

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Sétif 1

THÈSE

Présentée à la faculté des sciences

Département de physique

Pour l'obtention du diplôme de

Doctorat en sciences

Option : **Physique du solide**

Par

FELLAHI OUARDA

THÈME

**Élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal :
caractérisation et application en photocatalyse hétérogène de l'oxyde de
graphène, du chrome (VI) et de la rhodamine B**

Soutenue publiquement le : 20 /03 /2014

Devant le jury :

Président	Ahmed Boucenna	Professeur	Université Sétif 1
Directeur de thèse	Toufik Hadjersi	Directeur de recherche	CRTSE-Alger
Co-directeur de thèse	Mustapha Maamache	Professeur	Université Sétif 1
Examineurs	Mohamed Kechouane	Professeur	Université USTHB- Alger
	Djamel Ouadjaout	Directeur de recherche	CRTSE-Alger
	Rabah Boukherroub	Directeur de recherche	IRI-Lille1-France

Élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal : caractérisation et application en photocatalyse hétérogène de l'oxyde de graphène, du chrome (VI) et de la rhodamine B.

Abstract:

We have elaborated silicon nanowires by metal-assisted chemical etching. The different experimental parameters affecting the process such as the etching temperature, the resistivity of the substrates and the crystalline defects introduced by ion implantation have been investigated.

Moreover, we have studied the morphology and optical properties of silicon nanowires decorated by metal nanoparticles obtained by chemical deposition method. Then, the photocatalytic properties of hydrogenated crystalline silicon nanowires, silicon nanowires decorated with metal nanoparticles and silicon nanowires decorated by metal nanoparticles coated with reduced graphene. We found that silicon nanowires decorated with copper nanoparticles (SiNFs/CuNPs) are the most effective substrates for the photocatalytic reduction of graphene oxide than hydrogenated silicon nanowires (SiNFs-H) and silicon nanowires decorated with silver nanoparticles (SiNFs/AgNPs). Furthermore, the performance of these substrates for the reduction of Cr(VI) under visible light irradiation has been evaluated. We found that hydrogenated silicon nanowires (SiNFs-H) substrate alone was not sufficient for the reduction of chromium (VI). However, the addition of organic acids allowed the reduction of Cr(VI) under visible light irradiation. However, SiNFs decorated with copper nanoparticles allowed the reduction of Cr (VI) to Cr (III) under visible light irradiation without organic additives. While for the photodegradation of rhodamine B, hydrogenated silicon nanowires are more effective under visible irradiation provided they are deoxidized after 90 min of irradiation. The deposition of reduced graphene on the silicon nanowires surface improved significantly the photocatalytic activity.

Keywords: silicon nanowires, chemical etching, heterogeneous catalysis

Résumé :

Nous avons élaboré des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal. Les différents paramètres expérimentaux influençant le processus d'élaboration tels que : la température de gravure, la résistivité des substrats utilisés ainsi que les défauts cristallins introduits par implantation ionique, ont été étudiés. En plus,, nous avons étudié la morphologie et les propriétés optiques de nanofils de silicium, décorés par des nanoparticules métalliques, obtenus par la méthode chimique de dépôt. Ensuite, des propriétés photocatalytiques de nanofils de silicium cristallin hydrogénés, de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules métalliques ainsi que des nanofils de silicium décorés par des nanoparticules métalliques avec un dépôt de graphène réduit en surface. Nous avons constaté que les nanofils de silicium décorés avec des nanoparticules de cuivre (SiNFs/CuNPs) sont plus efficaces pour la réduction photocatalytique de l'oxyde de graphène que les nanofils de silicium hydrogénés (SiNFs-H) et les nanofils de silicium décorés par des nanoparticules d'argent (SiNFs/AgNPs). Nous avons ensuite examiné l'activité photo-catalytique des substrats de nanofils pour la réduction de Cr(VI) sous irradiation visible. Nous avons observé que l'utilisation de nanofils de silicium hydrogénés (SiNFs- H) seuls n'était pas suffisante pour la réduction de chrome (VI) sous irradiation visible. L'ajout d'acides organiques permet la réduction de Cr(VI) sous irradiation de lumière visible. Des SiNFs décorés par des nanoparticules de cuivre permettent la réduction de Cr(VI) en Cr (III) sous irradiation visible sans additifs Tandis que pour la photodégradation de la rhodamine B, les nanofils de silicium hydrogénés sont plus efficaces sous irradiation visible à condition qu'ils soient désoxydés après 90 min d'irradiation. Le dépôt de graphène réduit en surface de nanofils de silicium a permis d'améliorer considérablement l'activité photocatalytique.

Mots-clés : nanofils de silicium, gravure chimique, catalyse hétérogène

ملخص :

قمنا بتطوير أسلاك السليسيوم المتناهية الصغر عن طريق الحفر الكيميائي بمساعدة معدن الفضة . المعايير التجريبية المختلفة التي تؤثر على عملية التطوير مثل درجة حرارة الحفر ، مقاومة الركائز و قمنا أيضا بدراسة العيوب البلورية التي أدخلتها زرع الايونات.

و قد تمت دراسة الخصائص المورفولوجية و البصرية لأسلاك السليسيوم المتناهية الصغر ، و أسلاك السليسيوم المتناهية الصغر المزينة بالجسيمات المعدنية النانوية و التي حصلنا عليها عن طريقة الترسيب الكيميائي.

درسنا الخصائص الفوتوكاتاليتيكية لأسلاك السليسيوم البلوري المهدرجة ، و لأسلاك السليسيوم المتناهية الصغر المزينة بالجسيمات المعدنية النانوية، و لأسلاك السليسيوم المتناهية الصغر المزينة بالجسيمات المعدنية النانوية مع ترسيب الجرافين المخفض على السطح. وجدنا أن أسلاك السليسيوم المتناهية الصغر المزينة بالجسيمات النحاسية المعدنية النانوية (*SiNFs/CuNPs*) هي الأكثر فعالية للتخفيض الفوتوكاتاليتيكي لأكسيد الجرافين احسن من أسلاك السليسيوم المتناهية الصغر المزينة بالجسيمات الفضية المعدنية النانوية و أسلاك السليسيوم البلوري المهدرجة.

كان استخدام أسلاك السليسيوم البلوري المهدرجة (*SiNFs-H*) وحدها لا تكفي للتخفيض الفوتوكاتاليتيكي للكروم (*VI*) تحت أشعة مرئية. حيث ان إضافة الأحماض العضوية يتيح التخفيض الفوتوكاتاليتيكي للكروم (*VI*) .

أسلاك السليسيوم المتناهية الصغر المزينة بالجسيمات النحاسية المعدنية النانوية (*SiNFs/CuNPs*) اتاحت التخفيض الفوتوكاتاليتيكي للكروم (*VI*) الى الكروم (*III*) من دون إضافات الأحماض العضوية تحت الضوء المرئي .

أما بالنسبة للتحلل الضوئي لرودامين B، فان أسلاك السليسيوم البلوري المهدرجة (*SiNFs-H*) هي أكثر فعالية تحت الأشعة المرئية شريطة أن يتم ازالة طبقة الاكسجين على سطح أسلاك السليسيوم البلوري بعد 90 دقيقة من الإشعاع المرئي .عملية ترسيب الجرافين المخفض على سطح أسلاك السليسيوم المتناهية الصغر تحسن النشاط الفوتوكاتاليتيكي.

كلمات مفتاحية: أسلاك السليسيوم المتناهية الصغر ، والحفر الكيميائي، النشاط الفوتوكاتاليتيكي غير المتجانس.

Remerciements

Ce manuscrit de thèse, synthèse le travail de 4 années de recherche effectuées au sein du centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique -CRTSE- (ex-UDTS) et l'Institut de Recherche Interdisciplinaire-IRI de Lille. Durant cette période j'ai pu constituer une expérience forte, tant sur le plan professionnel que personnel, j'ai collaboré avec de nombreuses personnes que je tiens à remercier.

En premier lieu, je tiens à remercier les membres du jury d'avoir accepté de juger ce modeste travail.

Mes remerciements s'adressent également et c'est bien naturel à mes Directeurs de thèse. J'aimerais remercier mon directeur de thèse Monsieur le docteur Toufik Hadjersi directeur de recherche au CRTSE, pour avoir pris la direction de cette thèse, son esprit critique, ses conseils et orientations ainsi que les discussions fructueuses que nous avons eu m'ont beaucoup appris et ont permis le bon déroulement de mon travail de thèse.

Je suis également reconnaissante à mon co-directeur de thèse, Monsieur le professeur Mustapha Maamache le doyen de la faculté des sciences, pour la confiance qu'il m'a accordé le long de ces 4 années de thèse.

Mes remerciements s'adressent particulièrement à Monsieur le docteur Rabah Boukherroub directeur de recherche à l'IRI, pour son accueil au sein de son équipe durant mes 18 mois de bourse, je le remercie pour son soutien constant aussi pour sa disponibilité permanente.

Mes vifs remerciements vont à : Yannick Coffinier, Sabine Szumerits, Lionel Marcon, Manash R. Das, Sihem Aissiou-Bouanik, Amar Manseri et Lakhder Guerbous, pour leurs contributions à mes travaux de recherche.

Je garderai long temps en mémoire l'aide et la bonne humeur de tous mes collègues au sein du CRTSE (abdelhak, fouzi, amine, zahira) et ceux avec qui j'ai passé un agréable séjour à Lille : Nazek, Alex, Vincent, Nadia, Guohui pan, Manu, Magalie, Cyril, Chahrazed, Fayza, Bahia, Allae et Imène, Fatiha, Ouadie et Onder...

Un remerciement particulier à mes chères copines Hassiba et Soumaya du CRNA pour leur soutien moral, ainsi que ma très chère copine Nadjet.

Introduction générale	
Chapitre I	
<i>Sommaire</i>	10
<i>I. Introduction</i>	11
<i>II. Silicium cristallin</i>	12
<i>III. Fabrication de nanostructures</i>	13
<i>IV. Approche bottom-up</i>	14
<i>IV.1 Méthodes de dépôt</i>	17
<i>IV.1.1 Ablation Laser (PLD)</i>	17
<i>IV.1.2 Epitaxie par jet moléculaire (MBE)</i>	18
<i>IV.1.3 Dépôt chimique en phase vapeur(CVD)</i>	20
<i>IV.2 Mode de croissance</i>	22
<i>IV.2.1 Mécanisme de croissance avec catalyseur</i>	22
<i>IV.2.1.a Mécanisme de croissance VLS</i>	22
<i>IV.2.1.b Mécanisme de croissance VSS</i>	27
<i>IV.2.1.c Mécanisme de croissance SLS</i>	28
<i>IV.2.2 Mécanisme de croissance sans catalyseur (OAG)</i>	30
<i>V Approche top-down</i>	32
<i>V.1 Lithographie</i>	32
<i>V.2 Techniques de gravure</i>	35
<i>V.2.1 Gravure sèche</i>	35
<i>V.2.2 Gravure humide</i>	36
<i>V.2.2.1 Gravure électrochimique</i>	38
<i>V.2.2.2 Gravure anodique (anodisation électrochimique)</i>	40
<i>V.2.2.3 Gravure sans application de courant (electroless etching)</i>	41
<i>V.2.2.3.1 Technique du stain etching</i>	
<i>V.2.2.3.2 Technique de gravure chimique en phase vapeur</i>	
<i>V.2.2.3.3 Technique de gravure assistée par un métal</i>	41
<i>VI Conclusion</i>	42
<i>VII Bibliographie</i>	43
Chapitre II	
<i>Sommaire</i>	48

<i>I Introduction</i>	49
<i>II Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal</i>	49
<i>II.1 Dépôt chimique du métal (Electroless Metal Deposition-EMD)</i>	49
<i>II.2 Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape</i>	51
<i>II.3 Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en deux Etapes</i>	55
<i>II.3.1 Cas d'agent oxydant $Fe(NO_3)_3$</i>	56
<i>II.3.2 Cas d'agent oxydant H_2O_2</i>	58
<i>II.4 Transfert de masse pendant la gravure chimique assistée par un métal</i>	63
<i>III Principales applications de nanofils de silicium</i>	64
<i>III.1 Cellules solaires</i>	64
<i>III.2 Composants optiques</i>	66
<i>III.3 Capteurs</i>	67
<i>III.3.1 Biocapteurs</i>	68
<i>III.3.2 Capteurs chimiques (gaz)</i>	69
<i>III.4 Les batteries au Lithium</i>	71
<i>III.4.1 Batteries au Lithium à base d'anode en silicium</i>	72
<i>III.5 La photocatalyse</i>	74
<i>III.5.1 Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse</i>	76
<i>III.5.2 Activité photocatalytique de nanofils de silicium</i>	78
<i>IV Conclusion</i>	78
<i>V Bibliographie</i>	80
Chapitre III	
<i>Sommaire</i>	86
<i>I. Introduction</i>	87
<i>II. Techniques d'élaboration</i>	87
<i>II.1 Nature et préparation des échantillons</i>	87
<i>III. Elaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape</i>	88
<i>III.1 Effet de la température sur l'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique</i>	89
<i>III.2 Décoration des nanofils de silicium par des nanoparticules métalliques</i>	90

<i>III.2.1 Décoration des nanofils de silicium par des nanoparticules d'argent</i>	
<i>III.2.2 Décoration des nanofils de silicium par des nanoparticules de cuivre</i>	
<i>IV. Elaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par l'argent en deux étapes</i>	
<i>IV.1 Effet de la température sur l'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique</i>	90
<i>IV.2 Effet de la résistivité des substrats sur l'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique</i>	91
<i>IV.3 Effet d'introduction des défauts cristallins sur le processus de gravure chimique assistée par un métal</i>	91
<i>V. Techniques de caractérisation</i>	92
<i>V.1 Microscope Electronique à balayage (MEB)</i>	92
<i>V.2 Microanalyse en Dispersion d'Energie X (EDX)</i>	93
<i>V.3 Spectrométrie de Photoélectrons X (XPS)</i>	93
<i>V.4 Photoluminescence(PL)</i>	94
<i>V.5 Spectrophotométrie UV/Visible</i>	94
<i>V.6 Microscope à Force Atomique (AFM)</i>	96
<i>VI. Conclusion</i>	96
Chapitre IV	
<i>Sommaire</i>	98
<i>I. Introduction</i>	
<i>II. Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape</i>	99
<i>II.1 Effet de la température sur l'élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique</i>	99
<i>II.2 Décoration de nanofils de silicium par de nanoparticules métalliques</i>	102
<i>II.2.a Décoration de nanofils de silicium par de nanoparticules d'argent</i>	103
<i>II.2.b Décoration de nanofils de silicium par de nanoparticules de cuivre</i>	108
<i>II.3 Analyse en dispersion d'énergie X (EDX)</i>	109
<i>III. Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en deux Etapes</i>	111
<i>III.1 Propriétés morphologiques</i>	111
<i>III.1.a Dépôt chimique de nanoparticules d'argent</i>	111
<i>III.1.b Effet de la température sur l'élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique</i>	112

<i>III.1.c Effet de la résistivité du substrat sur le processus de gravure chimique</i>	118
<i>III.1.d Effet d'introduction de défauts cristallins sur le processus de gravure chimique assistée par un métal</i>	121
<i>IV. Propriétés optiques</i>	125
<i>IV.1 Etude de la photoluminescence de nanofils de silicium poreux élaborés par gravure chimique en une seule étape</i>	126
<i>IV.2 Etude de la photoluminescence de nanofils de silicium élaborés par gravure chimique en deux étapes</i>	130
<i>IV.3 Etude de la réflectivité de nanofils de silicium élaborés par gravure chimique en deux étapes</i>	132
<i>V. Conclusion</i>	134
<i>VI. Bibliographie</i>	135
Chapitre V	
<i>Sommaire</i>	139
<i>I. Introduction</i>	142
<i>II. Application de nanofils de silicium pour la réduction d'oxyde de graphène sous illumination UV</i>	142
<i>II.1 Introduction</i>	142
<i>II.2 Photoréduction de l'oxyde de graphène</i>	145
<i>II.3 Expérience de la photoréduction</i>	145
<i>II.3.1 Préparation de l'oxyde de graphène</i>	145
<i>II.3.2 Préparation de nanofils de silicium</i>	146
<i>II.3.3 Réduction de l'oxyde de graphène en présence de nanofils de silicium</i>	146
<i>II.3.4 Résultats et discussions</i>	147
<i>II.3.4.1 Caractérisation par spectrophotométrie UV/Visible</i>	147
<i>II.3.4.2 Analyse par spectrométrie de photoélectrons X (XPS)</i>	149
<i>II.3.4.3 Analyse par microscope à force atomique (AFM)</i>	152
<i>II.4 Mécanisme de photoréduction de l'oxyde de graphène (GO)</i>	154
<i>II.5 Conclusion</i>	155
<i>III. Application de nanofils de silicium à la réduction de chrome hexavalent Cr (VI) en chrome trivalent Cr (III) sous lumière visible</i>	
<i>III.1 Introduction</i>	155

<i>III.2 Réduction photocatalytique de Cr(VI) en Cr(III)</i>	<i>156</i>
<i>III.3 Expérience de la photoréduction de chrome (VI)</i>	<i>157</i>
<i>III.3.1 Préparation de nanofils de silicium</i>	
<i>III.3.2 Photoréduction de chrome (VI)</i>	<i>157</i>
<i>III.3.3 Analyse par spectrophotométrie UV/Visible</i>	<i>158</i>
<i>III.4 Application de nanofils de silicium hydrogénés pour la photoréduction de chrome (VI) sous lumière visible</i>	<i>159</i>
<i>III.4.1 Effet d'addition d'acides organiques sur la photoréduction de chrome (VI) en présence de nanofils de silicium</i>	<i>161</i>
<i>III.5 Photoréduction de chrome (VI) en présence de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules métalliques (Ag, Cu)</i>	<i>168</i>
<i>III.6 Mécanisme de la photoréduction de Cr(VI)</i>	<i>171</i>
<i>III.7 Conclusion</i>	<i>172</i>
<i>IV. Application de nanofils de silicium pour la dégradation de la rhodamine B sous lumière visible</i>	<i>173</i>
<i>IV.1 Introduction</i>	
<i>IV.2 Expérience de dégradation de la rhodamine (B)</i>	<i>173</i>
<i>IV.2.1 Préparation de nanofils de silicium</i>	<i>174</i>
<i>IV.2.2 Analyse par spectrométrie UV-vis</i>	<i>174</i>
<i>V. Application de nanofils de silicium et du graphène pour la dégradation de la rhodamine B</i>	<i>183</i>
<i>V.1 Introduction</i>	
<i>V.2 Préparation de substrats de nanofils de silicium avec dépôt de graphène</i>	<i>183</i>
<i>V.3 Expérience de la photodégradation de la rhodamine (B)</i>	<i>185</i>
<i>V.4 Mécanisme</i>	<i>188</i>
<i>VI Conclusion</i>	<i>189</i>
<i>VII Bibliographie</i>	<i>190</i>
<i>Conclusion générale</i>	



Introduction Générale



Introduction Générale



Introduction Générale :

Les nanosciences, les nanotechnologies et les nanomatériaux sont actuellement en plein essor et constituent un domaine transversal entre la physique, la chimie et bien d'autres domaines. La nanostructuration des semi-conducteurs permet l'obtention des tailles réduites susceptibles de leur attribuer de nouvelles propriétés (physiques, électroniques, magnétiques, optiques...) par comparaison à celles du matériau massif.

Parmi les nombreux nano-objets existants, les nanofils (notamment les nanofils de silicium) suscitent aujourd'hui un grand intérêt pour leurs propriétés induites par leur structure unidimensionnelle et leur ratio surface/volume élevé.

Cette nouvelle science (Nano) est actuellement franchie et exploitée, grâce au développement de nombreux outils de manipulation (différentes méthodes de synthèse et élaboration) et surtout d'observation (microscope à balayage électronique, microscope à force atomique, etc...), que de nouveaux phénomènes (suite à la nanostructuration) ont été découverts.

La modification des propriétés du silicium a permis d'envisager son utilisation dans de nombreux domaines : optoélectronique, biodétection, énergie, photocatalyse hétérogène, etc... Toutefois, les nanofils de silicium obtenus par différentes voies de synthèse ne possédant pas les mêmes propriétés et ne sont pas viables pour les mêmes types d'application.

Au départ, les nanofils de silicium ont été élaborés principalement par des méthodes physiques car la première communauté à s'y être intéressée et à avoir tenté d'élaborer des structures de plus en plus petites est celle des physiciens. Il existe par ailleurs des méthodes dites chimiques qui permettent également l'élaboration de nanofils de silicium.

Le but de cette thèse est d'utiliser une méthode simple et peu coûteuse pour l'élaboration de nanofils de silicium, la méthode de gravure chimique assistée par un métal (Metal-Assisted-Chemical-Etching), qui permet la formation de nanofils de silicium simplement au sein d'un laboratoire chimique classique.

Le présent travail consiste à élaborer de nanofils de silicium, à les caractériser et enfin les utiliser en photocatalyse hétérogène, qui permet la dégradation et la minéralisation des

Introduction Générale



composés organiques dangereux en CO₂ et H₂O, la réduction des ions métalliques toxiques à des états non toxiques, la décomposition des polluants, etc...

Le mode de vie actuel est responsable de l'amplification des problèmes de pollution environnementale. Depuis plusieurs années les recherches sont menées pour trouver de nouvelles technologies capables de purifier l'air et l'eau de ces contaminants par des procédés efficaces et économiques.

L'utilisation des oxydes semi-conducteurs dans le domaine de l'environnement a débuté en 1972, elle s'est développée spécialement autour de TiO₂ et ZnO, grâce aux avantages considérables qu'offrent ces deux composés. Vu que leur utilisation se résume à l'utilisation des rayonnements UV, qui représentent seulement 3 à 5% de la lumière solaire atteignant la terre, plusieurs recherches ont tenté d'améliorer le rendement catalytique, par exemple par : l'étude de l'effet de sels, de la fonctionnalisation et de l'état de la surface ou encore du dopage.

Le silicium a été considéré comme un mauvais catalyseur vu que sa bande de valence n'est pas suffisamment positive pour oxyder les polluants organiques. Cependant, le silicium sous sa forme nanostructurée (notamment les nanofils de silicium) a montré une très bonne activité photocatalytique ainsi que les nanofils de silicium modifiés par des métaux nobles.

Idéalement dans l'application des photocatalyseurs, c'est qu'ils s'appliquent à tous types de contaminants, qu'ils doivent consommer peu d'énergie et surtout ne doivent pas émettre de sous-produits nocifs à l'environnement.

La première partie de ce travail a été menée au niveau du Centre de Recherche en Technologie des Semiconducteurs pour l'Energétique-CRTSE-(ex-UDTS), et la seconde partie concernant l'application de nanofils de silicium en photocatalyse hétérogène au sein de l'Institut de Recherche Interdisciplinaire-IRI à Lille en France, dans le cadre d'une bourse ministérielle de finalisation de thèse de doctorat (Programme National Exceptionnel -PNE).

Le présent manuscrit est réparti en plusieurs chapitres:

- Le premier chapitre est consacré à un rappel concernant les différentes méthodes d'élaboration de nanofils de semi-conducteurs (en particulier le silicium).

Introduction Générale



- Le second chapitre est consacré à l'étude d'une manière détaillée des deux mécanismes d'élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal (en une seule et deux étapes). Nous montrons également au cours de cette partie l'intérêt d'utiliser de nanofils de silicium et leurs principaux domaines d'application : optoélectronique, biodétection et énergie.
 - Le troisième chapitre est consacré aux procédés expérimentaux utilisés pour l'élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal et les multiples techniques d'analyse et de caractérisation auxquelles nous avons fait appel.
 - Le quatrième chapitre est consacré à l'étude expérimentale de nanofils de silicium élaborés par gravure chimique assistée par un métal, plusieurs paramètres ont été étudiés tels que : la température de gravure, la résistivité des substrats, le temps de gravure, etc ... Les propriétés morphologiques ainsi que les propriétés optiques des surfaces nanostructurées obtenues ont été également étudiées. Nous avons également étudié la morphologie de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules métalliques (argent et cuivre).
 - Le cinquième chapitre est consacré à l'étude des propriétés photocatalytiques des nanofils de silicium cristallin hydrogénés et de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules métalliques (argent et cuivre) pour : la réduction de l'oxyde de graphène, la réduction du chrome(VI) en chrome (III) ainsi que la photodégradation de la rhodamine (B). Nous avons également utilisé des nanofils de silicium décorés par des nanoparticules métalliques avec un dépôt de graphène réduit en surface pour la photodégradation de la RhB.
- Enfin, les différents résultats obtenus ainsi que les différents mécanismes de photocatalyseurs suggérés seront rappelés dans la conclusion générale.

***Chapitre I : Rappel
Concernant les Différentes
Méthodes de
Nanostructuration du
Silicium***

Sommaire Chapitre I

I. Introduction

II. Silicium cristallin

III. Fabrication de nanostructures

IV. Approche bottom-up

IV.1 Méthodes de dépôt

IV.1.1 Ablation Laser (PLD)

IV.1.2 Epitaxie par jet moléculaire (MBE)

IV.1.3 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

IV.2 Mode de croissance

IV.2.1 Mécanisme de croissance avec catalyseur

IV.2.1.a Mécanisme de croissance VLS

IV.2.1.b Mécanisme de croissance VSS

IV.2.1.c Mécanisme de croissance SLS

IV.2.2 Mécanisme de croissance sans catalyseur (OAG)

V Approche top-down

V.1 Lithographie

V.2 Techniques de gravure

V.2.1 Gravure sèche

V.2.2 Gravure humide

V.2.2.1 Gravure électrochimique

V.2.2.2 Gravure anodique (anodisation électrochimique)

V.2.2.3 Gravure sans application de courant (electroless etching)

V.2.2.3.1 Technique de stain etching

V.2.2.3.2 Technique de gravure chimique en phase vapeur

V.2.2.3.3 Technique de gravure assistée par un métal

VI Conclusion

VII Bibliographie

I. Introduction :

Le silicium est le semi-conducteur le plus utilisé dans l'industrie microélectronique et dans de nombreux domaines du fait de son abondance naturelle et son faible coût de production comparé à d'autres semi-conducteurs. Il est considéré depuis de nombreuses années comme le matériau de privilège que ce soit sous forme cristalline, ou sous forme nanostructurée pour un grand nombre d'applications [1,2].

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

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

Au cours de ces dernières années la gravure chimique assistée par un métal a attiré une attention particulière pour plusieurs raisons [3] :

1. Méthode simple et peu coûteuse pour la fabrication de diverses nanostructures de Si avec la possibilité de contrôler divers paramètres (diamètre, longueur, orientation, niveau de dopage,...), presque toutes les procédures peuvent être accomplies au niveau du laboratoire chimique sans matériel coûteux.
2. Elle permet le contrôle de l'orientation des nanostructures de Si par rapport au substrat, contrairement à la croissance par VLS, l'orientation cristallographique des nanofils de Si dépend du diamètre des nanofils.

3. Le processus de croissance par VLS permet d'obtenir uniquement des nanofils avec une section transversale circulaire, tandis que la gravure chimique assistée par un métal est beaucoup plus flexible et peut être utilisée pour l'élaboration des structures avec un ratio surface /volume plus élevé.
4. La gravure chimique assistée par métal permet la fabrication, à partir des substrats cristallins, des nanofils de silicium d'une qualité cristalline élevée.
5. La méthode de gravure chimique assistée par un métal peut être utilisée pour fabriquer des pores droits, rugueux et bien définis ou des fils dont leur diamètres varie de 5nm jusqu'à 1 μ m.

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

II. Silicium cristallin

Le silicium fait partie de la quatorzième colonne du tableau périodique de Mendeleïev. Le silicium est un élément dit cristallogène i.e. il existe une forme cristalline du silicium. En effet, le silicium, de même que le germanium se cristallise en une structure de type "diamant" : la maille élémentaire (représentée en **Fig I-1**) est cubique à faces centrées avec la moitié des sites tétraédriques occupés. Le paramètre de maille du cristal de silicium est de 5.431 Å, pour des conditions normales de pression et de température.

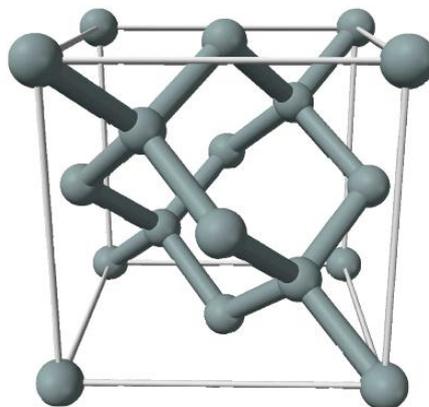


Figure I-1: Maille élémentaire d'un cristal de silicium

Le silicium (Si) ainsi que les autres éléments de la colonne IV du tableau périodique forment des cristaux covalents. Ces éléments génèrent des liaisons covalentes avec leurs quatre atomes voisins, en mettant en commun leurs quatre électrons de valence. Les électrons de valence dans le cas du silicium ont une énergie de liaison de 1.12 eV à température ambiante (intermédiaire entre celle du diamant (isolant) et celle de l'étain qui est un bon conducteur) faisant de lui un semi-conducteur.

Grâce au procédé Czochralski permettant l'obtention de silicium ultra pur, et à la possibilité d'ajuster le comportement électronique du silicium via l'incorporation d'éléments comme le bore ou le phosphore dans le cristal (dopage), que la porte s'est ouverte à de nombreuses applications en électronique et autres applications high-tech.

III. Fabrication de nanostructures :

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

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

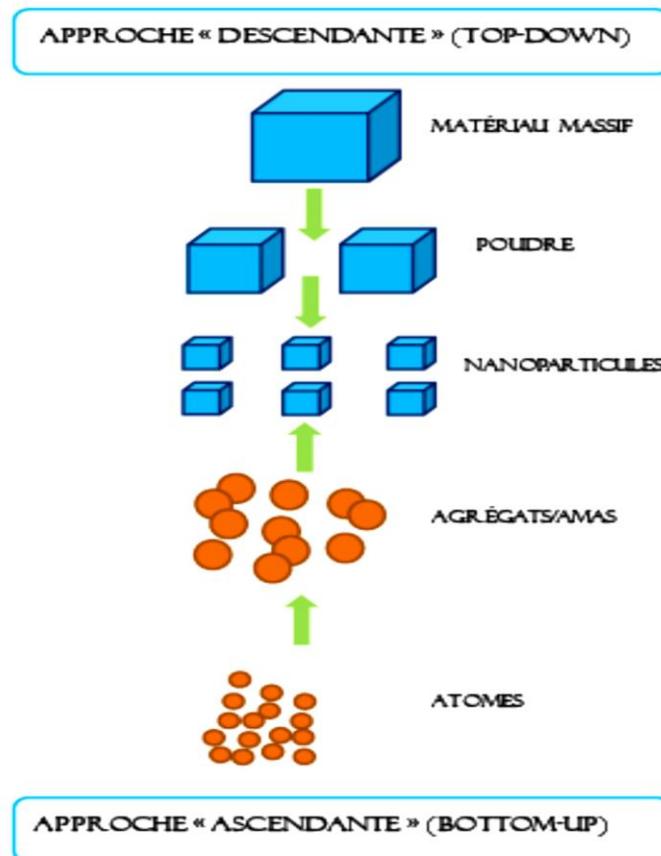


Figure I-2: Les deux approches de fabrication de nanostructures

La figure I-2 montre les deux approches que nous allons décrire leur principe et souligner quelques avantages et inconvénients.

IV. Approche bottom-up :

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

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

Lorsque la croissance est tridimensionnelle, il y a formation d'îlots à la surface. Les îlots amorcent leur croissance de manière non simultanée sur des sites de nucléation, qui sont souvent des défauts de surface aléatoirement répartis sur cette dernière. Il en résulte qu'il est difficile de contrôler leur position sur la surface, leur dispersion en taille, leur forme et, dans le cas de nanostructures composées de différents matériaux, leur composition. Il est toutefois possible d'agir sur la distance entre les nanostructures et leur taille avec les paramètres expérimentaux de croissance (flux d'atomes à la surface, température de croissance, taux de couverture du matériau déposé...)[4]. Les nanostructures obtenues, par contre, sont d'excellente qualité (résolution atomique) tout comme leur rugosité de bord. Comme elle permet de former instantanément un grand nombre de nanostructures de bonne qualité sur toute la surface d'un échantillon. Il faut tout de même préciser que le mode de croissance tridimensionnelle n'est pas accessible à tous les couples de matériaux (atomes déposés/substrat).

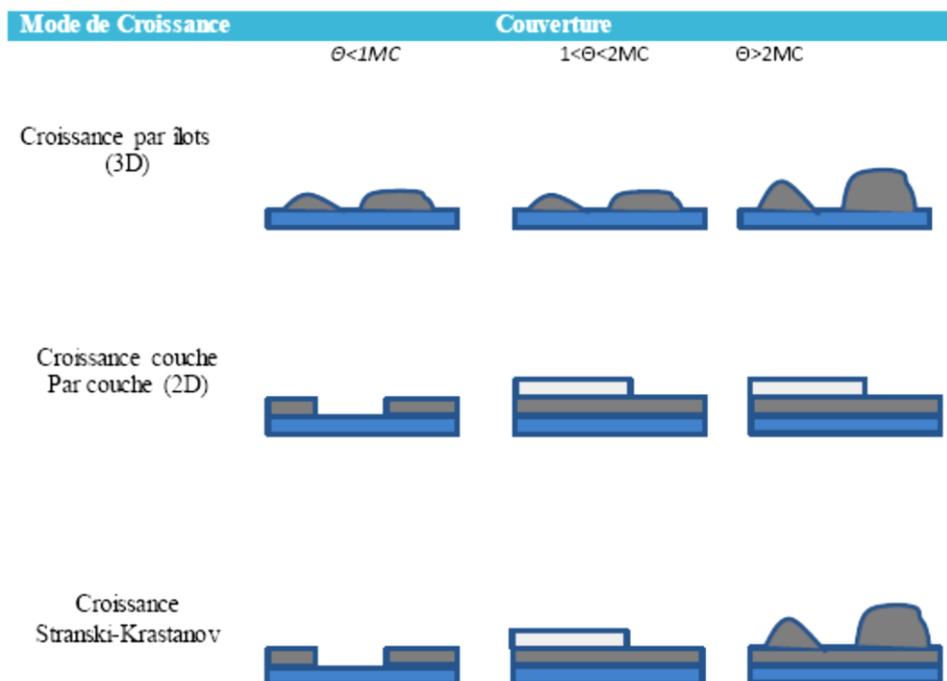


Figure I-3: Les trois principaux modes de croissance des nanostructures

L'approche *bottom-up* se situe à la jonction entre la physique et la chimie. Parallèlement au phénomène d'auto-assemblage de nanostructures obtenu par croissance, la chimie permet de synthétiser des nanoparticules avec des qualités remarquables (cristal, forme régulière, faible dispersion en taille...) puis de les déposer sur un substrat de manière à ce qu'elles s'auto-assemblent. Les méthodes de dépôt utilisées en synthèse physique sont issues principalement des méthodes de dépôt des couches minces (ablation laser, évaporation thermique et pulvérisation cathodique...).

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

IV.1 Méthodes de dépôt :

IV.1.1 Ablation Laser (PLD):

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

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

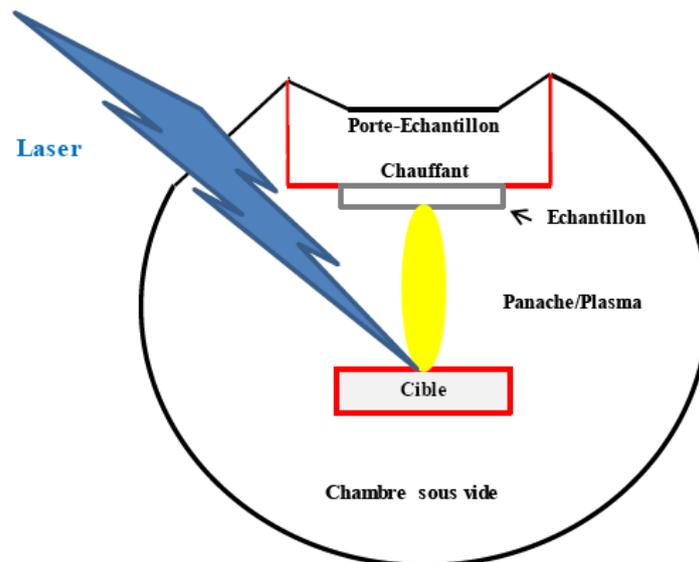


Figure I-4: Schéma de principe de l'ablation laser

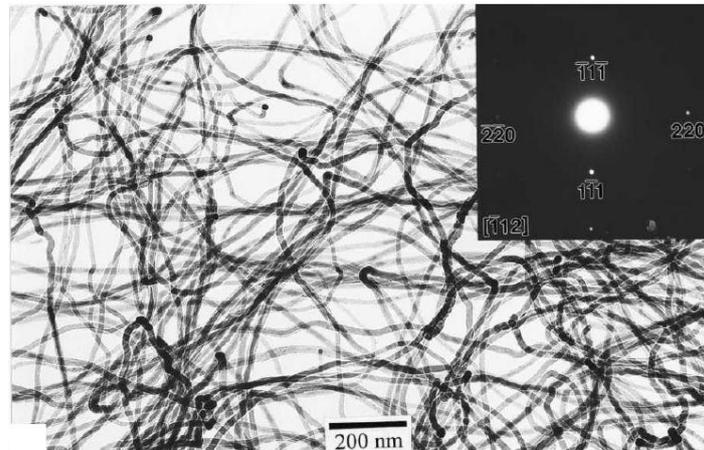


Figure I-5: Image TEM de nanofils de silicium élaboré par ablation laser [05]

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

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

IV.1.2 Epitaxie par jet moléculaire (MBE):

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

Les figures I-6 et I-7, illustrent respectivement le schéma de principe de l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) et les différentes étapes pour l'élaboration des nanofils de silicium par MBE avec, comme étape préalable une lithographie par nanosphères. Les nanofils de silicium obtenus dans ce cas, ont une longueur de 250 nm en moyenne et un diamètre d'environ 90 nm.

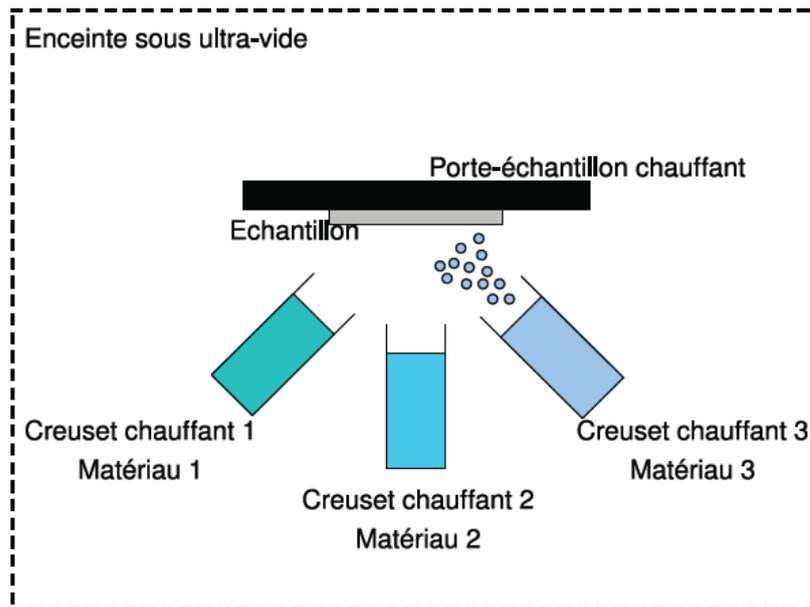


Figure I-6: Schéma de principe de l'épitaxie par jet moléculaire (MBE)

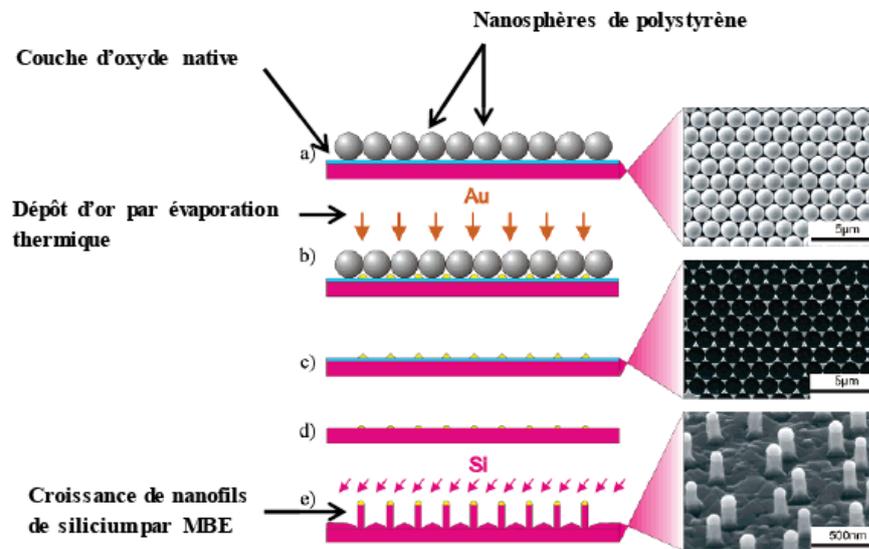


Figure I-7 : Schéma des étapes utilisées lors du processus MBE, et les images MEB correspondantes, (a) : Des nanosphères de polystyrène sont déposées par lithographie sur le substrat de silicium couvert par une couche d'oxyde d'une épaisseur de 2 nm. (b) : Dépôt de l'or par évaporation dans les creux laissés entre les nanosphères. (c) : Retrait des sphères. (d) : Recuit thermique et nettoyage pour enlever la couche d'oxyde. (e) : Dépôt de silicium par MBE, en mode de croissance VLS catalysé par l'or [6]

- La MBE est principalement utilisée pour l'élaboration de monocristaux de semi-conducteur (Si, Ge). Elle est aussi utilisée pour l'élaboration de nanofils de silicium [6, 7]

IV.1.3 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

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

Le processus CVD, peut être stimulé par des photons UVCVD (pour Ultraviolet-activated Chemical Vapor Deposition) ou par un plasma PECVD (pour Plasma-Enhanced Chemical

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

Les figures I-8 et I-9, illustrent respectivement, un schéma descriptif du réacteur PECVD et des images MEB de nanotubes de carbone et de nanofils de silicium obtenus respectivement, par PECVD et CVD.

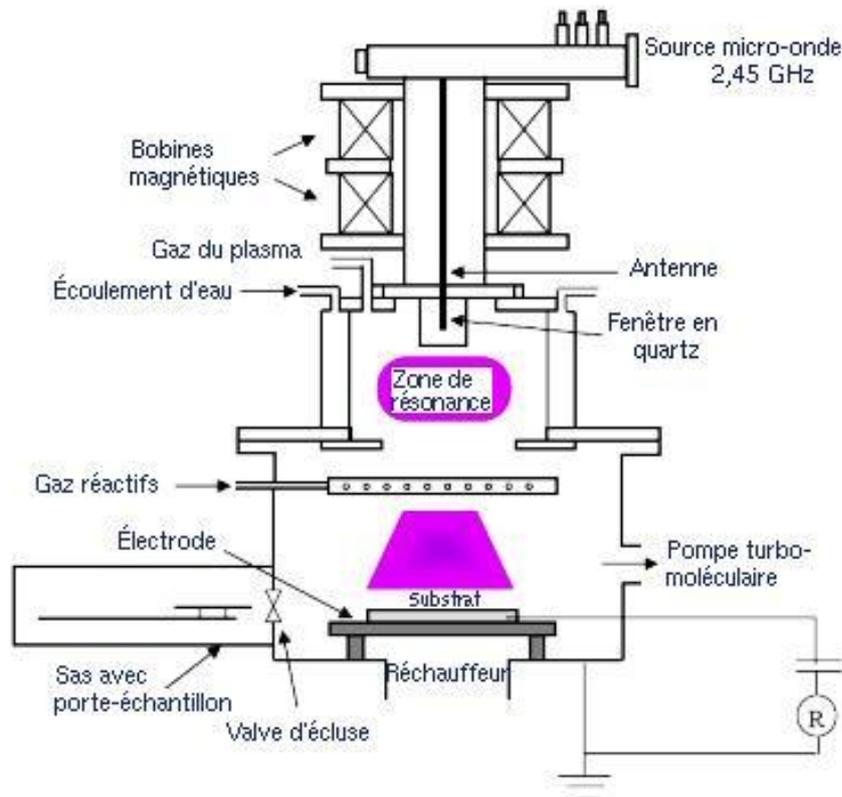


Figure I-8: Schéma descriptif du réacteur PECVD

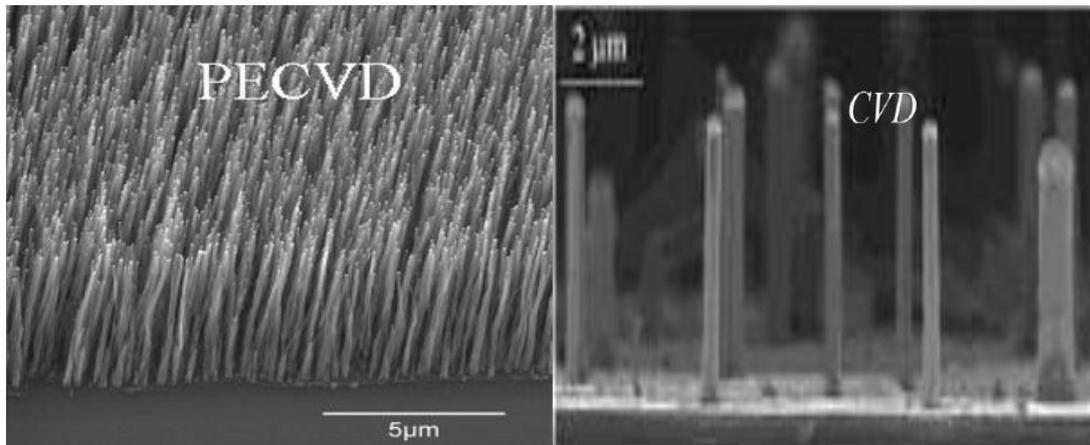


Figure I-9: Images MEB de nanotubes de carbone et nanofils de silicium obtenus, respectivement par PECVD et CVD

➤ La technique CVD est un procédé couramment utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs pour produire des couches minces de matériaux solides de haute performance et de grande pureté, notamment la synthèse de nanofils de silicium [8].

IV.2 Mode de croissance :

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

IV.2.1 Mécanisme de croissance avec catalyseur :

IV.2.1.a Mécanisme de croissance VLS:

Le nom VLS vient du fait que lors de la croissance les trois phases gazeuse, liquide et solide du semi-conducteur sont simultanément en présence. Ce mécanisme met en œuvre une vapeur (le précurseur) et un liquide (la goutte) pour synthétiser un objet solide (le fil).

Ce mode de croissance est largement utilisé par les différentes équipes de recherche qui s'intéressent à l'élaboration de nanofils de silicium, et c'est pour cette raison que nous allons détailler d'avantage ce processus de croissance.

Une condition nécessaire au fonctionnement du mécanisme VLS, est que le matériau constituant le nanofil soit soluble dans le catalyseur ou idéalement forme un eutectique avec le catalyseur. Sur le diagramme de phase binaire illustré sur la **Figure I-10**, il apparaît que le couple Au-Si forme un eutectique pour une composition de 18,6 % atomique en silicium à une température de 363°C (636.15K). C'est précisément en ce point que réside l'avantage d'utiliser de l'or comme catalyseur. En effet, la température de l'eutectique Au-Si est d'environ 700K inférieure au point de fusion de l'or pur et d'environ 1050K inférieure au point de fusion du silicium. L'utilisation de l'or permet alors une réduction remarquable de la température de fusion du matériau que l'on souhaite faire croître.

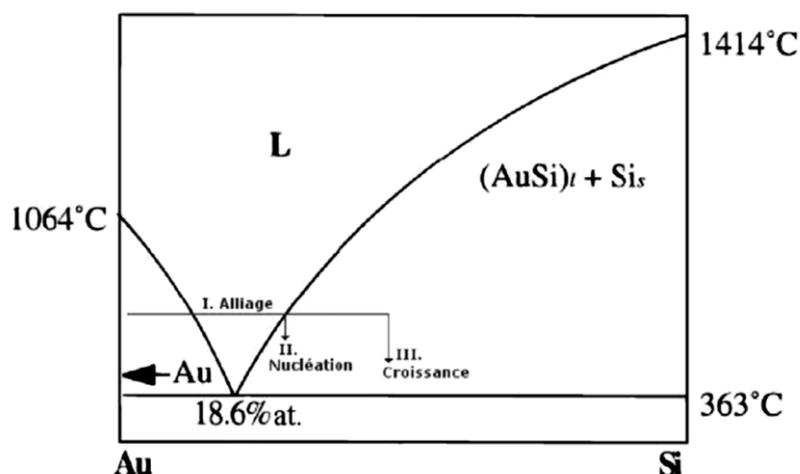


Figure I-10: Diagramme de phase binaire (Au-Si)

Le mode de croissance VLS consiste à déposer des gouttes d'un métal (Au, Ag...) suivant un schéma régulier sur un substrat donné. C'est effectivement la taille et la densité surfacique des gouttes de catalyseur qui vont déterminer après croissance le diamètre et la densité du tapis de nanofils créé. Concernant le catalyseur, ils existent deux voies qui sont généralement utilisées. D'une part, il est possible de former un réseau de particules catalytiques à partir d'un film mince soumis à un traitement thermique (par démouillage) [9]. D'autre part, l'utilisation de colloïdes d'or, disponibles dans le commerce avec une large gamme de diamètres, permet l'obtention de nanofils calibrés avec une faible dispersion sur les diamètres [10].

L'enceinte est alors chauffée jusqu'à atteindre une température supérieure à celle du mélange eutectique (par exemple Au-Si). L'atmosphère est saturée en silicium gazeux sous la forme SiH_4 qui diffuse au sein des gouttes d'or. Dans le cas de l'utilisation du silane comme précurseur, sa décomposition en silicium et en dihydrogène se ferait sous la forme suivante:



Les atomes de silicium ainsi libérés sont alors incorporés dans la goutte liquide de l'alliage Au-Si. Cet ajout de silicium provoque une augmentation de la concentration en silicium au sein de la goutte, au-delà du seuil d'équilibre thermodynamique. L'unique moyen pour rétablir l'équilibre est de précipiter de la matière solide riche en silicium. Ce phénomène qui consiste à faire apparaître les premiers germes cristallins d'une phase solide est plus connu sous le terme de nucléation. En conséquence, la précipitation de silicium solide sous la goutte engendre par accumulation la croissance d'un fil. L'or permet une bonne croissance des nanofils de silicium. Cependant, lors des études EDX des échantillons obtenus, une pollution des nanofils par l'or est constatée jusqu'au cœur de la structure et ceci même après rinçage. Il existe une diffusion de l'or au sein même des nanofils qui ne peut être évitée [10]. Il est possible d'utiliser d'autres matériaux pour la réaction, tels que le Gallium [11-13] qui permet d'élaborer des nanofils de diamètres très petits, le cuivre [14] ou le titane [15] qui permettent d'obtenir des nanofils de forme conique. Il apparaît que ces matériaux ont une faible affinité avec le silicium et permettent l'apparition de moins d'impuretés dans le fil. Cependant, la croissance VLS utilisant d'autres métaux doit parfois être réalisée dans des solvants organiques car la température à imposer pour atteindre l'eutectique est trop élevée et un alliage se forme entre la couche métallique et le substrat de silicium. Il reste alors possible de réaliser cette croissance dans des solvants particuliers comme le toluène [16].

Les figures I-11 et I-12 montrent respectivement, les différentes étapes pour la synthèse de nanofils de silicium par le mécanisme de croissance VLS et des images MEB des nanofils de silicium synthétisés par croissance VLS.

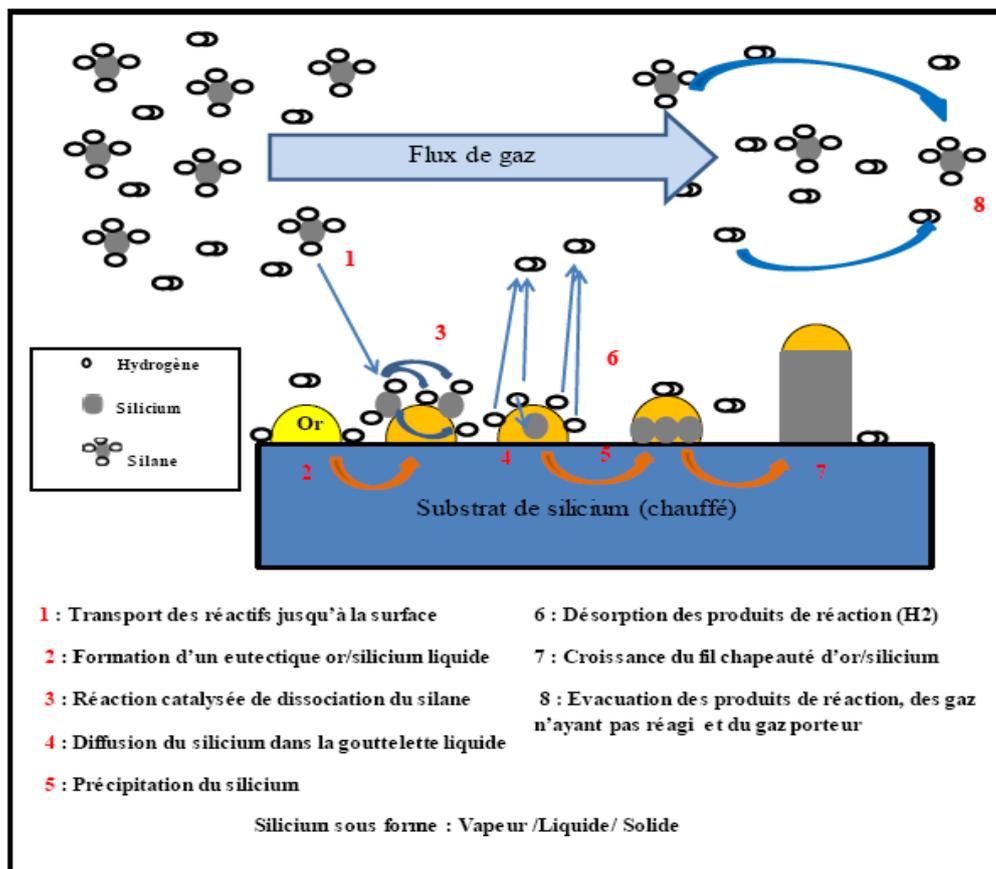


Figure I-11: Précipitation d'un nanofil par le mode de croissance VLS

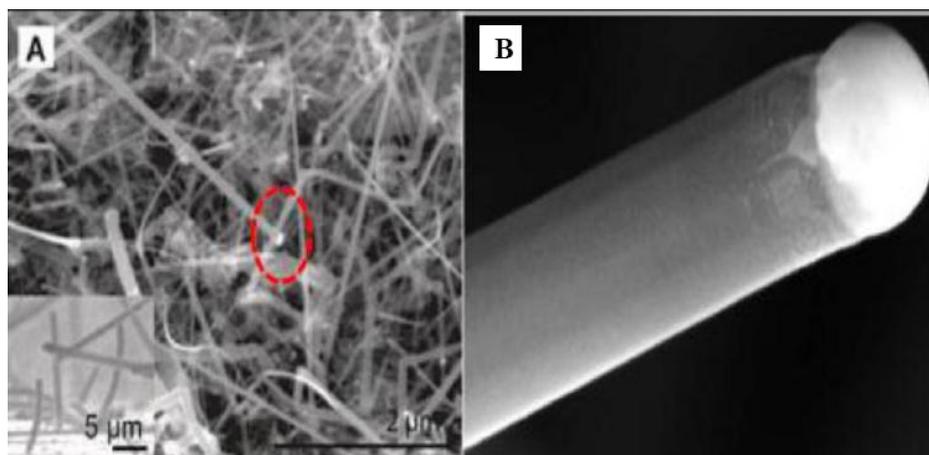


Figure I-12: A) Image MEB des nanofils de silicium synthétisés par VLS, B) un nanofil de silicium en fort grossissement.

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

La **Figure I-13** schématise les réalisations possibles d'hétérostructures par VLS.

