller cette couche barrière en imposant un plus grand potentiel s'il le faut. Lorsque la couche barrière est décollée, la courbe de potentiel va diminuer et tendre vers le potentiel normalement constaté pour le dépôt. Nos échantillons étant soigneusement lavés et séchés et ne possédant normalement pas de couche d'oxyde barrière pouvant gêner le dépôt, cette technique sera peu utilisée lors de ce travail. Cependant, elle peut être utilisée lors de l'utilisation d'une membrane d'alumine dont le fond du pore est obstrué par une fine couche d'alumine barrière. Dans ce type de situations, il peut être préférable d'utiliser un dépôt en courant constant.

Suite à l'application d'une différence de potentiel entre les deux électrodes ou d'un courant constant, deux types de régimes cinétiques peuvent se mettre en place : une limitation par diffusion des espèces en solution ou une limitation par transfert de charge. Lors de la limitation par diffusion, ou régime de diffusion, la vitesse de la réaction est limitée par la vitesse de diffusion de l'espèce ionique au sein de la solution, la viscosité du solvant entre alors en ligne de compte dans la cinétique de réaction. Lors de la limitation par transfert de charge, c'est l'échange électronique à l'interface solution-électrode qui est la réaction limitant la vitesse de dépôt. Les lois cinétiques sont donc différentes. Nous devons déterminer par la suite en quel régime nous travaillons lors d'un dépôt de silicium afin de connaître la cinétique mise en jeu et donc contrôler les facteurs qui la modifient. La diffusion des ions dans la solution va dépendre de la nature de la solution électrolytique, composée du solvant ionique et du précurseur, en l'occurrence le tétrachlorure de silicium. Nous allons donc, dans une seconde partie, étudier plus en détails la nature des liquides ioniques que nous avons été amenés à utiliser ainsi que les propriétés du SiCl_4 .

II) Composition de l'électrolyte

1) Liquide ionique

Les solvants ioniques utilisés ici pour le dépôt de silicium sont :

- Le **1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide** ([BMP]Tf₂N) ou (P_{1,4}), stable en présence d'eau et d'air mais devant être manipulé dans une boîte à gants afin de ne pas diminuer sa fenêtre électrochimique de 5,5 V [-3.5 ; +2 V] environ sur substrat d'or avec électrodes de référence en platine^[14,15] (Solvionic S.A.)

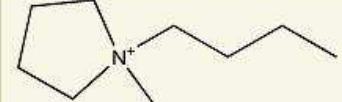
Formula	Ionic Charge	Ionic Names	Structure
C ₂ F ₆ NO ₄ S ₂	-1	bis[(trifluorométhyl)sulfonyl]imide	
C ₉ H ₂₀ N	1	1-butyl-1-méthylpyrrolidinium	

Fig. 4: Structure chimique et formule développée du solvant ionique utilisé au laboratoire^[12,13].

- Le **N-propyl-N-méthylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide**^[7] (FSI) possédant une fenêtre électrochimique relativement large qui contient le potentiel de réduction du silicium

[-3,2 ; plus d'1 V vs. Pt] (Solvionic S.A.). Il est aussi stable à l'atmosphère mais ses propriétés physiques (viscosité, conduction) sont légèrement différentes car l'anion et le cation qui le composent sont différents de ceux du P_{1,4}.

Le second sera peu utilisé mais possède, d'après les voltamogrammes effectués, une fenêtre électrochimique permettant le dépôt du silicium. Sa limite en réduction semble en effet être située après -3,2 V vs. Pt. Les propriétés de ces solvants sont connues, entre autres grâce aux études de MacFarlane ^[15]. Le [BMP]Tf₂N est un liquide visqueux, transparent et dont le point d'évaporation est un plus élevé que celui de l'eau (T > 100°C). Il existe sous forme liquide à partir de -12°C, majoritairement en raison de la taille élevée de ses ions et surtout de son cation ^[16]. Le second est transparent et existe aussi sous forme liquide à température ambiante (25°C).

1.1) Structure et propriétés

Le solvant P_{1,4} est composé d'un anion de type **bis(trifluorométhylsulfonyl)imide** et d'un cation **1-butyl-1-méthylpyrrolidinium**. Ces deux ions définiront les propriétés physiques du solvant (conductivité, viscosité, température de fusion ...). La principale différence morphologique entre un liquide ionique et un solvant aqueux réside dans la taille des ions composant ce solvant. Les cations et anions de notre solvant ionique sont d'une taille très supérieure aux ions rencontrés usuellement en solvant aqueux, ils ne sont pas plans et vont occuper un volume important comparé à d'autres types d'ions. Ceci peut être problématique lors d'un dépôt électrochimique si un des ions s'adsorbe aisément sur le substrat ^[17] et bloque les sites de dépôt du silicium.

Le second solvant est quand à lui composé d'un anion **bis(fluorosulfonyl)imide** et d'un cation **N-propyl-N-méthylpyrrolidinium**. Ces deux ions sont respectivement plus petits que les précédents. La viscosité d'un liquide ionique étant liée, entre autres, à la taille des ions qui le forment, ce solvant devrait être en théorie moins visqueux que le P_{1,4}.

La viscosité et la conductivité d'un solvant étant reliées, nous avons mené au préalable une étude de viscosimétrie sur chacun des solvants dans une gamme de température allant de 20 à 130°C qui correspondent aux températures de dépôt que nous utiliserons.

Température (°C)	1-butyl-1-méthyl pyrrolidinium (NTF2) Viscosité (cPo)	N-propyl-N-méthyl pyrrolidinium (FSI) Viscosité (cPo)
20	76	35
30	62,6	26,5
40	41	
50	28,3	15,3
70	15,5	9,4
90		6,1
100	7,6	
110		4,22
120	5	
130		3,1
134	3,8	3

Fig. 5 : Tableau comprenant les valeurs de viscosité des deux solvants ioniques utilisés dans ces travaux d'électrodépôt.

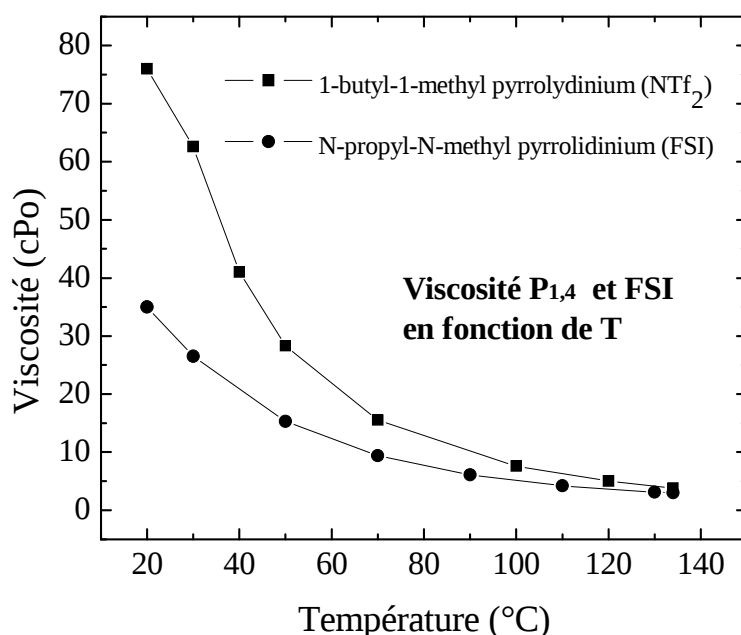


Fig. 6 : Courbes de viscosité des deux liquides ioniques utilisés entre 20 et 130°C (symboles carrés : 1-butyl-1-methyl pyrrolydinium (NTf₂) et symboles ronds : N-propyl-N-methyl pyrrolidinium (FSI)).

Les valeurs de viscosité diminuent pour les deux solvants lorsqu'on augmente la température du système. Nous remarquons que cette chute n'est pas linéaire mais décroît progressivement selon une relation telle que :

$$\ln(\eta) = \ln(\eta_0) + E_{\eta}/(RT)$$

Avec E_{η} l'énergie d'activation et η_0 une constante.

Le solvant à base de FSI et possédant un cation N-propyl-N-méthylpyrrolidinium (ions plus petits que ceux du P₁₄) est moitié moins visqueux à température ambiante que le P_{1,4}. Des expériences à température ambiante devront donc être réalisées dans les deux solvants afin de déterminer lequel permet un dépôt de silicium d'une meilleure qualité et une cinétique améliorée. Nous savons aussi, par observation et en modélisant la suite de la courbe par une fonction correspondant à la relation donnée, que les deux solvants tendent vers une valeur de viscosité minimale, correspondant environ à 1,5 et 1,7 cPo à 200°C. Il sera donc inutile de réaliser des dépôts au-delà de cette température pour constater l'effet de la viscosité sur le dépôt car celle-ci tend vers une même et faible valeur. Nous verrons cependant que la température influe aussi sur les intensités relevées, nous serons donc amenés à réaliser au moins un dépôt au-delà de 200°C afin d'en étudier les propriétés. Le changement de viscosité entre les solutions à 150°C et 200 ou 250°C sera par contre très faible.

Pour les liquides ioniques et dans le but d'élaborer du silicium pur, nous devons porter une attention particulière à la pureté du solvant qui ne doit surtout pas contenir de molécules d'eau. Nous avons dit en introduction que la fenêtre électrochimique du solvant pouvait être diminuée si celui-ci contenait des molécules d'eau. Si cette fenêtre est diminuée, elle risque de ne plus contenir le potentiel de réduction du silicium et donc empêcher le dépôt. De plus un pic de réduction de l'eau, entre -0,6 et -1,4 V vs. Pt, peut apparaître lorsque le solvant n'est pas pur. Cette réduction, prépondérante sur celle du silicium en raison du potentiel plus faible auquel elle se produit, peut aussi influencer la morphologie de la couche mince électrodéposée. Lors de la réduction de l'eau un

dégagement d'hydrogène gazeux se produit, occupant un volume et donc une surface importante sur le substrat conducteur.

Pour éviter ces problèmes, nous avons décidé d'une part de travailler en boîte à gant contenant moins d'1 ppm d'eau et d'oxygène et d'autre part de mener une étude préliminaire sur la pureté du solvant

Pour purifier le solvant, nous avons monté un système de purification (figure 7).

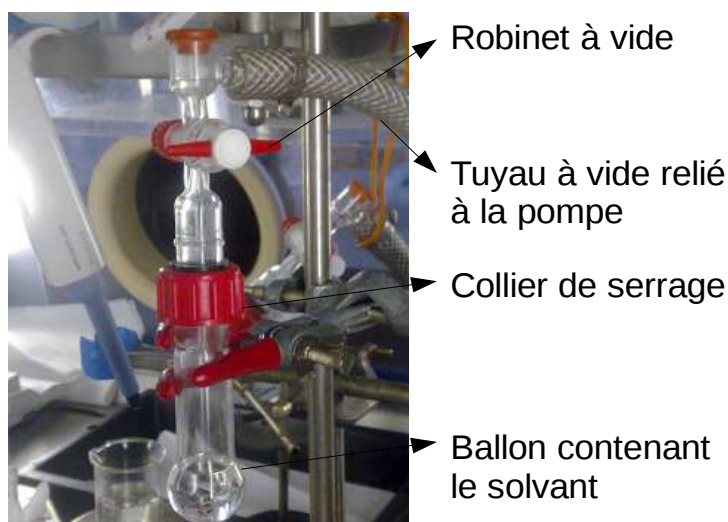


Fig. 7: Montage expérimental de purification du solvant ionique.

Le protocole de séchage du solvant est décrit ci-dessous :

- Une quantité de quelques millilitres de solvant est introduite dans un tube de pyrex relié lui-même à une pompe à vide.
- Ce tube est plongé dans un b cher d'huile de silicone que l'on fait chauffer à 90 C afin d'atteindre une température proche de celle d'ébullition de l'eau sans pour autant décomposer le solvant sous vide.

Le tube de pyrex est alors mis sous vide et pompé pour un temps contrôlé. Toutes les expériences de voltammétrie sont réalisées avec une électrode de référence en platine.

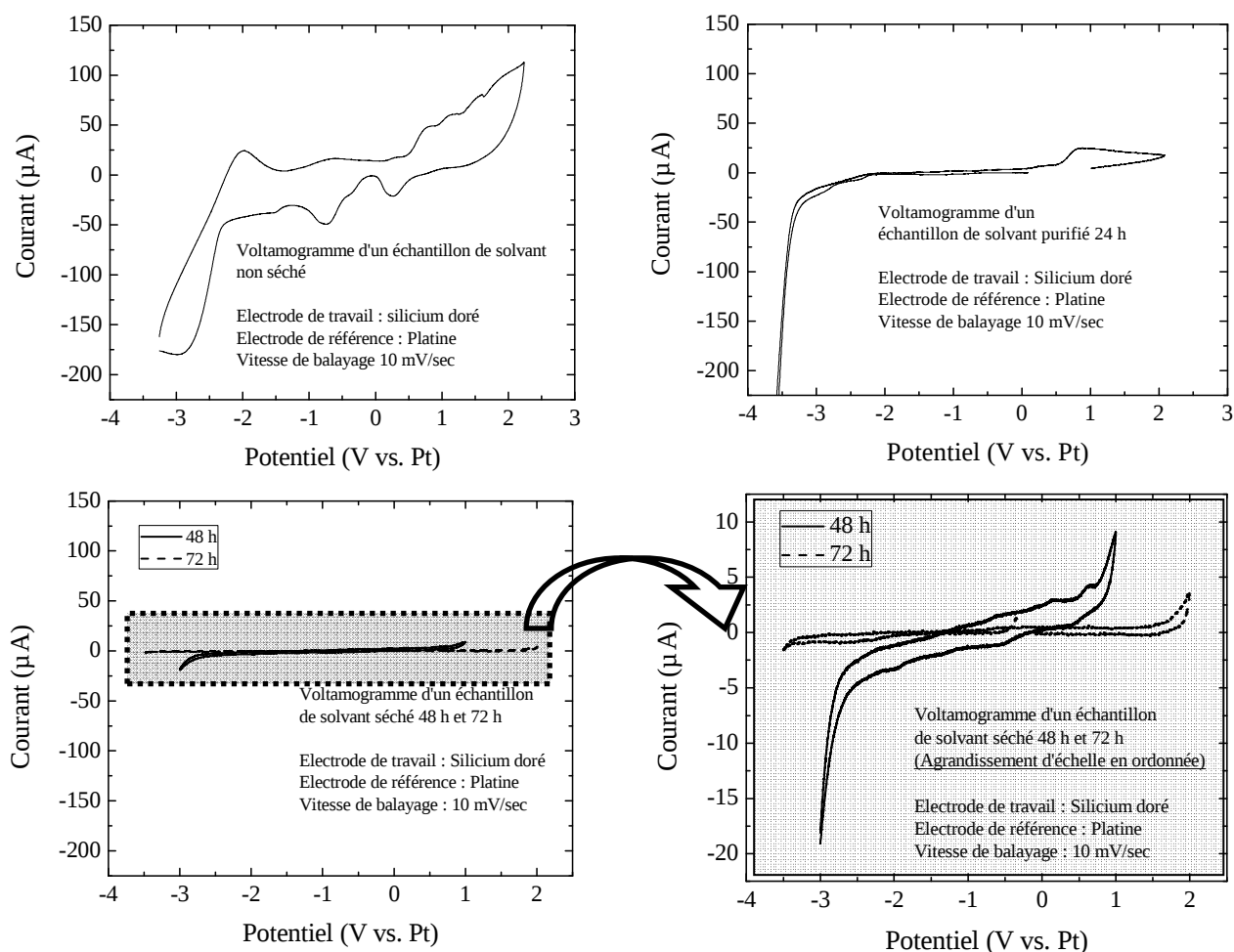


Fig. 8 : Voltamogrammes effectués sur un substrat de silicium doré pour des solvants purifiés de 0 à 72 heures (électrode de référence en platine).

Nous observons sur le premier voltamogramme de la figure 8 les pics associés à la mauvaise pureté du solvant ionique utilisé. Tout d'abord nous pouvons voir que la limite inférieure du solvant est située aux environs de -2,5 V vs. Pt, valeur au-delà de laquelle le potentiel appliqué détruit le solvant qui, en plus de créer une couche d'impuretés sur le substrat, ne permettra peut être plus d'assurer la conduction des espèces chargées et donc l'électrodépôt du silicium. La limite supérieure du solvant, qui n'est pas aussi importante pour nous étant donné que nous travaillerons en potentiel négatif, semble être située après 2 V vs. Pt, ce qui nous donne un total d'au moins 5 V vs. Pt pour la fenêtre électrochimique du solvant non purifié. Les pics de réduction pouvant être référencés sur le premier voltamogramme sont situés à -0,9 V; -1,5 V vs. Pt. Ils correspondent d'une part à la présence d'eau dans le solvant, dont le pic de réduction est situé entre 0 et -1 V selon l'acidité du milieu et l'électrode de référence choisie, et d'autre part à la réduction d'impuretés contenues dans le solvant. On observe lors du balayage retour la ré-oxydation de ces espèces, indiquant qu'il y'a bel et bien eu réduction d'impuretés. La limite du solvant est située ici à -2,5 V vs. Pt.

La présence de la limite du solvant largement atteinte à -2,5 V vs. Pt nous indiquent que l'électrodépôt à partir d'une solution réalisée avec ce solvant induira la présence d'impuretés dans le silicium. Il nous faut donc absolument purifier celui-ci. La purification peut cependant s'avérer longue et donc contraignante pour les expériences de dépôt. Il nous a fallu définir à partir de combien de temps de purification notre solvant pouvait être considéré comme assez propre pour

l'électrodépôt. Les trois voltamogrammes suivants sur la figure 8 correspondent donc à des temps de purification de solvant de 24, 48 et 72 heures. Le chauffage par bain-marie est maintenu pendant toute la durée du séchage.

On remarque sur le voltamogramme en haut à droite (purification de 24 heures) que le pic qui était présent auparavant à -1 V vs. Pt est quasiment inexistant ici, la densité de courant associée est au moins inférieure à 10 μA . La fenêtre électrochimique du solvant semble aussi affectée, la limite inférieure se situe maintenant vers -3 V vs. Pt et les pics d'oxydation précurseurs à la limite supérieure sont nettement réduits. La fenêtre totale du solvant purifié durant 24 heures semble proche de 5 V vs. Pt. Il est possible néanmoins de purifier encore plus le solvant afin de s'affranchir de tout dépôt d'impuretés restantes.

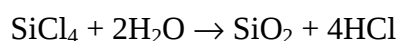
On remarque sur le premier voltamogramme du bas (purification de 48 heures) qu'il subsiste très peu de pics liés aux impuretés du solvant et que la limite inférieure du solvant se situe au delà de -3 V vs. Pt et de 1 V vs. Pt. La densité de courant liée aux impuretés est ici inférieure à 5 μA . Le dernier voltamogramme semble à première vue correspondre à un solvant très pur. Il existe encore un pic lié au solvant à -2,5 V vs. Pt mais l'intensité de celui-ci est très faible ($> 1 \mu\text{A}$). La limite inférieure du solvant est située au delà de -3,5 V vs. Pt et sa limite supérieure en potentiel se situe à 2 V vs. Pt. La valeur totale de la fenêtre est donc supérieure à 5,5 V vs. Pt et nous ne détectons plus de pic vers -1 V vs. Pt pouvant trahir la présence d'eau.

Le solvant doit donc être purifié durant 72 heures préalablement à chaque expérience de dépôt afin de s'affranchir des problèmes liés à la présence de molécules d'eau. L'eau peut aussi poser un second problème avec le précurseur de silicium, SiCl_4 . Nous allons donc maintenant faire un résumé des propriétés de celui-ci et des précautions à utiliser lors de son emploi.

2) Silicium

2.1) Le tétrachlorure de silicium

Lors du dépôt de nanostructures de silicium par électrochimie, nous utiliserons comme précurseur de silicium le tétrachlorure de silicium (SiCl_4), pur à 99,998% (Sigma-Aldrich) ^[18]. Ce type de précurseur contenant des ions chlorures doit être utilisé sous atmosphère contrôlée. En effet, le tétrachlorure de silicium, à l'instar de tous types de tétrachlorures, réagit fortement avec l'eau suivant la réaction :



Réaction thermodynamiquement favorisée, immédiate et libérant de la chaleur ainsi que des vapeurs acides, elle est donc très dangereuse pour l'Homme. Ce produit sera manipulé sous atmosphère contrôlée, dans une boîte à gants sous atmosphère d'Argon (Braun, Jacomex) contenant moins d'1 ppm d'eau et d'oxygène.

La pression de vapeur du SiCl_4 est de 560 hPa (37,7°C) ^[18], ce produit est donc très volatil et nous réaliserons préférentiellement le mélange en ajoutant en dernier le SiCl_4 afin qu'il se dilue dans la solution plutôt que de s'évaporer vu la quantité minimale que nous utilisons.

2.2) Quantités utilisées

Le dépôt de silicium par électrochimie en solvant ionique nécessite une certaine quantité de tétrachlorure de silicium. Nous retrouvons dans la littérature ^[5] qu'une concentration allant jusqu'à 1 M en Si ^(IV) peut être nécessaire pour réaliser le dépôt de silicium. Nous avons donc travaillé dans une gamme de concentration variant de 0,1 M à 1 M. Les résultats traités dans le chapitre suivant seront ponctués par la concentration utilisée dans chacune des expériences.

3) Solution solvant-silicium

Le solvant est mélangé au silicium afin d'obtenir une solution ionique de concentration connue. Les deux concentrations typiquement utilisées sont 0,1 M et 1 M.

Afin d'élaborer ces solutions, il est nécessaire de calculer la quantité de silicium à utiliser selon la formule :

$$n = C \times V \quad \text{où} \quad n = m / M \text{ et } m = d \times V$$

Avec n le nombre de moles de silicium, M sa masse molaire, d la densité volumique du tétrachlorure de silicium et V le volume total de la solution. En connaissant la masse molaire du liquide ionique utilisé et sa densité, il est ainsi possible de déduire le volume de tétrachlorure de silicium à utiliser pour obtenir une solution de la concentration souhaitée.

Par exemple pour un volume final de 2 mL et une concentration de :

- 1 M on trouve un volume initial de silicium de 0,229 mL
- 0,1 M on trouve un volume initial de silicium de 0,023 mL

On réalise donc la solution de silicium pour la concentration souhaitée et on laisse agiter la solution durant quelques heures afin que les deux phases en présence s'homogénéisent. Un pipetage est ensuite effectué afin de remplir la cellule de solution et de réaliser l'expérience.

Nous avons pu voir que l'utilisation du liquide ionique et du tétrachlorure de silicium nécessitait une purification préalable et impliquait un travail en boîte à gants malgré la stabilité du solvant à l'atmosphère ambiante. Une dernière raison peut aussi expliquer l'obligation de travailler en atmosphère confinée. Lors du dépôt de silicium, la présence d'oxygène ou d'eau dans le milieu pourrait entraîner l'oxydation du matériau et ainsi nous amener à élaborer une couche mince de silice SiO₂. Il nous est donc obligatoire de réaliser l'électrodépôt du silicium sous une atmosphère exempte d'eau et d'oxygène. Ceci appartient au côté technique de l'expérience, que nous allons maintenant décrire.

III) Matériel pour l'électrodépôt

1) Matériel

Nous réaliserons les dépôts en boîte à gants sous atmosphère d'Argon contenant moins d'1 ppm d'H₂O et d'O₂. Le potentiostat utilisé est laissé à l'extérieur de la boîte à gants et les câbles sont passés dans la boîte via un passage étanche. Le solvant et le tétrachlorure de silicium sont

stockés dans cette boîte à gants et le mélange des deux y est effectué. La solution ne sort donc jamais de la boîte à gants et ne doit pas être polluée par l'air et l'eau.



Fig. 9 : Boîte à gants Braun utilisée pour les expériences d'électrodépôt de silicium.

Le potentiostat est quand à lui un PGZ100 de VoltaLab permettant d'effectuer un grand nombre de réactions électrochimiques contrôlées : Electrodépôt, corrosion, voltammétrie cyclique ... Nous avons utilisé ce potentiostat pour toutes nos manipulations avec le silicium. Le potentiostat et la boîte à gants sont reliés à la masse lors de toutes les manipulations afin d'éviter toute pollution de nos courbes par du bruit électrique. Le potentiostat, en raison de sa taille, est laissé en dehors de la boîte à gants et les câbles électriques sont passés à travers un joint étanche vers l'intérieur de la boîte.

Nous avons cité dans la partie traitant du liquide ionique que la viscosité dépendait de la température de la solution. La température peut aussi avoir un impact sur les ions adsorbés en surface du substrat. Il s'agit d'un paramètre clé lors des synthèses physique car elle permet d'apporter l'énergie nécessaire au déplacement des atomes à la surface d'un substrat. Nous pouvons dès lors imaginer un comportement similaire lors d'un électrodépôt. Il pourra donc être intéressant de jouer sur la température de la cellule lors des dépôts de silicium. Nous utiliserons ici un contrôleur en température de type JUMO (eTRON M) ainsi qu'un générateur 15 V d'intensité réglable. La cellule contient alors une plaque chauffante reliée au contrôleur en température et une sonde platine sur deux parties ajoutées sous le substrat. La température appliquée ne sera pas constante dans toute la solution mais un gradient de température se mettra en place tout au long de la solution, avec le maximum au niveau du substrat.

Cette technique pourrait aussi nous permettre d'élaborer des nanostructures cristallines à l'état de dépôt, ce qui serait une alternative plus simple et rapide que d'utiliser un four à recuit post-élaboration. Nous pouvons cependant rapidement décrire ici le four utilisé lors des premières expériences ainsi que les deux types de recuit envisageables *ex situ*.

Il existe deux types de traitement thermique ^[19] :

➤ Recuit rapide (flash) : En utilisant une montée rapide en température (plusieurs centaines de degrés par minutes/secondes) et en laissant quelques minutes les échantillons dans le four à recuit.

Ce type de recuit flash permet de favoriser la cinétique dans la cristallisation d'un matériau et/ou de stabiliser des phases métastables.

➤ Recuit lent : L'échantillon est amené lentement à sa température de recuit et peut être laissé plusieurs heures à cette température dans un four. Ce type de recuit favorise plutôt l'apparition de la phase cristalline thermodynamiquement stable.

Les propriétés optiques du silicium nanostructuré cristallisé par recuit peuvent être modifiées selon les types de recuit^[20] par la structure même obtenue. Différentes structures^[21] cristallines, polycristallines, ou même amorphes peuvent être obtenues selon les paramètres du recuit et influent ensuite sur les propriétés physiques du matériau, telles que la conductance^[16]. La présence de défauts, de joints de grains et de dislocations peut alors influencer sur les propriétés du matériau, il est donc important de bien contrôler ce recuit.

Nous utiliserons ici un four à recuit constitué d'un tube en quartz, d'une pompe à vide et d'une source de chaleur. Le tube est balayé par un flux d'azote afin de ne pas oxyder le dépôt lors du recuit. Nous verrons par la suite que nous pourrions caractériser la cristallinité des échantillons par diffraction de rayons X (DRX). Les échantillons sont placés au milieu du tube au sein d'une nacelle en quartz, permettant de ne pas polluer le tube et l'échantillon. Le tube est ensuite placé au milieu du four. Les recuits sont effectués par montée en température rapide ou lente et l'échantillon est laissé ensuite un certain temps à la température T maximale.

Enfin, le dernier outil dont nous aurons besoin sera une cellule, aisément nettoyable, comportant la structure chauffante et que nous pouvons facilement entrer et sortir de la boîte à gants.

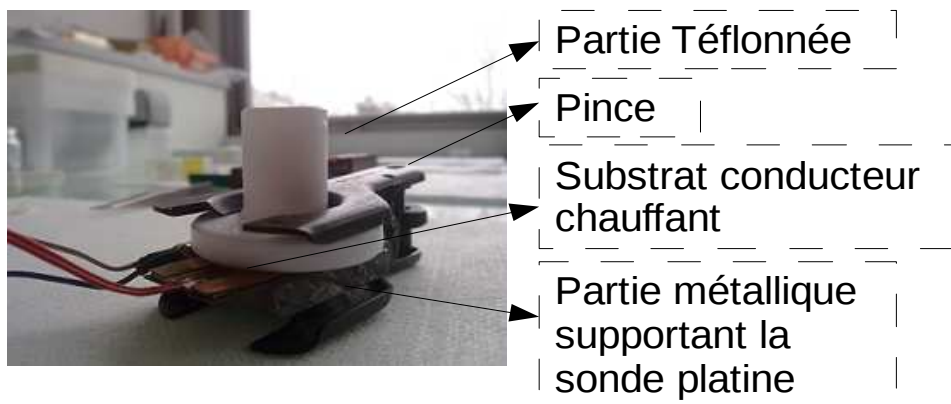


Fig. 10 : Cellule usuellement utilisée au laboratoire pour les expériences en température d'électrodépôt de nanofils de silicium.

Cette cellule est constituée de 3 parties distinctes. La partie externe, qui sert de socle et possède un levier qui vient appuyer les deux autres parties l'une sur l'autre, est en plastique et/ou en métal. Cette partie ne touche jamais ni le substrat ni les réactifs. Il n'est donc pas nécessaire d'avoir une propreté parfaite et le lavage s'effectue à l'eau et au savon puis le séchage à l'air ou au sein d'une étuve. La seconde et la troisième partie sont en Téflon uniquement. Elles viennent s'encastrent dans la première partie et s'écrasent mutuellement. Dans la partie basse de la cellule en Téflon on disposera une partie métallique polie de telle manière que l'on ait une surface miroir puis le substrat, coté conducteur vers la partie métallique (membrane dorée ...). Le polissage et le placement du substrat sont importants pour éviter tout problème lié à la conduction. Par-dessus ce substrat se positionne un joint en caoutchouc ou en Téflon ainsi que la deuxième partie en Téflon contenant une gorge de la taille du joint. On sert alors le levier de la partie métallique pour écraser

le joint sur le substrat et éviter ainsi toute fuite de solvant ou de réactif lors du dépôt. Les deux parties téflonnées de la cellule sont soigneusement lavées au préalable dans une solution d'acide sulfurique et d'eau oxygénée ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 50:50 Mélange "piranha") chauffée à 100°C pendant plusieurs heures puis dans de l'eau bouillante pendant quelques heures ^[5,17]. Elles sont ensuite séchées à l'azote. Les joints en caoutchouc sont lavés à l'alcool dans un bain à ultrasons puis séchés à l'azote et les joints en téflon sont lavés comme les deux parties téflonnées de la cellule. Le substrat est quand à lui rincé à l'acétone, à l'alcool et à l'eau permutée avant d'être séché à l'azote. Les électrodes de platine sont plongées dans le mélange acide puis rincées à l'eau permutée et brûlées à la flamme afin d'enlever tout résidu. Tout ce protocole de nettoyage doit être scrupuleusement respecté afin de ne pas introduire d'impuretés ni d'oxygène ou d'eau dans le milieu réactionnel.

Nous avons décrit dans le chapitre précédent les différents moules utilisables pendant un électrodépôt (fibrilles de collagène, cristaux liquides, membranes ...). Nous avons choisi lors de ce travail d'utiliser des membranes de type polycarbonate, pour des raisons de simplicité d'emploi et de dissolution. Nous allons donc maintenant décrire un peu plus en détails les propriétés de ces membranes qui nous ont servi à élaborer des nanofils de silicium.

2) Substrats

Pour l'élaboration de nanostructures en 2 dimensions (couches minces), nous utiliserons des substrats plans conducteurs. En l'occurrence, nous utiliseront majoritairement ici du silicium dopé sous forme de disque (wafer) sur lequel est réalisée une pulvérisation d'or de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Il est aussi possible d'utiliser une pastille de cuivre ou du carbone pyrolytique (HOPG).

Afin de réaliser des dépôts de nanofils de silicium nous avons utilisé des « templates », ou moules, permettant une croissance de silicium selon une forme et un diamètre contrôlé. Les différents types de membranes potentiellement utilisables ont été passés brièvement en revue dans le premier chapitre, nous nous limiterons donc ici à approfondir les propriétés et l'utilisation des membranes polycarbonates (PC).

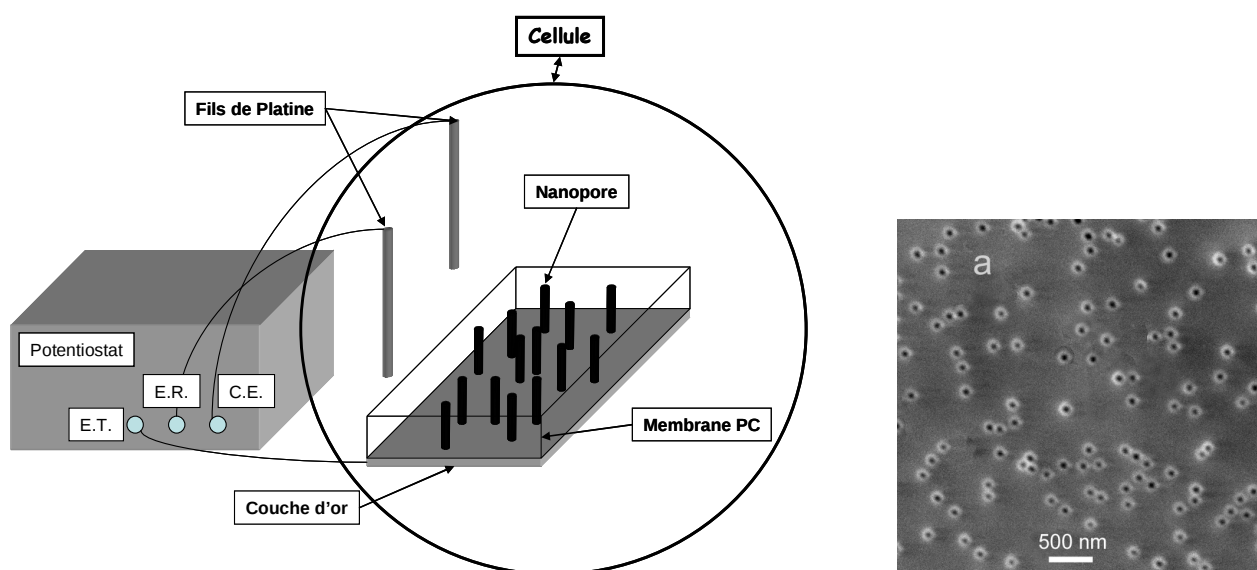


Fig. 11 : Vue schématique des pores d'une membrane dont le fond est bouché par une couche d'or et image MEB d'une membrane PC en vue de dessus.

Ces membranes proviennent de Belgique (Société « it4ip », Ferrain *et al.*)^[22] et sont utilisées en raison de leur souplesse et de leur facilité d'utilisation. Elles se présentent comme de grandes feuilles plastiques très souples. Il est donc aisé d'utiliser tout d'abord ce type de support. Un autre avantage des membranes PC réside dans le fait qu'elles sont faciles à dissoudre en utilisant du chloroforme ou du dichloroéthane, ce qui nous permettra aisément d'observer les nanofils hors de la membrane. Les membranes PC classiques ne supportent que très peu la chaleur, même si elles ne fondent qu'au delà de 120°C d'après nos expériences, elles se déforment rapidement sous une chaleur trop forte. Leur utilisation sera donc recommandée pour les dépôts à température ambiante. Leur forte résistance chimique au solvant utilisé ainsi qu'au précurseur de silicium permet leur utilisation dans ce type de processus. La forme des pores de ces membranes réalisées par bombardement ionique reste régulière, cependant, nous observons parfois des dédoublements de nanofils dus à la forme particulière de certains pores car la régularité n'est pas parfaite. La dispersion des diamètres est en général très faible mais la densité de pores est néanmoins plus faible que pour les membranes d'alumine. Elle reste tout de même appréciable avec des valeurs moyennes de :

- Environ $1,5 \times 10^8$ pour des membranes dont les pores mesurent 400 nm de diamètre et dont l'épaisseur est de 20 μm .
- Environ 1×10^9 pour des membranes dont les pores mesurent 110 nm de diamètre et dont l'épaisseur est de 20 μm .

Ces valeurs de densités restent relativement élevées, correspondant à un taux de porosité de 0,1 à 20% selon le diamètre des pores. Afin de permettre la conduction des électrons et le dépôt de silicium au sein des membranes PC qui sont isolantes, il est nécessaire de pulvériser une couche mince d'or au dos de la membrane. De précédentes expériences menées au laboratoire ont montré une relation entre le diamètre des pores et la couche d'or à déposer afin de boucher entièrement les pores d'un côté de la membrane. Celles-ci montrent que l'épaisseur de la couche à déposer doit être d'au moins le double du diamètre du pore. Pour les membranes dont les pores ont un diamètre supérieur à 100 nm, il peut même être nécessaire de pulvériser au moins le triple d'épaisseur d'or.

Pour l'observation des nanofils déposés, nous devons dissoudre la membrane PC et enlever l'or pulvérisé au dos. L'or sera retiré par une solution de KI-I₂ et la membrane à l'aide de chloroforme par dissolutions successives et centrifugation.

IV) Techniques de caractérisation

Les différents échantillons élaborés ont été caractérisés grâce à des techniques connues et maîtrisées qui n'ont pas fait l'objet de développement spécifique durant cette thèse : nous nous contenterons donc d'en rappeler les principes et les spécificités pour l'analyse des composés à base de silicium.

1) Microscopies électroniques

Les images des nanofils ont été obtenues en microscopie électronique à balayage (MEB JEOL JSM 6440 et LEO 982) et en microscopie électronique à transmission (MET Philips CM30).

Pour les échantillons observés en MEB, les analyses sont effectuées soit directement sur les films en section transverse, soit après dissolution des membranes et dépôt des nanofils sur un substrat conducteur. Les tensions d'accélération utilisées sont comprises entre 10 et 15 keV.

Pour l'imagerie MET, les nanofils sont déposés après dissolution des membranes sur une grille de cuivre ou de nickel. Les observations ont été réalisées avec une tension d'accélération de 200 kV. Le mode diffraction du MET a été utilisé pour obtenir des renseignements sur le caractère cristallin ou amorphe des nanofils de faibles diamètres. Le mode diffraction permet d'obtenir l'image du diagramme de diffraction des électrons par l'objet. La structure des images obtenues par diffraction est caractéristique de la nature de l'objet diffractant :

- Pour un matériau amorphe, le cliché de diffraction est constitué d'anneaux concentriques très diffus dus au fait que les électrons sont émis dans toutes les directions.
- Pour un matériau monocristallin, le cliché de diffraction sera constitué d'un ensemble de taches représentant une coupe du réseau réciproque perpendiculaire à la direction observée.
- Pour un matériau polycristallin, le cliché de diffraction sera constitué d'anneaux concentriques très fins car les plans en position de diffraction sont orientés dans toutes les directions. Les taches observées forment alors des anneaux.

2) Microanalyse X par dispersion d'énergie

Le MEB et le MET utilisés sont équipés d'un détecteur EDX (microanalyse X par dispersion d'énergie) ce qui nous a permis d'avoir des renseignements sur la composition élémentaire des échantillons (films minces ou nanofils). Alors que les clichés de diffraction et les images MET sont obtenus grâce au processus de diffusion élastique des électrons dans la matière, la microanalyse X par dispersion d'énergie utilise la diffusion inélastique des électrons. L'ionisation des niveaux électroniques profonds est à l'origine de l'émission de rayons X et d'électrons Auger. Le spectre de raie d'émission des rayons X est caractéristique des transitions atomiques, ce qui permet d'effectuer une analyse chimique du matériau. L'intensité du signal émis dépend essentiellement du nombre d'atomes analysés et de la section efficace d'ionisation des niveaux d'énergie de l'atome. Les sections efficaces sont connues pour la plupart des atomes, ce qui permet d'effectuer des mesures quantitatives. Cette technique est particulièrement utile et fiable pour détecter la présence d'oxygène ou d'impuretés dans les échantillons avec néanmoins une limite de détection donnée de l'ordre de 4-5% pour les éléments légers et de 0,5% pour les éléments lourds.

3) Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) a été utilisée pour déterminer la rugosité des films minces de silicium. Les analyses ont été réalisées en mode tapping® sur un microscope Veeco Dimension en utilisant des pointes en silicium avec une fréquence de résonance d'environ 320 kHz et une constante de raideur de 42 N.m⁻¹. Le traitement des images et la détermination de la rugosité ont été effectués grâce au logiciel WSxM^[23].

4) Spectroscopie d'absorption infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge a été utilisée pour mettre en évidence une éventuelle oxydation du silicium lors du dépôt. Cette technique est basée sur l'interaction entre les échantillons à étudier et un rayonnement électromagnétique possédant une longueur d'onde située dans l'infrarouge. Pour certaines fréquences, le champ électrique associé au rayonnement et les charges électriques contenues dans le matériau considéré comme une assemblée d'oscillateurs vont entrer en

résonance et il va y avoir absorption de l'énergie. Les liaisons possédant un moment dipolaire ou un moment induit vont alors entrer en vibration et donner lieu à des bandes d'absorption dans l'infrarouge. Pour une molécule possédant un centre de symétrie, seules les vibrations antisymétriques par rapport au centre seront actives. Les liaisons homopolaires comme Si-Si ne seront pas détectées. En analysant le faisceau transmis, des bandes d'absorption correspondant à une vibration donnée ou à une combinaison de vibrations apparaîtront à une longueur d'onde précise. Cette longueur d'onde est fonction de la masse des atomes mise en jeu et de la nature des liaisons entre atomes. La spectroscopie d'absorption infrarouge permet de connaître la structure physico-chimique des alliages par l'identification des différents types de liaisons présents dans les films.

Différents modes de vibration existent en fonction des liaisons :

- l'élongation (stretching) correspond à une variation de la longueur de la liaison.
- le balancement (wagging)
- la déformation hors du plan (rocking)
- le cisaillement (scissors)
- la respiration (breathing)

La spectroscopie infrarouge sera utile pour détecter la présence d'oxygène et l'environnement chimique des atomes de silicium :

➤ Vibrations de l'atome d'oxygène isolé dans du silicium amorphe

L'oxygène est un atome divalent qui a deux atomes de silicium comme premiers voisins. La symétrie locale du site occupé par l'atome d'oxygène conduit à trois mouvements indépendants qui sont représentés sur la figure 12. Ces mouvements sont caractérisés par rapport à l'axe de symétrie correspondant à la bissectrice de l'angle Si-O-Si. Il existe deux mouvements dans le plan : l'un est un mouvement d'élongation symétrique (*symetric stretching*) selon la direction de la bissectrice, l'autre est un mouvement d'élongation asymétrique (*asymetric stretching*) dans une direction parallèle à une droite joignant les deux atomes de silicium. Le troisième mouvement est un mouvement de balancement (*wagging*) dans une direction perpendiculaire au plan formé par l'entité Si-O-Si.

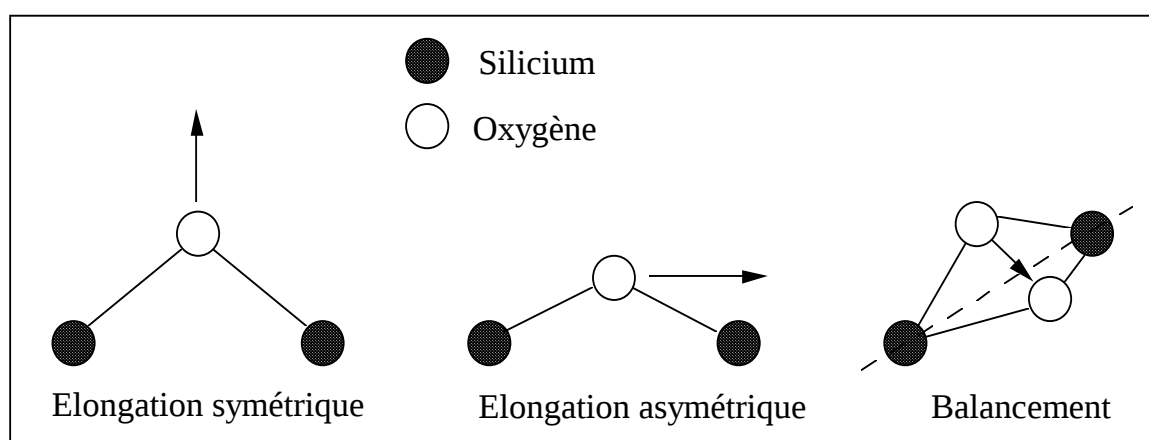


Fig. 12 : Symétrie des vibrations Si-O-Si.

La vibration de l'élongation asymétrique est observable à 940 cm^{-1} et la vibration de

l'élongation symétrique à 650 cm^{-1} . Une troisième vibration à 500 cm^{-1} est attribuée à la vibration de balancement.

