Développement de micro-capteurs et de nanomatériaux pour des applications de détection en milieu liquide

Laetitia Donero

▶ **To cite this version:**

Laetitia Donero. Développement de micro-capteurs et de nanomatériaux pour des applications de détection en milieu liquide. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Bretagne Loire, 2017. Français. NNT : . tel-01763578

HAL Id: tel-01763578
https://hal.science/tel-01763578

Submitted on 11 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

UNIVERSITÉ DE NANTES

Thèse de Doctorat

Laetitia DONERO

Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université de Nantes
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

École doctorale : *3MPL*

Discipline : Milieux denses, matériaux et composants (CNU 63)
Spécialité : Physique
Unité de recherche :
Institut d'électronique et de télécommunication de Rennes, *260 Avenue du Général Leclerc CS 74205 35042 Rennes Cedex*

Institut des matériaux Jean Rouxel de Nantes*, 2 rue de la Houssinière BP 32229 44322 Nantes CEDEX 3*
Soutenue le *31 Mars 2017*

Développement de micro-capteurs et de nanomatériaux pour des applications de détection en milieu liquide

JURY

Rapporteurs :	**Khalifa AGUIR**, Professeur, Université d'Aix-Marseille **Mohammed BELMAHI** Professeur, Université de Nancy
Examinateurs :	**Chantal LEBORGNE,** Professeur, Université d'Orleans **Laurent LE BRIZOUAL**, Professeur, Université de Rennes 1
Invité(s) :	**Antoine GOULLET**, Professeur, Université de Nantes **Mohammed BOUJTITA** , Maitre de conférences, Université de Nantes
Directeur de Thèse :	**Pierre-Yves TESSIER**, Professeur, Polytech Nantes
Co-directeur de Thèse :	**France LE BIHAN**, Professeur, Université de Rennes 1
Co-encadrant de Thèse :	**Abdel-Aziz El Mel**, Chargé de recherche CNRS, IMN Nantes

Sommaire

Introduction Générale 1

Chapitre 1 Capteurs électrochimiques à base de FET et nanomatériaux 5

1.1 : Capteurs chimiques et mesure du pH 6

1.1.1 : Détecteur électrochimique 6

1.1.2 : Les ISFETs “Ion Sensitive Field Effect transistor “ 9

1.1.3 : Transistor à double grille 17

1.1.4 : L’intérêt des transistors à base de nanomatériaux 20

1.2 : Les matériaux carbonés 22

1.2.1 : Le carbone 22

1.2.2 : Les nanotubes de carbone 24

1.2.3 : Le carbone poreux à partir de couches minces de cuivre/carbone 30

1.3 : Conclusion et stratégies mise en œuvre 39

Chapitre 2 Techniques de synthèse et de caractérisations des nanomatériaux 41

2.1 : Les Plasmas froids 42

2.1.1 : Définition 42

2.1.2 : Interactions dans le plasma 43

2.2 : Procédés plasmas pour le dépôt de couche mince 45

2.2.1 : La pulvérisation cathodique magnétron 45

2.2.2 : Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma 47

2.2.3 : Procédure expérimentale de synthèse des nanomatériaux 48

2.2.4 : Couches minces cuivre/carbone : vers la synthèse du carbone poreux 48

2.2.5 : Synthèse du carbone poreux 50
2.2.6 : Les Nanotubes de carbone 51

2.3 : Techniques de caractérisations 53
2.3.1 : Microscopie électrique à balayage 53
2.3.2 : Microcopie électronique à transmission 56
2.3.3 : Microscopie à force atomique 57
2.3.4 : Spectroscopie de rayons X en énergie 58
2.3.5 : Spectroscopie des photoélectrons X 60
2.3.6 : Diffraction des rayons X 61
2.3.7 : Spectroscopie Raman 62
2.3.8 : Mesure de la conductivité électrique 62

Chapitre 3 Réalisation du transistor à effet de champ 65

3.1 : Présentation du transistor à effet de champ 66
3.2 : Caractérisations électriques 69
3.2.1 : La tension de seuil 71
3.2.2 : La transconductance 72
3.2.3 : La mobilité 72
3.2.4 : La pente sous le seuil 72
3.2.5 : Régime passant 73
3.2.6 : Régime saturé 73
3.2.7 : Extraction des paramètres électriques des transistors TFT 74

3.3 : Etape de fabrication du dispositif 78
3.3.1 : Isolation du wafer de silicium 78
3.3.2 : Réalisation de la grille et des reports de contacts de drain et de source 79
3.3.3 : Réalisation de l'isolant de grille (bicouche isolante) Si_3N_4/SiO_2 80
3.3.4 : Réalisation des contacts Drain et Source 81
3.3.5 : Réalisation de la zone active 82
3.3.6 : Encapsulation 82
3.3.7 : Forming gas 84

3.4 : Intégration de nanofils de silicium, de nanotubes de carbone ou de carbone nanoporeux 85
3.5 : Optimisation de la tension de seuil 86
3.6 : Conclusion 89

Chapitre 4 Recherche d'un point de fonctionnement de la croissance de nanotubes de carbone par procédé plasma 91

4.1 : Mise au point du catalyseur 92
4.1.1 : Effet de l'épaisseur 93
4.1.2 : Effet de la température 94

4.2 : Croissance des nanotubes de carbone à 1000 °C 98
4.2.1 : Effets de la puissance plasma sur la croissance des nanotubes de carbone 99
4.2.2 : Effets du pourcentage de C_2H_2 sur la croissance des nanotubes de carbone 101
4.2.3 : Optimisation du point de fonctionnement 104

4.3 : Recherche d'un point de fonctionnement à basse température 109
4.3.1 : Synthèse du catalyseur à basse température 109
4.3.2 : Détermination des conditions de croissance des NTCs 110

Conclusion 114

Chapitre 5 Synthèse de carbone poreux à partir de couches minces nanocomposites cuivre/carbone 117

5.1 : Etude de l'effet de la température sur les couches minces cuivre/carbone 118
5.1.1 : Composition chimique par analyse dispersive en énergie 118
5.1.2 : Etude morphologique des couches minces 120
5.1.3 : Microstructure des couches minces Cu/C par DRX 132
5.1.4 : Conductivité électrique 134

5.2 : Couches minces de carbone poreux..... 135
5.2.1 : Etude morphologique..... 136
5.2.2 : Une estimation de la porosité ouverte et de la surface spécifique développée 142
5.2.3 : Microstructure des couches minces de carbone nanoporeux par RAMAN 144

5.3 : Conclusion 147

Chapitre 6 Etude du comportement électrique du capteur pour la détection en milieu liquide. Application à la mesure de pH 151

6.1 : Mise en place d'un protocole de mesure..... 152
6.1.1 : Test préliminaire en milieu liquide..... 152
6.1.2 : Conditions de mesures électriques du dispositif à l'air..... 153

6.2 : Comment extraire l'information de détection 155
6.2.1 : Détection à partir de la méthode temporelle 155
6.2.2 : Mesure de pH à partir des mesures de transfert en potentiel flottant 161

6.3 : Mesure en contrôlant le potentiel de goutte..... 163
6.3.1 : Etude préliminaire du dispositif en mode "Dual gate" avec de l'eau :..... 163
6.3.2 : Evaluation de la sensibilité du dispositif par la variation de pH..... 168

6.4 : Intégration de nanomatériaux 172

Conclusion 174

Conclusion générale 176

Références 180

Introduction Générale

Les capteurs couvrent un très vaste domaine d'applications dans la plupart des grands secteurs de l'industrie, par exemple les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique et du spatial, de la chimie, de la robotique ou encore de la médecine et de l'agroalimentaire. Les grandeurs physiques détectées sont aussi très nombreuses : température, pression, vitesse, accélération, déformation et contrainte mécanique, énergie, espèces chimiques en phase gazeuse [1] ou en solution. La thématique de recherche et de développement est très active dans ce domaine. Les objectifs sont souvent d'améliorer la sensibilité et la sélectivité des capteurs, de réduire les effets des grandeurs d'influence et de diminuer les effets de l'intrusion du capteur dans le milieu à évaluer. Ce dernier point passe le plus souvent par une miniaturisation des capteurs faisant appel à des procédés de microtechnologie et de microélectronique.

Cette thèse se situe dans ce cadre général. Elle est orientée plus spécifiquement vers le développement d'un dispositif miniaturisé de détection de charge électrique en milieu liquide. Nous nous sommes focalisés sur la détection d'ions H_3O^+ qui correspondent à une détection de pH.

Les premiers capteurs d'ions H_3O^+ ont été réalisés pour des applications à l'échelle macroscopique utilisant de grands volumes de solution. Dans ces systèmes, la mesure de pH est faite par potentiométrie qui est une méthode bien connue et maitrisée. Cependant, les électrodes de verre utilisées sont très fragiles et ne sont pas adaptées pour des applications à haute pression et en température.

Dans les années 70, P. Bergveld a eu l'idée de miniaturiser un capteur d'ions H_30^+ en utilisant un ISFET « Ion Sensitive Field Effect transistor ». Il s'agit d'une structure proche des transistors à effet de champ métal-oxyde-semi-conducteur « MOSFET » où la conduction du canal est modulée par un électrolyte contenant la concentration des ions H_3O^+ à détecter. Cependant, les ISFETs sont limités en sensibilité à 59 mV/pH à 300 K correspondant à la limite de Nernst. Dans ces dispositifs, la couche sensible peut être du nitrure de silicium, conduisant à des sensibilités entre 46 et 56 mV/pH [2]. Des travaux ont été réalisés sur la modifications de structure avec changement de géométrie du capteur comme dans les transistors à grille déportée [3], ou à grille suspendue (SGFET) [4]. Dans ce cas, les sensibilités obtenues sont respectivement de 58 mV/pH et 200 mV/pH. Des études ont été menées également sur des transistors à double grille (DGFETs). Cette méthode a démontré des sensibilités pouvant aller jusqu'à 425 mV/pH [5]. Chacune de ses pistes à leurs avantages et leurs inconvénients. L'évolution dans l'étude des nanomatériaux a aussi permis d'étudier et de développer des capteurs

similaires aux ISFETs avec des zones sensibles utilisant des matériaux avec une grande surface spécifique de type nanofils ou nanotubes et permettant de dépasser cette limite de Nernst avec des sensibilités de l'ordre de 200 mV/pH [6].

L'objectif de cette thèse est de développer un capteur de pH couplant les différentes pistes étudiées dans la littérature. Ce dispositif est basé sur un transistor à effet de champ à double grille, la grille supérieure représentant l'électrode sensible du dispositif, la grille inférieure étant la grille de commande assurant la formation du canal dans la zone active du transistor, qui est une couche de silicium polycristallin. Nous allons aussi explorer l'étude de nanomatériaux qui pourrait être intégrés sur le capteur afin d'augmenter les sensibilités. Nous étudierons les nanotubes de carbone ainsi que le carbone nanoporeux.

Cette thèse s'inscrit dans une collaboration entre deux laboratoires : l'équipe Microélectronique et Microcapteurs présente au sein de l'Institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes (IETR), spécialisée dans le développement et la conception de dispositifs électriques pour des applications de capteur, et l'équipe Plasmas et Couches Minces à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN), spécialisée dans le dépôt et la caractérisation de nano-objets et nanomatériaux par des procédés plasmas. Le financement de cette thèse a été assuré par les régions Bretagne et Pays de la Loire.

Ce travail de thèse est donc séparé en six chapitres :

Le chapitre 1 traite de l'état de l'art des capteurs électrochimiques et plus précisément des ISFETs. Une seconde partie est consacré à l'utilisation du capteur en mode « Dual gate ». Ensuite, les nanomatériaux qui seront étudiés au cours de cette thèse sont présentés : le carbone poreux et les nanotubes de carbone.

Le chapitre 2 est consacré aux méthodes de dépôts et de caractérisations des nanotubes de carbone et du carbone nanoporeux. Ces matériaux sont réalisés par des procédés plasmas. Les nanotubes de carbone sont synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD) à partir d'un catalyseur de nickel obtenu par pulvérisation cathodique (PVD) d'une cible de nickel. Ils seront caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique à transmission (MET) et par spectroscopie RAMAN. Le deuxième matériau étudié est le carbone poreux qui est obtenu par gravure chimique de nanoparticules de cuivre percolées présentes dans les couches minces nanocomposites cuivre/carbone (nc-Cu/C). Les couches minces nc-Cu/C sont obtenues par co-pulvérisation cathodique d'une cible de cuivre et d'une cible de graphite. Au cours de notre étude, nous avons évalué l'influence de la température de dépôt sur les propriétés des couches minces puis sur les couches minces de carbone poreux obtenues après gravure de ces couches minces nc-Cu/C. Ces

matériaux sont caractérisés par de nombreuses techniques : MEB, MET, microscopie à force atomique, la spectroscopie RAMAN, la diffraction des rayons X et l'analyse dispersive en énergie.

Le chapitre 3 présente la conception, la mise au point et la réalisation du dispositif par des procédés microélectroniques. Les chapitres 4 et 5 présentent les résultats obtenus lors de l'étude de la synthèse des nanotubes de carbone ainsi que l'étude des couches minces nc-Cu/C vers la synthèse des couches minces de carbone poreux. Le chapitre 6 est consacré à l'étude du comportement électrique du dispositif en tant que détecteur de pH.

Sommaire du Chapitre 1

1.1 : Capteurs chimiques et mesure du pH 6

1.1.1 : Détecteur électrochimique 6

1.1.2 : Les ISFETs “Ion Sensitive Field Effect transistor “ 9

1.1.3 : Transistor à double grille 17

1.1.4 : L’intérêt des transistors à base de nanomatériaux 20

1.2 : Les matériaux carbonés 22

1.2.1 : Le carbone 22

1.2.2 : Les nanotubes de carbone 24

1.2.3 : Le carbone poreux à partir de couches minces de cuivre/carbone 30

1.3 : Conclusion et stratégies mise en œuvre 39

Chapitre 1 Capteurs électrochimiques à base de FET et nanomatériaux

Ce chapitre traite de l'état de l'art des capteurs électrochimiques et plus précisément des capteurs d'ions H_3O^+ correspondant à une mesure de pH et de deux pistes utilisées afin d'amplifier leurs sensibilités. La première partie présente le premier capteur de pH miniaturisé développé ainsi que sa limite en sensibilité. Au cours de cette partie nous nous sommes focalisés sur une méthode utilisée afin dépasser cette limite en sensibilité, il s'agit de l'utilisation des capteurs à double grille. La deuxième partie traite de l'utilisation de nanomatériaux permettant d'augmenter la sensibilité du capteur. Au cours de cette partie sont présentés les deux nanomatériaux étudiés dans ce travail, les nanotubes de carbone et les couches minces de carbone poreux

1.1 : Capteurs chimiques et mesure du pH

Un capteur peut être défini comme un système analytique pouvant détecter ou repérer une espèce sélectionnée et transmettre l'information de détection sous différentes formes. Un capteur est donc composé de deux éléments importants : un récepteur qui permet de détecter la cible et un transducteur qui permet de transcrire l'information de détection. L'information de détection peut être de type électrique [7], mécanique [8], optique [9], colorimétrique [10] ou électrochimique [11–13]. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons aux transducteurs électrochimiques.

1.1.1 : Détecteur électrochimique

La détection électrochimique se manifeste par une variation de courant, d'impédance ou de potentiel due à la présence de charges ou d'échange de charges électriques lors de la détection. Il existe différents types de transducteurs selon le paramètre électrique suivi : l'ampérométrie pour la variation de courant, la conductimétrie pour la variation d'impédance et la potentiométrie pour la variation du potentiel.

1.1.1.1 L'ampérométrie

Cette technique est utilisée lorsque la réaction de détection se manifeste par une oxydoréduction. Un potentiel est mesuré en continu entre deux électrodes, une électrode dite de référence et une électrode de travail. Lorsque le potentiel d'oxydation d'un composé est atteint, il produit alors des électrons qui créent un courant. C'est cette variation de courant qui permet d'identifier la détection d'une espèce.