- ✓ Les hétérostructures axiales : Les hétérostructures sont réalisées dans l'axe du nanofil.
- ✓ Les hétérostructures radiales : Les hétérostructures sont réalisées radialement de sorte à former une structure cœur-coquille (core-shell) où un nanofil d'un matériau a est entouré d'une gaine de matériau b (voir **Fig.I-13**).

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

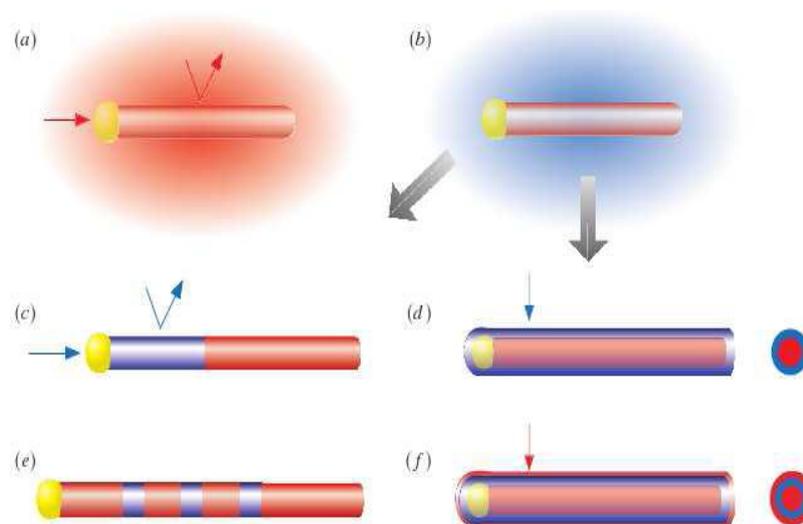


Figure I-13:Vue schématique de la réalisation de nanofils hétérostructurés par VLS.

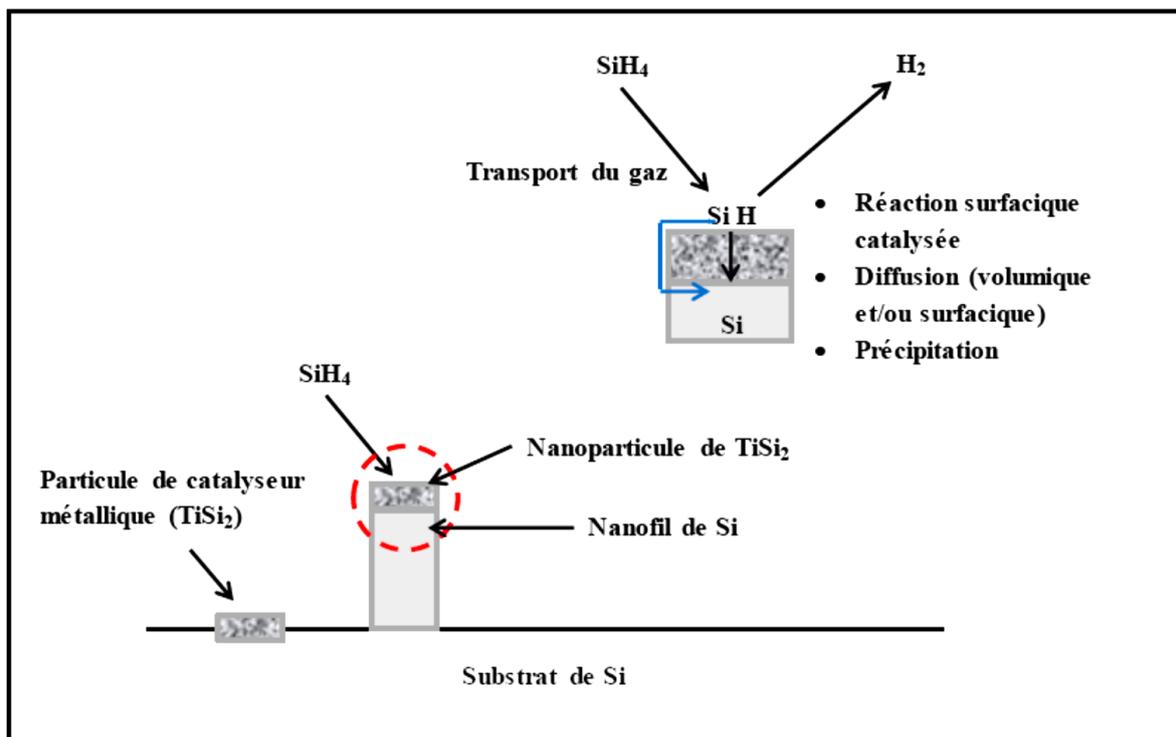
(a) l'incorporation préférentielle d'un réactif mène à la croissance axiale 1D ; (b) un changement dans le réactif mène à (c) la croissance d'une hétérostructure axiale, soit à (d) la croissance d'une hétérostructure radiale, selon l'incorporation du réactif au niveau du catalyseur (c) ou (d) uniformément à la surface du nanofil. Le changement successif des réactifs produira (e) un enchaînement d'hétérostructures axiale ou (f) une structure cœur-polycoquille [17].

IV.2.1.b Mécanisme de croissance VSS:

Ce mécanisme est très similaire au mécanisme de croissance VLS, par contre la particule en action reste solide durant la croissance d'où son nom (vapeur solide solide). Ce mécanisme a été mis en évidence par Kamins [18], qui utilisait des îlots de siliciure de titane $TiSi_2$ pour initier la croissance des nanofils.

La **Figure I-14** résume le mécanisme de croissance VSS qui peut être divisé en différentes étapes :

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



FigureI-14 : Représentation schématique du mécanisme de croissance VSS [18]

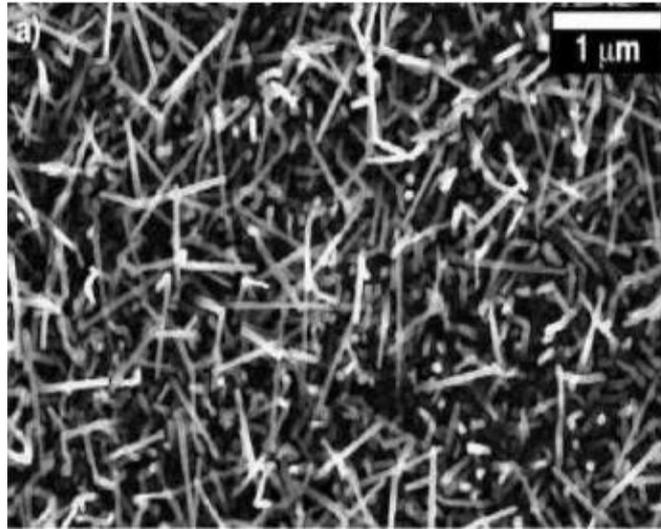
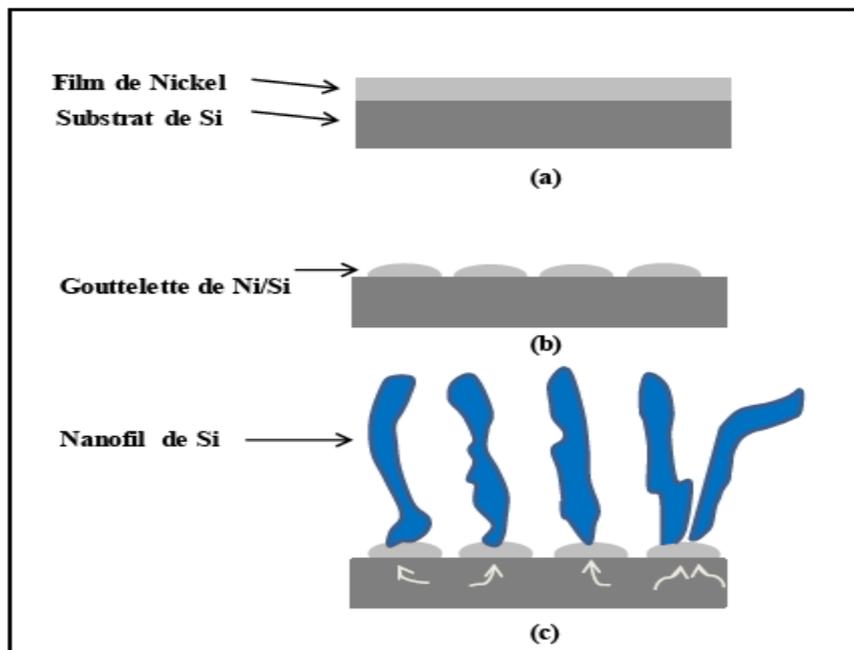


Figure I-15: Image MEB de nanofils de silicium obtenus par croissance VSS avec des catalyseurs de $TiSi_2$ [18]

IV.2.1.c Mécanisme de croissance SLS:

La synthèse de nanofils de silicium par le mécanisme de croissance solide-liquide-solide (SLS), a été mise en évidence par Yan et al. [19]. Celui-ci est comparable à la croissance VLS excepté en un point, le silicium au sein de la goutte métallique ne provient plus du gaz (SiX_4) mais du substrat lui-même.

En SLS, le substrat est en silicium et la température est élevée au-dessus de celle de l'existence de l'eutectique Au-Si. Une fois cette température dépassée, le silicium présent dans le substrat va diffuser dans la goutte d'or et venir se recristalliser à l'interface Au-nanofil de Si. Le diamètre des fils sera inférieur ou égal au diamètre de la goutte d'or. Ce mode de croissance SLS, permet en utilisant comme base de départ un substrat dopé d'élaborer des 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. Les catalyseurs métalliques utilisés peuvent être nickel [19], or [20] et indium [21].



FigureI-16: Représentation schématique du mécanisme de croissance SLS.

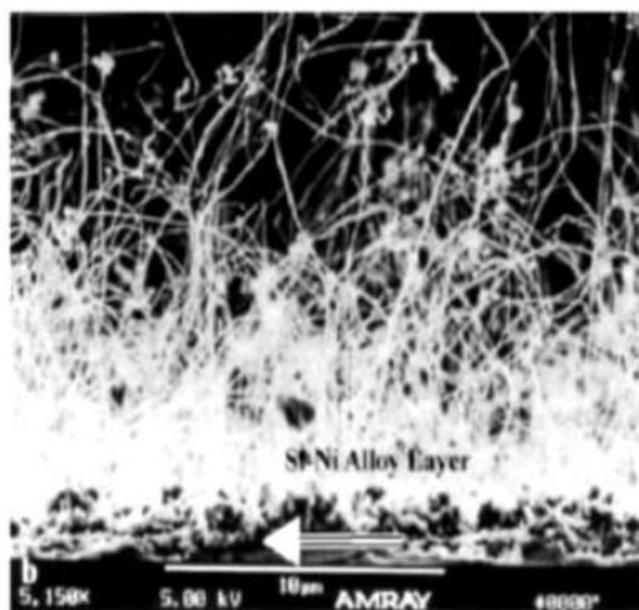


Figure I-17 : Image MEB de nanofils de silicium obtenus par SLS [19].

Les figures I-16 et I-17 résument respectivement, le mécanisme de croissance SLS et une image MEB de nanofils de silicium obtenus par croissance SLS sur un substrat de silicium (111).

Les étapes de croissance par SLS sont comme suit :

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

IV.2.2 Mécanisme de croissance sans catalyseur (OAG) :

Ce mécanisme fait intervenir des oxydes à la place des métaux pour introduire la germination et la croissance de nanofils d'où le nom de OAG pour (Oxide-Assisted Growth). D'après la proposition de Zhang et al. [22], la croissance des nanofils de silicium est possible grâce à des cibles constituées de poudre composée d'un mélange de Si ou SiO₂ vaporisées (par ablation laser, ou thermiquement). La vapeur générée a un rôle clé dans la croissance assistée par oxyde. La vapeur résultante est principalement constituée d'agrégats de sous-oxydes de silicium hautement réactifs pour former préférentiellement des liaisons Si-Si covalentes avec les autres agrégats. Les réactions en surface entraînent la précipitation de particules de silicium qui vont agir en tant que sites de nucléation des nanofils de silicium recouverts d'oxyde de silicium. La précipitation, la nucléation et la croissance ont lieu près d'une zone froide du substrat ; ce qui suggère que le gradient thermique apporte la force motrice nécessaire à la formation et à la croissance des nanofils à une certaine orientation cristalline.

La Figure I-18 (a-d) et (e et f) montre, respectivement les images MET des premiers stades de formation des nanofils et un schéma du mécanisme de croissance OAG.

La méthode de croissance assistée par oxyde a été également utilisée pour synthétiser des nanofils de Cu₂S [23], de CuO [24] et de MgO [25]. Cette méthode permet d'obtenir entre autres des nanofils de diamètres très petits entre 1,3 et 7 nm [26].

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

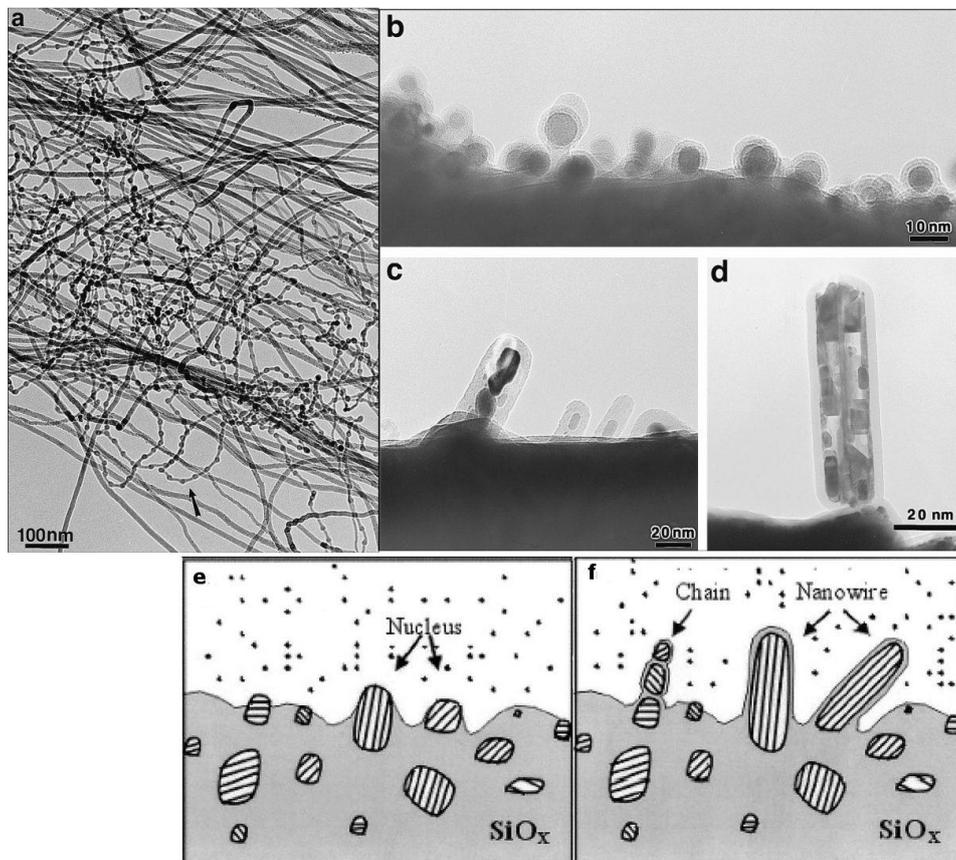


Figure I-18 : (a-d) Image MET (a) de nanofil de Si obtenus par croissance assistée par oxyde. (e-f) Schéma de la croissance avec formation de la matrice d'oxyde de silicium, puis formation des noyaux de silicium et croissance des nanofils [27].

V. Approche top-down :

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

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

V.1 Lithographie :

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

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

Les principales étapes de la photolithographie sont illustrées sur la **Figure I-19a**.

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

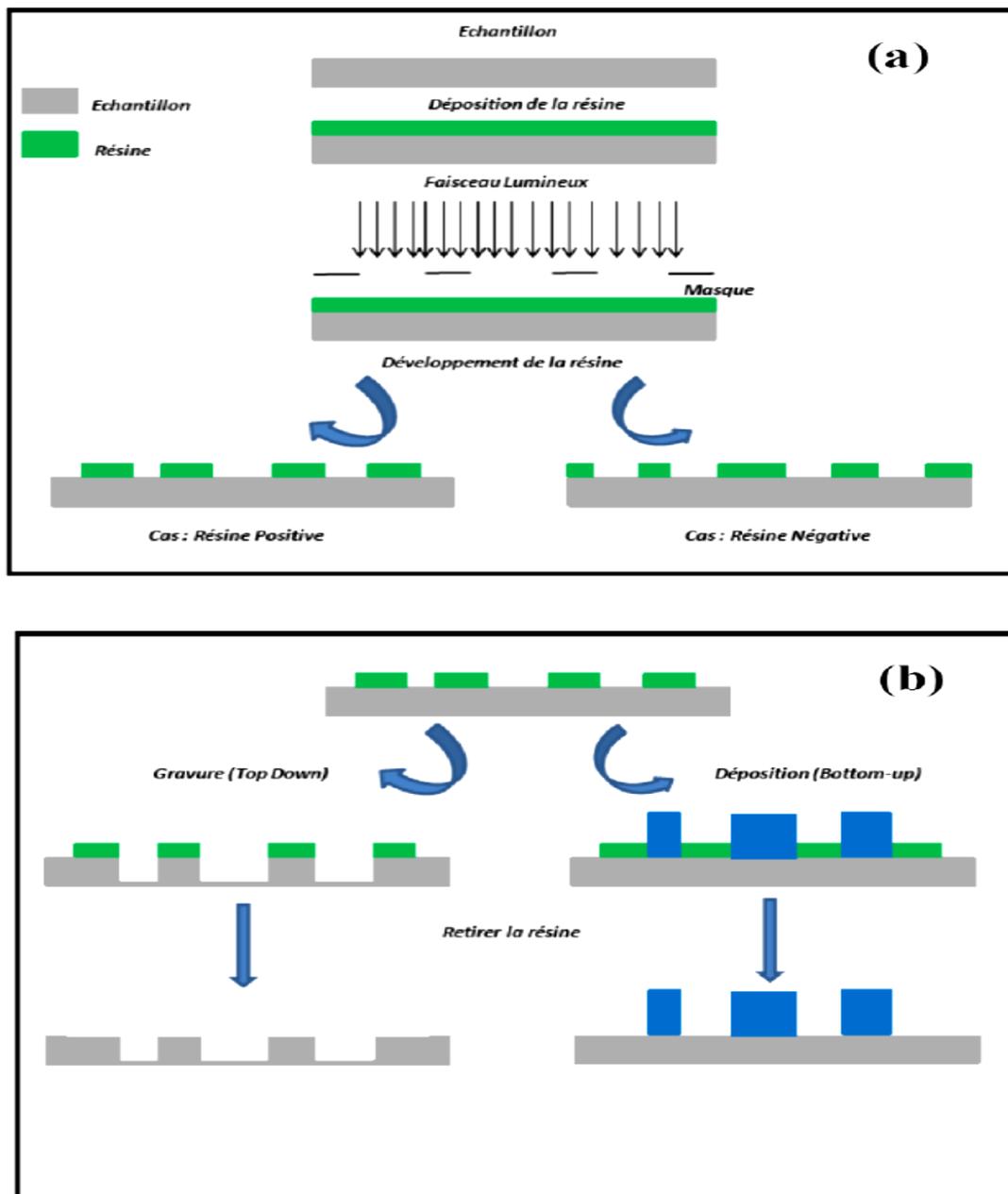


Figure I-19:(a) Principe de la photolithographie, (b) Elaboration de nanofils de silicium par la combinaison de la technique de photolithographie et d'autres techniques de gravure et de dépôt.

Les résines utilisées en photolithographie sont des composés organiques (généralement des polymères thermoplastiques). Il existe deux types de résines : positives et négatives (Figure I-19a).

Dans le cas de résine positive : quand elle est irradiée par un faisceau d'énergie (électrons ou photons), le rayonnement entraîne une rupture des macromolécules, d'où une solubilité accrue des zones exposées dans le révélateur (solution organique). Par contre, dans le cas de résine négative pour laquelle le rayonnement entraîne une polymérisation des zones exposées, attribuant ainsi à ces zones une tenue particulière au solvant de révélation alors que les parties non insolées disparaissent sélectivement dans le solvant organique. Le choix de la résine dépend de la taille des motifs souhaités et le type de masque [28-31].

Les structures, préalablement définies par lithographie, sont transférées sur le matériau voulu par différents procédés. (Fig. I-19b)

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

Dans le cas de la lithographie par faisceau d'électrons (EBL), la taille minimale du motif qui peut être atteinte est d'environ 5 nm. Cependant, l'EBL n'est pas facile à manipuler et ne convient pas pour une production à grande échelle car c'est une technique lente et coûteuse. En revanche, la photolithographie est une technique dédiée à la production en masse mais présente des limitations de résolution (100nm). Cette limitation peut être surmonté en utilisant une plus petite longueur d'onde (plus énergétique), tels que: Profond UV (DUV pour Deep-UV) et Extrême UV (EUV pour Extreme-UV), avec comme inconvénient l'utilisation de lasers à Excimer qui sont des sources d'énergie très couteuses [31, 32].

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

V.2 Techniques de gravure :

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

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

V.2.1 Gravure sèche :

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

Souvent, deux techniques sont utilisées pour la gravure sèche : Gravure Ionique Réactive (RIE pour Reactive Ion Etching) et Gravure Ionique Réactive Profonde (DRIE pour Deep Reactive Ion Etching) [29, 33, 34].

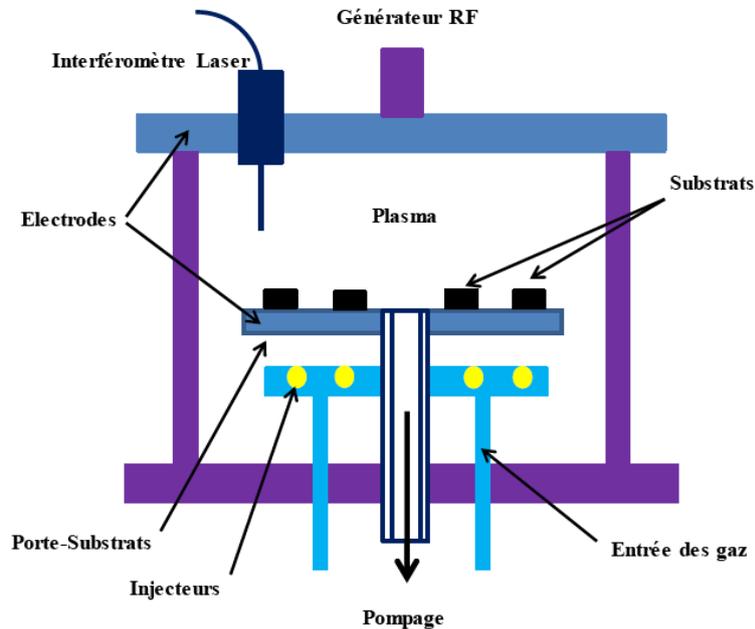


Figure I-20: Schéma d'un réacteur de gravure RIE.

V.2.2 Gravure humide :

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

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

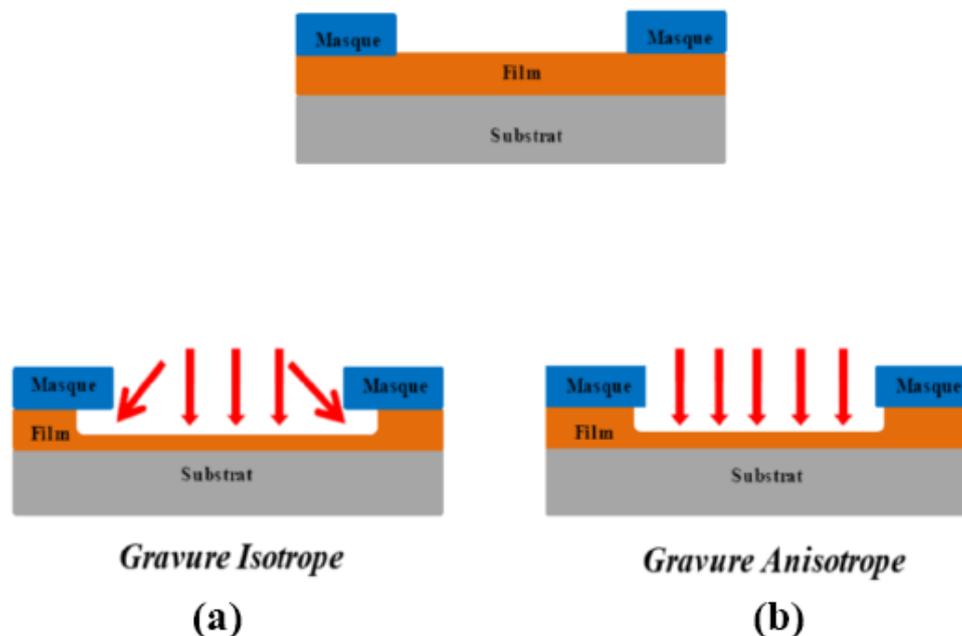


Figure I-21: (a) Gravure Isotrope et (b) Gravure Anisotrope.

La gravure isotrope illustrée dans la **figure I-21a** permet de limiter les dimensions des motifs pouvant être réalisés. La gravure humide permet de graver des traits d'une épaisseur supérieure ou égale à $3\mu\text{m}$, mais elle ne permet pas d'obtenir des dimensions inférieures, en raison du phénomène de « sur-gravure » lié à l'isotropie. La gravure s'effectue en effet dans le sens de la profondeur mais aussi dans le sens de la largeur.

Pour le même masquage, la largeur du motif gravé sera différente selon la méthode de gravure utilisée isotrope ou anisotrope. Pour les motifs (masques) de très petites dimensions, il sera donc préféré une méthode de gravure anisotrope (**Fig. I-21b**).

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

V.2.2.1 Gravure électrochimique :

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

Le modèle qui explique le processus de gravure et le plus amplement accepté a été proposé par Allongue et al. [35-37], comme il est représenté sur **la figure I-22**.

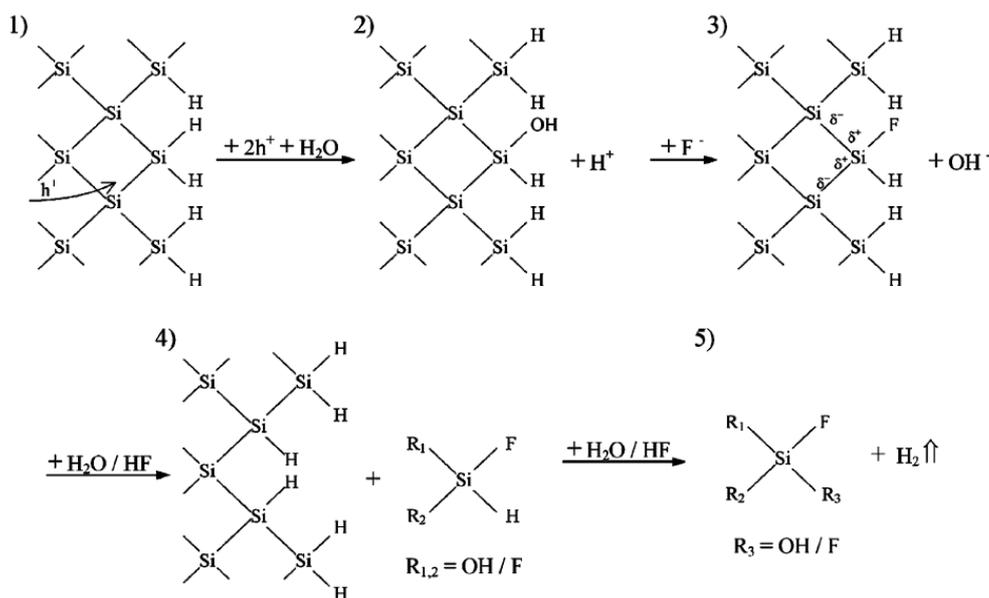
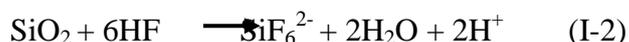
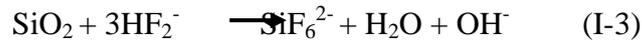


Figure I-22: Gravure de silicium dans une solution aqueuse à base d'HF.

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





Initialement, les atomes de la surface Si sont passivés avec l'hydrogène (Si-H) (*step 1*). Ensuite, les liaisons Si-H (qui sont des liaisons faibles) sont oxydées en formant des liaisons Si-OH, par l'acceptation des trous générés par l'application d'une source de polarisation (exemple : un agent oxydant ou un laser...) (*step2*). Dans l'étape suivante, les ions F⁻ remplacent les groupes OH⁻ et forment des liaisons Si-F, en libérant de H₂ (*step3*). Ces dernières liaisons sont très polaires, ce qui conduit à la polarisation des liaisons voisines Si-Si. Par conséquent, les liaisons Si-Si sont facilement cassées par l'attaque d'HF, conduisant à la dissolution des atomes de silicium en laissant d'autres atomes hydrogénés en surface. Le processus se poursuit à partir du début jusqu'à ce qu'il soit interrompu.

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

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

- Si les trous sont générés par l'application d'une densité de courant, la gravure est appelée gravure anodique.
- Si les trous proviennent à partir d'un agent oxydant, ou par l'absorption d'un photon, la gravure est appelée respectivement, gravure sans l'application de courant (electroless etching) ou gravure photo-électrochimique. Le mécanisme pour ces méthodes de gravure est sensiblement le même et en pratique il est difficile de les distinguer [36, 38].

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

V.2.2.2 Gravure anodique (anodisation électrochimique) :

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

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

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

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

La nanostructuration du silicium (ou des solides poreux) est caractérisée par 4 paramètres : Porosité, surface spécifique, taille des pores et l'épaisseur de la couche poreuse [39].

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

V.2.2.3 Gravure sans application de courant (electroless etching) :

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

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

V.2.2.3.a Technique du stain etching :

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

V.2.2.3.b Technique de gravure chimique en phase vapeur :

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

V.2.2.3.c Technique de gravure chimique assistée par un métal :

Cette technique de gravure est celle choisie pour l'élaboration de nanofils de silicium pour les raisons mentionnées ci-dessous, elle sera étudiée en détail dans le chapitre II.

La technique de gravure assistée par un métal nécessite le dépôt de particules métalliques ou le dépôt d'un film métallique directement sur le substrat. La métallisation peut être effectuée par différents procédés tels que : pulvérisation cathodique, évaporation thermique, dépôt chimique, ou dépôt électrochimique. Ensuite, le substrat de silicium recouvert de particules métalliques (ou de film métallique mince) est attaqué dans une solution de fluorure (généralement du HF) contenant un agent oxydant comme : H₂O₂, K₂Cr₂O₇, ou KMNO₄. Finalement, les particules métalliques sont enlevées par immersion directe des structures dans

une solution appropriée, s'il s'agit de particules d'argent une immersion directe dans du HNO_3 pur pendant un laps de temps permet la suppression de ces particules métalliques.

VI. Conclusion :

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

VII. Bibliographie:

- [1] *Yuting Wan*, Jian Sha, Bo Chen, Yanjun Fang, Zongli Wang, and Yewu Wang, Nanodevices Based on Silicon Nanowires, Recent Patents on Nanotechnology, 2009, 3, pp:1-9.
- [2] *Yao Hea*, Chunhai Fanc, Shuit-Tong Lee, Silicon nanostructures for bioapplications, Nano Today, 2010, 5, pp:282-295.
- [3] *Zhipen Huang*, Nadine Geyer, Peter Werner, Johannes de boor and Ulrich Gösele, Metal assisted Chemical Etching of Silicon: A Review, Adv.Mater, 2011, 23, pp: 285-308.
- [4] *L. P. Zhang*, J. van Ek, and U. Diebold, Spatial self-organization of a nanoscale structure on the Pt.111. surface, Physical Review B, 1999, 59.
- [5] *Y. F. Zhang*, Y. H. Tang, N. Wang, D. P. Yu, C. S. Lee, I. Bello, and S. T. Lee, Silicon nanowires prepared by laser ablation at high temperature, Applied Physics Letters, 1998, 72.
- [6] *Bodo Fuhrmann*, Hartmut S. Leipner, and Hans-Reiner Höche, Ordered Arrays of Silicon Nanowires Produced by Nanosphere Lithography and Molecular Beam Epitaxy, NanoLetters, 2005,5, pp: 2524-2527.
- [7] *N.D. Zakharov*, P. Werner, G. Gerth, L. Schubert, L. Sokolov, U. Gösele, Growth phenomena of Si and Si/Ge nanowires on Si (1 1 1) by molecular beam epitaxy, Journal of Crystal Growth, 2006, 290, pp: 6–10.
- [8] *S. Hofmann*, C. Ducati, R. J. Neill, S. Pisanec, and A. C. Ferrari, Gold catalyzed growth of silicon nanowires by plasma enhanced chemical vapor deposition, Journal of Applied Physics, 2003, 94.
- [9] *J. Westwater*, D.P.Gosain, S.Tomiya, S.Usui, H.Ruda, Growth of silicon nanowires via gold/silane vapour-liquid-solid reaction, J. Vac. Sci. Technol. B,1997, 15,pp: 554-557.
- [10] *Yi Cui*, Lincoln J. Lauhon, Mark S. Gudiksen, Jianfang Wang, and Charles M. Lieber, Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires, Applied Physics Letters, 2001, 78.
- [11] *M. K. Sunkara*,a) S. Sharma, and R. Miranda, Bulk synthesis of silicon nanowires using a low-temperature vapor–liquid–solid method, Applied Physics Letters, 2001, 79.
- [12] *S Sharma* and MK Sunkara, Direct synthesis of single-crystalline silicon nanowires using molten gallium and silane plasma, Nanotechnology, 2004, 15, pp: 130-134.
- [13] *I Zardo*, L Yu, S Conesa-Boj, S Estradé, Pierre Jean Alet, Gallium assisted

- plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon nanowires, *Nanotechnology*, 2009, 20, pp: 155602.
- [14] *Jordi Arbiol*, Billel Kalache, Pere Roca i Cabarrocas, Influence of Cu as a catalyst on the properties of silicon nanowires synthesized by the vapour–solid–solid mechanism, *Nanotechnology*, 2007, 18, pp: 305606.
- [15] *S. Sharma*, T.I. Kamins, R. Stanley Williams, Diameter control of Ti-catalyzed silicon nanowires, *Journal of Crystal Growth*, 2004, ,pp: 613-618.
- [16] *Hsing-Yu Tuan*, Doh C. Lee, Tobias Hanrath, and Brian A. Korgel, Catalytic Solid-Phase Seeding of Silicon Nanowires by Nickel Nanocrystals in Organic Solvents, *NanoLetters*, 2005, 5, pp: 681-684
- [17] *L. J. Lauhon*, Mark S. Gudixsen and Charles M. Lieber, Semiconductor nanowire heterostructures, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 2004, 362, pp: 1247–1260.
- [18] *T. I. Kamins* and R. Stanley Williams, Ti-catalyzed Si nanowires by chemical vapor deposition: Microscopy and growth mechanisms, *Journal of Applied Physics*, 2001, 89.
- [19] *H.F. Yan* , Y.J. Xing, Q.L. Hang , D.P. Yu , Y.P. Wang , J. Xu ,Z.H. Xi b, S.Q. Feng, Growth of amorphous silicon nanowires via a solid–liquid–solid mechanism, *Chemical Physics Letters*, 2000, 323, pp:224–228.
- [20] *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*, 2005, 6 pp: 330–334.
- [21] *Linwei Yu*, Maher Oudwan, Oumkelthoum Moustapha, Franck Fortuna and Pere Roca i cabarrocas, Guided growth of in-plane silicon nanowires, *Applied Physics Letters*, 2009, 95, pp: 113106.
- [22] *Rui-qui Zhang*, Yeshayahu lifshitz and shuit-tong lee, Oxide-assisted growth of semiconducting nanowires, *Adv .Mater.*2003, 15.
- [23] *Suhua Wang* and Shihe Yang, Growth of Crystalline Cu₂S Nanowire Arrays on Copper Surface: Effect of Copper Surface Structure, Reagent Gas Composition and Reaction Temperature, *Chem. Mater.* 2001, 13, pp: 4794-4799.
- [24] *Xuchuan Jiang*, Thurston Herricks, and Younan Xia, CuO Nanowires Can Be Synthesized by Heating Copper Substrates in Air, *Nano Lett*, 2002, 2.
- [25] *yadong yin*, guangtao zhang and younou xia, synthesis and characterization of MgO nanowires through a vapor-phase precursor method, *Adv.Funct*

Mater.2002,12.

- [26] *D. D. D. Ma, C. S. Lee, F. C. K. Au, S. Y. Tong, S. T. Lee*, Small-Diameter Silicon Nanowire surfaces, *Science*, 2003, 299.
- [27] *S. T. Lee, N. Wang, Y. F. Zhang, and Y. H. Tang*, Oxide-Assisted Semiconductor Nanowire Growth, *Mrs Bulletin*, 1999, 24, pp: 36-42.
- [28] *D. Mijatovic, J. C. T. Eijkel and A. van den Berg*, Technologies for nanofluidic systems: top-down vs. bottom-up, *Lab Chip*, 2005, 5, pp: 492–500.
- [29] *Xue-Mei Li, David Reinhoudt and Mercedes Crego-Calama*, What do we need for a superhydrophobic surface on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36, pp: 1350–1368.
- [30] *Byron D. Gates, Qiaobing Xu, Michael Stewart, Declan Ryan, C. Grant Willson, and George M. Whitesides*, New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques, *Chem. Rev.* 2005, 105, pp: 1171-1196.
- [31] *Laixia Yang, Iskander Akhatov, Mohammed Mahinfalah, and Bor Z. Jang*, NANO-FABRICATION, *Journal of the Chinese Institute of Engineers*, 2007, 30,pp: 441-446
- [32] *Brian Bilenberg, Søren Jacobsen, Carine Pastore, Theodor Nielsen, Simon Riis Enghoff, Claus Jeppesen, Asger Vig Larsen and Anders Kristensen*, Technology for Fabrication of Nanostructures by Standard Cleanroom Processing and Nanoimprint Lithography, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2005, 44, pp:5606-5608.
- [33] *Kirt R. Williams, Kishan Gupta and Matthew Wasilik*, Etch Rates for Micromachining Processing—Part II, *Journal of Microelectromechanical systems*, 2003, 12.
- [34] *C.H.Choi,C.J.Kim*, Fabrication of a dense array of tall nanostructures over a large sample area with sidewall profile and Tip sharpness control,*Nanotechnology*, 2006, pp: 5326-5333.
- [35] *Kurt W. Kolasinski*, Silicon nanostructures from electroless electrochemical etching, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2005, pp: 73–83.
- [36] *J.-S. Lee, N.-H. Cho*, Nanostructural and photoluminescence features of nanoporous silicon prepared by anodic etching, *Applied Surface Science*, 2002, 190, pp: 171–175.

- [37] *Kurt W. Kolasinski*, Etching of silicon in fluoride solutions, *Surface Science*, 2009, 603, pp: 1904–1911.
- [38] *Lynne Koker* and *Kurt W. Kolasinski*, Laser-Assisted Formation of Porous Si in Diverse Fluoride Solutions: Reaction Kinetics and Mechanistic Implications, *J. Phys. Chem. B* , 2001, 105, pp: 3864-3871.
- [39] *J. Charrier* , *V. Alaiwan* , *P. Pirasteh a*, *A. Najjar* , *M. Gadonna*, Influence of experimental parameters on physical properties of porous silicon and oxidized porous silicon layers, *Applied Surface Science*, 2007, 253, pp: 8632–8636.

***Chapitre II : Elaboration de Nanofils de
Silicium par Gravure Chimique Assistée par un
Métal et Leurs Applications-Etude
Bibliographique***

Sommaire Chapitre II :

I Introduction

II Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal

II.1 Dépôt chimique du métal (Electroless Metal Deposition-EMD)

II.2 Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape

II.3 Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes

II.3.1 Cas d'agent oxydant $Fe(NO_3)_3$

II.3.2 Cas d'agent oxydant H_2O_2

II.4 Transfert de masse pendant la gravure chimique assistée par un métal

III Principales applications de nanofils de silicium

III.1 Cellules solaires

III.2 Composants optiques

III.3 Capteurs

III.3.1 Biocapteurs

III.3.2 Capteurs chimiques (gaz)

III.4 Batteries au Lithium

III.4.1 Batteries au Lithium à base d'anode en silicium

III.5 Photocatalyse

III.5.1 Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse

III.5.2 Activité photocatalytique de nanofils de silicium

IV Conclusion

V Bibliographie

I. Introduction :

Au cours de ce second chapitre, nous allons étudier en détail les deux mécanismes de gravure chimique assistée par un métal pour l'élaboration de nanofils de silicium. Nous allons également montrer l'intérêt d'utiliser des nanofils de silicium et leurs principaux domaines d'application : optoélectronique, biodétection et énergie. Les nanofils de silicium obtenus selon différentes voies de synthèse ne possèdent pas les mêmes propriétés et ne sont donc pas viables pour les mêmes types d'applications.

La gravure chimique assistée par un métal est une méthode simple et peu coûteuse pour la nanostructuration du silicium avec la possibilité de contrôler divers paramètres tels que le diamètre, la longueur, l'orientation, le type de dopage et le niveau de dopage. Presque toutes les procédures peuvent être accomplies dans un laboratoire de chimie classique sans avoir besoin de matériel coûteux. La gravure chimique assistée par un métal permet de contrôler l'orientation cristallographique des nanostructures de silicium par rapport au substrat initial. C'est une méthode de gravure anisotrope dont nous allons le voir en détail au cours de ce chapitre.

II. Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal :

II.1 Dépôt chimique du métal (Electroless Metal Deposition-EMD) :

Le dépôt chimique du métal sur un substrat de silicium dans une solution ionique et d'HF est une technique qui a été largement utilisée dans l'industrie de la microélectronique et aussi dans le revêtement métallique. Le mécanisme de dépôt des particules métalliques sur une surface de silicium par dépôt chimique a intéressé plusieurs chercheurs [1,2]. La compréhension de ce mécanisme a permis l'élaboration des nanostructures de silicium (ou de semi-conducteurs) par gravure chimique assistée par un métal.

Morinaga et al. [1], se sont intéressés au mécanisme de dépôt des métaux dans des procédés chimiques humides, et plus particulièrement au dépôt des particules de cuivre sur une surface de silicium.

La **figure II-1** illustre les différentes étapes du mécanisme de dépôt de particules de cuivre sur la surface de silicium.

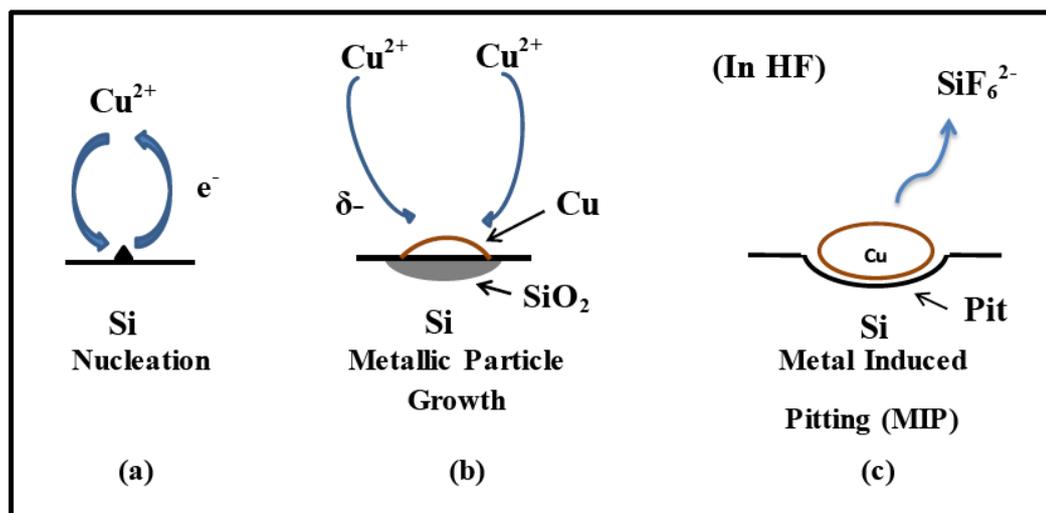
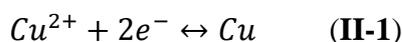


Figure II-1: Mécanisme de dépôt de particules de cuivre en solution sur une surface de silicium

Les ions Cu^{2+} qui sont à proximité de la surface de silicium attirent des électrons de silicium et se déposent sous forme métallique Cu^0 .

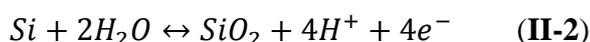
La réaction de réduction des ions Cu^{2+} peut être exprimée par l'équation suivante :



C'est ainsi qu'un noyau d'une particule de Cu est formé (nucléation voir **Fig.II-1 (a)**).

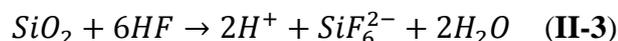
Le noyau de Cu adhère à la surface du silicium ; vu qu'il est plus électronégatif que le silicium, il attire les électrons à partir du Si et se charge négativement. Par conséquent, d'autres ions Cu^{2+} proches de la surface capturent des électrons à partir du noyau de Cu et se déposent autour de ce dernier. De cette manière, le noyau de Cu se développe en une particule plus grande (voir **Fig.II-1(b)**).

Le silicium qui se trouve au-dessous des particules métalliques s'oxyde, suite au transfert des électrons qui interviennent dans la réduction des ions Cu^{2+} . L'oxyde de silicium (SiO_2) formé, peut être exprimé par l'équation suivante :

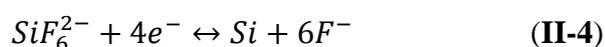


Deux possibles réactions sont envisageables pour expliquer la formation de piqûres pendant le dépôt de la particule métallique « Cu » dans une solution d'HF diluée.

La première réaction possible, considère que le silicium est oxydé pour former SiO_2 (voir **éq.(II-2)**) il est éliminé immédiatement par l'HF pour donner naissance à la formation d'une piqûre (pit en anglais) (voir **Fig.II-1 (c)**).



La deuxième réaction possible, est celle dans laquelle le silicium est oxydé à un état d'oxydation Si^{4+} qui réagit avec l'HF pour former le complexe $[\text{SiF}_6^{2-}]$, un produit de réaction soluble dans l'eau, comme le montre l'équation suivante [1] :



Parmi les premières expériences de dépôt chimique du métal sur un substrat de silicium, pour l'élaboration de nanostructures de silicium, nous trouvons ceux de Peng et al. [2,3]. Contrairement au procédé d'électrodéposition conventionnel, le procédé de dépôt chimique (EMD) dans une solution d'HF est généralement expliqué par le processus de réaction d'oxydo-réduction électrochimique, dans lequel les processus anodiques et cathodiques se produisent simultanément à la surface de silicium, tandis que la charge est échangée à travers le substrat de silicium [2].

II.2 Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape :

En 2002, Peng et al. [3], ont élaboré des nanofils de silicium sur de grandes surfaces par gravure chimique assistée par un métal. Ils ont supposé au départ que la gravure de silicium et le dépôt d'argent se produisent simultanément à la surface de silicium. Les atomes d'argent déposés servent comme des cathodes locales, tandis que les zones qui les entourent servent comme des anodes (voir **Fig.II-2**). C'est-à-dire, des cellules électrochimiques de taille nanométrique s'auto-assemblent sur la surface de silicium. Elles s'associent généralement, en un film de grain continu, entraînant une gravure uniforme et empêchant la formation de nanofils.

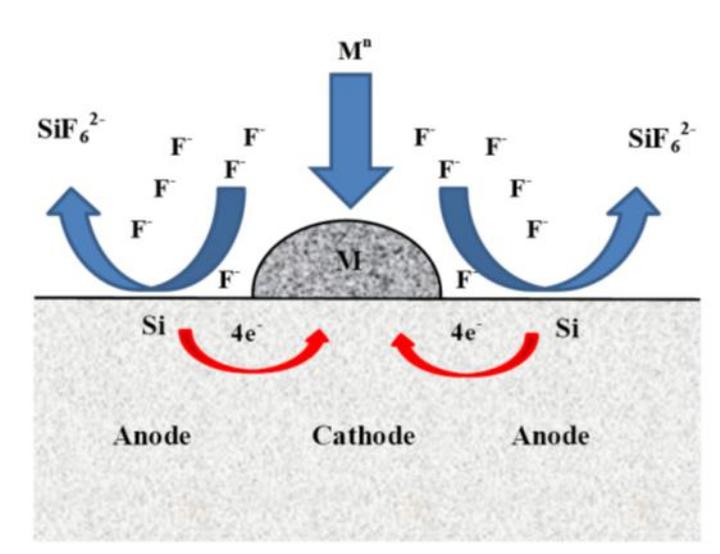
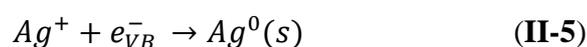


Figure II-2 : Illustration schématique possible du procédé de gravure de silicium dans une solution aqueuse d'HF contenant des ions métalliques [2].

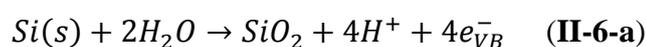
Généralement, dans les procédés de dépôt chimique pour le cas de : Pt, Pd, Au, Ni et Cu dans une solution aqueuse contenant du HF, des films continus de grains métalliques se forment. Ces derniers mèneront à une gravure uniforme du silicium et en d'autres termes à un polissage chimique qui ne permettra pas la formation de nanofils. Cependant, la croissance de dendrites pendant le processus de gravure d'argent consommera le superflu d'atomes d'argent et empêchera la formation d'un film continu de grains métalliques. De cette façon, la plupart des nanoparticules d'argent déposées initialement garderont leurs dimensions.

Les réactions chimiques proposées par Peng et al. [4], et qui s'intéressent particulièrement à la formation des nanofils de silicium dans une solution de HF/AgNO₃, les atomes de silicium en surface sont oxydés (réaction anodique) et fournissent les électrons pour la réduction de Ag⁺ (réaction cathodique). Les réactions correspondantes peuvent être décrites comme suit :

➤ Réaction cathodique :



➤ Réaction anodique :





Toutefois, ces réactions chimiques ne donnent aucune information concernant la nucléation d'Ag, la croissance des particules d'Ag et la dissolution du silicium. L'oxydation et la dissolution du silicium pendant le dépôt chimique des nanoparticules d'Ag se produisent-elles au-dessous des particules d'Ag ou à côté d'eux comme il a été précédemment proposé [2,3].

D'après Morinaga et al. [1], Mitsugi et al. [5], le dépôt de nanoparticules de Cu s'accompagne simultanément par l'oxydation et la dissolution du silicium qui aura lieu sous la particule de Cu déposée, induisant des piqûres dans la même position suite à la dissolution dans du HF dilué (éq. II-3 et/ou II-4).

Le mécanisme d'élaboration des nanofils de silicium en une seule étape a été interprété comme suit [4,6]:

✚ Les ions Ag^+ qui se trouvent au voisinage de la surface de silicium capturent les électrons de la bande de valence (VB) du silicium, et se déposent sous forme d'un nucléus d'Ag (voir fig. II-3(a)). Généralement, les échanges d'électrons entre les ions Ag^+ et le silicium sont plus probables à avoir lieu au niveau des déformations, des impuretés et défauts de surface [1].

✚ Comme les nucléus d'argent sont plus électronégatifs que le silicium (comme le montre le diagramme qualitatif de quelques systèmes redox (voir Fig II-4)), ils attirent les électrons à partir du silicium et deviennent négativement chargés. Alors les nucléus d'argent à leur tour servent à réduire d'autres ions Ag^+ qui se déposent sous forme métalliques autour d'eux, et facilitent l'oxydation du silicium. Ainsi, les nucléus d'Ag se transforment en particules, et le silicium qui se trouve au-dessous des particules d'Ag, communique autant d'électrons qui seront requis par les ions Ag^+ pour être réduits, une oxydation locale se produit, et SiO_2 est formé sous ces nanoparticules d'Ag (voir Fig. II-3(b)).

✚ Suite à l'attaque de SiO_2 par HF, des piqûres peu profondes se forment en dessous des nanoparticules d'Ag, qui pénétreront dans les trous (voir Fig. II-3(c)).

✚ Par conséquent, les particules d'Ag piégées dans ces trous se déplacent verticalement (voir Fig. II-3(d)). Avec des temps d'immersion plus importants dans la solution HF/ AgNO_3 , les particules d'Ag qui ont une taille supérieure que les trous ne pénètrent pas, plutôt elles forment ce qu'on a déjà mentionné les dendrites d'argent [2,3].

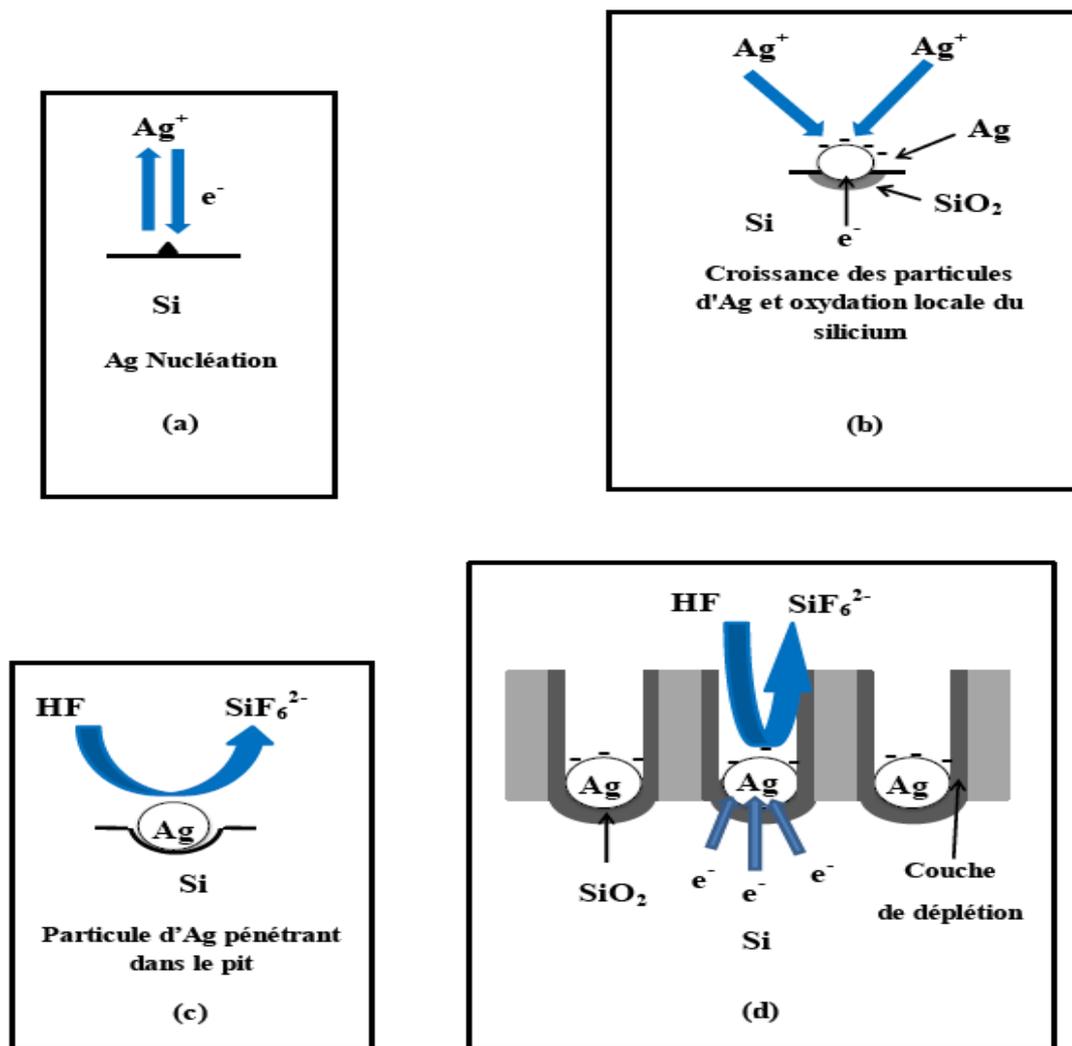


Figure II-3 : Principe d'élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape dans une solution aqueuse d'HF/AgNO₃.