➤ Caractéristiques vibratoires dans a-SiO₂

Le spectre vibratoire de la silice amorphe est très différent de celui présenté par le silicium amorphe contenant des impuretés d'oxygène. Bien que les modes de vibration soient toujours engendrés par les mêmes mouvements de l'atome d'oxygène, les seconds voisins ne sont plus des atomes de silicium, mais des atomes d'oxygène. Les fréquences de vibration recensées dans la littérature ont des valeurs qui varient selon les auteurs. Cependant on distingue toujours les quatre modes suivants :

	Paï et al. ^[24]	Lin ^[25]	Song et al. ^[26]
élongation symétrique	800	800 766-840	805
élongation asymétrique (en phase)	1075	1080	1070
élongation asymétrique (en antiphase)	1150	1175-1218	1100-1200
balancement	465	450	460

Fig. 13 : Fréquences de vibrations dans a-SiO₂ en cm^{-1} .

En plus des modes de vibration observés dans le silicium amorphe, il apparaît un second mode d'élongation asymétrique, qui provient de l'interaction avec les seconds voisins oxygène. En effet, selon que ces atomes sont en phase ou en opposition de phase avec l'atome d'oxygène du groupement Si-O-Si, il existe deux modes différents, celui de plus haute fréquence correspondant à la vibration antiphase.

Les spectres d'absorption infrarouge ont été réalisés sur un spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) Jobin-Yvon. Les échantillons sont analysés en incidence normale par transmission directe. Les couches minces et les nanofils sont déposées sur des substrats de silicium. L'acquisition des spectres s'effectue en mode absorbance dans une gamme de nombres d'onde allant de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . La résolution de l'appareil est de 4 cm^{-1} . Les spectres correspondant aux couches minces sont obtenus après soustraction du spectre de référence du substrat.

5) Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman se base sur l'interaction d'une onde électromagnétique avec les modes de vibrations de molécules. Contrairement à la spectroscopie d'absorption infrarouge qui exploite le phénomène de résonance, la spectroscopie Raman utilise la diffusion inélastique des photons générant une faible modification entre l'énergie d'excitation et l'énergie analysée, cet écart étant relié à l'énergie des niveaux étudiés.

Lorsqu'un échantillon est excité par une lumière monochromatique, la radiation incidente est diffusée. Cette diffusion peut être due à la présence d'inhomogénéités, si leur taille est supérieure à la longueur d'onde, ou plus faiblement à la polarisabilité du milieu (diffusion Rayleigh). Ces deux processus conduisent à une diffusion à une fréquence identique à celle de la source. L'émission Raman est une diffusion qui se produit à une fréquence différente de celle de la

source, plus (raie anti-Stokes) ou moins (raie Stokes) énergétique. Ces deux émissions sont symétriques par rapport à l'excitatrice et l'écart d'énergie entre les radiations incidente et diffusée ne dépend pas de l'énergie de la source. C'est pourquoi on parle de déplacement Raman qui est une valeur intrinsèque du matériau étudié. Les fréquences observées sont caractéristiques des modes de vibration des molécules. L'effet Raman, bien que très proche de la spectroscopie d'absorption infrarouge, est une technique véritablement complémentaire car les règles de sélection Raman sont différentes de celles régissant l'absorption dans l'infrarouge. De plus, les intensités relatives à des bandes similaires ne sont pas les mêmes. Par une étude combinée des spectroscopies d'absorption infrarouge et Raman, il est possible d'obtenir de nombreux renseignements sur la structure d'un matériau.

Dans le cas du silicium, la spectroscopie Raman permet d'identifier la présence de silicium pur et son caractère cristallin ou amorphe.

Dans le cas du silicium cristallin, la figure 14 montre le spectre Raman expérimental associé (a) constitué de bandes centrées à 520 cm^{-1} (raie la plus intense), à 430 cm^{-1} , à 310 cm^{-1} et à 130 cm^{-1} , qui correspondent aux vibrations transverse optique (TO), longitudinale optique (LO), longitudinale acoustique (LA), et transverse acoustique (TA).

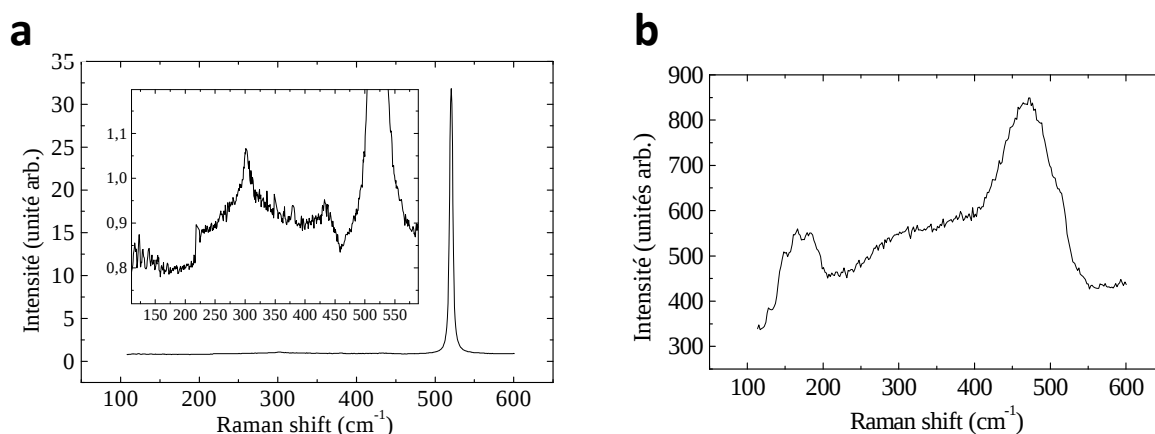


Fig. 14 : Spectre Raman du silicium cristallin (a) et amorphe (b).

Le spectre Raman expérimental d'un film de silicium amorphe est également représenté figure 14 (b). Ce spectre est caractérisé par une bande à 150 cm^{-1} (TA) et une bande large à 480 cm^{-1} (TO). La bande à 150 cm^{-1} est donc un signe important du caractère amorphe d'un film de silicium.

Les mesures Raman ont été effectuées sur un spectromètre Jobin Yvon T64000. La longueur d'onde excitatrice utilisée pour les mesures Raman est celle de la raie bleue à 514 nm d'un laser à argon. Le réseau utilisé est un réseau 1800 traits/mm de façon à avoir la meilleure résolution possible ($2,2\text{ cm}^{-1}$).

6) Diffraction de rayons X

Afin de tester la cristallinité des échantillons après dépôt ou après recuits, des expériences de diffraction de rayons X ont été menées. La diffraction de rayons X est une technique parfaitement adaptée pour la caractérisation de la structure cristallographique de ces couches minces. Elle permet à la fois d'identifier les phases cristallines et leur orientation.

L'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Dans le cas

de la diffusion par un électron ou un atome, la diffusion conduit à des ondes d'amplitude très faible. En revanche, dans le cas de la diffusion par la matière, il y a interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. L'onde résultante, dite diffractée, dépend de la structure atomique de la matière. La direction de l'onde diffractée est donnée par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \times \sin\theta = n\lambda$$

où d est la distance interréticulaire séparant deux plans de même famille (h,k,l) , λ la longueur d'onde du rayonnement diffracté et n , nombre entier, est l'ordre de diffraction.

A partir de la position des pics de diffraction, la loi de Bragg permet de déduire les distances interréticulaires et donc de déterminer la structure cristallographique du matériau. Chaque phase cristalline possède un spectre de diffraction unique car la position des pics dépend des dimensions de la maille élémentaire et de la structure et les intensités des pics dépendent de l'arrangement des atomes dans le cristal. En comparant la position des pics à des fichiers de référence (fichiers ICDD PDF[®]), il est donc possible d'identifier les phases cristallines.

Le diffractomètre utilisé est un Brücker-AXS D8 utilisant la raie $K\alpha$ du cobalt ou du cuivre et équipé d'un monochromateur plan taillé dans un microcristal de germanium.

7) Spectroscopie de photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une technique qui permet d'étudier la lumière émise par un matériau lorsque celui-ci est soumis à une excitation lumineuse. Ces mesures ont été réalisées à l'institut Jean Lamour de Nancy (UMR CNRS 7198) dans le groupe Nanomatériaux du Pr H. Rinnert. Le dispositif utilisé permet de faire des mesures de PL continue dans le visible et dans le domaine proche et moyen infrarouge (500 nm – 1700 nm). Les expériences de PL continue ont été réalisées avec comme excitation la raie à 325 nm (3,81 eV) d'un laser à gaz He-Cd avec une puissance moyenne de 30 mW. Le détecteur est un photomultiplicateur (PM) à photocathode InP/InGaAs refroidi à 190 K avec un temps de montée de 3 ns.

V) Conclusion

Nous avons vu au cours de ce chapitre le matériel utilisé pour l'électrodépôt de silicium, que ce soit au niveau du montage de la cellule, du précurseur ou des substrats. Nous avons aussi pu étudier les propriétés (viscosité et fenêtre électrochimique) du liquide ionique utilisé en fonction de la température de la cellule et de la durée de purification de celui-ci. Enfin nous avons décrit le protocole de nettoyage et de dissolution des substrats, et en particulier des membranes polycarbonates qui seront utilisées pour l'électrodépôt de nanofils.

L'électrodépôt de films minces et de nanofils de silicium peut donc être réalisée dans ce liquide ionique lorsque celui-ci est préalablement purifié durant 72 heures, dans une des cellules décrites.

Maintenant que les techniques expérimentales utilisées tout au long de ce travail ont été expliquées, nous allons nous pencher sur les résultats obtenus et leurs liens avec les applications envisagées. Nous verrons tout d'abord les premiers résultats obtenus en couches minces puis ceux obtenus en utilisant des membranes.

1. F. Endres, A. Schweizer, *The electrodeposition of copper on Au(111) and on HOPG from the 66/34 mol% aluminium chloride/1-butyl-3-methylimidazolium chloride room temperature molten salt : an EC-STM study*, Phys. Chem. Chem. Phys., 23, 2, 5455-5462, 2000
2. M. K. Carpenter, M. W. Verbrugge, *Electrochemical codeposition of gallium and arsenic from a room temperature chlorogallate melt*, J. Electrochem. Soc., 137, 1, 123-129, 1990
3. C. L. Aravinda, W. Freyland, *Nanoscale electrocrystallisation of Sb and the compound semiconductor AlSb from an ionic liquid*, Chem. Commun., 16, 1703-1705, 2006
4. M. K. Carpenter, M. W. Verbrugge, *Electrochemical codeposition of indium and antimony from a chloroindate molten salt*, Journal of Materials Research, 9, 10, 2584-2591, 1994
5. N. Borisenko, S. Zein El Abedin, F. Endres, *In situ STM investigation of gold reconstruction and of silicon electrodeposition on Au(111) in the room temperature ionic liquid 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*, Journal of Physical Chemistry B, 110, 12, 6250-6256, 2006
6. F. Endres, A. P. Abott, D. MacFarlane, *Electrodeposition in ionic liquids*, Wiley VCH 2008
7. H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe, *Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation*, J. Phys. Chem. B, 109, 13, 6103-6110, 2005
8. J. Mallet, M. Molinari, F. Martineau, F. Delavoie, P. Fricoteaux, M. Troyon, *Growth of silicon nanowires of controlled diameters by electrodeposition in ionic liquid at room temperature*, Nanoletters, 8, 10, 3468-3474, 2008
9. H. H. Girault, *Electrochimie Physique et Analytique*, Presses Polytechniques et Universitaires romandes, 2001
10. R. A. Osteryoung, *Organic Chloroaluminate ambient temperature molten Salts, Molten Salt Chemistry : An introduction and selected applications* p.339, Kluwer, 1986
11. R. R. Gagné, C. A. Koval, G. C. Lisensky, *Ferrocene as an Internal Standard for Electrochemical Measurements*, Inorg. Chem., 19, 9, 2854-2855, 1980
12. H. M. Koepp, H. Wendt, H. Strehlow, *Der Vergleich der Spannungsreihen in verschiedenen Solventien . II*, Z. Elektrochem., 64, 4, 483-491, 1960
13. A. W. Bott, *Practical Problems in Voltammetry 3: Reference Electrodes for Voltammetry*, Current Separations 14:2 (1995)
14. 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, Fiche MSDS, N°CAS 223437-11-4
15. D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *Pyrrolidinium Imides: A new family of molten salts and conductive plastic crystal phases*, J. Phys. Chem. B, 103, 20, 4164-4170, 1999
16. I. Pomonareva, M. Menon, E. Richter, A. N. Andriotis, *Structural stability, electronic properties and quantum conductivity of small-diameter silicon nanowires*, Phys. Rev. B, 74, 12, 125311, 1-5, 2006
17. F. Endres, O. Höfft, N. Borisenko, L. H. Gasparotto, A. Prowald, R. Al-Salman, T. Carstens, R. Atkin, A. Bund, S. Zein El Abedin, *Do solvation layers of ionic liquids influence electrochemical reactions ?*, Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 8, 1724-1732, 2010
18. Silicon tetrachloride, Fiche MSDS, N°CAS 10026-04-7
19. R. Kakkad, J. Smith, W. S. Lau, S. J. Fonash, R. Kerns, *Crystallised Si films by low-temperature rapid thermal annealing of amorphous silicon*, J. Appl. Phys., 65, 5, 2069-2072, 1989
20. R. Jin, J. Lu, Y. Ja, S. Yang, L. Zhang, *Quantum states in fabricating poly-Si films*, Applied Surface Science, 252, 23, 8258-8260, 2006
21. M. Kaczmariski, O. N. Bedoya-Martinez, E. R. Hernandez, *Phase diagram of silicon from atomistic simulations*, Phys. Rev. Lett., 94, 9, 095701, 1-4, 2005
22. Polycarbonate Membranes, Fiche MSDS, N° CAS 24936-68-3
23. I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A. M. Baro, *WSxM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*, Review of Scientific Instruments, 78, 013705, 2007
24. P. G. Päi, S. S. Chao, Y. Tagaki, G. Lukovsky, *Infrared Spectroscopic study of SiO_{sub-x} films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition*, J. Vac. Sci. Technol. A, 4, 689, 1986
25. S.-Y. Lin, *Vibrational Local modes of α -SiO₂:H and variation of local modes in different local environments*, Journal of Applied Physics, 82, 12, 5976, 1-7, 1997
26. H. Z. Song, X. M. Bao, N. S. Li, X. L. Wu, *Strong ultraviolet photoluminescence from silicon oxide films prepared by magnetron sputtering*, Applied Physics Letters, 72, 3, 356, 1-3, 1998

Chapitre 3 : Elaboration de films minces de silicium

La première partie de ce travail de thèse a tout d'abord consisté à électrodéposer du silicium sous forme de film mince, afin de comprendre les phénomènes se produisant en solution lors de l'utilisation d'une cathode plane en liquide ionique en s'affranchissant des problèmes liés à l'utilisation d'une membrane. Ceci nous a permis de définir plus précisément les paramètres expérimentaux à appliquer en fonction du type de résultats souhaités. Nous avons pour cela réalisé de nombreux dépôts sur des substrats plans conducteurs. Nous verrons tout d'abord l'étude des voltamogrammes obtenus préalablement à chaque dépôt, puis l'analyse des images MEB et AFM de chacune des couches minces en fonction des paramètres de synthèse appliqués. Enfin un protocole de dopage des films par de l'erbium pendant la croissance sera étudié.

I) Etude des courbes électrochimiques

Les dépôts de films minces de silicium ont été réalisés en grande majorité sur du silicium cristallin dopé recouvert d'or. Nous présenterons donc les résultats obtenus en modifiant les paramètres expérimentaux pour des dépôts réalisés sur ces substrats dorés.

Les voltamogrammes et les courbes de chronoampérométrie nous permettront, de par leur étude, de mieux comprendre les phénomènes pouvant se produire en solution. Les courbes issues de la voltammétrie en particulier vont nous permettre d'accéder à de nombreuses informations en extrayant les valeurs de courant limite de diffusion, de l'intensité et de la position des pics de réduction. La comparaison de ces courbes selon différents paramètres expérimentaux nous permettra aussi de déduire l'effet de chaque modification sur le dépôt. Nous commenterons également une courbe de chronoampérométrie afin de comprendre les phénomènes se produisant en solution lors du dépôt en lui-même et d'expliquer à quoi peut correspondre la valeur de charge calculée par le logiciel à partir d'une de ces courbes.

1) Voltammétrie et courbes I(V)

Lors de ce travail, nous avons fait varier deux paramètres majeurs pouvant avoir un impact sur la croissance de nos films minces : la concentration en $\text{Si}^{(\text{IV})}$ au sein de la solution et la température appliquée au substrat.

Il faut noter que l'électrodépôt en liquide ionique est un domaine qui en est à ses balbutiements. Il existe en conséquence très peu de données théoriques sur les processus d'électrodépôt. C'est pourquoi nous rappellerons tout d'abord les processus électrochimiques ayant lieu lors d'un électrodépôt en solution aqueuse pour un système idéal. Ces rappels permettront de mettre en avant les similitudes et différences qui existent entre l'électrodépôt en solution aqueuse et l'électrodépôt en liquide ionique et ainsi de mieux comprendre les phénomènes se produisant à l'électrode de travail.

La voltammétrie permet de situer qualitativement les différents processus électrochimiques qui peuvent se produire dans une zone de potentiel. La méthode consiste à imposer à l'électrode de travail un balayage en potentiel en fonction du temps et à mesurer simultanément l'intensité du courant traversant cette électrode, témoin des réactions électrochimiques. Deux types de voltamogrammes sont susceptibles d'être obtenus selon la nature chimique de l'électrode, la composition de l'électrolyte et le domaine de potentiels exploré : les voltamogrammes dits simples présentant un seul pic dans la partie cathodique et dans la partie anodique, et les voltamogrammes dits complexes avec plusieurs pics ou épaulements. La forme des voltamogrammes donne une vue

d'ensemble des processus électrochimiques qui se produisent à l'électrode. La figure 1 représente une allure typique d'un voltamogramme simple en zone cathodique. Nous rappellerons succinctement ci-dessous les différents processus électrochimiques donnant lieu à cette courbe I(V).

On distingue 2 zones principales : A et C. La zone A est la zone dite limitée par le transfert de charge. Dans la gamme de potentiels correspondante, la densité de courant j est limitée par la cinétique de réduction de l'espèce électroactive à l'interface. Dans la zone C, on observe une densité de courant limite, nous sommes dans la zone dite limitée par la diffusion. La concentration de l'espèce électroactive à l'interface électrode-solution est quasi nulle et la densité de courant j est limitée par la diffusion de l'espèce électroactive du cœur de la solution vers l'interface.

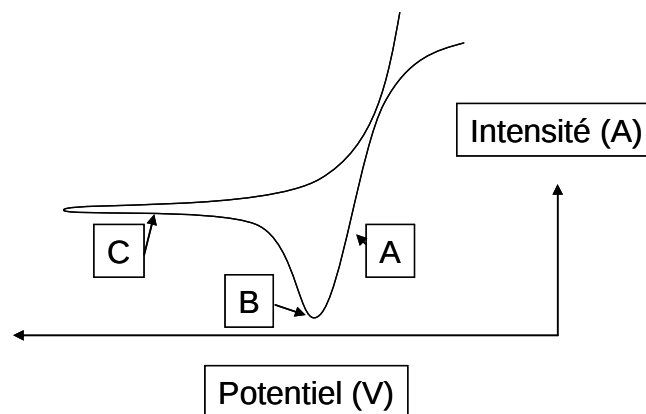


Fig. 1 : Schéma d'un voltamogramme type en balayage cathodique (potentiels négatifs) pour la réduction d'un ion métallique.

Zone A : régime de transfert de charge

Dans la gamme de potentiels correspondant à la zone A, la relation entre la densité de courant et le potentiel appliqué est la relation dite de Butler-Volmer :

$$j = j_{eq} \left\{ \frac{c_r^*}{c_r^0} \exp \left[\eta \left(\frac{\alpha_a n F}{RT} \right) \right] - \frac{c_o^*}{c_o^0} \exp \left[\eta \left(\frac{\alpha_c n F}{RT} \right) \right] \right\}$$

Avec :

- j est la densité de courant parcourant l'électrode de travail
- j_{eq} la densité de courant d'échange
- c_o^0 et c_r^0 les concentrations respectives de l'oxydant et du réducteur au cœur de la solution
- c_r^* et c_o^* les concentrations des espèces électroactives à l'électrode de travail
- η la surtension (avec $\eta = E - E_{eq}$ où E est la différence de potentiel appliquée et E_{eq} le potentiel à l'équilibre du couple oxydant/réducteur)
- T la température
- n le nombre d'électron échangés
- F et R respectivement la constante de Faraday et la constante des gaz parfaits

A noter que pour une faible surtension ($\eta \rightarrow 0$) proche de l'équilibre, la relation de Butler-Volmer devient la relation de Tafel :

$$j = -j_{eq} \frac{c_o^*}{c_o^0} \exp \left[\eta \left(-\frac{\alpha_c n F}{RT} \right) \right] \quad (1)$$

Si on augmente un peu plus le potentiel appliqué, et de fait η , la concentration en espèces électroactives à l'électrode de travail diminue et la densité de courant augmente.

Zone B :

Un pic correspondant au maximum de densité de courant apparaît à une valeur de potentiel E_{pic} . Les relations régissant les coordonnées de ce pic sont données par les calculs de Berzins et Delahay :

$$I_{pic} = 0,496 n F C \sqrt{\frac{\alpha n_a F D v}{RT}} \quad (2)$$

Et

$$E_{pic} - E^0 = \frac{-0,78 RT}{\alpha n_a F} \quad (3)$$

En deçà de ce pic la couche de diffusion n'est pas encore en place. Au-delà la couche de diffusion est en place et la concentration en espèces électroactives à l'électrode de travail tend vers 0. Une augmentation de potentiel n'augmente plus la densité de courant, on a atteint un plateau de diffusion : le régime est alors limité par la diffusion de l'espèce électroactive du cœur de la solution vers l'interface.

Zone C : régime de diffusion

Dans cette gamme de potentiels correspondant à la zone C, la densité de courant et le courant ne dépendent plus du potentiel appliqué. On est en présence d'un courant limite de diffusion :

$$I_{lim} = -FSD \left[\frac{C_o^0 - C_o^*}{\delta} \right] \quad (4)$$

Où : δ correspond à l'épaisseur de la couche de diffusion
 D au coefficient de diffusion de l'ion dans la solution électrolytique

On voit aisément qu'en solution aqueuse la concentration de l'espèce électroactive au sein de la solution et/ou la température appliquée au substrat influent sur la densité de courant j résultant de la réaction électrochimique se produisant à l'électrode de travail, que ce soit en zone A ou en zone C. Les équations reliant ces grandeurs au potentiel appliqué à l'électrode de travail rendent compte de l'allure des courbes $I(V)$ obtenues lors d'une mesure par voltammétrie.

Ces rappels serviront de base comparative pour étayer les discussions concernant l'électrodépôt de nos films de silicium en milieu liquide ionique ainsi que pour discuter de l'influence des différents paramètres de synthèse sur la cinétique de croissance de nos films de silicium.

1.1) Conditions "de référence"

Dans une première étape, nous avons réalisé des dépôts de silicium sous forme de film mince dans une solution concentrée à 0,1 M sur un substrat de silicium doré à température ambiante. Ces conditions de dépôt ainsi que l'analyse électrochimique correspondante serviront de référence dans l'étude de l'influence des différents paramètres de synthèse.

La figure 2 représente un voltamogramme réalisé sur substrat de silicium doré à température ambiante avec un électrolyte contenant une concentration en $\text{Si}^{(\text{IV})}$ de 0,1 M. Notons que l'électrode de référence est un fil de platine.

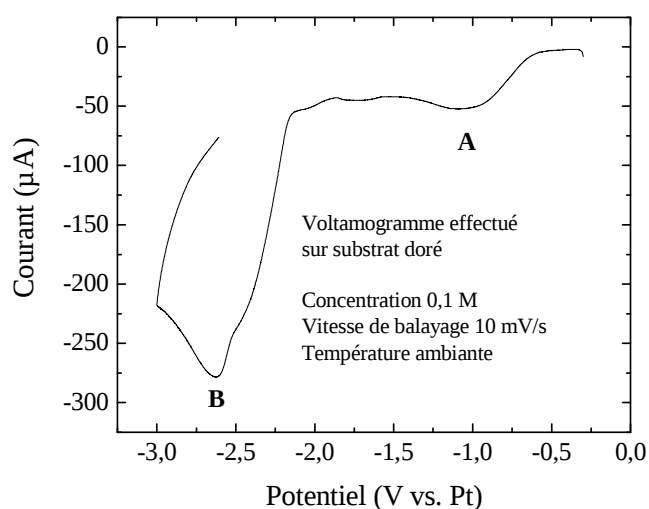


Fig. 2 : Voltamogramme réalisé sur un substrat de silicium doré à température ambiante et concentration en $\text{Si}^{(\text{IV})}$ de 0,1 M (vitesse de balayage 10 mV/s, électrode de platine).

Nous observons 2 pics sur ce voltamogramme, situés respectivement à -1 et -2,6 V vs. Pt.

Lors de la polarisation de l'électrode de travail à un potentiel situé dans la zone (A), aucun dépôt n'est constaté. Dans ces conditions, les travaux réalisés par l'équipe du Pr. Endres^[1,2] ont montré par une étude *in situ* en STM que l'état de surface de l'or était modifié (cf. fig. 3). En accord avec ces résultats, le premier pic (A) est attribué à la reconstruction de la surface d'or.

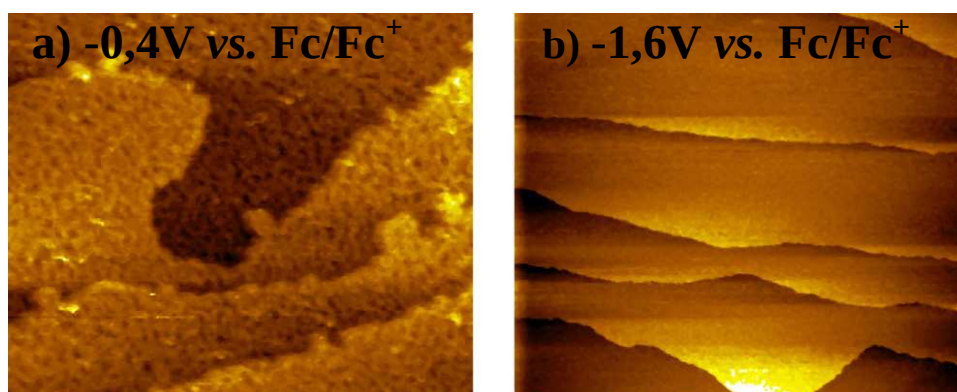


Fig. 3 : Comportement de la surface d'or étudiée par STM *in-situ* lors d'une polarisation située en zone (A)^[1] a) -0,4 V vs. Fc/Fc^+ b) -1,6 V vs. Fc/Fc^+ (Endres et al.).

Lors d'une polarisation à -2.6 V vs. Pt, un dépôt gris-blanc est constaté sur l'électrode de travail. Les analyses physico-chimiques réalisées sur un tel dépôt confirment la présence de silicium (Chap.3, II). Ce second pic (B) est attribué à la nucléation du silicium ^[1,2] sur or. L'application d'un potentiel correspondant à ce pic permettra d'effectuer des dépôts de silicium sur substrat doré.

Après avoir identifié le potentiel au-delà duquel le régime de diffusion est en place, nous nous sommes intéressés à comprendre l'influence de plusieurs paramètres de synthèse sur le comportement électrochimique, morphologique et cristallographique du silicium électrodéposé. Pour ce faire nous nous sommes dans un premier temps penchés sur l'étude de paramètres déterminant en électrodépôt en solution aqueuse afin de savoir si ceux-ci jouaient un rôle équivalent en milieu liquide ionique.

1.2) Effet de la concentration

D'après les relations électrochimiques qui existent en solution aqueuse (Chap.3, I.1)), la modification de la concentration en $\text{Si}^{(\text{IV})}$ peut avoir un effet important sur le mode de croissance des couches minces que nous avons élaborées, c'est pour cela que nous avons choisi de travailler à différentes concentrations afin d'étudier l'effet de ce changement de concentration sur la structure des films et sur leur mode de dépôt.

Nous observons sur la figure 4 deux voltamogrammes réalisés entre 0 et -3,2 V (vs. Pt). La courbe en pointillés correspond à une solution de silicium concentrée à 0,1 M et celle en trait plein à une solution concentrée à 1 M.

Deux pics apparaissent systématiquement sur tout voltamogramme : un premier positionné à -1 V vs. Pt pour la courbe en pointillés puis décalé à -1,9 V vs. Pt pour la courbe pleine (A et A') et le second à environ -2,6 V vs. Pt pour les deux courbes (B et B').

Nous avons vu précédemment que le **premier pic de réduction** (A, A') pouvait être associé à une reconstruction de la surface d'or. La figure 4 montre un décalage de ce pic vers les potentiels négatifs à mesure que la concentration en $\text{Si}^{(\text{IV})}$ augmente, et donc que la concentration en $\text{Si}^{(\text{IV})}$ a une influence importante sur cette reconstruction. En revanche, bien que les conséquences de cette modification puissent avoir un effet drastique en termes de germination et de croissance du silicium, l'explication de ce phénomène n'est pas claire. Elle nécessiterait des études STM *in situ* complémentaires.

Le **second pic** (B, B') quant à lui, est caractéristique du dépôt massif du silicium sur un substrat doré ^[1,2]. Sa position et sa pente ne sont pas modifiées lors du changement de concentration, seule son intensité est augmentée, ce qui obéit aux relations (3) et (4) sur l'intensité et le potentiel des pics de réduction en voltammétrie. Le fait que l'intensité du pic soit plus grande montre qu'un plus grand nombre d'ions silicium sont réduits durant cette vague, ce qui paraît cohérent avec le fait qu'il y ait plus d'ions silicium disponibles à l'interface électrode-solution avant la mise en place du régime de diffusion. On remarque cependant que l'augmentation de l'intensité est faible si on prend en compte le fait que la concentration en $\text{Si}^{(\text{IV})}$ est décuplée.

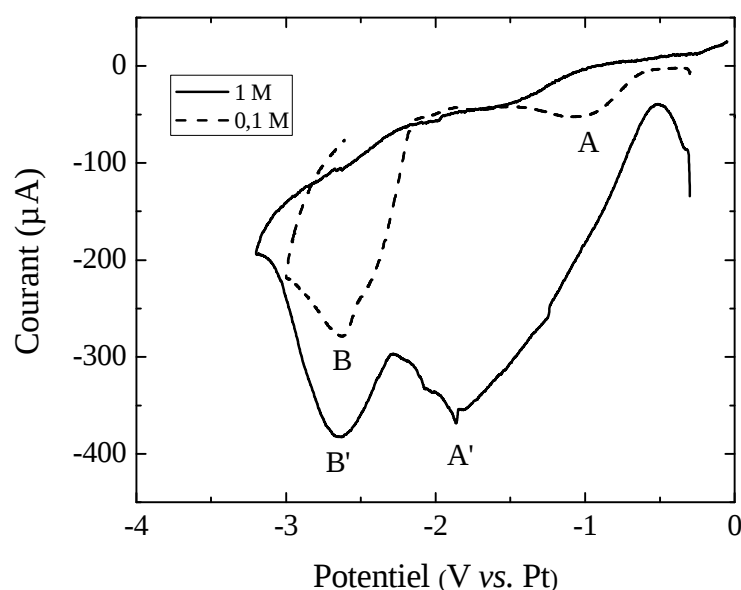


Fig. 4 : Voltammogramme réalisé sur substrat d'or pour des solutions concentrées à 0,1 et 1 M en silicium à température ambiante (vitesse de balayage 10 mV/sec, électrode de référence en platine).

La voltammétrie n'a pas été poussée au-delà d'une certaine limite afin de ne pas atteindre la limite cathodique du solvant. Nous voyons cependant que **le courant limite de diffusion** se situe aux environs de $-200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour les 2 cas et qu'il semble à peu près égal malgré la différence de concentration. Pour un solvant aqueux et dans un cas idéal, le courant limite de diffusion dépend de la concentration selon l'équation (4). Si l'on considère qu'au-delà de -3.2 V (vs. Pt), le régime de diffusion de l'espèce Si(IV) est atteint, le comportement est ici tout autre car il ne semble pas dépendre de la concentration de l'espèce électroactive. Pour une augmentation d'un facteur 10 de la concentration en espèce électroactive aucune augmentation probante du courant limite de diffusion n'est observée. Ce comportement pourrait signifier :

- 1) qu'il ne s'agit pas à proprement parler d'un courant limite de diffusion électrochimique mais éventuellement d'une passivation de la surface par adsorption d'espèces ioniques issues du solvant bloquant le dépôt du silicium au potentiel appliqué.
- 2) que l'effet de l'augmentation de la concentration en $\text{Si}^{(\text{IV})}$ sur le courant limite

via l'équation (4) $I_L = -FSD \frac{C_{\text{ox}}^0 - C_{\text{ox}}^*}{\delta}$ soit contrebalancé par une augmentation

de la viscosité du liquide ionique. En effet, d'après plusieurs études ^[4,5] l'augmentation de la concentration en ions Cl^- au sein du liquide ionique peut augmenter fortement la viscosité de ce dernier. La conséquence est une diminution de la conductivité ionique d'après la loi de Walden applicable aux liquides ioniques ^[6-9] et de fait une diminution du coefficient de diffusion D de l'espèce électroactive silicium au sein de la solution :

pour un régime stationnaire (régime de diffusion ici) ^[10] $D = \frac{\sigma RT}{nq^2 F^2}$. L'effet de

l'augmentation de la concentration serait donc annihilé par la diminution du coefficient de diffusion.

Pour ces deux cas de figure, l'augmentation de la concentration en espèce électroactive pourrait modifier la morphologie du silicium et son mode de croissance sans pour autant influencer sur la cinétique de croissance du dépôt. En revanche, si la concentration joue sur le rendement faradique de croissance, alors la cinétique de dépôt sera affectée. Nous discuterons plus amplement de ce point lors de l'étude par microscopies des films minces élaborés à partir de ces solutions.

La concentration est donc un paramètre à optimiser lors des réactions électrochimiques, elle modifie dans une certaine mesure les intensités relevées, surtout au potentiel du pic de réduction, et donc la quantité de matière déposée en début de dépôt. Elle pourra influencer sur la morphologie du dépôt obtenu en modifiant la nucléation du silicium en début de réaction. Nous avons pu constater néanmoins que son effet reste limité lorsque la couche de diffusion est mise en place, même lorsqu'elle est multipliée par un facteur 10. Nous nous attendons donc à ce que la quantité de matière déposée soit très peu augmentée lors d'une modification de la concentration mais que le mode de croissance et donc la morphologie finale soit différente. Ceci nous permettrait de comprendre les phénomènes se produisant à la surface du silicium doré lors du dépôt.

1.3) Effet de la température

L'étude de l'effet de la température sur l'électrodépôt du silicium a été réalisée sur une gamme allant de 25°C à 250°C. Pour synthétiser nous présentons ici les résultats obtenus pour 25 et 70°C que l'on pourra généraliser aux autres températures.

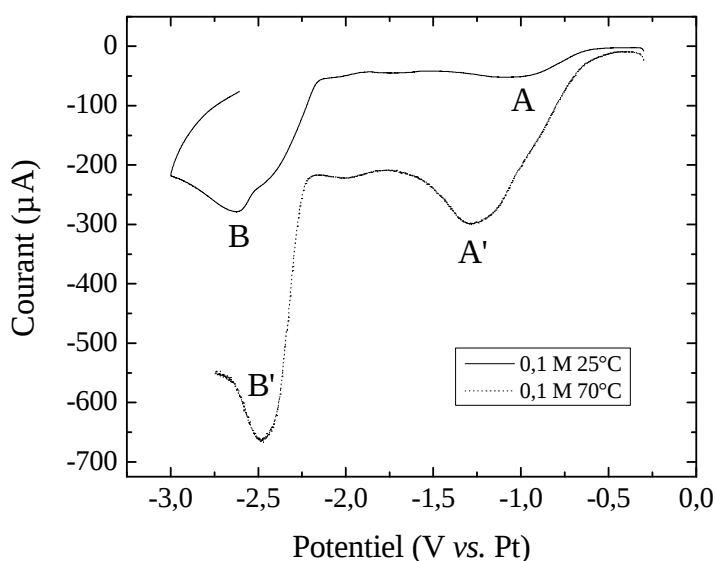


Fig. 5 : Voltamogrammes précédant un dépôt réalisé à température ambiante (trait plein) et à 70°C (pointillés) pour une solution de concentration 0,1 M sur un substrat d'or (vs. Pt).

On observe sur la figure 5 deux voltamogrammes (partie cathodique) correspondant à des solutions concentrées à 0,1 M sur du silicium doré, à une température de substrat de 25°C (courbe pleine) et 70°C (courbe en pointillés).

Deux pics sont présents sur la figure 5, comme précédemment (cf. fig. 4): un premier pic situé entre -1 et -1,3 V vs. Pt (A et A') et un second situé à -2,6 V vs. Pt (pleine) et -2,5 V vs. Pt (pointillés) (B et B').

Le **premier pic** (A et A') a été attribué précédemment à la reconstruction de l'or^[3]. Nous voyons ici que ce pic est déplacé vers des potentiels négatifs et que son intensité est augmentée lorsque la température augmente. Ce comportement a déjà été observé lors de la modification de la concentration en Si^(IV). Comme pour l'effet de la concentration, l'effet de la température sur la reconstruction de la surface d'or n'a pas fait l'objet d'une étude approfondie dans ce travail de thèse. Remarquons toutefois qu'une augmentation de la température augmente l'intensité correspondant à cette reconstruction et que de fait une augmentation de température semble favoriser ce phénomène.

Lors de l'élévation de la température, la position du **second pic** (B, B') situé aux environs de -2,5 V vs. Pt est décalée vers les potentiels moins négatifs et son intensité augmente très fortement. De même le courant limite de diffusion semble bien plus important lorsqu'on augmente la température de la cellule (cf. fig. 5).

D'après les rappels faits au I).1), l'effet de l'augmentation de la température sur un voltamogramme obtenu à partir d'un système idéal en solution aqueuse est décrit sur la figure 6. La relation (3) montre que la mise en place du régime de diffusion apparaît à des potentiels plus négatifs à mesure que la température augmente et l'équation (4) montre que le courant limite de diffusion augmente avec la température. En outre, cette augmentation de courant est exacerbée par une augmentation de la convection dans la solution avec la température entraînant une diminution de l'épaisseur de la couche de diffusion.

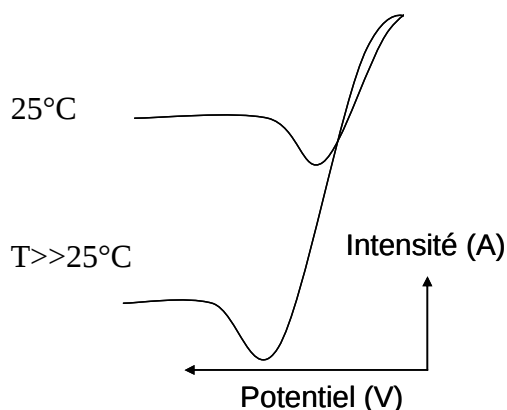


Fig. 6 : Schéma de deux voltamogrammes réalisés à différentes températures en milieu aqueux.

Dans le cadre de notre système en milieu liquide ionique (cf. fig. 5), l'augmentation de la température augmente l'intensité du pic B (de B à B') et du courant limite de diffusion associé, mais place le régime de diffusion à un potentiel moins négatif (B' est à -2,5 V vs. Pt au lieu de -2,6 V vs. Pt pour B).

L'augmentation de l'intensité du pic et du palier en fonction de la température semble être similaire à celle observée dans un électrolyte aqueux. En revanche, l'apparition du palier de diffusion à des potentiels moins négatifs est inhabituelle. Ce comportement peut être expliqué par la nature du liquide ionique P_{1,4}. La viscosité du liquide ionique P_{1,4} utilisé est fortement diminuée avec l'augmentation de la température (cf. fig. 6, Chap.2), bien plus que pour l'eau. Sa viscosité est divisée par 5 entre la température ambiante et 70°C. La conséquence d'une telle diminution impacte fortement sur la conductivité d'après l'équation de Walden qui donne :

$$\sigma\eta = cste$$

où σ est la conductivité ionique du solvant et η sa viscosité.

Par conséquent, une augmentation de la température d'électrodépôt diminue fortement la résistance de solution de l'électrolyte. Ceci a pour conséquence, par rapport à un système idéal en solvant aqueux, d'accroître la pente du voltamogramme dans la zone contrôlée par la cinétique et de fait de décaler l'apparition du potentiel du pic (B) vers les potentiels moins négatifs (B').

Ceci nous permet de conclure que l'élévation de la température a un effet très important sur la cinétique et permettra de déposer beaucoup plus de matière dans un même laps de temps par rapport aux dépôts menés à température ambiante.

La température peut donc influencer sur la densité de courant et le potentiel à appliquer pour réaliser le dépôt. Au contraire de la concentration, nous voyons ici que les courants limites obtenus en régime de diffusion sont très différents selon la température appliquée. La vitesse d'électrodépôt sera donc augmentée lorsque la température sera elle-même augmentée. Les pentes des pics de réduction sont nettement plus grandes, ce qui implique un effet majeur sur la cinétique électrochimique du dépôt, en grande partie lié à la diminution de la viscosité du solvant à haute température et à l'augmentation de la convection.

L'application d'une température plus élevée pourra donc améliorer la cinétique de dépôt mais aussi modifier le mode de croissance du silicium et sa morphologie finale, nous utiliserons donc ces résultats dans la partie suivante lors de l'étude des observations par microscopie.

1.4) Changement de solvant

L'application d'une plus forte température n'est pas le seul facteur permettant d'augmenter la conductivité dans la solution. Nous avons précédemment discuté (Chap.1 & 2) de l'effet de la taille des ions constituant le solvant sur le dépôt et sur les propriétés physiques du solvant. Lorsque le diamètre du cation est plus petit, le liquide ionique devient moins visqueux et la structure de la couche de solvant adsorbée est modifiée. Ceci peut avoir un impact important sur le mode de croissance du silicium.

Afin de comprendre l'effet que peut avoir le cation du solvant dans la viscosité de la solution et sur le mode de croissance du silicium, nous avons réalisé des dépôts dans un solvant possédant des ions plus petits. Ce solvant, N-propyl N-méthylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide (ou FSI), a été présenté au chapitre précédent.

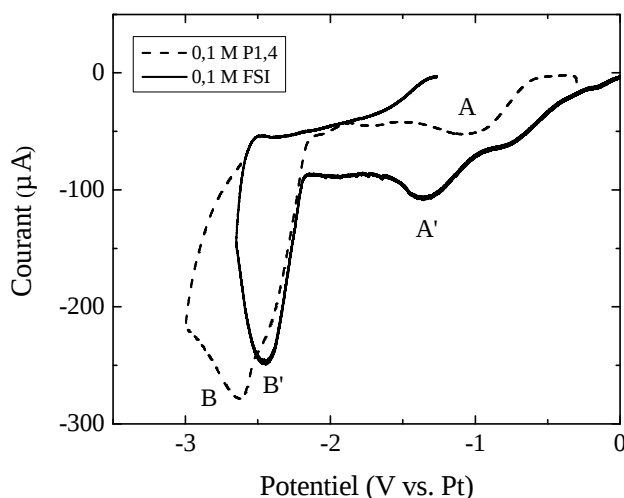


Fig. 7 : Voltamogrammes (balayage aller) réalisés sur substrat doré avec une solution de silicium concentrée à 0,1 M dans un solvant $P_{1,4}$ (pointillés) et FSI (trait plein), électrode de référence en platine.

Nous remarquons ici la présence des deux pics précédemment observés à $-1,4$ V vs Pt (A') et $-2,45$ V vs Pt (B') correspondants respectivement aux pics de réorganisation de l'or (A) et à la réduction du silicium (B).

Il existe peu de liquides ioniques permettant de déposer du silicium car la fenêtre électrochimique doit être très élevée. Les liquides ioniques $P_{1,4}$ et FSI sont à notre connaissance les seuls liquides possédant une telle fenêtre. Le liquide ionique FSI possède des propriétés électrochimiques et chimiques proches de celles du $P_{1,4}$ mise à part sa viscosité qui est 4 fois moindre à température ambiante. La viscosité étant inversement proportionnelle à la conductivité ionique, l'apparition du régime de diffusion (pic B') doit apparaître à des potentiels légèrement moins négatifs (ce qui est le cas, le pic de réduction du silicium apparaissant $0,2$ V vs. Pt en amont pour le FSI) et le courant limite de diffusion doit être supérieur pour le FSI.

La figure 7 comparant les voltamogrammes obtenus en FSI et $P_{1,4}$ montre un comportement quasi similaire des 2 solvants en termes de valeurs de courant. Aucune différence probante n'est ici observée pour les courants obtenus entre les deux liquides ioniques. Ceci témoigne de la complexité qui demeure aujourd'hui à comprendre les phénomènes électrochimiques en liquide ionique, la viscosité n'étant qu'un paramètre parmi beaucoup d'autres.