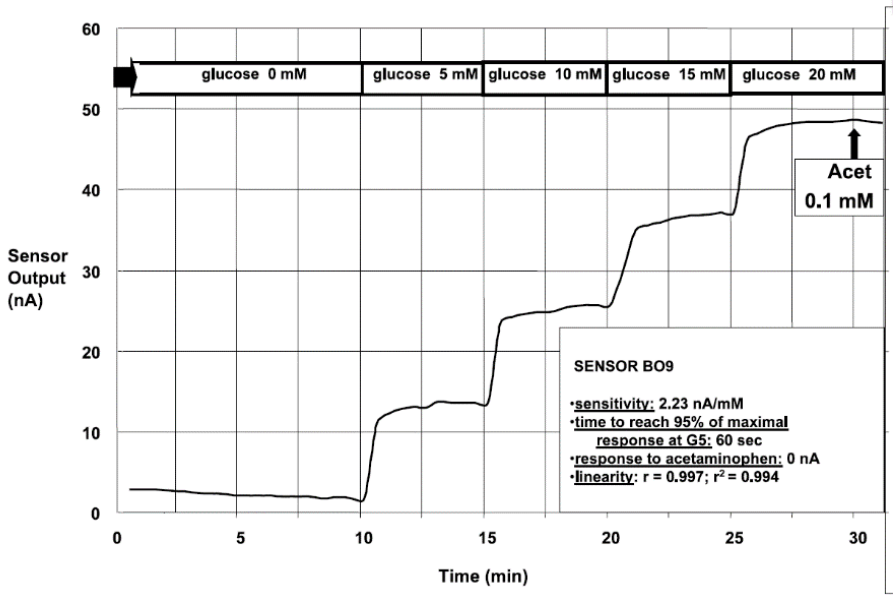


Figure 1-1 : Suivi au cours du temps de la concentration de glucose par ampérométrie [14]

Cette méthode est souvent utilisée pour la détection de glucose pour laquelle on utilise une enzyme spécifique (glucose oxydase) [14]. La Figure 1-1 montre le type de mesure obtenue lors du suivi de la concentration de glucose par ampérométrie. Le courant observé augmente lors d'une augmentation de la concentration en glucose.

1.1.1.2 La conductimétrie

Cette technique est basée sur une variation de conductivité électrique entre deux ou plusieurs électrodes en présence de l'espèce à détecter. Elle est utilisée lorsque des molécules chargées sont produites au cours d'une réaction enzymatique. Ce principe est utilisé pour de la détection de protéines ou d'ADN [15] ou pour la détection de potassium dans le sang [16] comme présente sur la Figure 1-2. Ce dispositif est simple d'utilisation et de fabrication mais n'est pas sélectif.

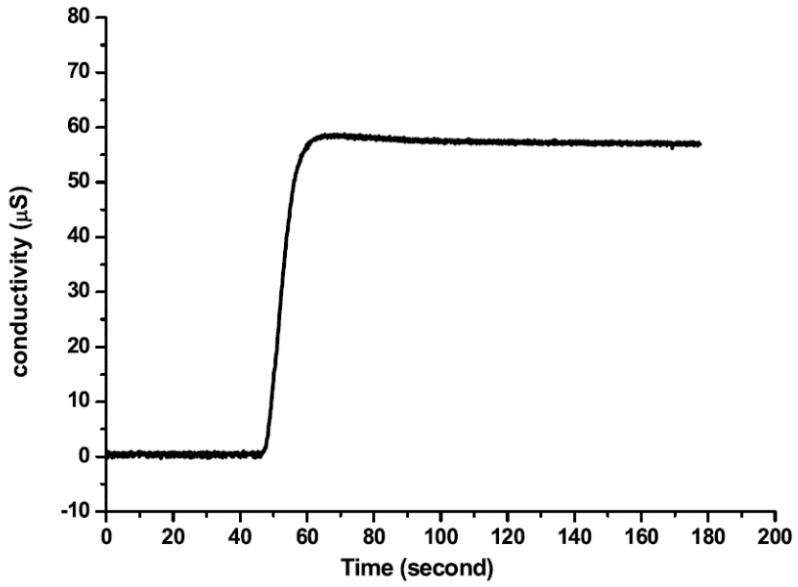


Figure 1-2 : Réponse typique du capteur de potassium par conductimétrie [16]

La détection par conductimétrie est intéressante car la mise en place du dispositif est simple et peu chère. La détection par conductimétrie ne nécessite pas la présence d'électrode de référence. Cette méthode présente une bonne reproductibilité et n'est pas sensible à la lumière.

1.1.1.3 La potentiométrie

La méthode de potentiométrie repose sur la mesure de la différence de potentiel entre deux électrodes: une électrode de référence, et une électrode spécifique à l'espèce que l'on veut détecter. On parle d'électrode indicatrice ce qui rend ces capteurs très sélectifs. Il existe en effet plusieurs types d'électrodes indicatrices selon l'espèce à détecter. La variation du potentiel peut se manifester au cours de réactions chimiques entre un anticorps et un antigène comme schématisé sur la Figure 1-3.

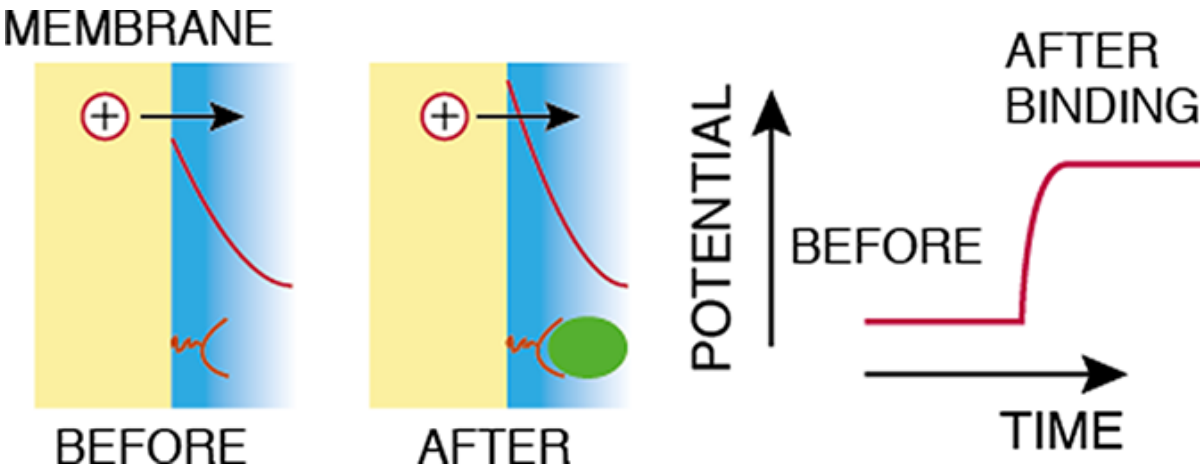


Figure 1-3 : Schéma représentant la détection par un suivi potentiométrique [17]

Ces capteurs sont fiables mais les tests sont longs et ne peuvent être réalisés qu'en laboratoire. Dans la famille des électrodes spécifiques pour la détection par potentiométrie, certaines électrodes sont spécifiques au suivi de la concentration de protons dans une solution. Pour les mesures de pH et donc pour le suivi de la concentration en ion H_3O^+ [18] ,des électrodes de verre sont utilisées. La mesure du pH par cette méthode est bien connue et est très intéressante pour un contrôle du pH à l'échelle macroscopique mais ne convient pas pour des applications qui nécessitent des systèmes de plus petite taille. De plus, les électrodes de verre sont très fragiles et ne sont pas adaptées pour des applications à haute pression et en température. De nombreuses études ont été faites afin de miniaturiser le dispositif de capteur de pH. Les premiers capteurs de pH miniaturisés ont été développés dans les années 70 par P. Bergveld [15]. Dans ce cas, il s'agit de transistors à effet de champ sensibles aux ions nommés ISFETs pour « Ion Sensitive Field Effect transistor ». Ce type de capteur est basé sur une structure de transistor à effet de champ métal-oxyde isolant-semi-conducteur « MOSFET » où la grille métallique est remplacée par un électrolyte. Les ISFETs sont une combinaison entre les transistors à effet de champ (FET : Field Effect Transistor) et les systèmes potentiométriques.

1.1.1.4 Qu'est-ce que le pH

La notion de pH a été mise en évidence pour la première fois par le chimiste Sørensen afin de pouvoir quantifier la proportion d'ions H_3O^+ dans une solution aqueuse. Le terme pH est une combinaison de deux termes : le « p » désigne la puissance ou potentiel et « H » le symbole de l'hydrogène. C'est pour cela que l'acidité d'une solution est souvent associée à la concentration des ions H^+ par abus de langage. Dans une solution aqueuse, l'équilibre de l'eau est défini par :

$$2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HO^- \qquad \text{Équation 1-1}$$

La valeur de pH est alors définie par le logarithme négatif de l'activité des ions hydrogénés par [19] :

$$pH = -\log aH^+ = -\log[H_3O^+] \qquad \text{Équation 1-2}$$

Le pH permet alors de spécifier le degré d'acidité ou de basicité d'une solution et est défini entre 0 et 14 avec un pH neutre à 7. Le produit ionique de l'eau est défini par l'équation suivante :

$$[H_3O^+]\,[HO^-] = 10^{-14} \qquad \text{Équation 1-3}$$

Donc :

Lorsque $[H_3O^+] = [HO^-]$, le pH est neutre et est donc égale 7.

Lorsque $[H_3O^+] > [HO^-]$, le pH est acide et donc inférieur à 7.

Lorsque $[H_3O^+] < [HO^-]$, le pH est basique et donc supérieur à 7.

La mesure du pH revient à l'évaluation des concentrations en ions H_3O^+ ou en ions OH^- dans la solution. Le capteur devra donc créer une interaction avec ces ions et la traduire en un signal mesurable. Le contrôle du pH est important pour le suivi de nombreuses réactions chimiques. La mesure du pH est aussi utilisée dans le domaine biomédical afin de suivre le niveau d'acidité dans les tissus, les organes ou le sang [20].

1.1.2 : Les ISFETs "Ion Sensitive Field Effect transistor "

Le transistor à effet de champ sensible aux ions « ISFET » est un capteur électrochimique pour la détection des ions hydrogénés et donc pour la détection du pH. Il a été développé pour la première fois par P. Bergveld [21] en utilisant les avancées en microélectronique. En effet, la structure de l'ISFET est très proche de celle du transistor à effet de champ métal-oxyde-semi-conducteur « MOSFET », mais contrairement au MOSFET où le contrôle du canal se fait grâce à une grille métallique, le canal de l'ISFET est modulé par un électrolyte directement en contact avec l'isolant de grille.

Afin de bien comprendre le fonctionnement du dispositif ISFET, nous allons dans un premier temps expliquer le fonctionnement d'une structure MOSFET.

1.1.2.1 Principe de fonctionnement des transistors à effet de champ métal-isolant-semi-conducteur

Le transistor à effet de champ métal oxyde semi-conducteur MOSFET est un composant électronique constitué de trois électrodes appelées source, drain et grille comme représenté sur la Figure 1-4. Pour ce composant, le courant circulant entre les contacts de source et de drain est modulé par la tension appliquée sur la grille, séparée des autres parties conductrices par un isolant de grille (oxyde de silicium dans cet exemple). Dans le cas du schéma ci-dessous, une tension de grille négative permet de créer un canal de trous, donc un canal conducteur entre les contacts de source et de drain qui sont de de type P.

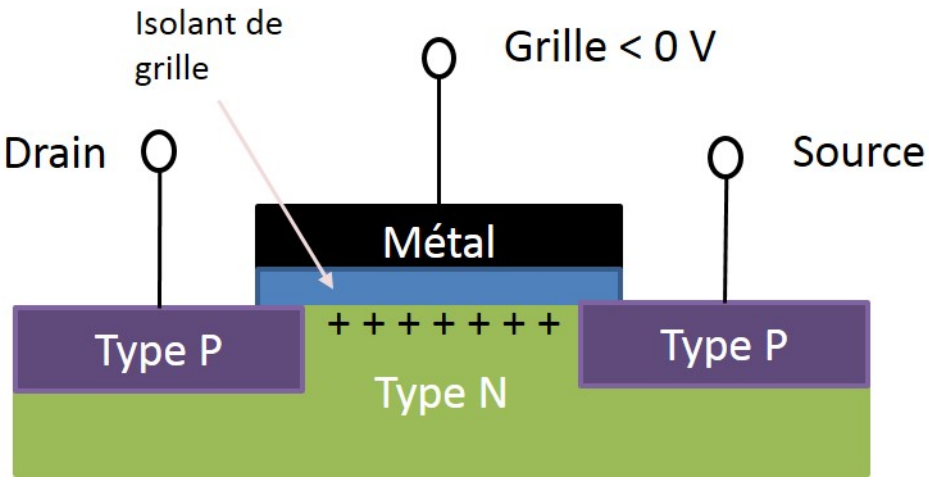


Figure 1-4 : Schéma d'un transistor à effet de champ [22]

Une grandeur caractéristique du transistor est la tension de seuil noté V_{TH}. Cette tension correspond à la tension pour laquelle le canal de porteurs, électrons ou trous, se forme dans le semi-conducteur. La tension de seuil V_{TH} du transistor est définie par l'équation suivante [15].

$$V_{TH} = \frac{\phi_m - \phi_{Si}}{q} - \frac{Q_{OX} + Q_{SS} + Q_B}{C_{OX}} + 2\phi_f \qquad \text{Équation 1-4}$$

Avec :

Q_{ox} : charge dans l'oxyde de silicium (isolant de grille),

Q_{ss} : charge à l'interface de l'oxyde du silicium,

Q_B : charge dans la couche de déplétion du semiconducteur,

C_{ox} : capacité de l'isolant de grille,

ϕ_m, ϕ_{si} : travail de sortie de la grille métallique ou du silicium,

ϕ_f : différence entre le niveau de Fermi et le niveau intrinsèque dans le semiconducteur.

1.1.2.2 Principe de fonctionnement des transistors à effet de champ sensibles aux ions

L'ISFET est un transistor sensible aux ions H_3O^+ permettant de faire un suivi du pH. Contrairement au MOSFET, il ne possède pas de grille métallique mais la zone sensible est directement en contact avec un électrolyte (Figure 1-5).

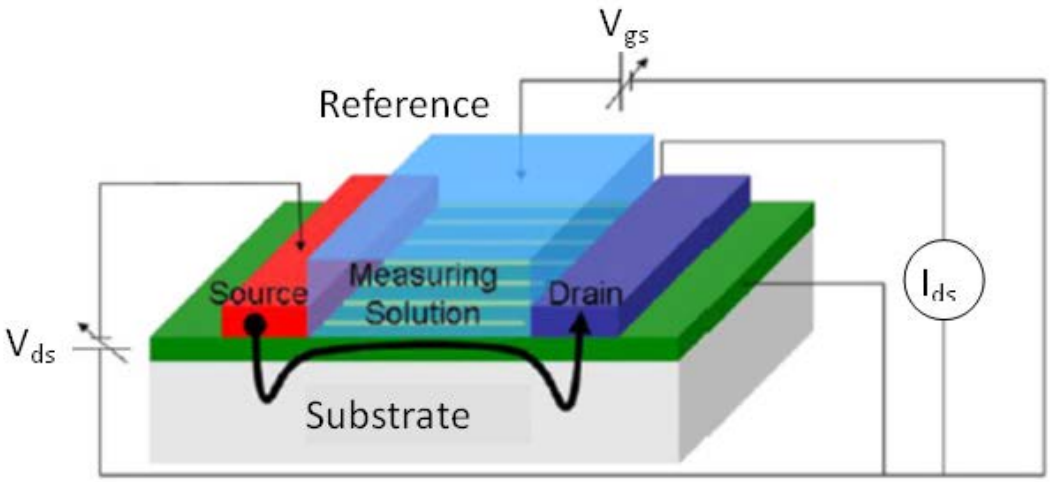


Figure 1-5 : Schéma d'un transistor à effet de champ sensible aux ions [23]

La conductance du canal est contrôlée par l'état de charge à l'interface électrolyte / isolant de grille. L'expression de la tension de seuil sera alors modifiée par rapport à l'équation 1-4. La composante ϕ_m du travail de sortie due à la présence d'une grille métallique est remplacée par une composante qui dépend de l'électrolyte. La tension de seuil est alors définie par [21] :

$$V_{TH} = E_{ref} - \Psi + \chi sol - \frac{\phi_{Si}}{q} - \frac{Q_{OX}+Q_{SS}+Q_B}{C_{OX}} + 2\phi_f \qquad \text{Équation 1-5}$$

avec

E_{ref} : potentiel de l'électrode de référence par rapport à l'électrolyte,

Ψ : potentiel électrostatique à la surface de l'oxyde,

χ_{sol} : potentiel de dipôle de surface du solvant.