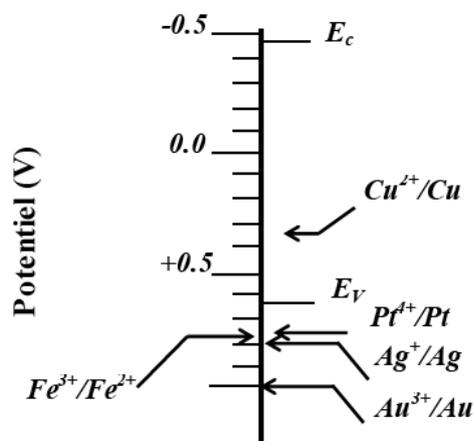


Figure II-4 : Diagramme de comparaison qualitatif entre les niveaux d'énergie électrochimiques d'électrons du silicium ainsi que 05 systèmes redox dans une solution d'HF.

Dans la gravure chimique assistée par un métal en une seule étape, il n'y a pas de dépendance significative concernant le type de dopage et l'orientation cristallographique du substrat de silicium utilisé [4] ; tandis que, la morphologie des nanofils obtenus est fortement affectée par les paramètres expérimentaux de gravure tels que : le temps d'attaque, la concentration de la solution, la température de gravure ainsi que les espèces métalliques ajoutées dans la solution d'HF [2,3].

Récemment, Hochbaum et al. [7], ont obtenu des nanofils de silicium poreux (PSiNFs) en une seule étape possédant une surface spécifique très élevée et des propriétés optiques remarquables. Ils ont remarqué que la rugosité de la surface des nanofils augmente avec la diminution de la résistivité du substrat initial, qui peut être attribuée à :

1. La faible résistivité du silicium qui signifie une forte concentration de dopants en surface et en volume. Les impuretés en surface sont considérées comme des sites préférentiels pour la formation de nanostructures de silicium [1].
2. La forte concentration de dopant qui implique une faible barrière d'énergie sur toute la surface de silicium, ce qui facilite les échanges de charges entre l'échantillon et la solution chimique [7].

Contrairement au silicium de type p, le silicium de type n permet d'élaborer uniquement des nanofils de silicium à surface rugueuse quelle que soit la concentration du dopant [7].

II.3 Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes :

La gravure chimique en deux étapes consiste, en premier lieu, à la déposition d'un film mince ou couche de particules métalliques (des métaux nobles tels que : Ag, Au, Pd et Pt...) en surface (généralement plusieurs méthodes de dépôt peuvent être utilisées : Ablation laser, évaporation thermique et pulvérisation cathodique), puis l'immersion du substrat de silicium décoré auparavant par les nanoparticules métalliques dans une solution aqueuse contenant du HF et un agent oxydant tels que : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, H_2O_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMO_4 ,

Pour expliquer le mécanisme de formation de nanofils de silicium, nous allons nous intéresser uniquement au cas de dépôt chimique de nanoparticules métalliques, qui sera notre seul processus de dépôt le long de cette thèse.

Dans ce qui suit, nous avons choisi d'expliquer le processus de gravure chimique en deux étapes pour deux différents agents oxydants : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et H_2O_2 . Le choix s'est porté sur ces deux agents oxydants en raison de leur large utilisation dans l'élaboration de nanofils de silicium.

II.3.1 : Cas de l'agent oxydant $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$:

Peng et al. [4] ont constaté que la couverture de la surface de silicium avec des nanoparticules d'Ag ou autres métaux nobles améliore considérablement la gravure chimique du silicium. La contamination métallique en surface de silicium présente une forte activité catalytique pour la réaction cathodique, due à la diminution de l'énergie d'activation E_a dans le courant cathodique donné comme suit :

$$J_c = -Zek_c n_S C_{ox} \exp(-E_a/k_B T) \quad (\text{II-7})$$

Où :

J_c	<i>courant cathodique</i>
Z	<i>nombre d'électrons transférés pendant la réaction</i>
e	<i>charge d'électron</i>
k_c	<i>taux constant</i>
n_S	<i>densité d'électron dans la solution à l'interface Si solution ($\text{HF}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)</i>
C_{ox}	<i>concentration de l'oxydant à l'interface</i>
E_a	<i>Energie d'activation pour la réaction cathodique</i>
k_B	<i>constante de Boltzmann</i>
T	<i>température absolue</i>

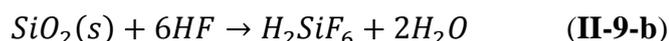
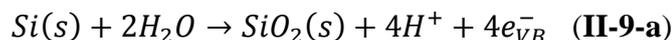
Comme nous l'avons déjà mentionné auparavant, suite à la forte électronégativité des nanoparticules métalliques, les électrons du silicium sont attirés par ces nanoparticules métalliques qui deviennent négativement chargées [6]. Ces nanoparticules agissent comme des microcathodes locales qui améliorent la réaction cathodique. Par conséquent, les ions Fe^{3+} ont une forte tendance à capter les électrons à partir des nanoparticules d'argent et être réduits en ions Fe^{2+} , tandis que le silicium sous les nanoparticules d'argent est oxydé sous forme de SiO_2 [4].

Les réactions correspondantes peuvent être décrites comme suit :

- Réaction cathodique sur la particule d'Ag :



- Réaction anodique au-dessous de la particule d'Ag :



Les nanoparticules d'Ag sont introduites dans les trous, une gravure locale est maintenue au-dessous des particules ; suite à l'attaque en continu du SiO_2 qui se trouve sous les particules d'Ag, des trous plus profonds sont formés. La gravure du silicium se poursuivra jusqu'à l'épuisement des ions Fe^{3+} en solution.

La **figure II-5**, montre des images MEB des nanofils de silicium élaborés par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes.

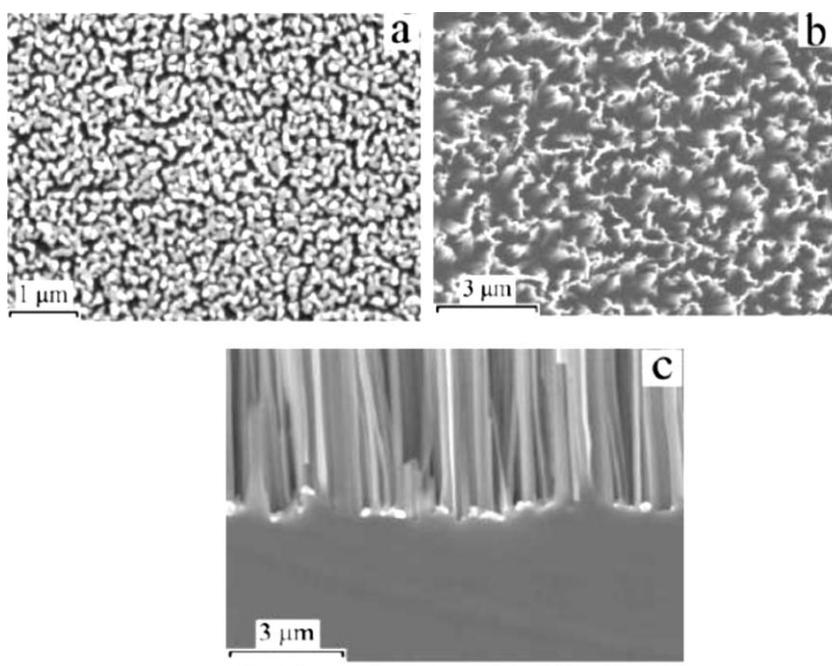


Figure II-5 : (a) Images MEB d'un film de nanoparticules d'Ag déposées sur une surface de Si de type p dans la solution de $HF/AgNO_3$ pendant 1min, (b) Image MEB des nanofils de silicium élaborés dans la solution : 5 M $HF/0,02$ M $Fe(NO_3)_3$, (c) Image MEB en coupe transversale des nanofils de silicium élaborés dans les mêmes conditions que (b) [4].

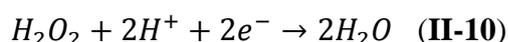
Sur la **figure II-5(a)**, nous observons un film de nanoparticules d'argent déposé par gravure chimique sur la surface de silicium de type p d'orientation cristallographique (111) dans une solution d' HF/AgNO_3 pour un temps d'attaque de 1 min. Les nanoparticules d'Ag déposées ont tendance à former des réseaux interconnectés, et il n'y a pas de différence majeure concernant la morphologie des nanofils du silicium de type p et n [4]. Après le dépôt chimique du film de nanoparticules d'Ag, l'échantillon est immergé dans une solution aqueuse d' $\text{HF}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ à 50°C pendant 30 min, des nanofils bien alignés et perpendiculaires à la surface du substrat de silicium sont formés (**Fig.II-5(b,c)**).

II.3.2 : Cas de l'agent oxydant H_2O_2 :

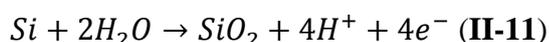
Généralement, la gravure chimique du silicium dans une solution aqueuse à base d' HF est isotrope [8]. Cependant, cette gravure devient anisotrope pour le cas de formation des nanofils de silicium en utilisant HF et H_2O_2 . Peng et al. [9], ont suggéré que la gravure anisotrope du silicium pourrait être attribuée à la présence de particules d'Ag en surface. La mobilité des particules d'Ag dans le silicium est associée à une conversion catalytique de l'énergie chimique en énergie mécanique libre. Il a été suggéré, que le côté des particules d'Ag face à la solution d'attaque agit en tant que cathode qui sert à réduire le H_2O_2 en consommant des protons H^+ et des électrons (voir **éq.II-10**), tandis que le côté des particules d'Ag face au silicium, fonctionne en tant qu'anode qui sert à oxyder le silicium ce qui génère H^+ et des électrons (voir **éq.II-11 à 13**).

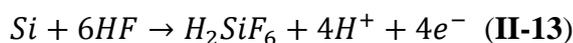
Une différence considérable de potentiel serait produite entre le site cathodique et anodique à cause de la forte résistivité du silicium par rapport à la particule métallique d'Ag. Par conséquent, un courant local d'oxydation circule du site cathodique vers le site anodique. La particule catalytique d'Ag agit comme un centre de redox et un flux d'électrons circule également à l'intérieur de la particule d'Ag, tandis que les protons H^+ migrent à l'extérieur de la particule d'Ag à partir du site anodique vers le site cathodique (voir **Fig.II-6**).

- Cathode : (la surface d'Ag face à l'électrolyte)



- Anode : (le silicium en contact direct avec la particule d'Ag)





➤ Réaction globale :

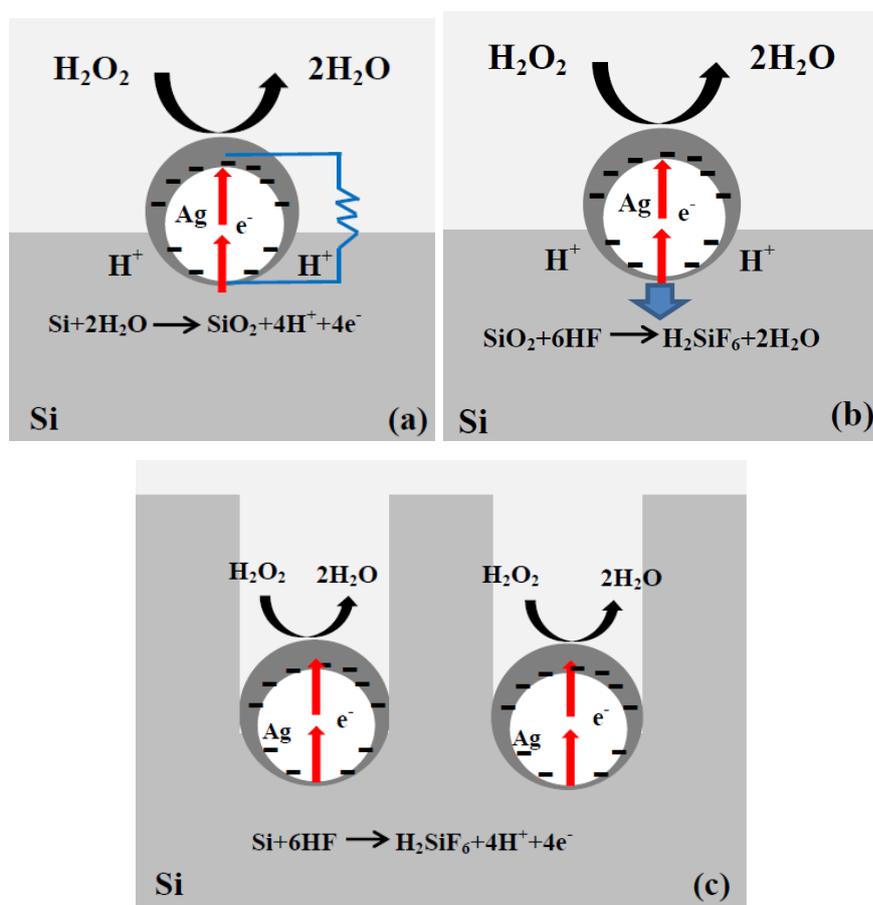
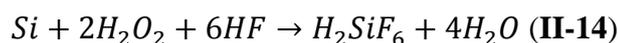


Figure II-6 :L'électrocinétique induite par effet catalytique des particules d'Ag dans le silicium, (a) champ électrique auto-généré à partir d'un gradient de protons hydratés à travers la particule d'Ag, (b) mouvement d'auto-électrophorèse axée sur les particules d'Ag,(c) mouvement collectif sous forme de tunnel des particules d'Ag dans une matrice de Si conduisant à la formation de nanofils de silicium.

Les particules d'Ag continueront leur mobilité dans le silicium tant que la réaction de production d'énergie (éq.II-14) persiste, mais avec une vitesse décroissante en raison de l'épuisement progressif

du H_2O_2 en solution. La vitesse de déplacement peut être restaurée ou même accélérée par la reconstitution de H_2O_2 .

Les particules d'Ag peuvent toutefois continuer leur mouvement à l'aide de l'HF, ce qui permet la pénétration des particules d'Ag en éliminant le silicium oxydé (**Fig.II-6b**). En effet, les particules d'Ag continueront à s'introduire dans le silicium afin de former des nanofils de silicium (**Fig.II-6c**).

Il est bien connu que la dissolution anisotrope du silicium dans les solutions acide ou alcaline, dépend principalement du taux d'élimination des atomes de silicium selon des directions cristallographiques privilégiées [9], qui a été attribuée à la rupture des liaisons internes « en anglais back-bond breaking » [9,10]. L'oxydation et la dissolution d'un atome de silicium en surface nécessite de rompre les liaisons internes des atomes qui exige un apport énergétique important. En effet, le nombre de liaisons internes de l'atome de silicium en surface est déterminé par l'orientation cristallographique du substrat [10]. Un atome de surface d'une orientation cristallographique (100) a deux liaisons avec le substrat, tandis que celle d'une orientation (111) et (110) en a trois [9,10].

Au cours de la phase initiale du processus de dissolution, les atomes de silicium en surface forment des liaisons avec les ions F^- ou OH^- , ce qui affaiblit les liaisons internes, en raison de leur forte électronégativité. Cet effet de fragilisation est plus important pour le (100), car deux atomes F polarisent deux liaisons internes, tandis que pour le (111) un seul atome F polarise trois liaisons internes. Par conséquent, la gravure chimique suivant la direction (100) est plus rapide que suivant (111) et (110) [9]. Toutefois, Huang et al. [11] ont constaté que l'anisotropie peut être réduite ou éliminée sous l'effet de l'augmentation de la concentration de l'agent oxydant.

La **Figure II-7** montre des images MEB d'un substrat de silicium (111) attaqué dans une solution ($\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$) à différentes concentrations de H_2O_2 .

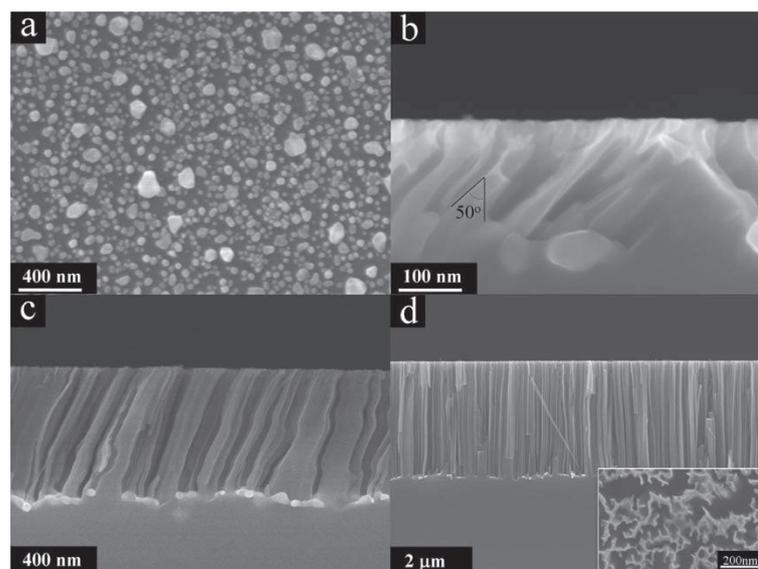


Figure II-7 : (a) Image MEB en plan d'un film de nanoparticules d'Ag déposé sur du Si (111). Images MEB en coupe transversale après gravure chimique dans une solution de (5,6M) HF et : (b) 2mM H₂O₂, (c) 20 mM H₂O₂ et (d) 100 mM H₂O₂ [11].

La **Figure II-7a** montre des particules d'Ag déposées sur un substrat de Si (111). Dans la solution à [H₂O₂]=2mM, la gravure se fait le long de la direction cristallographique privilégiée <100> (**Fig.II-7b**). Dans la figure **II-7c**, la concentration de H₂O₂ passe à 20mM, la direction de gravure change en une direction inclinée entre la direction verticale [111] et la direction cristallographique privilégiée <100>. La direction de gravure change complètement à la direction verticale [111] pour [H₂O₂]=100mM (**Fig.II-7d**) [12].

D'autres métaux ont été déposés sur la surface du silicium par Peng et al. [4]. dans le but d'élaborer des nanofils de silicium. Pour un dépôt d'Or, des nanofils de silicium bien alignés sont obtenus sur le substrat de silicium, tandis que, pour des dépôts de Pt, Cu, Pd aucun nanofil n'a été formé.

Zhong et al. [13], ont présenté une étude systématique concernant la synthèse de nanofils de silicium poreux en utilisant le processus de gravure chimique assistée par un métal en deux étapes. Leur étude a montré que la porosité augmente avec l'augmentation de la concentration de l'agent oxydant (H₂O₂) et la concentration du dopant.

Pendant le processus de gravure, les particules métalliques d'Ag se trouvant au fond des pores peuvent être oxydées par H₂O₂ et génèrent des ions Ag⁺. Ces nouveaux ions Ag⁺ diffusent vers la

solution chimique et se déposent sur les parois latérales des nanofils, formant d'autres sites de nucléation [14].

Pour des faibles concentrations de H_2O_2 , les ions Ag^+ peuvent être réduits à nouveau en particules métalliques d'Ag en capturant des électrons de la bande de valence du silicium. Pour une concentration plus élevée de H_2O_2 , ceci conduira à la formation de concentration plus élevée d'ions Ag^+ qui vont diffuser plus loin en créant des nouveaux sites de nucléation sur les parois des nanofils de silicium. Des surfaces rugueuses et poreuses sont alors créées pour le cas d'une forte concentration de H_2O_2 (pour des substrats de silicium faiblement et fortement dopés) [13].

Pour étudier l'effet de la concentration du dopant sur la formation de nanofils de silicium poreux, Zhong et al. [13] ont étudié quatre différentes résistivités : 1-5 Ωcm , 0.3-0.8 Ωcm , 0.008-0.016 Ωcm , 0.001-0.002 Ωcm . Les nanofils de silicium sont formés par gravure chimique assistée par des particules d'Ag déposées par évaporation physique, la concentration de H_2O_2 est fixée à 0,3M et le temps de gravure est choisi entre 10-30 min. Ils ont remarqué que la longueur des nanofils de silicium décroît avec l'augmentation de la concentration du dopant, en d'autres termes, la vitesse de gravure verticale diminue avec l'augmentation de la concentration de dopant. Ces observations semblent être en contradiction avec le raisonnement conventionnel qui suggère que la vitesse de gravure verticale devrait augmenter en augmentant la concentration de dopant. Initialement, les nanoparticules d'Ag déposées au fond des trous peuvent être oxydées par H_2O_2 et devenir des ions Ag^+ , qui peuvent diffuser et former des sites de nucléation autour des sites des défauts (à proximité des dopants) sur les parois des nanofils de silicium. Par conséquent, plus les ions Ag^+ forment de sites de nucléation sur les parois latérales moins les particules métalliques d'Ag pénètrent le long de la direction verticale.

II.4 : Transfert de masse pendant la gravure chimique assistée par un métal :

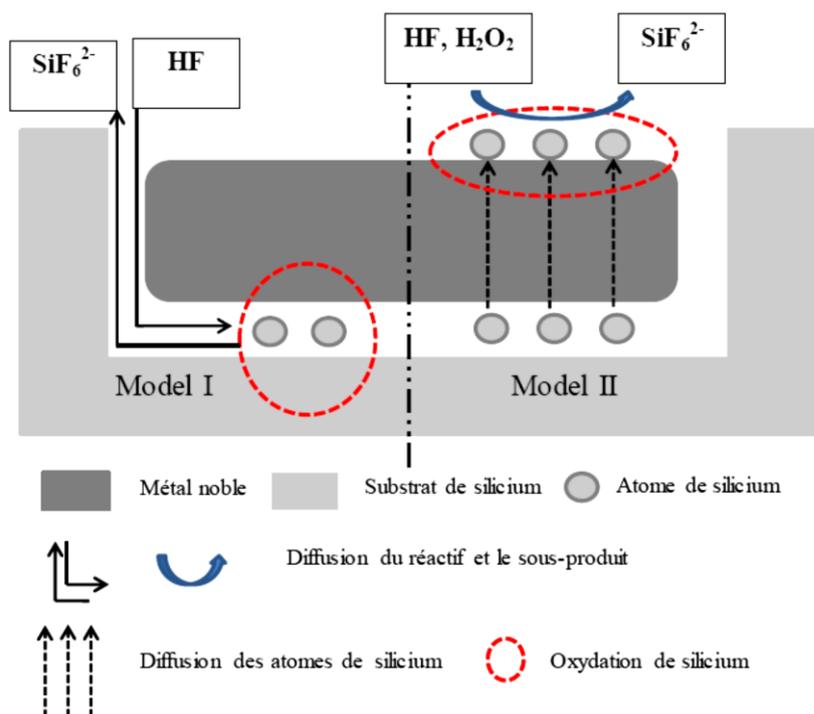


Figure II-8 : Schéma de deux modèles possibles de diffusion pendant le processus de gravure chimique assistée par un métal [10].

Dans l'étude du processus de gravure chimique assistée par un métal en une seule et deux étapes, nous nous sommes intéressés beaucoup plus à l'effet catalytique des particules métalliques nobles sur la gravure chimique du silicium. L'oxydation du silicium et sa dissolution représentent les réactions anodiques du processus de gravure. Il a été révélé par Peng et al. [4,6] que l'oxydation et la dissolution du silicium se produisent au-dessous des particules d'Ag piégées dans les trous. Cette convention peut être valable pour le cas où la gravure est assistée par des particules métalliques de tailles latérales petites, de manière que la diffusion du réactif et le sous-produit le long de l'interface entre métal/Si se fait d'une manière facile sur une courte distance. Cependant, aucune observation in-situ du processus de gravure n'a été faite, pour confirmer cette hypothèse (**model I, Fig.II-8**). Un autre modèle a été proposée dans la référence [10], les atomes de silicium qui sont en contact avec le métal noble sont dissous dans le métal et diffusent à travers le métal pour atteindre l'interface métal/solution où les atomes de silicium seront oxydés et attaqués (**model II, Fig.II-8**).

III. Principales applications de nanofils de silicium :

Dans cette seconde partie nous allons aborder d'une manière explicite presque tous les domaines où les nanofils de silicium ont été utilisés : optoélectronique, capteurs, énergie solaire, batteries, etc.

III.1 Cellules solaires :

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse du rayon solaire en électricité par le biais de la création et du transport de plusieurs paires électron-trou dans un matériau semi-conducteur sous l'effet de la lumière.

La figure II-9, illustre le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque classique nommée de première génération.

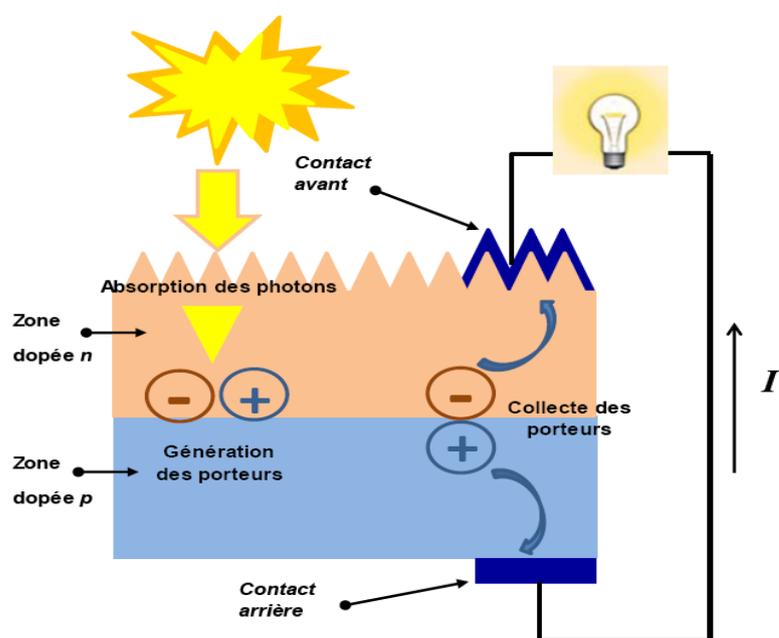


Figure II-9:Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque (première génération).

Actuellement dans le domaine du photovoltaïque, le défi est d'augmenter le rendement des cellules tout silicium en intégrant des jonctions p-n à base de matériaux à gaps variables afin de convertir au mieux tous les photons du spectre solaire. Le silicium cristallin possède un gap fixe d'une valeur de 1,12 eV, le domaine d'absorption spectral est alors limité et donc le rendement de la cellule en sera affaibli car l'énergie supplémentaire apportée par les photons de plus haute énergie sera dissipée, et

ne participera pas au courant total de la cellule. L'intégration d'un autre matériau possédant un gap plus élevé peut permettre de limiter ces pertes. Le gap des nanofils va alors dépendre de leur taille et le domaine d'absorption sera d'autant plus grand. Un empilement constitué de nanofils de différents diamètres, dans des arrangements particuliers, pourrait donc absorber la totalité du spectre solaire et permettre un rendement plus important des cellules photovoltaïques de demain. 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.

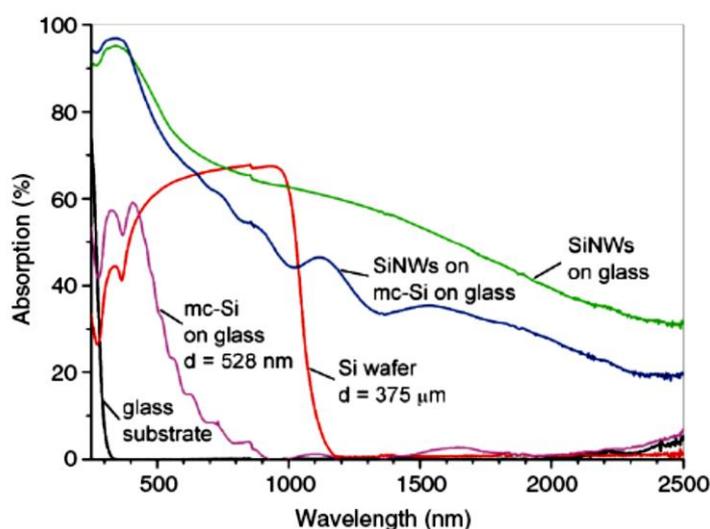


Figure II-10: Spectres d'absorption selon la longueur d'onde du silicium multi-cristallin et des nanofils de silicium [15].

La figure **II-10** montre les spectres d'absorption des nanofils de silicium synthétisés par VLS sur du verre et sur mc-Si comparés aux spectres d'absorption d'une plaquette de silicium d'une épaisseur égale à 375 μm et d'un film mince de mc-Si sur du verre.

Nous remarquons que les spectres d'absorption ne sont pas situés dans la même gamme spectrale pour les différentes structures. Le film mince possède un domaine d'absorption débutant à une longueur d'onde inférieure à 900 nm avec un maximum pour 500 nm (absorbance 60%) tandis que les nanofils de silicium ont un domaine décalé vers les plus grandes longueurs d'ondes. Dans le domaine du visible, l'absorbance est plus importante pour les nanofils, ce qui signifie que les pertes seront moins importantes et donc 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 spectre solaire, donc toute la gamme d'énergie des photons incidents [15].

III.2 Composants optiques :

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 respecter la loi de conservation du vecteur d'onde. Ceci a pour conséquence une efficacité d'émission du silicium cristallin à température ambiante très faible, ne permettant pas son utilisation dans les dispositifs luminescents. En outre, la valeur du gap du silicium cristallin massif étant de 1.12 eV, l'émission s'effectue dans l'IR ce qui fait du silicium un mauvais candidat pour les applications optoélectroniques 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 allant du 0.4 au 1.6 μm . Ceci peut se faire grâce à l'utilisation de nanostructures de silicium qui induisent un changement des propriétés du silicium et permettent d'obtenir une émission plus importante dans le visible. La réduction des dimensions jusqu'à des tailles nanométriques permet de faire varier la largeur de la bande interdite et donc la longueur d'onde d'émission [16].

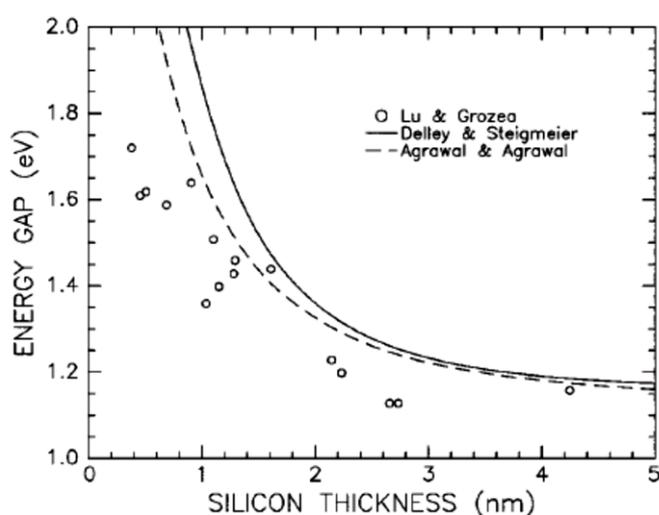


Figure II-11: Energies du gap du silicium en film mince, mesurées par Lu et Grozea et simulées d'après Delley et Steigmeier et B.K Agrawal et S.Agrawal [17].

La figure **II-11** présente les résultats de deux calculs théoriques concernant la variation de l'énergie du gap en fonction de l'épaisseur du silicium hydrogéné en film mince. La largeur théorique du gap augmente avec la diminution de l'épaisseur du film de silicium, soit approximativement comme l'inverse [16] ou une fonction exponentielle [18] de l'épaisseur du film.

Le confinement quantique augmente l'énergie du gap à 2.5 eV pour des nanocristaux de dimension égale à 2 nm [16]. Une photoluminescence à 755 nm (ou 1.65 eV) a été observée pour des nanocristaux de très faible dimension [19].

Si le modèle du confinement quantique est maintenant admis pour expliquer l'émission provenant des nanocristaux de silicium, d'autres hypothèses sont également avancées, telles que la luminescence dans le visible est également due aux états des défauts d'interfaces entre le noyau des nanofils de silicium et la couche d'oxyde de silicium qui les entoure [20]. Un pic de luminescence autour de 700 nm (rouge) est observé pour des nanofils de silicium de type *p* et *n* élaborés par gravure chimique assistée par un métal. Cette luminescence est stable dans le temps et à l'air [20]. Anguita et al. [21] ont également suggéré que la luminescence dans le visible (orange) émise par des nanofils synthétisés par la méthode de croissance SLS n'est pas due au confinement quantique mais plutôt aux défauts d'interface Si/SiO₂. Voigt et al. [22] ont suggéré que la luminescence émise par les nanofils de silicium élaborés par gravure chimique assistée par un métal peut être attribuée à deux différents effets. Quand la surface de nanofils de silicium est rugueuse, la luminescence est attribuée à l'effet du confinement quantique et cela est pour les faibles énergies. Tandis que, pour les fortes énergies, elle est attribuée aux défauts d'interface Si/SiO₂ lorsque les nanofils de silicium obtenus sont couverts d'une couche d'oxyde.

III.3 Capteurs :

Les nanofils de silicium ont attiré de plus en plus l'attention en raison de l'effet de leur structure nanométrique et leurs propriétés électriques. Les études ont montré que les nanofils de silicium ont des qualités uniques dues à l'importante surface spécifique ; ils sont donc des candidats potentiels pour des applications dans le domaine des capteurs [23]. Le capteur est conçu à partir d'un matériau stable dans le milieu utilisé et possédant des propriétés physiques (électrique, thermique ou optique...) connues et modifiables par la molécule à détecter. Plusieurs éléments sont importants

dans le capteur. Parmi ces éléments, la détection sélective et la transmission du signal sans amplification [24].

Les capteurs peuvent être classés en deux catégories : biocapteurs et capteurs chimiques.

III.3.1 Biocapteurs :

Les biocapteurs peuvent détecter des composés biochimiques et biologiques. Ils sont habituellement réalisés à base de nanofils d'or (pour la détection de : Glucose, ADN), de silicium (pour la détection de : 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 [24,25].

Comme l'illustre la figure **II.12**, les nanofils de silicium ont une section comparable aux dimensions caractéristiques des espèces biologiques ciblées, ce qui est déterminant lorsqu'on vise la détection d'une molécule unique. En plus, le silicium est stable, non toxique, très facile à fonctionnaliser et le coût du matériau par rapport à l'or (par exemple) est moindre. Grace à l'importance de la surface spécifique des nanofils de silicium et leurs traitements chimiques de manière à présenter des liaisons Si-O, Si-H ou Si-OH en surface permet d'accrocher sous certaines conditions un très grand nombre de molécules à la surface.

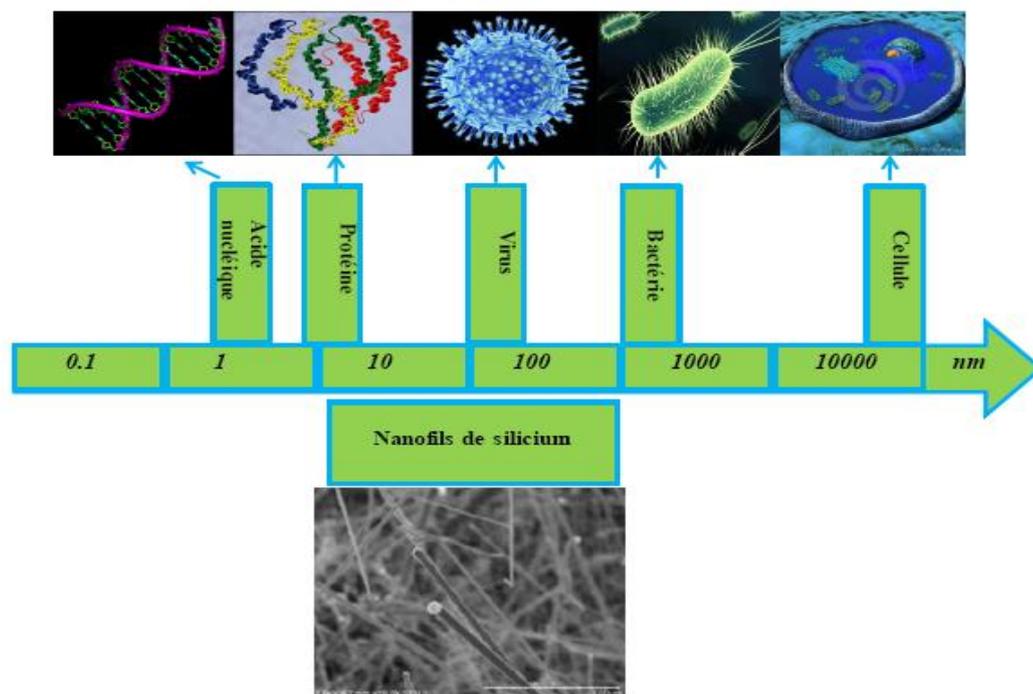


Figure II-12: Comparaison des dimensions caractéristiques des nanofils de silicium à celles des espèces biologiques.

Les liaisons Si-O, Si-H ou Si-OH en surface 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 par rapport aux autres matériaux (nanotubes de carbone, or, nanofils métalliques [24]), qui peuvent être plus difficile à fonctionnaliser ou à passer. Plusieurs recherches ont été menées sur les nanofils de silicium pour la fonctionnalisation et la biodétection tels que : capteurs ADN à simple brin, des détecteurs de glucose, etc... [27-33].

Lors de l'utilisation de nanofils de silicium comme biocapteurs on s'intéresse souvent aux paramètres optiques [23,34] ou de conductance [35,36] et les méthodes utilisées sont souvent réversibles et donc non destructrices.

III.3.2 Capteurs chimiques (gaz) :

La détection des gaz est d'une grande importance à la surveillance et la protection environnementale. Principalement, quand la surface du détecteur est affectée par l'adsorption de molécules (gaz), la sensibilité de détection dépend fortement de la surface du matériau utilisé [37].

L'avantage majeur de l'utilisation des nanofils de silicium pour la détection chimique est l'importante sensibilité due au ratio surface/volume [38].

Les variations de la résistance électrique dans les semi-conducteurs lors de l'adsorption de gaz sont bien connues et ont servi pour la détection de gaz. Les capteurs de gaz à base de nanofils peuvent potentiellement présenter une meilleure réponse en qualité de temps, meilleure sensibilité ainsi qu'une sélectivité nettement plus élevée que ceux conventionnels déjà existants.

Zhou et al [39] ont réalisé des capteurs à base de nanofils de silicium élaborés par gravure chimique assisté par l'oxyde (OAG) pour la détection du gaz d'ammoniac (NH_3) et de la vapeur d'eau.

La figure II-13 présente la réponse électrique des capteurs à base de nanofils de silicium lorsque différents gaz sont introduits dans la chambre à vide [39].

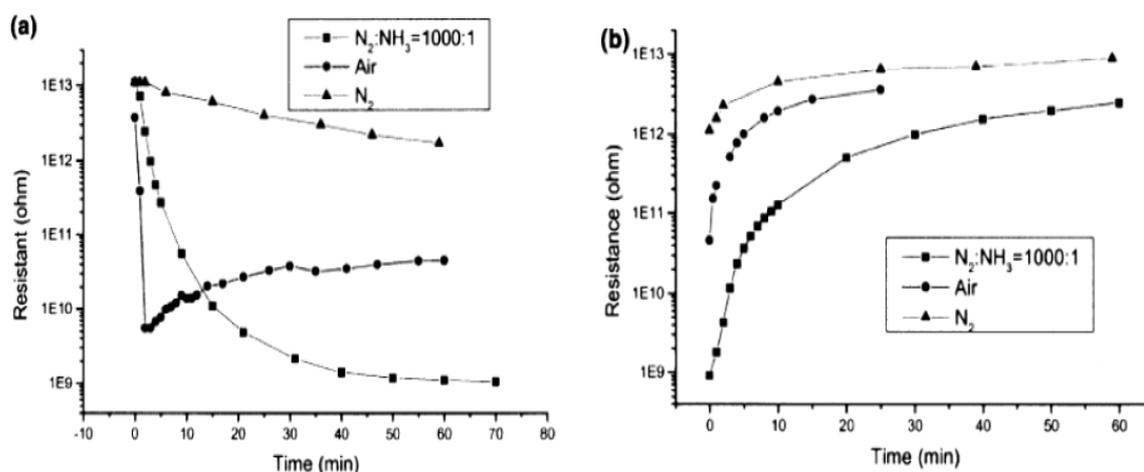


Figure II-13: Réponse électrique de nanofils de silicium en présence de N_2 , d'un mélange de N_2 , NH_3 ($[\text{NH}_3]=1000$ ppm) et de l'air avec une humidité relative de 60% ; (a) quand le gaz est introduit dans la chambre et (b) quand le gaz est évacué [39].

Quand le détecteur est exposé à un mélange d'ammoniac (NH_3) et d'azote (N_2), la résistance électrique diminue, elle passe de $1 \times 10^{13} \Omega$ (dans le vide ($2 \times 10^{-2} \text{T}$)) à $1 \times 10^9 \Omega$ (dans un mélange d'ammoniac et azote (NH_3 (0.1%)/ N_2)). Même comportement du détecteur concernant la présence d'humidité (vapeur d'eau), la résistance électrique diminue, elle passe de $3.5 \times 10^{12} \Omega$ (dans le vide ($2 \times 10^{-2} \text{T}$)) à $5 \times 10^9 \Omega$. Ce qui explique que le détecteur à base de nanofils de silicium est extrêmement sensible à la présence de NH_3 et à l'humidité. Ils ont également démontré que la

sensibilité électrique (qui est définie comme le rapport entre la résistance électrique du capteur avant et après exposition au gaz) est réversible et que le capteur peut être parfaitement réutilisé après exposition au gaz [39]. Plusieurs suggestions ont été données, afin d'expliquer le changement de la résistance électrique après exposition aux gaz. Le gaz ammoniac et la vapeur d'eau ont provoqué un décalage des niveaux de Fermi des nanofils de silicium, ce qui a réduit la résistance électrique [39].

III.4 Batteries au Lithium :

La batterie au Lithium, est un accumulateur électrochimique qui utilise le lithium sous une forme ionique. La batterie aux ions de lithium (lithium-ion battery) offre de meilleures solutions pour alimenter en électricité les appareils nomades (appareil photo, téléphone mobile,...) ou les véhicules (voiture hybride, voiture électrique). Cette batterie libère de l'électricité par échange réversible des ions de lithium entre deux électrodes (voir **Fig.II-14**). Cette batterie est constituée d'une électrode positive, le plus souvent un oxyde de métal de transition (dioxyde de cobalt ou manganèse) et d'une électrode négative, le plus souvent en graphite. Cet échange se fait dans un électrolyte (un sel LiPF_6 dissous dans un mélange de carbonate par exemple) qui est obligatoire pour éviter la dégradation des électrodes en raison de leur haute réactivité. Les batteries au lithium sont caractérisées par leur forte densité énergétique (énergie par unité de volume) et une importante énergie massique (énergie par unité de masse).

En outre, ce type de batterie n'est pas affecté par l'effet mémoire contrairement aux accumulateurs à base de nickel. Elles ont une faible autodécharge (10 % par mois voir beaucoup moins).

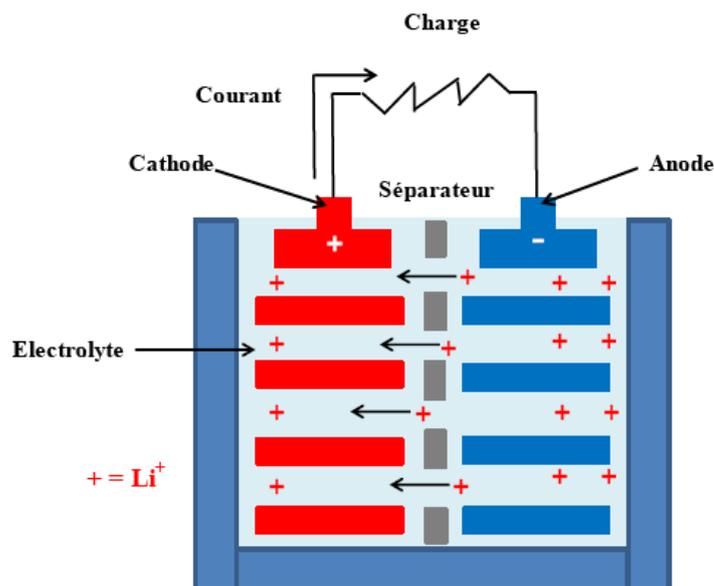


Figure II-14: schéma d'une batterie au Lithium-ion

III.4.1 Batteries au Lithium à base d'anode en silicium :

Actuellement, les accumulateurs à base de lithium présentent deux inconvénients : l'important temps de rechargement, et la faible autonomie. Avec une anode classique en graphite, chaque ion lithium est en contact avec 6 atomes de carbone. Cela réduit d'autant le nombre d'ions pouvant être hébergés par l'anode, et donc la capacité de charge électrique de l'accumulateur. Tandis que l'utilisation de silicium, permet d'améliorer significativement la capacité de rechargement de l'accumulateur, chaque atome de silicium pouvant héberger 4 ions lithium, la capacité théorique de silicium atteint donc les 4200 mAh.g^{-1} (pour le silicium cristallin), valeur dix fois plus élevée que pour le graphite et plus élevée que pour divers autres matériaux dérivés des nitrures et d'oxydes.

Toutefois, l'utilisation de silicium rencontre une difficulté majeure lors des phases d'insertion et d'extraction du lithium qui résulte d'un fort changement de volume du matériau; près de 400 % de modification de volume [40], qui entraîne une forte dégradation du film de silicium, conduisant à la perte du contact électrique avec le collecteur de courant. Afin de pallier à ce problème, des travaux récents ont montré que des améliorations étaient possibles en utilisant des matériaux nanostructurés pour l'anode au lieu des matériaux massifs [40,41].

La géométrie des nanostructures est très favorable car les nanofils peuvent se gonfler en diamètre et s'allonger sans se casser, et évacuer facilement la contrainte associée à l'incorporation de lithium. De plus, chaque nanofil est directement connecté au collecteur de sorte que tous les nanofils contribuent au transport de charge.

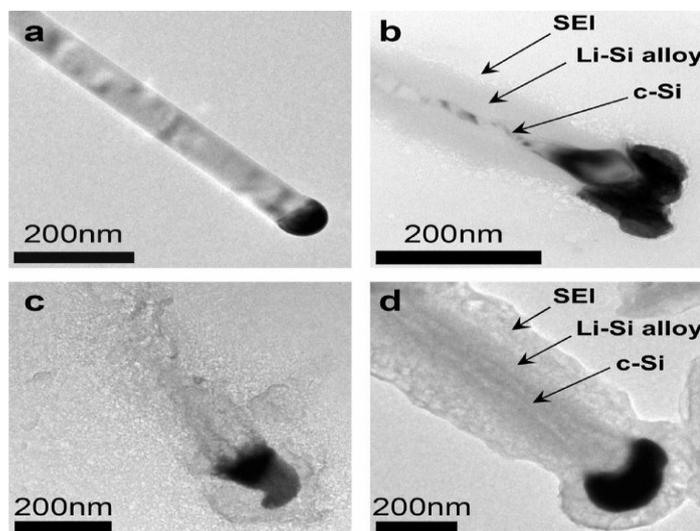


Figure II-15:Image TEM de nanofil de silicium synthétisé par VLS pendant l'insertion du lithium [41].

La Figure II-15, montre des images TEM des nanofils de silicium synthétisés par VLS ayant subi des changements morphologiques après insertion de lithium. La Figure II-15a montre un nanofil de silicium cristallin parfaitement lisse avec une nanoparticule d'or hémisphérique qui le chapeaute. Après 10 min d'insertion du lithium, le nanofil de silicium change de volume et se transforme en une structure de forme cœur-coquille (Fig.II-15b). Le cœur du fil reste cristallin, tandis que la coquille devient amorphe, la nanoparticule d'or prend une forme irrégulière. Au-delà de 20 min d'insertion, le lithium s'insère dans tout le fil de silicium (de la surface au cœur) (Fig.II-15c) [42,43]. Une couche d'une composition organique se forme en surface, due probablement à la décomposition de l'électrolyte sur la surface du nanofil de silicium durant les phases d'insertion du lithium. Cette couche est similaire à celle formée pendant le cycle de la batterie (SEI) (pour interphase solide/électrolyte) (Fig.II-15d).

Peng et al. [40] ont élaborés des nanofils de silicium par gravure chimique qui ont la particularité de préserver les propriétés électriques du silicium massif, contrairement aux nanofils de silicium synthétisés par VLS et OAG, qui sont isolants. En plus, les nanofils de silicium synthétisés par VLS

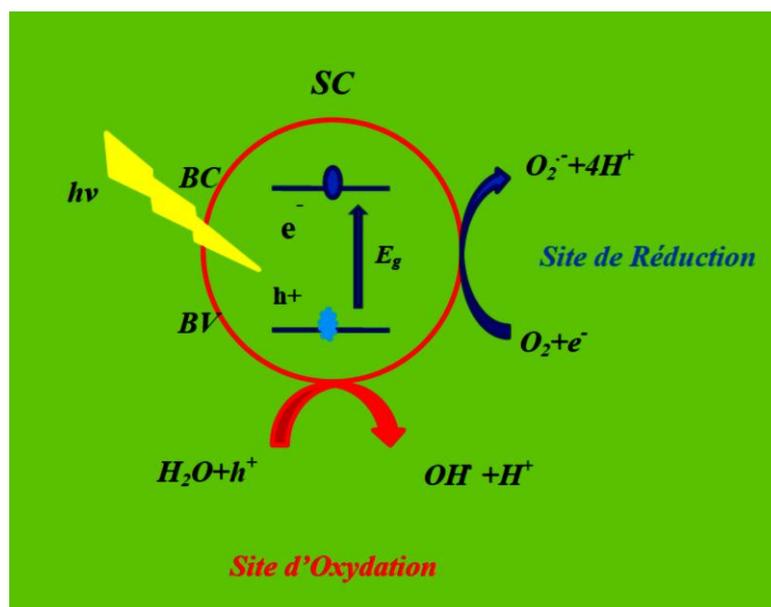
et OAG sont mal fixés et ils ont un faible contact électrique au substrat. Ces défauts ont considérablement limité leur application comme électrodes, spécialement comme anodes pour des batteries au lithium-ion. En revanche, les nanofils de silicium élaborés par voie chimique sont perpendiculaires aux substrats et fortement attachés à la surface, ce qui leur offre la possibilité d'être des candidats prometteurs pour leur utilisation comme anodes dans les batteries au lithium.

III.5 Photocatalyse :

Parmi les applications des nanofils de silicium existantes, nous avons choisi comme application la photocatalyse qui est une application inédite et intéressante vu que le silicium est un matériau abondant, relativement peu coûteux et non nuisible à l'environnement. La photocatalyse est largement utilisée pour la dégradation et la minéralisation des composés organiques dangereux en CO_2 et H_2O , la réduction des ions métalliques toxiques à des états non toxiques, la désactivation et la destruction des micro-organismes d'origine hydrique et la décomposition des polluants de l'air comme les composés organiques volatiles [44].

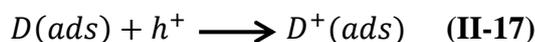
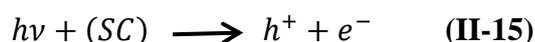
La photocatalyse est un procédé d'oxydation ou de réduction avancé qui permet de catalyser une réaction chimique grâce à des espèces électroniquement excitées, produites par l'absorption de photons. Le semi-conducteur est considéré comme étant un catalyseur. Le principe de la photocatalyse est proche de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur (du semi-conducteur).

Dans le cas de la photocatalyse hétérogène, le phénomène se produit sur la surface du semi-conducteur selon les étapes schématisées dans la **figure II-16**:

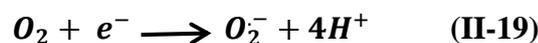


FigureII-16 : Principe de la photocatalyse hétérogène.

La photocatalyse hétérogène repose sur la génération de paires électron-trou dans le semi-conducteur par absorption de photons ayant une énergie au moins égale à celle de sa largeur de bande interdite E_g ($h\nu \geq E_g$) (éq.II-15). Il a y absorption de ces photons et création dans la masse du solide, de paires électron-trou qui peuvent, soit se recombiner en dégageant de la chaleur, soit se séparer pour réagir avec des espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur. Ces paires se dissocient en photoélectrons libres dans la bande de conduction et en phototrous dans la bande de valence. C'est en fait, cette étape qui confère au solide son activité photocatalytique [45]. Simultanément, en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), une adsorption spontanée se produit et selon le potentiel redox (ou le niveau d'énergie) de chaque adsorbat, un transfert d'électron aura lieu vers les molécules de caractère accepteur (A) (éq.II-16), tandis que les phototrous positifs sont transférés vers les molécules de caractères donneur (D) (éq.II-17) [46].



Ainsi, des radicaux libres très réactifs sont produits par réduction de l'oxygène et oxydation de l'eau dont le processus est le suivant :



D'autres espèces oxydantes telles que $HO_2\cdot$ et H_2O_2 peuvent également être créées et conduire à la formation de produits intermédiaires et enfin à la minéralisation des composés chimiques adsorbés à la surface du photocatalyseur [47].

La création d'un radical libre en surface est la première étape d'une série de réactions de dégradation des autres espèces adsorbées. L'électron produit peut permettre de réduire un composé vu que les substances organiques sont des composés qui possèdent des liaisons covalentes sensibles à la présence d'un radical ou d'un proton [48].

III.5.1 Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse :

Différents photocatalyseurs ont été étudiés tels que : TiO_2 , CdS, ZnS...et des semi-conducteurs nano-composites comme TiO_2/ZnS . Les photocatalyseurs à base de semi-conducteurs comme le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO) ont été largement employés pour décomposer des polluants hautement toxiques et non biodégradables présents dans l'air et dans l'eau.

L'activité photocatalytique est principalement contrôlée par quatre facteurs :

- ✓ La longueur d'onde de la lumière utilisée
- ✓ L'intensité de la lumière utilisée
- ✓ La vitesse de diffusion de charges photogénérées à la surface du semi-conducteur
- ✓ La vitesse d'oxydo-réduction des polluants adsorbés à la surface du semi-conducteur.

Deux facteurs ont limité la large utilisation de TiO_2 et ZnO dans le domaine de la photocatalyse :

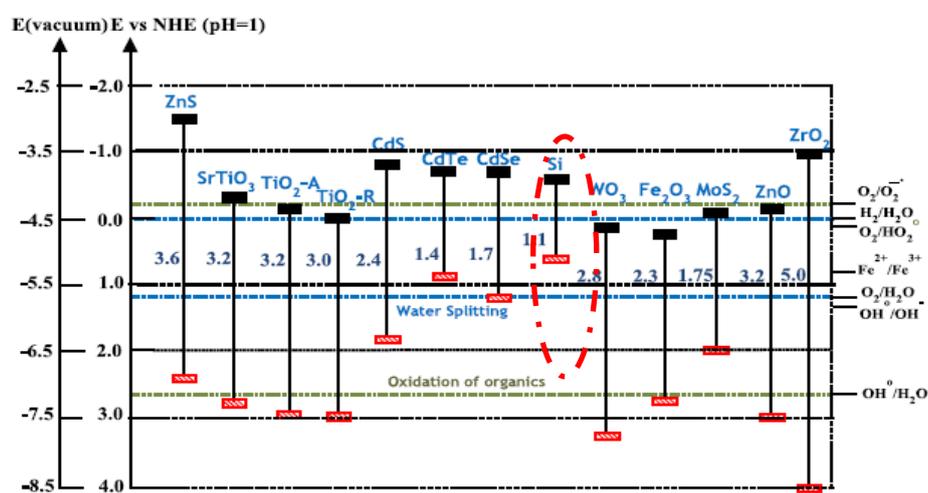
- Leurs bandes interdites sont respectivement, 3.0-3.2 eV (380-415 nm) et 3.2-3.6 eV (350-380 nm), ils utilisent alors 3-4% de la lumière du spectre solaire [49].

➤ Les paires électrons-trous générées par irradiation UV, se recombinent facilement, ce qui les rend moins efficaces vis-à-vis de la photo-dégradation des polluants organiques dans le visible. Le dépôt des métaux nobles tels que : Pt, Au, et Ag en surface a permis de réduire la vitesse de recombinaison et augmenter l'activité photocatalytique dans le visible, suite au déplacement de la bande d'absorption de TiO₂ et de ZnO vers des grandes longueurs d'onde [50].

D'après l'équation (II-18), des radicaux hydroxyles très réactifs (*OH*) sont produits durant le processus de photocatalyse, ces radicaux représentent les précurseurs de la dégradation de tout composé chimique ; ils possèdent un fort potentiel d'oxydation : *OH* (2.8 eV) comparé aux autres oxydants tels que : O₂ (2.42eV), O₃ (2.07 eV) et H₂O₂ (1.78 eV) [51].