2) Chronoampérométrie

Les courbes de chronoampérométrie correspondant au dépôt du silicium peuvent, elles aussi, nous aider à comprendre les phénomènes qui se produisent en solution, c'est pourquoi nous allons brièvement les décrire maintenant. Elles ne seront pas détaillées pour chaque échantillon car elles suivent la même tendance pour chacun des dépôts. Nous pouvons cependant expliciter rapidement ici cette tendance et quelles informations nous pourrions tirer de chacune des courbes. La forme des courbes de chronoampérométrie est semblable pour chacun des dépôts réalisés, même si la densité de courant relevée peut parfois varier d'un facteur important et les différentes zones peuvent être plus ou moins longues dans le temps. Nous présenterons donc ici une courbe typique d'un dépôt de silicium et nous n'utiliserons par la suite que les valeurs de charge, résultats de l'intégration de l'intensité au cours du temps.

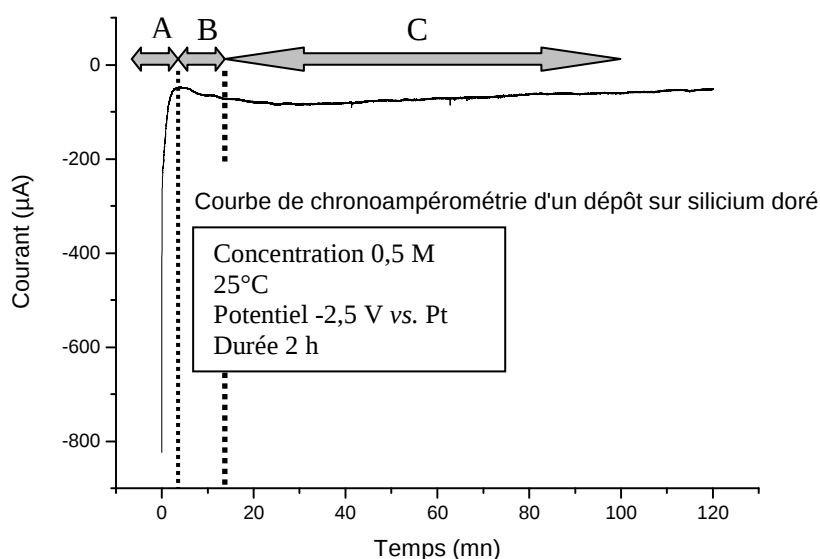


Fig. 8 : Courbe de chronoampérométrie obtenue pour un dépôt de silicium élaboré à partir d'une solution de concentration 0,5 M pendant deux heures à température ambiante ($-2,5$ V vs. Pt).

Nous observons sur la figure 8 une courbe de chronoampérométrie provenant d'un dépôt de silicium sur substrat d'or à partir d'une solution de concentration 0,5 M. Le potentiel appliqué à l'électrode de travail est de -2,5 V vs. Pt. Notons que l'allure générale de la courbe est semblable lors d'un dépôt effectué en potentiostatique en solution aqueuse et par conséquent les différentes zones de la figure 8 ont été décrites par analogie.

✧ Zone A : Tout d'abord le courant chute très abruptement au cours des premières minutes de dépôt. Ceci correspond dans les premières microsecondes à la modification de la double couche selon le potentiel appliqué puis à la mise en place de la couche de diffusion par consommation des espèces présentes à l'électrode au cours des premiers instants du dépôt.

✧ Zone B : Une augmentation du courant est observée en valeur absolue. Elle correspond à une augmentation de la surface active. Le silicium commence à croître en formant des grains, ou nuclei, augmentant ainsi la surface disponible pour la suite du dépôt.

✧ Zone C : L'intensité atteint un pseudo-plateau puis diminue. L'existence de ce courant limite stable est typique d'une croissance sans évolution de surface. Après formation des nuclei en zone B, il y a formation d'une couche très mince suivie d'une croissance s'effectuant plan par plan. La densité de courant est alors constante car la surface n'est plus modifiée. En revanche, au bout d'un certain temps de dépôt, le courant tend systématiquement vers 0. Ceci peut être dû à une passivation de la surface de dépôt par le liquide ionique, bloquant ainsi la surface de dépôt, ou à la croissance d'un matériau peu conducteur (ce qui est le cas d'un silicium intrinsèque par exemple), ou les deux à la fois. Nous verrons par la suite si les observations réalisées par microscopie permettent de confirmer les précédentes hypothèses.

Cette étude préliminaire électrochimique a permis de voir quelles analogies existaient entre l'électrodépôt en solvant aqueux et l'électrodépôt en milieu liquide ionique. Elle a également permis de mettre en avant les paramètres électrochimiques usuels qui pourraient avoir une influence importante sur la synthèse des films de silicium. Afin de valider ces résultats, une étude des dépôts de silicium par microscopie électronique à balayage ainsi que par microscopie à force atomique a été menée.

II) Etude morphologique des films minces de silicium pur selon les paramètres de synthèse

1) Caractéristiques d'un film mince de silicium

1.1) Conditions "de référence"

La figure 9 regroupe des observations réalisées en microscopie électronique à balayage ainsi que microscopie à force atomique d'un film mince réalisé à température ambiante à partir d'une solution de silicium concentrée à 0,1 M et électrodéposé durant 2 h à un potentiel de -2,5 V vs. Pt. Ces conditions de dépôt correspondent aux conditions "de références" définies dans l'étude électrochimique précédente.

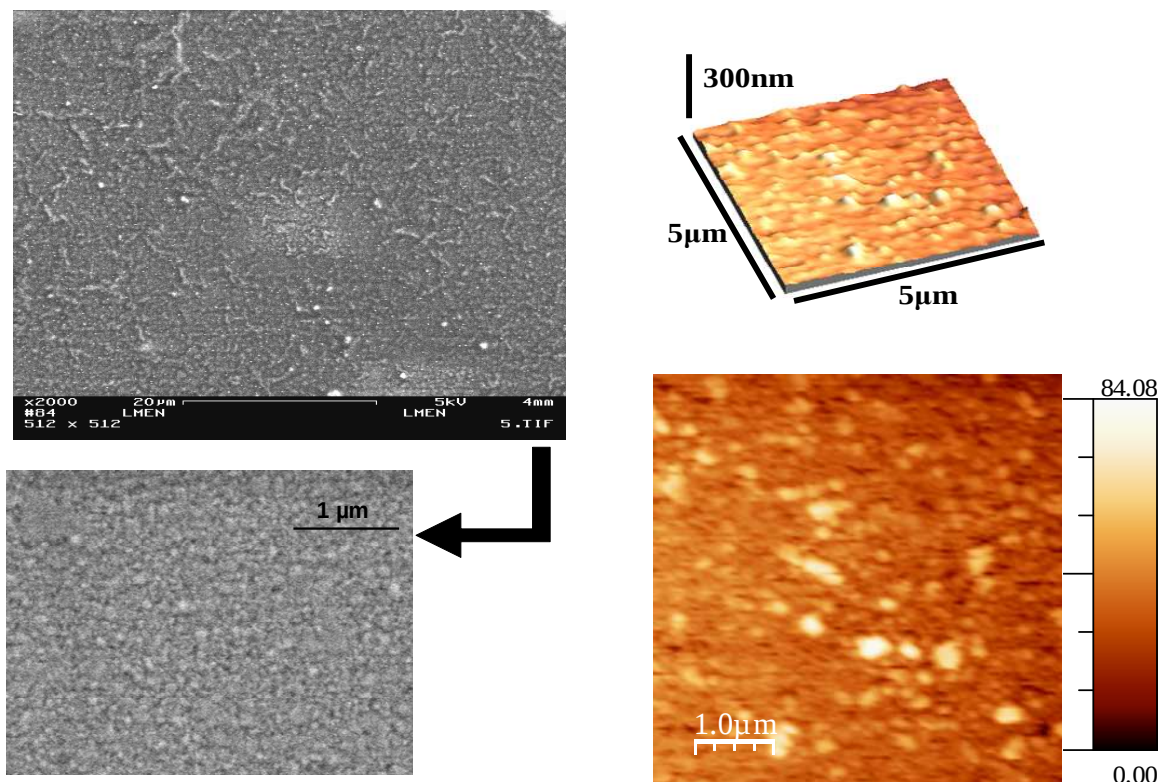


Fig. 9 : Images MEB et AFM d'un film mince réalisé à partir d'une solution de silicium concentrée à 0,1 M durant 120 mn à un potentiel de -2,5 V vs. Pt.

Le dépôt est formé de grains, d'une taille relativement homogène (quelques dizaines de nanomètres de diamètre) et en grande quantité selon les paramètres expérimentaux choisis. L'épaisseur du film est d'environ 400 nm en moyenne pour deux heures de dépôt et la valeur de rugosité RMS d'environ 20 nm. Le même type de résultat est obtenu par l'équipe du Pr. Endres pour un film mince électrodéposé dans les mêmes conditions à -2,7 V vs. $\text{Fc}/\text{Fc}^{+ [1]}$. Leur film mince est étudié par STM in-situ et est composé de grains d'un diamètre très faible (<100 nm) formant un film d'environ 500nm d'épaisseur.

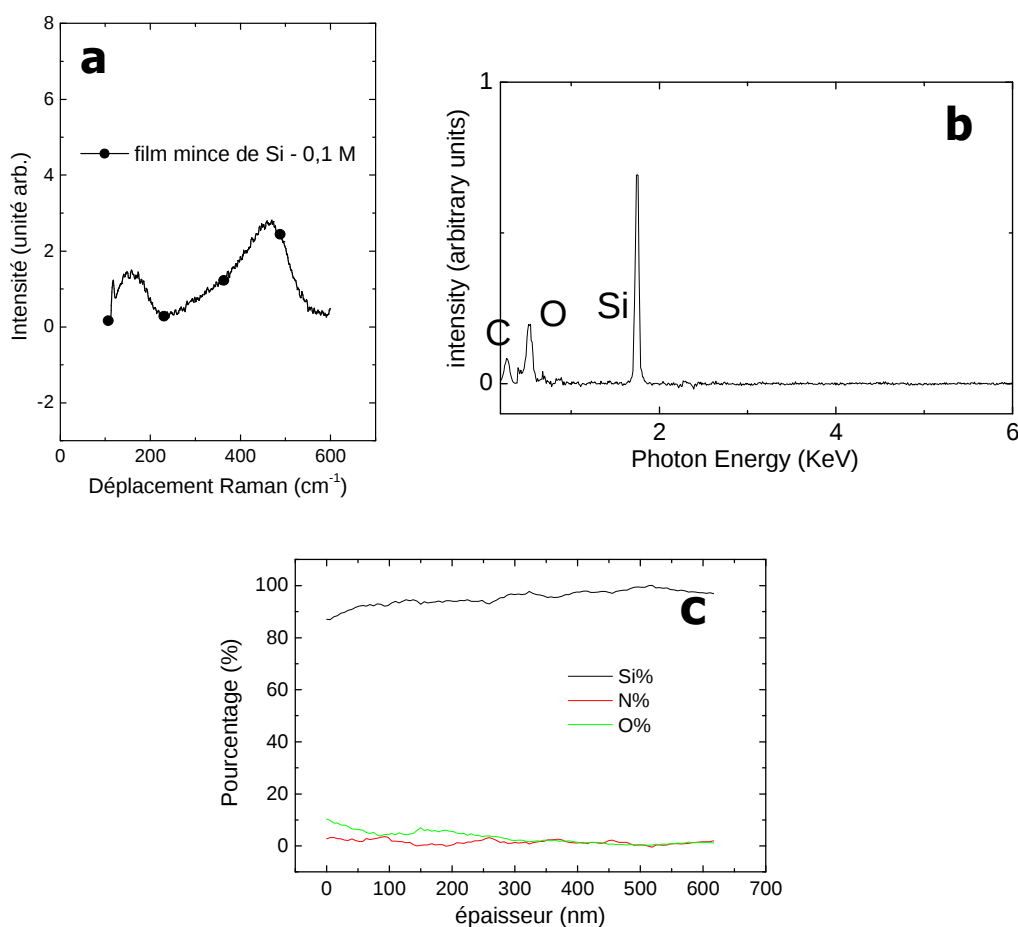


Fig. 10 : Spectres Raman (a), EDXS (b) et SIMS (c) effectués sur un film mince de silicium élaboré à partir d'une solution concentrée à 0,1 M à température ambiante et à un potentiel de -2,5 V vs. Pt (120 mn).

Nous observons ici que le film mince de silicium électrodéposé est amorphe à l'état de dépôt, comme le montre le spectre Raman sur lequel les 2 bandes larges caractéristiques du silicium amorphe situées à 150 et à 480 cm⁻¹ sont visibles. Sur le spectre EDX, nous pouvons voir que le film est constitué majoritairement de silicium mais également d'oxygène. Aucun autre élément n'est présent sur le spectre laissant à penser que nos films sont très peu pollués par des impuretés qui auraient pu venir du solvant par exemple. Afin de vérifier si l'oxygène était à l'intérieur du film ou provenait juste d'une oxydation de surface suite à une remise à l'air, nous avons effectué une analyse en spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS). Sur ce spectre et pour le film élaboré à 0,1 M, on s'aperçoit que l'oxygène n'est présente à hauteur de 10%/15% que sur la surface et très peu présente en volume (< 5% jusqu'à 200 nm puis quasiment indétectable) : ceci est indicatif du fait que l'oxydation s'effectue après remise à l'air et que les films élaborés sont plutôt denses. A noter qu'aucun autre élément n'est également détecté en SIMS dans la limite de détection de l'appareil.

Dans les mêmes conditions, le même type de film mince peut être réalisé sur d'autres substrats, tel que du carbone pyrolytique (HOPG) ou du cuivre poli. Les films minces obtenus sont également constitués de grains de dimensions équivalentes (diamètre d'environ 800 à 1000 nm). En revanche les dépôts sont très peu adhérents et seuls les substrats de silicium doré ont été retenus pour élaborer les films de silicium de notre étude.

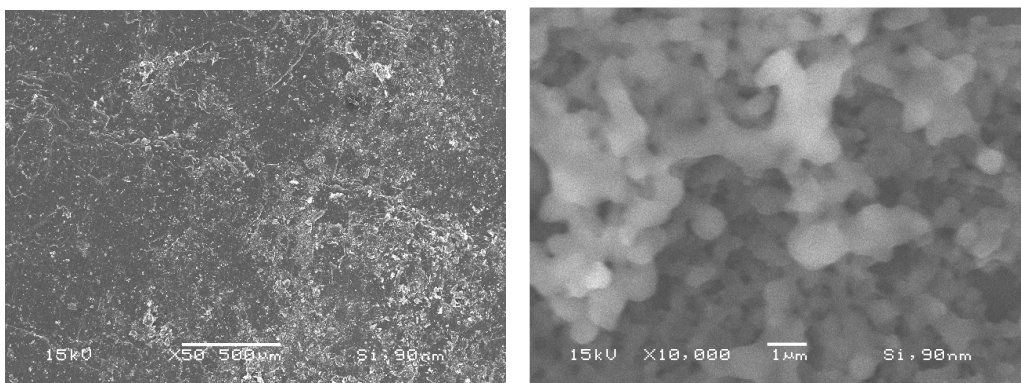


Fig. 11 : Images MEB d'un film mince réalisé à partir d'une solution de silicium concentrée à 0,1 M durant 120 mn à un potentiel de -2,5 V vs. Pt sur un substrat HOPG.

1.2) Mode de croissance du silicium en liquide ionique

Lors d'une **électrocristallisation** en solvant aqueux ^[11,12], les modes de croissance des cristaux suivent le même type de schéma que lors d'une croissance de type physique. Celui-ci va en revanche dépendre de facteurs électrochimiques (le courant I , la concentration en espèces électroactives, la convection, la température, le pH, la présence d'autres cations et/ou anions à l'interface substrat-électrode, la complexation, les inhibiteurs, le substrat) de telle sorte que l'énergie libre de surface totale soit minimale pour un volume constant V ^[13-15]. Les scientifiques ayant étudié les modes de croissances en électrochimie sont d'ailleurs les mêmes qui ont identifié les types de croissance en synthèse physique (Stranski, Budevski ...). Lors d'un dépôt, qu'il soit physique ou électrochimique, les premiers stades sont les mêmes : nucléation de germes ou noyaux, composés de quelques atomes sur le substrat, puis agrégation des atomes supplémentaires sur les germes existants ou formation de nouveaux germes. On peut dégager 3 types de croissance principaux dépendant de nombreux paramètres pour une synthèse de type physique (température, affinité des matériaux, affinité avec le substrat, défauts de surface ...) :

- La croissance dite **Volmer-Weber** où des îlots croissent en trois dimensions à partir d'un germe originel et où l'on ne voit pas l'apparition d'une monocouche du matériau. Cette croissance existe majoritairement lorsque le matériau se dépose de manière plus stable sur lui-même que sur le substrat, c'est-à-dire quand les tensions de surface sont moindres lorsque le matériau croît sur lui-même, ou qu'il ne possède pas l'énergie nécessaire pour migrer sur le substrat suite à son adsorption.
- La croissance dite **Frank-Van der Merwe** au cours de laquelle le matériau se dépose par monocouches successives sur le substrat. Ce type de croissance se produit lorsque le matériau à déposer possède plus d'affinité avec le substrat qu'avec lui-même, ou lorsque l'énergie nécessaire à son déplacement est fournie (chauffage du substrat ...).
- La croissance dite **Stranski-Krastanov**, où une ou plusieurs monocouches de matériau se déposent avant d'observer une croissance de type Volmer-Weber (croissance 3D).

D'après la figure 9, il semble que la croissance du silicium en liquide ionique se fasse sous forme de grains plutôt que de monocouche. Ceci témoigne d'une croissance en trois dimensions de type

Volmer-Weber qui est *a priori* typique d'une synthèse de matériaux à l'aide de liquides ioniques et en particulier du $P_{1,4}$ ^[16-18].

Bien que pour des voies de synthèse dites physiques, ce mode de croissance révèle souvent une faible affinité entre le substrat et l'espèce à réduire, ce ne peut être l'unique explication du mode de croissance pour notre système.

Un facteur déterminant se trouve dans la constitution de la "double couche" qui est bien plus grande et différente en milieu liquide ionique qu'en solvant aqueux ^[19-21]. En liquide ionique, cette "double couche" est en réalité constituée de plusieurs couches côté solvant (au moins 5 pour le $P_{1,4}$) dans lesquelles les cations du solvant sont présents en plus grande quantité. Ce phénomène diminue lorsqu'on s'éloigne du substrat jusqu'à atteindre l'équilibre ionique au sein de la solution ^[19]. Dans le cas du $P_{1,4}$, la taille importante du cation et le fait qu'il soit fortement adsorbé à l'électrode de travail restreint la germination du matériau à se faire sur une faible surface. Cela conditionne de fait la morphologie des échantillons obtenus et en particulier l'évolution des premiers germes et leur croissance dans les premières minutes du dépôt.

La mise en place et l'organisation de cette couche de solvant au potentiel appliqué et sa structure lors d'un électrodépôt en liquide ionique sont des paramètres peu connus car peu explorés pour le moment. Ceci est dû au fait que l'étude de l'interface électrode-solution *in situ* en temps réel est difficile à mettre en œuvre et que l'interprétation des résultats est complexe. Il est cependant possible d'affirmer que les phénomènes qui se produisent ne suivent pas les modèles préexistants pour les solvants aqueux ^[22-24]. La structure du dépôt dépendra aussi du type de cation utilisé dans le solvant car c'est celui qui est présent en majorité à l'électrode de travail lorsque nous appliquerons un potentiel très négatif et sa taille est très supérieure à celle du cation de l'eau (3-5 Å au lieu de 1-2 Å). Sa présence influera donc sur la taille des germes formés, sur le mode et la vitesse de croissance de la couche mince et sur la façon dont les cations seront adsorbés en surface de l'électrode.

2) Etude de la croissance des films de silicium en fonction de la concentration en $Si^{(IV)}$

2.1) Influence sur la cinétique de croissance

Remarque préliminaire : Ce paragraphe rassemble un ensemble de résultats ayant pour but de dégager une tendance de l'effet de la concentration sur la vitesse de croissance du silicium en milieu $P_{1,4}$, ainsi que de donner des hypothèses expliquant son rôle. Seule une tendance a été extraite de ces résultats à cause de la difficulté à mesurer précisément les épaisseurs et la rugosité des dépôts réalisés à forte concentration (1 M en l'occurrence) en raison de leur inhomogénéité de surface.

Les images MEB ci-dessous ont été réalisées en coupe transverse sur des zones les plus homogènes possibles. Nous observons sur ces images MEB que pour une même durée de dépôt (30 mn), l'épaisseur e des films minces est sensiblement la même quelle que soit la concentration en $Si^{(IV)}$: $150\text{ nm} < e < 350\text{ nm}$ en fonction des zones de l'échantillon observées. Ce résultat confirme l'étude des voltamogrammes effectuée au I).1) montrant le faible effet de la concentration en espèce active sur le courant de diffusion et de fait sur la cinétique de croissance.

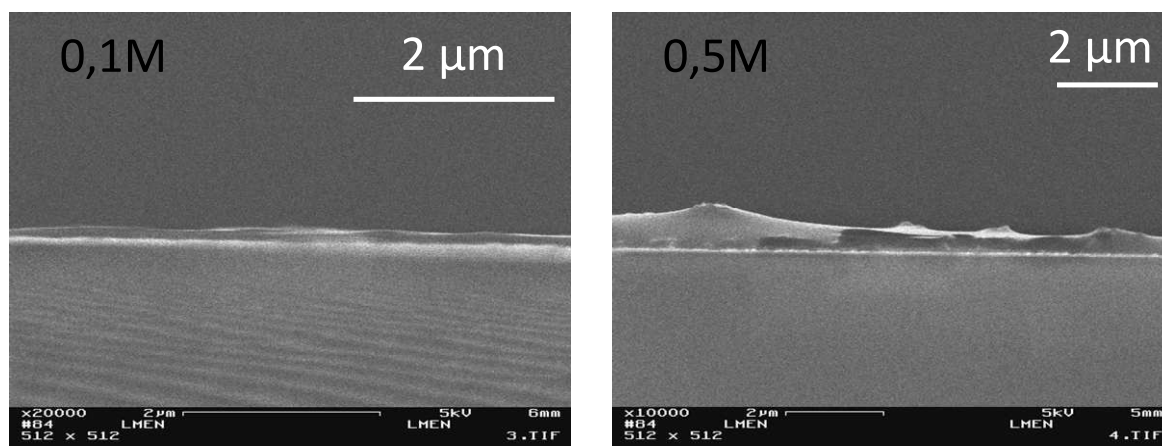


Fig. 12 : Images MEB pris en coupe transverse d'échantillons élaborés pour une durée de 30mn, à deux concentrations différentes (0,1 et 0,5 M), à un potentiel de -2,5 V vs. Pt.

Cependant, bien que sur les zones choisies ces épaisseurs soient quasi-équivalentes, la vitesse de croissance du film semble dépendre légèrement de la concentration en $\text{Si}^{(\text{IV})}$. Afin de déterminer quantitativement cette influence de la concentration sur la vitesse de croissance, des couches minces de silicium ont été synthétisées pour des temps de croissance allant de 30 mn à 120 mn. La surface du film étant déterminée par le dimensionnement de la cellule d'électrodépôt, la quantité de charge mesurée pendant le dépôt nous renseigne d'une part sur l'épaisseur moyenne du dépôt (à condition que la surface de dépôt soit homogène) et connaissant le temps de dépôt, sur la vitesse de croissance (à condition que le rendement faradique de dépôt ne varie pas avec la concentration). Ces quantités de charge pour des dépôts réalisés avec des concentrations allant de 0,1 M à 1 M ont été calculées par intégration en fonction du temps des courbes de chronoampérométrie. En outre pour les dépôts les plus homogènes et les moins rugueux (réalisés à 0,1 M) les observations par microscopie électronique en coupe transverse ont permis une mesure effective de l'épaisseur moyenne à partir de laquelle une vitesse de croissance des films minces de silicium a pu être estimée.

Le tableau ci-dessous résume ces valeurs pour différents temps de dépôt :

Durée (mn)	0,1 M			0,5 M			1 M		
	Charge (mC)	Epaisseur mesurée (nm)	Vitesse de croissance (nm mn^{-1})	Charge (mC)	Epaisseur mesurée (nm)	Vitesse de croissance (nm mn^{-1})	Charge (mC)	Epaisseur mesurée (nm)	Vitesse de croissance (nm mn^{-1})
30		~ 140	~ 5	~-200	~ 300	~ 10	~-400	~ 200	~ 7
60	~-200	~ 300	~ 5	-350	~ 600	~ 10		~ 700	~ 10
120	~-400	~ 400	~ 3	-500	~ 700	~ 6	~-400	~ 1300	~ 10

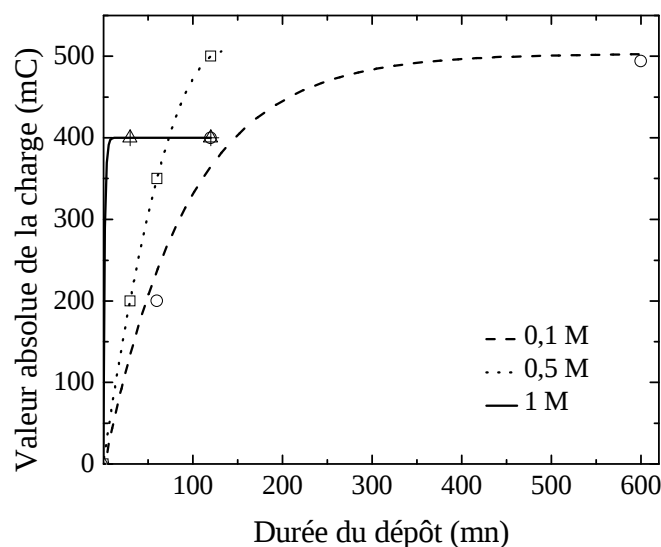


Fig. 13 : Tableau récapitulatif et graphique montrant la charge ayant participé à la réaction en fonction du temps de dépôt et des concentrations (les courbes reliant les points expérimentaux n'expriment qu'une tendance)

D'après ces résultats, il est possible de voir que :

→ La concentration joue un rôle dans la vitesse de croissance, essentiellement au cours des premiers instants. Son augmentation accentue la vitesse de croissance (cf. tangente à l'origine des courbes de la figure 13). On observe une vitesse de croissance d'environ 5 nm/mn dans les premiers instants pour une solution concentrée à 0,1 M et de 10 nm/mn pour une solution concentrée à 0,5 M.

→ Pour des temps de dépôt relativement longs (120 mn et plus), la charge mesurée tend vers une asymptote aux environs de 400-500 mC. Ceci est confirmé en l'occurrence par la chute de la vitesse de dépôt qui passe d'environ 5 nm/mn à 3 nm/mn à mesure que le temps de dépôt augmente pour une concentration en Si^(IV) de 0,1 M (idem pour des dépôts réalisés à 0,5 M).

→ Enfin pour les dépôts réalisés à 1 M, la charge maximale est atteinte pour des temps de dépôt relativement court (30 mn). Nous verrons ci-dessous qu'à de telles concentrations, les dépôts sont très inhomogènes (le silicium n'est pas déposé sur toute la surface du substrat) et relativement rugueux. L'inhomogénéité de surface s'accroît avec le temps de dépôt ce qui explique les écarts importants entre la charge et l'épaisseur moyenne que nous avons essayé de mesurer.

Par conséquent, la concentration influe sur la vitesse de croissance mais pas de manière si marquée qu'elle le serait pour un système aqueux idéal. Cette influence est en effet loin d'être proportionnelle au rapport de concentration. Ceci est en accord avec les observations réalisées sur les voltamogrammes au (I, 1.2). Il faut également noter que dans tous les cas l'influence de la concentration sur la vitesse de croissance diminue à mesure que le temps de dépôt augmente. Ce résultat est en adéquation avec l'observation d'une valeur maximale de charge et d'une limitation de l'épaisseur du silicium dans de telles conditions.

Ce dernier point implique qu'il existe un phénomène de blocage du dépôt à partir d'un certain temps. Cette limite de charge peut être due à divers phénomènes tels qu'une passivation chimique ou physique de la surface au bout d'un certain temps de dépôt, ou à une qualité de conduction faible du film, finissant par bloquer le dépôt lorsque le film n'est plus assez conducteur, donc après avoir atteint une certaine épaisseur.

Remarques :

* Il est à noter que des expériences à l'aide d'une balance à quartz pourraient apporter de nombreux éclaircissements. Une corrélation pourrait être faite entre les mesures de charges passées lors du dépôt et la masse réelle déposée de silicium. Cependant, à cause de la difficulté de mise en œuvre de la technique en boîte à gants, ces mesures n'ont pas pu être effectuées.

* La valeur limite de charge semble néanmoins être plus importante pour un dépôt réalisé à 0,5 M qu'à 1 M, ce qui peut impliquer l'existence d'une concentration optimale en $\text{Si}^{(\text{IV})}$ comprise entre ces deux valeurs qui permettrait une cinétique de dépôt rapide tout en gardant une charge maximale élevée.

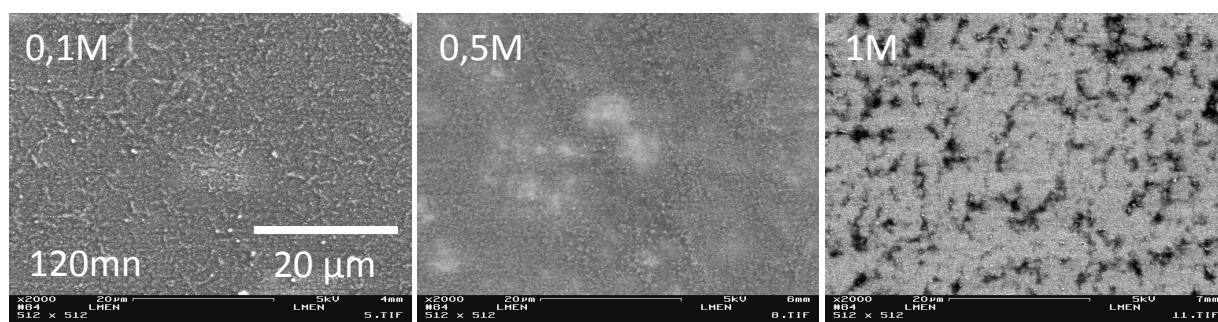
2.2) Influence sur la morphologie

Fig. 14 : Images MEB de couches minces élaborées pour des durées de 30, 60 et 120 mn à -2,5 V vs. Pt, à partir de concentrations 0,1 ; 0,5 et 1 M (Grandissement x2000, l'échelle présentée est la même pour toutes les Images).

Nous observons sur la figure 14 des images MEB (x2000) de couches minces élaborées à partir de trois types de solutions : 0,1 M, 0,5 M et 1 M pour la troisième. Pour chaque dépôt la durée est de 120 mn. Le potentiel de dépôt appliqué pour chacun des échantillons est le même, correspondant au maximum du pic B identifié en voltammétrie (-2,5 V vs. Pt à température ambiante) sur du silicium doré.

On constate tout d'abord que quel que soit le type d'échantillon, la surface est rugueuse et constituée de grains, d'une taille plus ou moins grande et d'une densité variant en fonction des paramètres expérimentaux. Nous voyons très clairement pour chaque durée de dépôt que la morphologie entre les trois films minces est différente selon la concentration en $\text{Si}^{(\text{IV})}$ utilisée. La densité des grains devient importante pour une longue durée de dépôt (120 mn). On constate aussi que la surface semble hétérogène lors des dépôts réalisés à plus forte concentration où l'on observe des zones contenant une forte densité de grains mais aussi des zones relativement vides.

Afin d'avoir une information quantitative sur la rugosité et la topographie des films minces, nous avons analysé ces films minces par AFM.

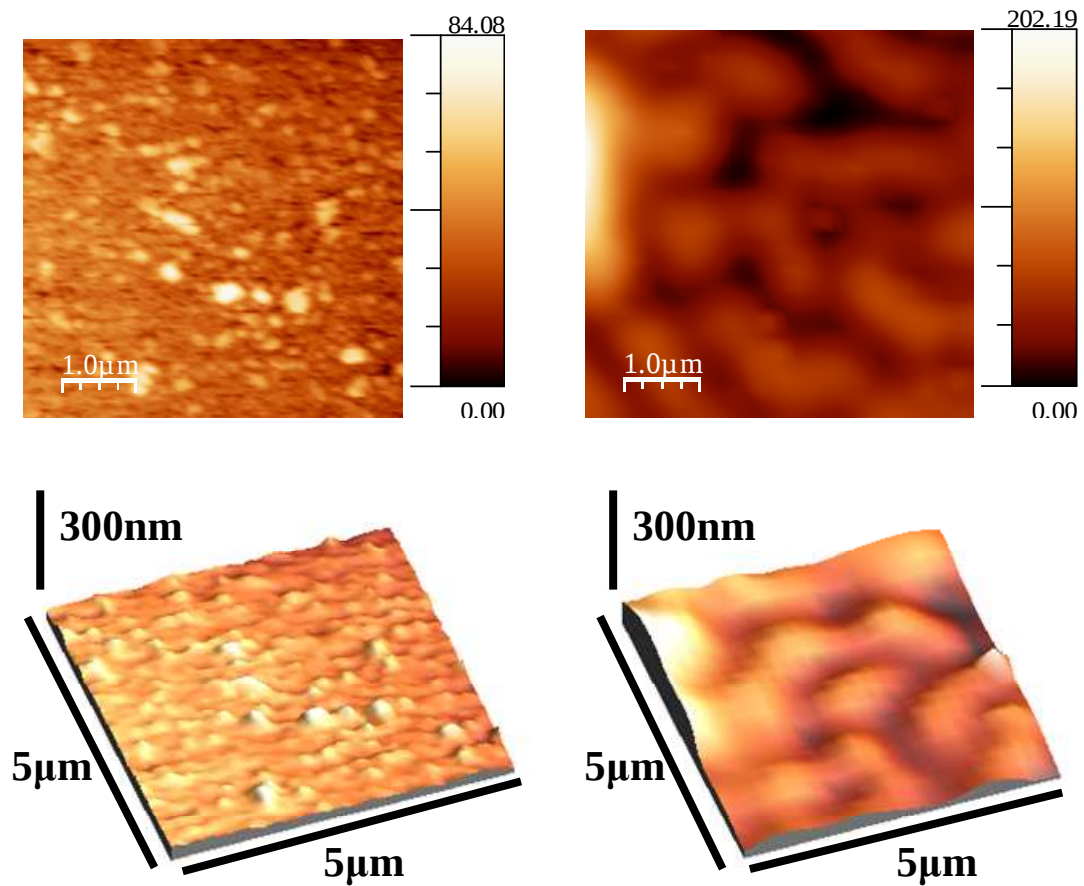


Fig. 15 : Topographie AFM 2D et 3D de 2 échantillons élaborés à partir de solutions concentrées à 0,1M, 120 mn (gauche) et 1M, 60 mn (droite) (Potentiel de dépôt -2,5 V vs. Pt). L'épaisseur du silicium déposé pour chaque échantillon est d'environ 400 nm.

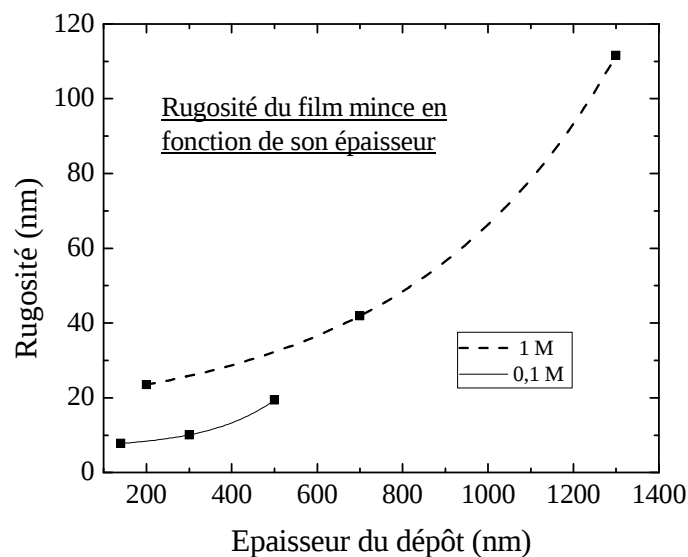


Fig. 16 : Rugosité RMS et épaisseur des échantillons en fonction de la concentration et de la durée de dépôt pour deux concentrations (0,1 et 1 M) (les courbes reliant les points expérimentaux n'expriment qu'une tendance).

La figure 15 représente deux images de topographie AFM de films minces réalisés à partir de solutions concentrées à 0,1 et 1 M. Les temps de dépôt ont été adaptés afin d'avoir des épaisseurs de films équivalentes.

Le graphique de la figure 16 montre les variations de rugosité des échantillons en fonction de l'épaisseur des dépôts selon les concentrations utilisées. La courbe en trait plein correspond à un dépôt réalisé à partir d'une solution à 0,1 M tandis que la courbe en pointillés correspond à un dépôt réalisé à partir d'une solution à 1 M.

L'observation des figures 15 et 16 permettent d'obtenir les informations suivantes :

✧ Quelle que soit la concentration, la structure du film est granulaire. Ceci confirme l'observation effectuée au MEB (cf. fig. 14).

✧ Les images AFM montrent que le dépôt est constitué de grains plus gros lorsque la concentration est plus élevée (même aux courts instants de dépôt). Ceci signifie qu'une forte concentration en $\text{Si}^{(\text{IV})}$ en solution permet l'accroissement des germes de départ tandis qu'une faible concentration privilégie la synthèse de germes de plus petites dimensions et en plus grand nombre.

✧ Avec une concentration de 1 M le silicium se dépose très rapidement en grande quantité au début de l'expérience puis en plus faible quantité par la suite. La rugosité est aussi supérieure et augmente plus rapidement dans ce cas.

Concernant la rugosité, on peut ajouter que lors du dépôt la rugosité du film augmente très peu pour une solution peu concentrée : le silicium s'électrodépose sous forme de petits grains très denses qui tendent par la suite à former un film mince assez homogène et régulier. Par contre, lors de l'utilisation de solutions concentrées, la rugosité augmente nettement plus vite et devient très importante comme l'illustre l'image de la figure 17 réalisée sur un dépôt de silicium obtenu avec un électrolyte concentré à 1 M. On constate pour ce dépôt une forte rugosité et une surface de dépôt relativement inhomogène. Pour de telles concentrations, le comportement des courbes de charge tend vers une limite très rapidement, malgré une cinétique améliorée en début de dépôt. Le film se dépose donc plus vite mais la croissance est très inhomogène.

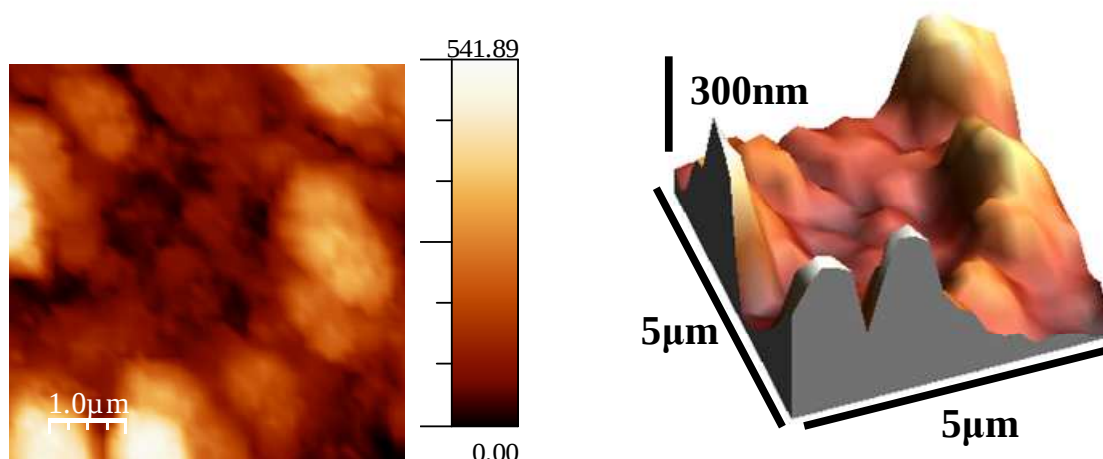


Fig. 17 : Topographie AFM 2D et 3D d'un échantillon élaboré à partir d'une solution concentrée à 1 M pendant 120 mn (potentiel de dépôt -2,5 V vs. Pt).

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer les observations précédentes liant la concentration en ions silicium (et chlorures) de la solution de dépôt et la morphologie des dépôts.

- Une trop forte présence d'anions chlorure en solution peut altérer l'électrode de travail ^[14]. Ces anions peuvent aisément s'adsorber spécifiquement sur l'électrode et affaiblir les liaisons Au-Au, entraînant une fragilité du substrat et peut-être un blocage de certains sites de dépôt ^[25,26] ce qui entraînerait une diminution du nombre de sites disponibles pour la nucléation du silicium. Ce phénomène peut être celui que l'on a observé lors de l'étude des voltamogrammes (cf. fig. 4), où l'intensité du pic A correspondant à la reconstruction de la surface d'Au semble proportionnelle à la concentration en Si ^(IV) et chlorures dans la solution. Il peut aussi expliquer un phénomène que nous avons souvent retrouvé dans ce type d'échantillons : un dépôt de manière inhomogène à la surface du substrat, laissant de nombreuses surfaces vides sans dépôt lors de l'utilisation de solution très concentrées.
- D'autre part une précipitation partielle du silicium peut se produire en surface du substrat et ainsi bloquer aussi des sites de nucléation pour le silicium. En effet, nous avons constaté qu'un léger dépôt peut effectivement se produire et être observable par MEB si un substrat est plongé dans ce type de solution même sans appliquer de différence de potentiel.
- Enfin, la présence de grains plus gros dès le départ pour une solution très concentrée peut aussi engendrer un effet de croissance différent. Les ions silicium provenant de la solution auront plus de facilité à se réduire en arrivant sur le haut des gros grains déjà formés, augmentant alors leur taille très rapidement et générant un effet exponentiel de croissance des grains déjà formés. Cet effet peut se rapprocher de ce que l'on observe pour une croissance de type dendritique ou même 3D comme pour l'électrodépôt de plomb sur silicium ou ITO ^[27,28], où les ions, par un effet de pointe, se réduisent plus facilement en haut des dendrites ou des grains déjà formées. Le chemin à parcourir pour les ions est alors beaucoup plus court.

Conclusion :

Nous avons pu obtenir des films minces de silicium en modifiant la concentration des solutions utilisées. Ceux-ci sont électrodéposés sous forme de grains, dont la taille semble reliée à la concentration. Plus la solution utilisée est concentrée et plus le diamètre des grains est élevé, entraînant ainsi une augmentation de la rugosité des films. Ce phénomène peut être relié à une passivation de la surface ou à l'adsorption d'ions type chlorure bloquant une partie des sites de dépôt, favorisant l'accroissement des nucléis existants plutôt que la création de nouveaux germes pour les solutions concentrées. La croissance semble ensuite se réaliser par accroissement de la taille de ces grains et coalescence afin de former un film mince relativement hétérogène en épaisseur. Cette tendance augmente pour les solutions concentrées, nous observons même un film de très mauvaise qualité lorsqu'on utilise une solution trop concentrée. Il semble donc exister une valeur optimale de concentration en Si ^(IV) permettant l'obtention d'un film de bonne qualité et une cinétique de dépôt rapide. Enfin, la valeur de la charge et de l'épaisseur de dépôt semblent tendre vers une limite dépendant de la concentration utilisée. Cette limite correspond probablement à l'épaisseur maximale atteignable pour le film mince (dépendant des propriétés de conduction du film déposé ou d'une passivation éventuelle de la surface).

3) Etude de la croissance des films de silicium en fonction de la température

L'influence de la température sur la cinétique de croissance a été évoquée au paragraphe I).1.3) lors de l'étude électrochimique. Rappelons qu'il a été observé que les courants limites obtenus en

régime de diffusion augmentent avec la température de dépôt. Par conséquent, l'effet d'une augmentation de température devrait accroître la vitesse d'électrodépôt du silicium. Ce point est étudié ci-dessous.

3.1) Influence sur la cinétique de croissance

Nous pouvons observer sur la figure 18 des images prises en coupe transverse d'échantillons élaborés à partir d'une solution de silicium concentrée à 0,1 M à température ambiante (gauche) et à 100°C (droite). La durée de dépôt est identique pour les deux échantillons : 120 mn. L'épaisseur moyenne du film réalisé à 100°C vaut au moins 3 μm alors que celle du dépôt obtenu à température ambiante ne mesure que 600 nm. Ces deux images mettent ainsi clairement en évidence une croissance bien plus rapide à 100°C qu'à 25°C.