Compte tenu de l'équation 1-5, la tension de seuil dépend de Ψ, le potentiel électrostatique à la surface de l'oxyde. Celui-ci dépend du pH. C'est ce dernier point qui est à la base du principe de fonctionnement en mesure de pH de l'ISFET : le principe de détection se fait par adsorption des espèces ioniques sur la zone sensible, ce qui va provoquer une variation du potentiel électrostatique Ψ et donc influencer la tension de seuil du transistor. L'expression du potentiel électrostatique Ψ est basée sur le modèle de Gouy-Chapman-Stern [24] qui est le plus utilisé aujourd'hui pour représenter la distribution des charges à l'interface isolant / électrolyte. Lorsqu'un électrolyte est en contact avec une surface solide, il y a un échange de charges qui se crée. Cet échange est dû à la dissociation des molécules de surface du solide. Dans le cas de la silice, la surface est composée de plusieurs groupements chimiques. Il existe deux catégories de groupements chimiques à la surface de SiO_2. Il y a les groupes pont siloxanes Si-O-Si et les groupes silanols Si-OH [25]. Ces derniers sont à l'origine de

réactions chimiques lors de la mise en contact avec l'eau. Parmi les groupes silanols, on distingue trois types de groupements, comme présenté sur la Figure 1-6 : les silanols isolés, les silanols pontant ou vicinal et les silanols géminés, qui ont des réactivités différentes [25].

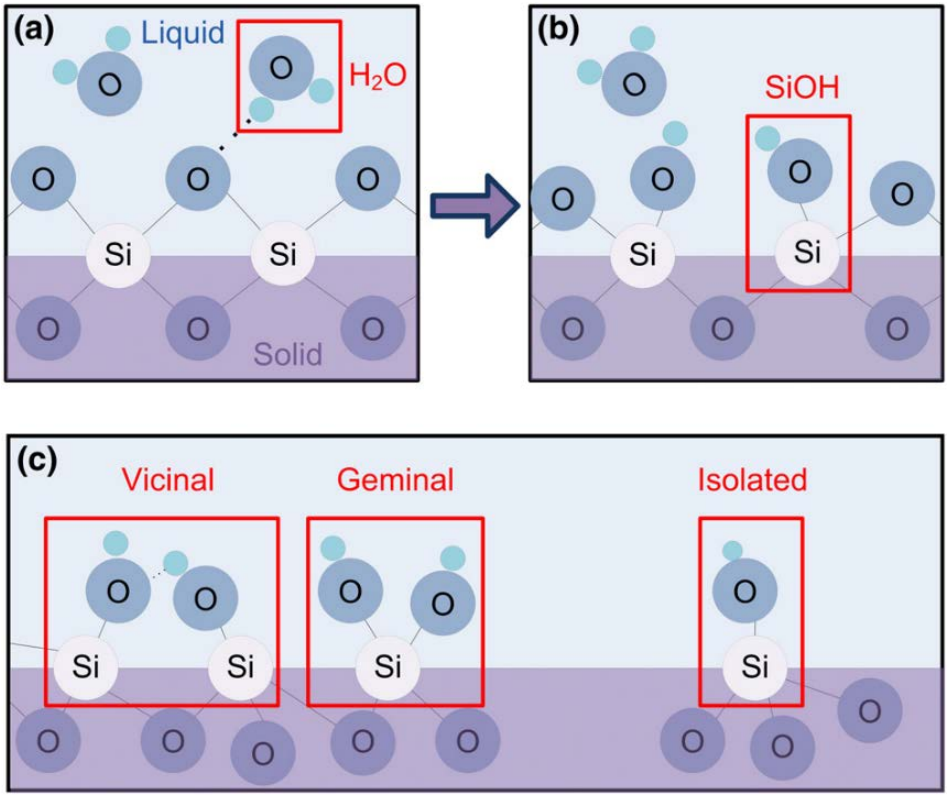


Figure 1-6 : Groupements chimiques à la surface de l'oxyde de silicium lors d'un contact avec un milieu aqueux. (a) interaction entre H_2O et la silice, (b) Formation de groupements SiOH, (c) différents types de groupements chimiques possibles [25,26]

Les groupes "Vicinal" sont très peu réactifs chimiquement à température ambiante [27] alors que dans le groupe des silanols, les silanols isolés et géminés sont les plus réactifs à température ambiante [28] et vont donc participer aux réactions chimiques. On peut donc penser que ces groupes de silanols vont interagir avec l'eau et former des groupes chargés à la surface de la zone active qui vont engendrer la modification de la caractéristique électrique du transistor. Les groupements silanols ont une spécificité chimique, ils sont amphotères. Ils peuvent donc être chargés négativement, positivement ou rester neutres selon le pH.

D'après le modèle de Gouy-Chapman-Stern, la variation du potentiel électrostatique Ψ est due à la modification de la charge de surface oxyde / électrolyte selon les groupements chimiques présents en surface de la silice. La charge des groupements silanols à la surface de la zone active va donc influencer la formation du canal et donc modifier la conductivité du transistor. Les réactions chimiques

à l'interface peuvent conduire à une présence de charge nette à l'interface de l'isolant (Figure 1-7). Ces charges dépendent de l'équation de dissociation qui s'opère entre la surface et le liquide :

$$-Si-OH\ (surface)+H_2O(liquide)\ \leftrightarrow Si-O^-(surface)+\ H_3O^+(liquide)$$

La constante d'acidité K_a liée à cette réaction est définie par

$$K_a=[O^-][H^+]/[OH]$$

A partir du K_a est défini le pK_a qui s'écrit pK_a = - log K_a. Dans le cas de la silice, la constante pK_a est variable selon l'état de surface du matériaux et peut être d'environ 4, ou 5.6 [29–31].

On a donc :

$$pK_a=pH-\log\frac{[O^-]}{[OH]} \Rightarrow \qquad \log\frac{[O^-]}{[OH]}=pH-pK_a$$

Considérons par exemple que pK_a = 4 (Figure 1-7). Dans ce cas, lorsque le pH est supérieur au pK_a, donc pour un pH > 4, plus de 50 % des groupes hydroxyles de surface sont dissociés entrainant une surface chargée négativement (Figure 1-7). L'apparition de groupes chargés négativement à l'interface électrolyte/SiO_2 vient modifier la largeur de déplétion et donc la capacité du dispositif. La Figure 1-7 représente l'effet de charge à la surface de la silice dans un semi-conducteur de type n. Les électrons libres du semiconducteur sont repoussés de l'interface où il apparait une zone de charge d'espace chargée positivement qui correspond aux impuretés dopantes donneurs qui sont ionisées positivement.

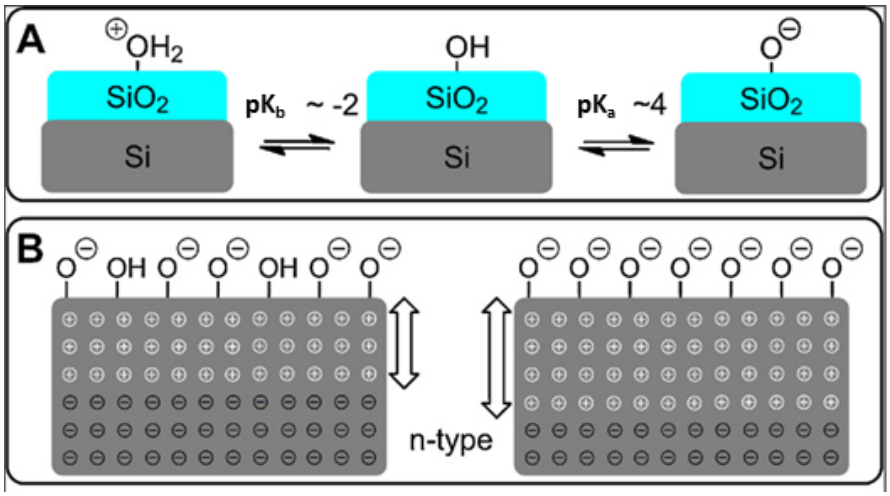


Figure 1-7: Représentation schématique de la nature de la surface pour trois régimes de pH différents et effet de l'augmentation du pH sur les charges dans un semi-conducteur de type n [31]

Un raisonnement analogue peut être fait pour l'apparition de charge positive en surface. Dans ce cas l'équation correspond à :

$$-Si - HO_2^+ \ (surface) \leftrightarrow Si - OH(surface) + \ H_3O^+(liquide)$$

La constante K_b de cette réaction est définie par :

$$K_b = [OH][H_3O^+]/[HO_2^+]$$

Le modèle de répartition des charges à l'interface du semi-conducteur et de l'électrolyte est présenté sur la Figure 1-8.

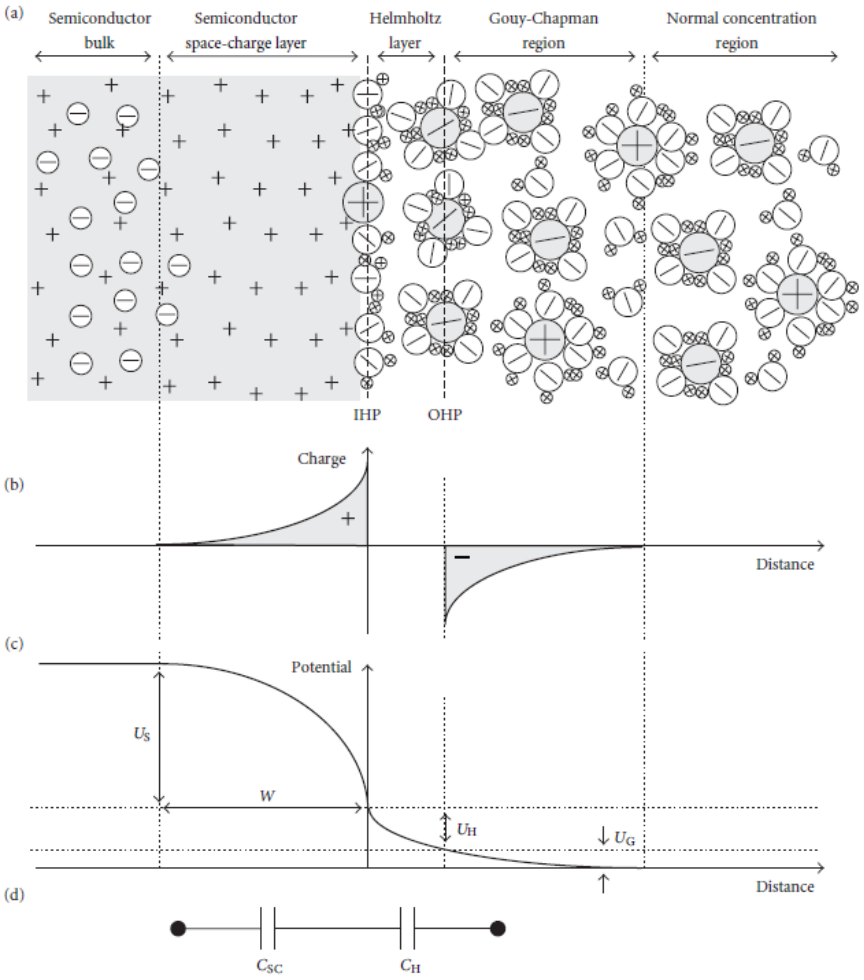


Figure 1-8: Schéma de l'interface entre un semi-conducteur de type n et un liquide (a). Evolution des potentiels (b) et de la distribution de charges (c) avec U_S la chute de potentiel dans la zone de charge d'espace du semiconducteur. U_H est la chute de potentiel dans la couche de Helmholtz et U_G représente la chute de potentiel dans la couche de Gouy-Chapman. (d) Circuit équivalent pour l'interface en supposant que U_G peut être négligé [32]

On peut distinguer quatre zones. La première zone correspond à la zone charge d'espace positive dans le semi-conducteur, correspondant aux impuretés dopantes ionisées positivement. La

deuxième zone est composée de la double couche de Helmholtz [26] : la couche interne de Helmholtz (IHP) située à l'interface de la surface du semi-conducteur où les ions sont adsorbés, la couche externe de Helmholtz (OHP) correspondant au début de l'hydratation des ions. Lorsque l'on s'éloigne de la surface du semi-conducteur, il y a une troisième zone correspondant à la couche de Gouy-Chapman où il y a un excès d'électrons libres, puis une dernière zone correspondant à une concentration normale en ions dans l'électrolyte.

La sensibilité S de l'ISFET est définie par la variation du potentiel électrostatique en fonction du pH par: $\frac{\delta\Psi}{\delta pH}$. Cette sensibilité peut être exprimée en s'appuyant sur la théorie de site-binding et le modèle de Gouy-Chapman-Stern [33].

1.1.2.3 Sensibilité théorique de l'ISFET [21,33]

Afin de déterminer la sensibilité S ($\frac{\delta\Psi}{\delta pH}$) de l'ISFET, il faut utiliser la statistique de Boltzmann qui permet de faire un lien entre la concentration des ions hydrogène dans l'électrolyte [H^+] et la concentration en ions hydrogène à la surface de l'oxyde [H_s^+]. On a

$$[\mathbf{H^+}] = [\mathbf{H_s^+}]\mathbf{e^{q\Psi/kT}} \qquad \text{Équation 1-6}$$

Avec q *la* charge élémentaire, k la constante de Boltzmann et T la température.

Donc, déterminer la sensibilité $\frac{\delta\Psi}{\delta pH}$ revient à déterminer $\frac{\delta\Psi}{\delta pH\ s}$, c'est-à-dire la variation du potentiel électrostatique due à une petite variation de charges à la surface de l'oxyde. Cette expression peut aussi s'écrire en fonction de la densité surfacique de charge de l'oxyde σ_0 :

$$\frac{\delta\Psi}{\delta pHs} = \frac{\delta\Psi}{\delta\sigma 0} \cdot \frac{\delta\sigma 0}{\delta pHs} \qquad \text{Équation 1-7}$$

Maintenant nous allons exprimer ces deux termes $\frac{\delta\Psi}{\delta\sigma 0}$ et $\frac{\delta\sigma 0}{\delta pHs}$.

Expression de $\frac{\delta\sigma 0}{\delta pHs}$:

Soient les réactions de surface [34]:

$$\mathbf{SiOH} \rightleftharpoons \mathbf{SiO^-} + \mathbf{Hs^+} \qquad \mathbf{Avec\ Ka} = \frac{[\mathbf{SiO^-}][\mathbf{Hs^+}]}{[\mathbf{SiOH}]} \qquad \text{Équation 1-8}$$

$$\mathbf{SiOH_2^+} \rightleftharpoons \mathbf{SiOH} + \mathbf{Hs^+} \qquad \mathbf{Avec\ Kb} = \frac{[\mathbf{SiOH}][\mathbf{Hs^+}]}{[\mathbf{SiOH_2^+}]} \qquad \text{Équation 1-9}$$

Où K_a et K_b sont les constantes d'équilibre des réactions.