D'après Vinu et al. [44], le potentiel redox des trous dans la bande de valence doit être suffisamment positif pour générer des radicaux hydroxyles et celui des électrons dans la bande de conduction doit être suffisamment négatif pour générer des radicaux superoxydes.

La figure (II-17), montre les matériaux semi-conducteurs qui ont des positions des bandes de valence et de conduction les plus favorables comparés à d'autres matériaux pour la minéralisation de polluants organiques, parmi ces matériaux, nous citons : TiO₂, ZnO, SrTiO₃ et ZrO₂.



FigureII-17: Energies des bandes interdites de quelques semi-conducteurs et leurs positions par rapport aux potentiels redox d'espèces oxydantes [44].

III.5.2 Activité photocatalytique des nanofils de silicium :

La figure précédente (II-17) montre que la bande de valence du silicium n'est pas suffisamment positive pour oxyder les polluants organiques, pour cette raison il est considéré comme un mauvais catalyseur dans la dépollution de l'environnement. Cependant, Pour qu'il y ait une grande réaction des substances adsorbées à la surface avec le catalyseur, la recombinaison des paires électrons-trous photogénérées doit être la moindre possible. La forme et la structure de la surface spécifique jouent un rôle important dans le piégeage des trous et des électrons respectivement par les donneurs (H_2O) et les accepteurs (O_2) d'électrons adsorbés à la surface du photocatalyseur. Plus la surface spécifique du catalyseur est grande, plus l'adsorption des accepteurs ou donneurs d'électrons à sa surface sera importante, d'où une meilleure efficacité photocatalytique.

Shao et al. [52] ont attribué l'efficacité des nanofils de silicium hydrogénés au déficit électronique des atomes d'hydrogène dans les terminaisons ($Si-H_x$) en surface. Les atomes d'hydrogène peuvent servir de pièges d'électrons et permettent d'accélérer la séparation de la paire électron-trou, ce qui augmente l'activité photocatalytique des nanofils de silicium hydrogénés.

IV. Conclusion :

Le chapitre II comportait deux grandes parties, la première a été consacrée aux différents mécanismes de gravure chimique assistée par un métal en une seule et en deux étapes, tandis que la seconde partie a été consacrée aux différents domaines d'application des nanofils de silicium.

Les propriétés électriques et de conduction des nanofils de silicium ont fait de ces nano-objets de bons candidats pour divers domaines de l'électronique. Il est donc tout naturel que la recherche actuelle se penche sur l'élaboration et l'utilisation des propriétés de nanofils de silicium comme un matériau émergent pour les composants optoélectroniques ou pour l'énergie. Le ratio surface/volume de nanofils de silicium est bien plus important pour un fil que pour un matériau massif ou même pour une couche mince ce qui permet une fonctionnalisation plus importante et justifie son utilisation dans le domaine de la détection biologique ou environnementale. La détection se fait par des mesure physiques non destructives. En plus, les nanofils de silicium ont une faible toxicité, faciles à être fonctionnalisés chimiquement en surface. Les recherches actuelles sur les batteries au lithium s'orientent progressivement vers l'utilisation de nanofils de silicium en raison de

leur énorme capacité à pouvoir insérer et réinsérer les atomes de lithium. Ce champ de recherche est d'autant plus important qu'il possède une grande portée économique vu l'utilisation quotidienne et à l'échelle industrielle des batteries.

Un domaine très intéressante et très prometteur s'est développé ces dernières années, qui consiste à utiliser les propriétés photocatalytiques de nanofils de silicium comme source d'énergie propre pour l'élimination des polluants dans l'environnement. Cette application sera étudiée expérimentalement dans le chapitre V.

V. Bibliographie:

- [1] *Hitoshi Morinaga*, Makoto Suyama, and Tadahiro Ohmi, Mechanism of Metallic Particle Growth and Metal-Induced Pitting on Si Wafer Surface in Wet Chemical Processing, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141.
- [2] *Kuiqing Peng*, Yunjie Yan, Shangpeng Gao and Jing Zhu, Dendrite-Assisted Growth of Silicon Nanowires in Electroless Metal Deposition, *Adv. Funct. Mater.* 2003, 13.
- [3] *Kuiqing Peng*, Yun-Jie Yan, Shang-Peng Gao, and Jing Zhu, Synthesis of large-Area Silicon Nanowire Arrays via Self-Assembling Nanoelectrochemistry, *Adv. Mater.* 2002, 14.
- [4] *Kuiqing Peng*, Juejun Hu, Yunjie Yan, Yin Wu, Hui Fang, Ying Xu, Shuitong Lee, and Jing Zhu, Fabrication of Single-Crystalline Silicon Nanowires by Scratching a Silicon Surface with Catalytic Metal Particles, *Adv. Funct. Mater.* 2006, 16, pp:387–394
- [5] *Noritomo Mitsugi*, Kiyoshi Nagai, Pit Formation Induced by Copper Contamination on Silicon Surface Immersed in Dilute Hydrofluoric Acid Solution, *J. Electrochem. Soc.* 2004, 151, pp: G302-G306
- [6] *Kuiqing Peng*, Yin Wu, Hui Fang, Xiaoyan Zhong, Ying Xu, and Jing Zhu, Uniform, Axial-Orientation Alignment of One-Dimensional Single-Crystal Silicon Nanostructure Arrays, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, pp:2737 –2742
- [7] *Allon I. Hochbaum*, Daniel Gargas, Yun Jeong Hwang, and Peidong Yang, Single Crystalline Mesoporous Silicon Nanowires, *NanoANO Letters ETTERS*, 2009, 9, pp: 103550-3554
- [8] *X.G.Zhang*, *Electrochemistry of silicon and its oxide*, Kluwer, Dordrecht, the Netherlands 2001
- [9] *Kuiqing Peng*, Aijiang Lu, Ruiqin Zhang and Shuit-Tong Lee, Motility of Metal Nanoparticles in Silicon and Induced Anisotropic Silicon Etching, *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, pp: 3026-3035.
- [10] *Zhipeng Huang*, Nadine Geyer, Peter Werner, Johannes de Boor, and Ulrich Gösele, Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review, *Adv. Mater.* 2011, 23, pp: 285–308.
- [11] *Zhipeng Huang*, Tomohiro Shimizu, Stephan Senz, Zhang Zhang, Xuanxiong Zhang, Woo Lee, Nadine Geyer, and Ulrich Gosele, Ordered Arrays of Vertically Aligned [110] Silicon Nanowires by Suppressing the Crystallographically Preferred <100>Etching Directions, *Nano ANO Letters*, 2009, 9, pp: 72519-2525.
- [12] *Z.Huang*, T.Shimizu, S.Senz, Z.Zhang, N.Geyer, U.Gosële, *J.Phys.Chem.C* 2010, 114, 10683.

- [13] *Xing Zhong*, Yongquan Qu, Yung-Chen Lin, Lei Liao, and Xiangfeng Duan, Unveiling the Formation Pathway of Single Crystalline Porous Silicon Nanowires, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, 3, pp: 261–270.
- [14] *Yongquan Qu*, Lei Liao, Yujing Li, Hua Zhang, Yu Huang, and Xiangfeng Duan, Electrically Conductive and Optically Active Porous Silicon Nanowires, *Nano Letters*, 2009, 9, pp:4539-4543
- [15] *Th Stelzner*, M Pietsch, G Andrä, F Falk, E Ose and S Christiansen, Silicon nanowire-based solar cells, *Nanotechnology*, 2008,19 , pp:295203.
- [16] *B. Delley* , E. F. Steigmeier, Size dependence of band gaps in silicon nanostructures, *Appl. Phys. Lett.* 1995, 67.
- [17] *A.T. FIORY*, N.M. RAVINDRA, Light Emission from Silicon: Some Perspectives and Applications, *Journal of Electronic Materials*, 2003, 32.
- [18] *B. K. Agrawal* ,S. Agrawal, First-principles study of one-dimensional quantum-confined H-passivated ultrathin Si films, *Applied Physics Letters*, 2000, 77.
- [19] *Guha. S*, Pace. MD, Dunn.DN, Singer. IL, Visible light emission from Si nanocrystals grown by ion implantation and subsequent annealing, *Applied Physics Letters*, 199770, pp: 1207-1212.
- [20] *Satoru Toda*, Tetsuji Oishi, Takuma Yoshioka, and Tsuyoshi Okuno, Optical Properties of Silicon Nanowires Fabricated by Electroless Silver Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2010, 49, pp: 095002.
- [21] *J. V. Anguita*, P. Sharma, S. J. Henley and S. R. P. Silva, Room temperature photoluminescence in the visible range from silicon nanowires grown by a solid-state reaction, *Materials Science and Engineering*, 2009,6 ,pp: 012011
- [22] *Felix Voigt*, Vladimir Sivakov, Viktor Gerliz, Gottfried H. Bauer, Björn Hoffmann, Gyorgy Z. Radnoczi, Bela Pecz,Silke Christiansen, Photoluminescence of samples produced by electroless wet chemical etching: Between silicon nanowires and porous structures, *physica status solidi (a)*, 2011,208, pp: 893–899.
- [23] *Bairui Tao*, Jian Zhang, Fengjuan Mia, Huilin Li , LijuanWan, YitingWang, Capacitive humidity sensors based on Ni/SiNWs nanocomposites, *Sensors and Actuators B* ,2009,136, pp: 144–150.
- [24] *Umasankar Yogeswaran* , Shen-Ming Chen, A Review on the Electrochemical Sensors and Biosensors Composed of Nanowires as Sensing Material, *Sensors*, 2008,8 ,pp: 291.
- [25] *Emer Lahiff* ,Carol Lynam ,Niamh Gilmartin, Richard O’Kennedy , Dermot Diamond, The increasing importance of carbon nanotubes and nanostructured conducting polymers in biosensors, *Anal Bioanal Chem* , 2010, 398, pp:1575-1589.

- [26] *Aihua Liu*, Towards development of chemosensors and biosensors with metal-oxide-based nanowires or nanotubes, *Biosensors and Bioelectronics* 2008, 24 , pp: 167–177.
- [27] *Fernando Patolsky* ,Charles M. Lieber, Nanowire nanosensors, Review Feature, 2005.
- [28] *Jeremy A Streifer*, Heesuk Kim, Beth M Nichols and Robert J Hamers, Covalent functionalization and biomolecular recognition properties of DNA-modified silicon nanowires, *Nanotechnology* 2005,16, pp: 1868–1873.
- [29] *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*, 2005,80, pp:1257–1263.
- [30] *Z. Li* , *Y. Chen* , *X. Li* , *T. I. Kamins* , *K. Nauka* , and *R. S. Williams*, Sequence-Specific Label-Free DNA Sensors Based on Silicon Nanowires, *Nano Letters*, 2004,4 , pp 245–247.
- [31] *Jong-in Hahm* and Charles M. Lieber, Direct Ultrasensitive Electrical Detection of DNA and DNA Sequence Variations Using Nanowire Nanosensors, *Nano Letters*, 2004, 4 , pp: 51–54.
- [32] *Chen, Weiwei*; *Yao, Hui*; *Tzang, Chi Hung*; *Zhu, Junjie*; *Yang, Mengsu*; *Lee, Shuit-Tong*, Silicon nanowires for high-sensitivity glucose detection, *Applied Physics Letters*, 2006,88, pp: 213104.
- [33] *Linda A. Chrisey*, *Gil U Lee* , *C. Elizabeth O’Ferrall*, Covalent attachment of synthetic DNA to self-assembled monolayer films, *Nucleic Acids Research*, 1996, 24, ,pp: 3031–3039.
- [34] *Keiki-Pua S. Dancil* , *Douglas P. Greiner* , and *Michael J. Sailor* , A Porous Silicon Optical Biosensor: Detection of Reversible Binding of IgG to a Protein A-Modified Surface, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, pp :7925–7930.
- [35] *Xinyan Bi* , *Wan Ling Wong* , *Wenjun Ji*, *Ajay Agarwal* ,*N. Balasubramanian* , *Kun-Lin Yang*, Development of electrochemical calcium sensors by using silicon nanowires modified with phosphotyrosine, *Biosensors and Bioelectronics* 2008, 23,pp:1442–1448.
- [36] *Fernando Patolsky*, *Gengfeng Zheng*, *Oliver Hayden*, *Melike Lakadamyali*, *Xiaowei Zhuang*,and *Charles M. Lieber*, Electrical detection of single viruses, *PNAS* , 2004, 101 .
- [37] *Kuiqing Peng*, *Xin Wang* and *Shuit-Tong Lee*, Gas sensing properties of single crystalline porous silicon nanowires, *Applied Physics Letters*, 2009, 95,pp: 243112.

- [38] *Z H Chen, J S Jie, L B Luo, H Wang, CS Lee and S T Lee*, Applications of silicon nanowires functionalized with palladium nanoparticles in hydrogen sensors, *Nanotechnology* 2007,18,pp: 345502.
- [39] *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*, 2003, 369,pp: 220–224.
- [40] *Kuiqing Peng, Jiansheng Jie, Wenjun Zhang, and Shuit-Tong Lee*, Silicon nanowires for rechargeable lithium-ion battery anodes, *Applied Physic Letters* , 2008, 93,pp: 033105.
- [41] *Nian Liu, Liangbing Hu, Matthew T. McDowell, Ariel Jackson and Yi Cui*, Prelithiated Silicon Nanowires as an Anode for Lithium Ion Batteries, *acsnano*, 2011, 5,pp: 6487–6493.
- [42] *Li-Feng Cui , Riccardo Ruffo , Candace K. Chan , Hailin Peng and Yi Cui*, Crystalline-Amorphous Core–Shell Silicon Nanowires for High Capacity and High Current Battery Electrodes, *Nano Lett.*, 2009, 9 (1), pp:491–495.
- [43] *Zhang, Qianfan; Zhang, Wenxing; Wan, Wenhui; Cui, Yi; Wang, Enge*, Lithium Insertion In Silicon Nanowires: An abInitio Study, *Nano Letters*,2010, 10,pp:3243-3249.
- [44] *R.Vinu , G.Madras, J.Indian Institute sci*,2010 ,2,pp :189.
- [45] *N. Barka*, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de doctorat de l'Université d'Agadir ,2008.
- [46] *C. Sarantopoulos*, Photocatalyseurs à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux, Thèse de doctorat d'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [47] *S. Haji Esmaili*, Application des mousses alvéolaires en photocatalyse. Etude de la dégradation du méthanol, Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg, 2011.
- [48] *A. DESSOMBZ*, Elaboration et caractérisation de phases cristal-liquides de suspensions de rutile (TiO₂). Propriétés physiques anisotropes, Thèse de doctorat de l'Université de Paris XI Orsay, 2008.
- [49] *A.L.Linsebigler; G.Lu;J.T.Yates*, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem.Rev*,1995,95,pp: 735
- [50] *R.Asahi ;T.Morikawa ;T.ohwaki ;K.Aoki ;Y.Tagu*, Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides *Science*, 2001,293, pp: 269

- [51] *O.Legrini ;E.Oliveros ;A.M.Braun, Photochemical Processes for Water Treatment,Chem Rev.,1993,93,pp: 671-698*
- [52] *M. W. Shao, L. Cheng, X. H. Zhang, D. D. D. Ma and S.-T. Lee, J. Am. Chem. Soc. 2009,131, pp: 17738.*

Chapitre III : Techniques Expérimentales et de Caractérisation des Nanofils de Silicium

Sommaire Chapitre III :

I. Introduction :

II. Techniques d'élaboration

II.1 Nature et préparation des échantillons

III. Elaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape

III.1 Effet de la température sur l'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique

III.2 Décoration des nanofils de silicium par des nanoparticules métalliques

III.2.1 Décoration des nanofils de silicium par des nanoparticules d'argent

III.2.2 Décoration des nanofils de silicium par des nanoparticules de cuivre

IV. Elaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par l'argent en deux étapes

IV.1 Effet de la température sur l'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique

IV.2 Effet de la résistivité des substrats sur l'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique

IV.3 Effet d'introduction des défauts cristallins sur le processus de gravure chimique assistée par un métal

V. Techniques de caractérisation

V.1 Microscope Electronique à balayage (MEB)

V.2 Microanalyse en Dispersion d'Energie X (EDX)

V.3 Spectrométrie de Photoélectrons X (XPS)

V.4 Photoluminescence(PL)

V.5 Spectrophotométrie UV/Visible

V.6 Microscope à Force Atomique (AFM)

VI. Conclusion

I. Introduction :

Ce chapitre est consacré aux procédés expérimentaux utilisés pour l'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal et les multiples techniques d'analyse et de caractérisation auxquelles nous avons fait appel.

Le but de ce chapitre est d'expliquer en détail le protocole expérimental utilisé pour la réalisation des différents échantillons.

II. Techniques d'élaboration :

II.1 Nature et préparation des échantillons :

Au cours de cette thèse, nous avons élaboré par gravure chimique assistée par un métal (argent) des nanofils de silicium suivant deux types de gravure chimique : en une seule et en deux étapes.

Le système utilisé pour la gravure chimique assistée par un métal est schématisé dans la figure.III-1

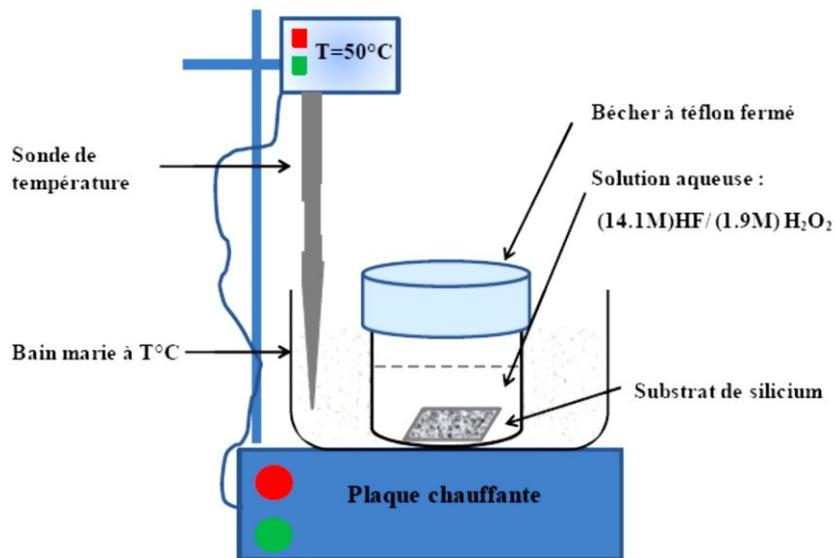


Figure III-1: Système utilisé pour la formation des nanofils de silicium par gravure chimique

Les substrats de silicium utilisés sont des plaquettes de silicium monocristallin de type p et d'une orientation cristallographique (100), obtenus par le procédé de croissance Czochralski, de différentes résistivités :

- a. $10^{-2} \Omega.cm$
- b. $1-10 \Omega.cm$
- c. $10^2 \Omega.cm$
- d. $10^4 \Omega.cm$

Les substrats sont en premier lieu découpés en petits carrés de taille ($1 \times 1 \text{ cm}^2$), puis dégraissés et nettoyés pendant 5 min sous ultrasons dans les solutions suivantes :

1. Acétone
2. Isopropanol (ou/ trichloroéthane), puis rincés abondamment à l'eau Milli-Q ,

Suivi d'un nettoyage dans une solution de piranha (H_2SO_4 (96%)/ H_2O_2 (30%), 3:1 v/v) pendant 15 min à température ambiante afin d'éliminer toute trace organique puis rincés à l'eau MQ et séchés sous un flux d'azote sec.

Avant d'immerger les substrats nettoyés dans une solution aqueuse à base d'HF, les substrats sont passés dans du HF dilué 10% afin d'éliminer la couche d'oxyde native déposée en surface.

III. Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape :

Les nanofils de silicium obtenus par cette méthode (en une seule étape), ont été utilisés en tant que catalyseurs dans le domaine de la photocatalyse hétérogène (chapitre V), les nanofils de silicium obtenus sont poreux ce qui augmente leur effet photocatalytique.

✓ Les substrats de silicium utilisés sont des plaquettes de silicium monocristallin Si(100) de type p de résistivité égale à $10^{-2} \Omega.cm$. Les nanofils de silicium sont élaborés par gravure chimique assisté par l'argent, en plongeant les substrats nettoyés auparavant dans la solution suivante :

5 M HF-0.035M AgNO₃-H₂O pendant 30 min à 55°C.

✓ Une fois la gravure terminée et afin d'éliminer l'argent déposé en surface, les échantillons sont immergés deux fois dans un bain de : HCl/HNO₃/H₂O pendant 3 h à température ambiante (ou dans du HNO₃ pur pendant quelques minutes).

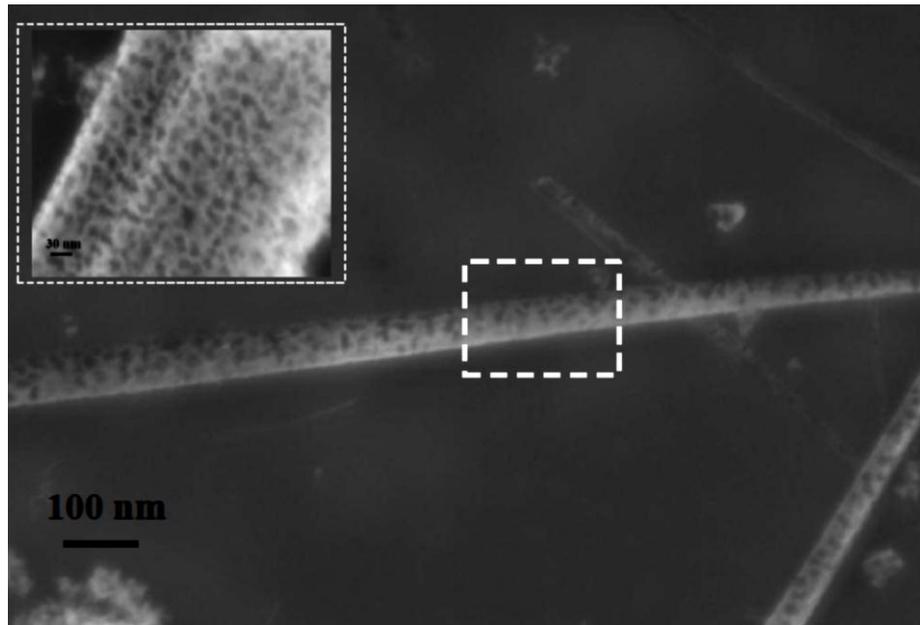


Figure III-2: Image MEB d'un nanofil de silicium poreux et la zone insérée est à fort grossissement

La figure III.2, illustre un nanofil de silicium élaboré par gravure chimique assistée par l'argent en une seule étape, il apparaît clairement que le nanofil présente une forte porosité.

III.1 Effet de la température sur l'élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique

Dans le but d'étudier l'effet de la température d'attaque sur la gravure chimique en une seule étape, nous avons utilisé différentes températures de gravure.

✓ Les substrats de silicium utilisés sont des plaquettes de silicium monocristallin Si(100) de type p de résistivité égale à $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. Les nanofils de silicium sont élaborés par gravure chimique assistée par l'argent, en plongeant les substrats nettoyés auparavant, dans la solution suivante :

5 M HF- 0.035M AgNO₃-H₂O pendant 30 min à différentes températures.

✓ Une fois la gravure est terminée, et afin d'éliminer l'argent déposé en surface, les échantillons sont immergés dans un bain de HNO₃ pur pendant 10 min à température ambiante.

III.2 Décoration des nanofils de silicium par des nanoparticules métalliques :

Des nanofils de silicium élaborés par gravure chimique en une seule étape sont décorés par des nanoparticules métalliques (argent, cuivre) et ont été utilisés pour la photocatalyse hétérogène.

III.2.1 Décoration des nanofils de silicium par des nanoparticules d'argent :

Les nanoparticules d'argent ont été déposées sur les nanofils de silicium par le processus de dépôt chimique du métal (EMD), par l'immersion des échantillons dans trois différentes solutions :

C1 : 1.45M HF-0,035M AgNO₃-H₂O pendant : 10s, 20s, 30s et 60s à température ambiante

C2 : 0.95M HF- 0,0035M AgNO₃-H₂O pendant : 10s et 60s à température ambiante

C3 : 0.26M HF-0,001M AgNO₃-H₂O pendant 10s et 60s à température ambiante:

Après le dépôt, les échantillons ont été rincés à l'eau MQ et séchés sous un flux d'azote sec.

III.2.2 Décoration de nanofils de silicium par des nanoparticules de cuivre :

Les nanoparticules de cuivre ont été déposées sur les nanofils de silicium par le processus (EMD), par l'immersion des échantillons dans la solution suivante :

1.45M HF-0.035M CuCl₂-H₂O à température ambiante pendant 30s et 60s

Après le dépôt, les échantillons ont été rincés à l'eau MQ et séchés sous un flux d'azote sec.

IV. Elaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par l'argent en deux étapes :

IV.1 Effet de la température sur l'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique :

Dans le but d'étudier l'effet de la température sur le processus de gravure chimique, nous avons élaboré des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par l'argent selon les deux étapes suivantes :

1. Une fine couche de nanoparticules d'Ag est déposée en surface par l'immersion des substrats Si(100) de type p de résistivité égale à 10^{-2} Ω .cm dans la solution: 27.8M HF- 0.01M AgNO₃-H₂O, pendant 30s à température ambiante.
2. Les échantillons sont par la suite plongés dans la solution d'attaque suivante : 14.1M HF- 1.9M H₂O₂-H₂O pendant 10 min à différentes températures de gravure allant de 25°C à 65°C.

IV.2 Effet de la résistivité des substrats sur l'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique :

Dans le but d'étudier l'effet de la résistivité des substrats sur le processus de gravure chimique, nous avons élaboré des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par l'argent selon les deux étapes suivantes :

1. Une fine couche de nanoparticules d'Ag est déposée en surface par l'immersion des substrats Si(100) de type p de différentes résistivités (10^{-2} Ω .cm, 1 Ω .cm, 10^2 Ω .cm, 10^4 Ω .cm) dans la solution: 27.8M HF-0.01M AgNO₃-H₂O, 1:1 v/v pendant 30s à température ambiante.
2. Les échantillons sont par la suite plongés dans la solution d'attaque suivante : 14.1M HF-1.9M-H₂O₂-H₂O pendant 10 min à 50°C.

IV.3 Effet d'introduction des défauts cristallins sur le processus de gravure chimique assistée par un métal

Cette partie est consacrée à l'étude de l'effet des dommages cristallins, causés par l'introduction des atomes de phosphore, sur le processus de gravure chimique en deux étapes.

Des substrats de Cz-Si(100) de type p d'une résistivité variant entre 1-10 Ω -cm ont été étudiés.

Des substrats avec des propriétés semblables : Cz-Si(100) de type p de résistivité initiale égale à 20 Ω .cm sont implantés au phosphore avec différentes énergies et doses.

Deux séries de substrats implantés au phosphore ont été réalisées :

- (a) Série I : Implantée à une dose égale à $5 \cdot 10^{14}$ P⁺/cm² et une énergie E = 20 keV
- (b) Série II : Implantée à une dose égale à 10^{15} P⁺/cm² et une énergie E = 150 keV

Les nanofils de silicium sont élaborés de la manière suivante:

1. Une fine couche de nanoparticules d'Ag est déposée en surface par l'immersion des différents substrats implantés et non implantés dans la solution :

17.3M HF-0.01M AgNO₃-H₂O, pendant 30s à température ambiante.

2. Les échantillons sont par la suite plongés dans la solution d'attaque suivante :

14.1M HF-1.9M H₂O₂-H₂O à 50 °C pendant:

- 10s et 15s et 15 min
- Concernant les substrats non implantés, ils sont immergés dans la solution pendant seulement 15 min.

V. Techniques de caractérisation :

V.1 Microscope électronique à balayage (MEB) :

Le MEB est un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique, grâce à sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'agrandissement très variables et l'étendue de sa profondeur de champ. Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique.

La caractérisation morphologique de nos échantillons a été effectuée en utilisant trois types de microscopes :

1. Philips SEM 505 qui se trouve au niveau du centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique –CRTSE (ex-UDTS)
2. FEI XL 30 Environnemental qui se trouve au niveau du centre de recherche nucléaire d'Alger – CRNA
3. Ultra 55 (Zeiss) qui se trouve au niveau de l'institut d'électronique et microélectronique et de nanotechnologie -IEMN-Lille, France

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons (secondaires, rétrodiffusés, Auger ou rayons X) avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons

incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires :

- Réémission d'électrons et de photons
- Absorption d'électrons
- Courants induits
- Potentiels électriques
- Elévation de température locale
- Vibration du réseau

V.2 Analyse en dispersion d'énergie X (EDX) :

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée. C'est une analyse par un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X générés par le faisceau d'électrons primaires et secondaires du microscope électronique à balayage (MEB). Cette technique consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage (MEB). Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre, où apparaissent, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence.

L'analyse EDX a été spécialement utilisée pour une analyse élémentaire qualitative des nanoparticules métalliques déposées sur les nanofils de silicium.

V.3 Spectrométrie de Photoélectrons X (XPS) :

La spectroscopie XPS est une technique d'analyse de surface non destructive. Elle est particulièrement adaptée à la caractérisation des surfaces solides. Grâce à cette technique on peut identifier les éléments présents dans un échantillon ainsi que leur configuration.

Le principe des mesures consiste à recueillir les électrons émis par une surface bombardée par une source monochromatique de rayon X et d'énergie $h\nu$. L'analyse du spectre d'électrons permet d'identifier les éléments présents en surface. En moyenne, les 5 nm externes d'un échantillon peuvent être ainsi caractérisés. Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique.

Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur la hauteur des pics et sur la surface sous les pics. L'identification de l'état chimique d'un élément peut être obtenue à partir de la mesure exacte de la position des pics et de leurs séparations en énergie.

Cette technique nous a permis de détecter la présence (ou l'absence) des groupes fonctionnels, en surface du graphène réduit photochimiquement tels que : hydroxyl (C–OH), époxyde (C–O–C), carbonyle (C=O) et carboxyle (COOH).

V.5 Photoluminescence (PL) :

La photoluminescence est une technique optique permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs et isolants et peut également servir à étudier la configuration des bandes d'énergie des solides de même que leurs niveaux d'impuretés.

Son principe de fonctionnement est simple : on excite les électrons de la substance étudiée à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'on détecte la lumière émise par cette dernière. En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant.

Nous avons utilisé ce moyen de caractérisation pour étudier la luminescence des nanofils de silicium élaborés par gravure chimique en une seule et deux étapes.

V.6 Spectrophotométrie UV/Visible :

La spectroscopie ultraviolet-visible (ou spectrométrie) est une technique de spectroscopie qui s'applique à des groupements d'atomes qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine : de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm -1 400 nm). Les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Chacune des transitions (ou saut d'énergie), nécessite l'absorption d'un quantum d'énergie et si cette énergie provient d'une radiation électromagnétique, il y aura une relation directe entre la longueur d'onde et la transition particulière qu'elle génère.

Le spectre d'absorption permet à la fois l'identification (analyse qualitative), et l'estimation (analyse quantitative) d'un composé.

L'absorption de la lumière est gérée par la loi de Lambert, et exprimée par :

$$T = I/I_0 \quad \text{(III.1)}$$

La loi de Beer-Lambert donne la relation entre l'absorbance (A) et la transmittance (T) :

$$A = \log I_0/I = \log 1/T = ecx \quad \text{(III.2)}$$

Avec :

I_0	Intensité de la lumière incidente,
I	Intensité de la lumière transmise,
$T(\%)$	Transmittance,
A	Absorbance (sans unité),
e	Coefficient d'absorption molaire ou d'extinction ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),
c	Concentration molaire ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
x	Longueur de la cuve (cm) ou trajet lumineux.

Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence qui mesure l'intensité lumineuse émise par un échantillon quand il est éclairé à la longueur d'onde où il absorbe. La fluorescence met en jeu des transitions depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité.

Cette technique nous a permis de suivre la diminution de l'intensité d'absorption des polluants organiques étudiés (Rhodamine (B), le chrome (VI) ainsi que le graphène réduit), en fonction du temps d'irradiation.

V.7 Analyse par microscope à force atomique (AFM) :

Le microscope à force atomique (AFM pour atomic force microscope) est un type de microscope à sonde locale permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Ce type de microscopie permet donc de balayer la surface d'un échantillon grâce à une pointe très fine, positionnée à l'extrémité libre d'un micro-levier flexible, pouvant se déplacer dans toutes les directions de l'espace, grâce à un tube piézoélectrique. L'analyse des flexions du micro-levier permet de déterminer l'exact parcours de la pointe, ainsi que la mesure des forces d'interactions intervenant entre elle et l'échantillon. L'AFM est donc assimilable à un profilomètre.

La microscopie à force atomique se décline sous trois modes principaux qui sont : le mode contact ; le mode contact intermittent ou mode tapping, et le mode non contact.

Le mode tapping, de loin le plus utilisé, consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.

Dans notre travail, ce type d'analyse a été utilisé pour estimer l'épaisseur des feuillets de graphène avant et après réduction photochimique.

VI. Conclusion :

Ce chapitre a fait état des techniques de préparation des échantillons ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées.

*Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de
Nanofils de Silicium*

Sommaire Chapitre IV :

I. Introduction

II. Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape

II.1 Effet de la température sur l'élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique

II.2 Décoration de nanofils de silicium par de nanoparticules métalliques

II.2.a Décoration de nanofils de silicium par de nanoparticules d'argent

II.2.b Décoration de nanofils de silicium par de nanoparticules de cuivre

II.3 Analyse en dispersion d'énergie X (EDX)

III. Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes

III.1 Propriétés morphologiques

III.1.a Dépôt chimique de nanoparticules d'argent

III.1.b Effet de la température sur l'élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique

III.1.c Effet de la résistivité du substrat sur le processus de gravure chimique

III.1.d Effet d'introduction de défauts cristallins sur le processus de gravure chimique assistée par un métal

IV. Propriétés optiques

IV.1 Etude de la photoluminescence de nanofils de silicium poreux élaborés par gravure chimique en une seule étape

IV.2 Etude de la photoluminescence de nanofils de silicium élaborés par gravure chimique en deux étapes

IV.3 Etude de la réflectivité de nanofils de silicium élaborés par gravure chimique en deux étapes

V. Conclusion

VI. Bibliographie

I. Introduction :

Dans ce chapitre nous avons procédé à l'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par l'argent en une et deux étapes. Plusieurs paramètres ont été étudiés tels que : la température de gravure, la résistivité des substrats, le temps de gravure, etc ...

Les propriétés morphologiques ainsi que les propriétés optiques des surfaces nanostructurées obtenues ont été étudiées. Nous avons également étudié la morphologie des nanofils de silicium décorés par des nanoparticules métalliques (Argent et Cuivre).

II. Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une

seule étape :

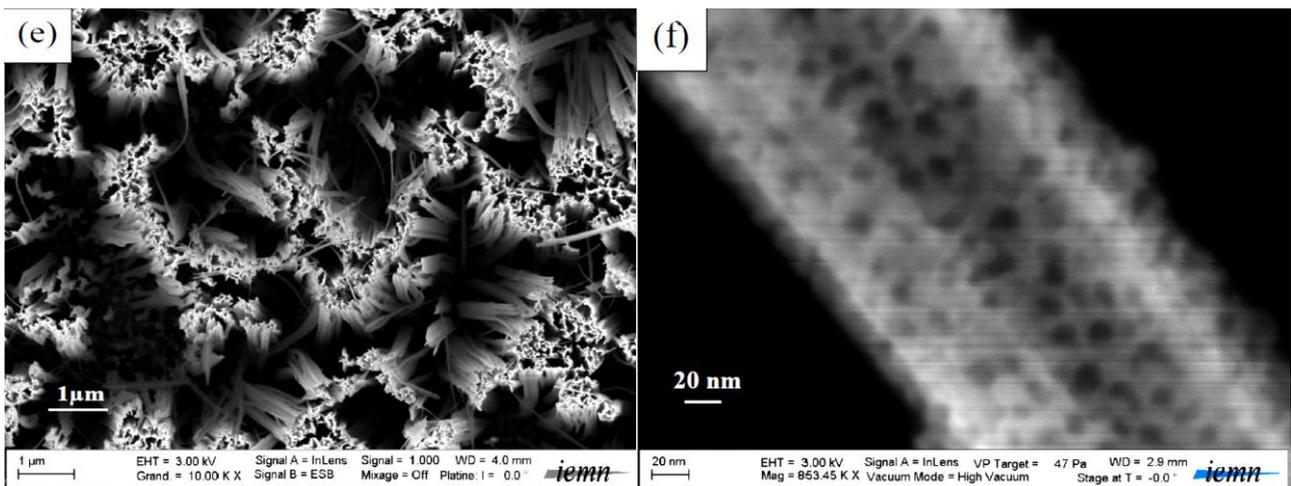
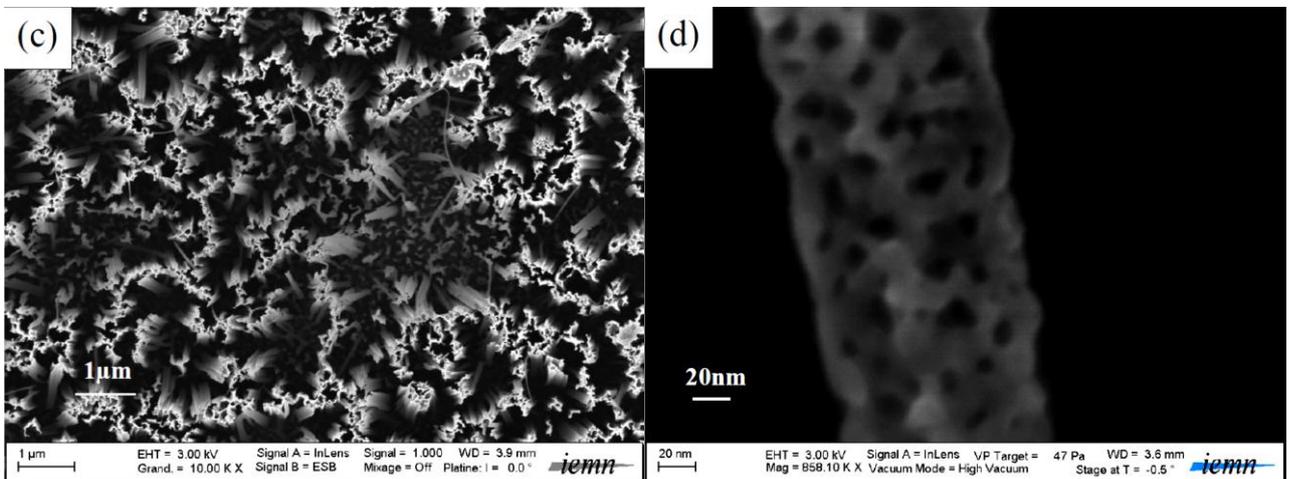
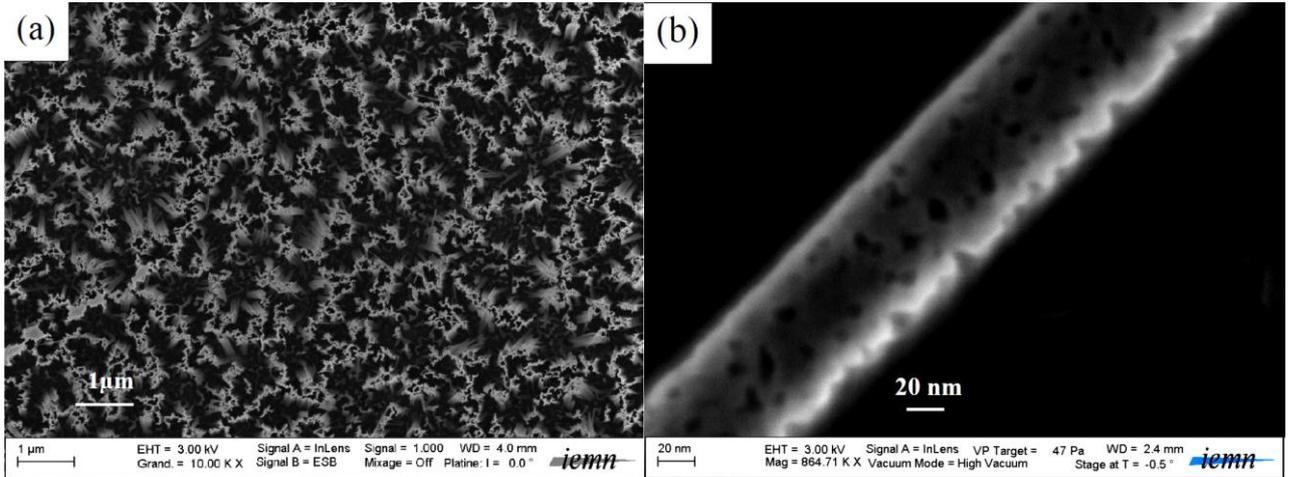
Nous avons élaboré des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape en utilisant l'argent comme catalyseur. Les substrats de silicium utilisés sont des plaquettes de silicium monocristallin de type p, d'une orientation cristallographique (100) et d'une résistivité égale à $0.01\Omega.cm$.

Le système utilisé pour la gravure chimique est décrit dans le paragraphe (II.1) du chapitre III.

II.1 Effet de la température sur l'élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique :

Dans la gravure chimique assistée par un métal, la température est un paramètre crucial qui agit sur le processus et plus précisément sur la morphologie de nanofils obtenus [1,2].

La **Figure IV-1**, illustre les images MEB des nanofils de silicium obtenus par gravure chimique à différentes températures d'attaque.



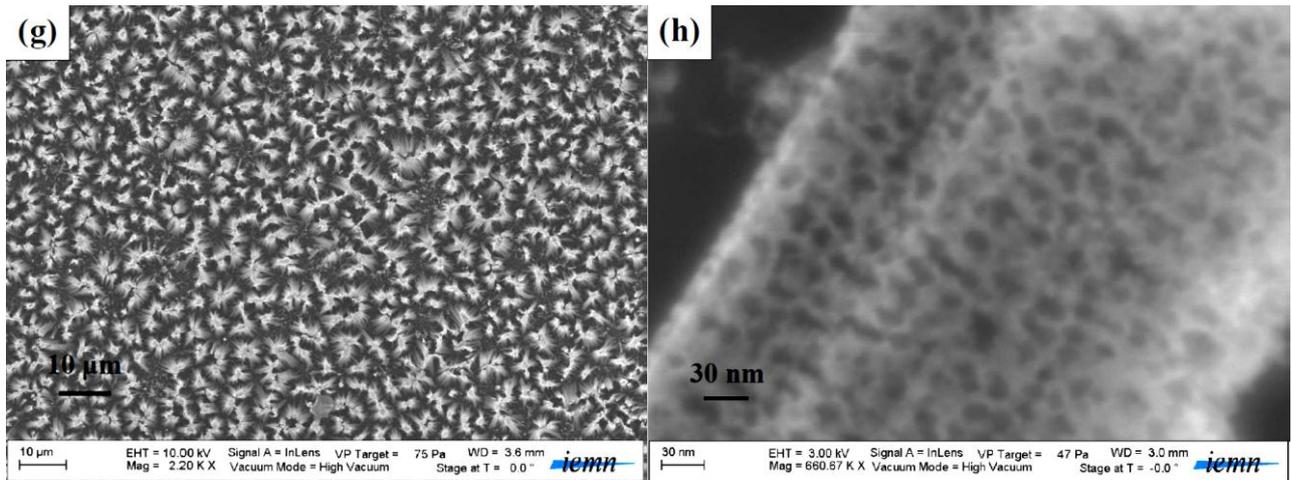


Figure IV-1: Images MEB des échantillons de Si(100) obtenus après gravure chimique dans la solution : 5M HF-0.035M AgNO₃-H₂O pendant 30min à différentes températures d'attaque : Vue en plan : (a) T° ambiante, (c) 35°C, (e) 45°C, (g) 55°C, (les zones insérées sont en fort grossissement). Images MEB des nanofils seuls en suspension pour les cas : (b) T° ambiante, (d) 35°C, (f) 45°C, (h) 55°C.

La **Figure IV-1** montre les images MEB des substrats de Si(100) de résistivité égale à 0.01 Ω.cm attaqués dans une solution de : 5M HF-0.035M AgNO₃-H₂O pendant 30 min à différentes températures d'attaque. Les observations en plan révèlent qu'une grande quantité de nanofils de silicium poreux bien alignés et perpendiculaires à la surface ont été obtenus. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Hochabaum et al.[3], qui ont remarqué qu'une forte porosité est obtenue pour le cas de silicium de faible résistivité. Les nanofils obtenus sont regroupés sous forme de bouquets au niveau de leurs sommets, sous l'effet de la force d'attraction de van der Waals. La densité des nanofils diminue avec l'augmentation de la température de gravure, comme le montrent les **Figures IV-1a, c, e, g**.

Les images MEB qui représentent des nanofils de silicium seuls en suspension (voir **Fig.IV-1b, d, f, h**), montrent que leur porosité augmente en fonction de la température, jusqu'à l'obtention des nanofils porosifiés sous forme de nid d'abeille pour le cas de la figure **IV-1h**. Des observations au MEB des échantillons inclinés nous ont permis de mesurer les longueurs des nanofils de silicium, (**figures IV-1b,d,h**) ; les longueurs sont respectivement : **852 nm**, **1.3 µm** et **5 µm**. La longueur des nanofils augmente en fonction de la température de gravure, en accord avec les résultats décrits dans la référence [4].

Le processus d'élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape a été bien expliqué par Peng et al. [5] comme étant un système de corrosion de type redox : réduction cathodique des ions Ag^+ et oxydation anodique du silicium qui se produit localement sous les particules d'Ag déposées à la surface de silicium. La réduction des particules métalliques en surface, oxyde le silicium qui l'entoure. Le silicium oxydé réagit avec l'HF et forme un complexe soluble dans l'eau. Les particules métalliques creusent des trous dans le substrat et s'enfoncent dans le silicium, suite à la dissolution du silicium oxydé, les murs qui se produisent entre les pores représentent les nanofils. Les équations qui décrivent ce mécanisme sont données dans le chapitre II (voir **éq.II-5,6a et b**).

Hochbaum et al. [3], ont expliqué le processus d'élaboration de nanofils de silicium poreux par gravure chimique comme étant un processus électrochimique similaire à celui utilisé pour expliquer le mécanisme de formation du silicium poreux. La différence principale entre les deux processus est le flux de courant qui est assuré pour le cas des nanofils de silicium par la réduction en continu des particules métalliques en surface plutôt que par l'application d'un potentiel électrique pour le cas de silicium poreux.

L'augmentation de la porosité (et/ou la rugosité) des nanofils en fonction de la diminution de la résistivité des substrats peut être expliquée par l'un des deux facteurs suivants :

✚ *Facteur N°1*: Dans certains modèles décrivant la formation de silicium poreux, les défauts cristallins ainsi que les impuretés en surface sont considérés comme étant des sites préférentiels pour la formation des pores [6]. Une forte concentration de dopant (une faible résistivité) engendre une forte force motrice thermodynamique qui accélère la formation des pores, ou au moins augmente la vitesse de gravure et la rugosité de surface.

✚ *Facteur N°2* : Des concentrations élevées de dopants entraînent une réduction de la barrière d'énergie, ce qui facilite l'injection des charges à travers la surface de silicium et l'augmentation du flux de courant.

II.2 Décoration de nanofils de silicium par de nanoparticules métalliques :

Lors de l'étude de l'activité photocatalytique des nanofils de silicium poreux élaborés par gravure chimique (qui sera abordé de manière détaillée dans le chapitre V), nous avons décoré les nanofils

de silicium par des nanoparticules métalliques :(Ag et Cu) en utilisant la méthode EMD (pour Electroless Metal Deposition).

La Figure IV-2, montre les images MEB en coupe transversale des nanofils de silicium poreux avant le dépôt de nanoparticules métalliques.

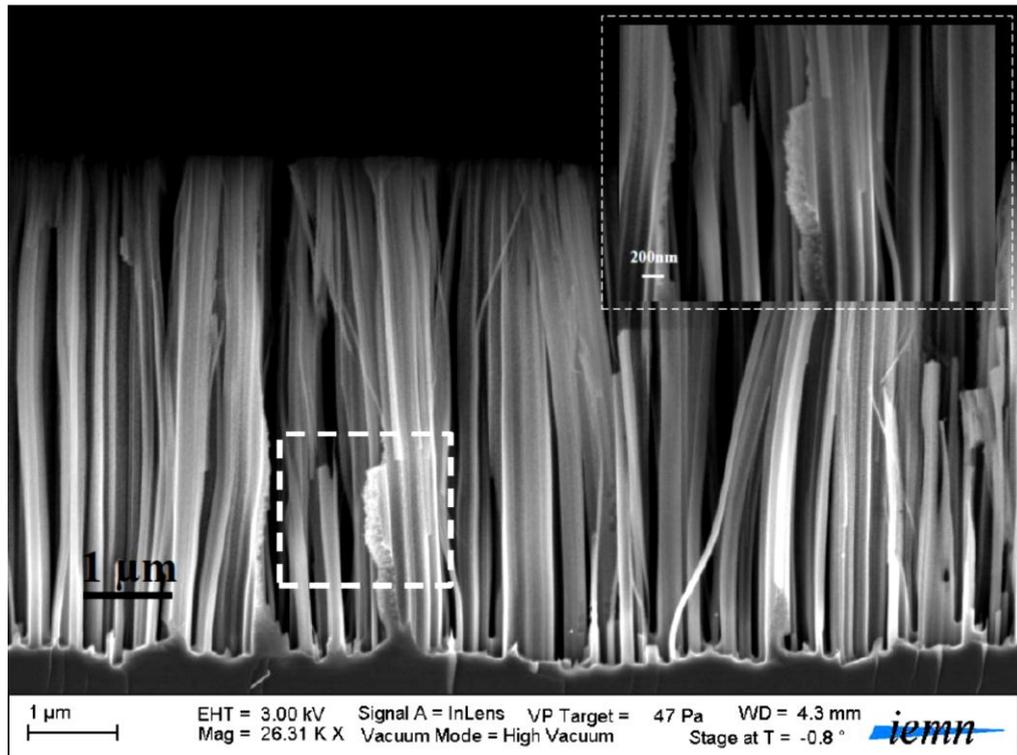


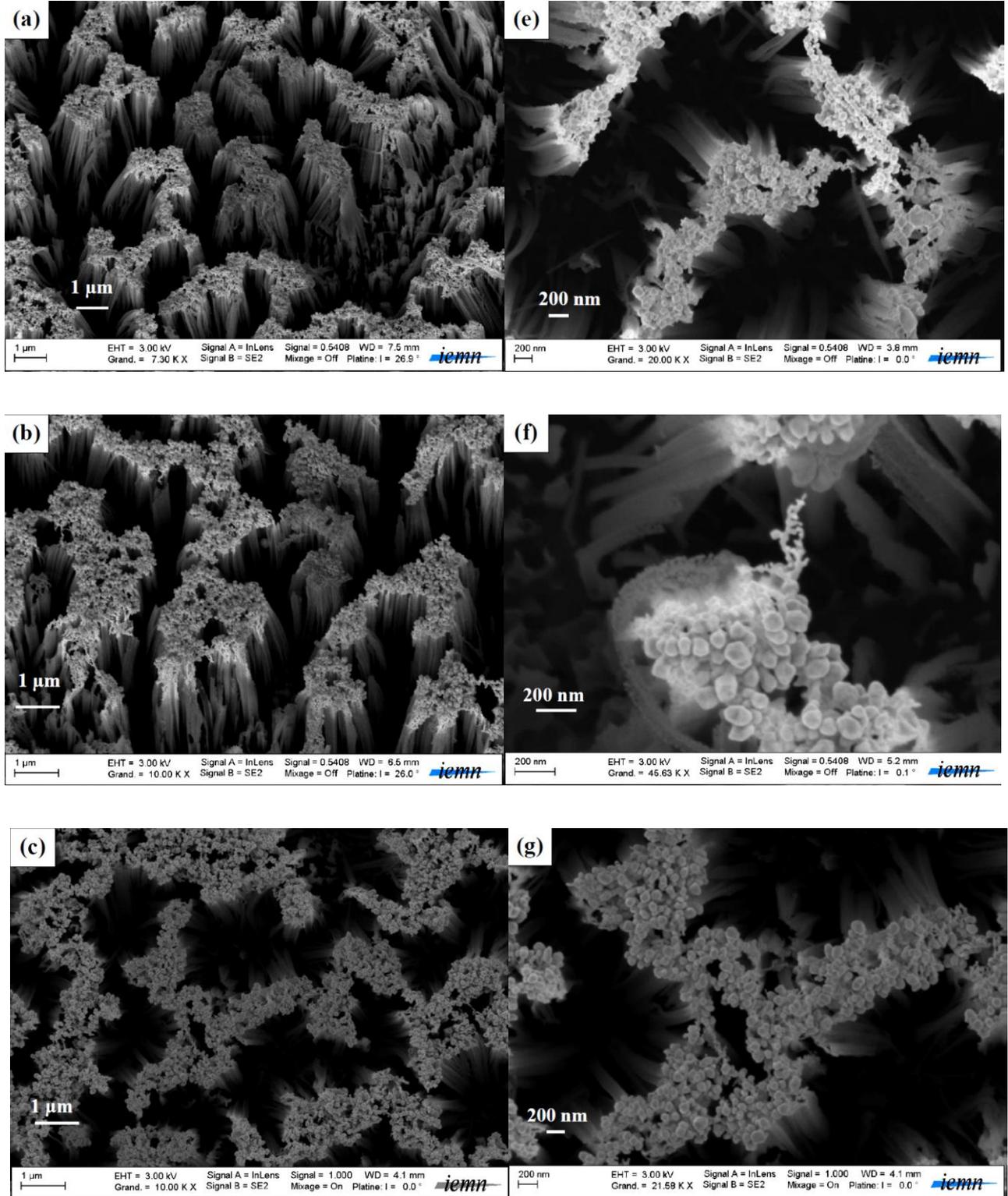
Figure IV-2: Images MEB en coupe transversale de nanofils de Si(100) obtenus par gravure chimique dans une solution : 5M HF- 0.035M AgNO₃ -H₂O à 55°C pendant 30 min. La zone insérée est en fort grossissement.

La Figure IV-2 montre des nanofils de silicium poreux de longueur uniforme, bien alignés et perpendiculaires à la surface. Les nanofils de silicium poreux présentent une excellente activité photocatalytique comparée à celle des nanofils de silicium non poreux, et ceci est due à leur surface spécifique élevée [7].