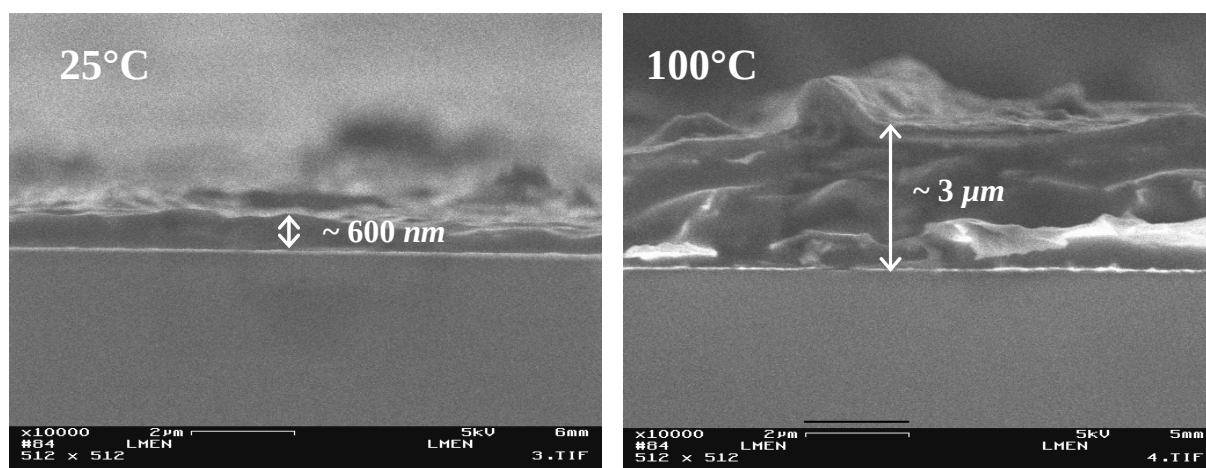


Fig. 18 : Images MEB en coupe transverse d'échantillons élaborés à partir d'une solution concentrée à 0,1 M pour une durée de 120 mn et à 2 températures (25 et 100°C, électrode de référence en platine).

Afin de déterminer quantitativement l'influence de la température sur la vitesse de croissance, des couches minces de silicium ont été synthétisées pour des temps de croissance allant de 30 mn à 120 mn. Pour chaque échantillon la quantité de charge nécessaire à la croissance a été mesurée et des mesures d'épaisseurs moyennes ont été réalisées grâce à des observations par microscopie électronique en coupe transverse.

Le tableau ci-contre résume ces valeurs pour différents temps de dépôt :

Durée (mn)	25°C			100°C		
	Charge (mC)	Epaisseur mesurée (nm)	Vitesse de croissance (nm mn ⁻¹)	Charge (mC)	Epaisseur mesurée (nm)	Vitesse de croissance (nm mn ⁻¹)
30	≈-200	~ 300	~ 10	≈-530	~ 500	~ 17
60	≈-350	~ 600	~ 10	≈-980	~ 1000	~ 17
120	≈-500	~ 700	~ 6	≈-1050	~ 1200	~ 10

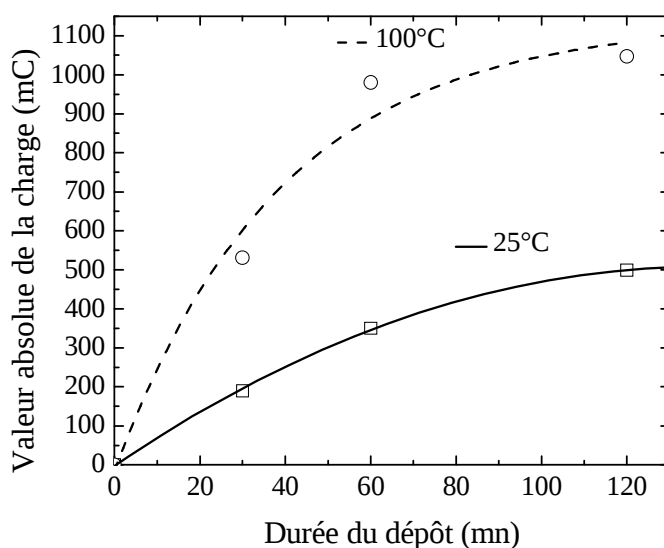


Fig. 19 : Graphique et tableau montrant les valeurs de charge recueillies pour un dépôt réalisé à concentration 0,5 M et à une température de 20 et 100°C (Durée du dépôt : 30, 60 et 120 mn, électrode de référence en Pt). Les courbes n'expriment ici qu'une tendance.

D'après ces données, il est possible de voir que

✧ La température joue un rôle important dans la vitesse de croissance. Son augmentation accentue la vitesse de croissance (cf. tangente à l'origine des courbes de la figure 19). Pour une solution concentrée à 0,5 M en SiCl_4 et un temps de synthèse de 30 mn, la vitesse de croissance est d'environ 17 nm/mn à 100°C alors qu'elle ne dépasse pas 10 nm/mn à 25°C.

✧ Pour des temps de dépôt relativement longs (120 mn et plus), la charge mesurée tend vers une asymptote. Alors que cette valeur limite ne dépendait pas ou peu de la concentration en $\text{Si}^{(\text{IV})}$ (cf. B), il est clair qu'elle dépend fortement de la température. A 100°C, nous observons une charge maximale de 1050 mC alors qu'elle vaut 400 à 500 mC à 25°C. Cette charge maximale traduit une diminution de la vitesse de dépôt pour des temps de synthèse dépassant 120 mn (pour $T = 100^\circ\text{C}$, la vitesse passe de 17 nm/mn pour 30 mn de dépôt à 10 nm/mn pour 120 mn de dépôt) et par conséquent une limite d'épaisseur. Ce dernier point est en parfait accord avec les images MEB de la figure 18.

A propos de ce dernier point, il faut noter qu'une augmentation de la température permet

d'augmenter cette limite et donc l'épaisseur maximale de dépôt de silicium pouvant être obtenue. Pour des températures proches de 150°C il est possible de déposer des échantillons ayant une épaisseur moyenne dépassant les 6 à 7 μm (pour une quantité de charge proche de 2600 mC).

Remarques : * En milieu $\text{P}_{1,4}$, l'augmentation de la température augmente la cinétique de synthèse. Ceci confirme les hypothèses formulées lors de l'étude électrochimique (cf. I).1.3)

* Lors de l'étude de l'influence de la concentration sur la cinétique de croissance, les hypothèses exposées pour expliquer la limite d'épaisseur étaient qu'une passivation de surface apparaissant au bout d'un certain temps de dépôt ou qu'une faible conduction du film finissant par bloquer le dépôt. L'étude de l'influence de la température appuie ces deux hypothèses. L'épaisseur maximale de dépôt étant repoussée à des valeurs supérieures à mesure que la température augmente peut éventuellement suggérer en outre une meilleure conduction du silicium déposé.

3.2) Influence sur la morphologie

Deux images MEB (x2000) de couches minces élaborées à partir d'une solution de concentration 0,1 M en SiCl_4 ont été choisies afin de rendre compte de l'influence du paramètre température (fig. 20). Pour chaque dépôt la durée est de 120 mn et le potentiel de dépôt appliqué pour chacun des échantillons est le même, correspondant au maximum du pic B identifié en voltammétrie (-2,5 V vs. Pt à température ambiante) sur du silicium doré. Le premier échantillon à gauche a été élaboré à 70°C et le deuxième à droite à 150°C.

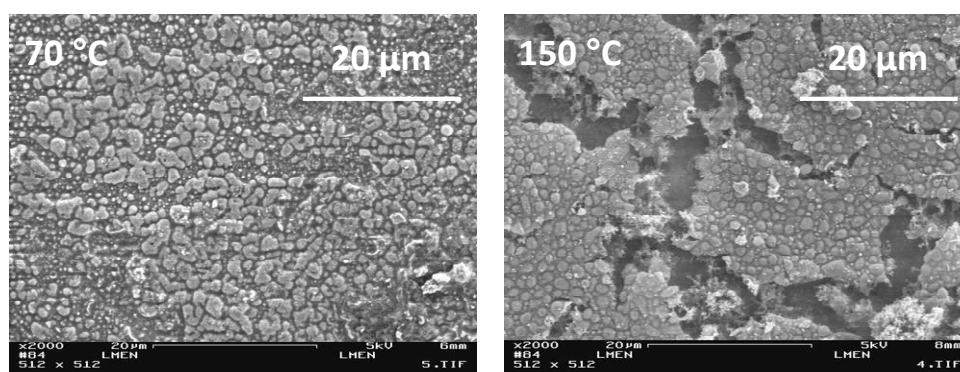


Fig. 20 : Images MEB réalisés à faible grandissement (x2000) pour des films minces réalisés à 70 et 150°C à partir d'une solution concentrée à 0,1 M pour une durée de 120 mn (potentiel appliqué -2,5 V vs. Pt).

Le mode de croissance sous forme de grains est conservé à $T > 25^\circ\text{C}$ mais les grains semblent plus gros qu'à température ambiante. L'augmentation de la température lors du dépôt tend à accroître les contraintes au sein du film comme en témoignent les nombreuses fissures et craquelures présentes sur les images de la figure 20. L'échantillon réalisé à 150°C est formé de plaques et ne constitue plus tout à fait un film mince dense et homogène. Lors de la sortie de la cellule électrochimique, on constate aussi que ce film est moins adhérent et que des parties se détachent aisément du substrat lorsqu'on rince l'échantillon. Ce comportement a déjà été observé pour des températures supérieures à 40°C lors du dépôt de lanthane^[16] en solvant OMPTf_2N (possédant le même anion et un cation un peu plus volumineux que le nôtre).

Afin d'avoir une information quantitative sur la rugosité et la topographie des films minces, nous avons analysé quelques films minces élaborés à différentes température par AFM.

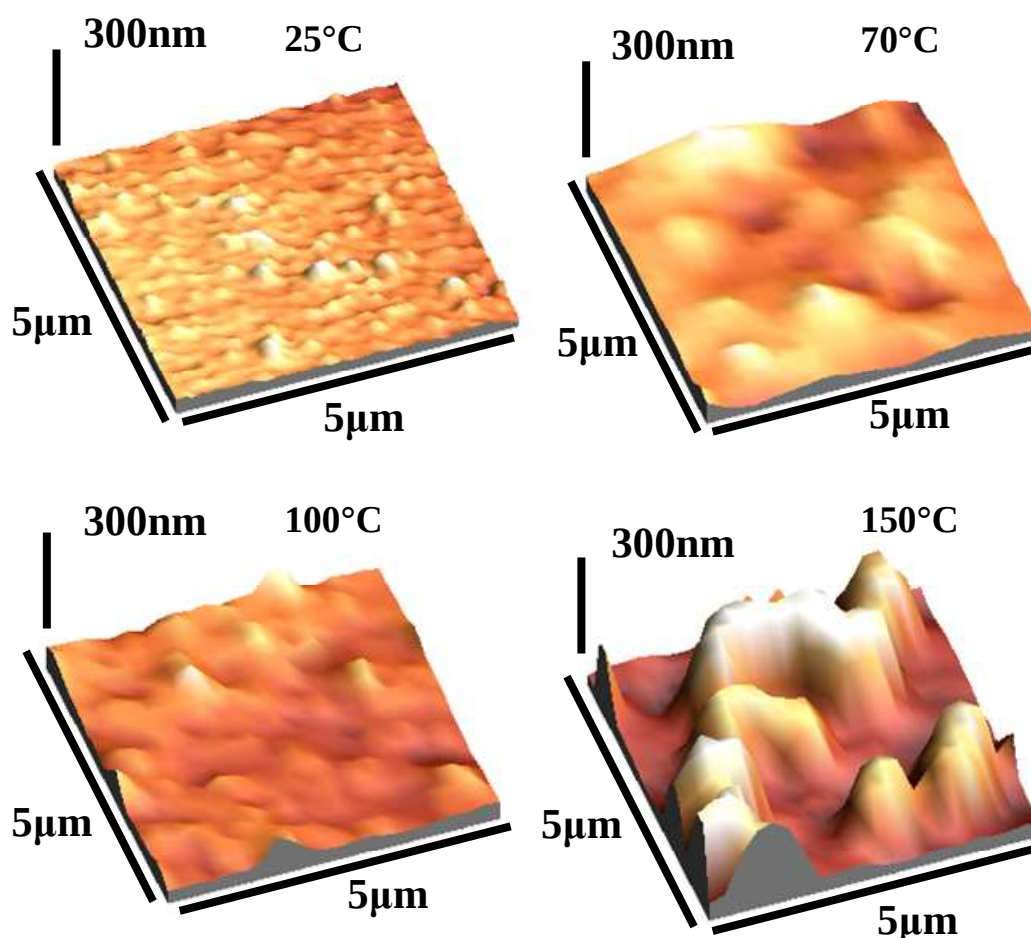


Fig. 21 : Topographie AFM de films minces élaborés à 70, 100, et 150°C pour une concentration de 0,1 M et une durée de dépôt de 120 mn (électrode de référence en platine).

La figure 21 montre des topographies AFM réalisées sur des échantillons élaborés à 0,1 M durant 120 mn et à un potentiel de -2,5 V vs. Pt. Les quatre températures utilisées ici sont 25, 70, 100 et 150°C. On observe rapidement que la rugosité de surface est modifiée entre les deux premiers échantillons. On note ensuite une forte augmentation de rugosité lorsqu'on passe à une température de 100 et plus particulièrement de 150°C. La croissance semble même presque dendritique pour cette dernière température. Ceci pourrait provenir du fait que la cinétique de croissance est assez rapide pour créer un effet de pointe, en réduisant l'ion silicium sur les parties du substrat les plus proches et donc les plus accessibles : le haut des grains, et donc entraînant une croissance en pics ou dendrites. Le graphique comparatif des valeurs pour la rugosité RMS, calculée à partir de plusieurs images AFM pour chaque échantillon, est donné ci-dessous :

Température (°C)	Rugosité (nm)	Epaisseur (nm) 0,1 M – 120 mn
25	19,4	500
70	23,6	1000
100	70,0	3/5000
150	112,7	6/7000

Fig. 22 : Tableau présentant la rugosité RMS d'échantillons élaborés à 0,1 M pour une durée de 120 mn et à différentes températures (25, 70, 100 et 150°C).

Ce tableau recense la rugosité de chacun des échantillons élaborés à partir d'une solution concentrée à 0,1 M pour une durée de 120 mn et à différentes températures : 25, 70, 100 et 150°C. Le comportement de la rugosité est cohérent avec les images de topographie par AFM mais il est difficile de conclure sur une réelle comparaison qualitative car les épaisseurs de chaque échantillon sont trop disparates. Il aurait fallu alors réaliser une étude comparative de rugosité pour des épaisseurs de dépôt équivalentes et donc des temps de dépôt plus courts.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer les observations précédentes liant la température de synthèse à la morphologie des dépôts.

- Le grand nombre de contraintes mécaniques au sein des films minces de silicium réalisés à haute température peut s'expliquer par l'augmentation drastique de la cinétique de dépôt. En effet une vitesse de croissance accrue peut engendrer ce genre de phénomène cristallographique.
- La forte rugosité observée à haute température pourrait également provenir d'une cinétique de croissance rapide permettant de créer rapidement un effet de pointe sur les premiers germes en réduisant l'ion silicium sur les parties du substrat les plus proches du cœur de la solution.

Cette forte rugosité apparaissant avec l'augmentation de la température de dépôt induit également une certaine porosité pour les films minces de silicium. Sur la figure 23, le profil élémentaire en épaisseur réalisé en SIMS montre une forte présence d'oxygène dans nos films. Le pourcentage d'oxygène ainsi que la profondeur sur laquelle le film est oxydé augmentent au cours du temps ce qui est bien indicatif d'une oxydation progressive liée à la porosité des films élaborés à des températures supérieures à 100°C.

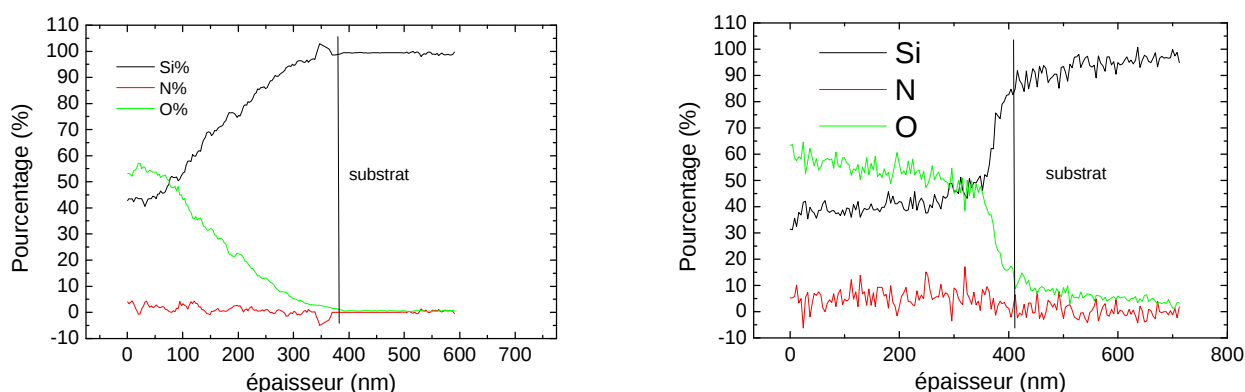


Figure 23 : Profils élémentaires SIMS réalisé sur un film de silicium élaboré à 100°C : (a) analyse réalisée peu de temps après le dépôt (<2 semaines) et (b) quelques mois après le dépôt.

3.3) Evolution du dépôt au-delà de 150°C

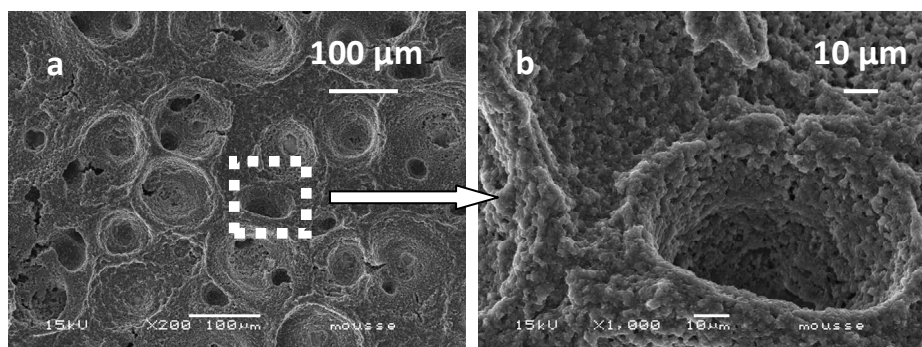


Fig. 24 : Images MEB d'un film mince réalisé à 250°C à partir d'une solution concentrée à 0,1 M et à un potentiel de -2,5 V vs. Pt pour une durée de 35 mn.

Au-delà de 150°C une différence très nette de la morphologie de nos échantillons apparaît. Les films semblent très denses, très peu ou non poreux. La morphologie du film ici est radicalement différente, son épaisseur est de plusieurs dizaines de microns au bout de 35mn de dépôt et elle est constituée de grains d'environ 1 μm de diamètre. La surface est formée de cratères d'un diamètre de 40 à 50 μm. En revanche, une étude EDX réalisée sur un échantillon élaboré à 200°C, donne le résultat ci-dessous :

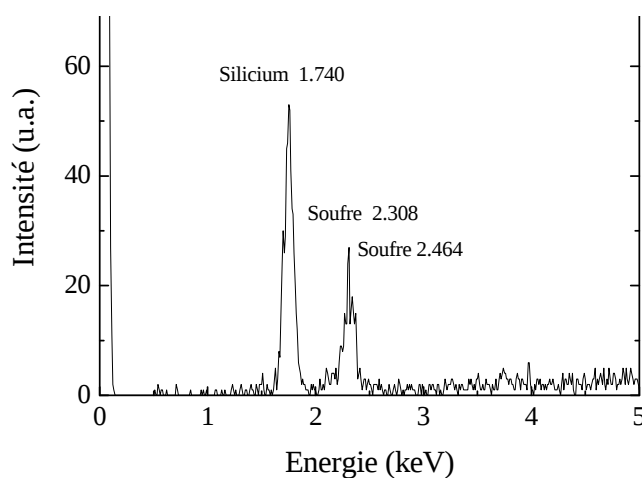


Fig. 25 : Spectre EDX associé à une couche mince de silicium élaborée à 200°C.

Comme nous pouvons le voir, le signal du silicium reste important mais n'est pas le seul. Il existe dans cet échantillon une forte quantité de soufre ne pouvant provenir que de la dégradation du liquide ionique. Ceci indique qu'une dégradation du solvant se produit à partir d'une certaine température. Le liquide ionique est indiqué comme étant stable jusqu'à environ 300°C^[29,30], cependant les voltamogrammes du liquide ionique réalisés à plus haute température nous ont montré que la limite cathodique du solvant était décalée vers les potentiels moins négatifs, diminuant alors sa fenêtre électrochimique. Le spectre EDX du film mince élaboré à 150°C ne présente pas de pic correspondant au soufre. Nous pouvons donc affirmer que la dégradation du solvant au potentiel de dépôt du silicium commence à être visible en EDX pour une température au-delà de 150°C. Le spectre du film mince élaboré à 250°C n'est pas présenté mais montre un taux de soufre encore plus élevé, voire même une quasi-absence du signal de silicium. Les images

observées pour l'échantillon élaboré à 250°C correspondent donc à une couche mince de soufre contenant un peu de silicium.

La température appliquée lors du dépôt est un paramètre très important, permettant de moduler la rugosité de surface, l'épaisseur et la densité du film. Il y a cependant une limite située environ à 150°C au delà de laquelle nous ne parvenons pas à déposer du silicium pur et ceci implique donc une valeur limite de charge utilisée même en augmentant la durée du dépôt et donc une limite supérieure pour l'épaisseur du film. Celle-ci est cependant largement plus élevée que l'épaisseur moyenne des films minces utilisés dans les applications que nous avons passées en revue dans le premier chapitre.

4) Utilisation du FSI

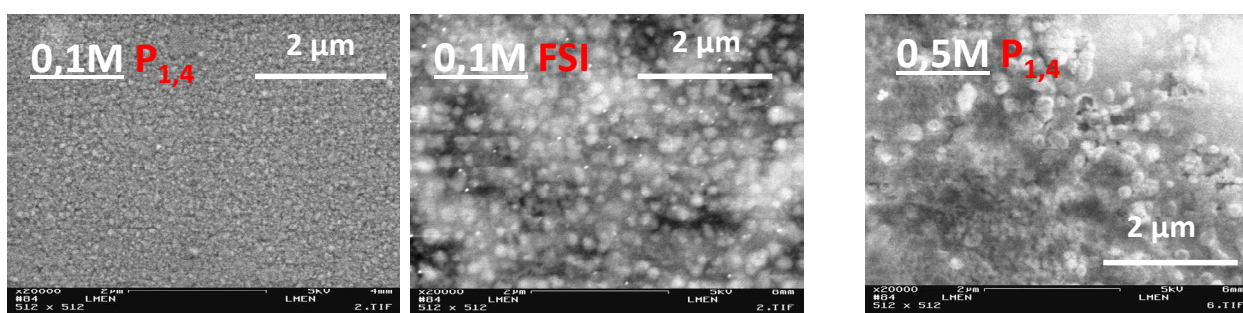


Fig. 26 : Couches minces électrodéposées pendant 120 mn, pour une concentration de 0,1 M (gauche, centre) et 0,5 M (droite) à température ambiante en solvant N-propyl N-méthylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide et P_{1,4}.

Nous observons sur la figure 26 des images MEB d'échantillons élaborés dans les mêmes conditions de concentration (0,1 M), de température (25°C) et de potentiel appliqué (-2,5 V vs. Pt). La durée des deux dépôts est de 120 mn et les solvants utilisés sont le P_{1,4} (gauche et droite) et le FSI (centre).

Nous voyons ici que la morphologie des deux films minces est quelque peu différente pour la même concentration : dans le FSI le film est aussi granulaire, avec des grains d'un diamètre moyen très régulier de 100 à 200 nm et en grande densité. Dans l'échantillon réalisé en solvant P_{1,4} la surface est granulaire aussi mais les grains sont plus petits à même concentration.

A des fins de comparaison nous avons aussi représenté une image à même grandissement d'un film mince élaboré dans une solution concentrée à 0,5 M en solvant P_{1,4}. Nous observons que le film élaboré dans le FSI ressemble beaucoup plus à cet échantillon. L'effet du changement de cation semble donc être de la même nature que celui d'une augmentation de la concentration en silicium.

Le changement de solvant implique un changement de viscosité de la solution ainsi qu'une modification de la structure de la couche de solvant adsorbée en surface de l'électrode. Endrès *et al.* ont reporté une modification de la structure de film obtenue pour l'électrodépôt d'aluminium dans deux types de liquides ioniques ^[19,31] :

- Lors de l'utilisation d'un solvant basé sur un cation relativement volumineux, la structure obtenue est nanocristalline et les germes plus petits et plus nombreux
- Lors de l'utilisation d'un liquide composé d'un cation plus petit la structure de l'aluminium obtenue est microcristalline.

Endrès explique ce phénomène par la taille du cation utilisé et le volume que celui-ci occupe. Lors de notre expérience, la taille du cation du FSI est inférieure à celle du P_{1,4} et les grains obtenus

sont plus petits pour le dépôt en FSI, il semble donc que le phénomène observé soit le même dans les deux cas.

En conclusion, les résultats obtenus en changeant de solvant peuvent être très intéressants s'ils permettent une diminution très importante de la viscosité et l'utilisation d'un cation très petit dans le liquide ionique. Une étude plus poussée pourra par la suite être envisagée afin de pouvoir contrôler parfaitement la taille des grains du dépôt en utilisant peut être d'autres liquides ioniques.

5) Luminescence des films minces

Les spectres de photoluminescence des films minces de silicium ont été réalisés à température ambiante (fig. 27). Les signaux obtenus sont très faibles et seule une bande d'émission très large située vers 520 nm est détectée pour les films élaborés à 100°C. Cette bande d'émission semble liée à la présence d'oxygène dans les films puisqu'elle est quasiment indétectable pour les films minces élaborés à 25°C et elle apparaît pour les films élaborés à 100°C, films pour lesquels nous avons montré que la quantité d'oxygène incorporée était plus importante du fait d'une plus grande porosité. Cette bande peut donc être attribuée à la présence de défauts radiatifs d'oxyde dans les films minces de silicium.

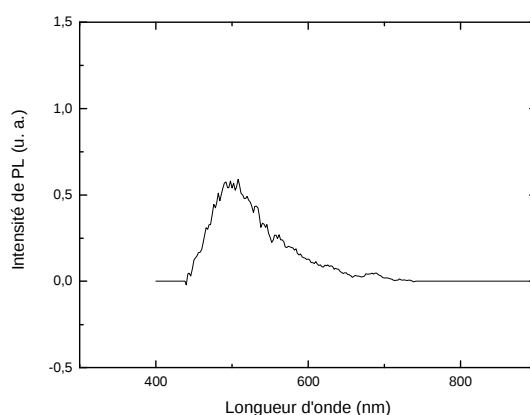


Fig. 27 : Spectre de luminescence du film mince de silicium élaboré à 100°C.

6) Discussion

Les films minces de silicium amorphe peuvent avoir de nombreuses applications selon leurs propriétés. Une des applications majeures est leur emploi dans les cellules solaires de type micromorphe ou tandem ^[32,33]. Ces cellules solaires utilisent une triple jonction de type p-i-n et possèdent des rendements pouvant atteindre 13 à 15% lors de l'utilisation de silicium amorphe ^[34]. Dans ces cellules solaires, les paramètres les plus importants à contrôler sont l'épaisseur, le dopage et le nombre de liaisons pendantes du film mince de silicium. Les meilleures performances sont atteintes lorsque le nombre de liaisons pendantes est minimal afin d'améliorer au maximum la photoconductivité du matériau et d'éviter les pertes. Le film mince doit alors être dense et ses liaisons de surface parfaitement contrôlées. Les films minces que nous avons obtenus par électrodépôt ne semblent poreux que lorsque la concentration en Si ^(IV) est élevée (> 0,5 M). Nous avons vu que la couche d'oxyde en surface pouvait être dissoute par un bain d'HF et donc que celle-ci pouvait être passivée. Les films minces obtenus par électrodépôt pourraient donc être utilisés dans la technologie des cellules solaires micromorphes si nous parvenons à établir un protocole de

dopage in-situ afin de réaliser les couches dopées p et n nécessaires au fonctionnement de la cellule. Il est aussi possible d'utiliser ces films minces de silicium amorphe dans les transistors de type TFT (Thin Films Transistors) ^[35] si nous parvenons à le doper lors de l'élaboration. Ce type de transistor nécessite un film dense, d'épaisseur variable de quelques centaines de nanomètres et possédant une surface passivée par des liaisons silicium-hydrogène.

Une seconde application pouvant utiliser du silicium amorphe sous forme de film mince est l'utilisation en tant qu'anode dans les batteries lithium-ion. Nous avons pu voir au premier chapitre que les films minces cristallins n'ont que de très faibles performances car la structure du film est rapidement désagrégée après quelques cycles de lithiation. L'expansion en volume du film est de 270% d'après la capacité de charge du silicium. De meilleurs résultats sont obtenus avec des films minces de silicium amorphe de faible épaisseur (200-300 nm) ^[36]. La cyclabilité reste néanmoins assez faible (environ quelques centaines de cycles). En théorie il semble que l'utilisation de films minces poreux permette d'augmenter cette cyclabilité en offrant un volume vide au sein du film qui permet une plus grande expansion de son volume lors des cycles de lithiation ^[37]. Nous avons vu sur les images MEB en coupe transverse qu'il nous était possible de réaliser des films minces de silicium amorphe apparemment poreux lorsque nous utilisons une solution de silicium très concentrée (1 M). Ce type de films réalisés à très forte concentration permettrait alors d'élaborer des anodes composées de silicium poreux pour les applications de type batterie Li-ion.

Enfin, il est possible de réaliser des capteurs à base de films minces de silicium, même si ce type d'applications est très peu représenté en raison de l'avantage certain à utiliser des nanofils qui possèdent un plus grand rapport surface/volume et donc une plus grande surface fonctionnalisable. Néanmoins il existe des dispositifs permettant la détection d'atomes ou de molécules réalisés à partir de films minces de silicium ^[38,39]. Les propriétés de ces films dépendent des techniques d'analyse utilisées. Lorsque la détection utilise l'effet photovoltaïque ou la conduction, des films très minces, amorphes, denses et présentant peu de liaisons pendantes seront préférés. La forte rugosité de surface que nous avons pu constater pour certains films peut aussi être un atout car elle augmente alors la surface disponible pour la fonctionnalisation et le signal sera plus important.

L'avantage certain de la voie d'élaboration par électrodépôt est que nous pouvons maîtriser les propriétés des films minces élaborés afin qu'ils puissent être utilisés pour de nombreuses applications. En effet nous pouvons contrôler la rugosité de surface ainsi que les liaisons de surface après un traitement HF. Nous pouvons aussi élaborer des films poreux ou denses selon la concentration en Si ^(IV) utilisée, ce qui permet de convenir à diverses applications, allant du photovoltaïque (dense) aux batteries lithium-ion (poreux) et aux capteurs. Néanmoins nous ne maîtrisons pas encore le pourcentage de porosité du film et ceci pourra faire l'objet d'une étude plus poussée car la porosité des films minces semble être un des paramètres les plus importants selon les applications envisagées.

III) Dopage des films minces à l'erbium

Dans le but d'obtenir des propriétés d'émission à 1,54 μm le silicium peut être dopé à l'erbium. Les différentes techniques physiques de dopage in-situ permettent difficilement de contrôler le taux de dopage du film et demandent l'utilisation d'une source de matériau (solide ou gazeuse) supplémentaire.

L'électrodépôt de silicium est possible sous forme de film mince en liquide ionique comme nous l'avons vu au cours de ce chapitre. Nous avons donc par la suite choisi de réaliser tout d'abord des

films minces d'erbium seul afin de savoir si ce dépôt était réalisable dans nos conditions puis des films minces de silicium dopés par de l'erbium afin de permettre la mise en place d'une technique alternative simple de dopage de films minces par co-électrodépôt.

1) Couche mince d'Erbium

Avant de réaliser des films minces et de nanofils de silicium dopés erbium il a fallu réaliser nos premiers essais avec de l'erbium seul, dans le but de déterminer le potentiel de dépôt de l'erbium dans nos conditions expérimentales et de démontrer qu'un film d'erbium pouvait être électrodéposé dans notre montage à partir d'une solution d'erbium dans le liquide ionique. Le sel d'erbium utilisé est ici de l' ErCl_3 .

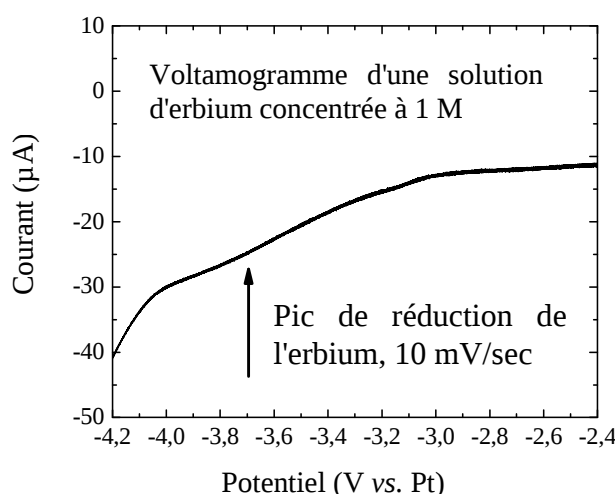


Fig. 28 : Voltamogramme obtenu dans une cellule contenant une solution d'erbium concentrée à 1 M dans du solvant $P_{1,4}$ à température ambiante.

La courbe obtenue ci-dessus correspond au premier cycle d'un voltamogramme réalisé dans une solution d'erbium dans un solvant $P_{1,4}$ parfaitement purifié d'une concentration de 1 M à température ambiante. Les électrodes utilisées sont en platine et le substrat est un morceau de silicium doré. La vitesse de balayage est de 10 mV/s. On remarque un épaulement de la courbe entre -3,5 et -4 V vs. Pt, qui pourrait correspondre à la valeur de potentiel habituellement obtenue dans la littérature pour le dépôt d'erbium en sels fondus par électrochimie^[40]. Cette valeur est néanmoins obtenue par rapport au potentiel standard du couple Cl_2/Cl^- , situé à 1,36 V vs. ENH et donc à 0,7 V vs. Pt. Les conditions expérimentales ne sont cependant pas les mêmes, le substrat est différent et la solution électrolytique est modifiée, nous utiliserons donc la valeur obtenue par notre étude de voltammétrie.

Toujours dans le but de ne pas détériorer le solvant, nous avons délibérément choisi de réaliser le dépôt à un potentiel relativement faible par rapport à la position du pic, en espérant tout de même être aux environs du potentiel d'équilibre. Nous avons donc appliqué un potentiel de -3,5 V vs. Pt durant 2 h pour ce dépôt.

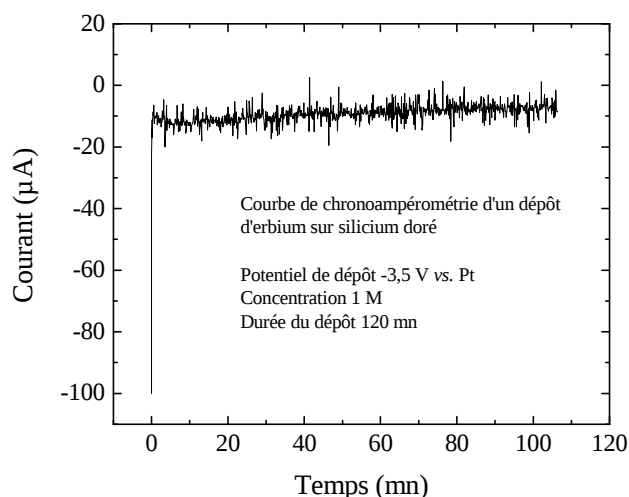


Fig. 29 : Courbe de chronoampérométrie obtenue pour l'élaboration d'une couche fine d'erbium seul dans une solution concentrée à 1 M en erbium à température ambiante.

La courbe de la figure 29 représente le dépôt d'une couche fine d'erbium à la surface d'un substrat de silicium doré. Les conditions sont les mêmes que pour le voltamogramme précédent. On remarque que la densité de courant est ici très faible ($-10 \mu\text{A}$) et reste stable tout au long du dépôt. Il peut être normal d'obtenir de si faibles valeurs si l'on prend en compte le fait que nous sommes positionnés en potentiel un peu en amont du pic de nucléation de l'erbium.

La première image obtenue par MEB est donnée ci-dessous pour une couche d'erbium seule.

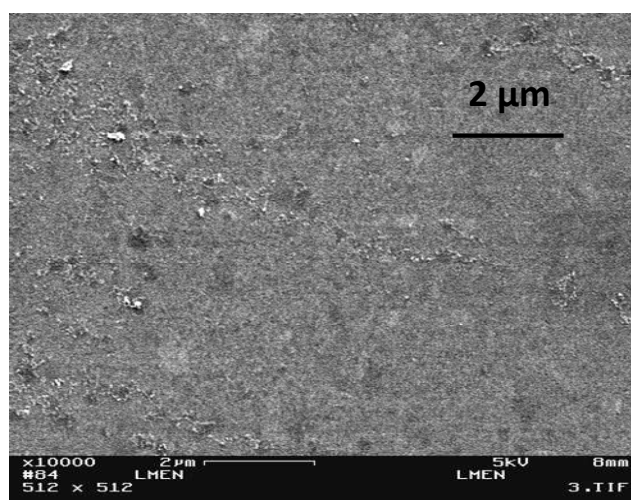


Fig. 30 : Image MEB d'une couche mince d'erbium électrodéposée à $-3,5 \text{ V}$ (électrode de référence en platine) à température ambiante et dans une solution contenant une concentration de 1 M en erbium, grandissement $\times 10000$.

Ces images d'un film d'erbium électrodéposé nous permettent de confirmer la présence du matériau sur le substrat. Celui-ci n'est cependant pas sous forme de film mais de petits grains en surface du substrat. Le spectre EDX réalisé sur cet échantillon nous confirme bien la présence du signal d'erbium sur tout le substrat.

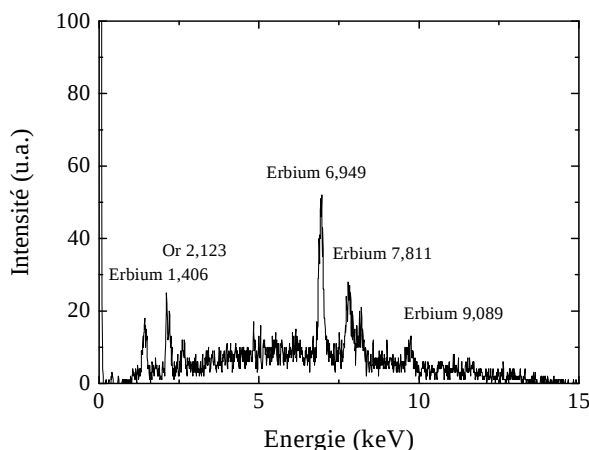


Fig. 31 : Spectre EDX réalisé sur un échantillon d'erbium électrodéposé à -3,5 V (référence en platine) pendant 2 h.

On observe très rapidement sur ce spectre EDX (fig. 31) que les signaux de l'erbium et de l'or ressortent en grande partie du signal de fond. Les pics positionnés à 1,4 ; 6,9 ; 7,8 et 9,1 keV correspondent au signal de l'erbium et celui positionné à 2,1 keV correspond à l'or provenant du substrat. Il existe par ailleurs un faible signal de chlore qui peut provenir quand à lui d'un reste de solution mal rincé ou d'un léger dépôt de chlore sur l'échantillon. Le matériau déposé est cependant de l'erbium pur et non du chlorure d'erbium car le signal du chlore est quasiment inexistant à côté de celui de l'erbium. Nous remarquons aussi l'absence de signal de soufre, qui signifierait une dégradation du liquide ionique durant le dépôt.

Au vu de ces résultats positifs, nous avons souhaité lancer une première expérience d'élaboration de couche mince silicium-erbium. Afin d'y parvenir nous avons élaboré une solution contenant une concentration en silicium et en erbium de 0,1 M pour le premier essai. Lorsqu'il aura été démontré qu'un tel dépôt est réalisable, nous pourrions alors revoir à la baisse la quantité d'erbium à électrodéposer dans la couche mince de silicium car il faut normalement de très faibles quantités d'erbium dans le dépôt pour obtenir de bons résultats en luminescence sans perdre les propriétés physiques du film mince de silicium.

2) Couche mince Si-Er

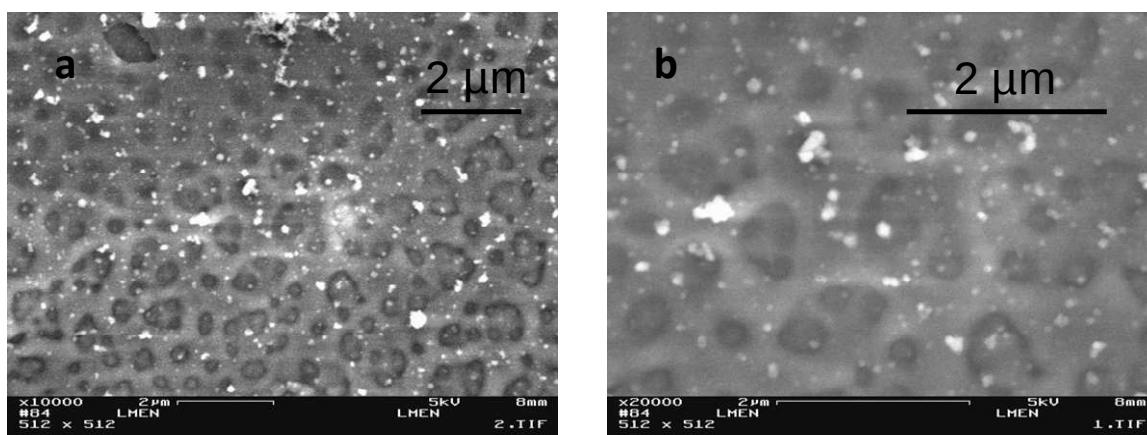


Fig. 32 : Images MEB d'une couche mince de silicium-erbium électrodéposée à -3,2 V vs. Pt à température ambiante et dans une solution contenant une concentration de 0,1 M en silicium et en erbium.

Les images MEB ci-dessus correspondent à un film mince de silicium-erbium élaboré à concentration équivalente des deux matériaux et à un potentiel de dépôt de -3,2 V (référence de platine). Le film ne semble pas occuper toute la surface du substrat et reste granulaire. Il existe des impuretés en surface qui conservent la charge induite par le faisceau du MEB. Un spectre EDX est acquis sur cette couche mince afin de déterminer si l'erbium s'est bien déposé au sein de ce film.

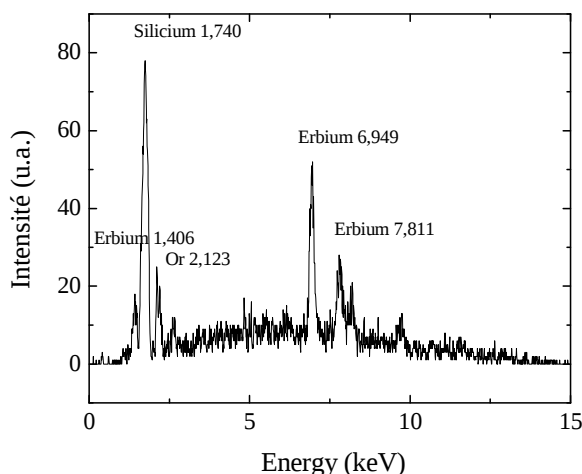


Fig. 33 : Spectre EDX d'un échantillon de silicium-erbium sous forme de couche mince élaboré à -3,2 V vs. Pt pendant 2 h).

Le spectre EDX de ce film mince est présenté ci-dessus. On peut y noter la présence des signaux de l'erbium à 1,4 ; 6,9 et 7,8 keV, du silicium à 1,7 keV et de l'or à 2,1 keV présent en surface du substrat. Nous avons donc pu électrodéposer une couche mince de silicium/erbium contenant une quantité approximativement équivalente d'erbium et de silicium.

Cette courte étude n'a cependant pu être que prospective et nous permet de montrer qu'il est possible de réaliser des films minces dopés erbium in-situ par intégration d'un sel d'erbium dans la solution électrolytique en adaptant le potentiel de dépôt appliqué. L'un des prochains buts sera de maîtriser la quantité d'erbium présente dans le film en modifiant la concentration d'erbium en solution ou le potentiel appliqué lors du dépôt.

Au niveau des films minces, la quantité d'erbium incorporée étant très importante, aucune luminescence à 1,54 μm n'a été détectée.

IV) Conclusion

Nous avons vu tout au long de ce chapitre les différentes études menées sur l'électrodépôt de films minces en liquide ionique. Nous avons pu mener deux études systématiques sur l'effet de la concentration en $\text{Si}^{(\text{IV})}$ et celui de la température au sein de la cellule électrochimique. Les courbes électrochimiques ont été analysées et ont permis de connaître l'évolution des valeurs de densité de charge, de courant limite de diffusion et les caractéristiques des pics de réduction lors du balayage en potentiel cathodique en fonction de ces deux facteurs. Parallèlement une étude morphologique a été menée via l'observation d'images MEB et AFM afin de connaître le mode de croissance des films minces et leur morphologie en fin de dépôt.