En utilisant ces constantes d'équilibre, on peut définir la densité surfacique de charges de l'oxyde σ_0 et N_S la densité de sites amphotères :

$$\text{On a } \sigma_0 = q\,([SiOH_2^+]-[SiO^-]) = q\,[SiOH]\left(\frac{[Hs^+]}{Kb} - \frac{Ka}{[Hs^+]}\right) \qquad \text{Équation 1-10}$$

Et

$$Ns = [SiO^-] + [SiOH] + [SiOH_2^+] = [SiOH]\left(1 + \frac{Ka}{[Hs^+]} + \frac{[Hs^+]}{Kb}\right) \qquad \text{Équation 1-11}$$

A partir de ces deux équations, on obtient l'expression de la densité de charge surfacique suivante :

$$\sigma_0 = qNs\left(\frac{[Hs+]-KaKb}{K_aK_b+K_b[H+_s]+[H_s+]^2}\right) = -q\,[B] \qquad \text{Équation 1-12}$$

Où [B] est la différence du nombre de groupes chargés négativement et chargés positivement par unité de surface. [B] est donc nul au point isoélectrique. Dans le cas de la silice, ce point correspond à pH = 2. Le nombre de groupes chargés est obtenu en différenciant l'expression de la densité de charge surfacique :

$$\frac{\delta\sigma 0}{\delta pHs} = -q\frac{\delta[B]}{\delta pHs} = -q\beta int \qquad \text{Équation 1-13}$$

Où β_{int} est la variation du nombre de groupes chargés résultant de la variation du pH en surface de l'oxyde.

Expression de $\frac{d\Psi}{d\sigma 0}$:

La densité surfacique de charges de l'oxyde σ_0 est la densité de charge de l'électrolyte σ_{dl} à un signe près :

$$\sigma_0 = -\sigma_{dl} = -C_i\,\Psi \qquad \text{Équation 1-14}$$

où C_i est la capacité totale entre l'oxyde et l'électrolyte.

Or, $\frac{d\,\sigma dl}{d\varphi} = -C_{dif}$ où Cdif est la capacité différentielle de la double couche qui représente la capacité de l'électrolyte à stocker la charge en réponse à une variation du potentiel électrostatique.

On a donc :

$$\frac{d\,\sigma 0}{d\Psi} = -\frac{d\sigma dl}{d\Psi} = C_{dif} \qquad \text{Équation 1-15}$$

L'expression de la sensibilité $\frac{d\,\Psi}{d\,pH}$ est alors définie à partir des équations 1-13 et 1-15 :

$$S = \frac{d\,\Psi}{d\,pHs} = \frac{-q\beta_{int}}{C_{dif}} \qquad \text{Équation 1-16}$$

La relation entre les ions hydrogènes dans l'électrolyte $[H^+]$ et la concentration en ions hydrogène à la surface de l'oxyde $[H_s^+]$ est donnée par l'équation 1-6. En substituant l'équation 1-6 dans l'équation 1-16, la sensibilité s'exprime par :

$$S = \frac{d\,\Psi}{d\,pHs} = -2.3\,\frac{kT}{q}\,\alpha$$ Équation 1-17

Avec α un paramètre sans dimension qui α varie entre 0 et 1

$$\alpha = \frac{1}{\frac{2.3\,kTC_{dif}}{q^2\beta_{int}}+1}$$ Équation 1-18

Dans le cas d'une couche isolante parfaite, α est égale à 1 et pour T= 300 K, la sensibilité est définie par :

$S = \frac{d\,\Psi}{d\,pHs} = -2.3\,\frac{kT}{q}$ on a donc S = -59,5 mV/pH [35]

La sensibilité des capteurs ISFETs est donc limitée à 59 mV/pH, limite théorique désignée par la limite de Nernst, qui ne peut pas être dépassée. Le Tableau 1-1 présente les sensibilités obtenues avec différents matériaux diélectriques utilisés comme isolant de grille d'ISFET. On constate bien que pour tous ces matériaux, la sensibilité est proche mais à une valeur légèrement inférieure à la limite de Nernst.

Caractéristiques	SiO_2	Si_3N_4	Al_2O_3	ZrO_2	Ta_2O_5
Intervalle de pH	4-10	1-13	1-13	0-8	2.5-13
Sensibilité (mV/pH)	25-46	46-56	53-56	50-56	55-57

Tableau 1-1 : Sensibilités obtenues pour différentes couches diélectriques utilisées comme isolant de grille dans les capteurs ISFET [2]

Afin de pouvoir dépasser cette limite de Nernst, d'autres types de dispositifs ont été étudiés comme les transistors à double grille appelé DGFET (Dual Gate Field Effect transistor).

1.1.3 : Transistor à double grille

Un transistor à double grille est similaire à un ISFET avec une grille supplémentaire. La Figure 1-9 présente le schéma d'un ISFET classique ainsi que le schéma d'un transistor à double grille nommé DGFET pour Dual Gate Field Effect Transistor. Comme dans le cas des ISFETs, il y a une grille supérieure (Top gate) qui contrôle le potentiel de l'électrolyte. La nouveauté est dans la présence d'une seconde grille en position inférieure (Bottom gate) avec son diélectrique.

L'un des premiers transistors DGFET a été réalisé en 1981 [36] avec du séléniure de cadmium en tant que semi-conducteur pour des applications dans des écrans plats. Depuis, de nombreuses études ont été faites sur cette géométrie puis adaptées à des capteurs de pH. Cette nouvelle géométrie a été proposée pour pouvoir dépasser la limite de Nernst. Cette limite peut être franchie grâce à un couplage capacitif entre les deux grilles. Grace à cette géométrie de double grille, des grandes sensibilités ont pu être observées allant de 220 mV/pH [6] à 2.25 V/ pH [37].

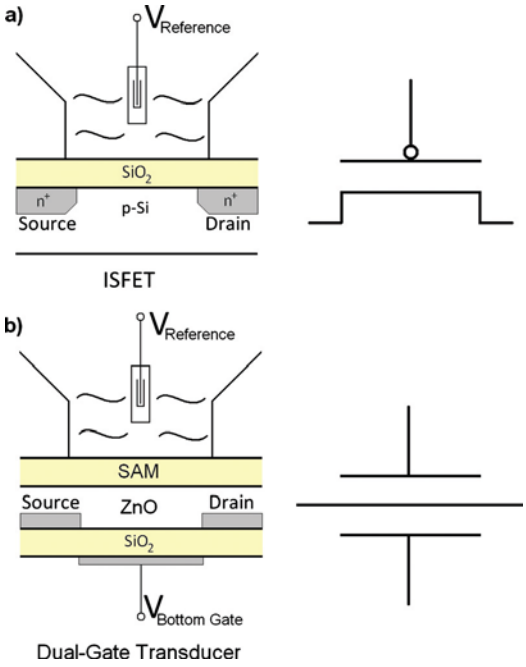


Figure 1-9 : Schéma d'un IFSET (a) et d'un DGFET (b) [5]

La spécificité d'un DGFET est de pouvoir augmenter le décalage de la tension de seuil due à la modification du potentiel de surface Ψ (§1.1.2.3). Cette augmentation est due au couplage capacitif entre les deux grilles. Le courant du canal dépend de la quantité de charges Q induite par le potentiel de la grille. Dans le cas des DGFET, le canal est contrôlé par les deux grilles, il se forme alors deux canaux en accumulation. Le courant I_{tot} formant le canal est défini par [35] :

$$I_{tot} = \frac{W}{L}\,\mu\, V_{DS}\left[C_{bottom}\left(V_{G,bottom} - V_{th,bottom}\right) + C_{Top}\left(V_{G,Top} - V_{th,Top}\right)\right] \quad \text{Équation 1-19}$$

Avec :

- W et L les dimensions de la zone active. µ la mobilité du canal et V_{DS} la tension entre le drain et la source.
- C_{Top} et C_{Bottom} les capacités respectives des grilles supérieures (Top) et inférieure (Bottom).
- $V_{G,Top}$ et $V_{G,Bottom}$ les tensions appliquées sur les grilles supérieure (l'électrolyte) et inferieure (grille du transistor).
- $V_{th,Top}$ et $V_{th,Bottom}$ les tensions de seuils respectives du canal formé par la grille « Top » et la grille « Bottom ».

Il vient :

$$I_{tot} = \frac{W}{L}\,\mu\, V_{sd}\left[C_{bottom}\left(V_{G,bottom} - V_{th,tot}\right)\right] \quad \text{Équation 1-20}$$

Avec $V_{th,tot}$ la tension de seuil du dispositif définie par :

$$V_{th,tot} = V_{th,bottom} - \frac{C_{Top}}{C_{Bottom}}\left(V_{G,Top} - V_{th,Top}\right) \quad \text{Équation 1-21}$$

Il en résulte :

$$\Delta V_{th,tot} = -\frac{C_{Top}}{C_{Bottom}} \Delta V_{G,Top} \qquad \text{Équation 1-22}$$

Lors de la détection la variation de la tension observée $\Delta V_{G,Top}$ est proportionnelle à la variation du potentiel du surface $\Delta\Psi$ on a donc :

$$\Delta V_{G,Top} = \Delta\Psi \qquad \text{Équation 1-23}$$

Donc:

$$\Delta V_{th,tot} = -\frac{C_{Top}}{C_{Bottom}} \Delta\Psi \qquad \text{Équation 1-24}$$

La sensibilité des DGFETs est donc augmentée grâce au couplage capacitif $\frac{C_{Top}}{C_{Bottom}}$. Plus C_{Bottom} est petit devant C_{Top} plus le capteur sera sensible (Figure 1-10). Il a été montré que l'évolution du rapport des capacités varie linéairement avec la sensibilité du capteur, ce qui est cohérent avec les équations établies. De plus, le coefficient de linéarité idéal selon la limite de Nernst est de 59 mV/pH, donc :

$$\frac{\Delta V_{th}}{\Delta_{pH}} = \frac{C_{Top}}{C_{Bottom}} . 59 \text{ en mV/pH} \qquad \text{Équation 1-25}$$

La sensibilité du capteur est donc « amplifiée » du rapport des capacités. Si ce dernier est supérieur à l'unité, il est possible d'obtenir des sensibilités supérieures à la limite de Nernst.

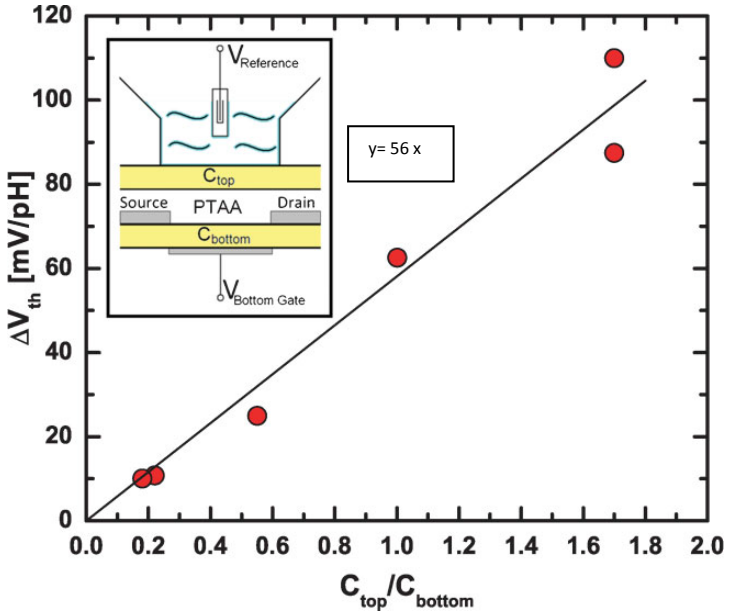


Figure 1-10 : Sensibilité des DGFETs : variation de la sensibilité en fonction du couplage capacitif C_{Top}/C_{Bottom} [35,37]

D’autres approches ont été étudiées afin de tenter de dépasser la limite de Nernst. Elles s’appuient sur l’utilisation de nanomatériaux qui produisent de grandes surfaces spécifiques comme zone active. Différents nanomatériaux ont été étudiés comme les nanofils de silicium [38–40] ou les nanotubes de carbone[41–43]. L’intérêt de ces nanomatériaux dans les transistors à effet de champ pour des applications de détection est présenté dans la prochaine partie.

1.1.4 : L’intérêt des transistors à base de nanomatériaux

Plusieurs études ont été menées sur différentes structures de transistors et de nanomatériaux pour réaliser la détection en milieu liquide ou gazeux. Dans cette partie, l’état de l’art est fait sur des transistors à effet de champ où la zone active est remplacée par des nanomatériaux afin de présenter l’intérêt de l’utilisation des nanomatériaux. Cependant, ce travail de thèse ne se situe pas dans cet objectif.

L'intégration de nanomatériaux comme les nanofils [6,44] ou les nanotubes [45,46] dans des dispositifs électroniques offre des avantages pour la détection biologique ou chimique. Le premier avantage est la compatibilité de taille entre les nanomatériaux et les matériaux biologiques et chimiques. Le second avantage est la taille nanométrique de ces matériaux qui leur confère un grand rapport surface sur volume qui permet d’augmenter la sensibilité du capteur [6]. La Figure 1-11 présente un exemple d’un transistor à effet de champ à base de nanofil de silicium pour des applications de capteur de pH. Cette étude a montré que l’utilisation d’un transistor de type « Dual gate » couplé à l’utilisation de nanofil de silicium en tant que zone active permet d’obtenir des sensibilités allant jusqu’à 220 mV/pH.

Il est possible de classer les transistors à effet de champ sous deux catégories selon la structure de la zone active où se forme le canal conducteur. Il y a les dispositifs où la zone active est une couche mince ; on parle alors de dispositif « planaires », et les dispositifs dits « nanostructurés » où la zone active est de type nanofils ou nanotubes [47]. Chaque catégorie présente ses avantages et ses inconvénients. Dans les dispositifs dit planaires, il est nécessaire d’avoir de fortes concentrations ioniques à détecter [48]. Dans cette géométrie, les sensibilités sont souvent très faibles et ne dépassent pas la limite de Nernst, contrairement aux dispositifs dit nanostructurés qui ont une plus grande sensibilité due à la plus grande surface spécifique.

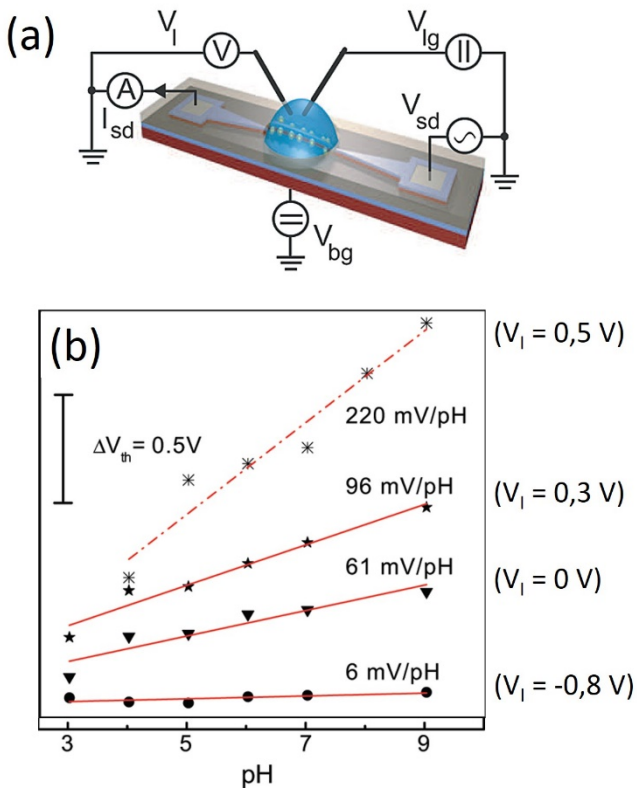


Figure 1-11 : (a) Transistor à effet de champ de type « Dual Gate » à base de nanofils de silicium-(b) Evolution de la sensibilité en pH du capteur pour différentes polarisations de l'électrolyte noté V_l [6]

Un autre paramètre qui différentie ces deux géométries, est le temps de réponse. Le temps de réponse est plus élevé dans le cas des transistors planaires [49]. Une diminution de la taille de la zone active du dispositif réduit les capacités électrostatiques, qui fournissent des temps de réponse plus rapides [50].