II.2.a Décoration de nanofils de silicium par de nanoparticules d'argent :

Pour le dépôt chimique de nanoparticules d'argent, nous avons utilisé trois différentes concentrations :

C1 : 1.45M HF-0.035M AgNO₃-H₂O pendant : 10s, 20s, 30s et 60s à température ambiante :



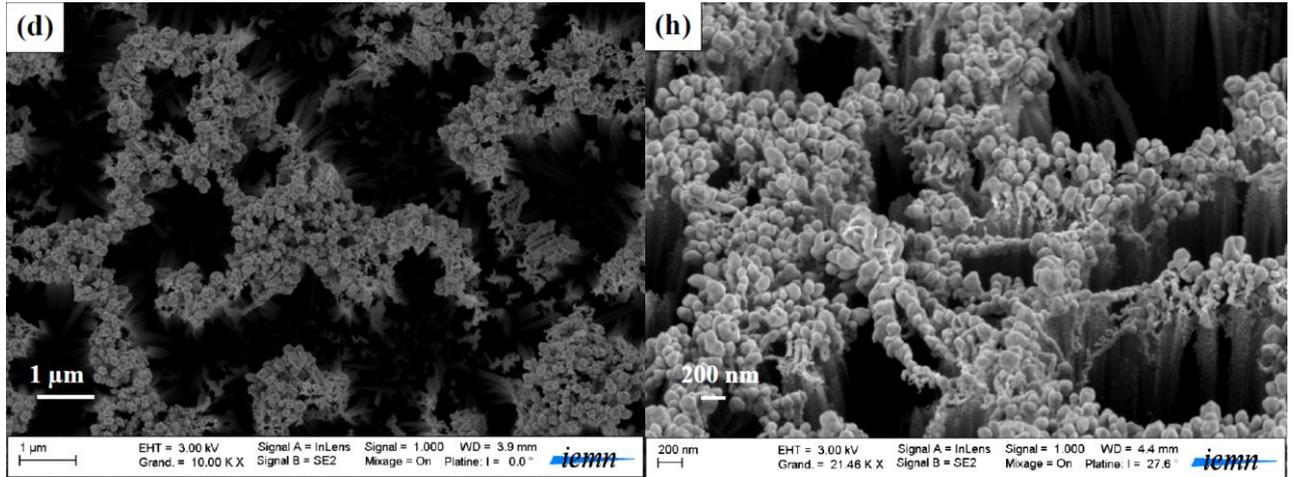
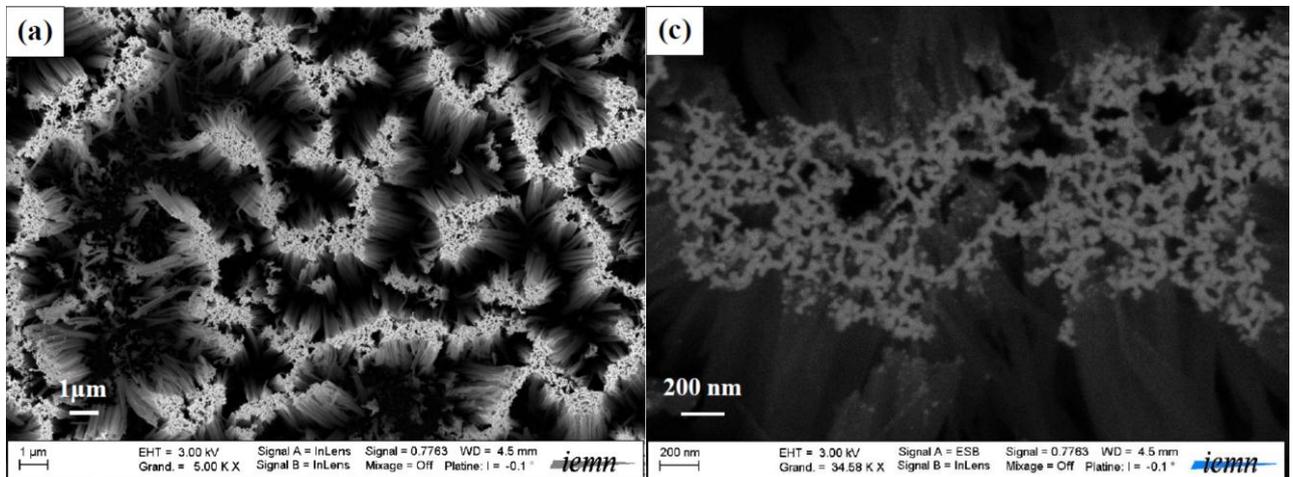


Figure IV-3: Images MEB en plan de nanofils de Si(100) décorés par de nanoparticules d'Ag déposées par EMD) dans : 1.45M HF-0.035M AgNO₃-H₂O à température ambiante pendant : (a,e) 10 s, (b,f) 20 s, (c,g) 30 s, (d,h) 60 s.

C2 : 0.95M HF- 0.0035M AgNO₃-H₂O pendant : 10s et 60s à température ambiante :



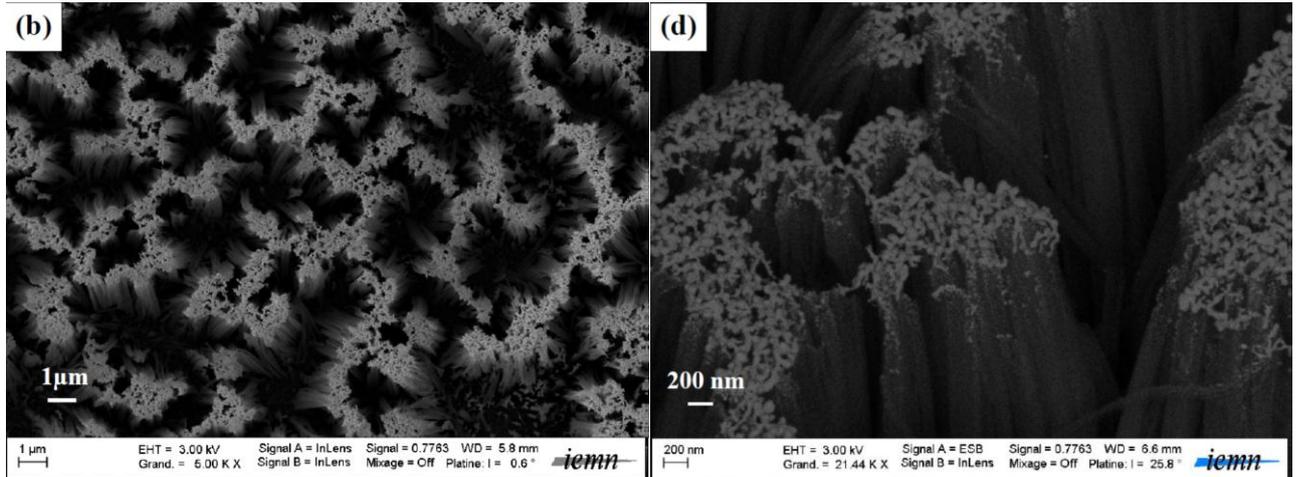
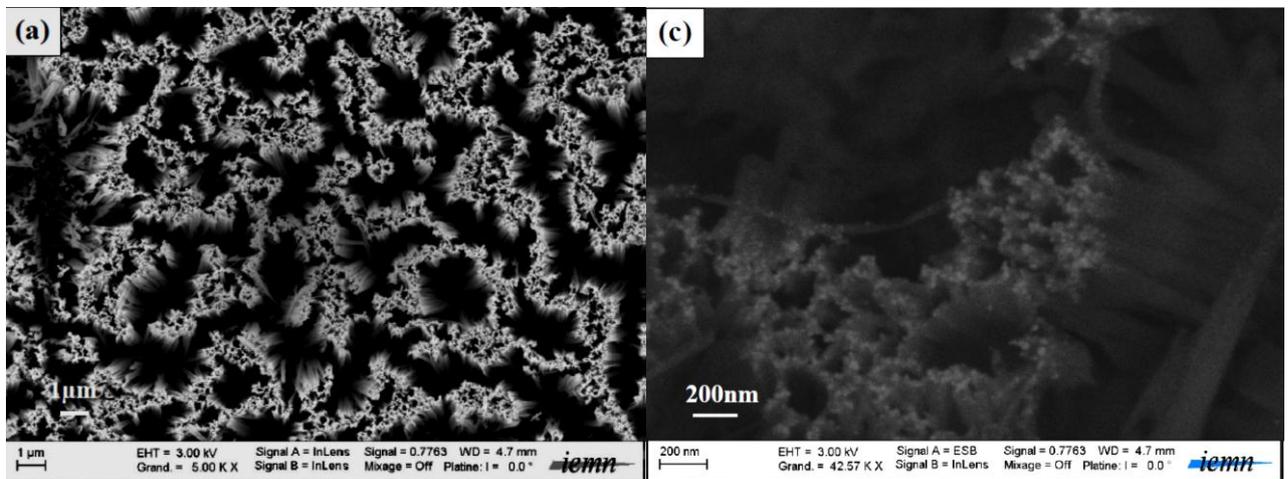


Figure IV-4: Images MEB en plan de nanofils de Si(100) décorés par de nanoparticules d'Ag déposées par (EMD) dans : 0.95M HF-0.0035M-AgNO₃-H₂O à température ambiante pendant : (a,c) 10s, (b,d) 60s.

C3 : 0.26M HF-0.001M AgNO₃-H₂O pendant 10s et 60s à température ambiante :



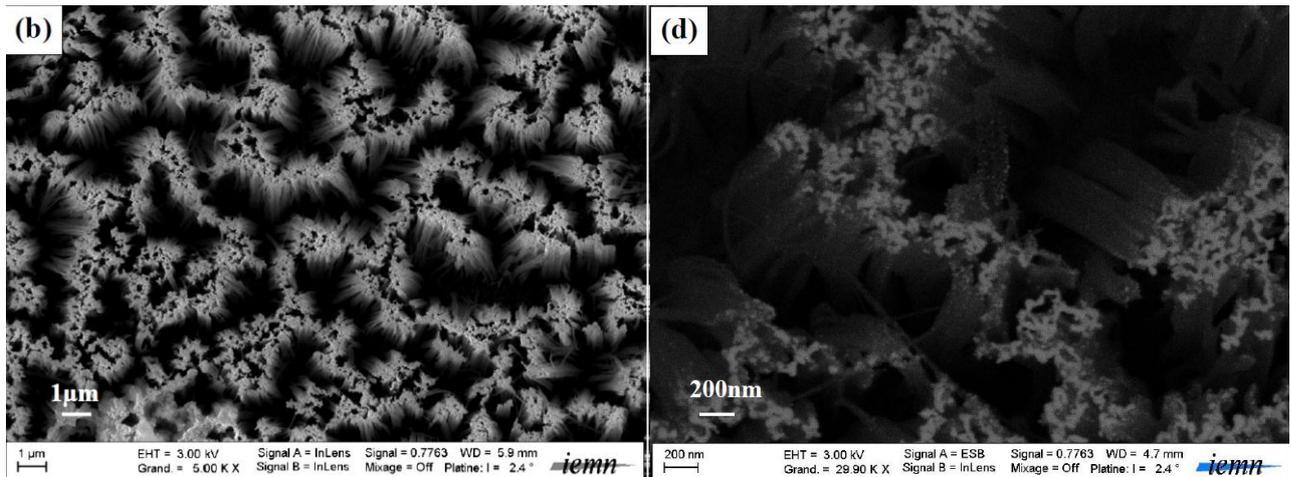


Figure IV-5: Images MEB en plan de nanofils de Si(100) décorés par de nanoparticules d'Ag déposées par (EMD) dans : 0.26M HF-0.001M AgNO₃-H₂O à température ambiante pendant : (a,c) 10s, (b,d) 60s.

Le dépôt de particules métalliques en surface de silicium dans une solution d'acide fluorhydrique se fait grâce au processus de déplacement galvanique (EMD). Les ions métalliques capturent des électrons provenant du substrat de silicium et sont réduits sous forme métalliques, et le silicium qui se trouve sous les particules métalliques s'oxyde sous forme de SiO_x [8]. Pour des temps courts, allant de 10 s à 60 s (**Fig.IV3-5**), les particules métalliques se sont déposées en surface et surtout aux sommets des nanofils de silicium. Les temps que nous avons choisis (de 10 s à 60 s) ont permis de déposer des particules métalliques en surface sous forme sphérique homogène. Nous remarquons également que la densité des particules métalliques déposées augmente en fonction du temps (**Fig.IV3e, f, g, h**).

La Figure **IV-4**, nous montre des images MEB des nanoparticules d'argent déposées par EMD, en utilisant des concentrations plus faibles : 0.95M HF-0.0035M-AgNO₃-H₂O. Ces concentrations ont permis d'avoir un dépôt aussi homogène que le cas précédent et concentré aux sommets de nanofils de silicium, mais avec une faible densité de particules.

La **Figure IV-5** confirme que la densité des particules dépend des concentrations de [HF] et [AgNO₃]. Pour de faibles concentrations 0.26MHF-0.001MAgNO₃, le dépôt est toujours concentré aux sommets de nanofils de silicium.

II.2.b Décoration de nanofils de silicium par de nanoparticules de cuivre :

Pour le dépôt chimique de nanoparticules de cuivre, nous avons utilisé une seule solution d'attaque : 1.45M HF-0.035M CuCl₂-H₂O à température ambiante pendant 30s et 60s.

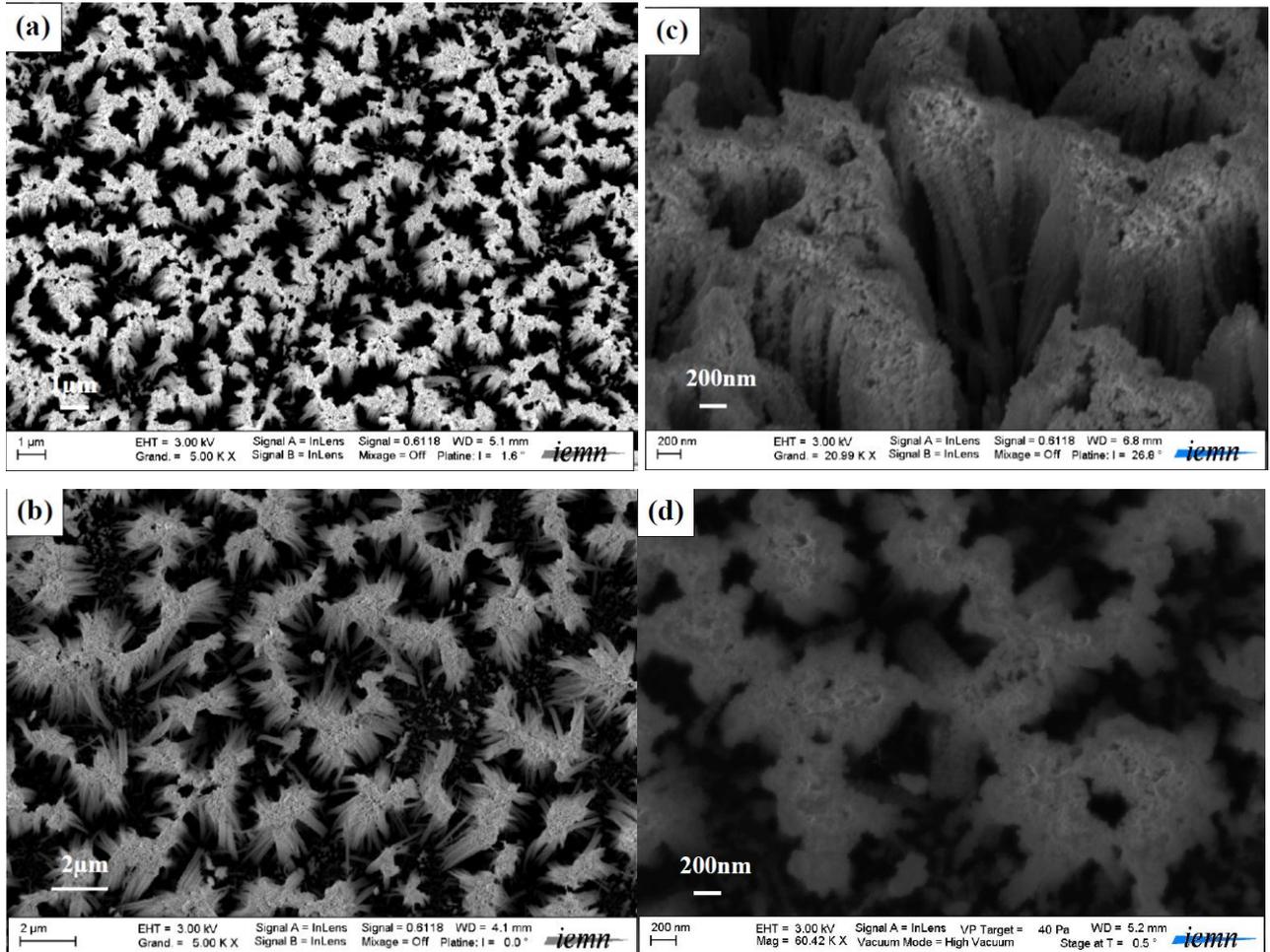


Figure IV-6: Images MEB en plan de nanofils de Si(100) décorés par de nanoparticules de cuivre déposées par (EMD) dans un bain de : 1.45M HF-0.035M CuCl₂-H₂O à température ambiante pendant : (a,c) 30s, (b,d) 60s.

Il est bien connu que les métaux (ceux qui ont des potentiels redox supérieurs à l'atome d'hydrogène), comme le cuivre sont susceptibles d'adhérer à la surface de silicium suite à un processus de traitement chimique (particulièrement dans une solution aqueuse à base d'HF). D'après Ohmi et al. [9], les métaux tels que le cuivre sont plus électronégatifs que le silicium ; ils

capturent des électrons provenant du silicium se réduisent et s'adsorbent en surface. En comparant le dépôt des particules, respectivement argent et cuivre (**Fig.IV-3** et **Fig.IV-6**), nous remarquons que pour les mêmes conditions expérimentales (concentrations et temps de dépôt) la densité des particules déposées pour le cas du cuivre est très importante par rapport à l'argent, en revanche la taille des particules d'argent est plus importante que celle du cuivre. Nous remarquons également que pour le cuivre, que le dépôt s'est effectué le long de nanofils de silicium contrairement au cas de l'argent, qui était concentré uniquement aux sommets des nanofils (**Voir Fig.IV-3g et IV-6c**).

III.3 Analyse en dispersion d'énergie X (EDX) :

La figure IV-7 illustre les spectres d'analyse par EDX des échantillons de nanofils de silicium utilisés dans la photocatalyse hétérogène (chapitre V) . Le spectre EDX de la figure IV-7 a révélé que les nanofils de silicium décorés par de nanoparticules d'argent sont constitués de silicium, d'argent et une très faible quantité d'oxygène. La présence d'oxygène est certainement due à une oxydation partielle du silicium. Concernant la figure V-17b, le spectre EDX montre des pics correspondant au silicium, cuivre et oxygène. Les résultats indiquent bien que le dépôt métallique a eu lieu sur les nanofils.

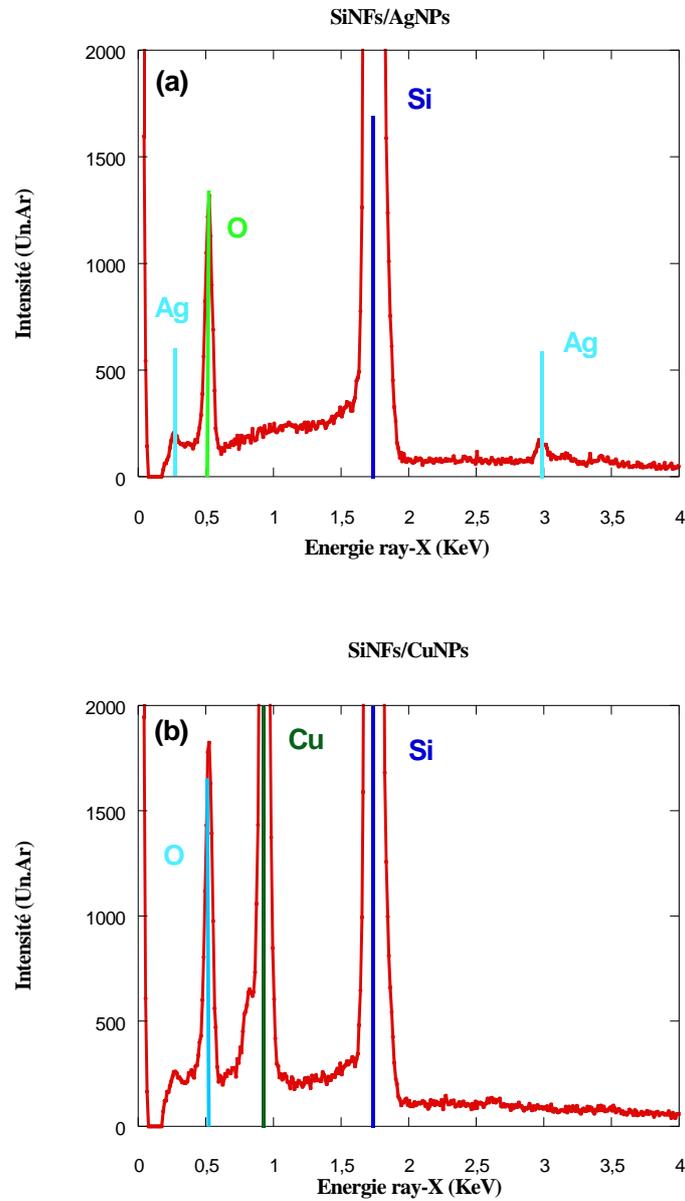


Figure V-7: Spectres d'analyse EDX de nanofils de silicium décorés par : (a) nanoparticules d'argent, (b) nanoparticules de cuivre.

III. Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes :

La gravure chimique assistée par un métal en deux étapes consiste, en premier lieu à la déposition d'un film mince ou couche de particules métalliques (métaux nobles tels que : Ag, Au, Pd et Pt...) en surface, puis l'immersion du substrat de silicium décoré par des nanoparticules métalliques dans une solution aqueuse contenant du HF et un agent oxydant tels que ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, H_2O_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMO_4 , ...).

Dans notre travail, nous avons élaboré de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal déposé par EMD et nous avons choisi l'argent comme métal catalyseur et le H_2O_2 comme agent oxydant.

III.1 Propriétés morphologiques :

III.1.a Dépôt chimique de nanoparticules d'argent :

Une fine couche de nanoparticules d'Ag est déposée en surface par l'immersion des substrats dans la solution : 17,3M HF-0,01M AgNO_3 - H_2O , pendant 30s à température ambiante.

La figure IV-8 présente des images MEB en plan du film de nanoparticules d'Ag déposées par voie chimique (EMD) en surface de p-Si(100) de résistivité 1-10 Ω .cm.

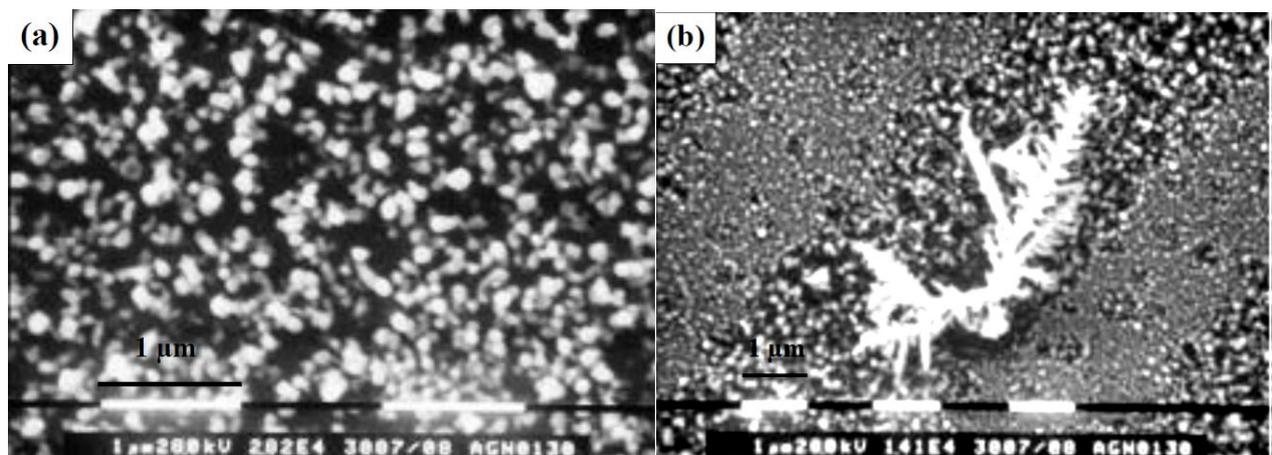


Figure IV-8: Images MEB en plan d'un film de nanoparticules d'Ag déposées sur un substrat de p-Si (100) dans la solution : 17.3M HF-0.01M AgNO_3 - H_2O pendant 30s à température ambiante, (a) faible grossissement, (b) fort grossissement (formation de dendrites d'argent) .

Après 10s d'immersion du substrat dans la solution de : 17.3M HF-0.01M AgNO₃-H₂O et à température ambiante, une fine couche de nanoparticules d'argent s'est déposée en surface (Fig.IV-8a). Des résultats similaires ont été obtenus par Chartier et al.[10]. D'après ces auteurs si les trois paramètres de métallisation (temps, température et concentration de l'AgNO₃) sont élevés, ceci permet de mieux couvrir la surface de silicium avec une taille de nanoparticules qui varie entre 10 à 100 nm [10].

Wu et al. [11] ont également montré que le temps de métallisation influe considérablement sur la densité des nanofils de silicium, et la direction d'enfoncement des nanoparticules d'argent dans le substrat. La densité des particules d'argent augmente en fonction du temps de métallisation, ce qui diminue la densité des nanofils de silicium [11]. En tenant compte de ces considérations, nous avons optimisé les temps de métallisation à t=30s et 60 s, de sorte à couvrir bien la surface avec des particules sphériques ayant des dimensions variant entre 10 à 100 nm (Fig.IV-8a). Sur la figure IV-8(b), nous observons des branchements de faible densité de dendrites d'argent en surface, des résultats semblables à ceux obtenus par Sun et al. [12] pour des temps de métallisation variant entre 20s et 40 s.

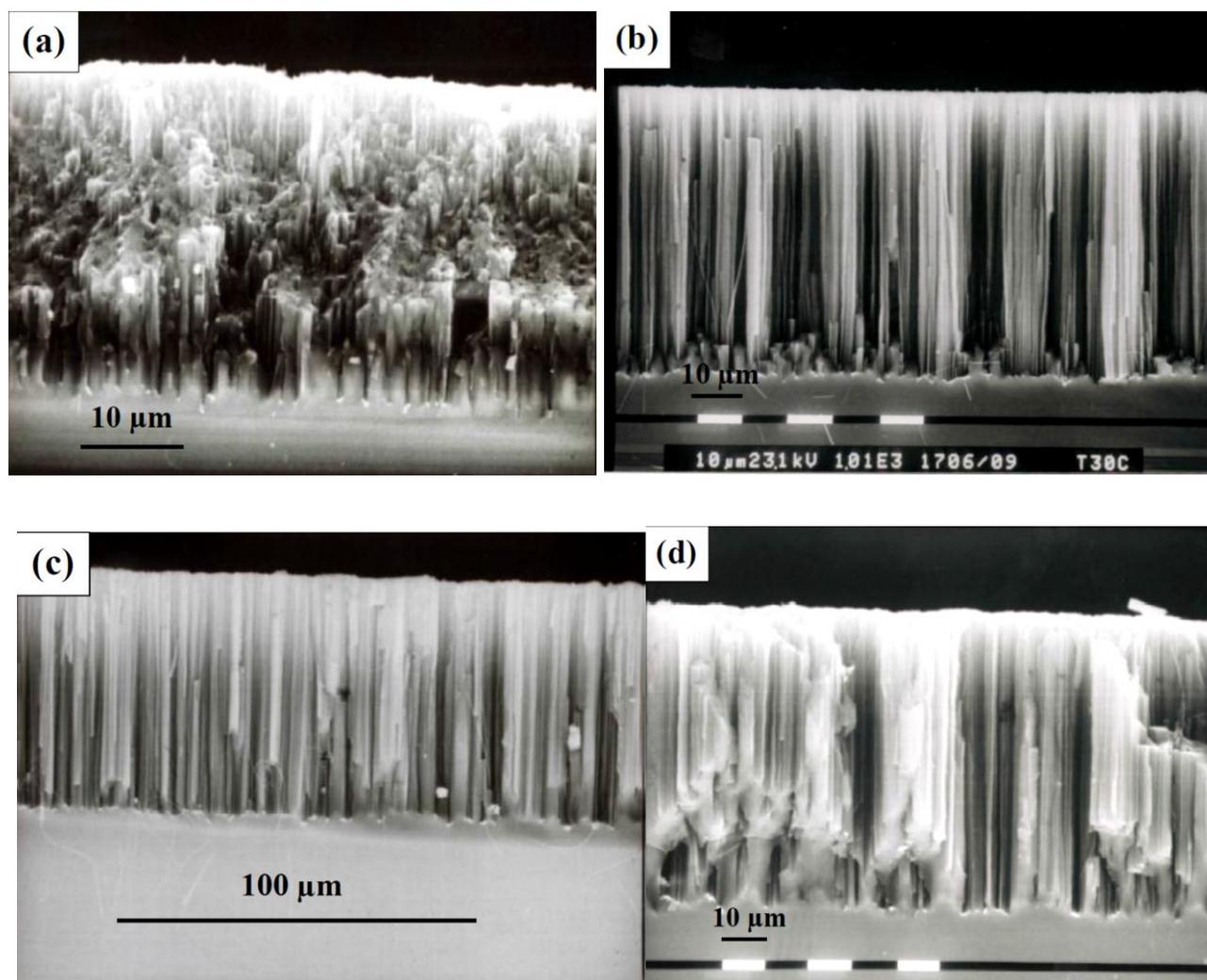
III.1.b Effet de la température sur l'élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique :

La température est un paramètre très important dans le processus de gravure chimique pour la formation ainsi que pour l'ajustement de l'orientation des nanofils de silicium [11].

Des expériences ont été menées sur ce paramètre afin de bien cerner le phénomène de gravure chimique sur du Si(111) en présence de H₂O₂ comme agent oxydant [11].

Afin d'étudier l'effet de la température, plusieurs substrats de Si(100) de type p et de résistivité égale à 0.01 Ω.cm, ont été utilisés, après avoir déposé auparavant une fine couche de nanoparticules d'Ag, dans une solution aqueuse contenant : HF/H₂O₂ pendant 10 min à différentes températures (25-65°C).

La figure IV-9 montre les images MEB en coupe transversale des échantillons de silicium ayant subi une gravure chimique à différentes températures.



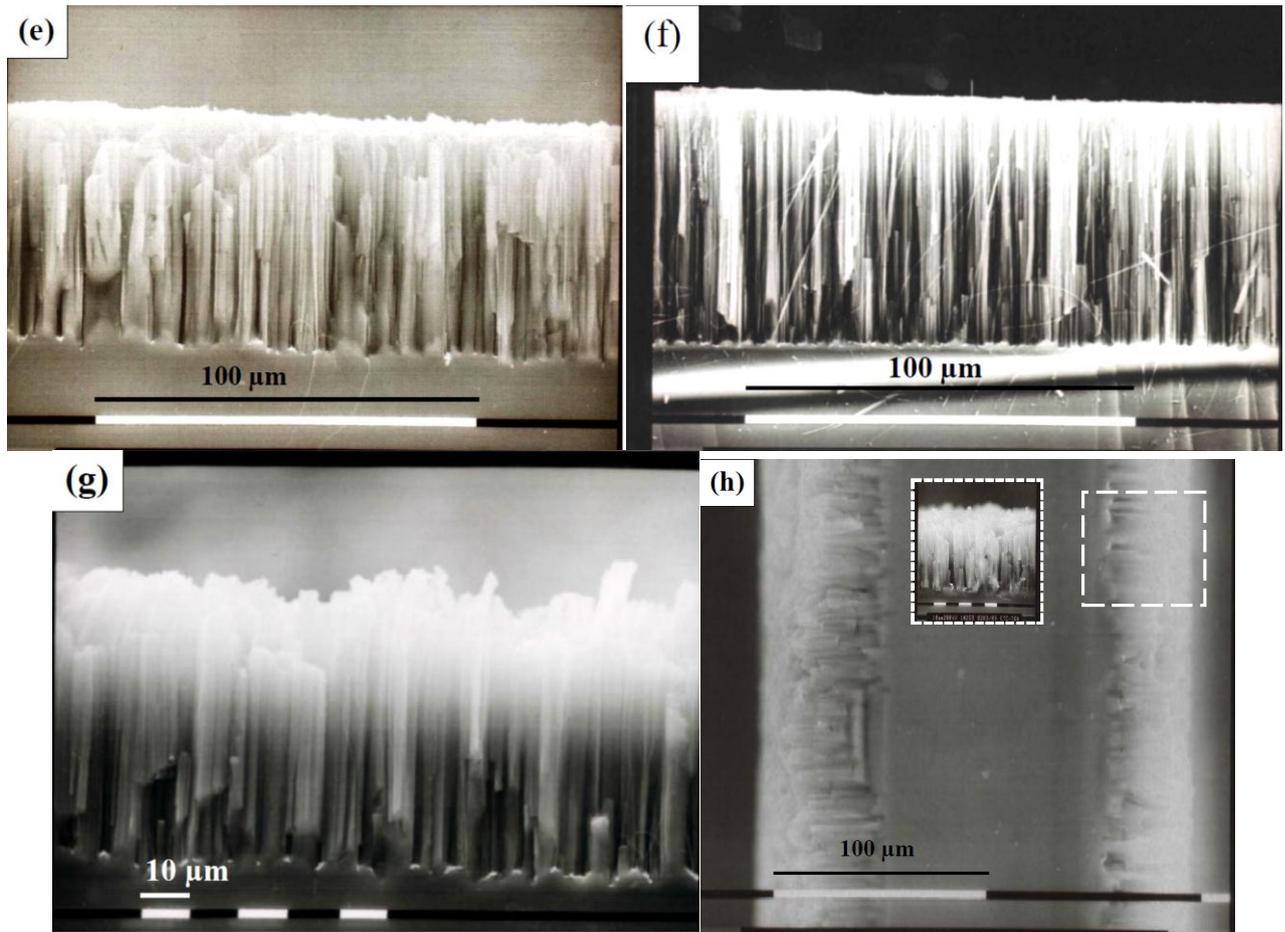


Figure IV-8: Images MEB en coupe transversale des substrats de silicium d'une résistivité égale à $0.01\Omega\text{cm}$ attaqués chimiquement dans la solution : $14.1\text{M HF}-1.9\text{M H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}_2$ pendant 10min à différentes températures : (a) 25°C , (b) 30°C , (c) 35°C , (d) 40°C , (e) 45°C , (f) 50°C , (g) 55°C et (h) 65°C .

La figure **IV-9(a)** montre que la gravure à 25°C conduit à la formation d'une couche poreuse d'une épaisseur d'environ $28.5\ \mu\text{m}$. Sous cette couche, nous remarquons la présence de macropores perpendiculaires à la surface qui atteignent une profondeur de $41\ \mu\text{m}$, et ont un diamètre moyen de $4.5\ \mu\text{m}$.

Dans la gamme de température allant de 30°C à 50°C (**Fig.IV9b-f**), la gravure devient anisotrope. Des nanofils de silicium bien alignés et perpendiculaires à la surface sont formés, leur longueur varie légèrement en fonction de la température.

Il est bien connu que la gravure anisotrope du silicium se fait selon des directions cristallographiques privilégiées [8,11], qui est attribuée à la rupture des liaisons internes [8,13]. Le nombre de liaisons internes de l'atome de silicium en surface est déterminé par l'orientation cristallographique du substrat [13]. Un atome de surface d'une orientation cristallographique (100) a deux liaisons avec le substrat [8,13]. Ces atomes de silicium forment des liaisons avec les ions F^- ou OH^- , ce qui affaiblit les liaisons internes, en raison de leur forte électronégativité. Le processus de dissolution fragilise plus les liaisons internes pour le cas (100), car deux atomes F polarisent deux liaisons internes. Par conséquent, la gravure chimique suivant la direction (100) est plus rapide que suivant (111) car pour ce cas un seul atome F polarise trois liaisons internes.

Nos résultats sont en accord avec ces explications : la gravure chimique de Si(100) conduit à la formation de nanofils de silicium perpendiculaires à la surface selon la direction $\langle 100 \rangle$.

Le dépôt de nanoparticules métalliques en surface de silicium améliore considérablement la gravure chimique suite à leur rôle de catalyseur [5]. Il a été constaté que les nanoparticules d'argent présentent une forte activité catalytique qui est due à la diminution de l'énergie d'activation E_a dans le courant cathodique (voir **chapitre II**, **éq.II-7**).

Le processus de gravure chimique dans une solution d'HF et H_2O_2 a été expliqué par Peng et al. [8] : Le côté des particules d'Ag face à la solution d'attaque agit en tant que cathode qui sert à réduire le H_2O_2 , ce processus consomme les protons H^+ et les électrons (voir **éq.II-10**), tandis que le côté des particules d'Ag face au silicium fonctionne en tant qu'anode qui sert à oxyder le silicium ce qui génère des H^+ et des électrons (voir **éq.II-11-13**). Une différence considérable de potentiel serait produite entre le site cathodique et anodique à cause de la forte résistivité du silicium par rapport à la particule d'argent. Par conséquent, un courant local d'oxydation circule du site cathodique vers le site anodique. La particule catalytique d'Ag agit comme un centre redox et un flux d'électrons circule également à l'intérieur de cette particule. Les particules d'Ag continueront leur mobilité dans le silicium tant que la réaction de production d'énergie (voir **éq.II-14**) persiste, mais avec une vitesse décroissante en raison de l'épuisement progressif du H_2O_2 en solution. La vitesse de déplacement peut être restaurée ou même accélérée par approvisionnement en H_2O_2 .

Les particules d'Ag peuvent toutefois continuer leur mouvement grâce au HF, ce qui permet la pénétration des particules d'Ag en éliminant le silicium oxydé. Les particules d'Ag continueront à s'introduire dans le silicium afin de former les nanofils.

La figure IV-10 montre la variation de la profondeur des couches attaquées en fonction de la température de gravure.

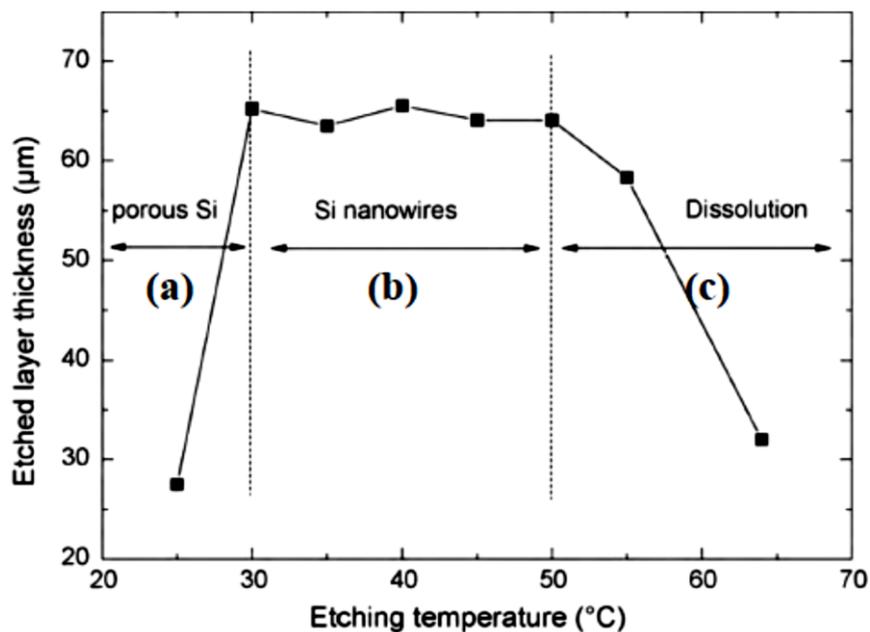


Figure IV-10: Profondeur des couches attaquées en fonction de la température de gravure :

La solution d'attaque chimique : 14.1M HF-1.9M H₂O₂-H₂O pendant 10min

D'après l'équation (éq.II-7) qui exprime le courant cathodique, théoriquement la densité du courant cathodique augmente en fonction de la température, ce qui signifie que la vitesse de gravure augmente en fonction de la température. En d'autres termes, l'épaisseur de la couche attaquée augmente indéfiniment avec la température. Cependant, la figure IV-10 montre que l'épaisseur de la couche attaquée augmente jusqu'à 30°C (palier (a)), pour ensuite se stabiliser entre 30°C et 50°C (palier (b)), pour enfin diminuer au-delà de 50° (palier (c)). En effet, les résultats obtenus ne sont pas en accord avec les prédictions de l'équation (II-7), vu que les observations au MEB ont montré que l'attaque sur la couche supérieure devient un processus non négligeable à haute température

(voir Fig.IV-9g et h). Ceci peut être expliqué par l'existence possible de deux processus de gravure chimique, l'un domine à basse température et l'autre à haute température.

Pour des températures inférieures à 30°C, l'épaisseur de la couche attaquée augmente en fonction de la température (voir Fig.IV-10, Palier (a)). Dans cette phase, la gravure se fait par un réseau de particules d'argent, qui conduit à la formation de silicium poreux [8,10]. Des résultats similaires ont été obtenus par Wu et al. sur Si(100) de type p de résistivité comprise entre 0.005-0.025 Ω .cm et à température ambiante ($\approx 25^\circ\text{C}$) [11].

Pour des températures variant entre 30°C et 50°C l'épaisseur est quasi-inchangée. Nous supposons que le processus de gravure chimique assistée par l'argent et la dissolution au niveau de la surface se font à la même vitesse.

Pour des températures supérieures à 50°C, l'épaisseur de la couche attaquée diminue avec l'augmentation de la température. Ceci suggère que le taux de dissolution au niveau de la surface l'emporte sur la gravure chimique assistée par l'argent. La dissolution au niveau de la surface peut être expliquée par l'augmentation du taux de dissolution du silicium sans l'effet catalytique des nanoparticules d'Ag. Les particules d'argent se trouvent au fond des pores, conformément aux observations au MEB (voir Fig.IV-9g,h), et par conséquent, elles ne peuvent pas participer à la gravure en surface. La gravure en surface se fait simplement par gravure chimique en présence d'HF et de H_2O_2 (technique du stain etching) car la couche supérieure est en contact continu avec la solution (HF/ H_2O_2) [10]. Ce qui explique la diminution de l'épaisseur initiale du substrat de silicium de 450 μm à 200 μm à la fin de la gravure à 65°C (voir Fig.IV-9h).

D'après Qu et al. [14], une concentration élevée de H_2O_2 mène à une vitesse élevée de gravure, et pour notre cas la concentration est de 1.9 M, ce qui explique le potentiel élevé de gravure chimique.

III.1.c Effet de la résistivité du substrat sur le processus de gravure chimique :

Les propriétés des substrats agissent de manière directe sur le processus de gravure chimique, sur la longueur des nanofils ainsi que sur leur morphologie. Afin d'étudier l'effet de la résistivité du

substrat sur le processus de gravure chimique, plusieurs substrats de différentes résistivités ont été expérimentés à savoir : $10^{-2} \Omega.cm$, $1 \Omega.cm$, $10^{+2} \Omega.cm$ et $10^{+4} \Omega.cm$.

Après avoir déposé une fine couche de nanoparticules d'Ag, les échantillons sont immergés dans la solution : $14.1M HF-1.9M H_2O_2 -H_2O$, pendant 10 min à $50^\circ C$.

La figure IV-11 représente les images MEB en plan des substrats de deux différentes résistivités $10^{-2} \Omega.cm$ et $10^{+4} \Omega.cm$ après gravure chimique.

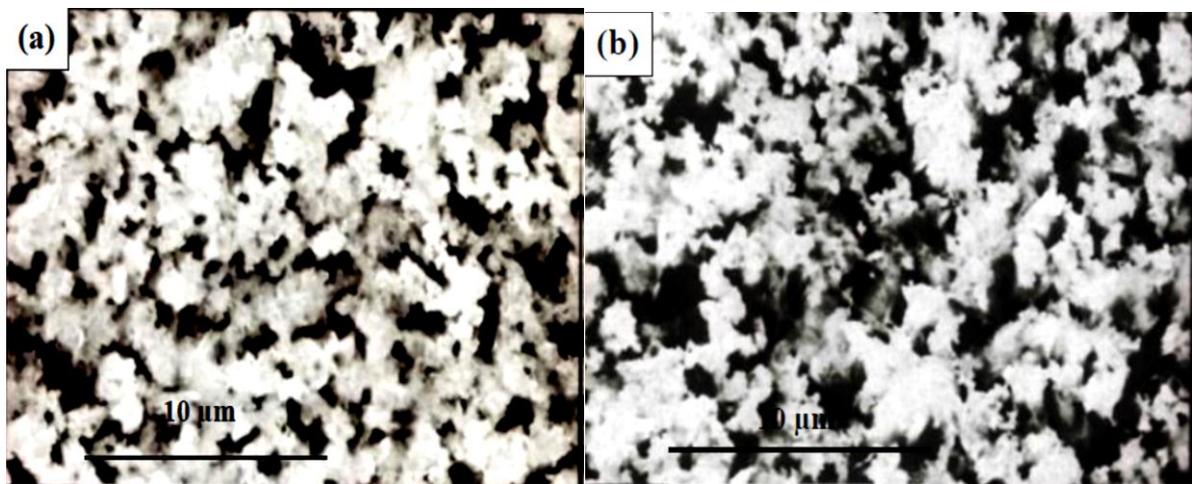


Figure IV-11: Images MEB en plan des échantillons de Si(100) après gravure chimique assistée par l'argent dans la solution : $14.1M HF-1.9M H_2O_2 -H_2O$ pendant 10min : (a) $10^{-2} \Omega.cm$, (b) $10^{+4} \Omega.cm$.

Les images MEB en plan révèlent que la morphologie est identique pour les deux cas, à l'exception que le diamètre des pores formés entre les réseaux des nanofils augmente légèrement en fonction de la résistivité.

La figure IV-12 représente les images MEB en coupe transversale de différents substrats après gravure chimique assistée par l'argent pendant 10 min à $50^\circ C$.

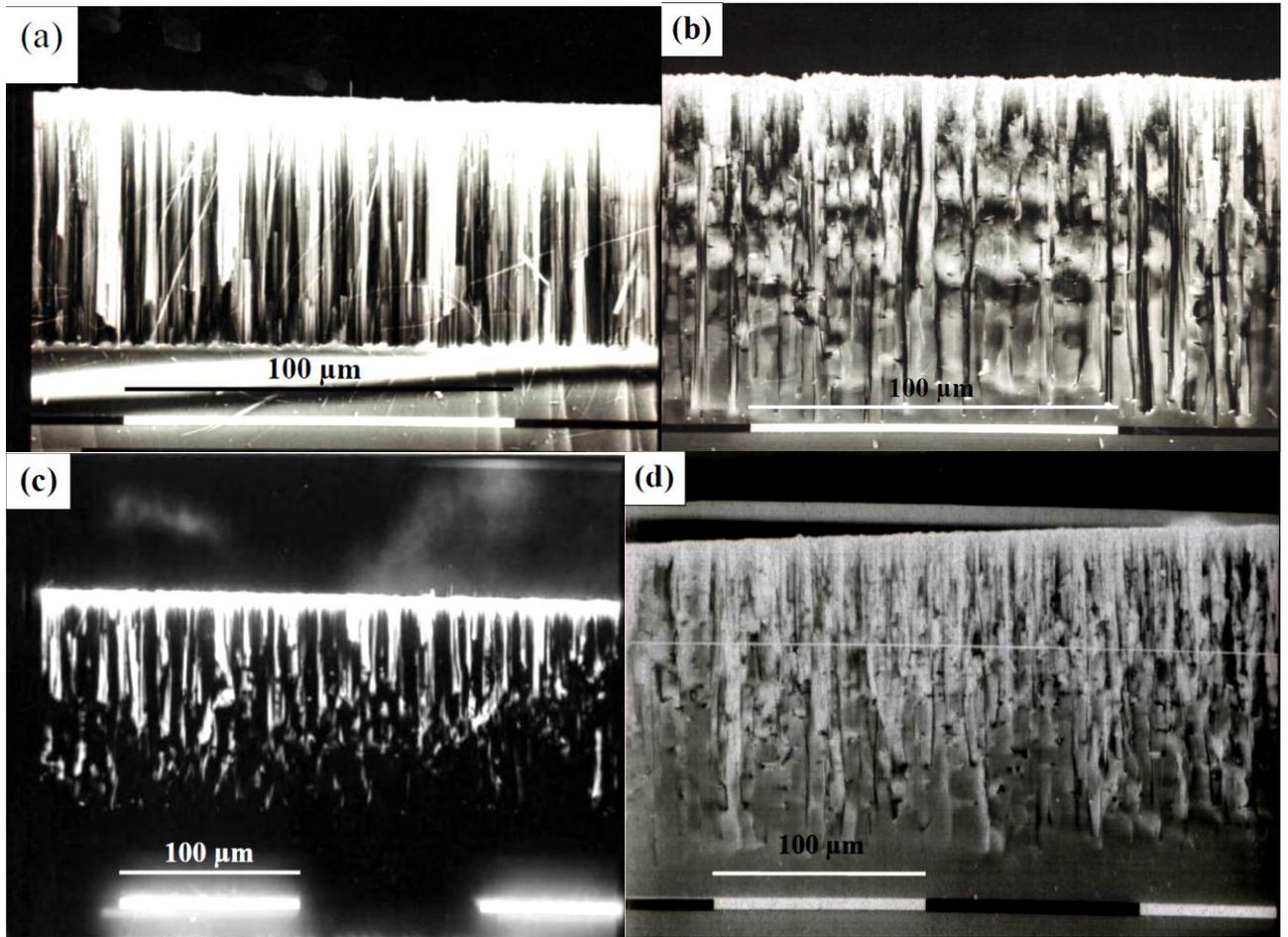


Figure IV-12: Images MEB en coupe transversale des substrats de silicium attaqués chimiquement dans la solution : 14.1M HF- 1.9M H₂O₂ -H₂O pendant 10 min à 50°C

(a) : 10⁻² Ω.cm (b) : 1 Ω.cm (c) : 10⁺² Ω.cm (d) : 10⁺⁴ Ω.cm.

La figure IV-12a montre des nanofils bien alignés et perpendiculaires à la surface. En revanche, quand la résistivité augmente, les nanofils sont formés uniquement au niveau de la couche superficielle (voir Fig.IV-12b-d). Sous cette dernière, des macropores verticaux à la surface sont également créés. La profondeur des macropores augmente avec la résistivité du substrat.

La figure IV-13, illustre l'épaisseur de la couche attaquée qui est mesurée à partir des images MEB et tracée en fonction de la résistivité du silicium.

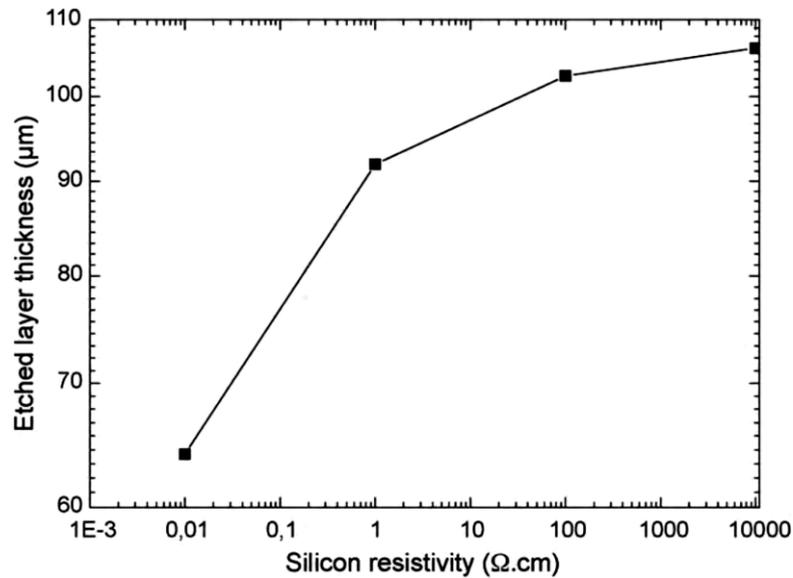


Figure IV-13: Profondeur de l'attaque chimique en fonction de la résistivité du substrat de silicium

Conditions expérimentales : 14.1M HF-1.9M H₂O₂-H₂O pendant 10 min à 50°C.

La figure IV-13, montre clairement que la profondeur de gravure augmente avec la résistivité du substrat de silicium, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par Cruz et al. [15]. Ils ont obtenu une profondeur d'attaque égale à 80 μm pour du silicium type p⁺ (10⁻² $\Omega.cm$) et 200 μm pour du silicium type p⁻ (10 $\Omega.cm$), après une attaque chimique assistée par des nanoparticules d'or dans une solution contenant du HF/H₂O₂/EtOH pendant 4h à température ambiante. Des résultats similaires ont été obtenus par Megouda et al.[16], qui montrent que la vitesse d'attaque augmente avec la résistivité pour une gravure assistée par l'or dans un mélange de HF et H₂O₂.

Zhong et al. [17] ont étudié le processus de gravure chimique du silicium assistée par l'argent, sur des substrats de différentes résistivités, pour l'élaboration de nanofils de silicium poreux. Ils ont constaté que l'augmentation de la résistivité a pour effet de porosifier plus les nanofils, résultats différents de ceux décrits par Cruz et Megouda [15,16].

III.1.d Effet des défauts cristallins introduits par implantation ionique sur le processus de gravure chimique assistée par un métal

L'implantation ionique est un moyen pour introduire des atomes d'impuretés énergétiques dans un substrat, ce qui permet la modification des propriétés physiques et électriques du matériau. Un ion pénétrant dans un substrat va perdre son énergie par chocs avec les atomes de la cible avant de finir par s'arrêter. Suite à ces chocs, l'ion peut déplacer les atomes du réseau cristallin cibles et créer ainsi sur son parcours de nombreux défauts (ponctuels, linéaires, surfaciques et volumiques). L'implantation ionique s'effectue généralement avec des ions dont la gamme d'énergie varie de 2 à 500 keV [18].

Le but de cette étude est de clarifier l'effet des défauts cristallins introduits par implantation ionique sur le processus de gravure chimique pour la formation de nanofils de silicium.

La **figure IV-14** illustre les images MEB des nanofils de silicium obtenus à partir des substrats de silicium non-implantés.

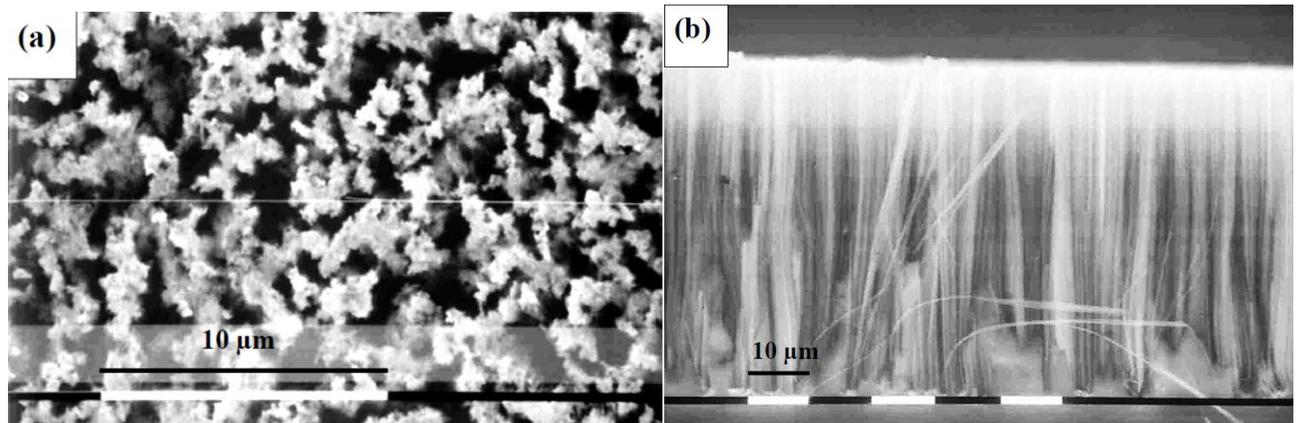


Figure IV-14: Images MEB des substrats p-Si(100) non-implantés attaqués chimiquement dans la solution :

14.1M HF-1.9M H₂O₂-H₂O pendant 15 min à 50°C: (a) Vue en plan, (b) Vue en coupe transversale.

La **figure IV-14a**, montre une vue en plan au MEB des nanofils de silicium obtenus par gravure chimique assistée par des nanoparticules d'argent. Les nanofils sont uniformément formés en surface. En coupe transversale, nous observons une large quantité de nanofils de silicium bien alignés et perpendiculaires à la surface (**Fig.IV-14b**). La longueur et le diamètre de nanofils sont respectivement $60\ \mu\text{m}$ et varie dans la gamme 20-100 nm.

La **figure IV-15** montre des images MEB en coupe transversale des substrats de Si(100) implantés au phosphore avec une dose de $10^{15}\ \text{P}^+\text{cm}^2$ et une énergie $E = 150\ \text{keV}$, ayant subi une gravure chimique assistée par l'argent pendant 10s et 15 s.