Cette étude nous permet de mieux connaître l'influence des paramètres de dépôt sur les mécanismes qui se produisent à l'interface électrode-solution et de pouvoir émettre des hypothèses

sur les réactions et interactions multiples qui se produisent à cette interface. Il reste cependant de nombreuses inconnues provenant du fait que ce travail a été prospectif et pionnier dans ce domaine encore peu connu de l'électrodépôt en liquide ionique. Une étude en temps réel *in-situ* ainsi que l'utilisation d'une microbalance à quartz auraient permis d'obtenir beaucoup plus d'informations sur les premières minutes du dépôt et sur la qualité du film déposé en ayant accès à la quantité de matière exacte de silicium ayant réagi.

Nous savons maintenant que la croissance du silicium se produit de façon granulaire suite à la nucléation du silicium sur la surface d'or. Le silicium semble aussi pouvoir se déposer plus facilement sur lui-même, que ce soit par une plus forte affinité ou une balance énergétique penchant vers l'accroissement du volume des germes plutôt que de leur nombre. Les paramètres de concentration et de température influent sur la taille et la densité des grains. Un apport d'énergie ou une augmentation de la concentration semblant favoriser l'apparition de nouveaux germes. Une fois que les grains ont atteint une certaine taille ils vont avoir tendance à coalescer, formant ainsi le film mince observé dans tous les cas. Lors de l'utilisation d'un solvant possédant un cation de taille inférieure nous avons observé un accroissement de la taille des grains et une augmentation de leur densité, qui peut provenir d'une diminution de la surface occupée par les cations du liquide adsorbés à l'électrode de travail.

En règle générale nous obtenons un film mince de silicium amorphe formé de grains et composé de silicium pur, d'une épaisseur pouvant être contrôlée selon les paramètres de dépôt et possédant des propriétés non négligeables de luminescence. Nous avons vu au cours du premier chapitre les différentes voies de synthèse usuelles pour l'élaboration de nanostructures de silicium, telles que la CVD ou l'évaporation. Ces méthodes permettent de faire croître des nanostructures en contrôlant les dimensions avec la durée de dépôt et permettent d'obtenir des structures amorphes ou cristallines selon les réactifs de départ et les paramètres de synthèse. Nous avons vu cependant qu'il existe une pollution par le catalyseur lors de la croissance par VLS et la présence d'une forte couche d'oxyde lors d'une croissance assistée par oxyde. De plus les voies de synthèse physiques usuelles nécessitent généralement de fortes contraintes, que ce soit en termes de température ou de pression (ultravide et plus de 300°C). La voie de synthèse que nous avons choisie nous permet d'obtenir un film mince de dimensions et de rugosité contrôlées selon les paramètres de synthèse. Nous n'obtenons aucune pollution métallique car nous n'utilisons pas de catalyseur et la présence d'une fine couche d'oxyde provient de la mise à l'air du film et peut être aisément retirée par un rinçage au HF. De plus cette voie de synthèse ne nécessite pas de travailler sous vide ni en température pour obtenir un film mince, ce qui est un des plus grands avantages de l'électrodépôt sur les voies de synthèse physique. Cette étude permet un contrôle des propriétés des films minces de silicium électrodéposés selon les paramètres de synthèse, que ce soit pour l'épaisseur, la rugosité ou la vitesse de croissance. Nous avons pu rapidement obtenir des résultats cohérents avec ceux obtenus par le Pr. Endrès sur différents substrats et nous avons de plus acquis la maîtrise des propriétés du film mince selon les paramètres de croissance.

Nous avons cependant vu au cours du premier chapitre qu'il pouvait y avoir un net avantage à utiliser pour cela des nanofils de silicium, amorphes ou cristallins. L'étude réalisée sur les films minces nous aura principalement servi à mieux comprendre les phénomènes se produisant à l'interface électrode/solution et nous nous en servirons pour comprendre les phénomènes se produisant en milieu confiné : par exemple dans les membranes servant de guide lors de la croissance des nanofils, que nous verrons dans le chapitre suivant. Nous avons consacré une grande partie du temps imparti à réaliser pour la première fois l'électrodépôt de nanofils de silicium ainsi que leur caractérisation selon les paramètres expérimentaux. Nous allons maintenant décrire les

résultats obtenus pour l'électrodépôt de nanofils et les applications que nous pouvons envisager pour ceux-ci au vu des demandes actuelles dans la recherche et l'industrie.

1. N. Borisenko, S. Zein El Abedin, F. Endres, *In Situ STM Investigation of Gold Reconstruction and of Silicon Electrodeposition on Au(111) in the Room Temperature Ionic Liquid 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide*, J. Phys. Chem. B, 110, 12, 6250-6256, 2006
2. S. Zein El Abedin, N. Borissenko, F. Endres, *Electrodeposition of nanoscale silicon in a room temperature ionic liquid*, Electrochemistry Communications, 6, 5, 510-514, 2004
3. S. Zein El Abedin, A.Y. Saad, H.K. Farag, N. Borisenko, Q.X. Liu, F. Endres, *Electrodeposition of selenium, indium and copper in an air- and water-stable ionic liquid at variable temperatures*, Electrochimica Acta, 52, 8, 2746-2754, 2007
4. K.R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, *Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids*, Pure Appl. Chem, 72, 12, 2275-2287, 2000
5. T. Mizumo, E. Marwanta, N. Matsumi, H., Ohno, *Allylimidazolium halides as novel room temperature ionic liquids*, Chemistry Letters, 33, 10, 2004
6. H. Liu, Y. Liu, J. Li, *Ionic liquids in surface electrochemistry*, Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 1685-1697, 2010
7. S. I. Smedley, *The Interpretation of Ionic Conductivity in Liquids*, Plenum Press, 1980
8. W. Xu, E. I. Cooper, C. A. Angell, *Ionic liquids: Ion mobilities, Glass Temperatures, and fragilities*, J. Phys. Chem. B, 107, 25, 6170-6178, 2003
9. H. Tokuda, T. Tsuzuki, M. A. B. H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, M., *Physicochemical Properties and structures of Room temperature ionic liquids. 3. Variation of cationic structures*, J. Phys. Chem. B, 110, 6, 19593-19600, 2006
10. F. Endres, A. P. Abbott, D. R. MacFarlane, *Electrodeposition from ionic liquids*, Wiley-VCH 2008
11. E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochemical Phase formation and Growth*, Wiley-VCH, 1996
12. A. Milchev, *Electrocrystallization: fundamentals of nucleation and growth*, Kluwer Academic Publishers, 2002
13. M. Froment, *Mécanisme de croissance et formation des défauts dans les couches minces en microscopie et diffraction électroniques*, Rev. Phys. Appl., 15, 2, 271-276, 1980
14. R. Winand, *Electrocrystallisation. Théorie et applications*, Journal de Physique IV Colloque C1, supplément au Journal de Physique III, 4, 1994
15. W. Freyland, C.A. Zell, S. Zein El Abedin, F. Endres, *Nanoscale electrodeposition of metals and semiconductors from ionic liquids*, Electrochimica Acta, 48, 20-22, 3053-3061, 2003
16. S. Legeai, S. Diliberto, N. Stein, C. Boulanger, J. Estager, N. Papaiconomou, M. Draye, *Room-temperature ionic liquid for lanthanum electrodeposition*, Electrochemistry Communications, 101 11, 1661-1664, 2008
17. P.-Y. Chen, M.-J. Deng, D.-X. Zhuang, *Electrochemical codeposition of copper and manganese from room-temperature N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid*, Electrochimica Acta, 54, 27, 6935-6940, 2009
18. A. Ispas, B. Adolphi, A. Bund, F. Endres, *On the electrodeposition of tantalum from three different ionic liquids with the bis(trifluoromethyl sulfonyl) amide anion*, Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 8, 1793-1803, 2010
19. F. Endres, O. Höfft, N. Borisenko, L. H. Gasparotto, A. Prowald, R. Al-Salman, T. Carstens, R. Atkin, A. Bund, S. Zein El Abedin, *Do solvation layer of ionic liquids influence electrochemical reactions ?*, Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 8, 1724-1732, 2010
20. R. Atkin, G. G. Warr, *Structure in confined room-temperature ionic liquid*, J. Phys. Chem. C, 111, 13, 5162-5168, 2007
21. R. Hayes, G. G. Warr, R. Atkin, *At the interface: solvation and designing ionic liquids*, Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 1709-1723, 2010
22. R. J. Gale, R. A. Osteryoung, *The electrical double layer at mercury in room temperature aluminium chloride: 1-butylpyridinium ionic liquids*, Electrochim. Acta, 25, 11, 1527-1529, 198
23. Nanjundiah, S. F. McDevitt, V. R. Kock, *Differential Capacitance measurements in solvent-free ionic liquids at Hg and C interface*, J. Electrochem. Soc., 144, 10, 3392-3397, 1997
24. C. Nanjundiah, J. L. Goldman, S. F. McDevitt, V. R. Kock, *Effect of co-solvents on capacitance measurements in ionic liquids*, Proc. Electrochem. Soc., (1997), 96-25, 301, 1997
25. F. Endres, S. Zein El Abedin, A. Y. Saad, E. M. Moustafa, N. Borissenko, W. E. Price, G. G. Wallace, D. R. MacFarlane, P. J. Newman, A. Bund, *On the electrodeposition of titanium in ionic liquids*, Phys. Chem. Chem. Phys., 10, 16, 2189-2199, 2008
26. D. M. Kolb, *Reconstruction phenomena at metal-electrolyte interfaces*, Progress in Surface Science, 51, 2, 109-173, 1996
27. J.C. Ziegler, R.I. Wielgosz, D.M. Kolb, *Pb deposition on n-Si electrodes*, Electrochimica Acta, 45, 4-5, 827-833, 1999
28. K.I. Popov, N.V. Krstajic, R.M. Pantelic, S.R. Popov, *Dendritic electrocrystallisation of lead from lead nitrate solution*, Surface Technology, 26, 2, 177-183, 1985

29. D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *Pyrrolidinium Imides: A new family of molten salts and conductive plastic crystal phases*, J. Phys. Chem. B, 103, 20, 4164-4170, 1999
30. 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, Fiche MSDS, N°CAS 223437-11-4
31. S. Zein El Abedin, E. M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, F. Endres, *Electrodeposition of Nano- and Microcrystalline Aluminium in Three Different Air and Water Stable Ionic Liquids*, Chem. Phys. Chem., 7, 7, 1535 – 1543, 2006
32. D. E. Carlson, C. R. Wronski, *Amorphous silicon solar cell*, Appl. Phys. Lett., 28, 11, 671-673, 1976
33. R. E. I. Schropp, M. Zeman, *Amorphous and microcrystalline silicon solar cells: Modeling, Materials and Device Technology*, Kluwer Academic Publishers, 1998
34. J. Yang, A. Banerjee, S. Guha, *Triple-junction amorphous silicon alloy solar cell with 14,6% initial and 13,0% stable conversion efficiency*, Appl. Phys. Lett., 70, 22, 2975-2977, 1997
35. R. A. Street, *Technology and Applications of Amorphous silicon*, Springer serie in materials science, 2000
36. D. Larcher, S. Beattie, M. Morcrette, K. Edström, J.-C. Jumas, J.-M. Tarascon, *Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrode for Li-ion batteries*, J. Mater. Chem., 17, 3759-3772, 2007
37. S. D. Beattie, D. Larcher, M. Morcrette, B. Simon, J.-M. Tarascon, *Si electrodes for Li-ion batteries-A new to look at an old problem*, J. Electrochem. Soc., 155, 2, 158-163, 2008
38. C. Dahmen, A. Janotta, D. Dimova-Malinovska, S. Marx, B. Jeschke, B. Nies, H. Kessler, M. Stutzmann, *Surface functionalization of amorphous silicon and silicon suboxides for biological applications*, Thin Solid Films, 427, 1-2, 201-207, 2003
39. W. Moritz, T. Yoshinobu, F. Finger, S. Krause, M. Martin-Fernandez, M. J. Schöning, *High resolution LAPS using amorphous silicon as the semiconductor material*, Sensors and ActuatorsB: Chemical, 103, 1-2, 436-441, 2004
40. Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A. M. Martínez, *Electrochemical behaviour of erbium in the eutectic LiCl-KCl at W and Al electrodes*, Electrochimica Acta, 51, 10, 1941-1951, 2006

Chapitre 4 : Elaboration de nanofils et nanotubes de silícium

Parallèlement à l'étude des couches minces, nous avons étudié l'électrodépôt de nanofils de silicium au sein de matrices en remplaçant le substrat plan de silicium doré par une membrane poreuse comprenant un côté conducteur métallisé et des pores de taille contrôlée en grande quantité. En appliquant tout d'abord les paramètres utilisés pour les couches minces, nous avons pu élaborer nos premiers nanofils et par la suite développer et affiner les conditions de dépôt.

Dans ce chapitre, nous verrons tout d'abord comment se réalise un électrodépôt sur un substrat poreux tel que les membranes en polycarbonate et comment évoluent les voltamogrammes et les courbes de chronoampérométrie lorsqu'on utilise ce type de support. Nous étudierons ensuite les caractéristiques structurales des nanofils obtenus. Les spectroscopies Raman, EDX, EELS, les microscopies électroniques à balayage et en transmission et la diffraction de rayons X ont permis de montrer que les fils étaient amorphes, composés de silicium pur et oxydés en surface après une remise à l'air. Des traitements de recuit permettent de cristalliser les nanofils obtenus tout en gardant leur intégrité. En fonction de leur diamètre et de leur état cristallin ou amorphe, les nanofils élaborés ont permis d'obtenir de la luminescence dans le domaine du visible et à température ambiante. Les résultats de photoluminescence laissent à penser que l'émission résulte d'un confinement spatial des porteurs de charge dans les nanofils.

Les nanofils ont ensuite été dopés à l'erbium lors du dépôt ce qui a permis, après recuit thermique, d'obtenir de l'émission à 1,55 μm .

La dernière partie de ce chapitre concerne l'obtention de nanotubes de silicium lorsque le diamètre des pores de la membrane est important ($> 100 \text{ nm}$). Même si le mécanisme de formation des nanotubes n'est pas entièrement compris du fait du peu d'études théoriques sur l'électrodépôt en solvant ionique, nous avons essayé de voir comment les différents paramètres d'élaboration (concentration, température, liquide ionique...) influaient sur les processus de croissance.

I) Nanofils de silicium : Synthèse et Caractérisation

1) Mise en place de la technique d'électrodépôt des nanofils

Nous avons vu en introduction que les procédés physiques étaient les moyens les plus fréquemment utilisés pour obtenir des nanofils de silicium. Nous avons aussi vu que l'électrodépôt était un moyen rapide et généralement sûr d'obtenir des couches minces métalliques ou semi conductrices en solvant aqueux ou plus récemment en liquide ionique. Cependant, comme nous l'avons mentionné, l'utilisation de ce type de solvant en électrochimie et plus particulièrement pour l'électrodépôt est très récente et les études portant sur le sujet sont peu nombreuses. Il nous a donc fallu concevoir et mettre en place le dispositif permettant le dépôt de nanofils de silicium en membrane poreuse et étudier les conditions optimales permettant l'électrodépôt, par comparaison avec les résultats obtenus pour les films minces.

Comme le liquide ionique doit être très pur préalablement au dépôt, il nous a fallu alors mettre en place le procédé de purification vu dans le second chapitre. Par la suite, nous avons dû réaliser et optimiser la cellule au sein de laquelle serait effectué le dépôt. Celle-ci devait remplir de nombreuses conditions : être résistante à l'acide afin de pouvoir être purifiée, être résistante à la température afin de réaliser les expériences en température, pouvoir être munie d'un système de chauffage pour les mêmes raisons et être chimiquement et électrochimiquement inerte afin de ne

pas fausser les réactions et résultats. C'est ainsi que nous sommes parvenus au système entièrement composé de Téflon que nous avons vu au second chapitre.

Pour le dépôt de silicium sous forme de nanofils, nous avons dû utiliser des membranes, servant de moules pour la croissance du silicium. Suite à de précédentes études sur les nanofils de CoPt et de CdSe réalisées au laboratoire, nous avons utilisé en premier lieu des membranes de polycarbonate (Société "it4ip", Ferrain, cf. Chap 2, III. 2.), un polymère isolant possédant une grande densité de pores de taille connue et contrôlée. Ces membranes sont réalisées pour la croissance et possèdent donc des pores d'un diamètre connu et régulier, à l'inverse des membranes commercialisées dans le but de servir de filtres. Nous disposions alors de plusieurs diamètres de pores : 400, 110 et 15 nm.

Un récapitulatif des différentes membranes utilisées et de leur propriétés est décrit ci-dessous.

Type de membrane	Taille des pores (nm)	Densité des pores (cm ⁻²)	Epaisseur de la membrane (μm)
Polymère M400	400	1,5x10 ⁸ et 1x10 ⁷ ou 4x10 ⁸	20 et 5
Polymère M110 (En théorie M90)	110	6x10 ⁸	20
Polymère M15	10-30	1x10 ⁹	20

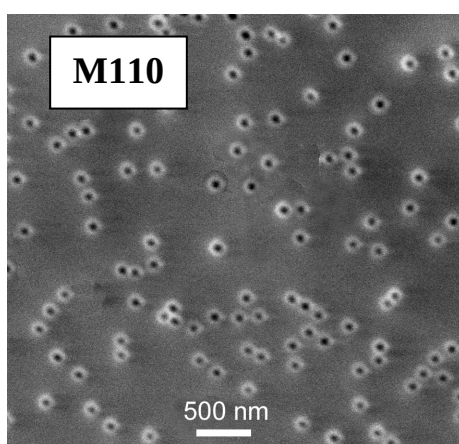


Fig. 1 : Image MEB d'une membrane de polycarbonate M110 en vue de dessus.

On peut remarquer que si les membranes M400 ont des pores de diamètres correspondant au diamètre commercial annoncé, les membranes M90 et M15 ont des pores plus grands que les diamètres annoncés. Néanmoins, dans le cas des M90, les pores sont tous homogènes avec des diamètres de 110 nm, nous avons donc choisi d'indiquer directement pour chaque annotation « M110 » au lieu de « M90 ». Pour les M15, les diamètres des pores sont moins homogènes et varient de 10 à 30 nm.

2) Etude électrochimique

Les courbes typiques issues des études électrochimiques correspondant à des dépôts de silicium en membrane polycarbonate sont présentées et décrites ci-dessous. Les conditions utilisées lors de ces premiers dépôts ont été choisies par rapport aux résultats obtenus pour des films

minces. La concentration de la solution en $\text{Si}^{(\text{IV})}$ a été fixée à 0,1 M qui correspond à la concentration pour laquelle les films minces étaient plus homogènes et moins rugueux. Pour chaque type de membrane utilisé, le potentiel de dépôt doit être déterminé en identifiant le pic de réduction du silicium observé sur le voltamogramme. La température que nous avons utilisée correspond à la température ambiante de la boîte à gants, d'environ 25°C. Nous avons par la suite interprété ces courbes par analogie avec celles obtenues pour un dépôt de silicium sur un substrat doré sans membrane.

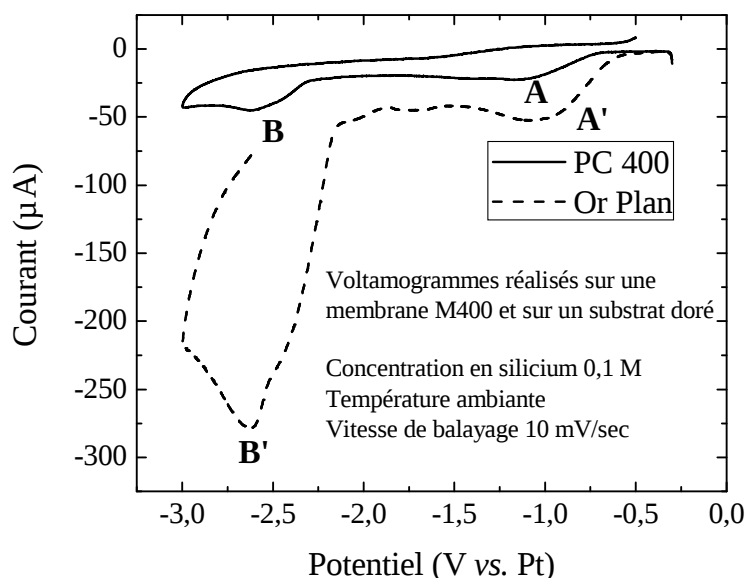


Fig. 2 : Voltamogramme précédant un dépôt de silicium en membrane M400 (trait plein, vitesse de balayage 10 mV/sec, référence en platine) et comparaison avec un voltamogramme réalisé sur substrat plan doré dans les mêmes conditions, (pointillés).

L'observation de ce voltamogramme nous permet rapidement d'isoler certains pics importants pour l'électrodépôt de silicium. Nous remarquons tout d'abord la présence d'un pic large mais peu intense aux environs de -1 V vs. Pt (A), qui peut correspondre au phénomène de reconstruction d'or que l'on retrouve pour les films minces (pic A'). On remarque ensuite la présence d'un pic plus important aux alentours de -2,6 V vs. Pt (B) que l'on peut attribuer à la réduction du silicium. Aux potentiels inférieurs à ce pic on observe une diminution du courant suite à la mise en place du régime de diffusion puis une augmentation brutale due à la dégradation du liquide ionique lorsqu'on atteint des potentiels trop négatifs. Cette courbe nous permet de bien situer le potentiel à appliquer pour le dépôt.

Nous remarquons enfin que les valeurs de potentiel des pics sont inchangées mais que les courants relevés (courants de pics et de diffusion) sont inférieurs lorsque nous travaillons en membrane. Ceci est dû au fait que la surface disponible lors du dépôt est plus petite qu'en 2D car elle est réduite à la surface des pores et dépend donc de la densité de pores et de leur diamètre.

Pour chaque type de membrane utilisée, il est nécessaire de faire un voltamogramme avant de réaliser le dépôt. Les voltamogrammes correspondant aux membranes contenant des pores plus petits, M110 et M15 sont reportés sur la figure 3.

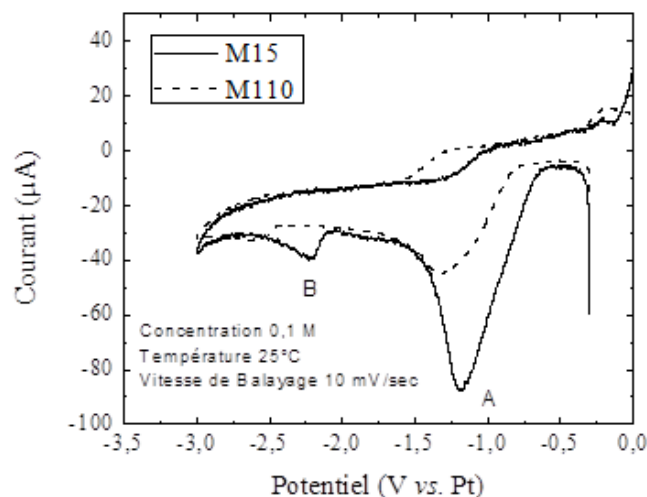


Fig. 3 : Voltammogrammes réalisés avant un dépôt de silicium en membrane M110 (pointillés) et M15 (trait plein), électrode de référence en platine.

Les voltammogrammes de la figure 3 correspondent à une étude réalisée sur une membrane M110 (pointillés) et M15 (trait plein). On remarque toujours la présence du pic à -2,4/-2,5 V vs. Pt (B). L'intensité du pic de réduction du silicium est réduite (environ -40 μA au lieu de -50 μA pour les M400). Nous savons par ailleurs que la surface d'or accessible est diminuée, du fait de la diminution des diamètres des pores et ceci peut être la raison de la faible intensité du pic.

Le fait que l'intensité du pic A augmente relativement à celle du pic B pour ces deux types de membranes ne peut pas s'expliquer par la réorganisation de l'or car cela signifierait que la surface d'or augmente et dans ce cas le pic de réduction du silicium verrait aussi son intensité augmenter. Or on remarque ici que l'intensité du premier pic augmente et devient même plus importante lors de l'utilisation de membranes M110 et M15. Comme cependant la fenêtre du solvant ne semble pas ou peu être affectée et permet toujours la réduction du silicium, nous ne nous sommes pas intéressés outre mesure à ce pic lié à la reconstruction de l'or.

Les courbes de chronoampérométrie réalisées lors du dépôt avec des membranes M400 et M110 sont reportées sur la figure 4. Ces courbes correspondent à un dépôt réalisé à un potentiel de -2,8 V vs. Pt dans une solution concentrée en silicium à 0,1 M. Elle comporte 3 phases distinctes : une phase où le courant chute en valeur absolue de -900 à -70 μA (zone A), suivie d'un minimum à environ -70 μA puis d'une légère augmentation en valeur absolue (zone B) jusqu'à atteindre un pseudo-plateau vers -120 à -140 μA . Le courant chute ensuite jusqu'aux environs de -90 μA au bout de 2 h de dépôt (C). Il tend par la suite rapidement vers 0 si nous poursuivons encore le dépôt, à l'instar de ce que nous avons pour un film mince. La forme des courbes est analogue à ce que nous avons pu obtenir au chapitre 3 pour les films minces (Chap.3, I. 2.). Il y a tout d'abord mise en place de la couche de diffusion au potentiel appliqué (zone A) puis augmentation de la surface active suite à la nucléation du silicium sur la surface d'or (zone B). Enfin le courant relevé finit par tendre vers 0 (zone C), indiquant l'absence de transfert électronique et donc que le silicium ne se dépose plus, en raison d'une passivation éventuelle ou d'une faible conduction du matériau déposé.

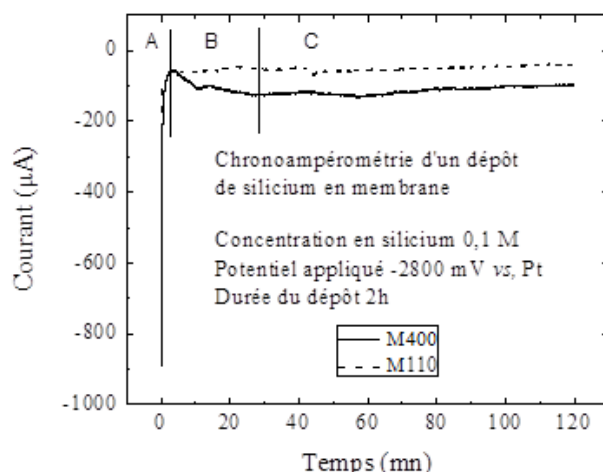


Fig. 4 : Courbe de chronoampérométrie typique d'un dépôt de silicium en membrane M400 et M110 pour un potentiel de dépôt de -2,8 V vs. Pt.

Le comportement observé lors du dépôt de nanofils en solution aqueuse est habituellement différent ^[1,2] : le courant relevé (zone C) atteint un plateau puis augmente en valeur absolue au bout d'un certain temps. Ceci signifie généralement que l'on est parvenu à remplir la totalité des pores et que le matériau continue à croître au dessus de la membrane en formant des îlots. Ce phénomène ne se retrouve pas dans nos échantillons. Le comportement n'est donc pas le même et nous pouvons supposer que les pores de la membrane ne seront pas remplis. Il y'a donc bien aussi un facteur limitant lors du dépôt de silicium en membrane, comme il en existe pour les films minces.

3) Dépôts des nanofils de silicium en membrane et caractérisation

L'électrodépôt de nanofils de silicium a été abordé suite à l'étude des films minces. Cette première étude (Chap.3) nous a permis de déterminer les paramètres importants lors de l'électrodépôt de silicium en liquide ionique. Nous avons tout d'abord réalisé les premiers dépôts dans des conditions standards, à partir d'une solution de SiCl_4 de concentration 0,1 M, à température ambiante et au potentiel déterminé par voltammétrie, soit -2,6 à -2,7 V vs. Pt dans les membranes M400, M110 et M15. Les membranes sont ensuite dissoutes à l'aide de chloroforme et la couche d'or enlevée avec une solution de KI/I_2 afin de récupérer les nanofils sur un substrat plan pour faire les observations en microscopies ou en spectroscopies. Le liquide ionique utilisé possède une faible tension superficielle ($32,3 \text{ mN.m}^{-1}$) ^[3], il est donc mouillant et doit pénétrer dans les pores de chacune des membranes quel que soit leur diamètre (M400, M110 ou M15). Le dépôt dans des membranes de diamètre de pore égal à 110 (M110) ou 15 nm (M15) se déroule de la même façon que pour les membranes M400. Les conditions définies sont les mêmes : concentration en $\text{Si}^{(\text{IV})}$ 0,1 M, électrodes de platine, solvant purifié et potentiel appliqué de -2,7 à -2,8 V vs. Pt selon le voltamogramme obtenu.

3.1) Morphologie des nanofils

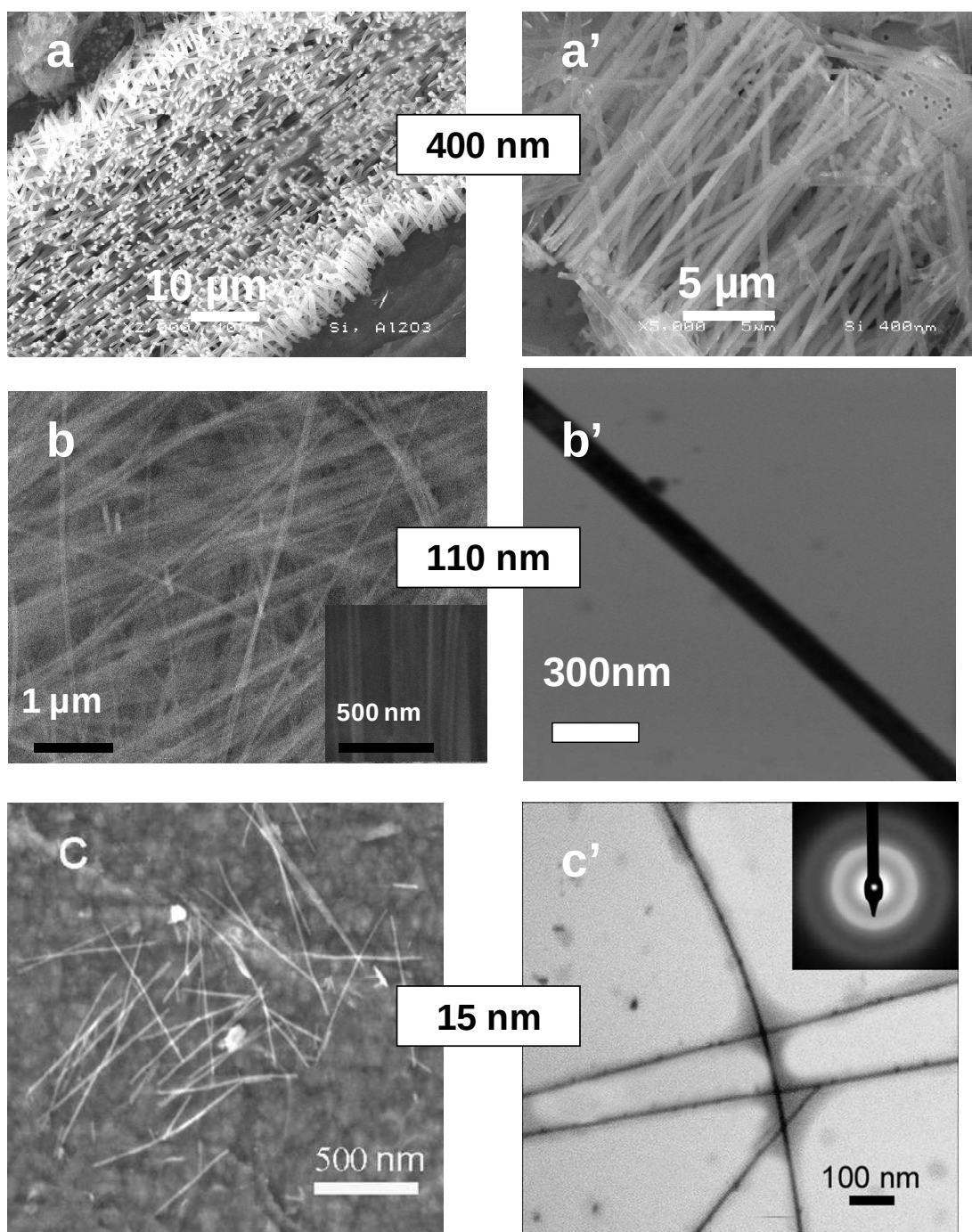


Fig. 5 : Images MEB et MET en champs clair de nanofils de silicium obtenus dans des membranes M400 (a, a'), M110 (b, b') et M15 (c, c') à un potentiel de dépôt de -2,7 V vs. Pt avec une concentration en $\text{Si}^{(IV)}$ de 0,1 M.

Nous remarquons sur les images de la figure 5 la présence de nanofils en grande quantité quel que soit le diamètre des pores de la membrane. Ceux-ci se présentent généralement sous forme de groupes assemblés comme sur l'image a'. Nous remarquons aussi sur les images a' et b en particulier que la longueur des nanofils observés correspond à celle de la membrane. Il est très probable que sur l'image c les nanofils aient été brisés lors de la dissolution de la membrane PC car leur longueur n'est d'environ que d'un micron, cependant la majeure partie des nanofils conservent

une longueur équivalente à celle de la membrane et ce malgré les fortes contraintes dues au processus de dissolution de la membrane. Les analyses des différentes images obtenues pour différents dépôts confirment bien que les diamètres observés sont bien homogènes pour tous les diamètres de pores puisqu'on obtient des diamètres de 400 ± 10 nm pour les pores de 400 nm, 110 ± 5 nm pour les pores de 110 nm et 15 ± 2 nm pour les pores de plus petits diamètres. Cette méthode est donc très intéressante car le contrôle des caractéristiques des fils, longueurs et diamètres ne dépend que de la taille des pores et de l'épaisseur de la membrane. Si pour les membranes de polycarbonate commerciales, les pores les plus petits sont ceux de 15 nm, les membranes d'alumine pourraient permettre d'obtenir des tailles de pores de quelques nanomètres ^[4]. Des expériences sont en cours pour faire croître des fils de diamètres plus petits mais le changement de type de membranes nécessite de revoir les conditions de dépôt. Comme on peut le voir pour le fil de 110 nm isolé, les bords du NF sont peu rugueux et les fils semblent flexibles et peu cassants (à part ceux de 400 nm de diamètre). Pour les nanofils de grands diamètres, on peut remarquer que le diamètre à la base des nanofils est plus petit (cf. fig. 6, flèche). Ceci est lié à la présence d'or au sein des nanopores. En effet, lorsque la couche d'or est pulvérisée au dos de la membrane, une partie de celui-ci entre aussi dans les pores. Cet effet se retrouve majoritairement sur les plus grands nanofils (diamètre) car l'épaisseur d'or pulvérisé est plus importante.

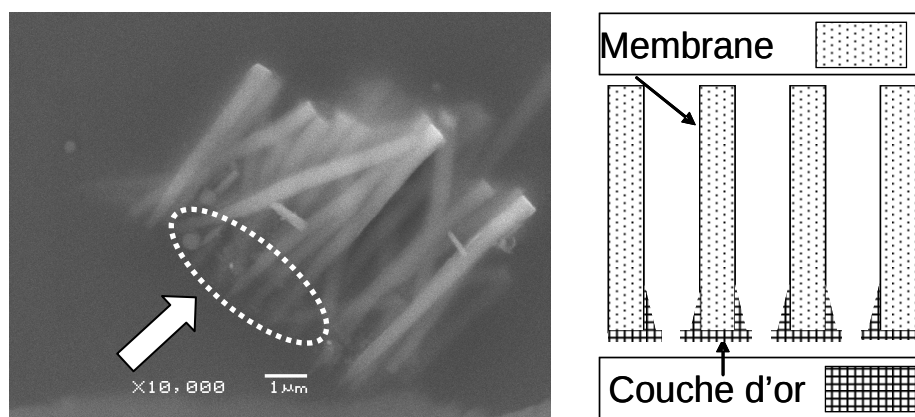


Fig. 6 : Image MEB de nanofils de 400 nm et schéma représentant l'or déposé sous la membrane M400 lorsqu'on pulvérise la couche d'or conductrice.

La diffusion de l'or dans les pores ^[5,6] réduit le diamètre disponible pour le dépôt de silicium dans le bas du pore mais permet la conduction nécessaire à la réduction des ions silicium comme nous le voyons sur la figure 6. Ce point sera abordé plus spécifiquement dans la partie traitant de la croissance de nanotubes.

3.2) Composition des nanofils

Afin de connaître l'état des nanofils et leur composition, des expériences de caractérisation structurale ont été menées.

Le spectre de spectrométrie Raman et le cliché de diffraction électronique de la figure 7 sont caractéristiques des nanofils des différents diamètres. Les mesures Raman montrent la présence systématique d'une bande large située à 480 cm^{-1} caractéristique de la présence de silicium amorphe ^[7]. Les anneaux diffus et larges visibles sur le cliché de diffraction électronique sont aussi caractéristiques de la présence de silicium amorphe. Les fils élaborés par électrodépôt contiennent donc du silicium sous forme amorphe.

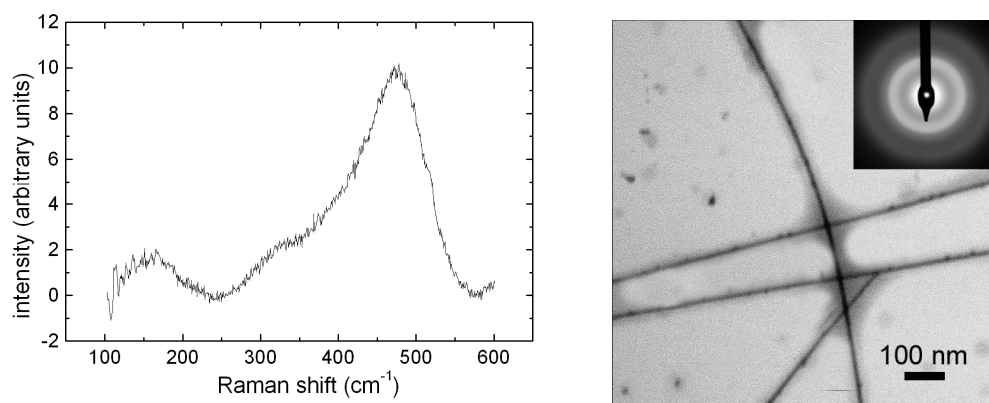


Fig. 7 : A gauche, spectre Raman obtenu sur des fils de 110 nm de diamètre, à droite, image MET de nanofils de 15 nm de diamètre et cliché de diffraction électronique associé.

Afin d'avoir des informations sur la composition des fils, des analyses EDX couplées aux analyses MEB ou MET ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons. Il semble d'après le spectre EDX effectué sur des nanofils de 110 nm de diamètre que les fils soient majoritairement constitués de silicium avec un peu d'oxygène.

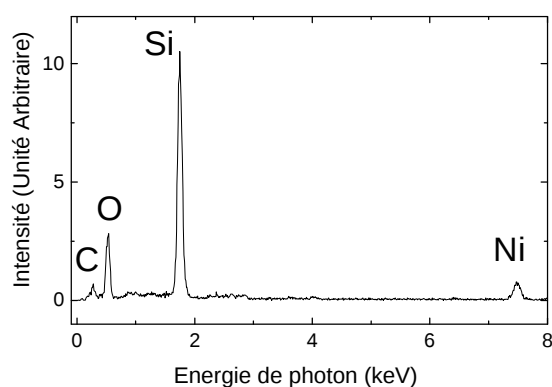


Fig. 8 : Spectre EDX réalisé sur un échantillon de nanofils de 110 nm de diamètre.

Le spectre EDX de la figure 8 est réalisé sur un groupe de nanofils et nous montre tout d'abord que ceux-ci sont composés de silicium pur ne contenant pas d'impuretés, le nickel provenant de la grille de MET sur laquelle sont déposés les nanofils. On observe aussi la présence d'oxygène dans ou sur les nanofils. Le signal du carbone se retrouve aussi, dû aux restes de membrane non dissous et encore présents sur le substrat. Aucune autre impureté n'a été détectée (dans la limite de sensibilité des appareils) sur l'ensemble des fils élaborés. En particulier, l'or évaporé sur la membrane ne semble pas diffuser au cœur du nanofil, ce qui ferait alors de l'électrodépôt une méthode avantageuse par rapport aux méthodes physiques telles que la CVD ou des traces d'or se retrouvent tout au long des nanofils de silicium élaborés par diffusion du catalyseur dans le nanofil lors de la croissance (Chap.1, II. 2.). Le fait que l'or ne diffuse pas est dû à la différence de mécanisme régissant la croissance des nanofils entre les techniques CVD et l'électrodépôt : dans le cas de l'électrodépôt, l'or ne sert pas de catalyseur à la croissance contrairement à la CVD et n'est pas nécessaire à la croissance des nanofils.

Afin de savoir si l'oxygène provenait d'un reste de membrane et était donc localisé ponctuellement sur les nanofils ou si ce signal était réparti de façon homogène sur les nanofils, nous avons effectué une cartographie EDX en STEM sur des nanofils de 110 nm de diamètre (toujours après dissolution de la membrane).

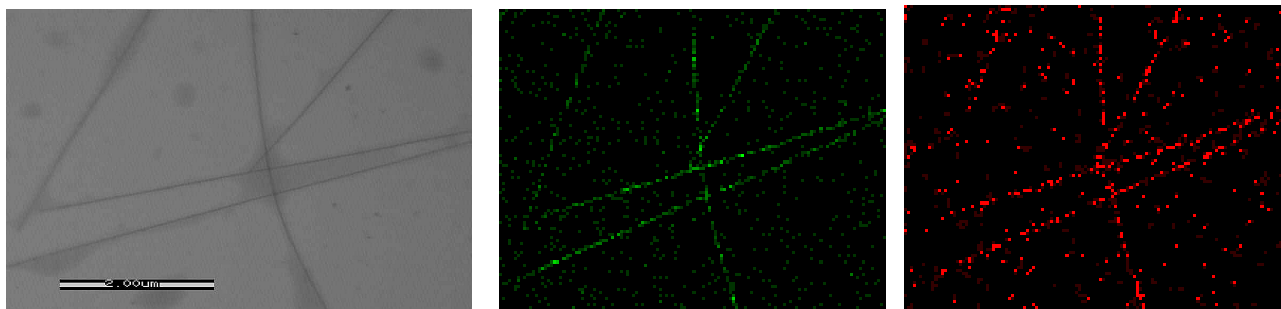


Fig. 9 : Image MET de nanofils de 110 nm et cartographie EDX associée pour le silicium (au milieu) et l'oxygène (à droite).

Sur la figure 9, on voit clairement que le signal du silicium (image du milieu) est corrélé à l'image MET des nanofils avec uniquement présence de silicium sur les nanofils. Pour l'oxygène, même si du signal est présent un peu partout sur l'image du fait de la présence d'oxygène sur la grille et d'un faible niveau d'intensité qui se situe juste au dessus du bruit de fond, on peut voir que l'oxygène est également présent sur toute la longueur des nanofils.

La question qui se pose alors est de savoir s'il s'agit d'une oxydation se passant pendant la croissance et amenant de l'oxydation de cœur ou s'il s'agit uniquement d'une oxydation de surface du nanofil qui interviendrait lors de la mise à l'air des nanofils après dissolution de la membrane. Nous avons alors effectué sur les fils un traitement à l'acide fluorhydrique (HF) à 5% pendant 5 mn pour éliminer les impuretés de surface.

Suite à ces traitements, il s'avère que les fils ne contiennent plus du tout d'oxygène comme le montrent les spectres d'absorption infrarouge de la figure 10 où l'on peut voir la disparition de la bande caractéristiques des liaisons Si-O^[8] après l'attaque chimique et l'apparition de la bande caractéristique des liaisons Si-H^[9]. Les deux spectres de la figure 10 présentent des pics différents, situés à 1000 cm⁻¹ et à 630 et 2000 cm⁻¹ selon que l'échantillon ait été traité ou non. Le pic situé à 1000 cm⁻¹ correspond à la présence de liaisons Si-O^[9,10], il s'agit du pic associé à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison Si-O. La présence d'un second pic non présenté ici à 460 cm⁻¹ correspond à la vibration de basculement de la liaison Si-O et confirme la présence d'oxyde de silicium. La bande large située entre 3000 et 3600 cm⁻¹ correspond quand à elle à la vibration d'élongation de la liaison O-H, signifiant la présence d'eau sur le substrat ou adsorbée en surface des nanofils. Une petite bande à 2200 cm⁻¹ est associée à la vibration d'élongation de la liaison Si-H lors de la présence majoritaire d'oxygène à la surface du silicium. La seconde courbe (pointillés) présente 2 pics distincts à 630 et 2000 cm⁻¹ correspondant pour le premier à la vibration de torsion de la liaison Si-H et pour le second à la vibration d'élongation de la liaison Si-H comme pour la première courbe. Ce second pic est cependant décalé vers les longueurs d'onde plus faibles et son intensité augmente beaucoup après un rinçage par HF. Le pic à 1000 cm⁻¹, associé à la liaison Si-O, disparaît en majeure partie après le rinçage.