Le paramètre qui affecte le temps de détection est la concentration ionique de l'analyte. Une augmentation de la concentration ionique, augmente le temps de détection pour les deux géométries de dispositif. Dans le cas des dispositifs planaires, cette augmentation reste toujours plus faible que pour des dispositifs nanostructurés [51]. Pour exemple, la Figure 1-12 présente l'évolution du temps de détection d'un capteur d'ADN à partir de différentes géométries de zone active de transistor.

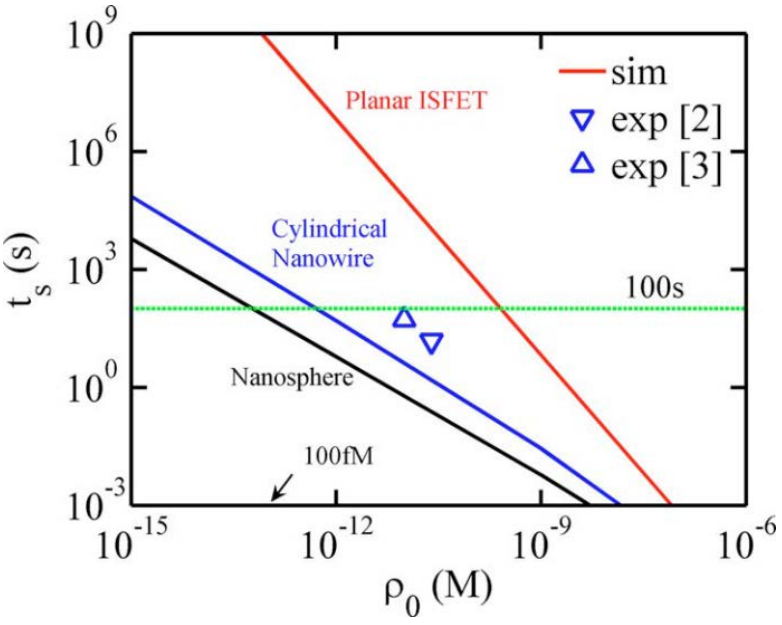


Figure 1-12 : Evolution du temps de détection d'un capteur d'ADN à partir de différentes géométries de zone active de transistor : Nanosphérique, Cylindrique et Planaire [49]

Dans cette étude, ils ont montré que l'utilisation de zone active sphérique ou cylindrique permettait réellement de modifier le temps de réponse du capteur et la sensibilité des capteurs. Néanmoins d'autres paramètres rentrent en compte dans le choix de la géométrie du dispositif comme le cout de fabrication, la facilité d'intégration et la fiabilité du dispositif.

Cette partie démontre l'avantage des nanomatériaux dans les transistors pour des applications de capteur. Au cours de cette thèse, nous avons fait le choix de garder notre zone active en couche mince et d'y intégrer des nanomatériaux à sa surface. Parmi l'ensemble des nanomatériaux étudiés, nous nous sommes intéressés aux matériaux carbonés tels que les nanotubes de carbone ou le carbone nanoporeux.

1.2 : Les matériaux carbonés

1.2.1 : Le carbone

Le carbone est l'élément chimique le plus abondant sur Terre grâce à sa grande réactivité avec de nombreux éléments. Il peut exister sous diverses formes cristallines (diamant, graphite) selon les hybridations des orbitales atomiques du carbone, mais aussi sous forme de carbone amorphe. Cette partie traite des hybridations possibles du carbone ainsi que des structures qui y sont associées. Le carbone possède 6 électrons avec une structure électronique du type $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$. Ses orbitales s'organisent sous plusieurs hybridations possibles, sp^3 sp^2 ou sp, selon qu'il soit simplement, doublement ou triplement lié à un autre atome. Nous allons ici rappeler les différentes hybridations possibles du carbone :

Hybridation sp^3 : les orbitales p et s de la couche externe du carbone vont se recombiner pour former 4 orbitales hybrides sp^3. La géométrie de cet état d'hybridation est un tétraèdre. Par exemple, le carbone de la molécule de méthane forme 4 liaisons avec 4 atomes d'hydrogène, par recouvrement des quatre orbitales sp^3 du carbone et l'orbitale 1s de l'hydrogène. C'est aussi le cas dans la structure du diamant qui correspond à une structure cubique faces centrées avec quatre des huit sites tétraédriques occupés. Le carbone sous forme diamant est un très bon isolant électrique et présente d'autres propriétés très intéressantes, comme une très grande dureté de 10 sur l'échelle de Mho.

Hybridation sp^2 : Cette hybridation correspond à la formation de doubles liaisons par recouvrement des orbitales p non hybridées. Par exemple dans le cas de l'éthylène (C_2H_4), le recouvrement axial de deux orbitales sp^2 forme une simple liaison σ et le recouvrement latéral une double liaison π. La molécule est donc plane et rigide. La rotation autour de l'axe C=C est impossible. Ce type d'hybridation est présent dans la structure graphite. Dans ce cas, le carbone cristallise dans une structure hexagonale non compacte. L'accumulation de ces structures hexagonales forme la structure graphite.

Hybridation sp^1 : Cette hybridation correspond à la formation de triples liaisons. Une orbitale s et une orbitale p se combinent pour former 2 orbitales sp^1 situées sur le même axe. Les 2 orbitales p non hybrides complètent la triple liaison par recouvrement latéral et formation de 2 liaisons π. La molécule formée est linéaire et rigide (pas de rotation possible)

Le carbone peut aussi exister sous forme de carbone amorphe. Ce type de carbone est constitué de plusieurs proportions de carbone avec des hybridations différentes. La Figure 1-13 représente un pseudo diagramme de phase ternaire proposé en premier par Jacob et Moller [52] puis repris et développé par Robertson [53].

Selon ce diagramme (Figure 1-13), le carbone amorphe peut donc être classé en trois catégories.

- Les PLC (Polymer Like Carbon) : contiennent un taux important d'hydrogène et de carbone sp^3 et une faible proportion de carbone sp^2 (noté « HC polymers » sur la Figure 1-13)
- Les GLC (Glassy Like Carbon) : ce type de carbone contient très peu d'hydrogène et est composé majoritairement de carbone sp^2 (noté « glassy carbon » sur la Figure 1-13)
- Les DLC (Diamond Like Carbon) : ce sont des couches de carbone qui sont composées entre 40 et 70 % de carbone sp^3 (notés « ta-C » et « ta-C :H » sur la Figure 1-13)

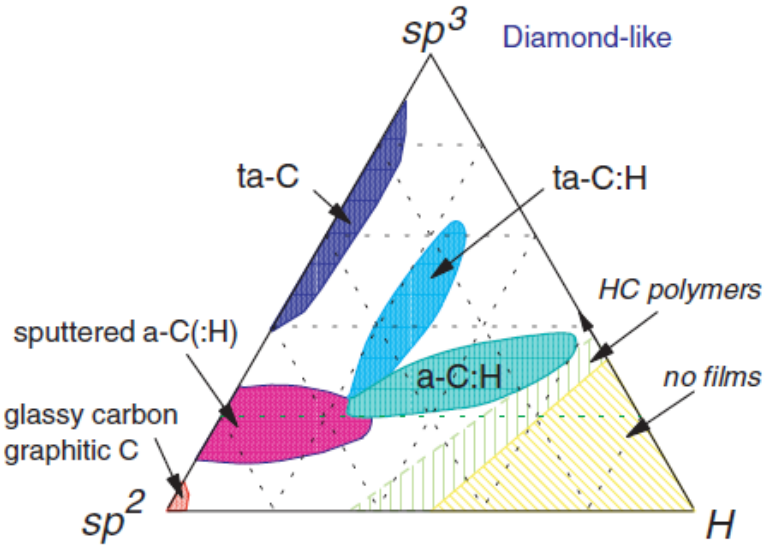


Figure 1-13 : Diagramme ternaire proposé par Robertson [53]

Le carbone peut être présent sous différentes hybridations, ou même un mélange de plusieurs hybridations. Il peut aussi être sous plusieurs formes telles que des tubes de carbone de taille nanométrique ou sous forme de couche mince de carbone poreux. Nous allons alors présenter la structure des nanotubes de carbone et du carbone poreux.

1.2.2 : Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NTCs) suscitent un grand intérêt dans le milieu de la recherche mais aussi dans le milieu industriel. Effectivement ces tubes de carbone de taille nanométrique présentent des caractéristiques qui leur confèrent des propriétés très intéressantes. C'est en 1991, que les nanotubes de carbone ont été synthétisés pour la toute première fois par Iijima [54] par un procédé d'ablation laser. Il a observé la présence de nanotubes multi feuillets (MWNTs), c'est à dire constitués d'une dizaine de feuilles de graphène séparées d'environ 0.34nm, d'un diamètre d'environ 1 nm et d'un très grand rapport de forme. Des nanotubes de type "single wall (SWNTs)", constitués d'un seul feuillet de graphène ont été observés deux années plus tard par Iijima, Ichihashi [55], Bethune et al.[56], et sont de très bons candidats pour les transistors à effet de champ [57].

Les nanotubes de carbone peuvent être visualisés comme des cylindres de feuillets de graphène avec des atomes de carbone hybridés sp^2 en forme de nid d'abeille (Figure 1-14). Ces feuillets peuvent s'enrouler de différentes manières selon le vecteur de chiralité (C_h) caractérisé par ces coordonnées entières M et L. Soit $C_h = L.a_1 + M.a_2$

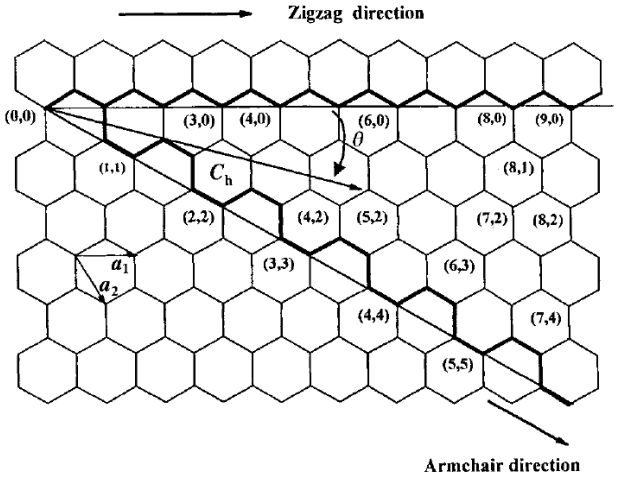


Figure 1-14 : Schéma d'une feuille de graphène [58]

Trois types d'arrangement sont distingués selon les valeurs de M, L et Θ l'angle d'hélicité (Figure 1-15). On parle de NTCs de structures :

- Arm chair lorsque L = M donc Θ = 30° dans ce cas, les hexagones sont alignés parallèlement à l'axe du tube
- Zigzag lorsque M = 0 donc Θ = 0° dans ce cas, les hexagones de carbone décrivent des cercles perpendiculaires à l'axe du tube.
- Chiral lorsque L ≠ M et 0° < Θ < 30° dans ce cas les cycles forment une hélicité intermédiaire entre amchair et zigzag.

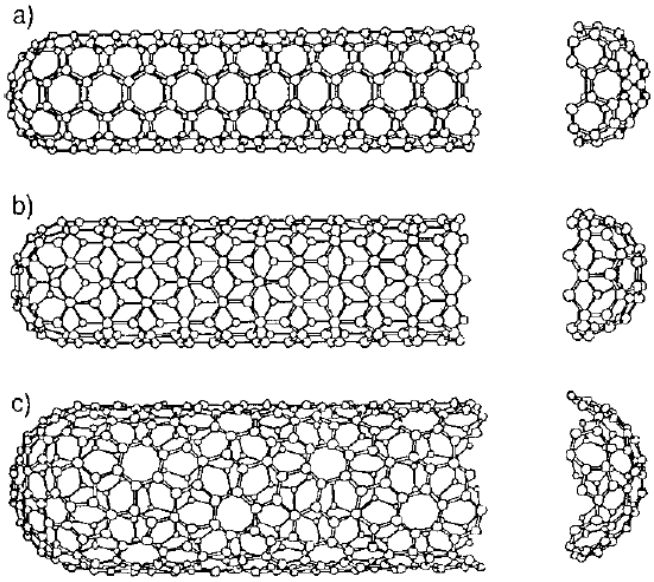


Figure 1-15 : Modèle des enroulements possibles des NTCs du type (a) armchair, (b) zigzag and (c) chiral [58]

Ces paramètres d'enroulement des nanotubes, tels que les valeurs de L, M et de l'angle d'hélicite permet de calculer leurs diamètres à partir de la relation suivante :

$$\mathbf{d = a_{c-c}\frac{\sqrt{3\,(n^2+m^2+nm}}{\pi}\ et\ \theta = Arctan\left(\frac{m\sqrt{3}}{m+2n}\right)} \qquad \text{Équation 1-26}$$

Avec $a_{c\text{-}c}$ la distance entre deux atomes de carbone.

Les propriétés électriques des nanotubes dépendent aussi des valeurs des coefficients L et M. En effet, ils peuvent être métalliques s'ils sont de type Arm Chair ou semi-conducteurs dans les autres configurations [59].

Ils possèdent énormément de propriétés intéressantes qu'ils sont exploitées dans de nombreux domaines et pour différentes applications. On peut les retrouver comme émetteur d'électrons par effet de champ [60] grâce aux caractéristiques qu'ils possèdent telles que la taille nanométrique, une grande mobilité des électrons [61] et une bonne stabilité chimique, pour des applications dans la technologie des écrans plats [62], mais aussi en tant qu'électrode de batterie [63] et dans des dispositifs de stockage d'hydrogène [64].

1.1.1.1 Techniques de synthèses

Les nanotubes multi feuillets (MWNTs) ont été obtenus par Iijima par un procédé d'ablation par arc électrique [65] . Ce procédé a longtemps été utilisé pour la production de nanotubes. Puis en 1993, les nanotubes mono-feuillets ont été réalisés par la même méthode, mais en présence de catalyseur. Une autre méthode utilisant l'ablation laser est développée pour l'obtention de NTCs mono-feuillet alignés avec de plus petits diamètres [56]. Yacaman et al [66] ont proposé une autre méthode de synthèse toujours par croissance catalytique mais cette fois en utilisant un procédé de décomposition chimique en phase vapeur. L'utilisation des nanotubes de carbone au niveau industriel requiert souvent une diminution des températures de synthèse. L'utilisation de procédé plasma permet de diminuer ces températures. On distingue alors les procédés dits à haute et moyenne température.

- **Techniques de synthèse à haute température**

Les deux principales méthodes de synthèse par voie physique ont comme point commun la vaporisation de graphite à de hautes températures (entre 1000 et 4000°C), puis la condensation de ces atomes de carbone sous forme de nanotubes. Les différences entre ces deux méthodes résident principalement dans les techniques utilisées pour l'apport d'énergie thermique nécessaire à l'obtention des NTCs : l'une fait intervenir un arc électrique [54] et l'autre un laser [67] . Il existe également une troisième méthode, plus marginale, faisant intervenir un four solaire [68].

Ces techniques ont permis la découverte des nanotubes de carbone et des fullerènes [69] et de leurs fabrication en masse. Ces techniques ont permis de faire des premières études sur les nanotubes de carbone, mais ceux-ci comportaient énormément d'impuretés et donc des étapes de purification étaient nécessaires. La synthèse à haute température est une limitation pour des applications dans la microélectronique. D'autres types de synthèse ont alors été envisagés : synthèse à moyenne température et utilisant des procédés plasmas.