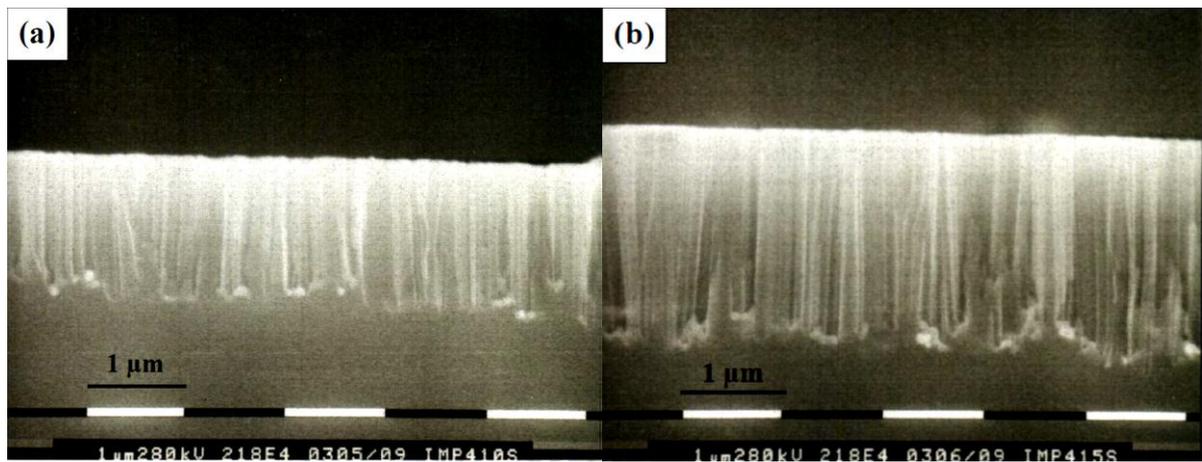


Figure IV-15: Images MEB en coupe transversale des substrats implantés au phosphore avec une dose de $10^{15}\ \text{P}^+\text{cm}^2$ et une énergie $E=150\ \text{keV}$ après gravure chimique dans la solution :

14.1M HF-1.9M H_2O_2 - H_2O à 50°C pendant: (a) 10 s, (b) 15s.

La figure **IV-15** montre les premiers moments (10s et 15s) de la gravure chimique pour la formation de nanofils de silicium sur des substrats implantés au phosphore avec une dose de $10^{15}\ \text{P}^+\text{cm}^2$ et une énergie $E=150\ \text{keV}$. Les images MEB montrent que la gravure est anisotrope, et les nanofils obtenus sont orientés perpendiculairement à la surface. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par Peng et al. [8]. La longueur des nanofils augmente en fonction du temps d'attaque, elle passe de $1.5\ \mu\text{m}$ pour 10s à $2.25\ \mu\text{m}$ pour 15s.

La figure **IV-16** montre le substrat implanté au phosphore avec une dose de $10^{15} \text{ P}^+/\text{cm}^2$ et une énergie $E=150 \text{ keV}$ après gravure chimique pendant 15 min.

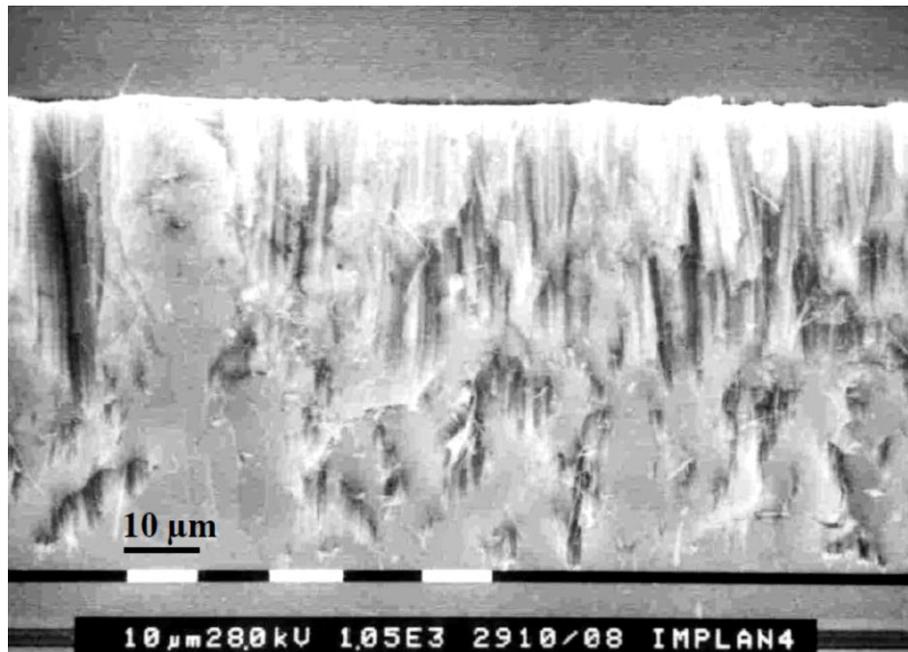


Figure IV-16: Image MEB en coupe transversale des échantillons implantés au phosphore avec une dose de $10^{15} \text{ P}^+/\text{cm}^2$ et une énergie $E=150 \text{ keV}$ après gravure chimique dans la solution : 14.1M HF-1.9M H_2O_2 - H_2O pendant 15 min à 50°C .

La figure IV-16 montre une gravure non homogène comparée au substrat non implanté (voir **Fig.IV-14b**) ; certaines régions n'ont pas été attaquées. Une couche superficielle de nanofils de silicium d'une épaisseur égale à $15 \mu\text{m}$ est formée. Toutefois, des macropores remplis de nanofils ayant différentes profondeurs au-dessous de la couche superficielle ont été observés. Certains macropores isolés ont atteint une profondeur de $68 \mu\text{m}$.

La figure IV-17 montre des images MEB en coupe transversale des échantillons de Si(100) implantés au phosphore avec une dose de $5 \cdot 10^{14} \text{ P}^+/\text{cm}^2$ et une énergie $E=20 \text{ keV}$ après gravure chimique assistée par l'argent pendant 10s et 15s.

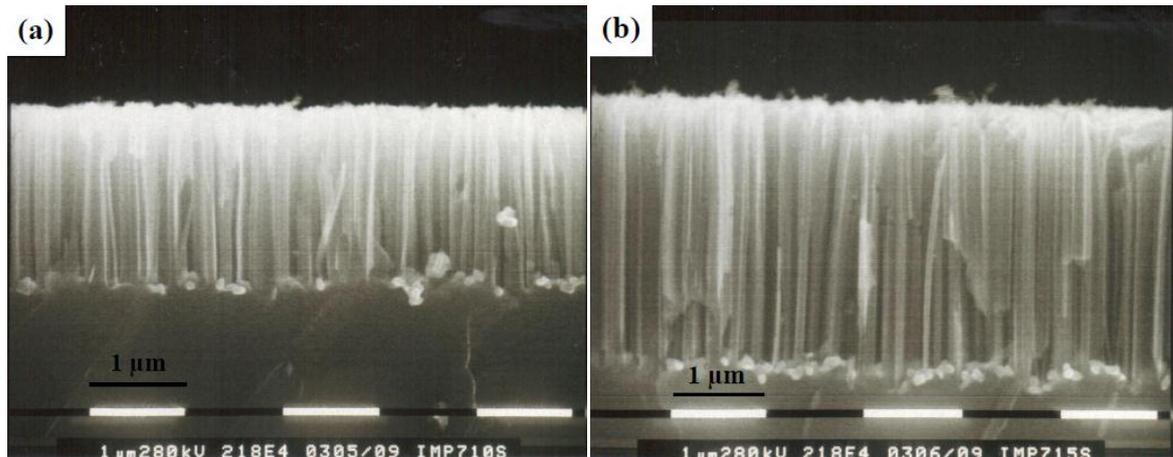


Figure IV-17: Images MEB en coupe transversale des substrats implantés au phosphore avec une dose de $5.10^{14} \text{ P}^+/\text{cm}^2$ et une énergie $E=20 \text{ keV}$ après gravure chimique dans la solution : $14.1\text{M HF}-1.9\text{M H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 50°C pendant : (a)10 s, (b) 15s.

La figure IV-17 montre les premiers moments (10s et 15s) de la gravure chimique des substrats implantés au phosphore avec une dose de $5.10^{14} \text{ P}^+/\text{cm}^2$ et une énergie $E= 20 \text{ keV}$. La gravure est anisotrope et les nanofils obtenus sont bien droits et perpendiculaires à la surface. La longueur des nanofils augmente en fonction du temps d'attaque, elle passe de $2 \mu\text{m}$ pour 10s à $3 \mu\text{m}$ pour 15s.

La **figure IV-18** montre l'échantillon implanté au phosphore avec une dose de $5.10^{14} \text{ P}^+/\text{cm}^2$ et une énergie $E=20 \text{ keV}$ après gravure chimique pendant 15 min à 50°C .

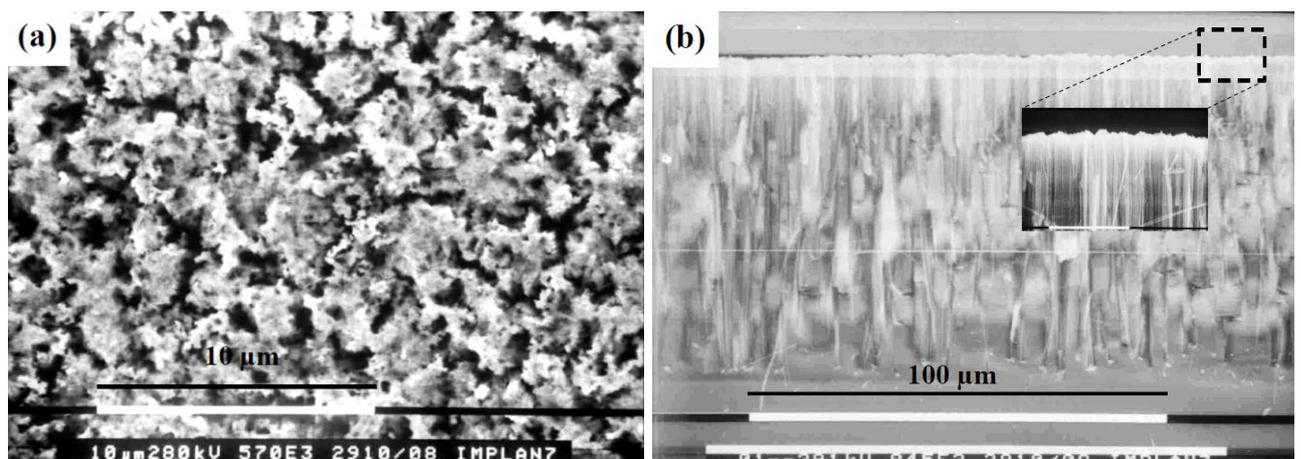


Figure IV-18: Images MEB des substrats implantés au phosphore avec une dose de $5.10^{14} \text{ P}^+/\text{cm}^2$ et une énergie $E=20 \text{ keV}$ après gravure chimique dans la solution : $14.1\text{M HF}-1.9\text{M H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 50°C pendant 15min :

(a) Vue en plan, (b) Vue en coupe transversale.

La figure **IV-18a**, montre que la morphologie de l'échantillon est presque identique à celle du substrat non-implanté (voir **Fig. IV-14a**). L'épaisseur de la couche superficielle de nanofils de silicium a augmenté de 10 μm comparé au cas précédent, voir les figures **IV-16** et **IV-18b**. En dessous de cette couche, des pores isolés remplis de nanofils de silicium sont formés atteignant des profondeurs plus importantes (85 μm). Les pores ont des diamètres plus importants que les nanoparticules d'Ag, ce qui peut être dû à une gravure chimique par un amas de particules d'Ag.

Il est bien connu que le taux de gravure est limité par deux processus : l'oxydation et la dissolution du silicium [10]. Nous supposons que la vitesse de gravure chimique est limitée par l'oxydation. Les défauts introduits par l'implantation ionique agissent comme des centres de piégeage des porteurs de charge. De cette façon, seulement une partie des trous générés par le processus redox contribuent à l'oxydation du silicium. L'accroissement de la quantité des défauts par augmentation de la dose et l'énergie de l'implantation d'ions : $5 \cdot 10^{14} \text{ P}^+/\text{cm}^2$, 20 keV (*série I*) à $10^{15} \text{ P}^+/\text{cm}^2$, 150 keV (*série II*), conduit à la diminution du taux d'oxydation, en d'autres termes le taux de gravure chimique. Par conséquent, ceci entraîne la réduction de la longueur des nanofils. Les résultats obtenus montrent bien que la longueur des nanofils a diminué de 25 μm à 15 μm quand la quantité de défauts a augmenté, voir figures IV-16 et IV-18b.

IV. Propriétés optiques :

Le silicium est le semi-conducteur le plus utilisé dans la technologie microélectronique. Cependant, dû à son gap indirect, il était exclu de la fabrication des composants optoélectroniques. La découverte du silicium poreux en 1950 par Uhlir et al. [19], et la détection de sa forte luminescence à température ambiante par Canham et al. [20], ont permis de développer des dispositifs optoélectroniques tout silicium.

IV.1 Etude de la photoluminescence de nanofils de silicium poreux élaborés par gravure chimique en une seule étape :

Les nanofils de silicium poreux, élaborés récemment par gravure chimique [11,17,21-23], présentent diverses propriétés : électroniques, thermoélectriques, photovoltaïque, photoluminescence, etc... Ces propriétés ont ouvert de nouvelles perspectives pour une nouvelle génération de dispositifs optoélectroniques à base de nanofils de silicium poreux.

Canham et al. [20] ont attribué la luminescence dans le visible du silicium poreux, obtenu par anodisation, aux effets de confinement quantiques ; les porteurs de charge créés par absorption des photons émis par un laser peuvent être confinés au sein des filaments de silicium. La section nanométrique de ces filaments impliquerait, selon Canham, un confinement des porteurs photogénérés dans le plan de la section, appelé ultérieurement confinement 1D, qui élargirait la bande interdite du silicium jusqu'au domaine du visible ; tandis que Prokers et al.[24] , ont affirmé que les propriétés de luminescence sont liées aux défauts dans l'oxyde.

Dans cette partie, et afin d'étudier le mécanisme de la luminescence des nanofils de silicium poreux, nous nous sommes intéressés à l'étude du mécanisme de la luminescence en fonction de la température de gravure et en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

La figure **IV-19** montre les spectres de luminescence des nanofils de silicium obtenus à différentes températures de gravure en fonction de la longueur d'onde d'excitation ($\lambda_1=333.6$ nm, $\lambda_2=363.8$ nm). Il faut mentionner que les nanofils de silicium en question sont les mêmes échantillons étudiés dans la partie étude morphologique de nanofils de silicium élaborés par gravure chimique assistée par l'argent en une seule étape (Partie II.3).

Les conditions expérimentales : p type Si(100) de résistivité égale à $0.01\Omega.cm$, la solution de gravure chimique : 5M HF-0.035M $AgNO_3-H_2O$ pendant 30min à différentes températures de gravure : température ambiante, $35^\circ C$, $45^\circ C$ et $55^\circ C$.

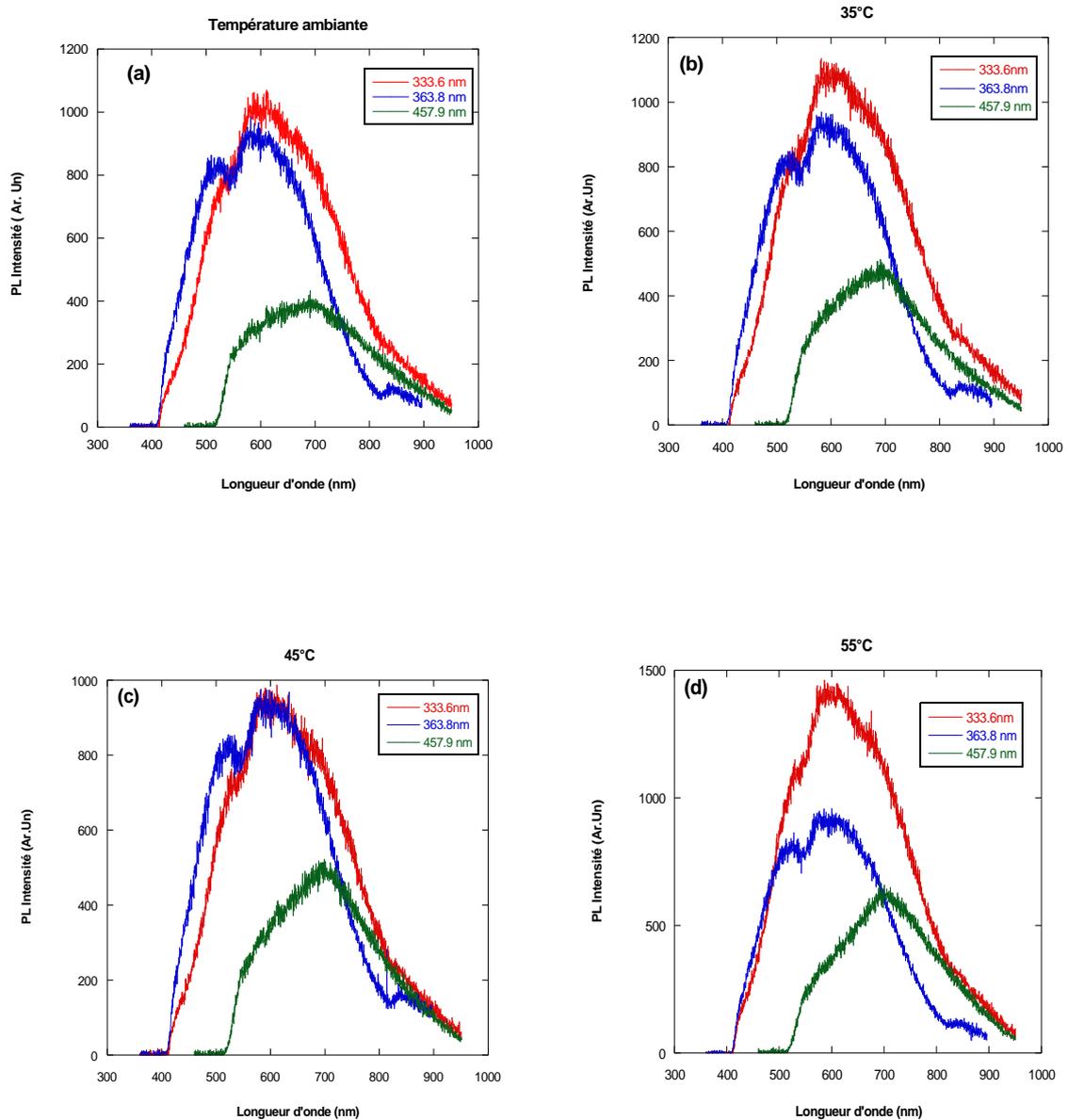


Figure IV-19: Spectres de photoluminescence des nanofils de silicium poreux élaborés par gravure chimique en une seule étape à différentes températures :(a) température ambiante, (b) T=35°C, (c) T=45°C, (d) T=55°C.

La figure **IV-19** montre, d'une part, que les nanofils de silicium poreux présentent une luminescence dans le visible et que les maxima des pics sont proches de 600 nm. Ceci est pour les spectres de luminescence obtenus à température ambiante pour les deux longueurs d'onde d'excitation ($\lambda_1 = 333.6$ nm et $\lambda_2 = 363.8$ nm).

D'après Lu et al. [25], l'augmentation de la luminescence n'est pas liée aux liaisons Si-H ou Si-O-Si de la surface ; en plus il a été reporté dans [26-28] qu'il est difficile d'établir une relation directe entre les propriétés de la luminescence dans le visible pour le silicium chimiquement attaqué et toutes les espèces chimiques, telles que les hydrures, l'oxyde, ou le siloxène présentes sur sa surface. Par conséquent, la photoluminescence enregistrée ne peut être considérée comme résultant d'un oxyde ou de ses centres relatifs mais plutôt aux nanocristallites de silicium. Le mécanisme responsable de cette luminescence est celui de l'effet de confinement quantique, qui stipule que l'intensité du pic de la photoluminescence est directement liée à la densité des nanocristallites de silicium [29].

Pour une longueur d'onde d'excitation égale à $\lambda_1 = 333.6\text{nm}$, les spectres sont centrés à 607 nm, 600 nm, 599 nm et 599 nm, pour respectivement les cas suivants : température ambiante, 35°C, 45°C et 55°C, figures IV-19(a-d) (*en rouge*). Cependant, pour le cas de la longueur d'onde d'excitation égale à $\lambda_2 = 363.8\text{ nm}$ (*en bleu*), les spectres de la PL présentent deux maxima : pour la gravure à température ambiante, nous enregistrons deux pics centrés à 517nm et 590 nm, pour 35°C à 519nm et 595 nm, pour 45°C à 523 nm et 599 nm et enfin pour 55°C à 519 nm et 593 nm.

Pour expliquer l'évolution de la PL en fonction de la longueur d'onde d'excitation, il est important de rappeler quelques notions concernant la profondeur de pénétration de l'énergie d'excitation dans une couche attaquée chimiquement. Le coefficient d'absorption est proportionnel à la quantité de matière, pour le silicium poreux il est donné par [30] :

$$\mu_{\text{Psi}} = (1-P) \cdot \mu_{\text{si}} \quad (\text{IV-1})$$

avec P : la porosité de silicium poreux, μ_{si} : le coefficient d'absorption de silicium

Alors, la profondeur de pénétration (D) dans le silicium poreux est donnée par :

$$D = 1 / \mu_{\text{Psi}} \quad (\text{IV-2})$$

Pour une porosité maximale ($P=0.9$), la profondeur de pénétration est de 50 nm ($\mu_{\text{si}} = 2.10^6\text{ cm}^{-1}$ pour $\lambda=325\text{ nm}$), uniquement les nanocristallites créés dans une couche superficielle d'une épaisseur d'environ 50 nm peuvent être excités [31]. Sachant que le silicium présente une forte absorption

pour les longueurs d'onde UV. Il est important de noter que toute la lumière émise peut s'échapper de la couche superficielle sans absorption importante, due au faible coefficient d'absorption du silicium ($\mu_{\text{si}} = 5.10^3 \text{ cm}^{-1}$ pour un pic d'émission d'une longueur d'onde égale à $\lambda = 640 \text{ nm}$) comparativement à une longueur d'onde d'excitation de 325 nm [32].

Les relations (IV-1 et IV-2) peuvent être appliquées à une couche de nanofils de silicium poreux du moment que cette couche peut être assimilée à une couche poreuse qui est constituée par le silicium et une partie inoccupé (l'air).

L'onde de longueur λ_2 (363.8 nm) a une énergie lui permettant de pénétrer plus profondément dans la structure que l'onde de longueur λ_1 (333.6 nm), et émie une faible intensité de luminescence. Cette dernière peut être attribuée au fait que les centres luminescents sont localisés en surface et seulement une partie de l'énergie incidente (λ_2) les excitent. L'autre partie d'énergie sera absorbée en profondeur sans émission importante. Toutefois, des centres radiatifs peuvent exister en profondeur et leur émission sera absorbée et n'atteignant pas la surface, lorsque leurs profondeurs dépassent la profondeur de pénétration (D) [31].

Une intensité de photoluminescence maximale est obtenue pour la longueur d'onde λ_1 , cela confirme que les centres radiatifs se trouvent en surface. Car la profondeur de pénétration (D) est faible comparé à celle de λ_2 .

Les pics des spectres de photoluminescence obtenus après excitation avec une longueur d'onde $\lambda_3 = 457.9 \text{ nm}$ ont subi un déplacement vers des grandes longueurs d'onde (700 nm). L'onde de longueur λ_3 est moins énergétique que λ_1 et λ_2 , et de ce fait sa profondeur de pénétration est plus importante. Donc des nanocristallites luminescents de dimensions plus grandes se trouvant en profondeur sont à l'origine de cette émission conformément avec la littérature [29]. La faible intensité de la photoluminescence enregistrée est liée à leur faible densité.

La figure IV-19 montre que l'intensité de photoluminescence ne change pas d'une manière significative avec la température pour les trois longueurs d'onde d'excitation. A l'exception de la température 55°C (voir **Fig.IV-19c**), une intensité de photoluminescence plus importante est enregistrée pour la longueur d'onde d'excitation 333,6 nm. Ceci peut être attribué à la forte porosification des nanofils de silicium, ce qui signifie une forte densité de nanocristallites. Ce résultat est en accord avec les observations au MEB. Il est bien connu que l'intensité de PL est liée

à la densité des nanocristallites dans le silicium poreux, ce qui correspond parfaitement à nos résultats [29].

D'après les résultats obtenus, il semble qu'il existe une distribution de la dimension des nanocristallites en fonction de la profondeur. Des nanocristallites de petites dimensions avec une forte densité se trouvent au niveau de la couche superficielle. Cependant, des nanocristallites avec des dimensions plus importantes avec une faible densité se trouvent plus profond dans le silicium.

IV.2 Etude de la photoluminescence de nanofils de silicium élaborés par gravure chimique en deux étapes :

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de la photoluminescence des échantillons dont les images MEB sont représentées dans les figures (IV-14, IV-16 et IV-18).

La figure IV-20, représente les spectres de photoluminescence des substrats ayant subi une gravure chimique assistée par l'argent dans la solution : 14.1M HF-1.9M H₂O₂-H₂O pendant 15 min à 50°C.

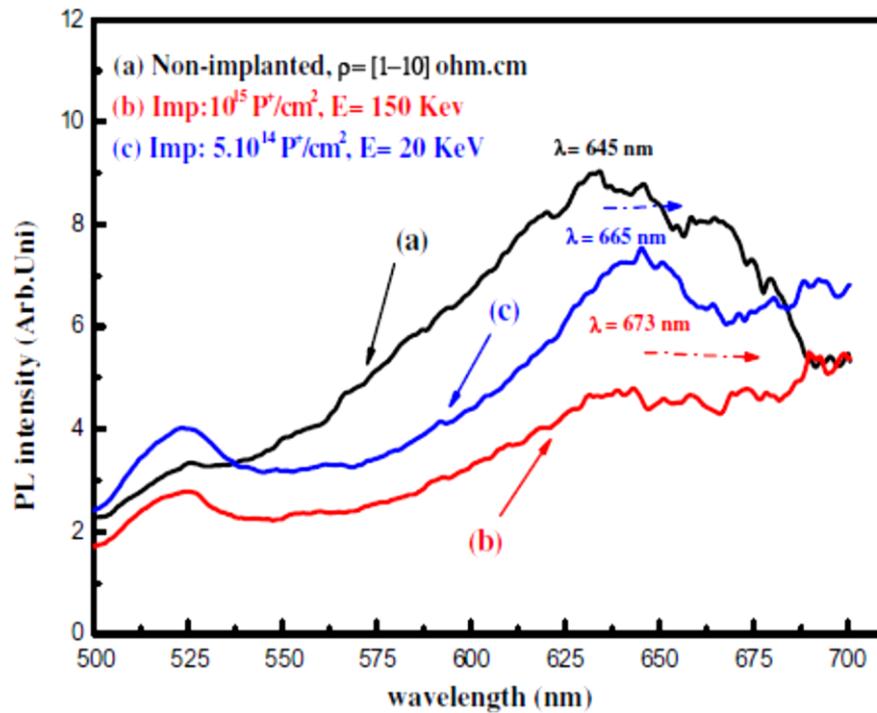


Figure IV-20: Spectres de photoluminescence des échantillons de silicium (100) après gravure chimique assistée par l'argent : (a) non-implanté, (b) implanté au phosphore à une dose de $10^{15} \text{ P}^+/\text{cm}^2$ et une énergie $E=150 \text{ keV}$, (c) implanté au phosphore à une dose de $5.10^{14} \text{ P}^+/\text{cm}^2$ et une énergie $E= 20 \text{ keV}$.

Il faut mentionner que tous les échantillons obtenus dans ce cas présentent une faible intensité de photoluminescence comme le montre la figure IV-20. Nous constatons que l'intensité de luminescence est fortement affectée par les paramètres d'implantation ionique. Elle diminue avec l'augmentation de la quantité des défauts introduits. La décroissance de la photoluminescence est associée à la création des défauts qui peuvent réagir en tant que centres de recombinaison non radiatifs. Ceci est en accord avec les résultats rapportés par Xi-Mao et al. [33] qui ont étudié l'influence des dommages causés par l'implantation ionique sur les propriétés optiques du silicium poreux. Ils ont conclu que l'intensité de PL diminue graduellement avec l'augmentation de la dose d'implantation ionique.

La photoluminescence observée ne peut pas être attribuée à l'effet du confinement quantique dans les nanofils de silicium car leur diamètre est supérieur à 5nm (rayon de Bohr) [34]. Alors, il peut être supposé que les nanocristallites de faibles dimensions formés sur les parois des nanofils de silicium sont responsables de l'émission de la photoluminescence. Les spectres de la figure IV-20

montrent que l'accroissement de la dose et l'énergie d'implantation conduit à un déplacement du spectre de luminescence vers les grandes longueurs d'onde, en accord avec les explications de Xi-Mao et al. [33].

Pour l'échantillon non implanté, le pic de luminescence est centré à 645 nm, il est déplacé à 665 nm une fois modifié par implantation au phosphore avec une dose égale à $5 \cdot 10^{14} \text{ P}^+/\text{cm}^2$ et une énergie $E= 20 \text{ keV}$, et à 673 nm pour l'implantation au phosphore avec une dose égale à $10^{15} \text{ P}^+/\text{cm}^2$ et une énergie $E= 150 \text{ keV}$. Conformément à l'hypothèse du confinement quantique, ce déplacement est dû à l'augmentation des dimensions des nanocristallites comme il a été expliqué par Xi-Mao et al. [33].

IV.3 Etude de la réflectivité de nanofils de silicium élaborés par gravure chimique en deux étapes:

La minimisation des pertes par réflexion a une importance cruciale pour l'obtention de cellules solaires avec un rendement élevé. La surface supérieure des cellules solaires est généralement texturisée par gravure chimique dans un bain alcalin, ou par un traitement antireflet. Des couches transparentes telles que : SiO_x , TiO_x , ZnO , ITO ou Si_3N_4 sont généralement utilisées comme traitement antireflet sur le silicium [35].

Les nanofils de silicium peuvent remplacer la texturisation de la surface et le traitement antireflet pour la réduction de la réflectance dans les cellules solaires.

La **figure VI-21** représente les spectres de réflectivité des substrats ayant subi une gravure chimique assistée par l'argent dans la solution : $14.1\text{M HF}-1.9\text{M H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ pendant 15 min à 50°C .

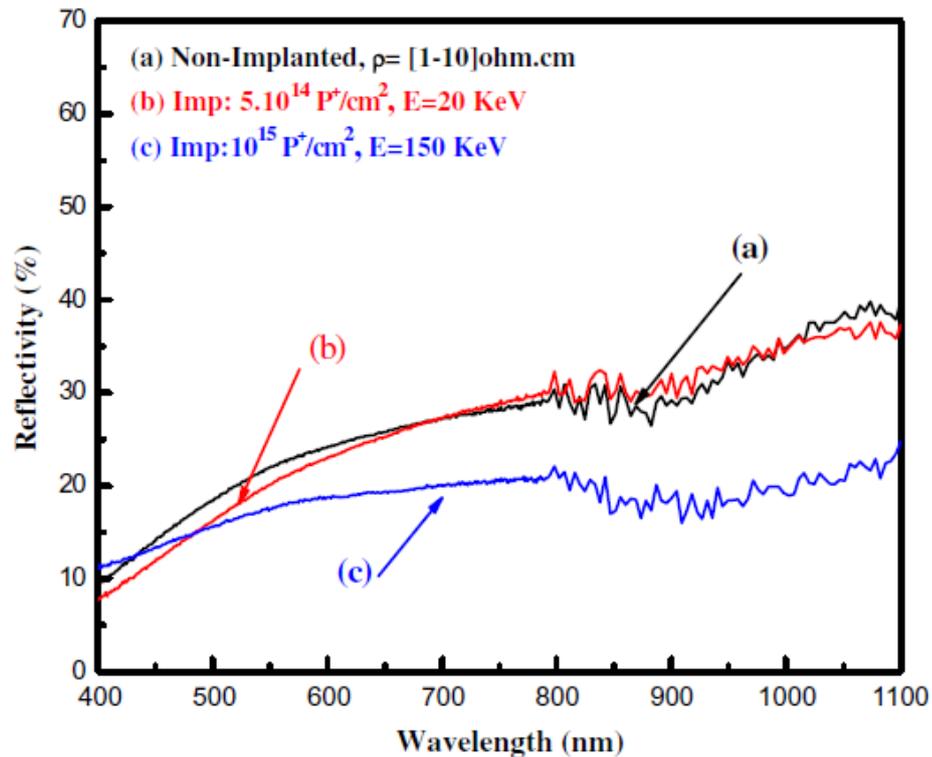


Figure IV-21: Spectres de réflectivité des échantillons de silicium (100) après gravure chimique assistée par l'argent : (a) non-implanté, (b) implanté au phosphore avec une dose de $5.10^{14} \text{ P}^+/\text{cm}^2$ et une énergie $E=20 \text{ keV}$, (c) implanté au phosphore avec une dose de $10^{15} \text{ P}^+/\text{cm}^2$ et une énergie $E=150 \text{ keV}$.

La figure IV-10 montre que la réflectivité est fortement affectée par les paramètres d'implantation ionique (énergie et dose). Elle diminue avec l'augmentation de la quantité des défauts introduits dans le substrat (voir **Fig.IV-21c**). Ce comportement ne peut être expliqué que par le changement de la morphologie de la surface en fonction des paramètres d'implantation. D'après Koyonov et al. [35], pour réduire la réflectivité, la surface de texturisation doit être fine et contenir des éléments à des échelles nanométriques. Cao et al. [36], suggèrent que la forte réduction de la réflectivité obtenue après attaque chimique dans une solution acide assistée par Pt, est générée par la présence d'éléments à des échelles nanométriques en surface du silicium poreux. Nos résultats sont en accord avec ces suggestions. En effet, les échantillons fortement endommagés présentent une rugosité nanométrique en surface (**Fig.IV-18a**). En revanche, les échantillons non implantés ou qui présentent un endommagement moindre montrent une rugosité à une échelle macroscopique en

surface (**Fig.IV-14a**). Ces résultats montrent clairement que l'implantation ionique est une méthode très efficace pour réduire la réflectivité en surface.

V. Conclusion :

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par l'argent en une seule et deux étapes. Nous avons étudié les différents paramètres expérimentaux qui influencent sur le processus d'élaboration tels que : la température de gravure, la résistivité des substrats utilisés ainsi que les défauts cristallins introduits par implantation ionique. Les propriétés morphologiques et optiques ont été étudiées concernant les échantillons obtenus. Nous avons également étudié la décoration de nanofils de silicium par de nanoparticules métalliques (argent et cuivre) en utilisant le processus de dépôt chimique du métal (EMD).

VI. Bibliographie:

- [1] *Kuiqing Peng*, Yunjie Yan, Shangpeng Gao and Jing Zhu, Dendrite-Assisted Growth of Silicon Nanowires in Electroless Metal Deposition, *Adv.Funct.Mater.*, 2003,13.
- [2] *Kuiqing Peng*, Yun-Jie Yan, Shang-Peng Gao, and Jing Zhu, Synthesis of large-Area Silicon Nanowire Arrays via Self-Assembling Nanoelectrochemistry, *Adv.Mater.*2002,14.
- [3] *Allon I. Hochbaum*, Daniel Gargas, Yun Jeong Hwang, and Peidong Yang, Single Crystalline Mesoporous Silicon Nanowires, *Nano Letters*, 2009, 9, pp: 3550-3554.
- [4] *Thi Phuong Nhung Nguyen*, Fabrication of Nanostructured Silicon Substrates for the Development of Superomniphobic Surfaces and Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry Analysis of Biomolecules, Thèse de doctorat, Univeristé de Lille 1, 2011.
- [5] *Kuiqing Peng*, Juejun Hu, Yunjie Yan, Yin Wu, Hui Fang, Ying Xu, Shuitong Lee, and Jing Zhu, Fabrication of Single-Crystalline Silicon Nanowires by Scratching a Silicon Surface with Catalytic Metal Particles, *Adv. Funct. Mater.* 2006, 16, pp:387–394
- [6] *Cullis, A. G.; Canham, L. T.; Calcott, P.D. J.*, The structural and luminescence properties of porous silicon. *J. Appl. Phys.* 1997, 82, pp: 909-965.
- [7] *Feng-Yun Wang*, Qing-Dan Yang, Gang Xu, Ngai-Yu Lei, Y.K.Tsang, Ning-Bew Wong and Johnny C. Ho, Highly active and enhanced photocatalytic silicon nanowire arrays, *Nanoscale*, 2011,3, pp: 3269-3276.
- [8] *Kuiqing Peng*, Aijiang Lu, Ruiqin Zhang and Shuit-Tong Lee, Motility of Metal Nanoparticles in Silicon and Induced Anisotropic Silicon Etching, *Adv. Funct. Mater.* 2008,18, pp: 3026-3035.
- [9] *T. Ohmi, T. Imaoka, I. Sugiyama, and T. Kezuka*, Metallic Impurities Segregation at the Interface Between Si Wafer and Liquid during Wet Cleaning, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139, pp: 3317-3335
- [10] *C. Chartier, S. Bastide, C. Lévy-Clément*, Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H₂O₂, *Electrochimica Acta.*, 2008, 53, pp: 5509-5516
- [11] *Shao-long Wu*, Ting Zhang, Rui-ting Zheng, Guo-an Cheng, facile morphological control of single-crystalline silicon nanowires, *Applied Surface Science*, 2012, 258, pp 9792-9799.
- [12] *Xianzhong Sun*, Linhan Lin, Zhengcao Li, Zhengjun Zhang, Jiayou Feng, Fabrication of silver-coated silicon nanowire arrays for surface-enhanced Raman scattering by

- galvanic displacement processes, *Applied Surface Science*, 2009, 256,pp: 916-920.
- [13] *Zhipeng Huang* , Nadine Geyer , Peter Werner , Johannes de Boor , and Ulrich Gösele, Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review, *Adv. Mater.* 2011, 23, pp: 285–308.
- [14] *Yongquan Qu*, Lei Liao, Yujing Li, Hua Zhang, Yu Huang, and Xiangfeng Duan, Electrically Conductive and Optically Active Porous Silicon Nanowires, *Nano Letters*, 2009, 9,pp: 4539-4543.
- [15] *S.Cruz*, A.H-d'orville, J.Müller, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152.
- [16] *N. Megouda*, T. Hadjersi,G.Piret and R. Boukherroub, Au-assisted electroless etching of silicon in aqueous HF/H₂O₂ solution, *Applied Surface Science*, 2009, 255,pp:6210-6216.
- [17] *Xing Zhong*,Yongquan Qu, Yung-Chen Lin, Lei Liao, and Xiangfeng Duan, Unveiling the Formation Pathway of Single Crystalline Porous Silicon Nanowires, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, 3,pp: 261–270.
- [18] *Toufik Hadjersi*, Implantation ionique dans le silicium: Application a la réalisation de détecteurs de particules Alpha de haute résolution, thèse de magister, 1994.
- [19] A.Uhlir, Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon, *Bell Syst. Tech. J.* ,1956, 35,pp : 333-347.
- [20] *L.T.Canham*, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 57,pp:1046-1048.
- [21] *Kuiqing Peng*,Xin Wang, and Shuit-Tong Lee, gas sensing properties of single crystalline porous silicon nanowires, *Applied physics letters*, 2009, 95, pp:243112.
- [22] *Haiping He*,Chao Liu, Luwei Sun and Zhizhen Ye, temperature-dependent photoluminescence properties of porous silicon nanowires arrays, *Applied physics letters*, 2011, 99, pp:123106.
- [23] *Yongquan Qu*, Hailong Zhou and Xiangfeng Duan, Porous silicon nanowires, *Nanoscale*, 2011,3, pp: 4060-4068.
- [24] *S.M.Porkes*,W.E.Carlos,O.J.Glembocki,*Phys.Rev.*,1994,B50,pp: 17093.
- [25] *Y.W.Lu*,X.W.Du,J.Sun,X.Han,S.A.Kulinich, *j.Appl.Phy.*, 2006,100,pp: 063512.
- [26] *N. Megouda*, thèse de doctorat science, élaboration et caractérisation de nanostructures de silicium par gravure chimique assistée par un métal: Application en photocatalyse, 2012.

- [27] *S.Banerjee*,K.L.Narasimhan,A.Sardesai, Role of hydrogen- and oxygen-terminated surfaces in the luminescence of porous silicon,Phys.Rev.B, 1994, 49,pp: 2915.
- [28] A.G.Cullis,L.T.Canham,P.D.J.Calcott, The structural and luminescence properties of porous silicon ,J. Appl.Phy. ,1997,82,pp: 909.
- [29] G.Iedoux,O.Guillois,D.Porterat,C.Reynaud,F.Huisken,B.Kohn,V.Paillard, Phys.Rev. B, 2000, 62 , pp : 15942.
- [30] T.Hadjersi, N.Gabouze, Photodetectors based on porous silicon produced by Ag-assisted electroless etching,Opt.Mater., 2008, 30 ,pp: 865.
- [31] N.Megouda, Bi-assisted chemical etching of silicon in HF/Co(NO₃)₂ solution, Journal of luminescence, 2009, 129, pp: 221-225.
- [32] *S.M,Sze*, physics of semiconductor devices, wiley, New york, 1969.
- [33] *Xi Mao Bao*,Haiqiang Yang and Feng Yan, influence of ion irradiation damage on properties of porous silicon,J.Appl.Phys. ,1996, 79.
- [34] *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, 2000, 72,pp: 117–120.
- [35] *Svetoslav Koynov*, Martin S. Brandt, and Martin Stutzmann, Black nonreflecting silicon surfaces for solar cells, Applied Physics Letters 88, 203107,2006.
- [36] *Meiwen Cao*,Xiaoyan Song, Jin Zhai, Jinben Wang, and Yilin Wang, Fabrication of Highly Antireflective Silicon Surfaces with Superhydrophobicity, J. Phys. Chem. B 2006, 110, pp:13072-13075.

***Chapitre V : Applications de Nanofils de
Silicium en Photocatalyse Hétérogène***

Sommaire Chapitre V :

I. Introduction

II. Application de nanofils de silicium pour la réduction d'oxyde de graphène sous illumination UV

II.1 Introduction

II.2 Photoréduction de l'oxyde de graphène

II.3 Expérience de la photoréduction

II.3.1 Préparation de l'oxyde de graphène

II.3.2 Préparation de nanofils de silicium

II.3.3 Réduction de l'oxyde de graphène en présence de nanofils de silicium

II.3.4 Résultats et discussions

II.3.4.1 Caractérisation par spectrophotométrie UV/Visible

II.3.4.2 Analyse par spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

II.3.4.3 Analyse par microscope à force atomique (AFM)

II.4 Mécanisme de photoréduction de l'oxyde de graphène (GO)

II.5 Conclusion

III. Application de nanofils de silicium à la réduction de chrome hexavalent Cr (VI) en chrome trivalent Cr (III) sous lumière visible

III.1 Introduction

III.2 Réduction photocatalytique de Cr(VI) en Cr(III)

III.3 Expérience de la photoréduction de chrome (VI)

III.3.1 Préparation de nanofils de silicium

III.3.2 Photoréduction de chrome (VI)

III.3.3 Analyse par spectrophotométrie UV/Visible

III.4 Application de nanofils de silicium hydrogénés pour la photoréduction de chrome (VI) sous lumière visible

III.4.1 Effet d'addition d'acides organiques sur la photoréduction de chrome (VI) en présence de nanofils de silicium

III.5 Photoréduction de chrome (VI) en présence de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules métalliques (Ag, Cu)

III.6 Mécanisme de la photoréduction de Cr(VI)

III.7 Conclusion

IV. Application de nanofils de silicium pour la dégradation de la rhodamine B sous lumière visible

IV.1 Introduction

IV.2 Expérience de dégradation de la rhodamine (B)

IV.2.1 Préparation de nanofils de silicium

IV.2.2 Analyse par spectrométrie UV-vis

V. Application de nanofils de silicium et de graphène pour la dégradation de la rhodamine B

V.1 Introduction

V.2 Préparation de substrats de nanofils de silicium avec dépôt de graphène

V.3 Expérience de la photodégradation de la rhodamine (B)

V.4 Mécanisme

VI Conclusion

VII. Bibliographie

I. Introduction :

Les nanofils de silicium ont montré une excellente activité photocatalytique contrairement au silicium massif [1], qui est considéré comme un mauvais catalyseur pour la photodégradation de polluants organiques. L'importante surface spécifique de nanofils de silicium joue un rôle important dans l'augmentation de l'adsorption des accepteurs ou donneurs d'électrons à la surface d'où une meilleure efficacité photocatalytique [2].

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés photocatalytiques de nanofils de silicium cristallin hydrogénés et de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules métalliques (argent et cuivre) pour : la réduction de l'oxyde de graphène, la réduction du chrome(VI) en chrome (III) ainsi que la photodégradation de la rhodamine (B). Nous avons également utilisé de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules métalliques avec un dépôt de graphène réduit en surface pour la photodégradation de la RhB.

II. Application de nanofils de silicium pour la réduction de l'oxyde de graphène sous illumination UV :

II.1 Introduction

Depuis 2004, les scientifiques ont orienté leurs intérêts vers un nouveau cristal nommé le *graphène*. Les premières études de caractérisation et d'isolation du graphène ont été publiées vers la fin de l'année 2004 dans la revue Nature par les deux lauréats du prix Nobel (2010), Professeur *André Geim* et Professeur *Konstantin Novoselov*.

Le graphène est un cristal bidimensionnel constitué de carbone de type sp^2 formant des cellules hexagonales, l'épaisseur de chaque feuillet de graphène est celle d'un seul atome de carbone (≈ 0.34 nm). De ce fait, le graphène est le plus fin matériau qui peut exister dans la nature. En plus de son épaisseur infiniment petite, les feuillets de graphène sont robustes et stables.

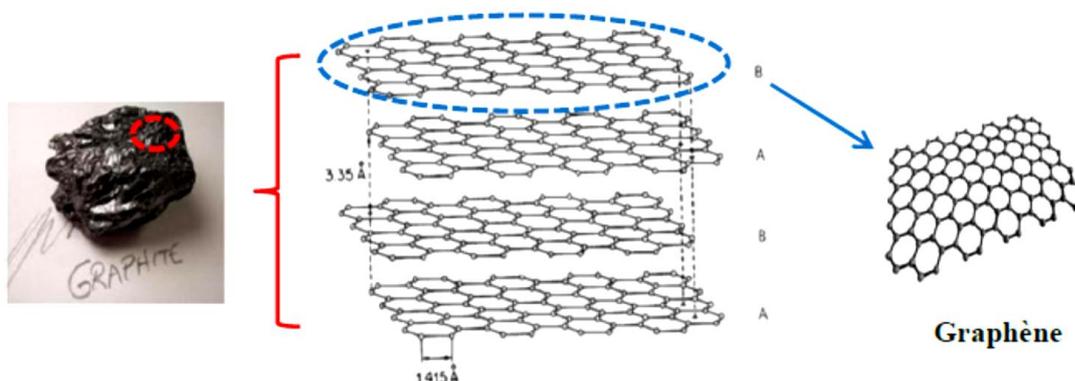


Figure V-1 : Du graphite vers le graphène.

La figure V-1 montre que le graphite (qu'on trouve tout simplement dans les mines des crayons), est constitué par des feuillets de graphène séparé par 3.35 Å le long de la direction à la normale et une distance égale à 1.41 Å qui sépare les atomes de carbone. Comme nous avons déjà mentionné, les atomes de carbone sont fortement liés par des liaisons covalentes type sp^2 , tandis que les liaisons qui relient les feuillets sont faibles de type π , ce qui explique son clivage et sa faible dureté.

Le graphène possède des propriétés électroniques, mécaniques et thermiques uniques. Grâce à sa structure bidimensionnelle, les électrons se déplacent sur le graphène à une vitesse de 1000 Km/s soit 30 fois plus que dans le silicium. Il est aussi très résistant (200 fois plus que l'acier) et très léger (6 fois plus que l'acier). L'ajout de graphène dans un polymère augmente la dureté et la stabilité thermique de celui-ci. Ces propriétés remarquables ont permis son utilisation dans plusieurs domaines : biocapteurs, stockage de l'énergie et sa conversion, cellules solaires, catalyseurs, composants électroniques rapide (transistors rapides), etc...

Plusieurs méthodes sont utilisées pour l'obtention de graphène : Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur des surfaces de silicium ou métal, permet d'étudier facilement les propriétés physique, optique et électronique du graphène [3,4]. Il permet d'obtenir du graphène de haute qualité avec la possibilité de contrôler l'épaisseur.

➤ *L'inconvénient de cette technique c'est qu'elle est trop coûteuse et peu reproductible.*

Exfoliation des feuillets de graphène par oxydation chimique en utilisant des oxydants forts : HNO_3 , H_2O_2 , KMnO_4 . Elle est élaborée en deux processus (oxydation ensuite réduction) [5].

Le processus d'oxydation permet d'obtenir de l'oxyde de graphène (GO), qui contient en plus des feuillets de carbone des groupements d'oxygène : hydroxyle (-OH), époxyde (C-O-C), carbonyle (C=O) et carboxyle (COOH). Ces fonctions le rendent soluble dans des solvants organiques polaires ainsi que dans l'eau. La méthode la plus utilisée pour l'obtention de l'oxyde de graphène est celle de Hummers et Offeman [6].

Plusieurs méthodes sont utilisées pour la réduction de l'oxyde de graphène, par traitement thermique à des températures extrêmement élevées [7,8], par des irradiations avec des flashes dans le visible [9], etc...

La réduction chimique de GO en utilisant de l'hydrazine et ses dérivées a été l'approche la plus utilisée jusqu'à présent [10,11]. Leur utilisation nécessite une manipulation très spécifique, car ils sont hautement toxiques et instables.

Durant les dernières années, de nouvelles méthodes ont été développées pour la réduction de l'oxyde de graphène en utilisant des agents réducteurs écologiques [1] tels que : l'acide ascorbique [13], le sucre [14], la mélatonine [15] et des bactéries [16]. Cependant leur utilisation est accompagnée par la contamination de la matrice du graphène suite à l'insertion de certaines molécules constituant l'agent réducteur. La présence de différentes molécules dans les feuillets de graphène peut réduire le contact électrique entre les feuilles du graphène.

La réduction électrochimique a été également utilisée pour la production de larges feuillets de graphène en absence d'agent réducteur, sauf qu'elle possède quelques défauts à cause de la vitesse élevée de réduction [17].

Les propriétés photocatalytiques de TiO_2 [18,19] et ZnO [20,21] ont été également exploitées pour la réduction de l'oxyde de graphène. Matsumoto et al. [22], ont réussi à

réduire l'oxyde de graphène sous irradiation UV en présence de H₂ et N₂ à température ambiante et en absence de photocatalyseur.

II.2 Photoréduction de l'oxyde de graphène :

Dans notre travail, nous avons utilisé les propriétés photocatalytiques des nanofils de silicium hydrogénés ainsi que celles des nanofils de silicium décorés par des nanoparticules métalliques pour la réduction de l'oxyde de graphène sous illumination UV. Une irradiation directe sous UV ($\lambda=312$ nm) d'une solution aqueuse d'oxyde de graphène en présence de nanofils de silicium nous a permis de réduire l'oxyde de graphène après 6h d'irradiation.

II.3 Expérience de la photoréduction :

II.3.1 Préparation de l'oxyde de graphène :

L'oxyde de graphène a été synthétisé à partir de la poudre naturelle de graphite par la méthode de Hammers et Offeman [6]. Brièvement, la méthode consiste à oxyder le graphite dans un mélange de permanganate de potassium (KMNO₄) et de l'acide sulfurique concentré (H₂SO₄), puis l'extraire par ultracentrifugation. Cette méthode est décrite en détail dans la référence [6]. Dans notre travail, l'oxyde de graphène nous a été fourni par notre collaborateur Dr. Manash R. Das de l'institut de la science et technologie de Jorhat en Inde.



Figure V-2 : Oxyde de graphène en suspension (0.1 mg ml⁻¹).

La figure V-2 montre l'oxyde de graphène en solution aqueuse, d'une concentration égale à 0.1 mg ml^{-1}

II.3.2 Préparation de nanofils de silicium :

Les échantillons de nanofils de silicium d'une superficie égale à $(1 \times 1 \text{ cm}^2)$ utilisés dans notre étude ont été préparés par gravure chimique assistée par l'argent du silicium cristallin en une seule étape dans la solution : $5\text{M HF}-0.035\text{M AgNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, selon les étapes décrites dans le chapitre III (Parties II.1 et III). Nous avons également utilisé des nanofils de silicium décorés par des particules métalliques (Ag, Cu) par la méthode EMD comme il a été détaillé dans le chapitre III (Parties III.2.1 et III.2.2). Pour le dépôt de particules d'argent, la solution utilisée est : $1.45\text{M HF}-0.035\text{M AgNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ pendant 60 s. Les photos MEB correspondantes sont présentées dans le chapitre (IV) respectivement, dans les figures IV-2, IV-3(d, h) et IV-6 (b, d).

II.3.3 Réduction de l'oxyde de graphène en présence de nanofils de silicium :

Nous avons placé un tube en quartz contenant 5 mL d'une solution aqueuse d'oxyde de graphène (0.1 mg ml^{-1} diluée à 1/100) dans un réacteur UV ($\lambda=312 \text{ nm}$), conçu à l'IEMN-Lille et contenant 08 lampes d'une puissance globale égale à 120 W, pendant 6h sous plusieurs conditions :

- Irradiation directe,
- En présence des échantillons de nanofils de silicium hydrogénés (SiNFs-H),
- En présence des échantillons de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules d'argent (SiNFs/AgNPs),
- En présence des échantillons de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules de cuivre (SiNFs/CuNPs).

II.3.4 Résultats et discussions :

II.3.4.1 Caractérisation par spectrophotométrie UV/Visible :

La figure V-3 montre les spectres d'absorbance de l'oxyde de graphène après 6h d'irradiation sous UV en présence de différents photocatalyseurs. Le spectrophotomètre UV-visible (Perkin Elmer lambda UV-vis 950), qui se trouve au niveau de l'IRI nous a permis d'enregistrer les spectres d'absorption de la solution irradiée.

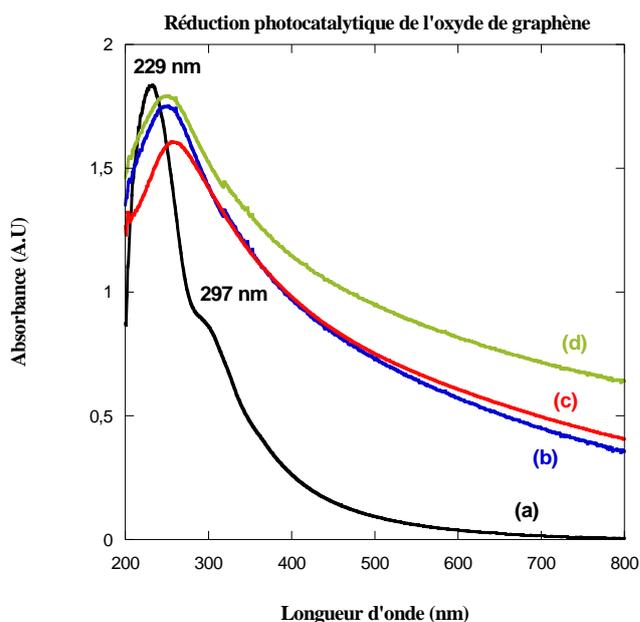


Figure V-3 : Spectre UV-Vis d'une suspension aqueuse de GO : (a) avant, (b) après irradiation à 312 nm pendant 6h en absence de nanofils de silicium, (c) en présence de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules de cuivre, (d) en présence de nanofils de silicium hydrogénés.

L'oxyde de graphène (GO) est caractérisé par une forte absorbance centrée à 229 nm et un épaulement à 297nm [23]. Après irradiation directe de GO dans le réacteur UV ($\lambda=312$ nm) pendant 6h, le spectre d'absorbance principale a subi un déplacement de 229 nm à 251 nm (voir **Fig.V-3b**). De plus, l'intensité de la queue d'absorption dans la

région > 300 nm a considérablement augmenté. Nous suggérons que les nanofeuillets de GO ont été réduits et les conjugaisons électroniques dans les nanofeuillets de GO ont été rétablies lors de la réduction photochimique.

L'introduction de l'échantillon de nanofils de silicium hydrogénés mène après irradiation ($\lambda=312$ nm, $t=6$ h) à une augmentation significative du spectre d'absorption et ceci pour tout le spectre du visible (voir **Fig.V-3d**). Nous remarquons également, que le spectre d'absorbance n'a pas subi un déplacement comme pour le cas d'irradiation sans les nanofils de silicium. Des résultats semblables ont été obtenus pour le cas de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules d'argent. Finalement, la réduction quasi-totale de GO a été réalisée en présence de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules de cuivre. Le maximum du spectre d'absorption a subi un déplacement vers le rouge à 260 nm (voir **Fig.V-3c**). Il est à noter que la baisse de l'intensité d'absorption n'est pas liée à la perte de la conjugaison électronique, mais plus probablement due à la précipitation de l'oxyde de graphène GO réduit, comme le montre la figure V-4.