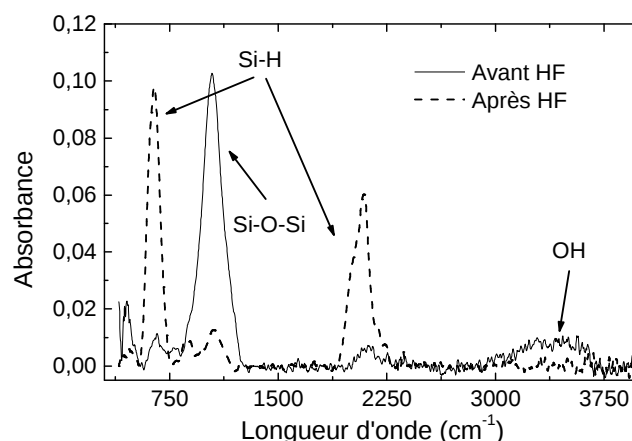


Fig. 10 : Spectre d'absorption infrarouge effectué sur un paquet de nanofils de diamètre égal à 400 nm, avant (courbe pleine) et après (courbe en pointillés) un traitement de 5 mn dans une solution de HF à 5%.

L'évolution des spectres infrarouges avant et après rinçage par HF à 5% montrent bien que l'oxygène présent avant rinçage disparaît quasiment totalement par la suite pour être remplacé par de l'hydrogène. Ce spectre nous permet de prouver que la présence d'oxygène constatée par EDX se situe uniquement en surface du fil et qu'un simple rinçage par HF à 5% permet la passivation de la surface des nanofils par création de liaisons Si-H. La couche d'oxyde formée en surface des nanofils doit alors provenir du fait que l'on sorte les échantillons à l'air à la suite du dépôt. Une couche d'oxyde doit se former à la surface des nanofils lors de la sortie de la boîte à gants ou de la dissolution de la membrane.

Ces résultats sont confirmés par des analyses EDX pour lesquelles on s'aperçoit sur la figure 11 que le signal de l'oxygène est quasiment indétectable après l'attaque au HF. Il est à noter que le faible temps de traitement chimique (5 min) ne fait pas varier le diamètre des fils de façon notable ce qui confirme bien que l'oxygène provient de la pollution due à la remise à l'air.

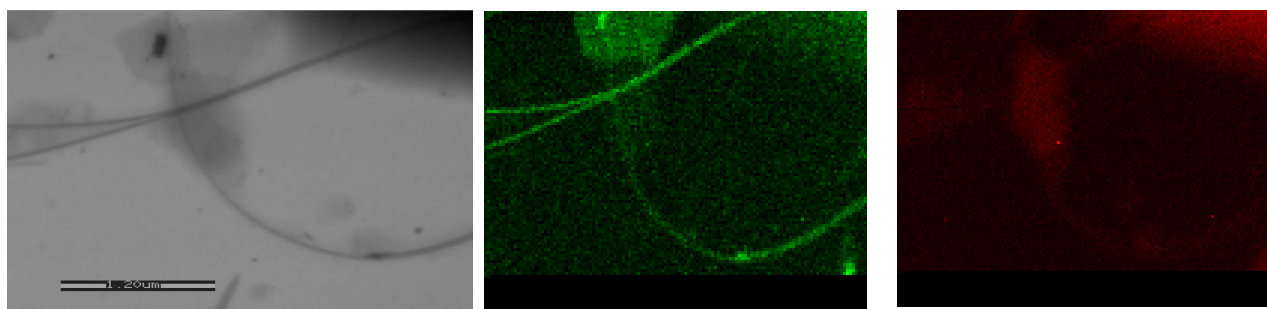


Fig. 11 : Image MET de nanofils de 110 nm après attaque à l'HF 5% et cartographie EDX associée pour le silicium (au milieu) et l'oxygène (à droite).

Afin de confirmer ces études, une analyse par EELS sur un nanofil de diamètre 400 nm observé par MET en coupe transverse a été réalisée, au cœur et sur la coquille de celui-ci.

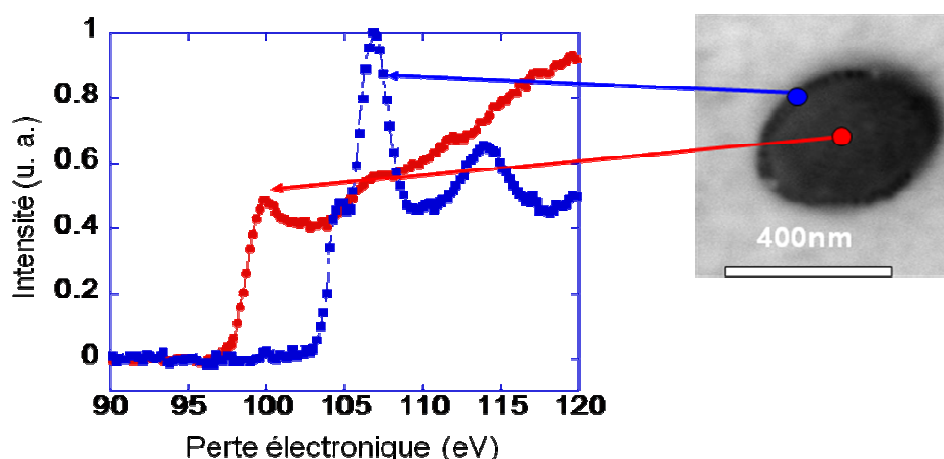


Fig. 12 : Spectre EELS et image MET en champs clair (coupe transverse) associée réalisés sur un nanofil de 400 nm de diamètre.

Sur les spectres EELS, on peut observer les pics associés à la silice (105,5 eV, 108 eV et 115 eV) sur le bord du nanofil tandis qu'un signal correspondant à du silicium pur (100 eV) apparaît au cœur du nanofil. Les pics du SiO_2 n'y apparaissent plus, confirmant ainsi l'analyse par spectroscopie IR.

Le silicium déposé est donc pur à l'état de dépôt, les spectres IR et EELS prouvent que nos dépôts ne sont pas constitués d'oxyde de silicium mais bien de silicium pur entouré d'une couche d'oxyde barrière qui peut se former à la sortie de la cellule lorsque les nanofils sont exposés à l'air libre.

3.3) Cristallisation des nanofils

Nous avons vu en introduction que de nombreuses applications requièrent que les nanofils de silicium soient cristallins afin de posséder de bonnes propriétés de conduction électrique de manière reproductible et contrôlable. Nous avons donc mis en place un protocole de traitement thermique par recuit post-élaboration à 650°C durant 30 minutes sous atmosphère d'argon dans le but d'obtenir des nanofils de silicium cristallin.

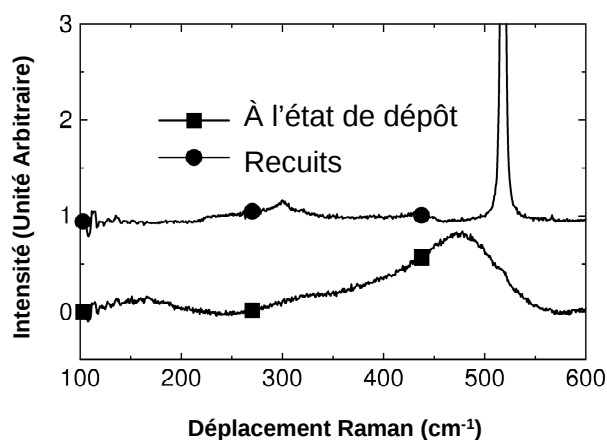


Fig. 13 : Spectre Raman effectué sur un paquet de nanofils de 110 nm de diamètre à l'état de dépôt et recuits à 650°C pendant 30 mn.

Ces spectres Raman correspondent à ceux d'un échantillon de nanofils de silicium de 110 nm de diamètre non recuits (symboles carrés) et recuits pendant 30 minutes à 650°C (symboles ronds). On observe pour les nanofils non recuits deux pics larges à 150 et 480 cm^{-1} correspondant à du silicium amorphe et sur le second spectre un pic très fin à 517 cm^{-1} correspondant à du silicium cristallin. Si on compare ces résultats à ceux obtenus sur des nanofils cristallins élaborés par des voies de synthèse physiques ^[11,12] on peut en conclure que nos nanofils sont polycristallins et que la cristallisation lors du recuit doit s'effectuer à partir de plusieurs points de nucléation tout au long du fil. Des études par MET en champs sombre auraient permis de situer les grains cristallins dans le nanofil et nous permettraient de comprendre le phénomène de cristallisation plus en détails.

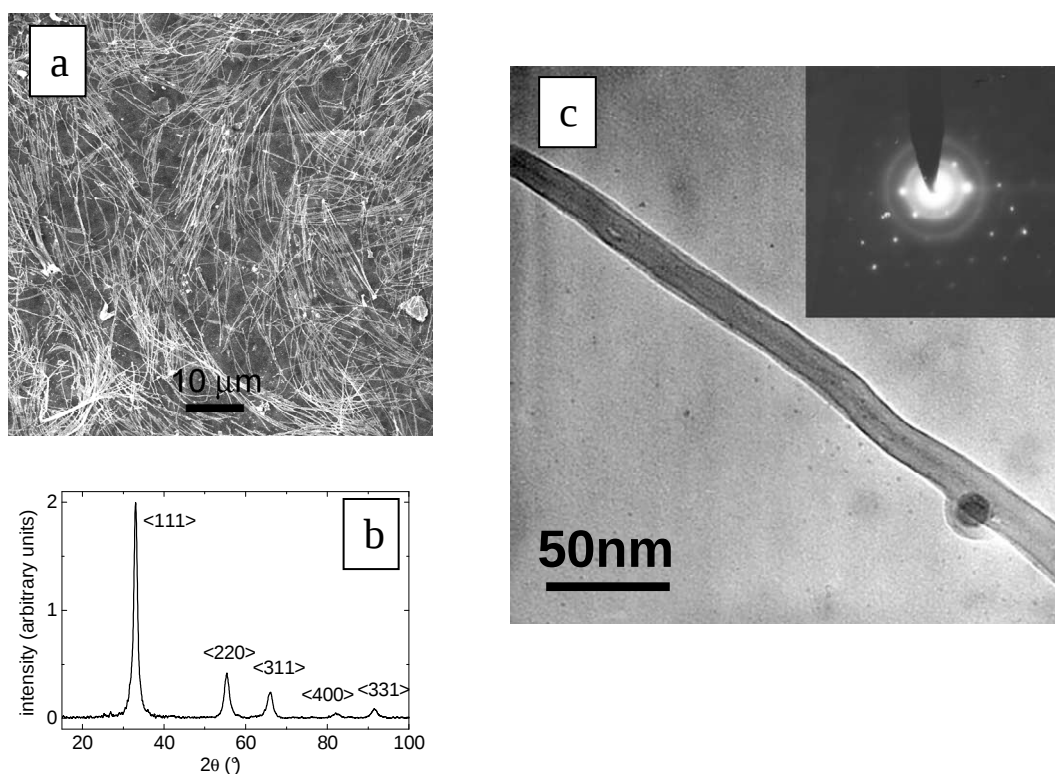


Fig. 14 : Image MEB de nanofils de 90 nm et diffractogramme associé (gauche, a, b) et image MET en champs clair et diagramme de diffraction associé (droite, c) d'un nanofil de silicium de 15 nm de diamètre recuit à 650°C pendant 30 mn.

L'image de gauche correspond à l'observation par microscopie électronique à balayage de nanofils de 90 nm de diamètre recuits à 650°C pendant 30 minutes sur un substrat HOPG avec le diffractogramme correspondant (b). L'image MEB montre la présence d'un très grand nombre de nanofils : on peut remarquer que les fils sont toujours intacts et que le recuit ne semble pas détériorer les nanofils. Le diffractogramme associé confirme que ceux-ci sont cristallins. Nous retrouvons ici 5 pics correspondant aux orientations <111>, <220>, <311>, <440> et <331> du silicium cristallin dans sa phase cubique et il ne semble pas y avoir d'impuretés cristallines. Afin de confirmer ce premier résultat, nous avons observé un nanofil de 15 nm par MET et réalisé une diffraction sur ce fil après recuit dans les mêmes conditions (c). Le cliché de diffraction électronique correspond à celui du silicium cristallin en phase cubique. En observant bien le nanofil, on remarque rapidement la présence d'une fine couche qui l'enrobe et correspond probablement à la couche d'oxyde en surface déjà observée pour les nanofils amorphes.

Pour conclure sur cette partie, nous avons pu démontrer que nous pouvions électrodéposer des nanofils de différents diamètres (M400, M110 et M15) aisément et en grande quantité. Ces

nanofils sont amorphes à l'état de dépôt mais cristallisent lors d'un recuit de 30 mn à 650°C. Leurs dimensions sont parfaitement contrôlées par celles des pores de la membrane (diamètre et longueur). Le bas des nanofils est parfois recouvert d'or mais celui-ci ne diffuse pas lors de la croissance et peut être aisément dissous par un rinçage avec une solution de KI/I₂. De plus, nous n'avons constaté aucune trace d'impuretés en dehors de l'oxygène présent en surface.

3.4) Nanofils de silicium dopés à l'erbium

Nous avons vu au cours du chapitre trois qu'il était possible d'élaborer des films minces de silicium dopés à l'erbium dans les conditions standards (température et concentration) mais en appliquant un potentiel de dépôt plus important correspondant au début du pic de réduction de l'erbium. Nous avons alors utilisé un potentiel de dépôt de -3,5 V vs. Pt, potentiel situé en amont de celui du pic de nucléation de l'erbium et de la limite cathodique du solvant afin d'éviter la présence de soufre due à la dégradation du liquide ionique à des potentiels trop négatifs.

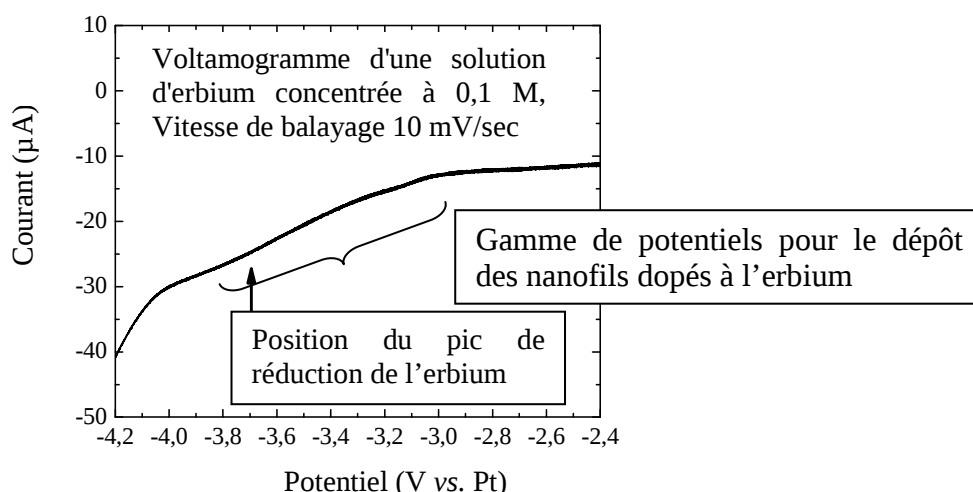


Fig. 15 : Voltamogramme obtenu dans une cellule contenant une solution d'erbium concentrée à 0,1 M dans du solvant P_{1,4} à température ambiante.

Pour ces conditions, nous avons obtenu un signal EDX de l'erbium important indiquant que le taux de dopage devait être assez important (supérieur à 10% en effectuant une quantification grossière avec le spectre EDXS).

Dans un 1^{er} temps, nous avons reproduit ces conditions de dépôt mais avec des nanofils pour voir si nous avions toujours un co-dépôt d'erbium et comment celui-ci s'effectuait. En effet, nous nous étions aperçus pour les films minces que la morphologie des films changeait par rapport aux films de silicium pur. Comme les nanofils émettant à température ambiante sont les nanofils de 110 nm de diamètre (voir partie suivante) et dans l'optique d'un transfert silicium-erbium, nous nous sommes focalisés sur le dopage des nanofils de 110 nm. Sur la figure 16, le cliché MET montre bien la présence de nanofils dont la morphologie semble identique aux nanofils non dopés. Les spectres EDXS associés montrent que l'erbium semble présent sur la totalité du nanofil même si le signal de l'erbium reste de faible intensité. Néanmoins, ceci montre que l'erbium se dépose continûment pendant la croissance. Néanmoins, du fait de la résolution spatiale du mode STEM-EDX du microscope dont nous disposons, il n'est pas possible de dire si nous avons ou non des agrégats d'erbium.

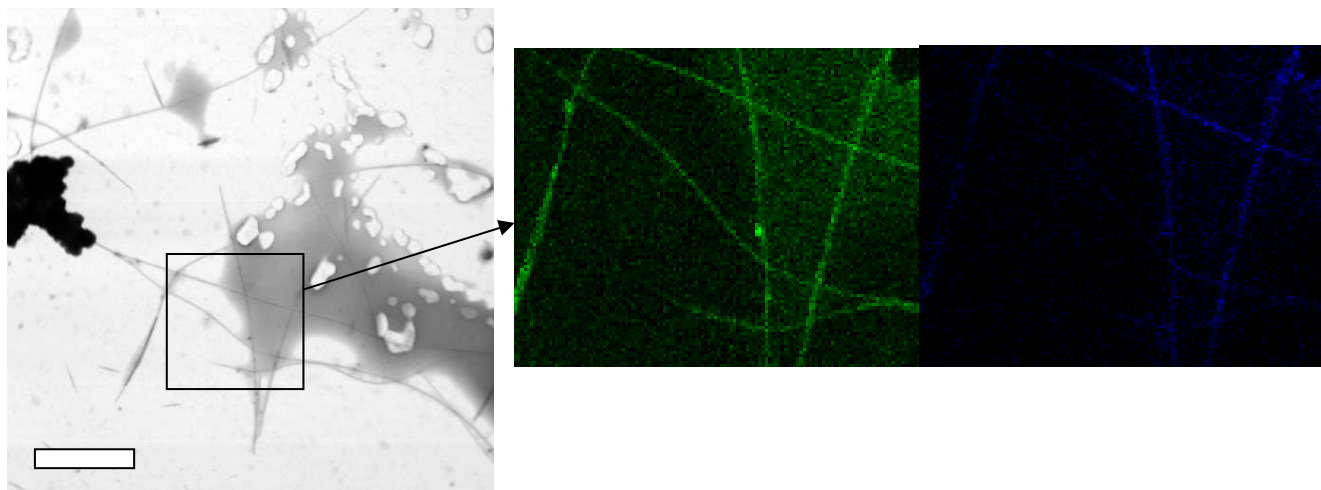


Fig. 16 : à gauche, Image MET de nanofils de silicium dopés erbium réalisés à $-3,5$ V vs. Pt (concentration $0,1$ M en silicium et en erbium). Au milieu et à droite, cartographies EDX, respectivement du silicium et de l'erbium, effectuées sur un zoom du cliché MET,

Comme les films minces dopés à l'erbium déposés dans les mêmes conditions ne montraient aucun signal de luminescence, nous avons décidé d'essayer d'incorporer moins d'erbium lors du dopage. Afin d'abaisser maintenant la quantité d'erbium co-électrodéposé lors de l'élaboration des nanofils de silicium dopé deux possibilités s'offrent à nous :

- Diminuer la quantité d'erbium présente en solution (concentration) en diminuant la masse d' ErCl_3 pesée
- Moduler le potentiel appliqué pour le dépôt. Nous avons pu voir au cours du chapitre précédent (Chap.3, III. 1.) que le pic de réduction de l'erbium se situait aux environs de $-3,5$ V vs. Pt. Il est cependant possible de réaliser le dépôt à un potentiel inférieur en appliquant une très faible surtension (début de la zone de Tafel, Chap.3, I. 1.). Dans ce cas de figure la réaction est limitée par le transfert de charge et non par la diffusion de l'espèce chargée, la quantité d'ions qui va être consommée sera faible. Ceci implique donc que la quantité de matériau électrodéposé à l'électrode de travail sera inférieure pour le même temps de dépôt car le courant relevé dans cette zone est inférieur au courant obtenu en régime de diffusion. Ceci n'influera pas sur la quantité de silicium électrodéposée car nous serons toujours dans la zone de régime de diffusion pour cette espèce.

Au vu des masses déjà très faibles que nous avons dû peser pour obtenir une solution concentrée à $0,1$ M en erbium, nous avons préféré ici privilégier la seconde hypothèse et réaliser le dépôt à un potentiel inférieur à celui utilisé pour les films minces, soit ici $-3,2$ V vs. Pt pour une concentration en silicium et en erbium égale à $0,1$ M. Ce protocole permet effectivement d'obtenir des nanofils de morphologie similaire aux non dopés comme on peut le voir sur le cliché MET de la figure 17. Sur les spectres EDXS de la figure 17 correspondant à des analyses effectuées en MET sur les nanofils élaborés à un potentiel de $-3,2$ V vs. Pt et à un potentiel de $-3,5$ V vs. Pt, il est clair que les nanofils élaborés à plus faible potentiel contiennent beaucoup moins d'erbium (moins de 3% contre environ 10%). On peut remarquer que ces nanofils sont toujours amorphes à l'état de dépôt. Ces études préliminaires sur le dopage à l'erbium nécessiteront des études complémentaires pour contrôler précisément le taux de dopage.

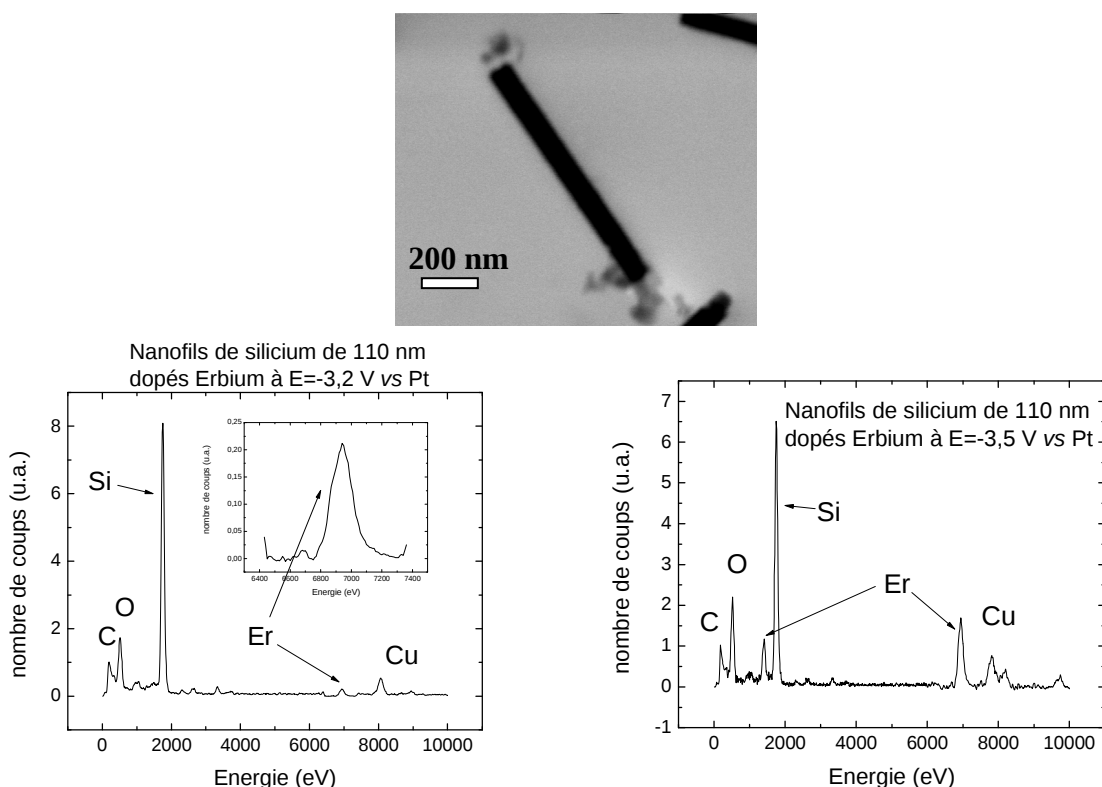


Fig. 17 : Haut : Image MET d'un nanofil de silicium dopés erbium réalisés à $-3,2$ V vs. Pt (concentration 0,1 M en silicium et en erbium). Bas, gauche et droite : spectres EDX, respectivement des nanofils déposés à un potentiel de $-3,2$ V vs. Pt et de $-3,5$ V vs. Pt.

4) Luminescence des nanofils de silicium

4.1) Emission des nanofils de silicium amorphe

Les premiers tests ont été effectués sur les fils non recuits de 110 nm de diamètre. Le spectre de PL représenté sur la figure 18 (gauche) montre la présence à température ambiante de 2 bandes d'émission, une bande large à 480 nm et une bande plus fine vers 780 nm.

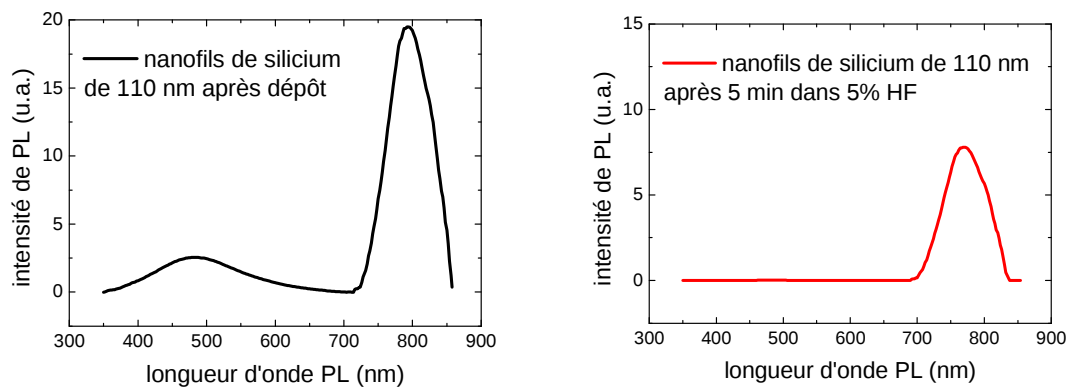


Fig. 18 : A gauche, spectre de PL à température ambiante de nanofils de silicium de 110 nm de diamètre; à droite, spectre des mêmes nanofils après attaque légère au HF.

La bande large à 480 nm a déjà été observée dans d'autres systèmes à base de silicium^[13-18] et est souvent attribuée à des défauts d'un éventuel oxyde, oxyde pouvant se trouver autour de nos fils après leur remise à l'air. Pour la bande plus fine et plus intense, elle ne semble pas correspondre à une bande de défauts radiatifs connus dans les systèmes silicium ou oxyde de silicium. En revanche, des bandes similaires ont déjà été observées dans des films de silicium amorphe hydrogénés et dans des nanostructures amorphes. Ces bandes étaient expliquées par un mécanisme de recombinaison dans les queues de bande^[19] ou par un mécanisme de confinement spatial^[20] des porteurs à l'intérieur des nanostructures.

Pour éclaircir la provenance de ces bandes, nous avons effectué un traitement au HF similaire à celui qui nous avait permis d'éliminer la coquille d'oxyde. Après traitement au HF, la bande à 480 nm disparaît complètement ce qui semble relié à la disparition de l'oxyde en surface des nanofils. La bande à 780 nm se décale légèrement vers le bleu ce qui pourrait être lié à une légère diminution de diamètre des fils suite à l'attaque ou plutôt au fait que les liaisons Si-O qui sont remplacées par des liaisons Si-H ne possède pas la même énergie ce qui induit une légère différence au niveau des énergies des queues de bande.

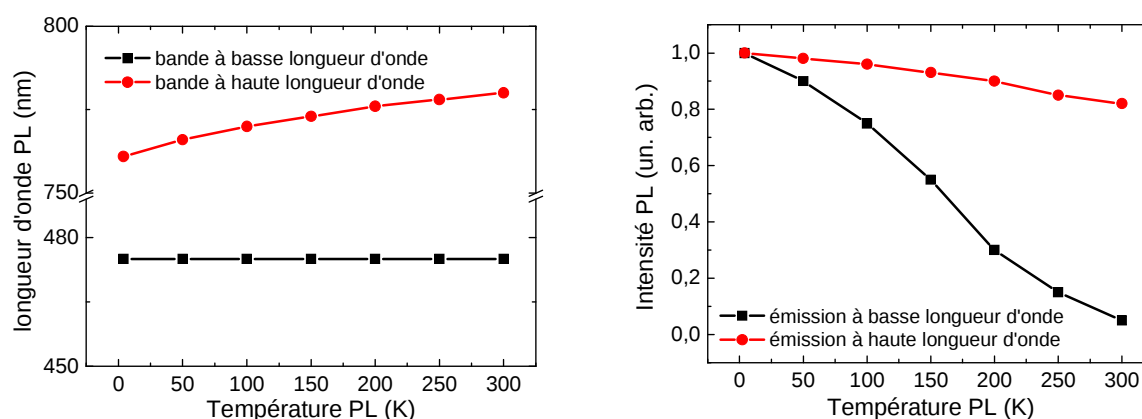


Fig. 19: Evolution avec la température d'analyse des longueurs d'onde d'émission et des intensités de PL des bandes d'émission observées pour les nanofils de silicium de 110 nm.

Les mesures de PL en température réalisées sur les fils non traités (cf. fig. 19) semblent aussi confirmer l'implication de défauts pour expliquer la bande à 480 nm alors que la bande à 780 nm semble bien reliée au caractère amorphe des nanofils. La position de la bande à 480 nm reste inchangée à basse température et son intensité décroît fortement ce qui est caractéristique d'une bande de défauts. La bande à 780 nm se décale vers le bleu avec la diminution de température et son intensité varie faiblement entre 4 K et la température ambiante. Un tel comportement semble plutôt indiquer que l'émission est due au silicium amorphe passivé dans nos fils. Une autre indication allant dans ce sens est le fait que lorsque les fils de 110 nm sont recuits et donc cristallins, la bande à 780 nm disparaît.

Afin de vérifier nos hypothèses, nous avons regardé l'émission obtenue sur les nanofils de 400 nm et de 15 nm.

Pour les nanofils de 400 nm et avec des densités importantes de fils, une bande large vers 480 nm est visible (cf. fig. 20). La position de cette bande est cohérente avec celle observée sur les fils de 110 nm et pourrait également être due aux défauts radiatifs de l'oxyde présent en surface du nanofil. A très basse température (<30 K), une nouvelle bande apparaît à plus haute longueur d'onde et la bande à 480 nm reste identique à celle observée à température ambiante ce qui est cohérent avec une bande de défauts. La bande située vers 880 nm est moins large et semble plus proche de la bande observée à 780 nm dans les fils de 110 nm.

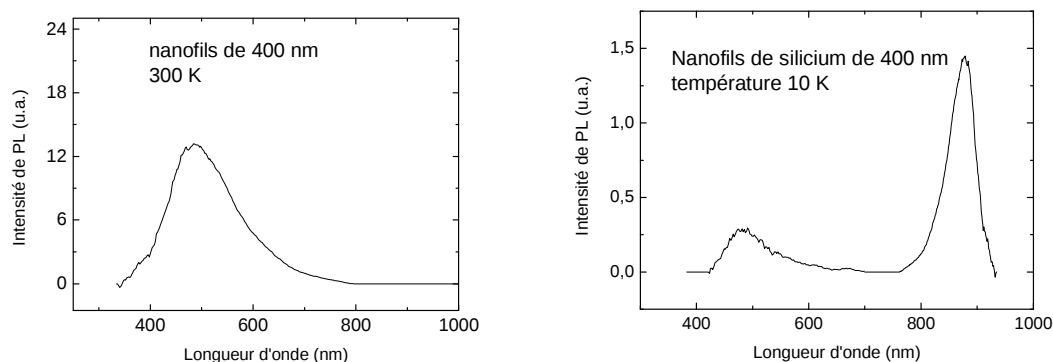


Fig. 20 : Spectres de photoluminescence de nanofils de silicium de 400 nm à température ambiante (à gauche) et à 10 K (à droite).

L'apparition de cette bande d'émission à 880 nm peut également être expliquée dans le cadre du confinement spatial des porteurs. En effet, par rapport aux nanofils de 110 nm, les porteurs ont plus de chances de rencontrer des défauts non radiatifs avant de se recombiner du fait du diamètre plus important du fil. Nous avons vu lors de l'élaboration des films minces qui sont plus proches des fils de 400 nm que des inhomogénéités étaient présentes lors de la croissance, inhomogénéités qui pourraient se retrouver dans les nanofils de 400 nm et induire une présence plus importante de défauts. Le décalage de cette bande à 880 nm nécessitera des études complémentaires pour être mieux compris.

Pour les fils de 15 nm, comme nous pouvons le voir sur les images MET, nous en récupérons en général une très faible quantité : cette très faible quantité de matière peut expliquer le fait qu'aucun signal de photoluminescence n'ait été observé ni à température ambiante ni à faible température. Afin de localiser l'excitation sur les nanofils individuels, nous avons effectué des expériences de cathodoluminescence en champ proche sur l'expérience développée au laboratoire mais là encore, aucun signal n'est détectable à température ambiante. Des expériences locales et à basse température devront être menées pour voir si les nanofils de faible diamètre émettent.

4.2) Emission des nanofils de silicium cristallins

Peu d'expériences ont été réalisées sur les nanofils cristallins : seuls les nanofils de 110 nm recuits ont été analysés. Pour les fils cristallins, aucun signal n'est décelable à température ambiante et il faut descendre en dessous de 10 K (cf. fig. 21) pour voir apparaître une bande d'émission dans le proche infrarouge à environ 1160 nm (soit environ 1,07 eV).

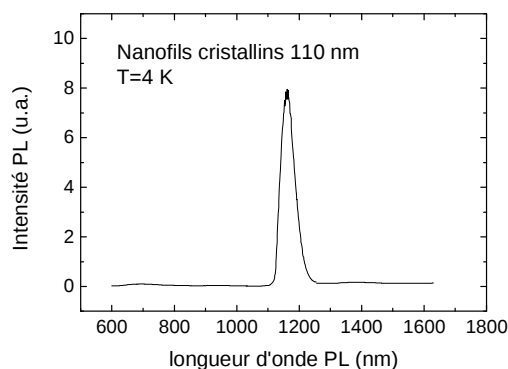


Fig. 21 : Spectre de PL des nanofils cristallins de 110 nm à 4 K.

Une bande quasi-identique a été observée dans des nanofils cristallins de diamètres compris entre 40 et 200 nm élaborés par CVD ou par lithographie ^[21]. Elle est attribuée à des recombinaisons radiatives au niveau de la bande interdite du silicium cristallin. Le taux de recombinaison est augmenté grâce à la passivation induite par la couche d'oxyde de silicium enrobant les nanofils ce qui est également le cas de nos nanofils. Des expériences résolues en temps seront nécessaires pour vérifier cette hypothèse de recombinaison excitonique.

Même si cette émission est observée uniquement à 10 K et s'avère peu intéressante pour d'éventuelles applications, elle semble confirmer la bonne qualité cristalline des nanofils de silicium électrodéposés et recuits après le dépôt.

4.3) Emission des nanofils de silicium dopés à l'erbium

Concernant les nanofils de silicium dopés à l'erbium, les analyses de photoluminescence effectuées sur les nanofils de silicium de 110 nm de diamètre dopés fortement (10%) erbium ne montrent aucune luminescence à 1,54 μm , ni à température ambiante, ni à basse température. Il semble donc comme pour les films de silicium dopés erbium que cette forte concentration d'erbium soit réhibitoire pour observer de l'émission. Cette accumulation d'erbium tue l'émission comme cela a déjà été montré sur d'autres systèmes à base de nanofils dopés à l'erbium ^[22]. Concernant l'émission à 780 nm observée dans les fils non dopés, elle n'est pas non plus détectée à température ambiante mais une bande similaire de faible intensité est présente à 77 K. L'incorporation d'erbium dans les nanofils induirait donc une augmentation des défauts non radiatifs (probablement dus à la présence d'agrégats d'erbium) dans les nanofils et le confinement spatial des porteurs ne serait pas aussi efficace que dans les fils non dopés.

Pour les nanofils de 110 nm de diamètre avec un faible taux de dopage, aucun signal n'est visible à température ambiante. En revanche, à 77 K, la bande d'émission de l'erbium est détectée à 1,54 μm comme on peut le voir sur le spectre de la figure 22(a). Pour cette expérience, comme la raie d'excitation utilisée à 325 nm n'est pas résonante avec les niveaux énergétiques de l'erbium, on peut supposer que l'émission observée est due à un transfert énergétique entre les porteurs absorbés par les nanofils de silicium et les ions Er^{3+} . On peut noter qu'avec une excitation à 488 nm (raie résonante avec la transition $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ des ions Er^{3+}), le signal d'émission est inexistant.

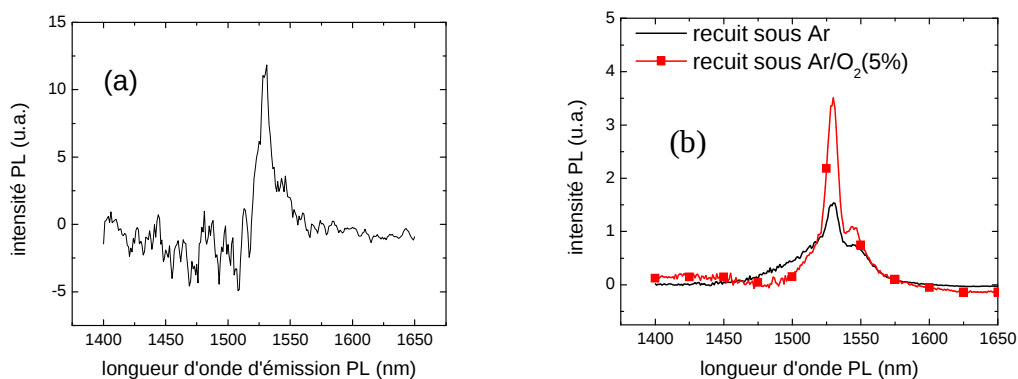


Fig. 22 : (a) A gauche, spectre de PL à 77 K des nanofils de 110 nm faiblement dopés erbium; (b) à droite, spectres de PL à température ambiante des nanofils de 110 nm faiblement dopés erbium et recuits sous atmosphère argon et argon/5% O₂.

Afin d'essayer de diminuer la quantité de défauts non radiatifs présents dans les nanofils et pour améliorer la qualité structurale des nanofils, des recuits des nanofils ont été effectués d'une part à 650°C sous atmosphère inerte d'Ar ultra pur et d'autre part à 650°C sous atmosphère Ar/5%O₂. Contrairement aux recuits effectués sur les nanofils de 110 nm non dopés qui avaient été effectués avec un système de recuit thermique « classique », ces recuits ont été effectués avec un four recuit rapide. Cette différence de traitement peut expliquer que les nanofils dopés soient encore amorphes (expériences faites en spectroscopie Raman) après traitement thermique. Suite à ces recuits, les nanofils dopés à l'erbium émettent à 1,54 µm avec une excitation à 325 nm avec une bande similaire à celle précédemment observée mais à température ambiante comme on l'observe sur les spectres de la figure 22(b). De même que pour les fils non recuits, une excitation à 488 nm ne met pas en évidence une émission forte à température ambiante laissant penser que l'émission est bien due à un mécanisme de transfert des porteurs présents dans les nanofils de silicium et les ions Er³⁺. Cette amélioration de l'intensité de PL peut certainement s'expliquer par une amélioration de la structure des nanofils et/ou à une diffusion des ions erbium dans le nanofil faisant disparaître certains centres non radiatifs. Le nombre d'ions erbium optiquement actifs augmente alors fortement ce qui expliquerait l'augmentation de l'intensité du signal. L'augmentation significative de l'intensité de la bande à 1,54 µm lors du recuit sous atmosphère Ar/5% O₂ peut s'expliquer par un changement d'environnement des ions erbium avec l'apparition de liaisons Si-Er-O par exemple. L'oxygène améliorerait la passivation des nanofils et donc diminuerait le nombre de liaisons non radiatives. Cette présence d'oxygène comme un facteur favorisant l'émission a déjà été mise en évidence dans d'autres études menées sur des nanofils de silicium^[23].

Afin d'éclaircir les mécanismes expliquant l'émission observée à 1,54 µm, des études complémentaires (temps de vie, PLE, maîtrise des taux de dopage...) seront nécessaires mais cette émission observée à température ambiante laisse envisager des applications intéressantes pour les nanofils de silicium amorphe élaborés par électrodépôt.

II) Vers un électrodépôt de nanotubes

1) MET en section transverse, existence des nanotubes

Nous avons vu, à travers les observations MEB réalisées sur des nanofils de 400 nm, que ceux-ci pouvaient atteindre une longueur équivalente à celle de la membrane. C'est aussi le cas pour les nanofils élaborés en M200 et en M110. Nous savons cependant grâce à l'étude réalisée sur les films minces qu'il existe une épaisseur maximale pour les couches de silicium électrodéposées. Cette épaisseur correspond à une charge maximale (et donc à une quantité de silicium déposé maximale) que nous avons déterminée selon les conditions d'élaboration. Par exemple pour un film mince élaboré à température ambiante dans une solution concentrée à 0,1 M, nous notons une charge maximale de 300 à 400 mC pour une épaisseur d'environ 400 nm. Si nous intégrons une courbe de chronoampérométrie réalisée dans les mêmes conditions en membrane PC400 nous obtenons une valeur de charge proche, de l'ordre de 300 mC. Le courant relevé tend aussi vers 0 au bout d'un certain temps de dépôt (environ le même que pour un film mince), la valeur de charge intégrée tend donc bien vers un maximum et il existe aussi un facteur limitant pour les nanofils (mauvaise conduction du silicium, passivation qui intervient au bout d'un long dépôt ou phénomène lié à l'utilisation d'une membrane). La quantité de matière déposée en 2h est donc sensiblement la

même dans les deux cas. Si nous calculons la surface disponible pour le dépôt en membrane nous obtenons :

$$S_{\text{disponible}} = 0,188 \text{ cm}^2 \text{ disponible pour } 1 \text{ cm}^2 \text{ total}$$

Donc environ $0,2 \text{ cm}^2$ pour 1 cm^2 équivalent en substrat 2D, soit $1/5$ de la surface que nous avons en 2D. La quantité de matière déposée est apparemment la même donc la longueur maximale des nanofils ne devrait pas dépasser $L = 400 \text{ nm} \times 5$, c'est-à-dire environ $2 \text{ }\mu\text{m}$ si la conduction du silicium déposé n'est pas limitante pour une même quantité de charge. Ici nous obtenons des nanofils d'une longueur bien supérieure, environ $20 \text{ }\mu\text{m}$. De plus, certaines images MEB et MET, tels que celles de la figure 23, peuvent laisser à penser que les nanofils élaborés ne sont pas pleins sur toute leur longueur, ce qui pourrait expliquer que celle-ci soit bien supérieure à celle qui est attendue.

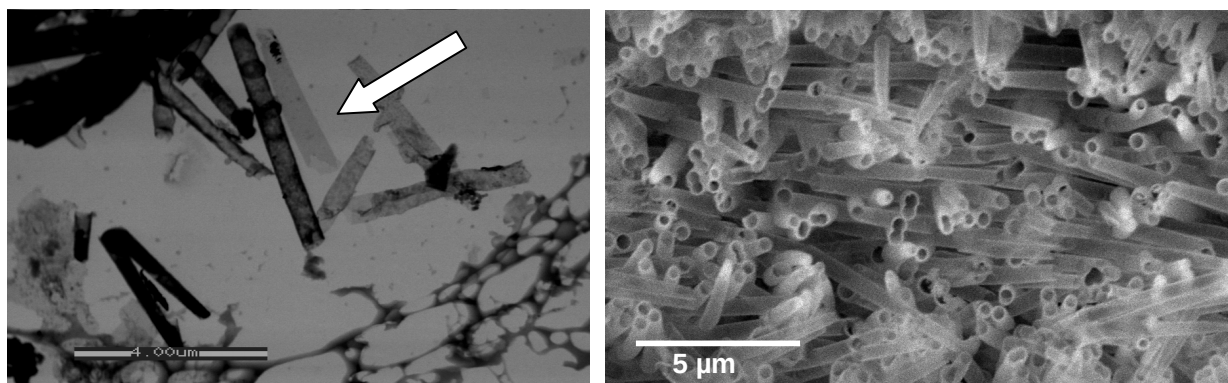


Fig. 23 : Images MET en champs clair et MEB d'un paquet de nanofils de silicium de 400 nm de diamètre.

Nous pouvons constater sur ces images de microscopie que les nanofils de grand diamètre (400 nm) semblent partiellement creux au vu du contraste existant entre le cœur et le contour du nanofil. Nous observons aussi par MEB l'existence de ces structures creuses possédant des parois qui semblent relativement fines en vue de dessus (épaisseur de paroi de quelques nanomètres).