- **Techniques de synthèse à moyenne température**

Les techniques dites à moyenne température sont réalisées entre 800°C et 1000°C par décomposition chimique en phase vapeur (CVD) [70]. Entre 400 °C et 600 °C, ces techniques utilisent la décomposition chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD) [71] et sont basées sur l'utilisation d'un plasma pour la décomposition du gaz carboné (CH_3, C_2H_2, C_2H_4 ou CO) [72]. Ces dépôts se font en présence de particules métalliques telles que le nickel [73], fer[74] ou même cobalt [75], qui servent de catalyseur lors de la croissance des nanotubes de carbone. Le choix de ces matériaux est basé sur les propriétés de métaux de transition qui ont une très bonne affinité avec le carbone. Cette technique de dépôt est très flexible car, en fonction du système catalytique utilisé et des conditions opératoires, il est possible de produire soit des nano fibres [76], soit des nanotubes de carbone mono-parois ou multi-parois. Des nanotubes multi parois ont été réalisés par Ycaman et al [66] en 1993 et en 1997 par Ivanov et ses collaborateurs [77], [78]. La taille des nanotubes est définie par la taille de ces nanoparticules catalytiques [74,79].

Pour notre étude, l'intégration des nanotubes de carbone doit s'effectuer à une température raisonnable qui reste compatible avec la température limite acceptable par le transistor à double grille. C'est pourquoi nous avons fait le choix d'un procédé de synthèse par PECVD.

1.2.2.1 Mécanisme de croissance des nanotubes de carbone

Le mécanisme de croissance des nanotubes de carbone s'effectue en plusieurs étapes consécutives comme représenté sur la Figure 1-16.

a) adsorption du précurseur carboné en surface du catalyseur,
b) diffusion du carbone en surface du catalyseur, et en volume,
c) saturation de la particule catalytique et formation de liaisons C – C,
d) graphitisation nucléation et croissance tubulaire du carbone.

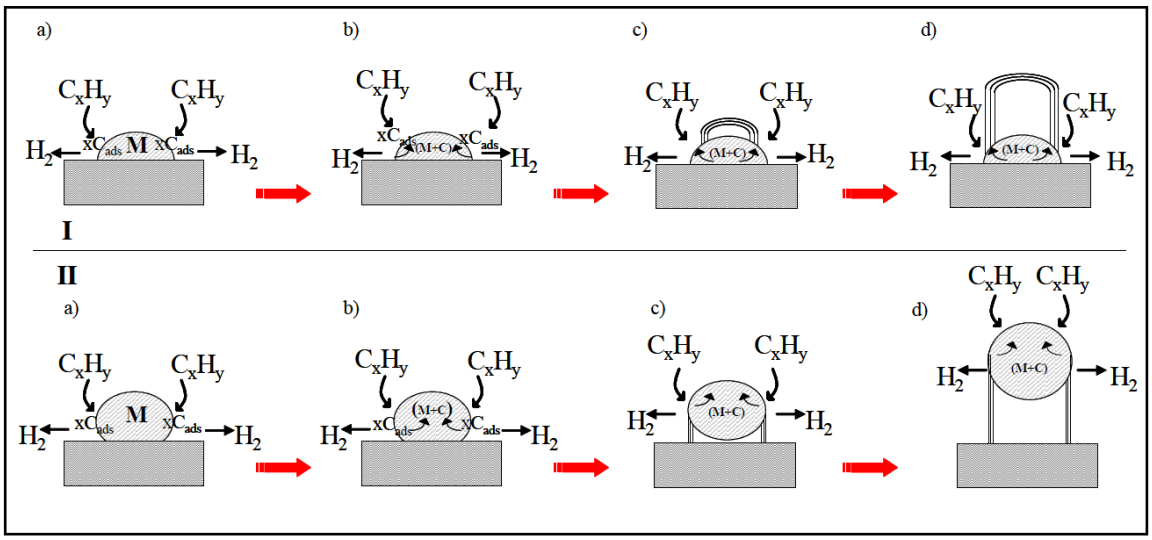


Figure 1-16 : Mécanisme de croissance des nanotubes de carbone (I) « Tip growth » et (II) « Base growth »[80]

Il existe deux modes de croissances : un mode « Tip growth » où la particule catalytique se trouve au sommet du nanotube et un mode « Base growth » où la particule catalytique se trouve à la base du nanotube. Le mode croissance dépend de l'affinité entre la particule catalytique et le substrat. Dans le cas de substrat d'oxyde de silicium, la croissance « Tip growth » est privilégiée.

1.2.2.2 Paramètres de croissance de nanotubes de carbone

La croissance des nanotubes de carbone est contrôlée par de nombreux paramètres comme la température, le catalyseur, la composition ainsi que la puissance du plasma et le temps de croissance. L'influence de ces différents paramètres est brièvement présentée par la suite.

Le catalyseur

Le choix du catalyseur a une influence sur la vitesse de croissance des nanotubes de carbone (Figure 1-17). Dans l'exemple cité, la vitesse de croissance des nanotubes de carbone est plus élevée à partir d'un catalyseur de nickel. Cette évolution est due à une plus forte affinité entre le nickel et le carbone qui se traduit par une diffusion plus rapide du carbone dans le nickel par rapport au fer et au cobalt. En revanche, d'autres études ont montré des résultats controversés [72,81–83]. Cette différence est due aux techniques de préparation du catalyseur ainsi qu'au gaz précurseur utilisé pour la croissance des nanotubes de carbone, ce qui montre la complexité de la synthèse de ce matériau. Ces trois catalyseurs restent intéressants car ce sont des métaux de transition qui permettent donc la formation de carbure métastable et la diffusion du carbone pour la croissance des nanotubes de carbone.

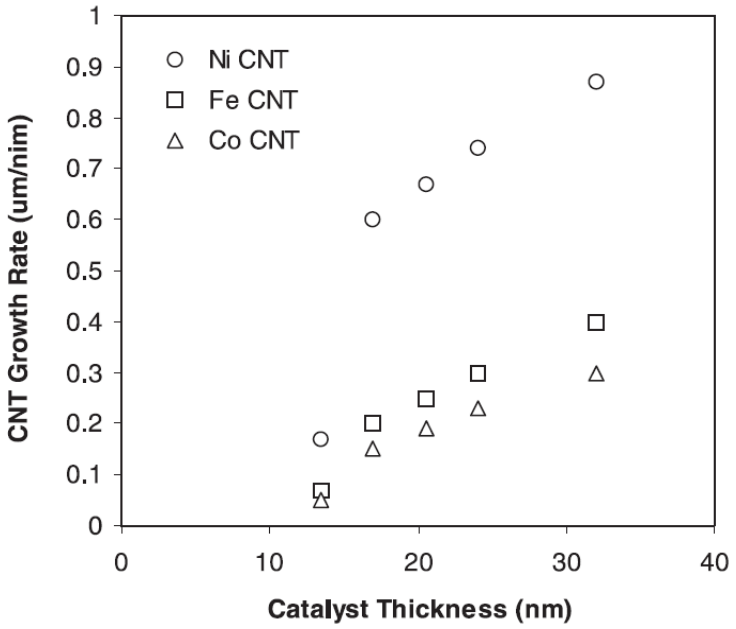


Figure 1-17 : Evaluation de la vitesse de croissance des nanotubes de carbone à partir d'un catalyseur de nickel, fer ou cobalt par CVD à partir d'un mélange gazeux d'acétylène et d'ammoniac (40 : 160 sccm) [84]

De plus, la taille des nanoparticules [85], leurs morphologies [86] ainsi que leurs orientations cristallographiques influence la croissance des nanotubes de carbone [87]. C'est le nickel qui a été retenu dans notre étude comme catalyseur de la croissance des tubes de carbone (cf chapitre 4).

Le gaz précurseur de la croissance

La croissance de nanotubes de carbone a lieu à partir d'un mélange de gaz carboné tel que l'acétylène, l'éthylène ou le méthane pour l'apport des atomes de carbone [70,88]. Ces gaz carbonés peuvent être dilués dans un gaz vecteur : argon [89], hydrogène [90] ou ammoniac [91]. L'hydrogène et l'ammoniac sont utilisés comme agent gravant de l'excès de carbone amorphe inhibant la croissance des nanotubes. La Figure 1-18 présente la croissance de nanotubes de carbone à partir d'un catalyseur de nickel pour trois précurseurs carbonés différents (CH_4 (a), C_2H_4 (b) et C_2H_2 (c)) [88]. Dans ces conditions, la croissance des nanotubes de carbone à partir de méthane n'a pas eu lieu, alors que le mélange gazeux à partir d'éthylène et d'acétylène a donné lieu à une croissance de nanotubes. A partir d'acétylène, la croissance de nanotubes est largement plus importante.

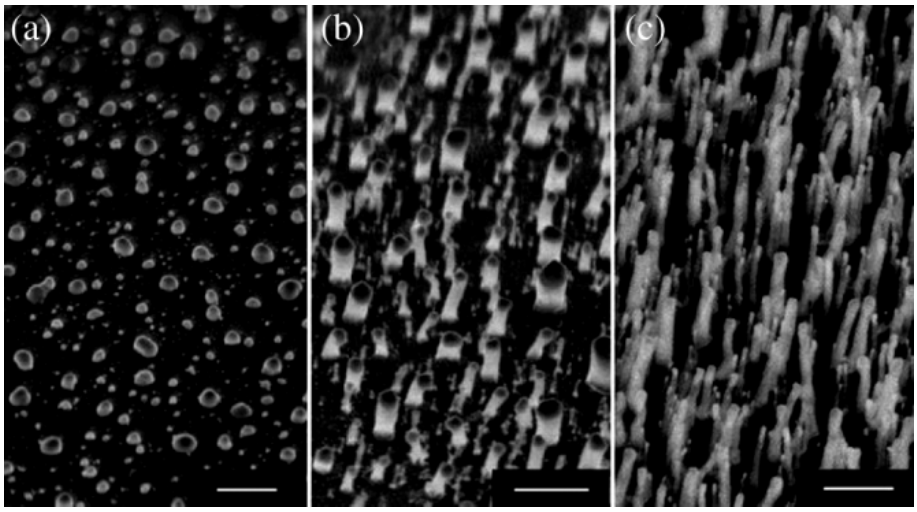


Figure 1-18 : Croissance de nanotubes de carbone à partir d'un catalyseur de nickel avec une mélange de gaz ammoniac méthane (a), éthylène (b) et acétylène (c) [88]

L'acétylène produit une forte proportion de nanostructures carbonées et est considéré comme étant un très bon précurseur pour la synthèse des nanotubes de carbone [58,92]. C'est ce gaz qui est retenu comme gaz précurseur de la synthèse des tubes de carbone dans notre étude (cf Chapitre 4). La vitesse de croissance des NTCs dépend de la température, du temps ainsi que de la pression de croissance [85]. La polarisation du substrat agit sur l'orientation des nanotubes de carbone (Figure 1-19) ainsi que sur la taille des nanotubes par gravure plasma [93].

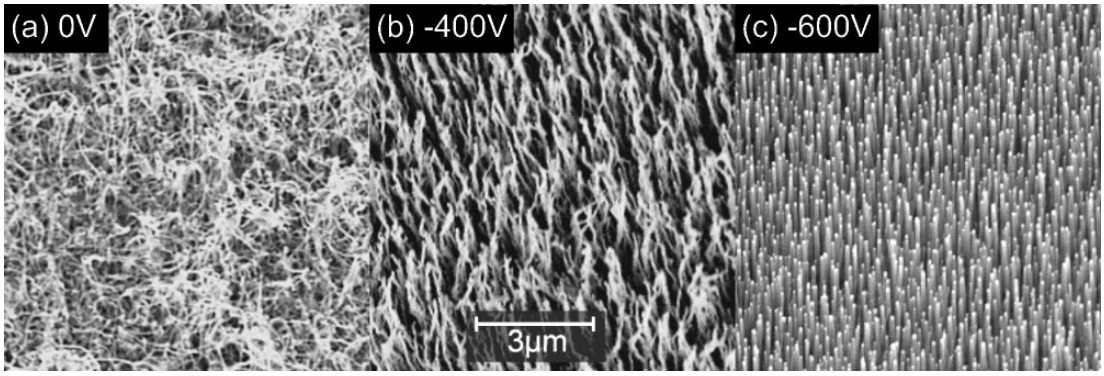


Figure 1-19 : Effet de la polarisation du porte substrat sur l'orientation des nanotubes de carbone [85]

1.2.3 : Le carbone poreux à partir de couches minces de cuivre/carbone

Depuis de nombreuses années, les matériaux poreux tel que le silicium [94], l'or [95], l'argent [96] sont étudiés dans des domaines d'applications différents tels que le stockage d'énergie [97], la bio détection [98] et la purification et la filtration de gaz et de liquides [97,99,100] notamment grâce à leur grande surface spécifique [101] et leur bonne stabilité mécanique [97]. Ces propriétés peuvent être contrôlées par la forme, la taille et la densité des pores [102]. De nombreuses techniques ont été

étudiées afin de pouvoir développer la synthèse de matériaux poreux notamment par électrochimie [95] ou par gravure plasma [96]. Récemment, l'équipe PCM de l'IMN, dans le cadre de la thèse de N. Bouts, a développé une nouvelle méthode de synthèse de carbone poreux par gravure chimique de couches minces nanocomposites cuivre/carbone (nc-Cu/C)[102]. C'est cette technique que nous avons utilisée dans le cadre de ce travail de thèse pour réaliser des surfaces de carbone nanoporeux positionnées sur la surface de la grille supérieure des transistors à double grille utilisables comme capteurs. La prochaine partie présentera la méthode de synthèse des couches minces nanocomposites métal/carbone et la réalisation du carbone poreux.

1.2.3.1 Les couches minces nanocomposites métal/carbone

Les couches minces nanocomposites métal/carbone peuvent être décrites comme des nanoparticules métalliques encapsulées dans une matrice de carbone. Ce type de matériau a été largement étudié au cours des deux dernières décennies notamment pour des applications de revêtement [103], dans le stockage magnétique de données [104], de capteurs piézorésistifs [105] ou encore pour leurs propriétés biocompatibles [106].

Différents systèmes métal/carbone ont été étudiés comme le nickel [107], le fer [108], le cuivre [109,110], le titane [111] ou encore l'or et le platine [108]. L'intérêt de ces nanomatériaux composites est de pouvoir combiner les propriétés du carbone amorphe et du métal choisi.

L'ajout de cuivre dans les couches minces de carbone amorphe permet de stabiliser la structure des couches minces de carbone amorphe et d'améliorer leurs propriétés mécaniques et tribologiques [112,113]. Le cuivre et le carbone ne sont pas miscibles, les couches minces nc-Cu/C sont donc composées de deux phases distinctes. Pour des taux de cuivre suffisamment faibles, on a des nanoparticules de cuivre encapsulées dans une matrice de carbone. Les couches minces nc-Cu/C peuvent être déposées par différentes techniques : pulvérisation cathodique d'une cible de cuivre dans un plasma d'argon-méthane [114] ou d'argon-acétylène [115], pulvérisation d'une cible composite (graphite + cuivre) [116], co-pulvérisation d'une cible de cuivre et d'un cible de graphite [102]. De nombreuses études ont été réalisées sur les couches minces nc-Cu/C déposées à température ambiante. Les effets de recuit de ces couches ont aussi été assez souvent étudiés. Par contre l'influence de la température lors du dépôt des couches minces nc-Cu/C a été plus rarement étudiée. L'étude bibliographique faite ici est focalisée sur le mode de croissance des couches minces par pulvérisation cathodique qui est la technique de synthèse utilisée dans ce travail de thèse et l'effet de la température pendant la synthèse est présentée.

D'une manière générale, le mode de croissance des couches minces déposées par pulvérisation cathodique dépend fortement des conditions de pression de décharge et de température de dépôt. Plusieurs modes typiques de croissance sont classiquement évoqués pour décrire la

croissance des couches minces : le mode Volmer-Weber, Frank-van der Merwe et le mode Stranski-Krastanov représentés sur la Figure 1-20. Ces modes dépendent des affinités entre les atomes du matériau qui se dépose.