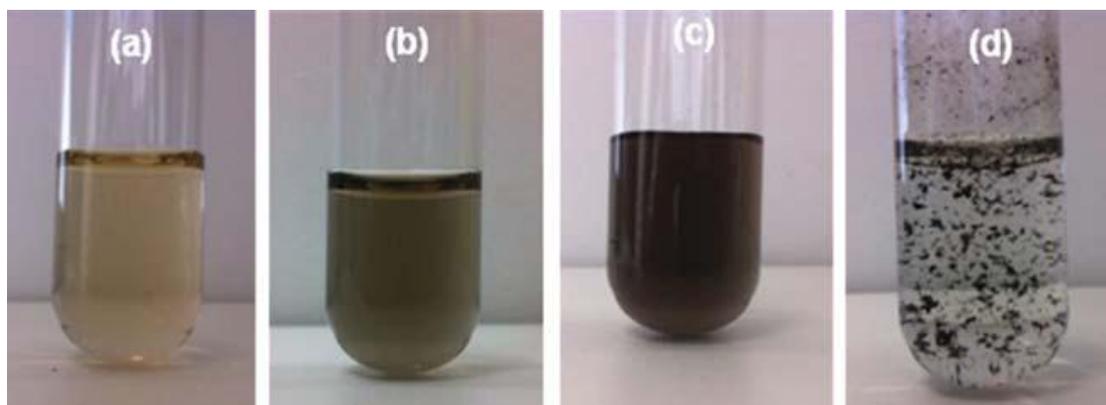
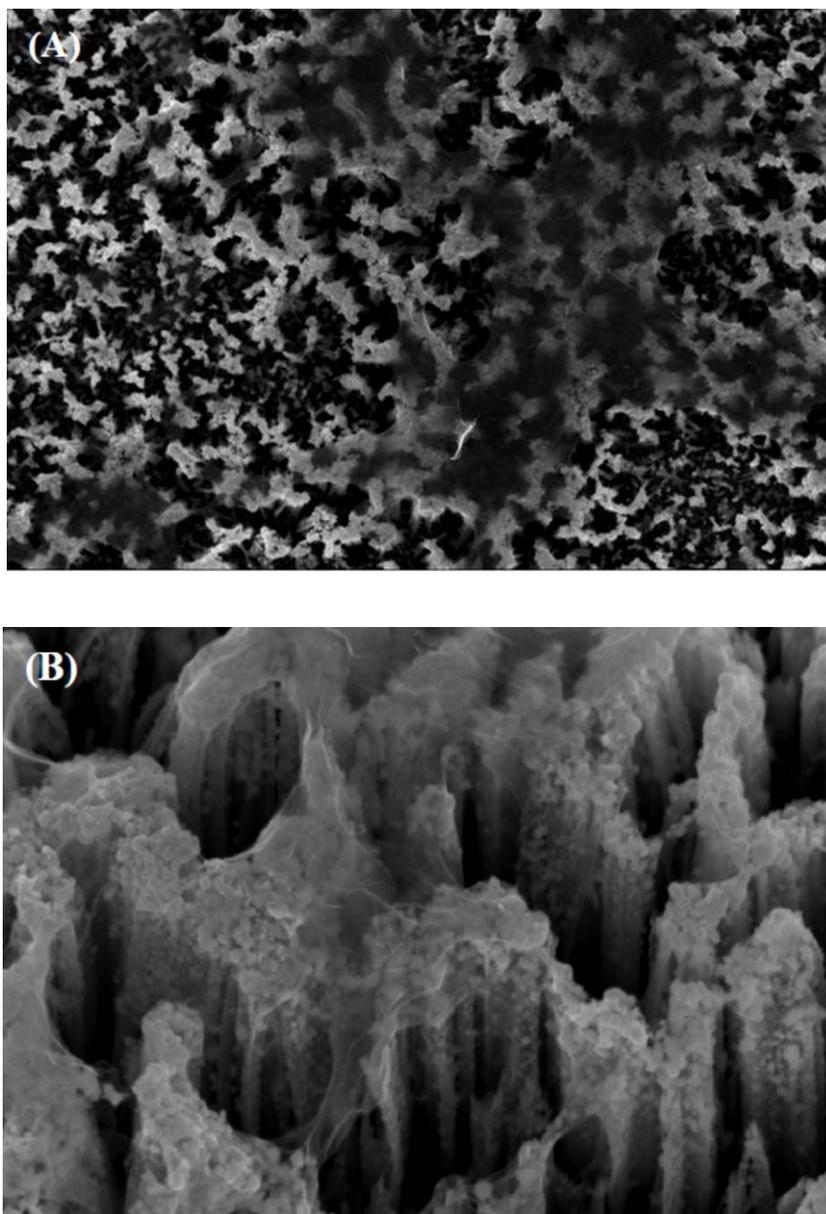


Figure V-4 : Photographies de l'oxyde de graphène, (a) avant, (b) après irradiation pendant 6h à 312 nm en absence de nanofils de silicium, (c) en présence de nanofils de silicium hydrogénés, (d) en présence de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules de cuivre.

La réduction de GO est aussi confirmée par le changement de couleur, avant (jaune-brun) et après réduction (noire) (voir **Fig.V-4**). En effet, la formation de graphène qui devient non soluble dans l'eau indique a priori que les groupements polaires C-O sont moins présents en surface. Le graphène réduit peut facilement être dissous dans des solvants polaires tels que : DMSO (pour diméthylsulfoxyde) ou DMF (pour

diméthylformamide). D'ailleurs quelques feuillets de graphène réduit sont restés attachés à la surface de l'échantillon de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules de cuivre comme le montre la **Fig.V-5**.



FigureV-5 : Images MEB de feuillets de graphène réduits et attachés à la surface de l'échantillon : (A) vue en plan, (B) vue en plan avec une inclinaison de 30°.

II.3.4.2 Analyse par spectrométrie de photoélectrons X (XPS):

L'exfoliation chimique de l'oxyde de graphène entraîne généralement une série de groupements fonctionnels tels que : hydroxyle (C-OH), époxyde (C-O-C), carbonyle (C=O) et carboxyle (COOH) présents au niveau des défauts et aux bords des feuillets de graphène (voir Figure V-6).

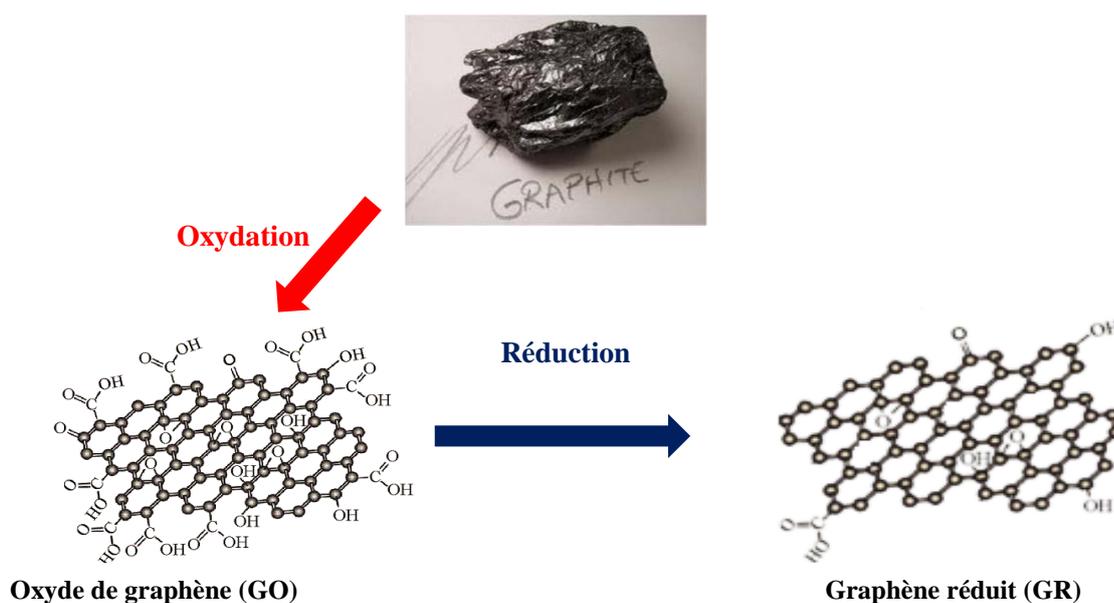


Figure V-6 : Exfoliation chimique du graphène.

Une analyse par spectrométrie de photoélectrons X (XPS) a été effectuée sur l'oxyde de graphène avant et après réduction photochimique pour obtenir de plus amples renseignements sur leurs compositions chimiques. Le spectre XPS de l'oxyde de graphène montre des bandes centrées à 285 et 530 eV dues respectivement, à C1s et O1s en conformité avec la composition chimique de l'oxyde de graphène. Le rapport C/O est égal à 1.73. Le spectre de haute résolution XPS correspondant aux liaisons C1s de l'oxyde de graphène est illustré dans la figure V-7A. La déconvolution du spectre peut donner trois composantes avec des énergies de liaison : 285.0, 287.0 et 288.1 eV. Le pic situé à 285.0 eV correspond aux liaisons de carbone : C-C et C-H. Les pics d'énergie supérieure situés à 287.0 et 288.1 eV sont attribués aux espèces de carbone à des états d'oxydation supérieurs respectivement, C-O (C-OH, et/ou C-O-C) et C=O [7, 19, 21]. Après réduction photochimique de GO à 312 nm pendant 6h en présence de nanofils de

silicium hydrogénés, le rapport C/O augmente à 2.5. Le spectre XPS correspondant aux liaisons C1s de l'oxyde de graphène réduit, montre une large bande à 283.9 eV due aux fonctions C=C (Csp^2). L'intensité des bandes d'énergies de liaisons à 286.5 (C-O) et 288.5 eV (C=O) est largement réduite en accord avec la réduction de l'oxyde de graphène. Nous remarquons également une faible contribution à 289.4 eV qui est due au groupement COOH (voir **Fig.V-7B**). L'utilisation de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules métalliques (Ag ou Cu) en tant que catalyseurs ont permis de réduire la teneur en oxygène avec des rapports C/O : 2.8 pour des nanofils de silicium décorés par de nanoparticules d'argent et 3.3 pour le cas de nanoparticules de cuivre.

Le spectre XPS correspondant aux liaisons C1s pour le cas des nanofils de silicium décorés par des nanoparticules de cuivre est illustré dans la figure **V-7D**. Une déconvolution du spectre XPS correspondant aux liaisons C1s donne quatre composantes avec des énergies de liaisons : 284.9 eV(C-C/C-H), 286.5 eV(C-O), 288.3 eV (C=O) et 290.1 eV (COOH).

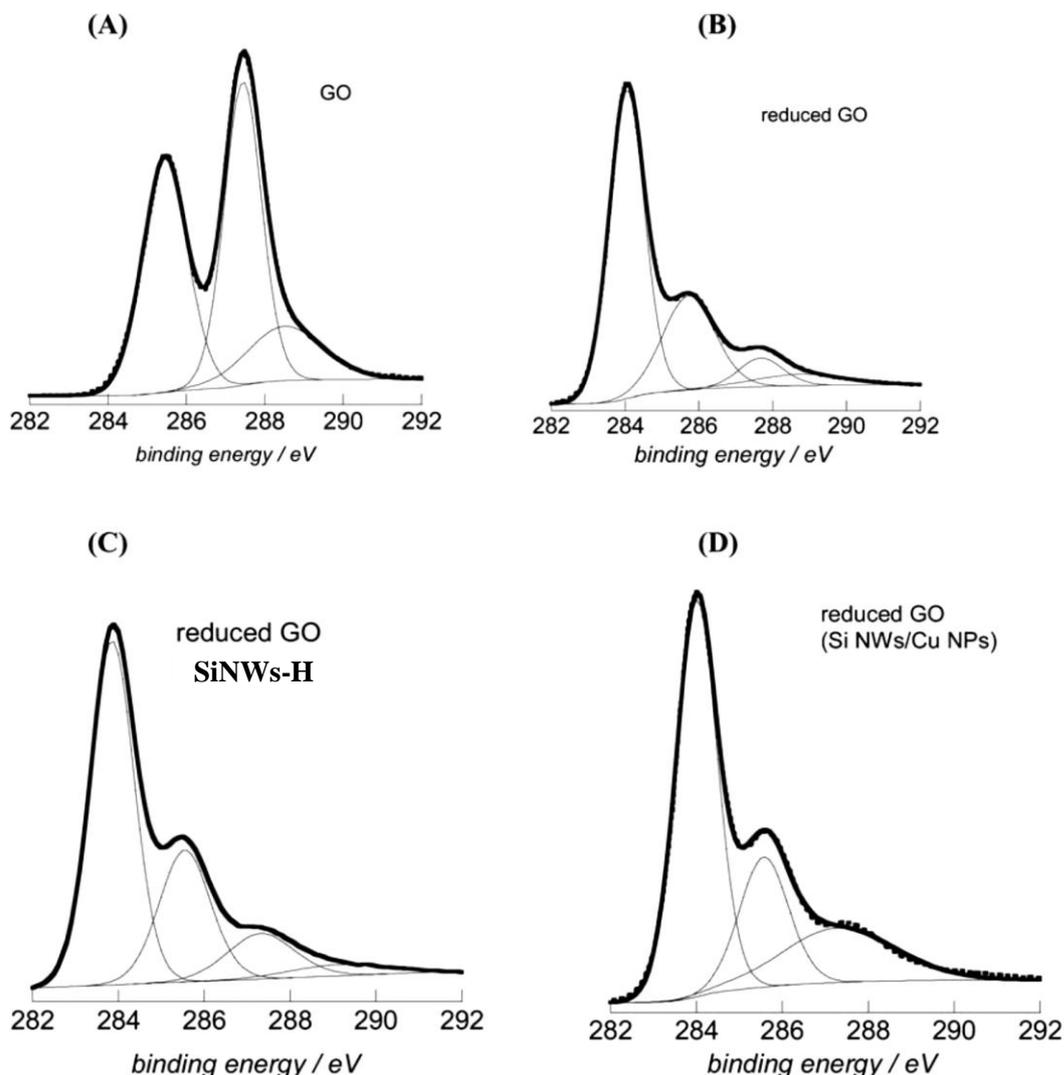


Figure V-7 : Spectres XPS à haute résolution correspondant aux liaisons C1s de l'oxyde de graphène, (A) avant, (B) après réduction photochimique en absence de nanofils de silicium, (C) en présence de nanofils de silicium hydrogénés, (D) en présence de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules de cuivre.

II.3.4.3 Analyse par microscope à force atomique (AFM) :

Le microscope à force atomique (AFM) en mode Tapping est utilisé pour estimer l'épaisseur des feuillets de graphène avant et après réduction photochimique. L'épaisseur des feuillets est mesurée à partir de la ligne de profil (la différence en hauteur entre le substrat de mica et le feuillet de graphène) (Voir Fig. V-8).

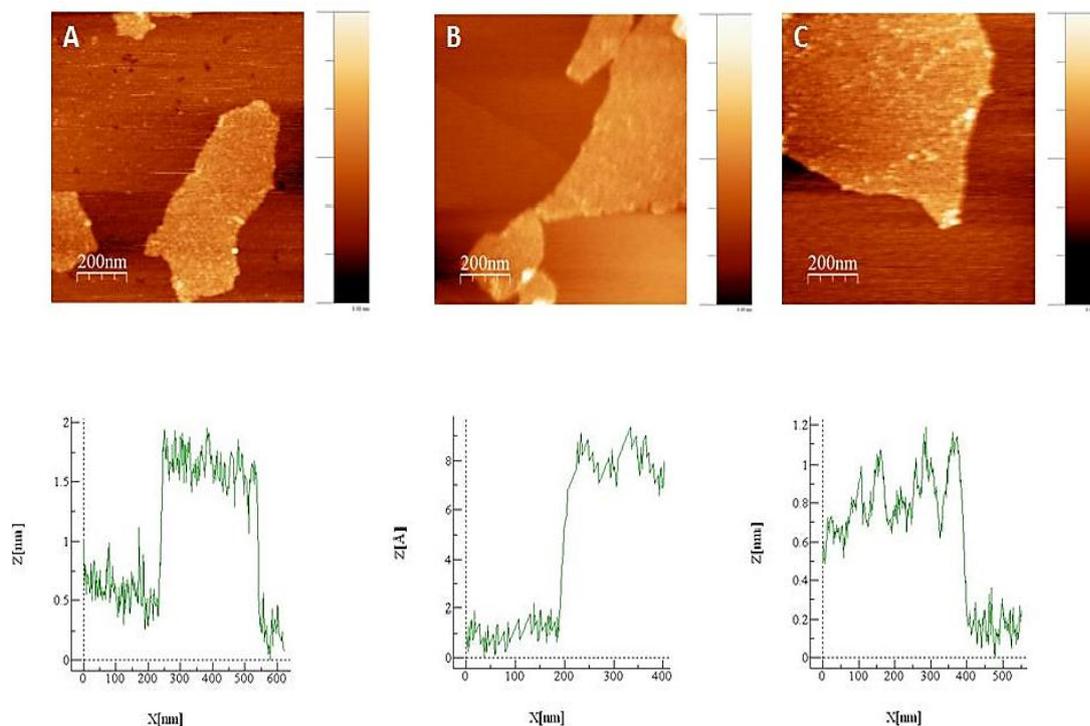


Figure V-8 : Images AFM de l'oxyde de graphène déposé sur un substrat de mica, (A) avant, (B) après réduction photochimique en absence de nanofils de silicium, (C) en présence de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules de cuivre.

D'après la figure V-8A, l'épaisseur de l'oxyde de graphène avant photoréduction est estimée entre 0.6 et 0.7 nm. Cette dernière correspond bien aux épaisseurs de l'oxyde de graphène données concernant les feuillets de GO en monocouche. En effet, des valeurs semblables ont été mentionnées par Paredes et al. (~1.0nm) [24]. Après photoréduction ($\lambda=312$ nm, $t=6$ h) l'épaisseur a diminué et elle est estimée d'après la figure V-8B à 0.5 nm. Le résultat montre que les espèces oxydées en surface ont été éliminées.

Megouda et al. [25] ont prouvé que les nanofils de silicium et les nanofils de silicium décorés par des nanoparticules métalliques (Ag, Cu) présentent une excellente activité photocatalytique.

D'après la figure V-8C qui montre l'oxyde de graphène réduit photochimiquement en présence de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules de cuivre (SiNFs/CuNPs), nous remarquons clairement que l'épaisseur du feuillet de graphène

réduit a diminué par rapport à celui de l'oxyde de graphène. L'épaisseur est estimée d'après la ligne de profil à ~0.4 nm. Cette dernière est légèrement faible par rapport à l'épaisseur du feuillet de graphène réduit photochimiquement en absence de nanofils de silicium (cas de **Fig.V-8B**). La réduction photochimique a permis l'élimination d'une large majorité des groupements fonctionnels d'oxygène. Pour cette raison nous remarquons une baisse de l'épaisseur des feuillets de graphène réduit (0.4 à 0.5 nm) par rapport à ceux non réduits (0.6 à 0.7 nm). Les épaisseurs des feuillets de graphène réduit obtenues sont comparables à celles obtenus par Paredes et al. [23]. Il est important d'ajouter que le graphène réduit en présence de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules de cuivre devient insoluble dans l'eau. En effet, les feuillets de graphène ont tendance à s'enrouler autour d'eux même et former des agrégats ; ce qui rend leur observation difficile sous microscope. Également en raison de la différence de l'interaction (attraction et répulsion) entre le substrat isolant et le graphène semi-métallique, il est difficile d'obtenir l'épaisseur théorique de 0.34 nm.

II.4 Mécanisme de la photoréduction de l'oxyde de graphène (GO) :

Le mécanisme de la photoréduction de l'oxyde de graphène implique très probablement la photoréduction et l'oxydation du matériau. Comme nous avons déjà mentionné auparavant, le silicium est considéré comme étant un mauvais photocatalyseur à cause de sa bande de valence qui n'est pas assez positive pour oxyder les polluants organiques, alors que le silicium nanostructuré présente d'excellentes propriétés photocatalytiques [25,26]. Sous irradiation UV, des paires électron-trou sont produites. D'une part, les électrons photo-excités peuvent s'accumuler sur la surface des nanofils de silicium et interagir avec l'oxyde de graphène (GO) pour réduire certains groupements fonctionnels [20,27]. Suite à la grande mobilité des électrons au sein des feuillets de graphène, les électrons photogénérés peuvent facilement et librement se déplacer dans la solution pour réduire chaque feuillet de graphène. La présence de liaisons d'hydrogènes (Si-H) ou de nanoparticules métalliques sur la surface de nanofils de silicium accélère la séparation des électrons et des trous photo-induits et favorise

l'efficacité photocatalytique [26]. D'autre part, les trous photogénérés peuvent réagir avec l'eau pour générer les espèces actives OH^* capables de dégrader le graphène.

II.5 Conclusion :

Dans ce travail, nous avons réussi à développer une méthode simple pour la réduction d'oxyde de graphène en utilisant le principe de la photocatalyse hétérogène. Cette dernière nous a permis la réduction sans l'utilisation d'agent réducteur ; les feuillets de graphène obtenus sont libres de tout contaminant. En outre, nous avons constaté que les nanofils de silicium décorés avec de nanoparticules de cuivre (SiNFs/CuNPs) sont plus efficaces pour la réduction photocatalytique de l'oxyde de graphène que les nanofils de silicium hydrogénés et les nanofils de silicium décorés par de nanoparticules d'argent (SiNFs/AgNPs). Les feuillets de graphène réduits résultants ont de meilleures propriétés électrochimiques que ceux obtenus sous irradiation directe de lumière UV ou en présence de nanofils de silicium hydrogénés (SiNFs-H) ou de nanofils de silicium décorés avec de nanoparticules d'argent (SiNFs/AgNPs). La technique décrite dans ce travail offre plusieurs avantages car elle a lieu dans l'eau et peut être facilement élargie à grande échelle.

III. Application de nanofils de silicium à la réduction de chrome hexavalent Cr (VI) en chrome trivalent Cr (III) sous lumière visible :

III.1 Introduction :

Le chrome hexavalent Cr(VI) est un polluant majeur car il contamine les sols et les eaux souterraines dans le monde [28]. La présence de chrome (VI) dans l'environnement est due principalement à ses applications dans différents domaines de l'industrie, telles que : la production de l'acier inoxydable, la fabrication de cuir, l'industrie textile, le traitement du bois, l'industrie chimique, etc... Le Cr(VI) est toxique pour les humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Sa présence provoque des maux d'estomac et des ulcères, un affaiblissement du système immunitaire, des dommages pour le foie et les reins et des problèmes respiratoires ainsi que la mort. En revanche, le

chrome trivalent Cr(III) est beaucoup moins toxique et considéré comme un élément nutritif essentiel pour l'homme et les animaux. Son absence peut causer des problèmes cardiaques et des troubles métaboliques ainsi que le diabète. La réduction de Cr(VI) en Cr(III) est donc très importante dans la restauration des sites contaminés par le chrome environnemental. Plusieurs chercheurs se sont intéressés à sa réduction en utilisant des catalyseurs semi-conducteurs tels que : TiO_2 [29,30], des nanotubes de TiO_2 dopés au WO_3 [31] sous irradiation UV en présence d'additifs tels que des acides organiques, ou ZnO sous irradiation laser [32]. Lorsque le TiO_2 en suspension est irradié avec une lumière UV ($\lambda < 387 \text{ nm}$), les électrons photo-induits sont responsables de la réduction photocatalytique de Cr (VI). La réduction photocatalytique UV de Cr (VI) en Cr (III) est un processus très lent à cause de la cinétique d'oxydation d'eau qui est trop lente [33]. Par conséquent, l'addition de donneurs organiques accélère de manière significative la réduction photocatalytique sous illumination UV due à l'amélioration de la séparation des charges des paires d'électrons-trous photo-induits par les réactions simultanées de réduction et d'oxydation [30,34]. En outre, la réduction photocatalytique de Cr(VI) peut être réalisée sous lumière visible quand des nanocomposites de TiO_2 et SSn_2 [35] ou le graphène [36] sont utilisés comme photocatalyseurs. Les performances des nanofils de silicium dans le domaine de la photocatalyse ont été également étudiées [25,37].

L'activité photocatalytique de nanofils de silicium pour la réduction des colorants et des molécules organiques a été décrite dans plusieurs travaux scientifiques. Cependant, la réduction de Cr(VI) en présence de nanofils de silicium hydrogénés ou décorés par de nanoparticules métalliques n'a pas été reportée.

III.2 Réduction photocatalytique de chrome Cr(VI) en Cr (III) :

Dans ce qui suit nous avons exploité les propriétés photocatalytiques de nanofils de silicium hydrogénés ainsi que de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules métalliques pour la réduction de Cr(VI) en Cr(III). Une irradiation directe sous irradiation visible ($\lambda > 420 \text{ nm}$) d'une solution aqueuse de dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) nous a permis de réduire le Cr(VI) en Cr(III).

III.3 Expérience de la photoréduction du chrome (VI) :

III.3.1 Préparation de nanofils de silicium :

Les échantillons de nanofils de silicium d'une superficie égale à $(0.7 \times 1.5 \text{ cm}^2)$ utilisés dans notre étude ont été préparés par gravure chimique assistée par l'argent du silicium cristallin en une seule étape dans la solution : $5\text{M HF}-0.035\text{M AgNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, selon les étapes décrites dans le chapitre III (Parties II.1 et III). Nous avons également utilisé des nanofils de silicium décorés par des nanoparticules métalliques (Ag, Cu) par la méthode EMD pendant 30 s, comme il a été détaillé dans le chapitre III (Parties III.2.1 et III.2.2).

Les images MEB des échantillons de nanofils de silicium ainsi que des échantillons de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules métalliques (Ag, Cu) sont représentées dans le chapitre IV dans les figures respectivement, IV-2, IV-3 (c,g), IV-6(a,c).

III.3.2 Photoréduction du chrome (VI) :

La réaction de réduction photocatalytique a été réalisée dans une cuve en quartz à température ambiante par l'immersion de l'échantillon de nanofils de silicium dans 2 mL de dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en solution aqueuse à une concentration initiale égale à $(C_0=10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$. Cette dernière a été irradiée sous lumière visible ($\lambda > 420 \text{ nm}$ et $p = 0.9 \text{ W cm}^{-2}$) pendant des intervalles de temps bien déterminés, sans agitation et à température ambiante. Un spectrophotomètre UV-visible (Perkin Elmer lambda UV-vis 950) nous a permis d'enregistrer les spectres d'absorption de la solution irradiée.

Les expériences suivantes ont été répétées trois fois de suite pour confirmer les résultats obtenus.

La figure V-9 montre un dessin schématisant l'expérience de photoréduction du Cr(VI).

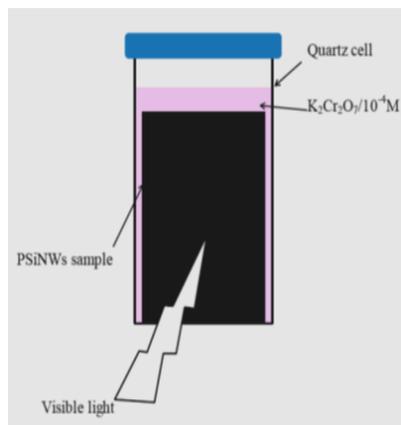


Figure V-9 : Expérience de la réduction photocatalytique du Cr(VI)

III.3.3 Analyse par spectrophotométrie UV/Visible :

Le spectre d'absorption de la solution aqueuse de Cr(VI) présente deux pics : le premier centré à 257 nm et l'autre à 352 nm (Voir **figure V-11**). Le processus de réduction photocatalytique est contrôlé par la diminution de l'intensité de l'absorption à 352 nm en fonction du temps d'irradiation.

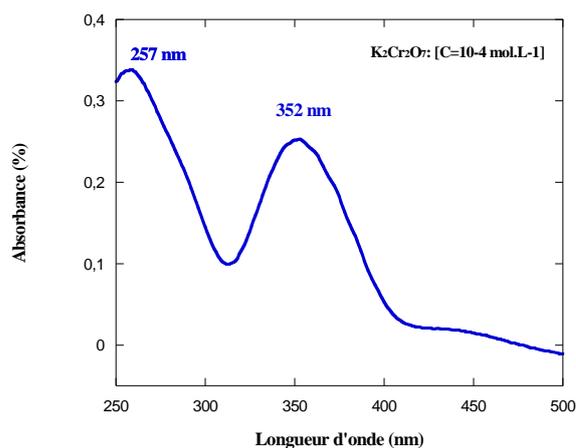


Figure V-10 : Spectre d'absorption de Cr(VI) à une concentration initiale ($C_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$).

III.4 Application de nanofils de silicium hydrogénés pour la photoréduction de Cr(VI) sous lumière visible :

La solution aqueuse de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) a été irradiée sous lumière visible ($\lambda > 420$ nm) pendant des intervalles de temps bien déterminés. Le choix s'est porté sur la lumière visible en raison de sa disponibilité et son faible coût par rapport à la lumière UV et aussi suite à des expériences faites sous irradiation UV qui ont montré que le système de photoréduction du Cr(VI) était insensible aux irradiations UV en absence et en présence de nanofils de silicium.

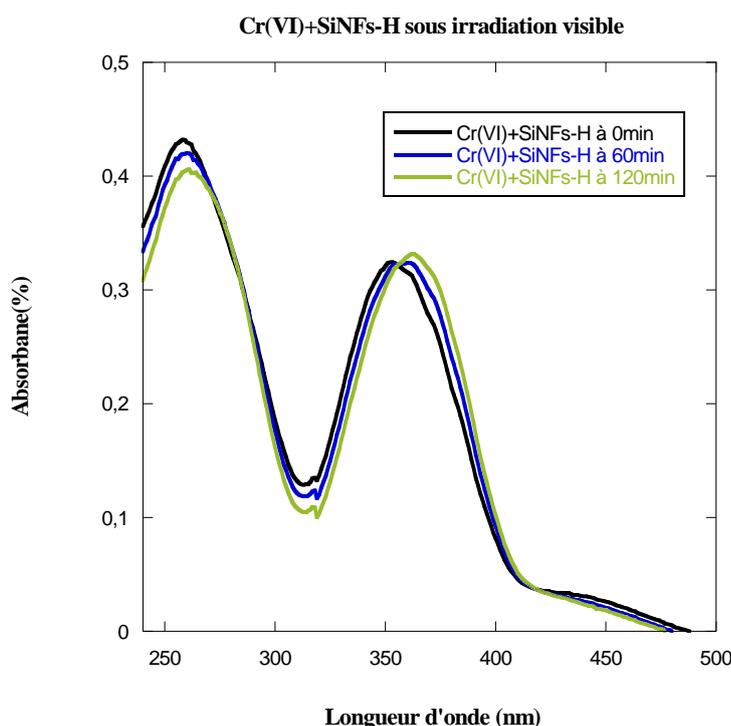


Figure V-11 : Spectres d'absorbance de Cr(VI) en fonction du temps sous irradiation visible en présence de nanofils de silicium hydrogénés : Cr(VI)+SiNFs-H.

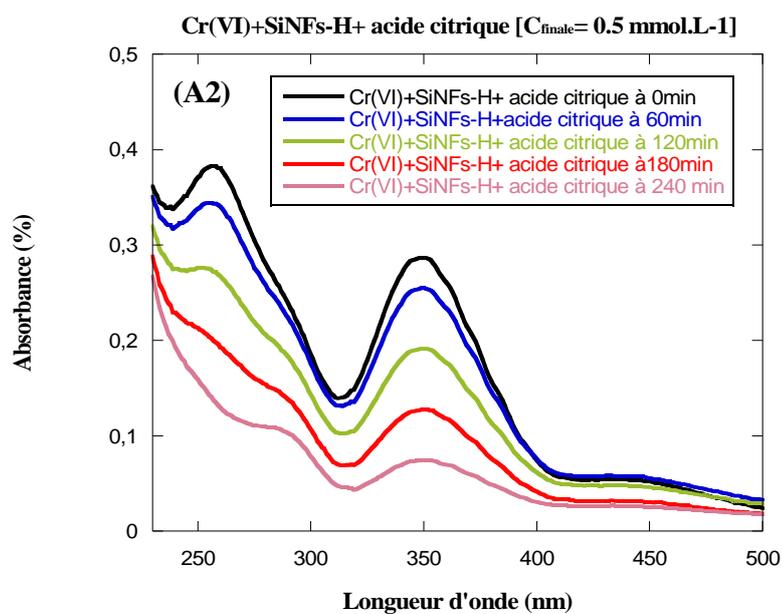
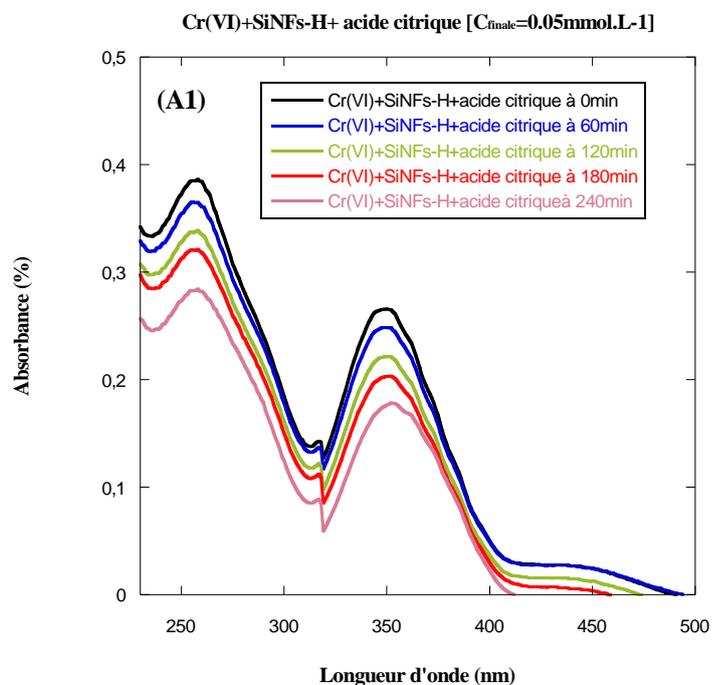
La figure V-11 illustre les spectres UV/Vis de Cr(VI) photoréduit en présence de nanofils de silicium hydrogénés. Le processus de photoréduction étant faible, les deux

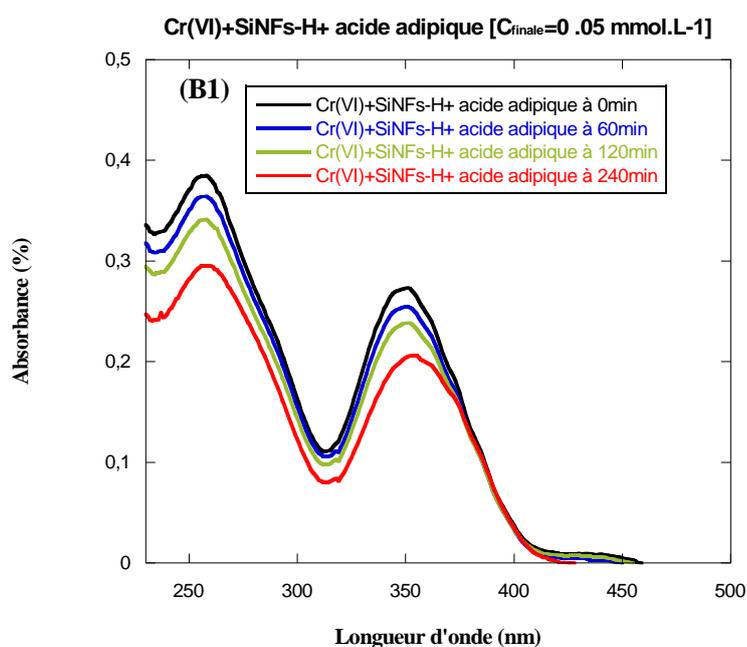
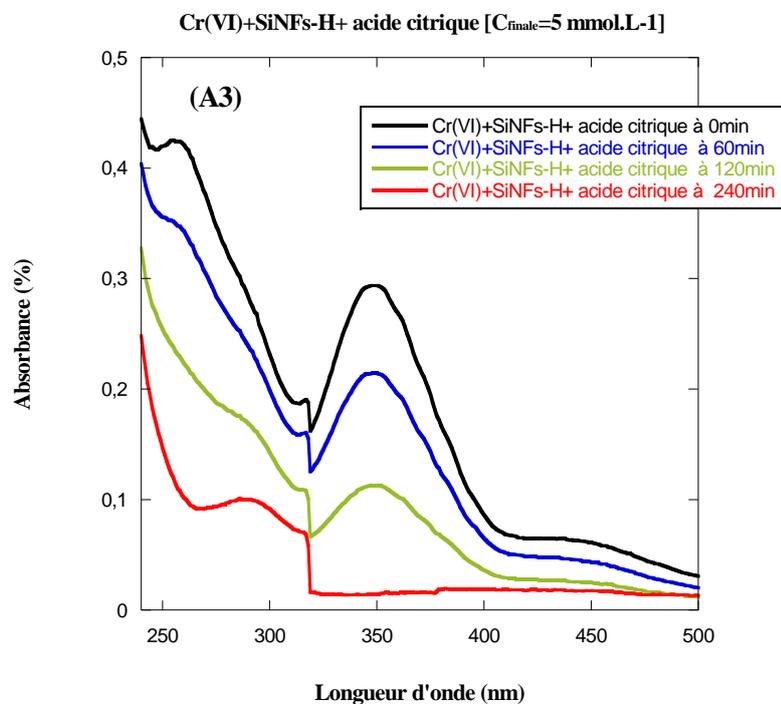
pics caractérisant le spectre d'absorbance de Cr(VI) ont subi un déplacement après 120 min d'irradiation: de 352 nm à 362 nm et de 257nm à 260 nm. La raison pour laquelle le processus de photoréduction était faible est due probablement à un court-circuit en raison de la réduction et réoxydation en continue des espèces de chrome par des trous ou des radicaux hydroxyles [38], néanmoins une faible baisse du pic d'absorbance a été enregistrée pour $\lambda = 257$ nm ($< 5\%$ après 120min d'irradiation).

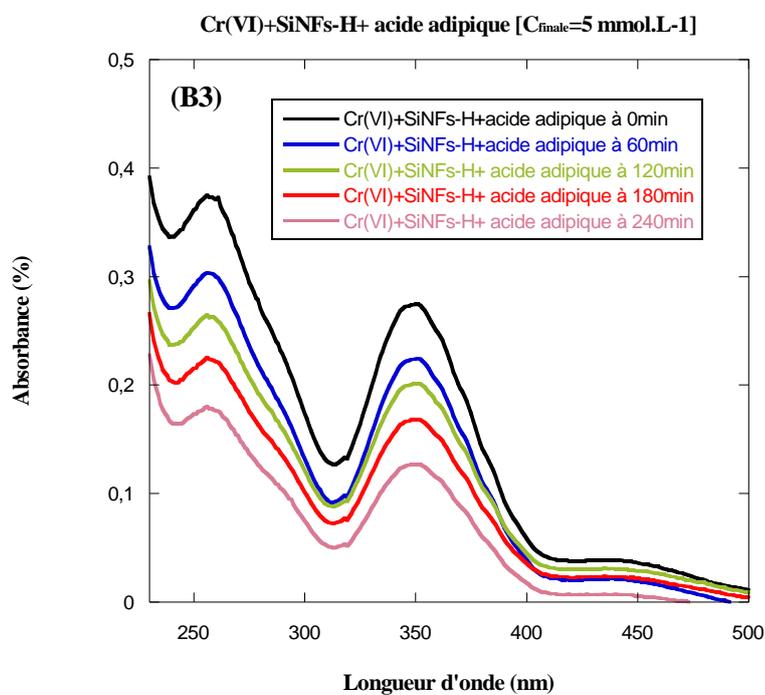
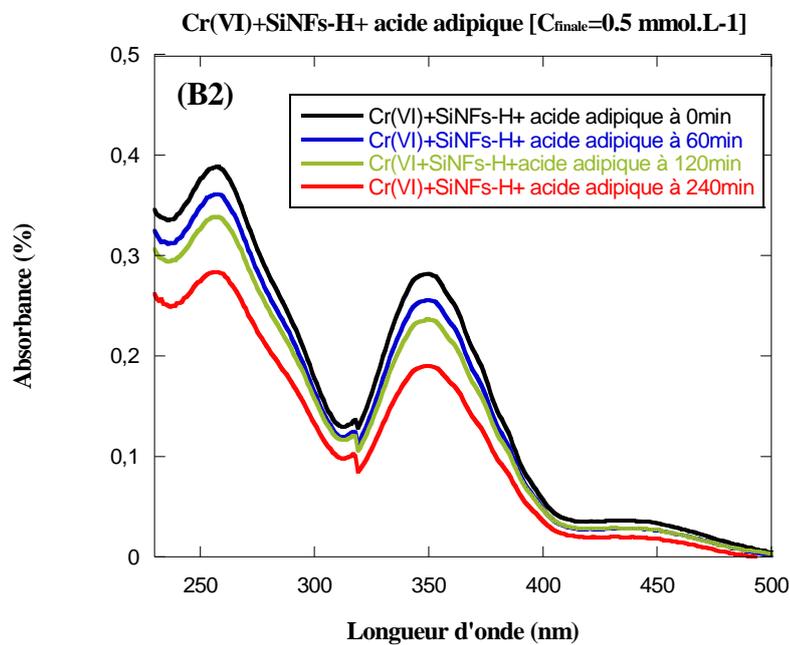
III.4.1 Effet d'addition d'acides organiques sur la photoréduction du Cr(VI) en présence de nanofils de silicium :

L'ajout d'un additif est nécessaire pour accélérer le processus de photoréduction [29, 31,38]. Le choix s'est porté sur deux acides organiques : l'acide citrique et adipique qui sont considérés comme des agents chélateurs utilisés dans l'industrie alimentaire et industrielle.

Le but de cette partie est d'étudier l'influence de l'addition de ces deux acides organiques à différentes concentrations et en présence de nanofils de silicium sur la photoréduction du Cr(VI) sous lumière visible. Il faut noter que le volume et la concentration de Cr(VI) sont respectivement égaux à: 2 ml et 10^{-4} mol.l⁻¹ et pour les acides organiques sont respectivement, 100 μ l et 10^{-3} mol.l⁻¹, 10^{-2} mol.l⁻¹ et 10^{-1} mol.l⁻¹.







FigureV-12 : Spectres d'absorption de Cr(VI) en fonction du temps de photoréduction en présence de nanofils de silicium hydrogénés et des acides organiques à différentes concentrations finales:

En présence de l'acide citrique : (A1) 0.05 mmol.l⁻¹, (A2) 0.5 mmol.l⁻¹, (A3) 5 mmol.l⁻¹,

En présence de l'acide adipique : (B1) 0.05 mmol.l⁻¹, (B2) 0.5 mmol.l⁻¹, (B3) 5mmol.l⁻¹

La figure V-12 montre les spectres UV/Vis de Cr(VI) photoréduit sous lumière visible en présence de nanofils de silicium hydrogénés et des acides organiques à différentes concentrations. Le processus de photoréduction devient plus efficace et les deux pics caractérisant le spectre d'absorption de Cr(VI) ont subi des diminutions en fonction du temps d'irradiation mais de manière différente pour les deux acides organiques utilisés. L'intensité d'absorption a diminué de 0.4 pour $t=0\text{min}$ à 0.28 après 240 min d'irradiation soit une diminution de 30% pour le pic centré à 257 nm. Cependant, L'intensité d'absorption du second pic centré à 352 nm a diminué de 0.3 à 0.17 pour respectivement $t=0\text{min}$ et après 240 min d'irradiation, soit une diminution de 43% (Fig.V-12A). L'addition de donneurs organiques a accéléré de manière significative la réduction photocatalytique (figure V-11) ; le processus de réduction et réoxydation en continu des espèces de chrome a été interrompu par l'ajout des espèces chélateurs [38].

Pour mieux visualiser la photoréduction du Cr(VI) en présence de nanofils de silicium et des acides organiques, nous avons tracé la cinétique de photoréduction.

La figure V-13 montre la variation du rapport A/A_0 qui représente la proportion de Cr(VI) non réduit à un temps t sous irradiation visible (A_0 étant l'absorption initiale du Cr(VI) à 352 nm et A son absorbance au temps t).

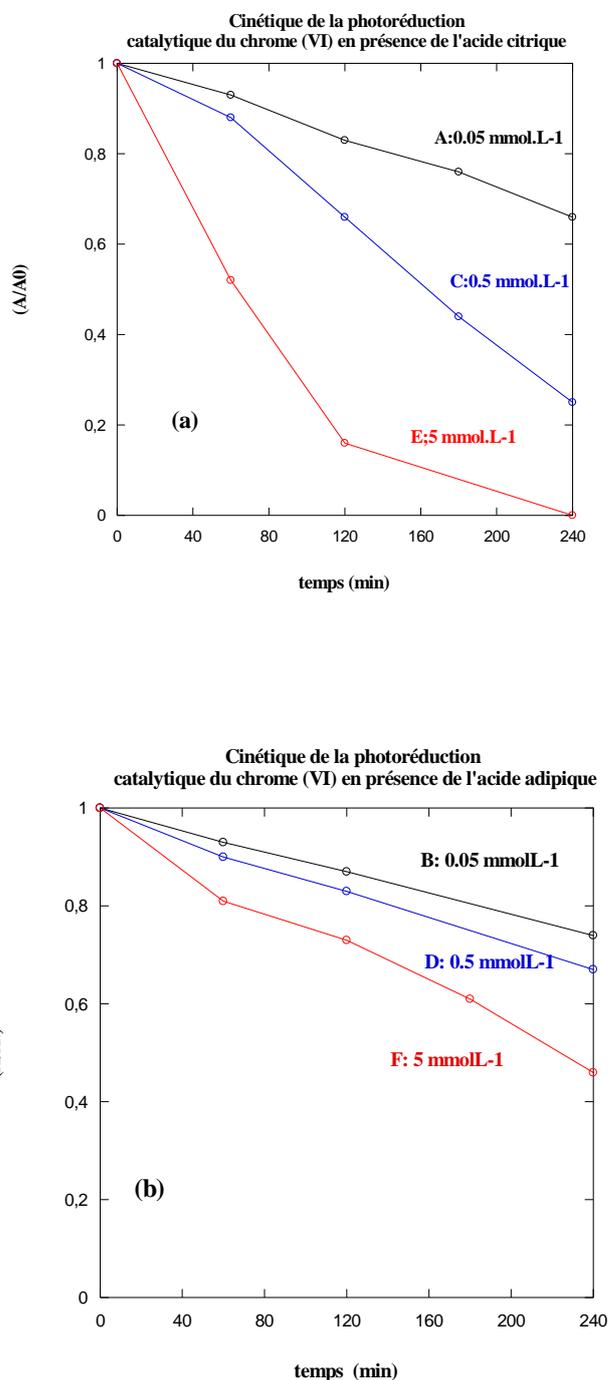


Figure V-13: Cinétique de photoréduction du Cr(VI) sous irradiation visible en présence de nanofils de silicium hydrogénés et des acides organiques à différentes concentrations finales :

(a) : En présence de l'acide citrique : (A1) 0.05 mmol.l⁻¹, (A2) 0.5 mmol.l⁻¹, (A3) 5 mmol.l⁻¹,

(b) : En présence de l'acide adipique : (B1) 0.05 mmol.l⁻¹, (B2) 0.5 mmol.l⁻¹, (B3) 5mmol.l⁻¹

Le modèle de cinétique de Langmuir-Hinshelwood est le plus souvent appliqué à la photocatalyse hétérogène et peut être expliqué sur la base de la production d'électrons et de trous par photo-excitation de la surface du catalyseur pour former des radicaux réactifs. La constante d'adsorption et la concentration du polluant organique entrent en jeu [39,40].

Dans ce modèle, le recouvrement de la surface θ du catalyseur et la concentration initiale C_0 du polluant sont reliés à la constante d'adsorption du polluant selon l'équation suivante :

$$\theta = \frac{KC_0}{1+KC_0} \quad (\text{V-1})$$

Dans le cas du modèle de Langmuir-Hinshelwood, l'étape limitante est la réaction de dégradation du polluant sur le site actif situé à la surface du photocatalyseur. La vitesse de cette réaction est donc donnée par l'équation suivante:

$$\Gamma = \frac{dc}{dt} = K \cdot \theta = \frac{k(K \cdot C_0)}{1+K \cdot C_0} \quad (\text{V-2})$$

Où, k représente la constante de vitesse de la réaction sur le site actif.

Dans le cas des solutions concentrées en polluant organiques ($C_0 > 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), le terme $K \cdot C_0$ est très grand devant 1, la réaction est d'ordre pseudo-zéro.

Dans le cas des solutions diluées en polluants organiques ($C_0 < 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), le terme $K \cdot C_0$ est négligeable devant 1, par conséquent, la réaction est du pseudo-premier ordre.

Cette équation peut alors être simplifiée et transformée pour avoir une équation d'ordre apparent 1 :

$$C = C_0 \cdot \exp(-k_{app} \cdot t) \quad (\text{V-3})$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k(K \cdot C_0) \cdot t = k_{app} \cdot t \quad (\text{V-4})$$

La variation de $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ en fonction du temps est une droite. La pente de cette régression linéaire donne la constante de vitesse de premier ordre k_{app} .

Généralement, une cinétique du premier ordre est appropriée pour une gamme de concentrations qui peut aller jusqu'à quelques ppm et plusieurs études ont confirmé qu'on pouvait utiliser ce modèle cinétique [39,41].

Pour notre étude, la concentration initiale de Cr(VI) est égale [$C_0 = 10^{-4}$ mol.L⁻¹] et les concentrations des acides ajoutés sont respectivement : 10⁻¹ mol.L⁻¹, 10⁻² mol.L⁻¹ et 10⁻³ mol.L⁻¹. En sachant que le volume ajouté est de 100 µL, en appliquant la formule de dilution : $n_1v_1 = n_2v_2$, les concentrations finales des solutions : Cr(VI) + acides organiques (n_2) deviennent respectivement, 5 mmol.L⁻¹, 0.5 mmol.L⁻¹ et 0.05 mmol.L⁻¹. La cinétique de réduction photocatalytique de Cr(VI) étant d'ordre 1, le tracé de la variation de $\ln \frac{A_0}{A}$ en fonction du temps permet de déterminer les constantes de vitesse.

Le tableau V-1 représente les différentes constantes de vitesse.

Le type d'acide ajouté	$[C_{finale}]$	$k_{vis}/min^{-1} (10^{-3})$
En présence de l'acide citrique	0.05 mmol.L-1	(1.72±0.10)
	0.5 mmol.L-1	(5.78±0.80)
	5 mmol.L-1	(15.2±2.52)
En présence de l'acide adipique	0.05 mmol.L-1	(1.25±0.03)
	0.5 mmol.L-1	(1.65±0.05)
	5 mmol.L-1	(3.06±0.2)

Tableau V-1: Constantes de vitesse de la réaction de Cr(VI) sur la surface du photocatalyseur (SiNFs) en présence des acides organiques à différentes concentrations.

D'après les résultats de la figure V-13 repris dans le tableau V-1, nous constatons que la constante de vitesse augmente en fonction de la concentration de l'acide ajouté qui a de ce fait accéléré le processus de réduction.

Les constantes de vitesse sont plus importantes en ajoutant l'acide citrique. La vitesse maximale est égale à $k_{\text{vis}}=(15.2\pm 2.52)\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pour une concentration finale égale à 5 mmol.L^{-1} alors que pour l'acide adipique et pour la même concentration finale la constante de vitesse est égale à $k_{\text{vis}} = (3.06\pm 0.2)\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

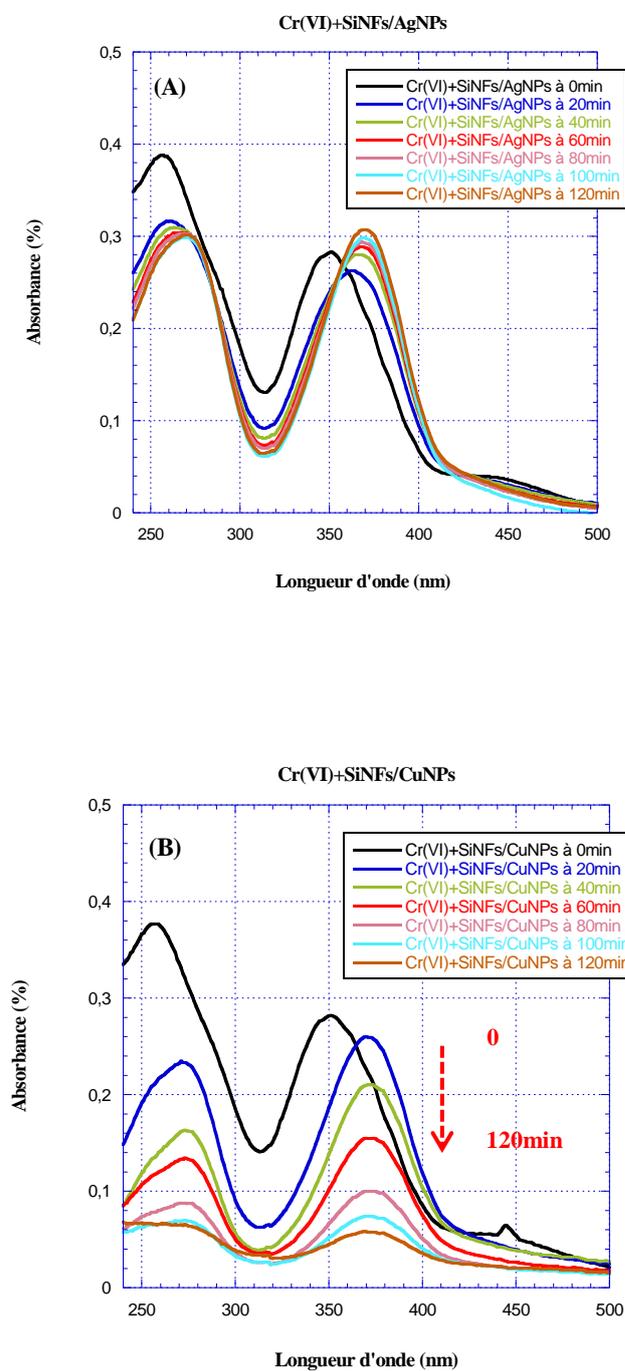
III.5 Photoréduction du Cr(VI) en présence de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules métalliques (Ag, Cu) :

Nous avons constaté que la photoréduction de Cr(VI) en présence de nanofils de silicium hydrogénés est un processus lent à cause de la réduction et la réoxydation en continu des espèces Cr(VI), et que d'addition d'acides organiques accélère significativement la réduction sous irradiation visible.

Au cours de cette partie, nous avons essayé de trouver une solution alternative aux additifs organiques pour la réduction photocatalytique du Cr(VI).

La figure V-14 illustre les spectres d'absorption d'une solution aqueuse de Cr(VI) photoréduit sous irradiation visible en présence de nanofils de silicium décorés pas de nanoparticules métalliques.

Il faut mentionner que ces expériences de réduction ont été répétées trois fois de suite pour confirmer les résultats obtenus.



FigureV-14 : Spectres d'absorbance de Cr(VI) photoréduit en fonction du temps en présence de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules : (A) Argent, (B) Cuivre.

L'irradiation d'une solution aqueuse de Cr (VI) sous lumière visible en présence de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules d'argent (SiNFs/AgNPs) conduit à un déplacement des deux pics caractérisant le spectre d'absorption vers les grandes longueurs d'onde : de 257 nm à 269 nm et de 352 nm à 369 nm après 120 min d'irradiation. Nous constatons une diminution de seulement 7% après 20 min d'irradiation. Ces résultats sont semblables au cas de nanofils de silicium hydrogénés (voir **Fig.V-11**). Ces résultats suggèrent que les deux photocatalyseurs (SiNFs-H et SiNFs/AgNPs) ne sont pas efficaces pour la réduction du Cr (VI) sous irradiation visible.