Si ces observations sont confirmées, nous pourrions alors nous demander si la croissance des nanofils en milieu confiné dans un liquide ionique très visqueux n'entraîne pas la création préférentielle de nanotubes. De plus, nous aurons alors à déterminer quels sont les facteurs qui engendrent ce phénomène et si nous pouvons le contrôler. Pour observer l'existence de ces nanotubes, nous avons choisi de réaliser des images MET en coupe transverse sur des échantillons élaborés en M400, M110 et M15 à température ambiante et à partir d'une solution de silicium concentrée à $0,1 \text{ M}$ pour une durée de dépôt de 2 h à $-2,7 \text{ V vs. Pt}$.

Afin de procéder à cette étude, nous avons dissous dans un tube à essais une membrane contenant des nanofils dans un petit volume de chloroforme. Lorsque la membrane est complètement dissoute, le chloroforme est mélangé à une résine transparente au MET qui est séchée plusieurs heures. Le bloc de résine contenant les fils est par la suite coupé en lamelles très fines déposées sur une grille de MET. Nous pouvons alors observer les nanofils de silicium inclus dans la lamelle de résine. Ceux-ci ne sont pas ordonnés, on observera donc différentes formes selon la coupe du nanofil (cf. fig. 24).

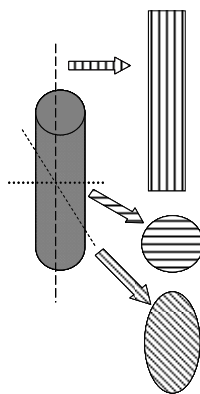


Fig. 24 : Schéma des différentes vues en coupe possible selon l'endroit où le nanofil est coupé. Traits verticaux : Coupe selon la longueur du fil, Traits horizontaux : coupe perpendiculaire au fil, Traits obliques : Coupe oblique du fil.

Lorsque le silicium est coupé perpendiculairement (rond) nous observons un cercle ou un disque selon le caractère creux ou plein du nanofil, lorsque celui-ci est coupé parallèlement (rectangle), nous observerons un rectangle de longueur égale à celle du nanofil et de largeur égale à son diamètre. Pour les autres coupes obliques, nous observerons des ellipses de différentes dimensions selon l'angle auquel a été faite la coupe par rapport au nanofil.

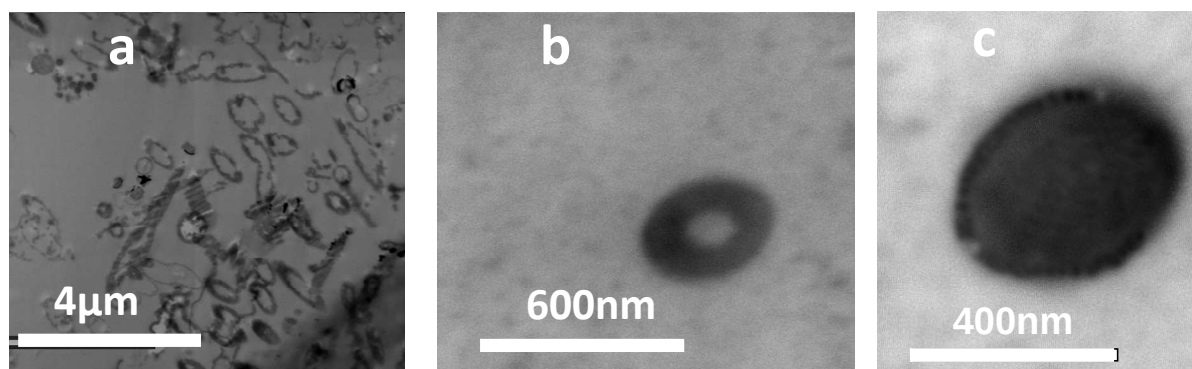


Fig. 25 : Images MET en champ clair de nanofils de silicium élaborés en M400 et observés en coupe transverse.

On observe ici trois images MET en champ clair correspondant à des vues en coupe transverse de nanofils de silicium de 400 nm de diamètre élaborés dans les conditions décrites précédemment. Sur l'image de gauche (a) on voit rapidement la présence de nombreuses ellipses et de quelques cercles dont la plupart semblent creux : Il y a pour quasiment chacune des ellipses une différence nette de contraste entre la bordure du nanofil et son cœur. Sur l'image (b) nous observons un cercle dont la paroi possède une épaisseur d'environ 100 nm tandis que sur la troisième image (c), on observe une forme pleine, démontrant ainsi l'existence de nanofils pleins dans l'échantillon et donc de la dualité tube/fil des nanostructures électrodéposées. Une analyse EDX en ligne réalisée sur le nanofil obtenu en figure 25 (b) démontre que le silicium n'est présent que sur le périmètre du disque ou le contraste est plus sombre :

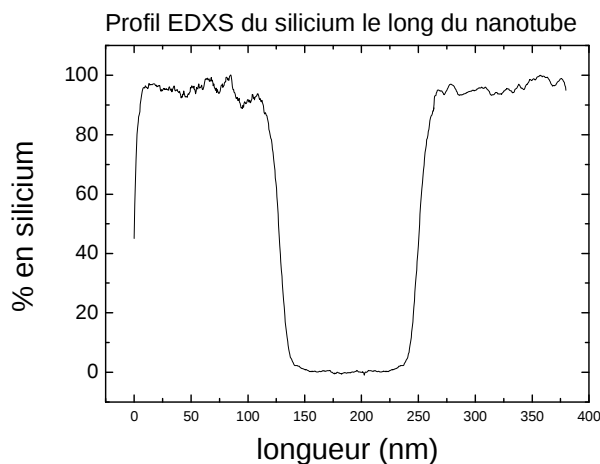


Fig. 26 : Spectre EDX en ligne associé à l'image b de la figure précédente.

Le même type d'expérience est mené sur des échantillons contenant des nanofils de diamètre différent (110 et 15 nm).

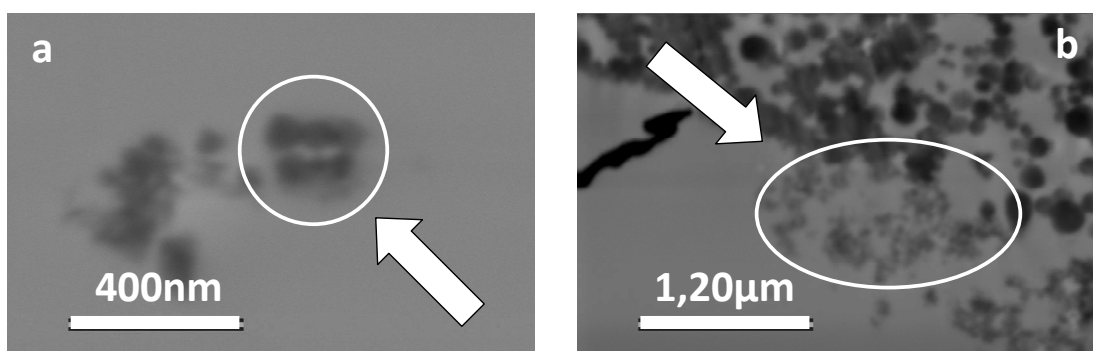


Fig. 27 : Images MET en champ clair de nanofils de 110 (a), et 15 nm (b) vus en coupe transverse.

Les images MET de la figure 27 correspondent à des vues en coupe transverse de nanofils de (a) 110 nm et (b) 15 nm. Nous remarquons que pour les nanofils de diamètre égal à 110 nm on observe parfois des cercles creux mais plus souvent des disques pleins (a). Leur diamètre correspond bien à celui des pores de la membrane. Pour l'échantillon contenant des nanofils de 15 nm de diamètre il est plus difficile de bien positionner le faisceau au bord ou au centre du cercle représentant le nanofil en coupe. Les images MET nous incitent cependant à penser que les nanofils sont pleins, on observe sur l'image des grappes de cercles pleins signalés par une flèche qui correspondent probablement à un paquet de nanofils groupés et coupés perpendiculairement.

En comparant les différents résultats obtenus selon chaque échantillon, nous remarquons que les nanotubes se retrouvent majoritairement au sein des échantillons contenant les nanofils de plus gros diamètre, par exemple ceux de 400 nm et parfois ceux de 110 nm. De plus, on remarque aussi que le dépôt se fait toujours sur les bords du pore plutôt qu'au centre, en effet nous avons pu noter la présence de nanotubes mais pas celle de nanofils de plus petit diamètre que celui du pore utilisé.

La synthèse de nanofils de silicium en membrane en présence de liquide ionique semble donc nous permettre d'obtenir des structures tubulaires, du moins pour les membranes dont les pores ont un diamètre supérieur à 100 nm. Afin de comprendre l'origine de ce phénomène nous avons par la

suite mené une étude prospective visant à comprendre quels paramètres de synthèse peuvent influencer sur la morphologie des nanofils de silicium électrodéposés.

2) Etude prospective : Paramètres de synthèse

2.1) Hypothèses envisagées pour expliquer l'existence des nanotubes

Afin de mieux comprendre quelles conditions permettent l'électrodépôt de nanotubes de silicium et ainsi accéder aux informations sur les phénomènes se produisant en solution, nous avons réfléchi aux différentes conditions permettant habituellement d'obtenir des nanotubes en solution aqueuse et nous avons par la suite mis en place une série d'expériences dans lesquelles nous avons modifié les conditions de la réaction selon les hypothèses envisagées et les limites inhérentes au dépôt de matériau en liquide ionique. Les différents phénomènes pouvant amener à la création de structures creuses en solution aqueuse sont reliés aux conditions de l'expérience, c'est ainsi que nous avons été amenés à modifier de nombreux paramètres afin d'étudier la morphologie des échantillons obtenus.

- ♦ La première hypothèse possible pour expliquer la présence de nanotubes est un effet de pointe dû à la présence d'or sur les parois de la membrane. Le dépôt se produit dans ce cas préférentiellement sur les parois, suivant la forme de l'or déposé. Ce même effet de pointe peut se produire même si l'or n'a pas pénétré dans le pore mais que le fond de celui-ci n'est pas entièrement bouché. Il est possible, en solvant aqueux, de réaliser des nanotubes de matériaux en contrôlant cet effet dans différents types de membranes. Nous pouvons citer ici l'électrodépôt de nanotubes de ZnO ^[24], de Cu ^[25] ou de CoCu ^[5] qui s'appuient toutes sur cet effet de pointe de l'or.
- ♦ La seconde hypothèse provient d'un constat réalisé en électrodépôt en solution aqueuse. En effet il est possible, en modifiant le courant imposé, d'obtenir des structures tubulaires par dégagement d'hydrogène induit par la réduction de l'eau au centre des pores ^[26]. Dans ce cas, la diffusion des ions se produit uniquement le long des parois du pore car elle est bloquée au centre, favorisant ainsi la création de structures tubulaires. Dans notre cas de figure il n'est pas possible de créer un tel dégagement gazeux néanmoins nous avons vu au chapitre précédent (Chap.3, I. 1.) que la diffusion des espèces chargées en solution dépend, entre autres, de la température et de la viscosité du solvant sur lesquels nous pouvons influencer. Une amélioration de la diffusion par modification de ces paramètres pourrait alors nous permettre d'électrodéposer une plus grande quantité de silicium (tout comme nous obtenions des films minces plus épais à haute température) et donc peut être nous permettre d'obtenir des nanofils pleins même pour des diamètres importants (400 nm). D'autre part, même si nous n'avons pas noté d'amélioration réelle de la cinétique de dépôt avec la concentration pour les films minces, il est possible que le comportement en membrane (espace plus petit, confiné au pore de la membrane) soit différent. Une étude est donc aussi menée par rapport à la concentration en Si ^(IV).

D'autres méthodes permettent également de modifier la diffusion de l'espèce électroactive au sein des nanopores soit en modifiant le renouvellement des espèces en utilisant un mode de dépôt pulsé, soit en modifiant la couche de diffusion grâce à l'utilisation de membranes plus fines. En effet :

→ Lors d'un dépôt en membrane d'épaisseur de 20 μm , la couche de diffusion qui se met en place à partir de l'application du potentiel de germination du matériau est restreinte au pore de la membrane ^[25,26] (cf. fig. 28). L'épaisseur de la couche de diffusion correspond à l'épaisseur de la membrane. L'utilisation d'une membrane plus fine (5 μm par exemple) modifie complètement cette couche de diffusion. La couche de diffusion est linéaire dans le pore et au-dessus de la membrane si les pores de celle-ci sont assez rapprochés (comme sur les substrats 2D). Ceci modifie ainsi le gradient de concentration et donc l'apport des ions silicium vers le bas du pore. Celui-ci sera plus important si nous diminuons l'épaisseur de la membrane.

→ Enfin, le mode pulsé permet d'alterner une phase de dépôt et une longue phase de repos durant laquelle on observe un retour à l'équilibre et une remise à zéro du gradient de concentration au sein du pore. Dans ce mode de synthèse la diffusion n'est plus un facteur limitant.

δ = Epaisseur de la couche de diffusion

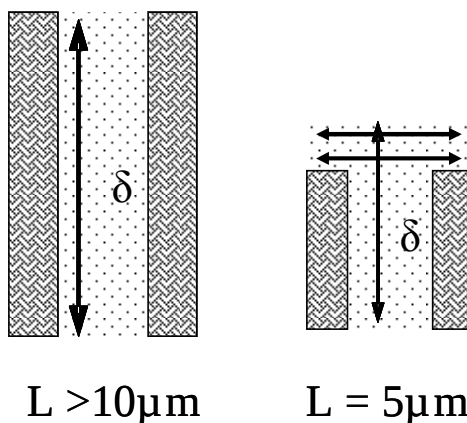


Fig. 28 : Schéma représentant la couche de diffusion au sein d'un nanopore ^[27,2].

Par la suite et lors de toute l'étude nous avons essayé de relever pour chacun des échantillons selon sa propreté et sa configuration après dissolution les valeurs des épaisseurs de parois et les longueurs de nanofil plein ou possédant des parois relativement épaisses. Ces mesures sont cependant très qualitatives car elles dépendent d'une observation par microscopie et de l'estimation de l'observateur quand au contraste relevé sur les images.

Chacune des morphologies obtenues est comparée avec la morphologie d'un échantillon "standard" (cf. fig. 29) élaboré à partir d'une solution concentrée à 0,1 M à un potentiel de -2,7 V vs. Pt et à température ambiante (film d'or de 800 nm pour un diamètre de pore de 400 nm). Les nanofils élaborés dans ces conditions possèdent une longueur de structure pleine ou à parois très épaisses de 1 à 2 μm et des épaisseurs de parois de quelques dizaines de nanomètres en vue de dessus (image de droite). Le fil semble plein en vue de dessous et son diamètre est réduit en bas du pore, ce qui peut être lié à un phénomène de pénétration de l'or dans les pores de la membrane.

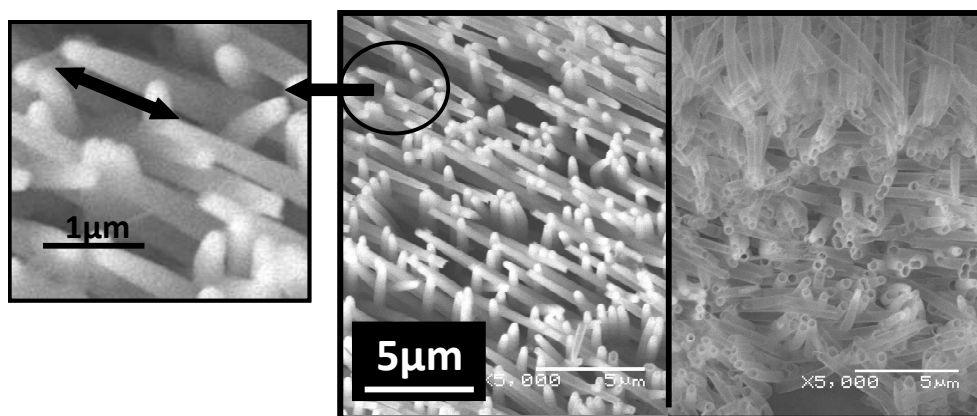


Fig. 29 : Echantillon élaboré en conditions standards (0,1 M, -2,7 V vs. Pt, 25°C et couche d'or de 800 nm).

2.2) Influence de l'or dans les pores de la membrane

Lorsqu'on pulvérise une couche d'or au dos de la membrane polycarbonate, une certaine quantité d'or peut entrer au sein du pore. Ceci a été représenté dans la figure 6. L'épaisseur de la couche pénétrant dans le pore ainsi que la hauteur à laquelle l'or peut pénétrer vont augmenter lorsqu'on augmente la quantité d'or pulvérisée au dos de la membrane. Si l'on souhaite analyser et comprendre l'effet de cette pénétration au sein des pores sur le dépôt de silicium, il nous faut alors réaliser des pulvérisations d'or d'épaisseurs différentes.

Nous avons pour cela utilisé des membranes M400 sur lesquelles nous avons réalisé des pulvérisations d'or d'une épaisseur allant de 0 à 2000 nm. Nous avons ensuite observé le dos des membranes par MEB puis réalisé un dépôt dans chacune d'elles à température ambiante et à partir d'une solution concentrée à 0,1 M.

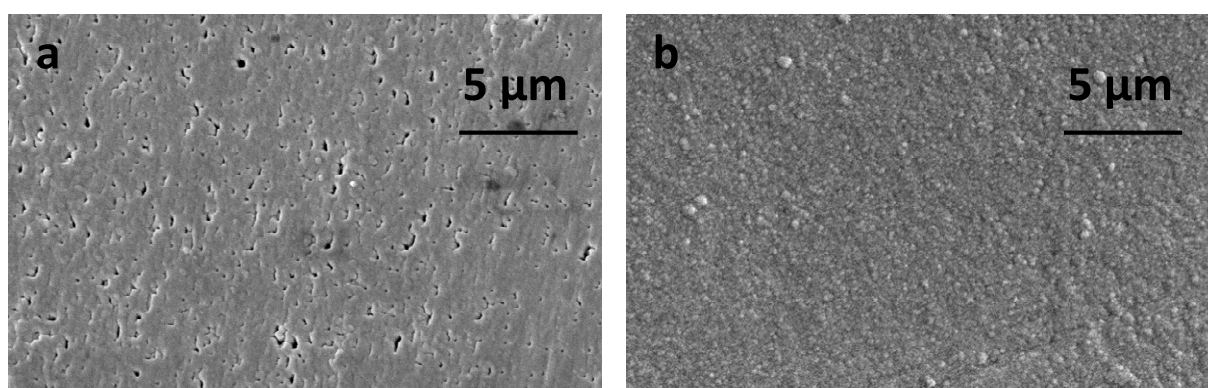


Fig. 30 : Images MEB de membranes dorées vues de dos, l'épaisseur d'or est de 800 nm (a) et 2000 nm (b).

Nous observons rapidement sur la figure 30 que les pores de la membrane ne sont pas entièrement bouchés avec une épaisseur d'or de 800 nm (a) tandis qu'ils le sont lorsque l'épaisseur d'or est de 2 μm (b). Nous pourrions donc réaliser des dépôts dans les 3 cas de figures possibles : Avec une membrane sans or, avec une membrane dont le fond des pores est entièrement bouché par l'or et enfin avec une membrane où de l'or a été pulvérisé mais sans boucher entièrement les trous.

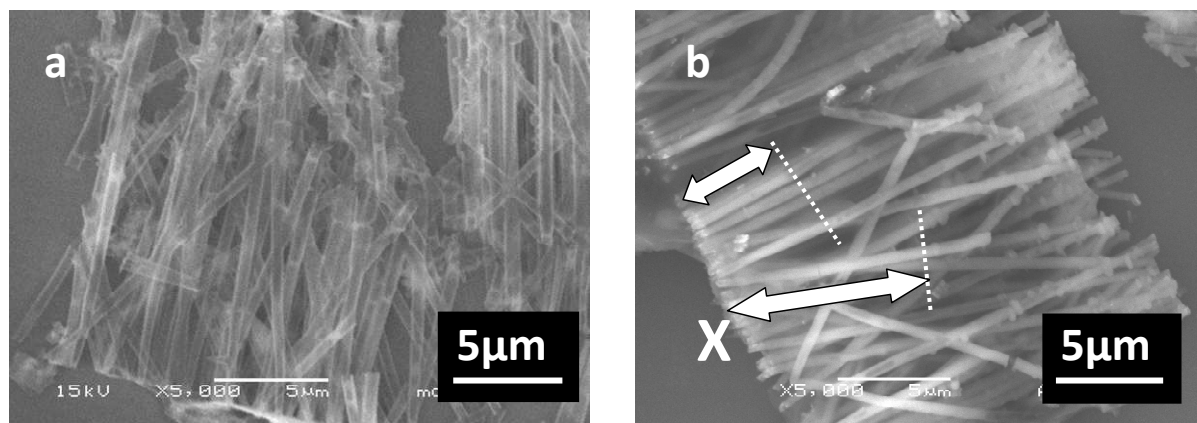


Fig. 31 : Images MEB d'un échantillon élaboré dans une membrane contenant une épaisseur d'or nulle (a), et dans une membrane entièrement bouchée par l'or (b).

Dans l'image a le bas des pores de la membrane ne contient pas d'or et on ne devrait pas pouvoir constater d'effet de pointe sur la morphologie des nanofils. On voit cependant aisément lorsqu'on se déplace le long des nanofils que ceux-ci sont majoritairement creux sur toute leur longueur. Aucune vue en coupe transverse n'a pu être réalisée mais l'observation en certains endroits de l'échantillon et la comparaison avec d'autres images MEB en coupe transverse et en vue de dessus obtenus dans d'autres conditions nous permet d'affirmer que les parois sont très fines et mesurent au maximum 10 nm.

Sur l'image b nous observons un groupe de nanofils sur lequel nous avons mesuré les longueurs des parties pleines où il n'y a pas de différence de contraste entre les parois et le centre du nanofil. Ces parties dans tous les cas mesurent entre 4 et 6 μm , valeur nettement supérieure à ce que nous obtenons pour un échantillon standard. Le diamètre des nanofils est aussi réduit côté dépôt mais nous voyons sur le nanofil noté X que cette réduction de diamètre ne semble pas dépasser une longueur d'environ 2 μm tandis que la partie pleine du nanofil semble mesurer environ 6-7 μm .

Lorsque nous associons la façon dont l'or pénètre dans la membrane et la morphologie des nanofils obtenus, plusieurs conclusions se dégagent :

- Tout d'abord sur l'échantillon élaboré à partir d'une membrane sans couche d'or pulvérisée au préalable : celui-ci ne semble pas contenir de fils pleins, même en bas du fil, là où le dépôt débute. La surface d'or en contact avec la solution étant un disque parfait de 400 nm de diamètre en deux dimensions, ceci ne peut expliquer que les nanofils de silicium obtenus soient creux. Nous ne constatons pas la présence de fil de plus petit diamètre que celui du pore, ce qui signifierait que le dépôt peut se produire uniquement au centre du pore sans toucher les parois. Cette constatation est confirmée par les vues en coupe transverses par MET (Chap.4, II. 1.). Le silicium en solution vient donc se déposer uniquement au bord du pore, en contact avec les parois. Ceci pourrait être dû à une meilleure migration des espèces chargées le long des parois du pore ou à un dépôt sélectif sur des « marches » représentées ici par l'angle formé entre l'or et la paroi de la membrane. Ceci serait confirmé par la présence de nanofils pleins lorsque la couche d'or est plus épaisse. En effet dans ce cas l'or au fond du pore à la forme d'un grand V et le silicium, ne pouvant plus se déposer sur les jonctions entre l'or et le bas de la membrane car celles-ci n'existent plus, se déposerait alors au cœur du pore comme dans le schéma ci-contre.

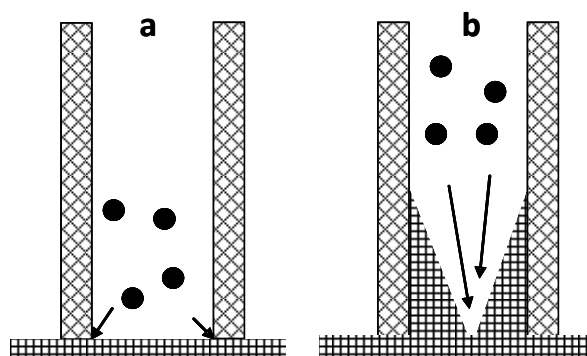


Fig. 32 : Vue schématique du fond de deux pores, à gauche (a) lorsque la membrane est directement posée sur un substrat doré et à droite (b), lorsque la membrane est bouchée par l'or ($2\ \mu\text{m}$ d'or).

Lorsqu'on applique le potentiel à l'électrode de travail et si l'on suit l'hypothèse précédente, le silicium migrera vers l'électrode pour la réaction électrochimique. Dans le cas de la figure (b), la forme en « V » au fond du pore explique la forme pleine et le diamètre plus petit en bas du nanofil. Le silicium épouse cette forme au début de la croissance et devient un tube à partir d'une certaine longueur, tel que représenté ci-contre.

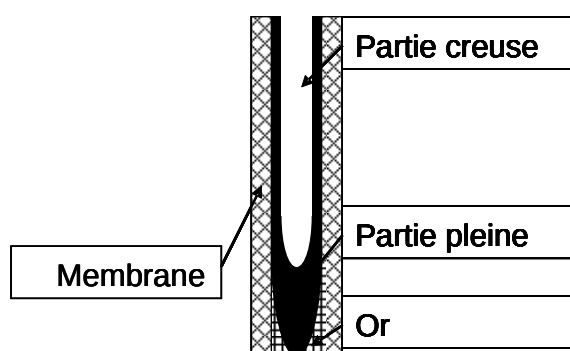


Fig. 33 : Vue schématique de la croissance d'un nanofil/nanotube dans un pore de la membrane lorsque de l'or a pénétré dans cette membrane.

- Nous ne pouvons pas conclure sur le caractère plein ou creux du bas des nanofils réalisés en conditions « standards » car la présence d'or fausse les contrastes observés.
- Enfin nous observons que lorsque la membrane est bouchée par l'or les nanofils sont pleins sur une longueur bien plus grande que celle correspondant à la diminution de diamètre due à la pénétration de l'or dans le pore. Le fait de boucher complètement les pores permettrait donc d'obtenir des nanofils (ou des nanotubes possédant une paroi très épaisse) d'une longueur de quelques microns.

Nous voyons donc qu'une certaine épaisseur d'or pulvérisé au dos de la membrane est nécessaire afin d'obtenir des structures au moins partiellement pleines à température ambiante. Cependant nous ne pouvons pas obtenir de nanofil plein complet. L'épaisseur d'or n'est donc pas un paramètre décisif influençant réellement la morphologie finale des nanofils, sauf si la membrane est exempte d'or.

Pour obtenir des nanofils pleins sur une plus grande longueur, nous avons choisi de modifier les paramètres pouvant influencer directement sur la diffusion des espèces chargées dans le pore ou sur la valeur du courant de diffusion : la température, la nature du solvant et la concentration en $\text{Si}^{(\text{IV})}$ en solution.

2.3) Paramètres influençant la diffusion

La température utilisée lors du dépôt est un des principaux facteurs améliorant la cinétique de réaction en solution aqueuse comme nous l'avons vu dans la troisième partie de ce manuscrit. En effet, d'après la relation (4) du Chap.3 (I. 1.) le courant limite en régime de diffusion dépend, entre autres, de l'épaisseur de la couche de diffusion et du coefficient de diffusion. Lorsqu'on augmente la température, on augmente tout d'abord la convection dans la solution. La couche de diffusion est alors plus fine pour un substrat en 2 dimensions et le courant relevé sera augmenté. Le coefficient de diffusion de l'ion en solution est aussi plus élevé (4) $D = \frac{\sigma RT}{nq^2 F^2}$ car il est proportionnel d'une

part à la température et d'autre part parce que lorsque la viscosité du liquide ionique diminue (Chap.2, II. 1.1) la conductivité augmente. L'apport d'ions doit donc être plus important à l'électrode de travail, permettant alors la réduction d'un plus grand nombre d'espèces chargées dans le pore pour un même temps de dépôt. Ceci a été confirmé pour les films minces, voyons donc maintenant quelles différences nous pouvons observer pour les nanofils de silicium.

Nous avons ici essayé de réaliser le dépôt de nanofils pour différentes températures en prenant comme limite supérieure 150°C car nous avons constaté sur les spectres EDX de couches minces électrodéposées à une température supérieure (200 et 250°C) la présence d'un fort signal de soufre provenant d'un déplacement de la limite cathodique du solvant vers les potentiels moins négatifs et en particulier vers le potentiel de dépôt du silicium. McEwen *et al.* ^[28,29] ont par ailleurs déjà pu constater que sous certaines conditions les liquides ioniques pouvaient se dégrader en partie avant d'atteindre la température à laquelle ils sont censés être stables (environnement, présence d'eau ...).

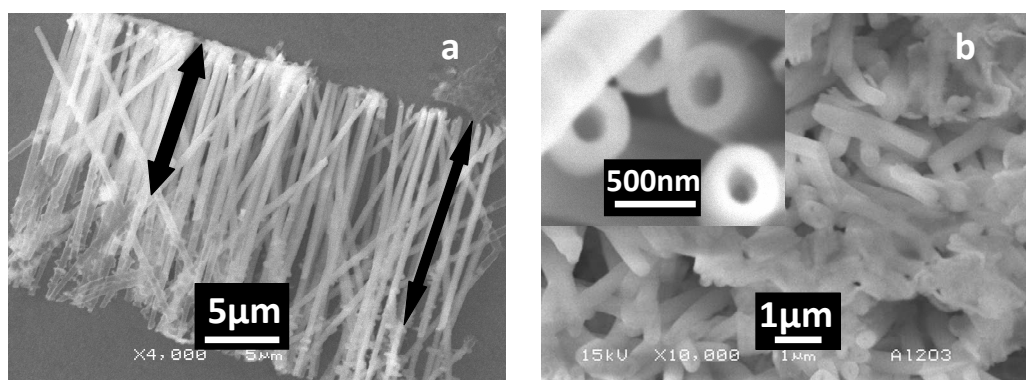


Fig. 34 : Images MEB d'échantillons élaborés à 50°C (a) et 150°C (b) à partir d'une solution de silicium à 0,1 M.

Sur la première image (a) la température d'élaboration est de 50°C et sur la seconde image (b) le dépôt est réalisé à 150°C. Les grossissements choisis dépendent de la qualité des images, des échantillons et de la position des nanofils après dissolution de la membrane qui ne permet pas toujours l'observation en coupe transverse.

Nous remarquons tout d'abord sur l'image a que la longueur des nanofils est toujours équivalente à celle de la membrane soit environ 20 µm. La longueur de la partie du nanofil qui semble pleine est ici de 7 à 8 µm. Elle est supérieure à la longueur de fil ou le diamètre est réduit par la présence d'or dans le pore. Le haut des fils est toujours creux et la paroi semble très fine à 50°C.

Sur l'image b nous observons des nanofils en vue de dessous (bas de la membrane). Ceux-ci semblent pleins, ou du moins possèdent une paroi très épaisse sur une longueur de plusieurs

microns. L'image associée est réalisée à très fort grandissement sur un groupe de nanofils en vue de dessus.

A partir de ces observations il est possible d'arriver à certaines conclusions :

- L'effet de la pénétration de l'or sur la morphologie des nanofils observés est confirmé. La majorité des diamètres constatés des nanofils sont plus petits vers le bas du nanofil (300/350 nm), ce qui implique que l'or en bas du pore bloque le dépôt du nanofil sur la totalité du diamètre. Cependant il existe aussi des nanofils observés en vue de dessus (b) dont les parois sont très épaisses et qui existent en dehors de cette zone de pénétration de l'or dans la membrane. Leur diamètre correspond bien à celui du pore, soit 400 nm. L'observation de structures pleines ou aux parois très épaisses ne provient donc pas d'un artefact dû à la présence d'or dans le pore.
- La différence principale des échantillons élaborés sous température avec l'échantillon standard réside dans l'épaisseur des parois qui reste élevée sur une plus grande longueur à première observation. Un des effets de la température est normalement d'améliorer la diffusion des ions silicium vers le bas du pore. Dans ce cas, une plus grande quantité d'ions pourrait être électrodéposée dans le même laps de temps. Lorsque nous calculons la charge utilisée selon la température de dépôt pour une température plus élevée, nous obtenons des valeurs d'environ 600 mC pour le dépôt à 50°C et de 800 à 900 mC pour le dépôt à 150°C. Nous avons vu au chapitre 3 que la charge utilisée pour les films minces augmentait aussi lorsqu'on augmentait la température. La charge utilisée est alors de 599 mC à 70°C et de 2,6 C à 150°C (Chap.3 II. 3.1). L'effet de la température semble donc être le même pour des températures peu élevées. Cependant nous ne constatons qu'une faible augmentation pour 150°C dans le cas des nanofils par rapport au substrat 2D, du moins dans les temps de dépôt utilisés. Il est possible que si nous laissons le dépôt se prolonger à 150°C nous observions une même valeur de charge que pour une surface 2D dans les mêmes conditions au bout de plusieurs heures de dépôt si la membrane polycarbonate reste stable à cette température.
- Nous avons constaté pour les substrats 2D que l'effet principal de l'augmentation de la température sur la morphologie des échantillons se situait dans l'épaisseur maximale de film mince électrodéposée traduisant donc une cinétique de dépôt plus élevée pour un même temps de dépôt. Nous retrouvons donc ici l'équivalence avec une augmentation de la longueur de partie pleine, ou du moins l'augmentation de l'épaisseur des parois du nanotube. Le facteur limitant pour l'électrodépôt de nanofils semble donc être la diffusion des ions silicium vers le bas du nanopore, qui dépend de la couche de diffusion, de la convection en solution et de la viscosité du solvant.
- Enfin, même à 150°C nous constatons que les nanofils se terminent en nanotubes. La température ne peut être élevée plus haut sans décomposer le solvant, il faudra donc trouver un autre moyen de permettre une plus grande diffusion des espèces chargées, couplé ou non à une élévation de température.

La température utilisée lors du dépôt semble à première vue avoir une grande influence sur la diffusion des espèces chargées et donc sur l'épaisseur des parois des nanotubes. Un des facteurs limitant ici semble être l'apport des ions silicium à l'électrode de travail. Nous avons vu aux chapitres 2 et 3 que la viscosité d'un liquide ionique dépendait de la taille des ions qui le composent. Si cette viscosité est diminuée, la diffusion des ions silicium en solution doit augmenter d'après la

relation de Walden. Dans ce but, nous avons alors réalisé des expériences dans le solvant décrit au chapitre 2 (N-propyl-N-méthylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide)^[30].

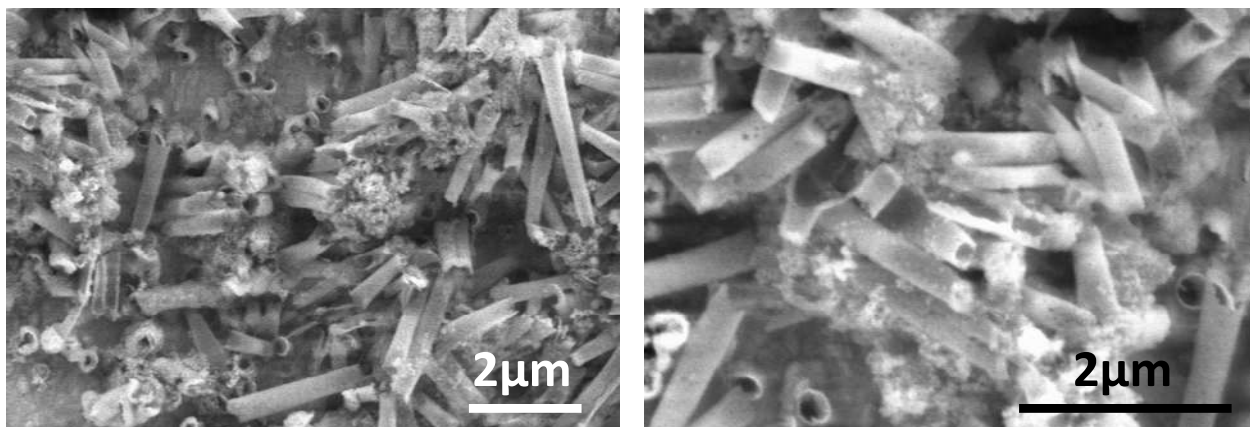


Fig. 35 : Images MEB de nanofils de silicium élaborés avec une solution de silicium dilué dans un solvant N-propyl-N-méthylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide, grandissement $\times 10000$ (gauche) et $\times 20000$ (droite).

Les images de la figure 35 montrent les nanofils obtenus après dissolution de la membrane. Nous apercevons sur l'image de gauche (a), des nanofils posés sur la couche d'or non dissoute. Les formes observées correspondent à des nanotubes et semblent parfois poreux en surface (b). Nous n'observons pas ou très peu de parties pleines dans l'échantillon mais les parois des nanotubes paraissent un peu plus épaisses que ce que nous avons obtenu auparavant. Le solvant utilisé, malgré sa plus faible viscosité (viscosité divisée par deux par rapport à celle du solvant usuel à température ambiante), ne permet donc pas d'obtenir de structures pleines.

Afin de pouvoir conclure sur l'effet de la modification du cation, il faudrait par la suite utiliser un liquide ionique possédant la même limite cathodique que celle du $P_{1,4}$ mais aussi une viscosité bien moindre que les deux que nous avons été amenés à utiliser. Des dépôts de nanofils de SiGe riches en Ge ont pu être réalisés il y a peu de temps par l'équipe du P. Endrès^[31] dans un liquide ionique contenant un cation imidazolium, beaucoup plus petit et possédant une structure plane. La limite cathodique de réduction du solvant est alors très inférieure et il faut se placer à un potentiel plus petit (-1,9 V vs. Fc^+/Fc dans ce cas) pour électrodéposer les matériaux. Mais les nanofils obtenus contiennent tout de même du silicium en faible quantité et nous pourrions donc réaliser un dépôt dans ce type de solvant.

Un autre moyen pouvant permettre l'obtention de nanofils pourrait être l'augmentation de la concentration. Nous avons vu au chapitre 3 (II. 1.1) que la concentration n'avait que peu d'impact sur l'épaisseur de film mince. En multipliant celle-ci par un facteur 10 l'épaisseur du film n'est multipliée que par 2. Cependant nous travaillons ici dans une membrane et le dépôt se produit dans un pore. La diffusion des ions est linéaire et restreinte au nanopore ce qui n'est pas le cas en substrat 2D. La couche de diffusion comme nous l'avons vu est aussi plus petite, elle s'étend sur la longueur du pore. L'effet d'une augmentation de concentration du $Si^{(IV)}$ au sein des pores peut donc être plus important que ce que l'on observe en 2D.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons utilisé différentes solutions de silicium, de concentration 0,1 M ; 0,5 M ; 2 M ainsi qu'une solution saturée en silicium. Pour cette dernière, nous avons pipeté 4 mL de solvant puis 3 à 4 mL de tétrachlorure de silicium que nous avons laissé agiter 24 h. Pour le dépôt nous avons pipeté 1 mL de cette solution biphasique dans la phase organique (solvant) saturée en tétrachlorure de silicium. Les conditions de l'expérience sont les

mêmes que précédemment, le potentiel est fixé à $-2,7$ V vs. Pt. La température utilisée est la température ambiante de la boîte à gants, soit $25-30^{\circ}\text{C}$.

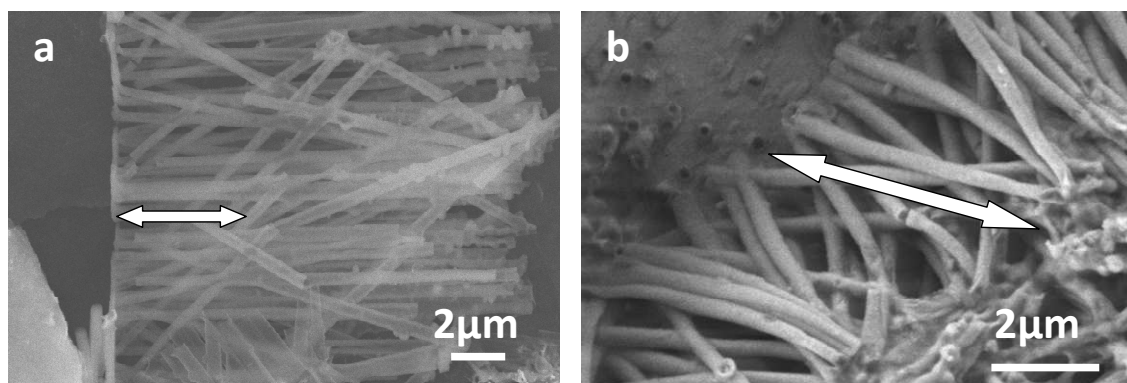


Fig. 36 : Images MEB de nanofils de silicium élaborés à température ambiante à partir d'une solution concentrée à 0,5 M (a) et 2 M (b).

Les doubles flèches indiquent approximativement la longueur de la partie des nanofils qui semble pleine sur les images.

Ce que nous observons sur l'image a est réalisé à partir d'une solution concentrée à 0,5 M. Les nanofils entiers ont une longueur toujours équivalente à celle de l'épaisseur de la membrane. La partie pleine semble ici mesurer environ 3 à 4 μm . Nous aurions donc une amélioration de l'épaisseur des parois en utilisant une solution plus concentrée. Afin de vérifier ceci nous avons réalisé des nanofils à partir d'une solution concentrée à 2 M.

Ceux-ci sont observés sur l'image b. Nous voyons encore une fois que la partie pleine est plus longue ici, elle mesure environ 5 à 6 μm . Cependant comme nous avons déjà pu le constater sur d'autres échantillons tels que ceux élaborés en température, la partie pleine ne semble être en réalité qu'un nanotube à paroi très épaisse.

Nous avons réalisé en parallèle un dépôt à partir d'une solution concentrée à saturation en silicium. Les images MEB ne sont pas présentées ici car nous ne constatons pas de réelle différence avec les nanofils obtenus à partir d'une solution à 2 M. Nous avons vu pour les films minces qu'au-delà d'une certaine concentration les résultats obtenus n'étaient plus améliorés. La charge maximale que l'on pouvait obtenir était même inférieure. Nous constatons ici que le fait d'augmenter la concentration modifie la morphologie des nanofils obtenus jusqu'à un certain point où le fait d'ajouter encore des ions silicium dans le réservoir formé par le pore ne change plus rien aux résultats.

Plusieurs conclusions peuvent être données ici :

- La longueur de la zone pleine du nanofil est plus grande lorsque la solution est très concentrée, avec un maximum au-delà duquel la morphologie ne semble plus modifiée. Nous avons précédemment émis comme hypothèse que la faible présence d'ions silicium à l'électrode de travail couplée à la faible diffusion de ces ions vers la surface de l'électrode pouvait être responsable de la formation de tubes. Cette hypothèse semblait confirmée par l'augmentation de l'épaisseur des parois et de la longueur de fil plein lorsque la température et donc la diffusion des espèces du haut vers le bas du pore était augmentée ou lorsque nous diminuons la viscosité de la solution par changement du liquide ionique. Si le silicium est en concentration plus élevée, il y aura un surplus d'ions silicium à la surface de l'électrode de

travail et dans le bas du pore. La diffusion n'est alors pas modifiée mais les parois devraient être plus épaisses ce qui confirmerait l'hypothèse. Cela semble être le cas ici.

- Il existe, comme pour les films minces, une limite de concentration au-delà de laquelle la morphologie des nanofils de silicium n'est plus modifiée. Cependant au vu des résultats obtenus avec l'application d'une plus forte température et ceux que l'on obtient à concentration élevée, nous avons jugé utile de réaliser un dépôt dans une solution concentrée avec une température supérieure à la température ambiante.

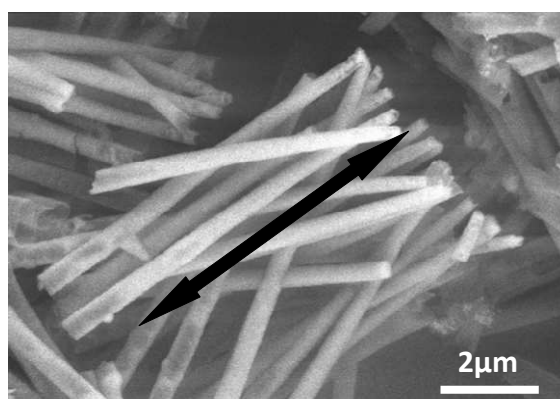


Fig. 37 : Image MEB de nanofils de silicium élaborés à partir d'une solution de silicium concentrée à saturation à 100°C.

Les nanofils élaborés dans une solution saturée en silicium et à une température plus élevée ne semblent pas présenter de grande différence avec l'échantillon réalisé à température ambiante. Nous ne pouvons cependant pas avoir accès ici aux valeurs des épaisseurs de paroi. Nous avons vu sur la figure 36 (image a) que les nanofils élaborés à 50°C possédaient une partie pleine d'environ 5 à 7 µm, comme c'est le cas ici. Il semble ici que les deux effets constatés dans chacun des cas ne se cumulent pas.

Nous avons vu qu'il existait deux autres moyens d'améliorer artificiellement la diffusion des espèces chargées vers le bas du pore : l'utilisation d'un mode pulsé ou l'emploi d'une membrane très fine. Nous allons voir maintenant les résultats obtenus par ces deux méthodes.