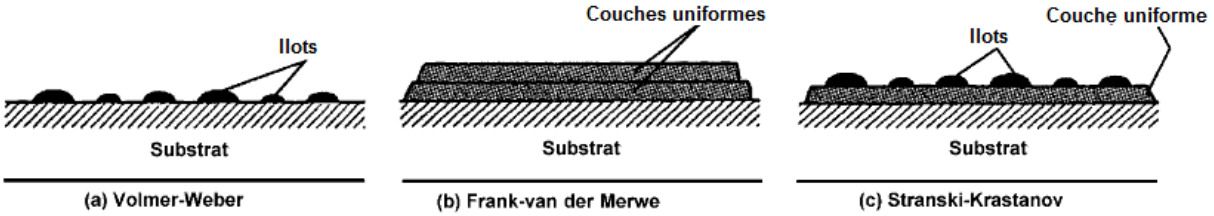


Figure 1-20 : Mode de croissance de couches minces par pulvérisation cathodique [117]

Le mode de croissance Volmer-Weber : Dans ce mode de croissance appelé croissance 3D, on observe la formation d'ilots qui vont ensuite fusionner pour la formation d'un couche mince. Cela est possible lorsque les atomes sont très faiblement liés avec le substrat.

Le mode de croissance Frank-van der Merwe : Dans ce mode de croissance appelé croissance 2D, la croissance est faite couche par couche. Ce type de croissance est favorisé lorsque l'énergie de liaison entre les atomes est plus faible que celle entre les atomes et le substrat.

Le mode de croissance Stranski-Krastanov : Ce mode de croissance est une combinaison des modes précédents. La croissance débute couche par couche puis la croissance par formation d'ilot devient favorable.

A partir du mode de croissance des couches minces, différents modèles ont été réalisés sur la morphologie des couches minces en fonction de la température (T/T_M) (avec T la température de dépôt et T_M la température de fusion du matériau) et la pression de dépôt. Le modèle le plus utilisé pour les dépôts des couches minces par pulvérisation cathodique est celui de Thornton (Figure 1-21).

Le modèle de Thorthon est basé sur le modèle de zone de structure (SZM) développé par Movchan-Demchishin où il a rajouté une zone de transition notée T. La pression de travail utilisée lors des dépôts de couches minces par pulvérisation cathodique influe sur le taux de collisions dans le plasma ainsi que l'orientation des atomes arrivant sur le substrat. La température du porte substrat influence la diffusion de surface et de volume qui génèrent la recristallisation ainsi que le réarrangement atomique.

Sur la Figure 1-21 on distingue 4 zones :

Zone 1, $T/T_M < 0.3$: Dans cette zone, l'énergie des atomes est très faible, il n'y a pas de diffusion de surface. On observe une morphologie colonnaire séparée par des zones de vide et une forte rugosité de surface due à un effet d'ombrage durant le dépôt.

Zone T : Zone de transition observée par Thornton entre la zone 1 et la zone 2 où les couches minces présentent une morphologie fibreuse dense et moins rugueuse que la zone 1. Il y a une diminution des espaces de vide entre les colonnes.

Zone 2, $0.3 < T/T_M < 0.5$: Dans cette zone, la température de surface permet la mobilité des atomes. Dans ce cas la morphologie est colonnaire mais plus dense que dans la zone 1. Les colonnes sont séparées par des joints de grain. On observe aussi une forte diminution de la rugosité.

Zone 3, $T/T_M > 0.5$: Dans cette zone, il y a une forte mobilité des atomes dans le volume due à la température élevée provoquant la diffusion, la relaxation ainsi que la recristallisation durant le dépôt. Les couches minces sont alors très denses et composées de grains cristallins.

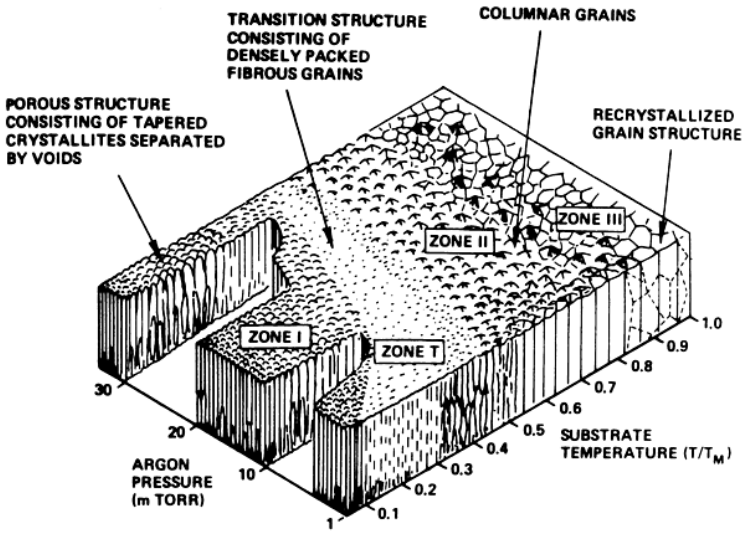


Figure 1-21 : Modèle de Thornton montrant l'évolution morphologique des couches minces déposées par pulvérisation cathodique en fonction de la pression et la température de dépôt [118]

A partir de ce modèle général, un modèle de morphologie spécifique a été proposé pour les couches minces nanocomposites nickel/carbone (nc-Ni/C) [119]. Ce modèle fait suite à des études réalisées dans l'équipe PCM de l'IMN lors de la thèse d'A.A. El Mel [120] sur des couches minces nanocomposites nickel/carbone réalisées par pulvérisation cathodique d'une cible de nickel et par décomposition de méthane. L'évolution de la morphologie en fonction du pourcentage de carbone a permis de proposer le schéma de croissance représenté Figure 1-22. Pour de faibles pourcentages de carbone, la morphologie de la couche mince est gouvernée par le métal, ce qui conduit donc à une morphologie colonnaire. Lorsque le pourcentage de carbone augmente, ce caractère colonnaire diminue et évolue vers la formation d'une matrice de carbone avec des nanoparticules métalliques. Lors des dépôts de couches minces composites métal/carbone, on peut considérer qu'il s'agit de deux dépôts distincts avec leurs propres affinités avec le substrat et coefficient de diffusion. Chaque espèce va donc avoir son propre mode de croissance comme présenté sur la Figure 1-20. Le choix du mode de croissance va être influencé par les paramètres de dépôt ainsi que par les affinités entre les deux matériaux. L'ensemble de ces études a permis de comprendre l'évolution morphologique des couches

minces nanocomposites métal/carbone à température ambiante et de pouvoir choisir les conditions de dépôts optimales pour la formation des couches minces de carbone poreux.

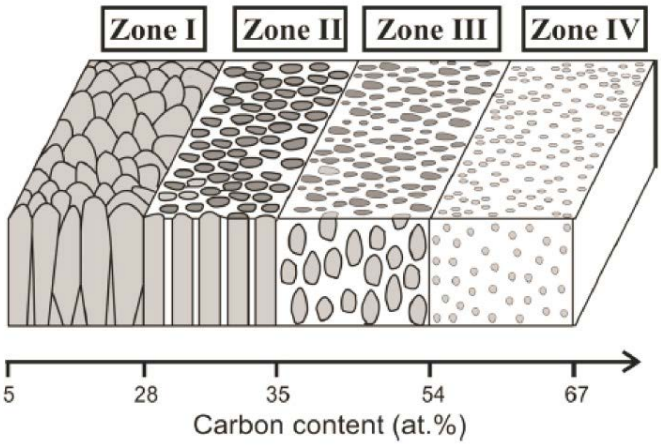


Figure 1-22 : Evolution morphologique des couches minces nickel/carbone à température ambiante [121]

1.2.3.2 Des couches minces cuivre/carbone vers la synthèse de carbone poreux

Au cours de cette étude, les couches minces nc-Cu/C sont synthétisées par une méthode de co-pulvérisation cathodique à partir d'une cible de graphite et d'une cible de cuivre dont le principe a été mis au point dans l'équipe PCM de l'IMN lors de la thèse de N. Bouts [121] . La proportion de cuivre présent dans les couches minces nc-Cu/C est modulée par la puissance appliquée sur la cible de cuivre. La composition des couches minces est contrôlée par EDX. La Figure 1-23 présente des images de microscopie à balayage et en transmission de trois couches minces nc-Cu/C avec des compositions de 61 (a et d), 71 (b et e), 85 (c et f) at. % de cuivre.

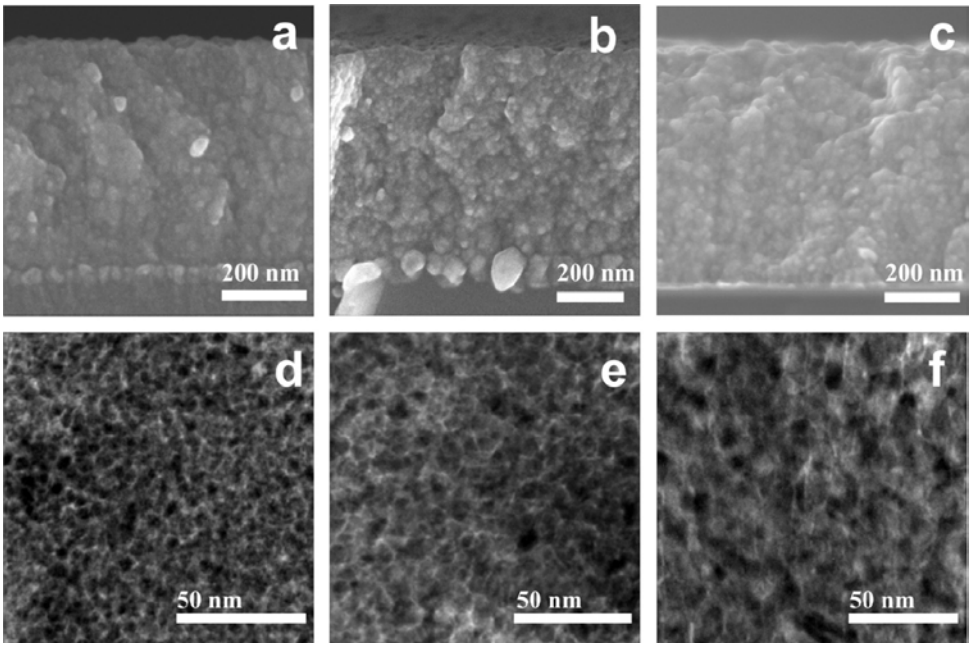


Figure 1-23 : Microscopie électronique à balayage (a-c) et transmission (d-f) de films nc-Cu / C avec différents taux de Cu: 61 (a et d), 71 (b et e) et 85% at. (C et f) [102]

Pour ces conditions, il a été mis évidence le caractère granulaire des couches minces nc-Cu/C. La présence des nanoparticules de cuivre encapsulées dans une matrice de carbone est confirmée par une étude en microscopie électronique à transmission.

Pour réaliser le carbone nanoporeux, les couches minces nc-Cu/C sont immergées 1 min dans de l'acide nitrique à 70 % afin de graver sélectivement le cuivre comme présenté sur la Figure 1-24. Le processus de gravure du cuivre peut être divisé en deux étapes. La première est la diffusion des cations hydronium à travers la matrice de carbone et la gravure sélective du cuivre provoquant un dégagement gazeux de NO_2. Durant ce processus de gravure, le cuivre est gravé sélectivement par rapport au carbone car la vitesse de gravure du carbone est très faible par rapport à celle du cuivre [122].

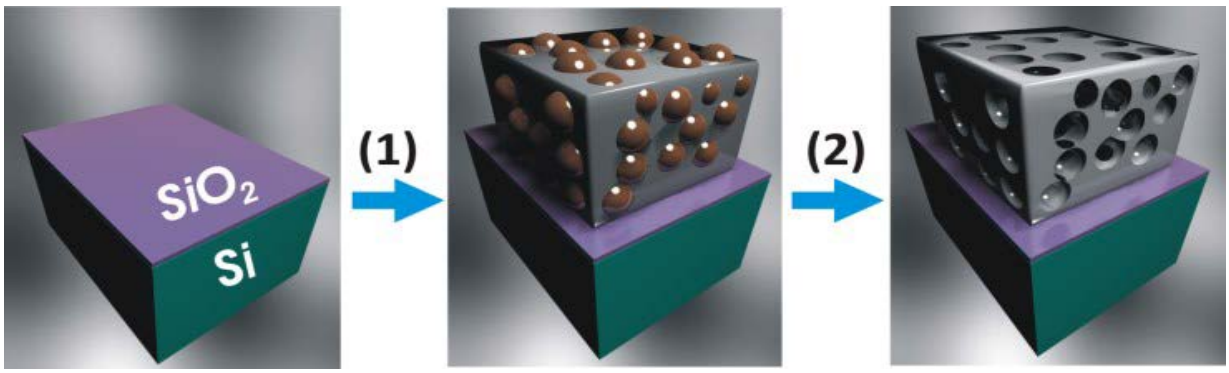


Figure 1-24 : Principe général de la synthèse de couches minces np-C à partir de couches minces nc-Cu/C consistant en (1) le dépôt de couches minces nc-Cu/C par copulvérisation, et en (2) la gravure sélective par acide nitrique des nanoparticules de cuivre contenues dans les couches minces nc-Cu/C [102]

De ce fait, le squelette du carbone reste quasiment intact après la gravure des couches minces nc-Cu/C pour une courte durée de gravure. La gravure se fait par l'oxydation du cuivre selon l'équation suivante :

$$Cu\,(s) + 4HNO_3\,(aq) \leftrightarrow Cu(NO_3)_2\,(aq) + 2\,NO_2(g) + 2H_2O\,(l) \qquad \text{Équation 1-27}$$

Cependant, l'obtention de couches minces de carbone poreux ne peut être concluante que si les nanoparticules de cuivre dans les films sont percolées. Dans le cas où les nanoparticules de cuivre ne sont pas percolées, l'acide nitrique ne peut pas pénétrer à travers la couche de carbone pour atteindre le reste des nanoparticules et le processus de gravure reste limité à la surface des films (Figure 1-25 (a) (b)).