Cependant, lorsque la réduction du Cr(VI) a été effectuée en présence de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules de cuivre (SiNFs/CuNPs), une diminution significative des caractéristiques d'absorption du Cr(VI) après 120 min d'irradiation a été observée. Les deux pics caractérisant l'absorption du Cr(VI) ont subi un déplacement après seulement 20 minutes d'irradiation : de 257 à 271 nm et de 352 à 370 nm, respectivement (Fig.V-14B). Pas de décalage vers le rouge a été observé après 20 min d'irradiation. Toutefois, l'absorption continue de diminuer de manière rapide pour atteindre une valeur inférieure à 0,05 pour 370 nm après 120 min irradiation (soit une diminution de plus de 80%).

III.6 Mécanisme de photoréduction du Cr(VI) :

Le principe de la photocatalyse hétérogène consiste à favoriser des réactions chimiques à la surface d'un photocatalyseur par la photogénération de paires électrons-trous séparés. Ces derniers seront dissociés en photo-électrons dans la bande de conduction et en photo-trous dans la bande de valence du semi-conducteur. La séparation des paires photo-générées (électron-trou) est due au piégeage des espèces adsorbées à la surface du photocatalyseur. En plus, Il est bien connu que dans le cas de nanofils de silicium hydrogénés (SiNFs-H) les liaisons Si-H présentes en surface peuvent servir comme des centres de piégeage des électrons et peuvent accélérer la séparation entre électron-trou, ce qui augmente l'activité photocatalytique de l'échantillon [1]. Cependant, dans la

figure V-11, nous avons constaté que la photoréduction du Cr(VI) était trop lente en présence de SiNFs-H due probablement à un court-circuit de la réduction et réoxydation en continue des espèces de chrome par des trous ou des radicaux hydroxyles [38].

Il a été reporté que l'addition de donneurs organiques accélèrent de manière significative la réduction photocatalytique, dont les électrons photo-induits sont responsables de la réduction photocatalytique de chrome suite à l'amélioration de la séparation des paires électrons/trous photo-induits par les réactions simultanées de réduction/oxydation [30,34]. Nous avons pu constater l'amélioration de la photoréduction du Cr(VI) en ajoutant deux acides organiques (l'acide citrique et l'acide adipique) en présence de nanofils de silicium hydrogénés. L'ajout de l'acide citrique offre une meilleure activité photocatalytique par rapport à l'acide adipique, une photoréduction quasi-complète à $\lambda=352\text{nm}$ pour l'acide citrique [$C_{\text{acide}} = 10^{-1}\text{mol.L}^{-1}$] (voir Fig.V-13E), contre une réduction de presque 55% pour l'acide adipique pour les mêmes conditions. D'après Meichtry et al. [38], le processus de réduction et d'oxydation en continu peut être interrompu par l'ajout d'une espèce de chélation, qui forme un complexe stable avec le Cr(V) et empêche la réduction et la réoxydation.

Il est bien connu que le dépôt de nanoparticules métalliques telles que : Au, Pt ou Pd en surface d'un semi-conducteur augmente l'activité photocatalytique [41]. Ces hétérostructures piègent les électrons photogénérés dans le métal ce qui réduit la possibilité de recombinaison. Ainsi, une importante production de radicaux hydroxyles hautement réactifs est créée ce qui augmente le taux de réduction du chrome (VI) en chrome (III). Ceci est en accord avec les résultats obtenus pour SiNFs/CuNPs. Cependant pour SiNFs/AgNPS, il présente une faible activité photocatalytique semblable à celle de SiNFs-hydrogénés.

III.7 Conclusion :

Nous avons montré que les nanofils de silicium peuvent être utilisés avec succès comme photocatalyseurs pour la réduction de Cr (VI) sous irradiation en lumière visible. Cependant les nanofils de silicium hydrogénés SiNFs- H seuls n'étaient pas efficaces.

L'ajout d'acides organiques a permis la réduction de Cr(VI) sous irradiation de lumière visible. Des SiNFs décorés avec des nanoparticules de cuivre ont permis la réduction de Cr(VI) en Cr(III) sans additifs sous irradiation visible. Les résultats présentés dans ce travail sont très prometteurs en vue de diverses applications photocatalytiques des substrats à base de SiNFs.

IV. Application de nanofils de silicium pour la dégradation de la rhodamine B sous lumière visible :

IV.1 Introduction :

Pour étudier le processus de dégradation photocatalytique des molécules organiques nous avons choisi la rhodamine B comme modèle polluant. La rhodamine (B) est un composé organique souvent utilisé comme en microbiologie comme colorant fluorescent histologique aussi comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport, il est détectable par des instruments appelés fluoromètres. Elle est classée comme un composé suspecté d'être cancérigène et tous les produits en contenant doivent l'indiquer clairement.

Le principe de dégradation photocatalytique de la rhodamine B consiste à la décomposer ou la dégrader à la surface d'un catalyseur sous l'action des rayons lumineux à des espèces minérales telles que le dioxyde de carbone, l'eau ou des acides minéraux.

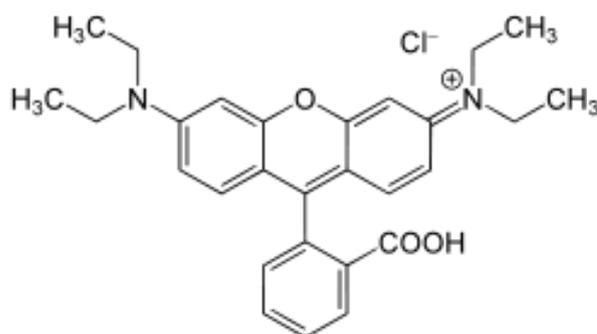


Figure V-15 : Molécule de la rhodamine B (RhB).

IV.2 Expérience de dégradation de la rhodamine (B) :

La réaction de dégradation photocatalytique a été réalisée dans une cuve en quartz par l'immersion de l'échantillon de nanofils de silicium dans un volume de 2 mL de rhodamine (B) en solution aqueuse à une concentration initiale $C_0 = 5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette dernière a été irradiée sous lumière visible à des intervalles de temps réguliers sans agitation et à température ambiante.

L'efficacité de la photodégradation peut être déterminée par la variation de l'intensité d'absorption à la longueur d'onde $\lambda = 553 \text{ nm}$ caractéristique de la RhB et qui est proportionnelle à la concentration de la solution (loi de Beer-Lambert). La dégradation a été suivie par la spectrophotométrie UV-visible.

L'expérience de photodégradation est semblable à celle schématisée dans la figure V-9.

IV.2.1 Préparation de nanofils de silicium :

Les échantillons de nanofils de silicium et de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules métalliques ont été élaborés selon les étapes décrites dans le chapitre III (Parties II.1, III, III.2.1 et III.2.2). Les images MEB des échantillons sont représentées dans le chapitre IV dans les figures: IV-2, IV-3 (d,h), IV-6(b,d).

IV.2.2 Analyse par spectrométrie UV-vis :

La solution aqueuse de rhodamine (B) présente un pic d'absorption centré à 553 nm et un épaulement à 518 nm (Voir Figure **V-16**).

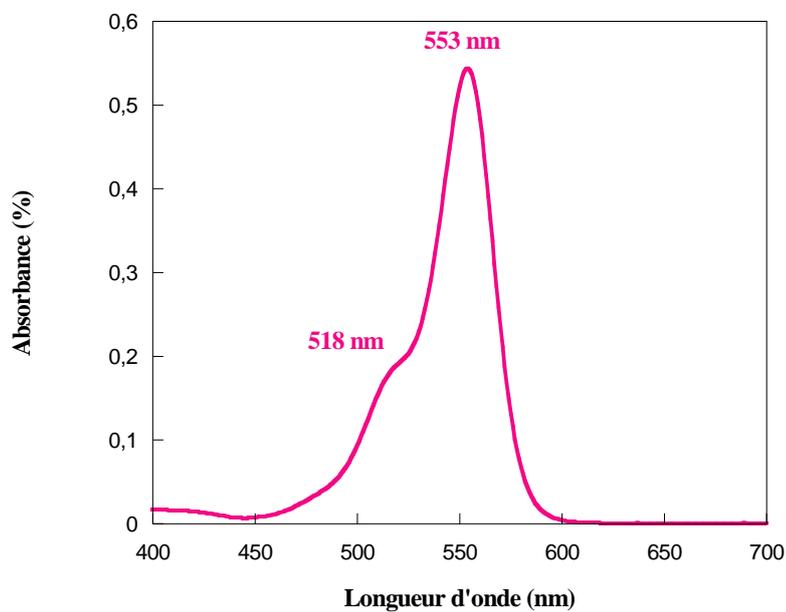
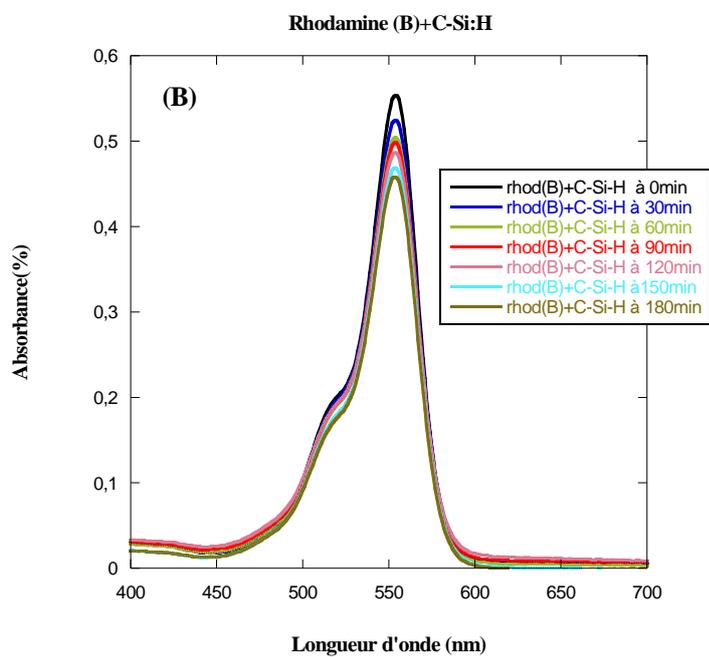
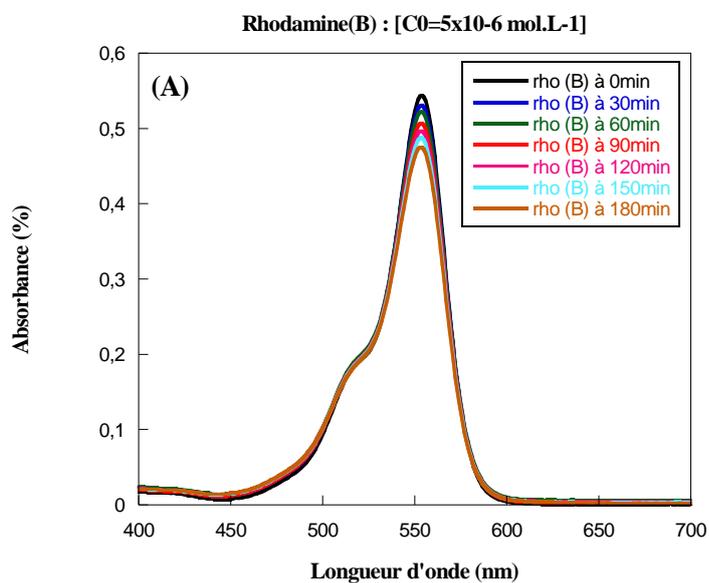


Figure V-16 : Spectre d'absorbance de la rhodamine (B) à une concentration initiale $C_0=5.10^{-6}$ mol.l⁻¹.

La figure V-17 représente les spectres d'absorption UV-vis de la rhodamine (B) photodégradée sans catalyseur (photolyse) et en présence d'un catalyseur (silicium cristallin hydrogéné et nanofils de silicium hydrogénés) sous illumination visible.



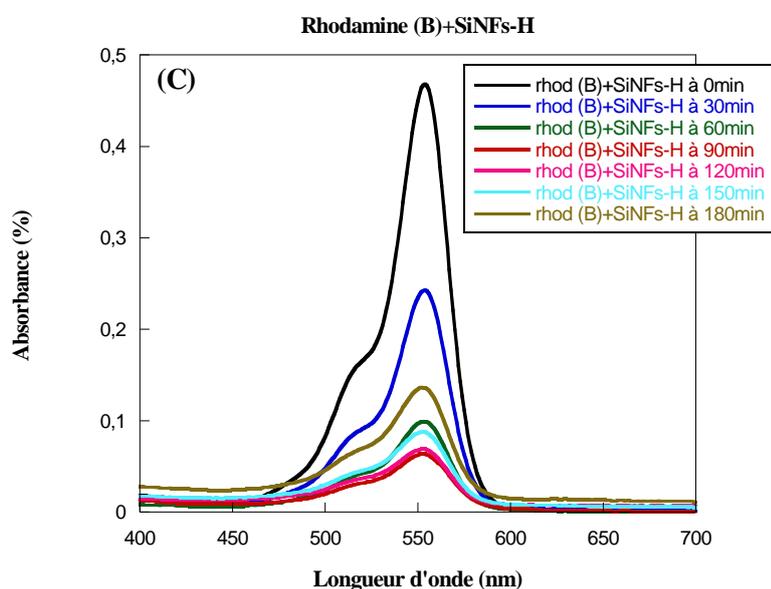


Figure V-17: Spectre d'absorbance de la rhodamine (B) en solution photodégradée en fonction du temps sous lumière visible: (A) photolyse de RhB, (B) en présence de silicium cristallin hydrogéné, (C) en présence de nanofils de silicium hydrogénés.

La variation de l'absorption lors de la photolyse de la RhB en fonction du temps d'irradiation est donnée sur la figure V-17A. Nous constatons qu'en absence de photocatalyseur, seulement une dégradation de 12% de la RhB est obtenue après 180 min d'irradiation sous lumière visible. La photodégradation de la rhodamine B en présence de silicium cristallin hydrogéné sous lumière visible est donnée sur la figure V-17B. Une photodégradation de 18% est obtenue au bout de 180 min d'irradiation. Cependant, la présence de nanofils de silicium hydrogénés a permis de réduire l'absorbance ($\lambda_{\max} = 553$ nm) de la RhB de 87% jusqu'à 90 min d'irradiation et au-delà des 90 min, l'absorption augmente au lieu de diminuer (Fig.V-17C).

La figure V-18 montre les spectres d'absorption de la RhB photodégradée en présence de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules d'argent et cuivre.

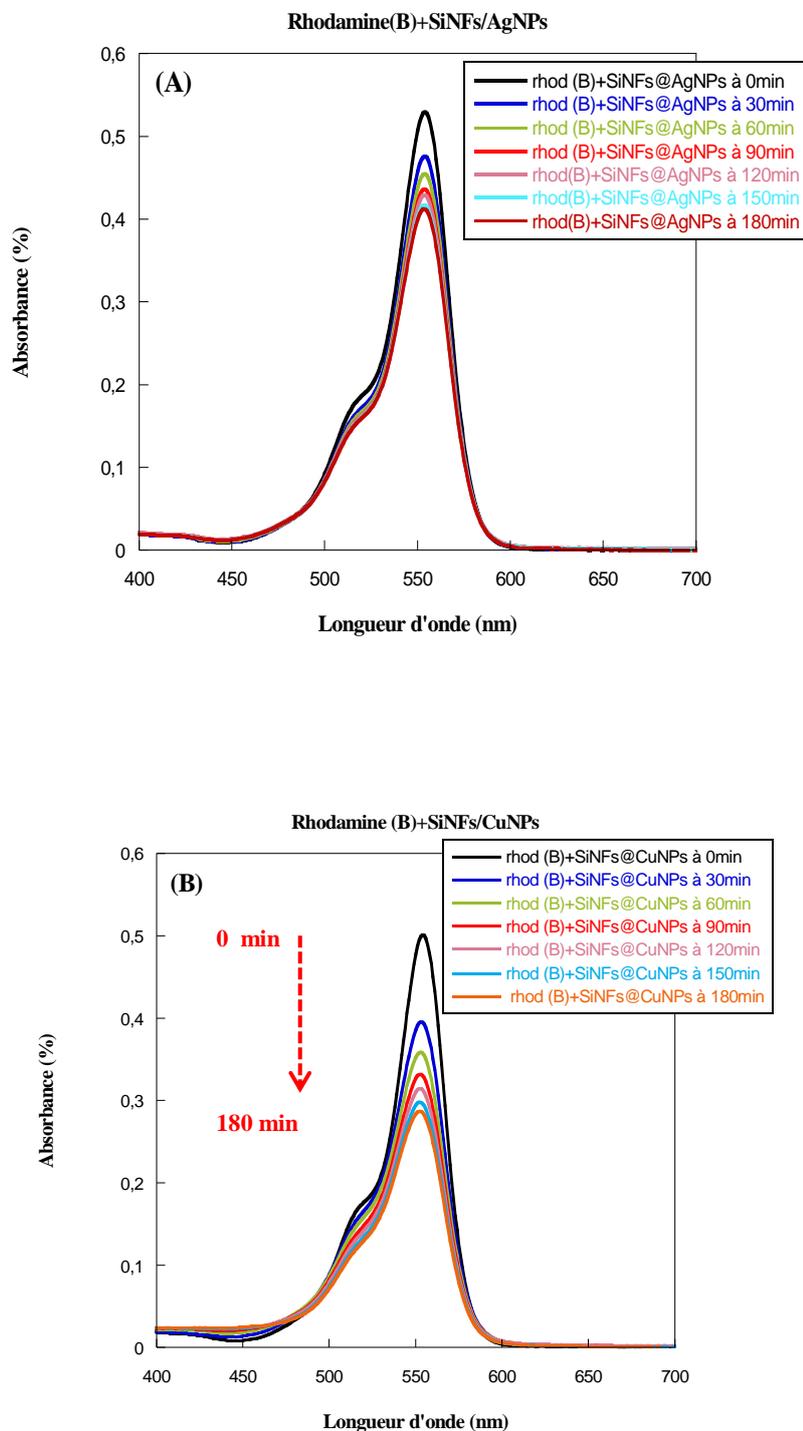


Figure V-18: Spectre d'absorbance de la rhodamine (B) en solution photodégradée en fonction du temps sous lumière visible: (A) en présence de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules d'argent, (B) en présence de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules de cuivre.

La variation de l'absorption de la RhB en fonction du temps après le processus de photodégradation en présence de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules d'argent (SiNFs/AgNPs) est présentée sur la figure V-18A. Un taux de dégradation de 23% de la RhB est obtenu après 180 min d'irradiation sous lumière visible en présence de (SiNFs/AgNPs). La variation de l'absorption de la RhB en fonction du temps de photodégradation en présence de nanofils de silicium décorés par des nanoparticules de cuivre (SiNFs/CuNPs) est présentée sur la figure V-18B. Un taux de dégradation de 44% de la RhB est obtenu après 180 min d'irradiation sous lumière visible en présence de SiNFs/CuNPs.

Pour des solutions diluées en polluant ($C_0 < 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), comme c'est le cas de notre étude ($C_0=5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$), la réaction de photodégradation est du pseudo-premier ordre. Par conséquent la dégradation de la RhB est liée au temps (t) d'irradiation dans le visible ($\lambda > 420 \text{ nm}$) par les relations (V-3) et (V-4).

La figure V-19 illustre la cinétique de dégradation photocatalytique de la RhB ($5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) sous irradiation visible (A_0 étant l'absorbance initiale de RhB à la longueur d'onde $\lambda=553 \text{ nm}$ et A son absorbance au temps t).

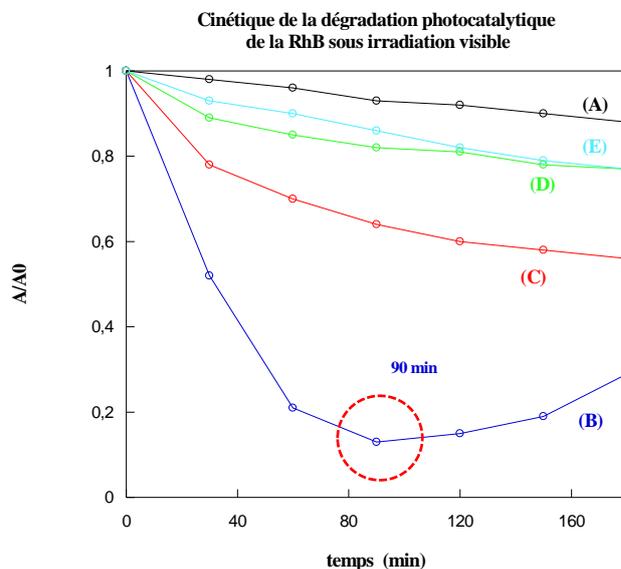


Figure V-19: Cinétique de photodégradation de la rhodamine (B) sous irradiation visible :

(A) photolyse de la RhB , (B) en présence de nanofils de silicium hydrogénés (SiNFs- H), (C) en présence de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules de cuivre (SiNFs/CuNPs), (D) en présence de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules d'argent (SiNFs/AgNPs), (E) en présence de silicium cristallin hydrogéné (C-Si:H).

Les constantes de vitesse sont déduites en traçant la variation de $\ln \frac{A_0}{A}$ en fonction du temps (photodégradation du pseudo-premier ordre), et sont représentées dans le tableau V-2.

Type de catalyseur	$k_{vis}/min^{-1} (x10^{-3})$
Photolyse	(0.7 ± 0.02)
SiNFs- H	-----
SiNFs/CuNPs	(2.96 ± 0.48)
SiNFs/AgNPs	(1.3 ± 0.21)
C-Si :H	(1.43 ± 0.07)

Tableau V-2: Constantes de vitesse de dégradation photocatalytique de la RhB.

D'après le tableau **V-2**, nous constatons que la photolyse de la RhB sous irradiation visible est un processus de photodégradation trop lent avec une constante de vitesse : $k_{\text{vis}}=(0.7\pm 0.01)\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Le silicium cristallin hydrogéné et les nanofils de silicium décorés avec de nanoparticules d'argent ont presque la même constante de vitesse. Le résultat obtenu concernant le silicium cristallin confirme que le silicium est un mauvais photocatalyseur. Le tableau **V-2** indique une valeur maximale ($k_{\text{vis}} = (2.96\pm 0.48)\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) pour de nanofils de silicium décorés avec de nanoparticules de cuivre (SiNFs/CuNPs), tandis que la cinétique de dégradation représentée dans la figure **V-19** montre que le photocatalyseur le plus efficace correspond aux nanofils de silicium hydrogénés (ceci est vrai jusqu'à 90 min d'irradiation sous lumière visible). Nous suggérons qu'une oxydation des nanofils de silicium a eu lieu après 90 min d'irradiation.

Afin de vérifier nos suggestions nous avons arrêté le processus d'irradiation à 90 min ; nous avons retiré le substrat de nanofils de silicium et nous l'avons fait subir une désoxydation dans une solution d'HF (5%) pendant 5 min. Ensuite nous avons remis l'échantillon de nanofils de silicium dans la solution de la RhB et continué l'expérience de la photodégradation sous irradiation visible.

La **figure V-20** illustre la cinétique de photodégradation de nanofils de silicium hydrogénés avec et sans désoxydation.

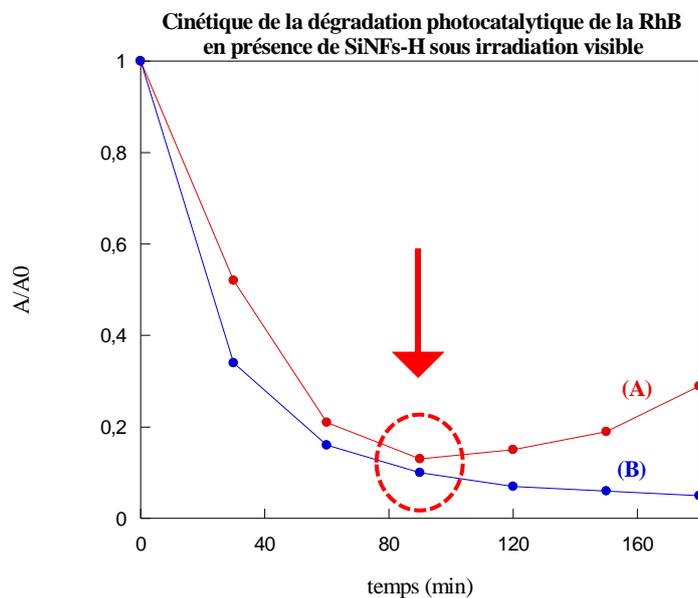


Figure V-20: Cinétique de photodégradation de la rhodamine (B) sous irradiation visible :

(A) en présence de nanofils de silicium hydrogénés, (B) en présence de nanofils de silicium hydrogénés avec une désoxydation après 90 min d'irradiation.

A partir du graphe représenté dans la figure V-20B, nous pouvons considérer que la dégradation est d'ordre 1 et que la constante de vitesse est égale à $k_{vis}=(16\pm 2.42)\times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$, cette constante est la plus importante que celles mentionnées dans le tableau V-2. En effet, ceci confirme que les nanofils de silicium hydrogénés sont le catalyseur le plus efficace pour la dégradation de la rhodamine (B) sous irradiation visible.

V. Application de nanofils de silicium et du graphène pour la dégradation de la rhodamine B :

V.1 Introduction

L'activité photocatalytique faible des matériaux est généralement due au taux élevé de recombinaison des paires électrons-trous photogénérés. Par conséquent, la réduction de cet effet ne peut que l'améliorer.

Durant ces dernières années les recherches ont été orientés vers la synthèse de nouveaux matériaux plus efficaces tels que : les composites à base de graphène et /ou oxyde de graphène (GO). Ces derniers possèdent une forte capacité d'adsorption de polluant, une large gamme d'absorption de la lumière, une meilleure séparation de charge et de meilleures propriétés de transport. Une large variété de photocatalyseurs à base de semi-conducteurs a été utilisée pour la synthèse de matériaux composites à base de graphène (GR) (et/ou) oxyde de graphène (GO). Principalement, il s'agissait des oxydes métalliques (TiO_2 [42], ZnO [43], Cu_2O [44]..) et des sels (ZnS [45], CdSe [46]...).

C'est dans cette optique que nous proposons cette étude expérimentale qui consiste à améliorer l'activité photocatalytique de nanofils de silicium en présence de graphène réduit déposé en surface.

V.2 Préparation des substrats de nanofils de silicium avec dépôt de graphène :

Nous avons utilisé le graphène réduit (GR) obtenu dans la première partie de ce chapitre. Nous avons déposé 300 μL de graphène réduit sur la surface des substrats des nanofils de silicium décorés par des particules métalliques (argent, cuivre) chauffés à une température ne dépassant pas 100°C.

Les figures V-21 et V-22, montrent des images MEB en surface de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules d'argent avec dépôt de graphène réduit : (SiNFs/AgNPs/GR).

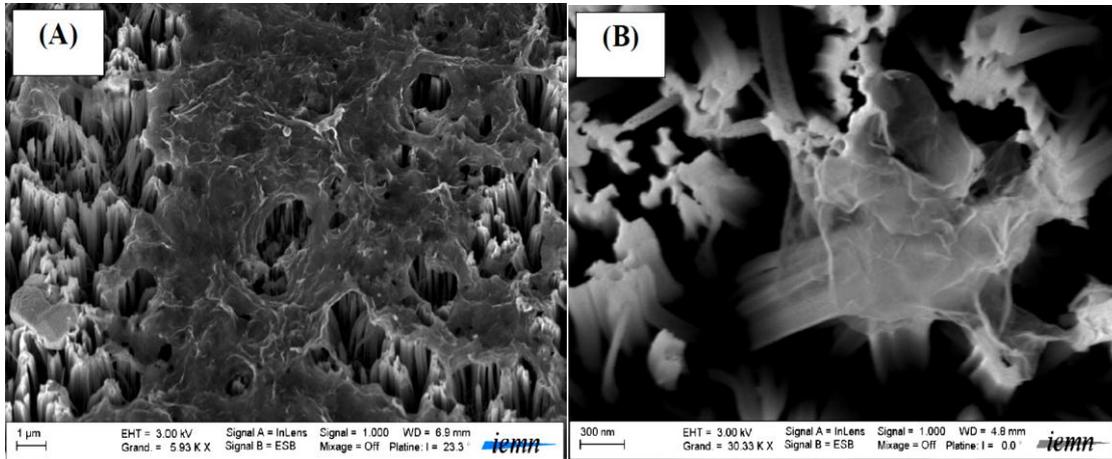


Figure V-21: Images MEB de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules d'argent avec dépôt de graphène en surface : SiNFs/AgNPs/GR.

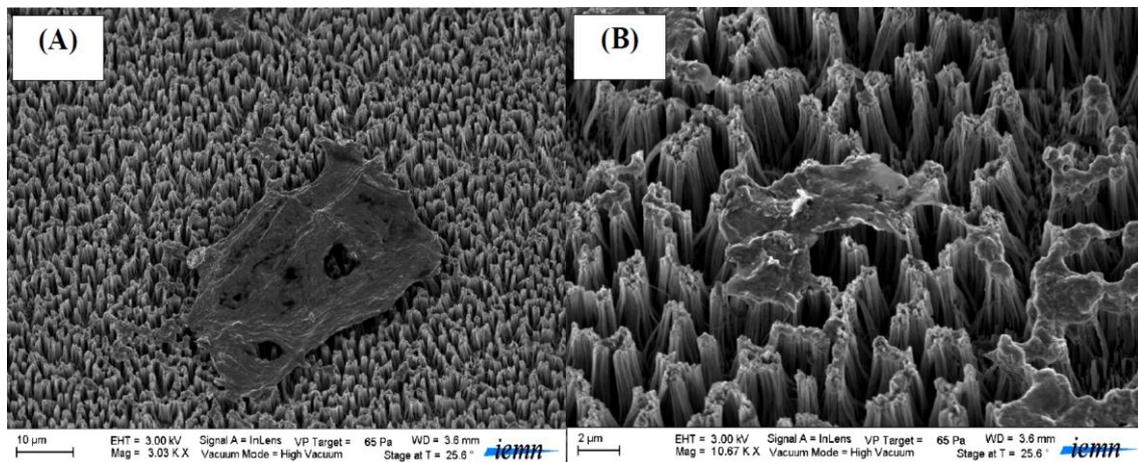


Figure V-22 : Images MEB de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules de cuivre avec dépôt de graphène : SiNFs/CuNPs/GR.

Les figures V-21 et V22, illustrent des images MEB des échantillons de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules métalliques (argent, cuivre) avec des feuillets de graphène déposés en surface. Les images sont également représentées à fort grossissement (V-21B et 22B).

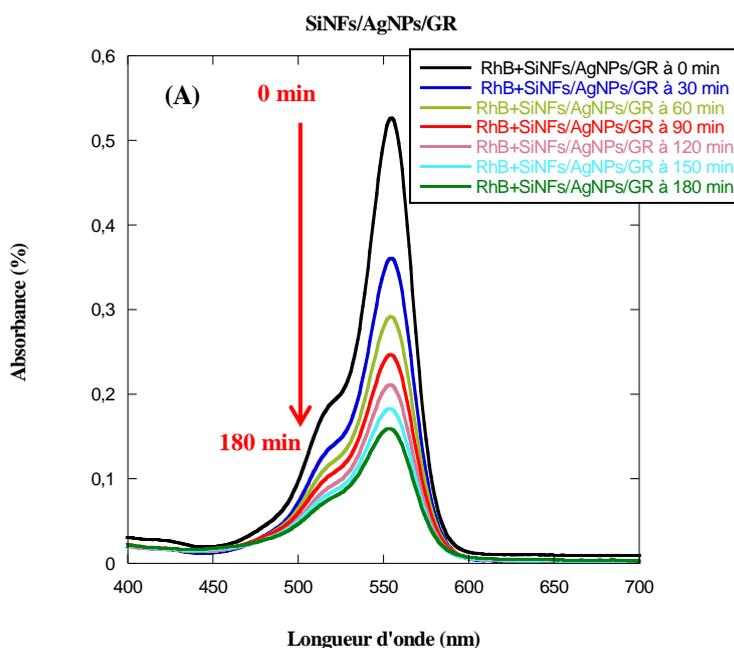
V.3 Expérience de photodégradation de la rhodamine (B) :

La réaction de dégradation photocatalytique a été réalisée dans les mêmes conditions que l'expérience précédente à l'exception que le photocatalyseur est remplacé cette fois-ci par des échantillons de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules (argent, cuivre) avec dépôt de graphène.

La dégradation a été suivie également par la spectrophotométrie UV-visible.

L'expérience de photodégradation est semblable à celle schématisée dans la figure V-9.

La figure V-23, illustre les spectres d'absorption de la RhB photodégradée sous lumière visible en présence de SiNFs/AgNPs/GR et de SiNFs/CuNPs/GR.



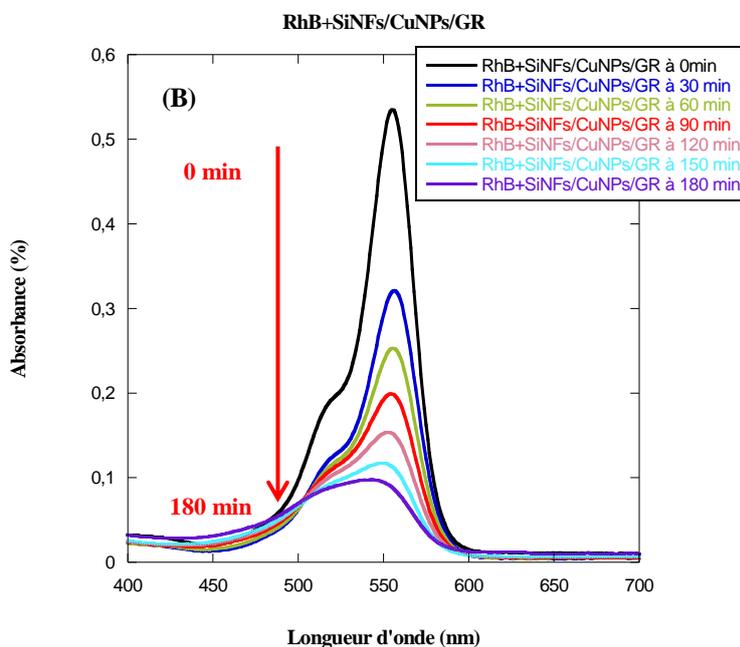


Figure V-23 : Spectres d'absorption de la rhodamine (B) photodégradée sous lumière visible :
(A) en présence de SiNFs/AgNPs/GR, (B) en présence de SiNFs/CuNPs/GR.

La figure V-23A illustre la variation de l'absorption de la RhB sous irradiation de lumière visible en présence de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules d'argent et un dépôt de graphène réduit (SiNFs/AgNPs/GR). Une photodégradation de 30 % de la RhB est obtenue après seulement 30 min d'irradiation, une valeur supérieure à celle obtenue avec de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules d'argent (voir Fig.V-18A). La dégradation atteint une valeur de 71% après 180 min d'irradiation.

La figure V-23B illustre la variation de l'absorption de la RhB sous irradiation de lumière visible en présence de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules de cuivre et un dépôt de graphène réduit (SiNFs/CuNPs/GR). Une photodégradation de 40 % de la RhB est obtenue après seulement 30 min d'irradiation. La dégradation atteint une valeur supérieure à 80% après 180 min d'irradiation une valeur nettement

supérieure à celle observée avec de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules de cuivre (voir Fig.V-18B).

La figure V-24 illustre la cinétique de dégradation photocatalytique de la RhB (5×10^{-6} mol.L⁻¹) sous irradiation visible (A_0 étant l'absorbance initiale de RhB à la longueur d'onde $\lambda=553$ nm et A son absorbance au temps t).

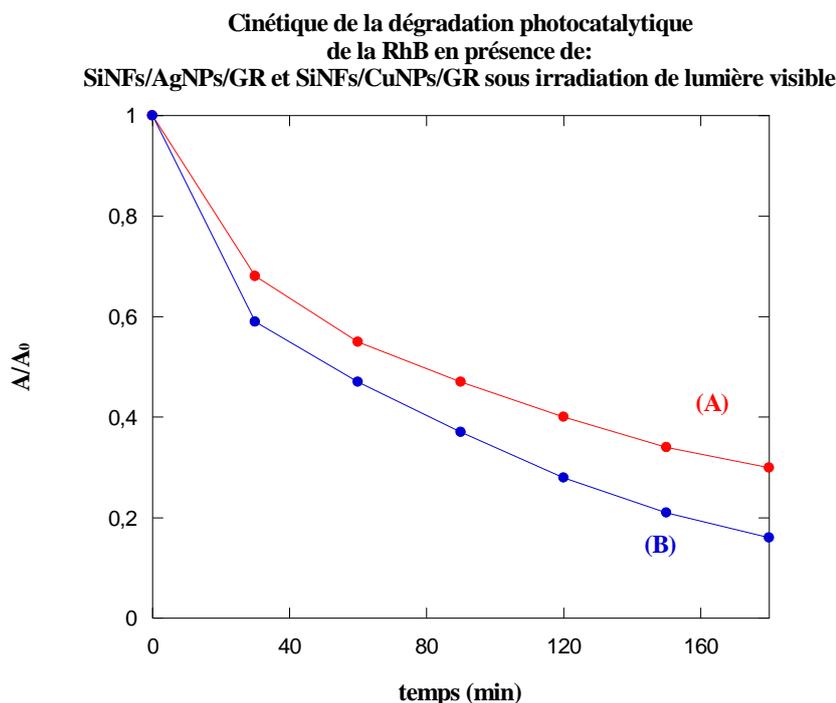


Figure V-24: Cinétique de photodégradation de la rhodamine (B) sous irradiation visible :
(A) en présence de SiNFs/AgNPs/GR , (B) en présence de SiNFs/CuNPs/GR.

La photodégradation étant du pseudo-premier ordre, les constantes de vitesse sont déduites en traçant la variation de $\ln \frac{A_0}{A}$ en fonction du temps.

Le tableau V-3 résume les constantes de vitesse pour la photodégradation de la rhodamine (B) en présence des différents photocatalyseurs (SiNFs/AgNPs/GR) et SiNFs/CuNPs/GR).

Type de catalyseur	$k_{vis}/min^{-1} (x10^{-3})$
SiNFs/AgNPs/GR	(6.33±0.54)
SiNFs/CuNPs/GR	(9.62±0.5)

Tableau V-3: Constantes de vitesse concernant la dégradation photocatalytique de la RhB en présence de différents catalyseurs.

D'après le tableau V-3, nous constatons que la photocatalyse de la RhB en présence de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules de cuivre présente une constante de vitesse égale à $k_{vis} = (9.62 \pm 0.5) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, valeur supérieure par rapport à celle au cas de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules d'argent qui égale à $k_{vis} = (6.33 \pm 0.5) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Ces résultats montrent que le photocatalyseur le plus efficace à la dégradation photocatalytique de la RhB correspond aux nanofils de silicium décorés par de nanoparticules de cuivre.

V.4 Mécanisme :

Plusieurs études ont été proposées afin de clarifier le possible mécanisme de la photocatalyse des composites à base de semi-conducteurs et de graphène (et/ou) d'oxyde de graphène (GO).

Liu et al. [47] ont proposé un mécanisme possible de recombinaison du composite nanorods de TiO₂/GO pour la dégradation photocatalytique de bleu de méthylène (BM) sous irradiation de lumière UV. Ils ont trouvé que les électrons dans les feuilles de GO pourraient réagir avec O₂ absorbé pour former OH[•], le transfert efficace des charges peut réduire la recombinaison des charges et augmenter l'activité photocatalytique du composite (nanorods de TiO₂ /GO). Récemment Zhou et al. [48] ont démontré également que pour le cas d'une dispersion uniforme de nanoparticules de TiO₂, sous sa forme anatase, sur la surface de feuillets de graphène, assure une amélioration de l'activité photocatalytique pour la dégradation de BM. Les paires électrons-trous

photogénérées au sein du semi-conducteur TiO_2 , sont transférées aux feuillets de graphène, et ensuite réagissent avec l'oxygène dissous. En même temps, les trous peuvent soit réagir avec l'eau adsorbé pour former les radicaux hydroxyles ou oxyder directement les divers composés organiques.

Pour les nanofils de silicium décorés par de nanoparticules métalliques et du graphène, nous suggérons que l'amélioration de l'activité photocatalytique est suite à l'excitation du semi-conducteur (nanofils de silicium) sous irradiation visible puis le transfert des électrons photogénérés aux nanoparticules métalliques et au graphène, de cette manière les charges soient séparées et leur recombinaison soit empêchée. Ces derniers migrent vers la surface pour initier une série de réactions photocatalytiques.

VI. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons utilisé avec succès le principe de la photocatalyse hétérogène pour la réduction de l'oxyde de graphène, la réduction de chrome (VI) ainsi que la dégradation de la rhodamine B, en utilisant différents photocatalyseurs : de nanofils de silicium hydrogénés, de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules métalliques ainsi que de nanofils de silicium décorés par de nanoparticules métalliques avec dépôt de graphène réduit en surface. La photocatalyse hétérogène nous a permis la réduction de l'oxyde de graphène sans l'utilisation d'agent réducteur ; les feuillets de graphène obtenus sont libres de tout contaminant. En outre, nous avons constaté que les nanofils de silicium décorés avec de nanoparticules de cuivre (SiNFs/CuNPs) sont les plus efficaces pour la réduction photocatalytique de l'oxyde de graphène que les nanofils de silicium hydrogénés et les nanofils de silicium décorés par de nanoparticules d'argent (SiNFs/AgNPs). L'utilisation de nanofils de silicium hydrogénés SiNFs- H seuls n'était pas suffisante pour la réduction de chrome (VI). L'ajout d'acides organiques permet la réduction de Cr(VI) sous irradiation de lumière visible. Des SiNFs décorés avec des nanoparticules de cuivre permettent la réduction de Cr(VI) en Cr (III) sans additifs sous irradiation visible. Tandis que pour la photodégradation de la rhodamine B, les nanofils de silicium hydrogénés sont plus efficaces sous irradiation

visible à condition qu'ils soient désoxydés après 90 min d'irradiation. Le dépôt de graphène réduit en surface des nanofils de silicium a permis une amélioration de l'activité photocatalytique : les électrons photogénérés ont tendance à migrer sur les feuillets de graphène, ce qui facilite la séparation électron-trou. En même temps, les trous peuvent soit réagir avec l'eau adsorbé pour former les radicaux hydroxyles ou oxyder directement les divers composés organiques.

VII. Bibliographie

- [1] *Mingang Shao*, Liang cheng, Xiaohong Zhang, Dorthy Duo Duo Ma and Shuit-tong Lee, Excellent photocatalysis of HF-treated silicon Nanowires, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, pp:17738-17739.
- [2] *Nacera Megouda*, Elaboration et caractérisation de nanostructures de silicium par gravure chimique assistée par un métal : Application en photocatalyse, thèse de doctorat, 2012.
- [3] *A. Dato*, V. Radmilovic, Z. H. Lee, J. Phillips and M. Frenklach, *Nano Lett.*, 2008, 8, pp: 2012.
- [4] *Y. Zhang*, L. Gomez, F. N. Ishikawa, A. Madaria, K. Ryu, C. Wang, A. Badmaev and C. Zhou, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1, pp:3101.
- [5] *K. S. Novoselov*, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science*, 2004, 306, pp: 666.
- [6] *W.S. Hummers* and R.E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, pp: 1339.
- [7] *D. Yang*, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. A. Field, C. A. Ventrice Jr. and R. D. Ruoff, *Carbon*, 2009, 47, pp: 145.
- [8] *O. Akhavan*, *Carbon*, 2010, 48, pp: 509.
- [9] *L. J. Cote*, R. Cruz-Silva and J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, pp: 11027.
- [10] *S. Stankovich*, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Carbon*, 2007, 45, pp: 1558.
- [11] *V. C. Tung*, M. J. Allen, Y. Yang and R. B. Kaner, *Nat. Nanotechnol.*, 2009, 4, pp: 25.
- [12] *J. I. Paredes*, S. Villar-Rodil, M. J. Fernandez-Merino, L. Guardia, A. Martinez-Alonso and J. M. D. Tascon, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, pp: 298.
- [13] *J. Gao*, F. Liu, Y. Liu, N. Ma, Z. Wang and X. Zhang, *Chem. Mater.*, 2010, 22, pp: 2213.
- [14] *C. Zhu*, S. W. Guo, Y. Fang and S. Dong, *ACS Nano*, 2010, 4, pp: 2429.

- [15] *A. Esfandiari*, O. Akhavan and A. Irajizad, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, pp: 10907.
- [16] *E. C. Salas*, Z. Sun, A. Lüttge and J. M. Tour, *ACS Nano*, 2010, 4, pp: 4852.
- [17] *Y. Shao*, J. Wang, M. Engelhard, C. Wang and Y. Lin, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, pp: 743.
- [18] *S. R. Kim*, M. K. Parvez and M. Chhowalla, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, 483, pp: 124.
- [19] *O. Akhavan* and E. Ghaderi, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, pp: 20214.
- [20] *O. Akhavan*, *Carbon*, 2011, 49, pp: 11.
- [21] *O. Akhavan*, *ACS Nano*, 2010, 4, pp: 4174.
- [22] *Y. Matsumoto*, M. Morita, S. Y. Kim, Y. Watanabe, M. Koinuma and S. Ida, *Chem. Lett.*, 2010, 750.
- [23] *L. Q. Xu*, W. J. Yang, K.-G. Neoh, E.-T. Kang and G. D. Fu, *Macromolecules*, 2010, 43, pp: 8336.
- [24] *J. I. Paredes*, S. Villar-Rodil, P. Solis-Fernandez, A. Martinez-Alonso and J. M. D. Tascon, *Langmuir*, 2009, 25, pp : 5957.
- [25] *N. Megouda*, Y. Coffinier, S. Szunerits, T. Hadjersi, O. ElKechai and R. Boukherroub, *Chem. Commun.*, 2011, 47, pp: 991.
- [26] *M. W. Shao*, L. Cheng, X. H. Zhang, D. D. D. Ma and S.-T. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, pp: 17738.
- [27] *G. Williams*, B. Seger and P. V. Kamat, *ACS Nano*, 2008, 2, pp: 1487–1491.
- [28] *X.-R. Xu*, H.-B. Li, X.-Y. Li, J.-D. Gu, *Chemosphere*, 2004, 57, pp :609.
- [29] *N. Wang*, L. Zhu, K. Deng, Y. She, Y. Yu, H. Tang, *Appl. Catal. B: Environ.* , 2010, 95, pp: 400.
- [30] *J.-K. Yang*, S.-M. Lee, *Chemosphere*, 2006, 63, pp: 1677.
- [31] *L. Yang*, Y. Xiao, S. Liu, Y. Li, Q. Cai, S. Luo, G. Zeng, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2010, 94, pp:142.

- [32] *M. Qamar*, M. A. Gondal, Z. H. Yamani, *J. Hazard. Mater.*, 2011, 187, pp:258.
- [33] *J. J. Testa*, M. A. Grela, M.I. Litter, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38, pp: 1589.
- [34] *J. J. Testa*, M. A. Grela, M. I. Litter, *Langmuir*, 2001, 17, pp : 3515.
- [35] *Y. C. Zhang*, J. Li, H. Y. Xu, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2012, 18, pp: 123-124.
- [36] *K. Zhang*, K. C. Kemp, V. Chandra, *Mater. Lett.*, 2012, 81, pp: 127.
- [37] *Y. Qu*, X. Zhong, Y. Li, L. Liao, Y. Huang, X. Duan, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, pp: 3590.
- [38] *J. M. Meichtry*, M. Brusa, G. Mailhot, M. A. Grela, M. I. Litter, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2007, 71, pp:101.
- [39] *M.Haddou*, thèse de doctorat de l'université de Toulouse, 2010.
- [40] *M.A.Rauf*;s,s.Ashraf, *Chem.Eng.J.*2009,151,pp: 10.
- [41] I.k konstantinou;T.A.Albanis, *Appl.catal.B environmemtal* 2004,49,pp : 1.
- [42] *H.Zhng*,X.J.Lv,Y.M.Li,Y.Wang and J.H.Li, *Acs Nano*,2010,4,pp: 380.
- [43] *B.J.Li* and H.Q.Cao,*J.Mater.Chem.*,2011,pp: 213346.
- [44] *C.Xu*,X. Wang, J.W.Zhu,*J.Phys.Chem.C*,2008,112,pp:19841.
- [45] *C.Nethravathi*,T.Nisha, N.Ravishankar, C.Shivakumara and M.Rajamathi,*Carbon*,2009,47,pp :2054.
- [46] *X.M.Geng*,L.Niu,Z.Y.Xing,R.S.Song,*Adv.Mater.*,2010,22,pp :638.
- [47] *J.C.Liu*,H.W.Bai,*Adv.Funct.Mater.*,2010,20,pp:4175.
- [48] *K.F.Zhou*,Y.H.Zhu,*NewJ.Chem.*,2011,35,pp : 353.



Conclusion générale

Conclusion générale :

Cette thèse se consacre à l'élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal : caractérisation et application en photocatalyse hétérogène pour la réduction de l'oxyde de graphène, la réduction du chrome (VI) en chrome (III) et de la photodégradation de la rhodamine B.

Dans un premier lieu, un rappel général a été donné concernant les deux approches permettant la nanostructuration des semi-conducteurs :

- *L'approche bottom-up utilise un précurseur moléculaire, en partant d'une molécule on fait une synthèse chimique permettant d'atteindre des objets à l'échelle nanométrique.*
- *L'approche top-down qui consiste à prendre un objet de plus grande taille, le diviser pour obtenir des objets de plus petite dimension.*

La technique choisie à savoir la gravure chimique assistée par un métal, est la méthode la plus simple et la moins coûteuse. Elle permet l'élaboration de nanofils de silicium avec un rapport surface/volume très élevé, ainsi qu'un meilleur contrôle de leurs morphologies via la manipulation facile des paramètres expérimentaux.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés aux différents mécanismes de gravure chimique assistée par un métal, ainsi qu'aux différents domaines d'application de nanofils de silicium. Les diverses propriétés des nanofils de silicium leur ont permis d'être de bons candidats pour divers domaines : électriques, de conduction, électronique, énergie, etc....

Un domaine très intéressant et très prometteur s'est développé ces dernières années, il consiste à utiliser les propriétés photocatalytiques de nanofils de silicium comme source d'énergie propre pour l'élimination des polluants dans l'environnement (catalyse hétérogène).

Nous avons ensuite détaillé les différentes techniques de préparation des échantillons de nanofils de silicium, ainsi que les différentes techniques de caractérisation morphologique, optique et chimique. Les différents paramètres expérimentaux ont été étudiés tels que : la



Conclusion générale

température de gravure, la résistivité des substrats de silicium utilisés ainsi que les défauts cristallins introduits par implantation ionique.

Pour le cas d'un substrat de Si(100) de résistivité égale à $0.01 \Omega.cm$ attaqué en une seule étape, dans une solution de : $5M HF-0.035M AgNO_3-H_2O$ pendant 30 min à différentes températures d'attaque, une grande quantité de nanofils de silicium poreux bien alignés et perpendiculaires à la surface ont été obtenus. Les nanofils obtenus sont regroupés sous forme de bouquets au niveau de leurs sommets, sous l'effet de la force d'attraction de van der Waals. Nous avons constaté que la densité de nanofils diminue avec l'augmentation de la température de gravure.

Après avoir déposé auparavant une fine couche de nanoparticules d'Ag en surface par l'immersion des substrats de p-Si(100) de résistivité égale à $0.01 \Omega.cm$, dans la solution de : $17,3M HF-0,01M AgNO_3-H_2O$, pendant 30s à température ambiante. Les échantillons sont encore immergés dans la solution de : $14.1M HF-1.9M H_2O_2-H_2O$ pendant 10min à différentes températures ($25^\circ C-65^\circ C$) (méthode de gravure chimique assistée par un métal en deux étapes). Nous avons pu constater que l'épaisseur de la couche attaquée augmente en fonction de la température uniquement pour les deux températures $25^\circ C$ et $30^\circ C$. Pour des températures allant de $30^\circ C$ à $50^\circ C$, la profondeur reste quasi-inchangée, au-delà de $50^\circ C$ elle diminue. Ceci peut être expliqué par l'existence possible de deux processus de gravure chimique, l'un domine à basse température et l'autre à haute température.

Afin d'étudier l'effet de la résistivité du substrat sur le processus de gravure chimique, plusieurs substrats de différentes résistivités ont été expérimentés à savoir : $10^{-2} \Omega.cm$, $1 \Omega.cm$, $10^{+2} \Omega.cm$ et $10^{+4} \Omega.cm$. Après avoir déposé une fine couche de nanoparticules d'Ag, les échantillons sont immergés dans la solution : $14,1M HF-1,9M H_2O_2 -H_2O$, pendant 10 min à $50^\circ C$. De nanofils bien alignés et perpendiculaires à la surface ont été obtenus. En revanche, quand la résistivité augmente, les nanofils sont formés uniquement au niveau de la couche superficielle et sous cette dernière, des macropores verticaux à la surface sont également créés. La profondeur des macropores augmente avec la résistivité du substrat.

Une étude concernant l'effet des défauts cristallins introduits par implantation ionique sur le processus de gravure chimique pour la formation de nanofils de silicium a été menée. Nous avons pu constater que l'accroissement de la quantité des défauts par augmentation de la dose et l'énergie de l'implantation d'ions : $5.10^{14} P^+/cm^2$, $20 keV$ à $10^{15} P^+/cm^2$, $150 keV$,



Conclusion générale

conduit à la diminution du taux d'oxydation, en d'autres termes le taux de gravure chimique. Par conséquent, ceci entraîne la réduction de la longueur de nanofils de silicium.

Lors de l'étude de l'activité photocatalytique de nanofils de silicium poreux élaborés par gravure chimique, nous les avons décoré par de nanoparticules métalliques : (Ag et Cu) en utilisant la méthode EMD (pour Electroless Metal Deposition). Les particules d'argent sous forme sphérique homogène se sont déposées en surface et surtout aux sommets de nanofils de silicium. La densité de particules métalliques déposées a augmenté en fonction du temps. En revanche, pour le cas de particules de cuivre, et pour les mêmes conditions expérimentales (concentrations et temps de dépôt) la densité de particules déposées est très importante par rapport à l'argent, par contre la taille de particules d'argent est plus importante que celle du cuivre. Le dépôt de particules de cuivre s'est effectué le long de nanofils de silicium contrairement au cas d'argent.

Une fois le processus de gravure chimique ainsi que le dépôt chimique de particules métalliques maîtrisés, nous avons utilisé ces échantillons en tant que photocatalyseurs pour la réduction de l'oxyde de graphène, la réduction du chrome (VI) en chrome (III) ainsi que la photodégradation de la rhodamine B. La photocatalyse hétérogène nous a permis la réduction de l'oxyde de graphène sans l'utilisation d'agent réducteur ; les feuillets de graphène obtenus sont libres de tout contaminant. En outre, nous avons constaté que les nanofils de silicium décorés avec de nanoparticules de cuivre (SiNFs/CuNPs) sont les plus efficaces pour la réduction photocatalytique de l'oxyde de graphène que les nanofils de silicium hydrogénés et les nanofils de silicium décorés par de nanoparticules d'argent (SiNFs/AgNPs). L'utilisation de nanofils de silicium hydrogénés SiNFs- H seuls n'était pas suffisante pour la réduction de chrome (VI). L'ajout d'acides organiques permet la réduction de Cr(VI) sous irradiation de lumière visible. De nanofils de silicium décorés avec de nanoparticules de cuivre permettent la réduction de Cr(VI) en Cr (III) sans additifs sous irradiation visible. Tandis que pour la photodégradation de la rhodamine B, les nanofils de silicium hydrogénés sont plus efficaces sous irradiation visible à condition qu'ils soient désoxydés après 90 min d'irradiation. Le dépôt de graphène réduit en surface de nanofils de silicium a permis l'amélioration de l'activité photocatalytique.

Perspectives :

Il serait intéressant de développer plus cet axe de recherche tout nouveau (catalyse hétérogène) par l'utilisation de nanofils de silicium, grâce aux nombreux avantages qu'elle nous en particulier son faible coût, la facilité d'initier et d'arrêter la réaction, la faible



Conclusion générale

consommation en énergie et la variété de polluant dégradables et la forte efficacité de minéralisation des polluants. Nous proposons d'utiliser de nanofils de silicium élaborés à partir de silicium multi-cristallin vu son faible coût par rapport au mono-cristallin, d'ailleurs nous avons commencé les premiers essais concernant l'optimisation des paramètres expérimentaux d'élaboration de nanofils de silicium à partir du silicium multi-cristallin.