2.4) Mode Pulsé

Le dépôt en mode pulsé consiste à alterner une phase de dépôt où une différence de potentiel est appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et une phase de repos, où aucun potentiel n'est appliqué et permet ainsi à la solution de se ré-homogénéiser. En effet, le gradient de concentration lors d'un électrodépôt se forme suite à l'application du potentiel de dépôt. Son absence permet alors aux espèces ioniques présentes de se rééquilibrer au sein de la solution dans le pore.

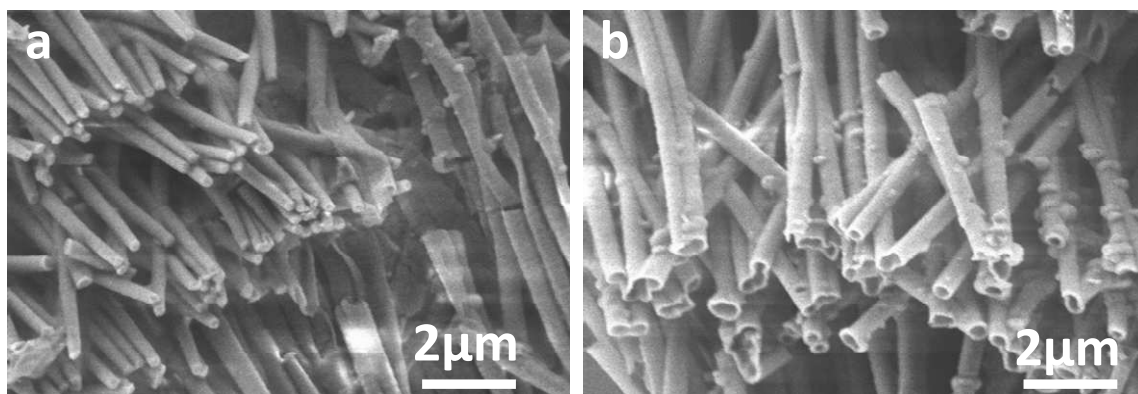


Fig. 38 : Images MEB de nanofils de silicium élaborés en mode pulsé à température ambiante et concentration de 0,1 M (a, b).

Nous observons sur la figure 38 des images MEB correspondant à un échantillon élaboré en mode pulsé avec une phase de dépôt de 60 secondes et une phase de repos de 10 minutes. La durée totale des phases de dépôt est de deux heures afin de pouvoir comparer la morphologie des nanofils avec les échantillons témoins. Sur ces images nous observons tout d'abord que les nanotubes sont encore présents. Néanmoins on note qu'il n'y a pas de différence de contraste marquée entre le centre et la paroi des fils sur la longueur du nanofil et ce même en vue de dessus (b), ce qui implique que la paroi des nanotubes est plus épaisse sur toute sa longueur, ce que nous obtenions aussi pour une concentration en $\text{Si}^{(\text{IV})}$ plus élevée ou en changeant la température lors du dépôt. Un dépôt a aussi été réalisé en mode pulsé à haute température (150°C) mais les nanofils observés sont semblables à ceux réalisés à température ambiante.

Ces résultats ne sont pas sans rappeler ceux obtenus pour une concentration en $\text{Si}^{(\text{IV})}$ à 2 M ou un dépôt sous une température de 150°C. Les images MEB se ressemblent beaucoup entre chaque échantillon. Nous pouvons donc en conclure plusieurs choses :

- Nous avons émis l'idée pour ces échantillons que les parois étaient plus épaisses et la longueur de fil plein plus grande car la diffusion était augmentée dans le premier cas (température) et que le nombre d'ions silicium disponibles était plus important dans le bas du pore pour le second cas (concentration). Dans le cas présent, un renouvellement d'espèces se fait pendant la phase de repos, la concentration en $\text{Si}^{(\text{IV})}$ lors de la phase de dépôt suivante est donc plus importante au niveau de l'électrode de travail, comme pour les deux autres échantillons. Un dépôt en mode pulsé avec un temps de dépôt plus court et un temps de repos plus long pourraient dans ce cas nous permettre d'obtenir des structures possédant des parois bien plus épaisses ou peut-être même des nanofils pleins.

Nous avons vu précédemment que pour les trois échantillons semblant présenter de bons résultats ($T = 150^\circ\text{C}$, $C = 2 \text{ M}$ et mode pulsé en potentiel), la forme du nanofil semblait se conformer à la forme de l'or ayant pénétré dans la membrane (cf. fig. 32, 33). Nous sommes alors revenus sur une de nos premières expériences sur les épaisseurs d'or pulvérisées au dos de la membrane. Nous avons vu qu'un dépôt dans une membrane non dorée donnait directement naissance à des nanotubes. Nous ne savons pas cependant quelle serait la forme des structures élaborées si nous permettions à la solution de rétablir un gradient de concentration nul ou si nous augmentions la diffusion des espèces. On peut alors se demander si le dépôt ne contiendrait pas des nanofils entièrement pleins sur une certaine longueur puis complètement creux par la suite (cf. schéma ci-dessous).

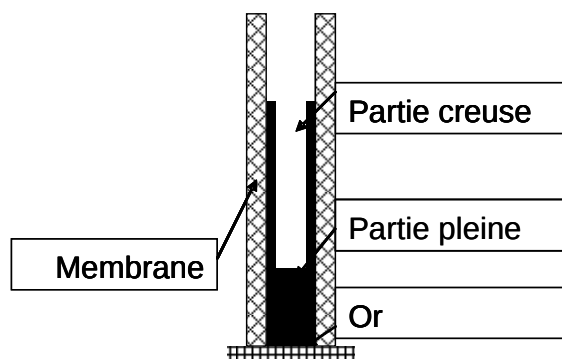


Fig. 39 : Vue schématique d'un nanofil déposé dans un pore lorsqu'aucune pulvérisation d'or n'a été effectuée sur la membrane (hypothèse).

Ce type de dépôt nous permettrait, en contrôlant parfaitement par la suite les longueurs de nanofils en fonction du temps de dépôt, de parvenir à obtenir des nanofils de silicium complètement pleins, d'une longueur beaucoup plus faible que l'épaisseur de la membrane (quelques microns). Nous avons réalisé un dépôt de nanofils en mode pulsé dans une membrane non dorée pour une durée totale de dépôt de deux heures dans les conditions usuelles. Les temps de dépôt et de repos sont de 60 sec/10 mn.

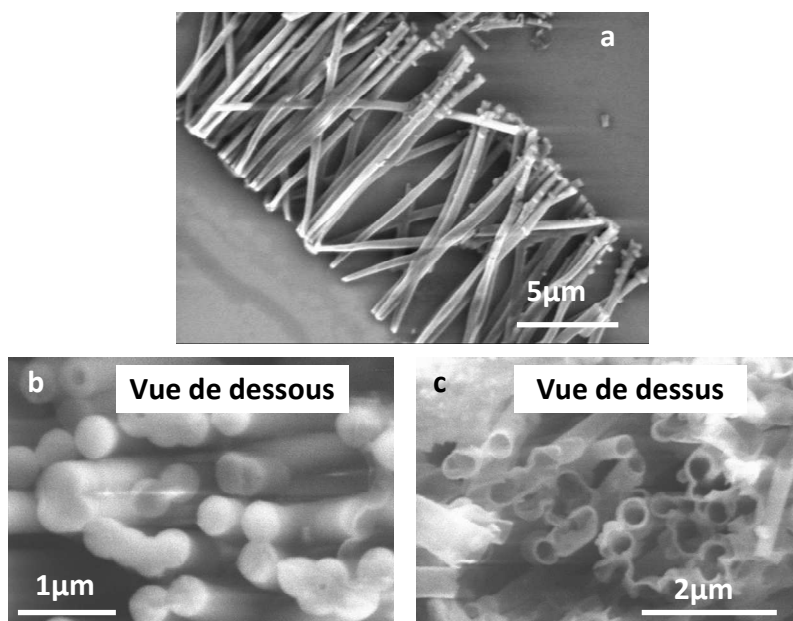


Fig. 40 : Images MEB de nanofils de silicium élaborés en mode pulsé sous les conditions habituelles dans une membrane non dorée posée sur un substrat de silicium doré.

Nous observons très rapidement sur les images de la figure 40 que les nanofils semblent pleins sur une grande longueur, allant jusqu'à 8 ou 9 μm . Ces résultats peuvent être retrouvés sur tout l'échantillon, nous avons donc sélectionné les images les plus représentatives afin de les présenter ici. Plusieurs fils peuvent être observés aisément en vue de dessus ou de dessous, nous pouvons donc estimer l'épaisseur des parois du fil sur toute la longueur de ceux-ci. La longueur totale des nanofils ne semble pas atteindre les 20 μm correspondant à l'épaisseur de la membrane, ceux-ci ne mesurent qu'une quinzaine de microns. De plus, nous observons que les fils sont souvent entièrement remplis à leur base et ceci alors que le diamètre du bas du fil n'a pas diminué en raison de l'absence de pénétration d'or dans la membrane. Les fils sont cependant creux en haut, comme

pour le résultat précédent, ce qui reste normal si la présence des tubes n'est pas liée qu'à un effet de pointe de l'or mais bien à un souci d'arrivée des ions à l'électrode de travail.

Plusieurs conclusions peuvent en être tirées :

- L'absence d'or au dos de la membrane ne signifie pas l'obtention de nanotubes directement à partir du bas du pore comme nous l'avons vu sur le tout premier échantillon. Le bas des nanofils semble même souvent plein et son diamètre n'est pas modifié car il n'y a pas de pénétration d'or. Nous pensions que le dépôt de silicium se faisait préférentiellement sur les parois du pore à la jonction membrane-or mais apparemment il se poursuit aussi vers le centre du disque d'or en mode pulsé. Ceci signifierait que l'apport en ions silicium est suffisant pour remplir tout l'espace du cercle de 400 nm de diamètre formé par l'or et confirme donc que le mode pulsé permet un apport plus régulier et plus important d'espèces chargées à l'électrode de travail.
- Le haut des nanofils est toujours tubulaire avec des parois fines. Le mode pulsé utilisé ici n'est donc pas suffisant pour assurer le remplissage du pore. Il serait cependant intéressant de savoir si, en diminuant le temps total de dépôt, nous pourrions obtenir des nanofils pleins d'une longueur de quelques microns sans parvenir à la limite à partir de laquelle le nanofil devient creux.

Nous avons choisi en parallèle d'électrodéposer le silicium dans des membranes M400 d'une épaisseur de 5 μm pour permettre d'améliorer le renouvellement des espèces au sein du pore en changeant la forme de la couche de diffusion.

2.5) Dépôt en membrane fine (5 μm)

Nous avons utilisé pour cela des membranes de 5 μm d'épaisseur contenant des pores de 400 nm de diamètre. Nous avons déposé des nanofils à température ambiante et à 100°C et observé ces deux échantillons par MEB.

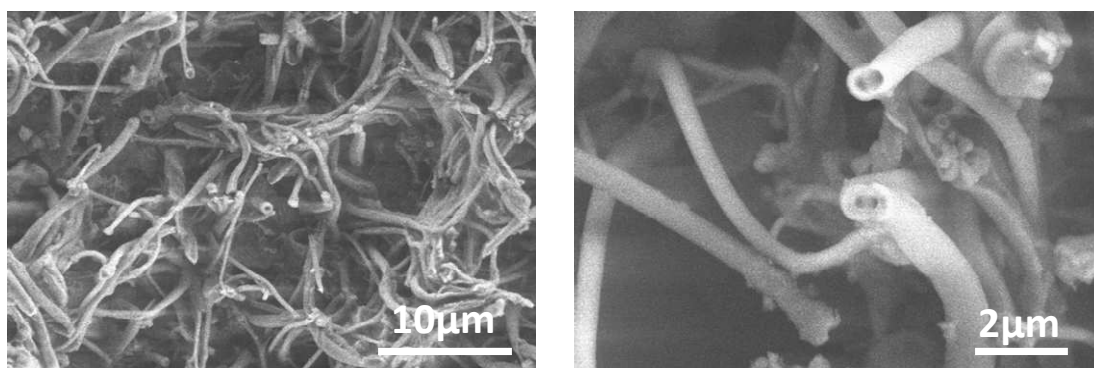


Fig. 41 : Images MEB de nanofils de silicium élaborés dans une membrane M400 d'une épaisseur de 5 μm sous les conditions habituelles, grandissement $\times 3000$ (a) et $\times 10000$ (b).

A première vue, les nanofils élaborés ne semblent pas présenter de différences de contraste entre les parois et le cœur du fil. Ceci signifierait que les parois du fil sont très épaisses tout au long du nanofil, ce que nous n'obtenions pas lors des précédents essais en M400 dans ces conditions. Les

diamètres moyens des fils semblent plus dispersés que dans les membranes habituelles, certains mesurent parfois jusqu'à une fois et demi le diamètre nominal du pore. Le contrôle des diamètres étant dépendant de celui des pores, il n'est pas de notre ressort d'améliorer ce point. Le fait de diminuer l'épaisseur de la couche de diffusion semble avoir le même type d'effet que l'augmentation de température ou le dépôt en mode pulsé. Le renouvellement des espèces à l'électrode serait donc meilleur lors de l'utilisation d'une membrane d'épaisseur égale à 5 μm .

Nous avons élaboré parallèlement un échantillon dans ce même type de membrane à température plus élevée : 100°C, afin de voir si le couplage avec la température modifiait encore la morphologie des nanofils.

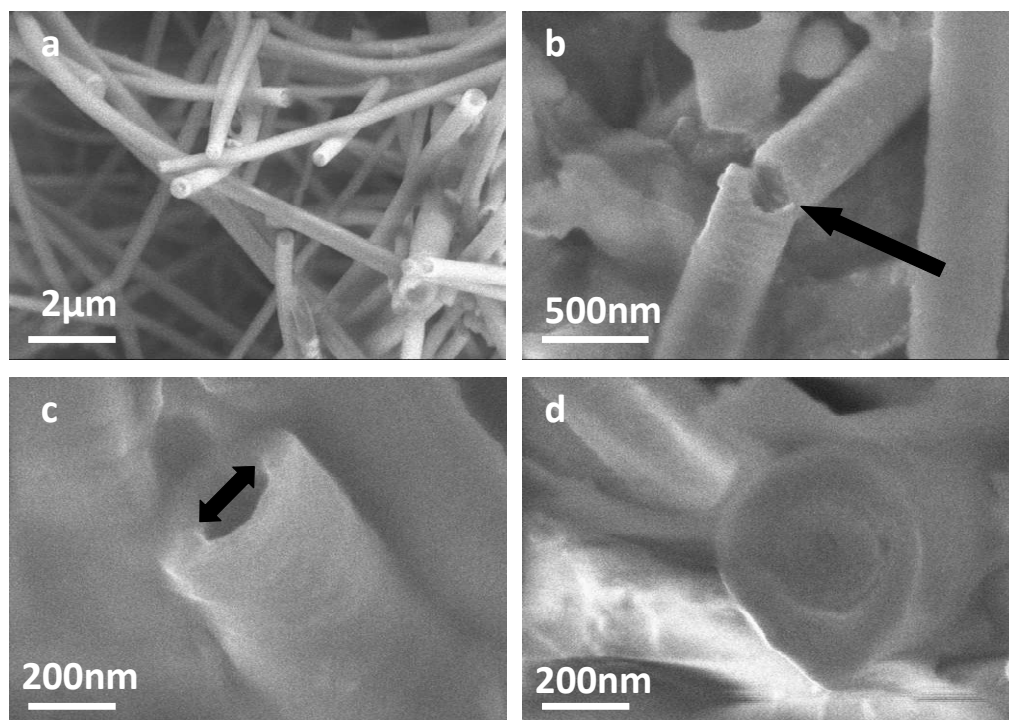


Fig. 42 : Images MEB de nanofils de silicium élaborés dans une membrane M400 d'une épaisseur de 5 microns à 100°C, grandissement $\times 10000$ (a), $\times 50000$ (b) et $\times 100000$ (c, d).

On peut voir sur la première image (a) qu'il ne semble pas y avoir de différence de contraste marquée entre les parois et le cœur des nanofils, quelque soit l'endroit où l'on se positionne sur le nanofil. Ceux-ci sont donc pleins ou possèdent des parois très épaisses sur toute leur longueur, comme nous l'observons sur l'image b. La section du nanofil ici nous permet de voir qu'il s'agit toujours d'un nanotube possédant une paroi très épaisse. De plus, on observe en balayant toute la surface qu'il y a beaucoup plus de nanofils dans l'échantillon élaboré en température. On voit très nettement sur les images c et d prises en coupe transverse l'épaisseur de paroi des nanofils. Celle-ci est au minimum de 100 nm quelque soit l'endroit où le fil est sectionné. On observe sur le dernier image un nanofil en vue de dessous et on voit très nettement tout d'abord que celui-ci est plein, mais aussi qu'il semble exister deux à trois couches de dépôt au sein du fil.

Plusieurs conclusions se dégagent ici :

- Tout d'abord les nanofils de silicium semblent posséder une paroi très épaisse. Nous avons vu que le fait d'appliquer une plus haute température, d'utiliser un mode pulsé ou d'augmenter la concentration avait déjà cet effet-là sur les précédents échantillons. Ceci

confirmerait encore une fois l'hypothèse selon laquelle l'obtention de tubes provient du fait que le renouvellement d'espèces à l'électrode de travail ne soit pas suffisant.

- Le nanofil de silicium semble posséder une structure en couches. Nous avons remarqué sur la dernière image que 2 cercles concentriques se démarquaient. Ceci pourrait signifier que le silicium se forme tout d'abord au bord des parois, puis qu'une seconde couche se crée à l'intérieur de la première puis une troisième couche dans la seconde. Le silicium aurait donc des sites de nucléation privilégiés au niveau des marches formées entre l'or et les parois, ou l'or et le silicium déjà déposé. Cette remarque avait déjà été faite précédemment lors de l'étude de l'effet de l'épaisseur d'or déposée sur la membrane. Elle semble confirmée ici.
- L'effet de la température sur l'épaisseur des parois se remarque aisément mais tout de même moins que lorsqu'on applique une haute température sur des M400 simples. On peut alors se demander pourquoi deux facteurs influençant la diffusion des espèces utilisés ensemble n'augmentent pas beaucoup plus l'épaisseur des parois et la longueur sur laquelle le fil est réellement plein. Il se peut qu'il existe une limite de diffusion inhérente aux ions silicium et donc un maximum d'espèces chargées disponibles dans la zone de dépôt qu'il n'est plus possible d'augmenter au delà d'une certaine limite. Ceci expliquerait aussi la faible différence constatée entre l'échantillon obtenu en mode pulsé en potentiel à température ambiante et à 100°C.

3) Conclusion

Nous avons pu constater dans cette série d'expériences des changements dans la morphologie des nanofils/nanotubes obtenus selon les différentes conditions utilisées lors de l'expérimentation. Nous ne sommes cependant pas parvenus à électrodéposer des nanofils pleins sur toute la longueur de la membrane mais plusieurs conclusions ont pu être tirées de cette série d'expériences :

- Une grande épaisseur de la couche d'or ne semble pas être un paramètre suffisant pour obtenir des nanofils pleins mais son absence entraîne la formation de tubes complets à température ambiante.
- Lorsque la durée du dépôt est augmentée, la valeur de courant tend vers 0 μA , ce qui indique que le dépôt se termine de lui-même sans que le silicium n'ait complètement fini de remplir les pores.
- La diffusion des espèces chargées semble être un facteur important sur la morphologie des nanofils. Il semblerait que la lenteur de la diffusion et donc du renouvellement des ions soit en majeure partie responsable de la morphologie tubulaire observée pour les plus grands diamètres. L'augmentation de la diffusion ou l'apport plus important d'ions silicium (concentration ou mode pulsé) semble augmenter l'épaisseur des parois des nanotubes obtenus et parfois la longueur de la partie pleine à l'observation MEB.
- Les résultats obtenus en membrane M400 fine (5 μm) semblent cependant encourageants. L'épaisseur plus fine entraîne une diminution de la taille de la couche de diffusion et une modification de sa forme et donc un renouvellement d'espèces plus important.

Il faut néanmoins garder à l'esprit que ces observations n'ont pu être basées que sur des caractérisations par microscopie, il n'y a donc pas de valeur quantitative sûre qui nous permette d'affirmer l'effet de chacun des paramètres sur le caractère plein ou creux de la structure observée, en dehors du nombre élevé d'observations réalisées.

4) Discussion

La découverte de ces structures tubulaires dans les membranes possédant des pores de grand diamètre est cependant très encourageante. Elle nous permet d'affirmer que les propriétés particulières des liquides ioniques (viscosité importante impliquant une diffusion faible des ions silicium au sein des pores) pourront nous permettre, à l'avenir, d'élaborer des nanotubes de silicium de façon contrôlée selon les paramètres expérimentaux utilisés. Les nanotubes de silicium peuvent présenter des avantages pour certaines applications par rapport aux nanofils. Nous avons vu au chapitre 1 que les qualités principales des nanofils de silicium requises dans les applications citées pouvaient être résumées comme suit :

- Une bonne conductivité électrique pour les applications nécessitant que les nanofils conduisent des électrons (transistors, biocapteurs électriques ...).
- Une grande pureté au cœur et en surface du nanofil afin que la conduction soit optimale pour les applications de conduction, que l'oxyde ne génère pas de défauts, ou que ceux-ci soient contrôlés pour les applications de luminescence et pour une fonctionnalisation aisée dans le domaine des capteurs.
- Un grand rapport surface/volume, obtenu généralement avec la forme « nanofil ».

Les caractérisations physiques que nous avons réalisées sur nos nanofils de silicium électrodéposés ont montré que les deux premiers points peuvent être aisément atteints. Les échantillons que nous avons recuits sont cristallins et pourront donc par la suite être caractérisés électriquement, puis testés dans des prototypes de transistors. Le second point est aussi atteint, les spectres EDX, EELS et IR nous ont confirmés que nos nanofils étaient exempts de toutes impuretés et que l'oxyde n'était présent qu'en surface du fil et pouvait aisément être dissout dans un bain d'HF à 5% en quelques minutes.

Le dernier point est en soi atteint lorsqu'on parvient à électrodéposer des nanofils de silicium directement. Cependant il peut être amélioré avec des nanotubes de silicium. En effet, la surface disponible sur un nanofil de silicium est celle des parois extérieures tandis que sur un nanotube, la surface totale disponible est celle des parois extérieures et intérieures. Le rapport surface/volume est donc quasiment doublé. Ce plus grand rapport surface/volume peut devenir très intéressant dans les applications que nous avons précédemment citées, en particulier dans l'utilisation comme anode dans les batteries Li-ion. Des études récentes ont démontré que l'on pouvait atteindre des capacités réelles de 3247 mAh/g pour une anode en nanotubes de silicium et que la capacité totale restait dix fois supérieure à celle d'une anode en graphite même après 200 cycles d'utilisation ^[32].

Un dernier point très intéressant en termes d'application des nanotubes de silicium concerne les hétérostructures. La forme de nanotube présente un espace au cœur du nanofil qui peut être utilisé comme moule pour un second dépôt, par exemple de germanium. Nous avons vu au premier chapitre que des hétérostructures silicium-germanium pouvaient être utilisées pour les applications de transistors au vu des meilleures propriétés obtenues avec ce type de mélange. Si nous parvenons à électrodéposer des nanofils de silicium contenant un cœur de germanium et à cristalliser ces hétérostructures, nous pourrions donc mesurer les caractéristiques électriques de ces nanofils et optimiser au maximum la conduction au sein de transistors.

La présence de nanotubes pourra donc être un net avantage si nous parvenons par la suite à la contrôler parfaitement, à la quantifier et donc à savoir quelles sont les conditions qui nous permettent d'obtenir des échantillons contenant uniquement des nanofils ou des nanotubes.

1. E. Roy, P. Fricoteaux, K. Yu-Zhang, *Electrochemical Synthesis of Antimony Nanowires and Analysis of Diffusion Layers*, J. Nanosci. Nanotech., 1, 3, 323-329, 2001
2. L. Philippe, N. Kacem, J. Michler, *Electrochemical Deposition of Metals Inside High Aspect Ratio Nanoelectrode Array: Analytical Current Expression and Multidimensional Kinetic Model for Cobalt Nanostructure Synthesis*, J. Phys. Chem. C, 111, 13, 5229-5235, 2007
3. C. Kolbeck, J. Lehmann, K. R. J. Lovelock, T. Cremer, N. Paape, P. Wasserscheid, A. P. Fröba, F. Maier, H.-P. Steinrück, *Density and Surface Tension of Ionic Liquids*, J. Phys. Chem. B, 114, 51, 17025-17036, 2010
4. C.Y. Han, G.A. Willing, Z. Xiao, H.H. Wang, *Control of the anodic aluminum oxide barrier layer opening process by wet chemical etching*, Langmuir 2007, 23, 1564
5. L. Liu, W. Zhou, S. Xie, L. Song, S. Luo, D. Liu, J. Shen, Z. Zhang, Y. Xiang, W. Ma, Y. Ren, C. Wang, G. Wang, *Highly efficient direct electrodeposition of Co-Cu alloy nanotubes in an anodic alumina template*, J. Phys. Chem. C, 112, 2256-2261, 2008
6. S. Zhao, H. Roberge, A. Yelon, T. Veres, *New application of AAO template: A mold for nanoring and nanocone arrays*, J. Am. Chem. Soc., 128, 38, 12352-12353, 2006
7. M. Marinov, N. Zotov, *Model investigation of the Raman spectra of amorphous silicon*, Phys. Rev. B 1996, 55, 2938
8. P. G. Pai, S. S. Chao, T. Tagaki, G. Lucovsky, *Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition*, J. Vac. Sci Technol. A, 4, 689, 1986
9. G. lucovsky, R.J. Remanish, J.C. Knights, Phys. Rev. B, 19, 2064, 1979
10. X. H. Sun, S. D. Wang, N. B. Wong, D. D. D. Ma, S. T. Lee, *FTIR Spectroscopic Studies of the Stabilities and Reactivities of Hydrogen-Terminated Surfaces of Silicon Nanowires Inorganic Chemistry*, Inorg. Chemistry, 42, 7, 2398-2404, 2003
11. J. Qi, J. M. White, A. M. Belcher, Y. Masumoto, *Optical spectroscopy of silicon nanowires*, Chem. Phys. Lett., 372, 5-6, 763-766, 2003
12. D. Gracin, A. Gajovic, K. Juraic, M. Ceh, Z. Remes, A. Poruba, M. Vanecek, *Spectral response of amorphous-nano-crystalline silicon thin films*, Journal of Non-Crystalline Solids, 354, 19-25, 2286-2290, 2008
13. P. Noé, J. Guignard, P. Gentile, E. Delamadeleine, V. Calvo, P. Ferret, F. Dhalluin, T. Baron, *Enhancement of the photoluminescence of silicon oxide defect states by combining silicon oxide with silicon nanowires*, J. of Appl. Phys., 102, 1, 016103, 1-3, 2007
14. B. Teo, C.P. Li, X.H. Sun, N.B. Wong, S.T. Lee, *Silicon-silica nanowires, naotubes, and biaxial nanowires: inside, outside and side-by-side growth of silicon versus silica on zeolite*, Inorg. Chem., 42, 6723, 2003
15. C.P. Li, X.H. Sun, N.B. Wong, C.S. Lee, S.T. Lee, B.K. Teo, *Ultrafine and uniform silicon nanowires grown with zeolites*, Chem. Phys. Lett., 365, 22, 2002
16. F. Shi, J. Lin, Y. Huang, J. Zhang, C. Tang, *Fabrication and photoluminescence properties of silicon nanowires with thin surface oxide layers*, Materials Chemistry and Physics, 118, 125-128, 2009
17. B. Salhi, B. Gelloz, N. Koshida, G. Patriarche, R. Boukherroub, *Synthesis and photoluminescence properties of silicon nanowires treated by high-pressure water vapor annealing*, Physica Status Solidi A, 204, 5, 1302-1306, 2007
18. X. H. Sun, S. D. Wang, N. B. Wong, D. D. D. Ma, S. T. Lee, *FTIR Spectroscopic Studies of the Stabilities and Reactivities of Hydrogen-Terminated Surfaces of Silicon Nanowires Inorganic Chemistry*, Inorg. Chemistry, 42, 7, 2398-2404, 2003
19. R. A. Street, J. C. Knights, Phil. Mag. B, 42, 551, 1980
20. M. J. Estes, G. Moddel, *Luminescence from amorphous silicon nanostructures*, Phys. Rev. B, 54, 1463, 1996
21. O. Demichel, F. Oehler, P. Noé, V. Calvo, N. Pauc, P. Gentile, T. Baron, D. Peyrade, N. Magnea, *Photoluminescence of confined electron-hole plasma in core-shell silicon/silicon oxide nanowires*, Appl. Phys. Lett., 93, 21, 213104, 1-3, 2008
22. K. Suh, J.H. Shin, O.H. Park, B.S. Sae, J.C. Lee, H.J. Choi, *Optical activation of Si nanowires using Er-doped, sol-gel derived silica*, Appl. Phys. Lett., 86, 053101, 2005
23. H.J Choi, J.H. Shin, K. Suh, H.K. Seong, H.C. Han, J.C. Lee, *Self-organized growth of Si/Silica/Er₂Si₂O₇ core-shell nanowire heterostructures and their luminescence*, Nano Lett., 5, 2432, 2005
24. L. Li, S. Pan, X. Dou, Y. Zhu, X. Huang, Y. Yang, G. Li, L. Zhang, *Direct electrodeposition of ZnO Nanotube arrays in anodic alumina membranes*, J. Phys. Chem. C, 111, 7288-7291, 2007
25. T. Chowdhury, D. P. Casey, J. F. Rohan, *Additive influence on Cu nanotube electrodeposition in anodised aluminium oxide templates*, Electrochem. Commun., 11, 1203-1206, 2009
26. L. Philippe, J. Michler, *A kinetic model enabling controlled electrosynthesis of stacked metallic nanotubes and nanowires*, Small, 4, 7, 904-907, 2008
27. E. Roy, P. Fricoteaux, K. Yu-Zhang, *Electrochemical Synthesis of Antimony Nanowires and Analysis of Diffusion Layers*, J. Nanosci. Nanotech., 1, 3, 323-329, 2001
28. F. Endres, R. MacFarlane, A. Abbott, *Electrodeposition from ionic liquid*, A. P., Wiley-VCH, 2008

29. H. L. Ngo, K. Lecompte, L. Margens, A. B. McEwen, *Thermal properties of imidazolium ionic liquids*, *Thermochim. Acta*, 357-358, 97-102, 2000
30. D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *Pyrrolidinium Imides: A new family of molten salts and conductive plastic crystal phases*, *J. Phys. Chem. B*, 103, 20, 4164-4170, 1999
31. R. Al-Salman, F. Endres, *Template-assisted electrodeposition of $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ nanowires with varying length and composition from two different ionic liquids*, *J. Mater. Chem.*, 19, 39, 7228-7231, 2009
32. M.-H. Park, M. G. Kim, J. Joo, K. Kim, J. Kim, S. Ahn, Y. Cui, J. Cho, *Silicon nanotube battery anodes*, *NanoLett.*, 9, 11, 3844-3847, 2009

Conclusion Générale

Ce travail de thèse a consisté à réaliser et à mettre en place un protocole de dépôt de nanostructures de silicium sous forme de films minces, de nanofils et de nanotubes par électrodépôt en liquide ionique. Ce mode de synthèse est novateur et possède des avantages certains sur les processus de dépôt actuels qui sont souvent coûteux et impliquent de fortes contraintes de températures et de pression. L'électrodépôt du silicium en liquide ionique permet l'élaboration de ce matériau par une méthode simple, relativement aisée à mettre en œuvre, adaptable au monde industriel et peu coûteuse.

La première partie de ce travail a consisté à mettre au point la cellule idéale pour l'électrodépôt selon les contraintes inhérentes à l'utilisation d'un liquide ionique. Nous avons aussi mis en place un protocole de purification du liquide ionique afin de s'affranchir de toute pollution et d'obtenir un électrolyte possédant une fenêtre électrochimique large, en particulier dans le domaine cathodique. Les échantillons obtenus ont par la suite été caractérisés par microscopies électroniques (MEB et MET en champs clair), EDX, DRX, EELS, spectroscopies IR et Raman, SIMS et photoluminescence.

Les films minces de silicium ont été électrodéposés sur un substrat doré conducteur dans une cellule contenant un mélange {tétrachlorure de silicium-liquide ionique}. Ces films minces sont formés de grains et constitués de silicium pur amorphe. En se basant sur les relations électrochimiques connues en solution aqueuse nous avons réalisé deux séries d'analyses en fonction de la concentration en $\text{Si}^{(\text{IV})}$ de la solution et de la température du substrat utilisé. Il apparaît que :

- L'augmentation de la concentration a un effet important sur la morphologie du dépôt obtenu, modifiant en particulier sa rugosité et la taille des grains qui le composent pour des solutions très concentrées.
- La concentration ne semble pas avoir un effet probant sur les courants relevés et ce malgré la relation qui lie la valeur du courant de diffusion et la concentration en espèces électroactives. Nous avons alors émis deux hypothèses pour expliquer cela : une possible passivation de surface dépendant de la concentration en $\text{Si}^{(\text{IV})}$ (et donc en ions chlorures) d'une part et une augmentation de la viscosité aussi due à la forte présence d'anions chlorures à haute concentration d'autre part.
- Enfin nous avons pu voir l'existence d'une limite en épaisseur probablement due à une passivation de surface intervenant au bout d'un certain temps de dépôt ou à une faible qualité de conduction du film électrodéposé.
- La concentration influe néanmoins sur la vitesse de croissance, au moins en début de dépôt, mais l'épaisseur du film tend alors rapidement à sa valeur maximale.

La seconde série d'analyses, basée sur la modification de température nous a permis de voir que :

- L'augmentation de la température permet une vitesse de dépôt plus rapide qu'à température ambiante dès le début de l'expérience et permet donc l'obtention de films minces de plus grande épaisseur pour un même temps de dépôt.
- Les dépôts réalisés à haute température sont plus rugueux et possèdent une porosité importante comparés aux films élaborés à 25°C.
- Il existe toujours une limite d'épaisseur reliée à une valeur de charge maximale vers laquelle tend le dépôt au bout de 120 mn mais celle-ci est nettement supérieure à plus haute température. Ceci nous confirme encore une fois l'existence d'un phénomène (passivation ...) qui bloque le dépôt après un certain temps. Le fait que l'épaisseur soit plus importante peut aussi être expliqué par une meilleure qualité de conduction du film.

Nous avons enfin mis en place un protocole simple de dopage des films minces par de l'erbium afin de réaliser et caractériser par la suite des nanofils de silicium dopés erbium.

Le second volet de cette thèse a consisté à électrodéposer du silicium sous forme de nanofils en utilisant une membrane polycarbonate poreuse dont les pores possèdent des dimensions connues et contrôlées (diamètre et longueur). Des nanofils de diamètre égal à 400, 110 et 15 nm pour une longueur correspondant à l'épaisseur de la membrane ont ainsi pu être déposés. Nous avons pu observer ces nanofils de silicium en très grande quantité et ayant souvent conservé leur positionnement relatif les uns par rapport aux autres. Leurs dimensions sont homogènes (± 10 nm en diamètre environ) et leur surface lisse. La caractérisation de ces nanofils a montré l'absence d'impuretés autres qu'un oxyde de surface, que l'on peut aisément retirer par un rinçage HF à 5% de quelques minutes. Les nanofils sont amorphes à l'état de dépôt mais peuvent être cristallisés grâce à un recuit de 30 mn à 650°C. Nous avons aussi pu réaliser des mesures de luminescence sur des nanofils de silicium. Au niveau des nanofils de silicium, les études de photoluminescence entreprises ont permis de mettre en évidence une émission dans le visible à température ambiante. Les résultats obtenus en fonction des diamètres des nanofils, de leur état amorphe ou cristallin et de la température d'analyse semblent indiquer que cette émission provient d'un mécanisme de recombinaison des porteurs entre les queues de bande du silicium amorphe et qu'elle est présente à température ambiante grâce au confinement spatial de ces porteurs dans les nanofils passivés. Des premières études ont également permis de montrer qu'il était possible d'élaborer des nanofils de silicium dopés à l'erbium par électrodépôt en solvant ionique et qu'avec des traitements adéquats, ces nanofils émettaient à 1,54 μm à température ambiante.

Enfin nous avons pu observer par des coupes transverses réalisées par MET la présence de structures tubulaires pour les nanofils de grand diamètre (400 nm). Nous avons alors émis deux hypothèses pour expliquer ce phénomène :

- o Un effet de pointe dû à la présence d'or au sein des nanopores.
- o Un effet dû à la faible diffusion des ions au sein de la solution électrolytique.

Nous avons donc réalisé de nombreuses expériences et observations pour parvenir à réaliser des nanofils pleins, en modifiant de nombreux paramètres tels que la température, la concentration en $\text{Si}^{(\text{IV})}$ ou l'utilisation d'une membrane fine (5 μm). Nous avons constaté à l'observation une augmentation notable de l'épaisseur des parois ainsi qu'une augmentation de la longueur de fil plein en faisant varier les paramètres qui influencent la diffusion. Les résultats obtenus restent cependant très qualitatifs et ne permettent pas d'assurer ces observations. Malgré un grand nombre de paramètres modifiés au cours des expériences nous ne sommes pas parvenus, pour le moment, à électrodéposer de nanofils entièrement pleins sur toute la longueur du nanopore. Il faudra donc des expériences supplémentaires basées sur les résultats encourageants de ce travail afin de compléter ce travail prospectif concernant la dualité fil/tube que nous avons observée.

Suite aux résultats obtenus pour les films minces et les nanofils/nanotubes plusieurs perspectives s'ouvrent maintenant pour approfondir les résultats obtenus par cette voie d'élaboration très souple et novatrice et permettre une utilisation dans les domaines applicatifs que nous avons explicités au cours du premier chapitre :

→ Il est essentiel de réussir à comprendre les mécanismes induisant la formation de nanotubes en se basant sur les observations réalisées dans ce travail de thèse. L'utilisation d'un solvant basé sur un

cation imidazolium pourra peut-être permettre d'obtenir de meilleurs résultats car sa viscosité est bien moindre que celle des deux solvants utilisés dans cette étude. La diffusion des ions dans ce solvant pourra donc être très nettement améliorée.

→ Dans les projets en cours, nous nous intéressons également à la croissance de nanofils de germanium ce qui nous permettra ensuite de réaliser des hétérostructures Ge/Si par électrodépôt. La thèse en cours de Karine Namur fait l'objet de ce travail et en remplaçant SiCl_4 par GeCl_4 dans la solution, nous avons montré que la croissance de nanofils de Ge était possible comme le montre la figure suivante.

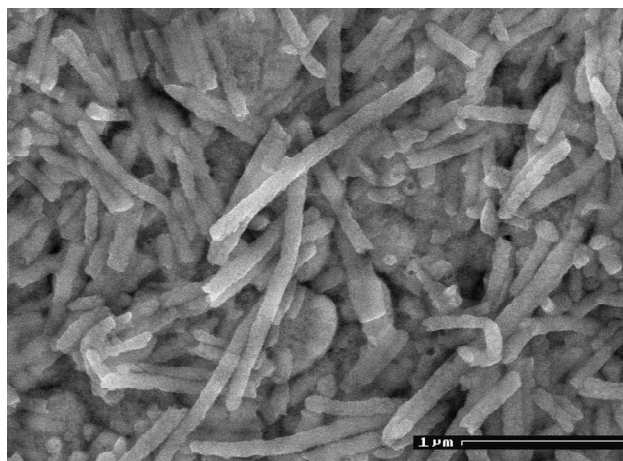


Image MEB de nanofils de germanium de 110 nm de diamètre.

→ Au niveau applicatif et à plus long terme, nous envisageons de développer l'aspect applicatif capteur pour nos nanofils/nanotubes. Les nanofils élaborés par électrochimie (Si pur ou alliage SiGe) peuvent servir au développement de biocapteurs et de biopuces au vu des résultats de luminescence obtenus. Pour ces applications, des études sur la fonctionnalisation de surface seront entreprises.

→ Comme une grande partie des applications des nanofils de silicium repose sur leurs propriétés électriques, une caractérisation de ces propriétés pour les nanofils amorphes et cristallins est en cours en utilisant les techniques de caractérisation champ proche développées au laboratoire (C-AFM et EBIC champ proche). L'amélioration des propriétés de conduction nécessitera certainement d'être capable de doper les fils (B, N...). Ceci nécessite d'entreprendre une série d'études sur les mécanismes de co-dopage lors de la croissance, étude qui sera également approfondie dans le cas de l'erbium au vu des résultats encourageants obtenus.

Publications et Brevets

Publications

- **Martineau, F.**, Mallet, J., Troyon, M., Molinari, M., *Electrodeposition of Si from ionic liquid and studies related to the different stages of growth*, soumis à **Electrochimica Acta**
- **Martineau, F.**, Mallet, J., Troyon, M., Molinari, M., *Strong visible photoluminescence of Si nanowires prepared by electrodeposition in ionic liquid*, soumis à **Applied Physics Letters**
- **Martineau, F.**, Namur, K., Mallet, J., Delavoie, F., Endres, F., Troyon, M., Molinari, M., *Electrodeposition at room temperature of amorphous silicon and germanium nanowires in ionic liquid*, **IOP Conference Series : Materials Science and Engineering** (2009), 6 012012/1-012012/4
- Mallet, J., Molinari, M., **Martineau, F.**, Delavoie, F., Fricotteaux, P., Troyon, M., *Growth of silicon nanowires of controlled diameters by electrodeposition in ionic liquid at room temperature*, 2008, **Nano Letters** 8 (10), pp. 3468-3474
- Al-Salman, R., Mallet, J., Molinari, M., Fricotteaux, P., **Martineau, F.**, Troyon, M., El Abedin, S.Z., Endres, F., *Template assisted electrodeposition of germanium and silicon nanowires in an ionic liquid*, 2008, **Physical Chemistry Chemical Physics** 10 (41), pp. 6233-6237

Brevets

- Brevet concernant la méthode d'élaboration de nanofils de silicium par voie électrochimique sous le n° FR08/04356 – **F. Martineau**, J. Mallet, M. Troyon, M. Molinari

Congrès et séminaires

Communications Orales

- Namur K., **Martineau, F.**, Mallet, J., Molinari, M., *Electrodéposition de nanofils de silicium à température ambiante en milieu liquide ionique*, Journées Electrochimie (Grenoble, 4-8 juillet 2011)
- **Martineau, F.**, Namur, K., Molinari, M., Mallet, J., *Elaboration de nanostructures de silicium et germanium par électrodéposition en liquide ionique*, Séminaire au LRCS (Amiens, 12 mai 2011)
- **Martineau, F.**, Molinari, M., Mallet, J., Namur, K., Troyon, M., *Synthesis by electrodeposition in ionic liquid of silicon and germanium nanowires with controlled dimensions*, GDR Nanofils (Lille, 15 février 2011)
- **Martineau, F.**, Molinari, M., Mallet, J., Namur, K., Troyon, M., *Synthesis by electrodeposition in ionic liquid of highly luminescent silicon nanowires with controlled diameters*, Nanosmat (Reims, 19-21 novembre 2010)
- **Martineau, F.**, Namur, K., Mallet, J., Molinari, M., Troyon, M., *Application of Room Temperature ionic liquids to the electrodeposition of semiconducting nanowires*, Gordon Research Conference on Electrodeposition (New London, 1-6 Août 2010)
- **Martineau, F.**, Molinari, M., Mallet, J., Troyon, M., *Synthesis by electrodeposition in ionic liquid of highly luminescent silicon nanowires with controlled diameters*, MRS Fall Meeting (Boston, 30 novembre-4 décembre 2009)

- **Martineau; F.**, Namur, K., Mallet, J., Delavoie, F., Endres, F., Troyon, M., Molinari, M., *Electrodeposition at room temperature of amorphous silicon and germanium nanowires in ionic liquid*, The EMRS Spring Meeting (Strasbourg, 8-12 juin 2009):
- **Martineau, F.** ; Kante, I. ; Mallet, J., Troyon, M. ; Molinari, M., *Synthèse et caractérisation de nanofils de CdSe et Si électrodéposés*, C’Nano Grand Est (Reims, 15/16 décembre 2008)

Communications par Affiches

- Lim, S., Namur, K., **Martineau, F.**, Mallet, J., Liu, J., Wu, Q., Yang, H.-C., Cheng, X. M., *Templated electrodeposition of nanoporous silicon for battery applications* , APS March Meeting (Dallas, 21-25 mars 2011)
- **Martineau, F.**, Namur, K., Mallet, J., Molinari, M., Troyon, M., *A new route to silicon nanowires fabrication: electrodeposition in ionic liquid*, 4th Nanowire Growth Workshop, GDR Nanofils/Nanotubes (Paris, 26-27 Octobre 2009)
- **Martineau, F.**, Mallet, J., Molinari, M., Troyon, M., *A new route to silicon nanowires fabrication: electrodeposition in ionic liquid*, Journées Nationales sur les Technologies émergentes en micro-nanofabrication – JNTE (Toulouse, 19-21 novembre 2008)