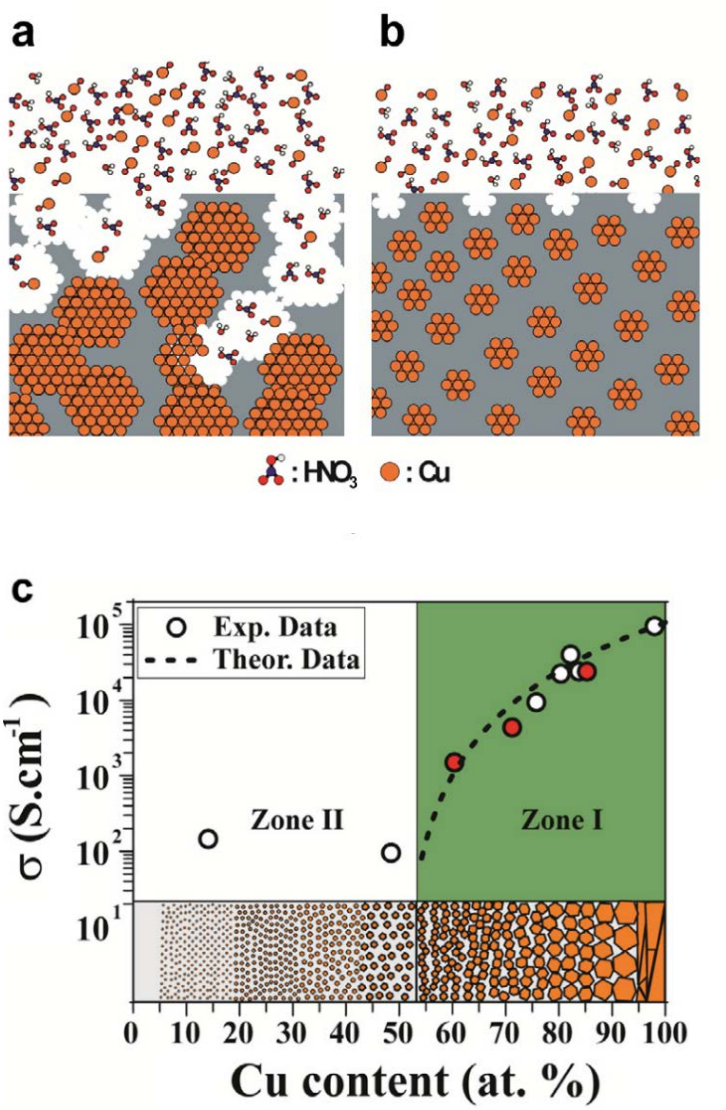


Figure 1-25 : Principe de gravure sélective du cuivre dans des couches minces nc-Cu/C contenant des nanoparticules de cuivre percolées (a) et non percolées (b) [102]. (c) Evolution de la conductivité électrique des couches minces nc-Cu/C en fonction de la concentration de cuivre [99]

Pour déterminer les taux de cuivre nécessaires à une percolation du métal dans le composite, on peut suivre l'évolution de la conductivité électrique des couches nanocomposites Cu/C avant gravure. Cette évolution suit la loi de percolation suivante :

$$\sigma_{Cu/C} = \frac{\sigma_{Cu}}{(1-\chi_T)^t} \cdot (\chi - \chi_T)^t$$ Équation 1-28

Avec : : la conductivité électrique

χ : la proportion volumique de la phase conductrice

χ_T : la proportion volumique seuil de la phase conductrice

t : un facteur géométrique

La Figure 1-25 (c) présente l'évolution typique de la conductivité électrique des couches minces nanocomposites Cu/C en fonction de la concentration de cuivre dans la couche. On distingue bien deux zones délimitées par le seuil de percolation du cuivre dans le matériau. Dans la zone II, les essais de gravure du cuivre des couches minces nc-Cu/C ne se sont pas avérés concluant due à la non-percolation des nanoparticules de cuivre. Dans la zone I correspondant à la zone de percolation, les couches minces nc-Cu/C sont de bonnes candidates pour l'obtention du carbone poreux.

La Figure 1-26 présente un exemple des couches minces nanoporeuses obtenues après gravure pour trois compositions en cuivre : 61, 71 et 85 at. %.

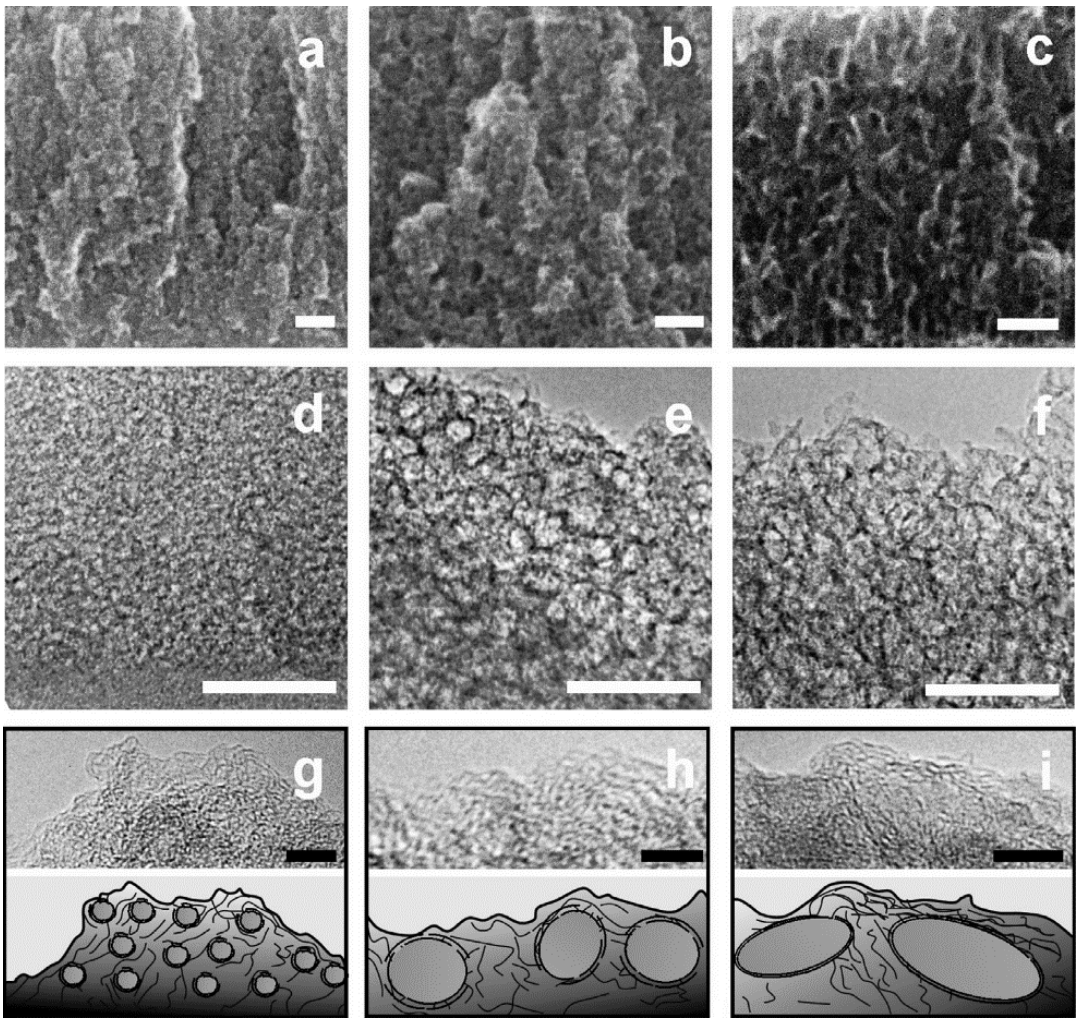


Figure 1-26 : Images MEB (a-c) et micrographies MET (d-i) obtenues sur les couches minces np-C après gravure en acide nitrique contenant initialement 61 (a,d,g), 71 (b,e,h), et 85 (c,f,i) at. % de cuivre. Une représentation schématique des clichés MET à fort grossissement a été rajouté pour une meilleure visualisation des plans cristallins [102]

La conductivité initiale de ces couches avant gravure du cuivre est représentée par les points rouges sur la Figure 1-25. Pour ces trois conditions, il a été observé un matériau poreux suite à la gravure du cuivre avec des tailles de pores différentes. Cette différence est attribuée à la taille des nanoparticules initialement présentes dans les couches minces nc-Cu/C avant gravure.

La Figure 1-27 présente l'évolution de la taille des nanoparticules présentes dans les couches nc-Cu/C, la taille des pores ainsi que l'épaisseur de la matrice de carbone mesuré à partir des images TEM.

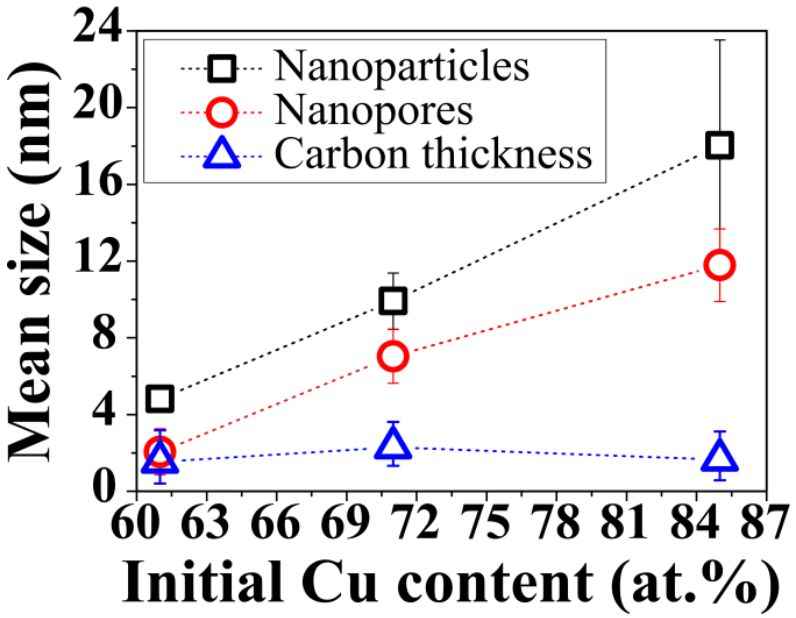


Figure 1-27 : Evolution de la taille des nanoparticules, de la taille des pores et de l'épaisseur de la matrice de carbone en fonction du taux de cuivre initialement présent dans les couches minces nc-Cu/C [102]

Pour ces trois conditions, la taille des pores observée est inférieure à la taille des nanoparticules présentes dans les couches minces nc-Cu/C avant gravure. Cette diminution est attribuée à une restructuration mécanique des couches minces après gravure.

1.3 : Conclusion et stratégies mise en œuvre

A l'issue de ce chapitre nous pouvons souligner les points essentiels qui ont déterminé la stratégie à mettre en œuvre au cours de cette thèse :

- En premier lieu, la structure classique d'un ISFET ne permet pas d'atteindre des sensibilités élevées. La sensibilité est limitée par une limite physique, la limite de Nernst qui est de 59 mV/pH. Cette contrainte est imposée par les conditions de potentiel à l'interface liquide/surface du diélectrique de la grille. La structure d'un transistor à double grille permet de franchir cette limite grâce un effet d'amplification liée au rapport des capacités de la grille supérieure sur celle de la grille inférieure. Dans cette thèse, c'est effectivement cette architecture que nous avons choisi de réaliser en espérant pouvoir obtenir des dispositifs à sensibilité élevée. Le chapitre 3 se focalise sur la réalisation d'un tel dispositif. La validation du fonctionnement du dispositif se fera par des tests en milieu liquide à différents pH. Cette étude est présentée au chapitre 6. Outre la détection de pH, on peut espérer l'utiliser dans d'autres types d'applications faisant appel à des échanges de charge.

- L'emploi de nanomatériaux accroit la surface spécifique de contact avec l'électrolyte. Ceci doit permettre d'augmenter la sensibilité des capteurs. Nous avons choisi dans cette thèse de nous intéresser à des nanomatériaux carbonés. Les techniques de dépôts et de caractérisations sont présentées dans le chapitre 2. Ces matériaux déposés sur des surfaces ont une bonne stabilité mécanique et chimique. De plus il est possible de fonctionnaliser ces surfaces et de mettre en œuvre des systèmes de détection spécifique. Nous avons choisi de déposer ces matériaux par des procédés plasmas froids. Leurs avantages sont de pouvoir contrôler assez précisément la morphologie et la microstructure des matériaux déposés et d'effectuer ces dépôts à des températures relativement modérées. L'optimisation de ces dépôts est décrite dans les chapitres 4 et 5 respectivement pour les nanotubes de carbone et les couches minces de carbone nanoporeux.

Sommaire du Chapitre 2

2.1 : Les Plasmas froids 42
2.1.1 : Définition 42
2.1.2 : Interactions dans le plasma 43

2.2 : Procédés plasmas pour le dépôt de couche mince 45
2.2.1 : La pulvérisation cathodique magnétron 45
2.2.2 : Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma 47
2.2.3 : Procédure expérimentale de synthèse des nanomatériaux 48
2.2.4 : Couches minces cuivre/carbone : vers la synthèse du carbone poreux 48
2.2.5 : Synthèse du carbone poreux 50
2.2.6 : Les Nanotubes de carbone 51

2.3 : Techniques de caractérisations 53
2.3.1 : Microscopie électrique à balayage 53
2.3.2 : Microcopie électronique à transmission 56
2.3.3 : Microscopie à force atomique 57
2.3.4 : Spectroscopie de rayons X en énergie 58
2.3.5 : Spectroscopie des photoélectrons X 60
2.3.6 : Diffraction des rayons X 61
2.3.7 : Spectroscopie Raman 62
2.3.8 : Mesure de la conductivité électrique 62

Chapitre 2 Techniques de synthèse et de caractérisations des nanomatériaux

Ce chapitre traite des techniques de dépôt par procédés plasmas utilisés pour la synthèse des nanomatériaux étudiés au cours de cette thèse ainsi que des techniques de caractérisation. Trois matériaux ont été étudiés au cours de cette thèse : les nanotubes de carbone synthétisés par décomposition chimique assistée par plasma à partir d'un catalyseur de nickel, les couches minces composites cuivre/carbone (nc-Cu/C) synthétisées par co-pulvérisation à partir d'une cible de cuivre et une cible de graphite ainsi que les couches minces de carbone nanoporeux obtenues par gravure chimique des couches minces de cuivre/carbone.

Une première partie traite des plasmas, une seconde partie traite des procédés de pulvérisation cathodique (PVD) et assistée par plasma (PECVD) pour la synthèse des matériaux et la dernière partie traite des techniques de caractérisation utilisée

2.1 : Les Plasmas froids

2.1.1 : Définition

Les états de la matière les plus connus sont les états gazeux, solide ou liquide, mais il existe un quatrième état de la matière, il s'agit du plasma. Le plasma est un gaz ionisé contenant une charge électrique globale nulle. Les plasmas sont constitués d'ions, d'électrons, d'atomes neutres, de molécules et de photons. L'ionisation des espèces neutres du gaz a lieu suite à un apport d'énergie soit par une différence de potentiel entre deux électrodes ou encore à des températures très élevées. Au cours de notre étude, l'apport énergétique se fait en appliquant un champ électrique à travers un gaz à basse pression.

L'étude du plasma est une science à part entière. De nombreux paramètres interviennent sur les réactions qui ont lieu soit au cours de la formation du plasma, de son interaction avec la surface (gravure) ou encore lors du dépôt de couche mince. Au cours de notre étude, le plasma est uniquement utilisé comme un outil de dépôt de couche mince et de gravure. Un plasma d'argon est utilisé pour le dépôt de couche mince composite cuivre/carbone à partir d'un cible de cuivre et une cible de graphite. Ce même plasma est utilisé pour la synthèse de couche mince du catalyseur de nickel pour la croissance des nanotubes de carbone. Les nanotubes de carbone sont synthétisés à partir d'un plasma composé d'acétylène et d'ammoniac.

Les principaux paramètres permettant la classification des plasmas sont la densité d'espèces chargées, le degré d'ionisation et la température électronique.

- **Température**

Dans le plasma, les électrons sont accélérés par un champ électrique provoquant ainsi des collisions avec les molécules du gaz. On distingue deux types de collisions, les collisions élastiques et les collisions inélastiques. Chaque particule se déplace alors de façon aléatoire dans le plasma avec son énergie cinétique propre. Si on considère le nombre important de collisions dans le plasma et que le plasma est proche de l'équilibre thermodynamique, l'énergie cinétique des espèces peut être définie par la statistique de Maxwell-Boltzmann. L'énergie cinétique moyenne est alors définie par :

$$< Ec > = \frac{1}{2} m < v^2 > = \frac{3}{2} k_B T \qquad \text{Équation 2-1}$$

avec m la masse des particules, k_B la constante de Boltzmann équivalent à $1{,}38 \times 10^{-23}$ $J.K^{-1}$ et T la température moyenne. A partir de l'énergie cinétique on peut alors définir la température de chaque espèce. On a alors T_i, T_n et T_e correspondant respectivement à la température des ions, des neutres et des électrons. De même que pour le degré d'ionisation, la température des espèces permet de classer le plasma en deux catégories :

- Les plasmas chauds où $T_e = T_i = T_n$, avec une température qui peut atteindre des valeurs de l'ordre de $10^{7.5}$ K correspondant à la température du cœur du soleil. Dans ce cas, les électrons et les ions vont interagir au sein du plasma avec d'autres espèces.
- Les plasmas froids où $T_e >> T_i = T_n$ dans ce cas, ce sont uniquement les électrons qui ont assez d'énergie cinétique pour créer des réactions avec les atomes au sein du plasma. Dans ce cas, la température électronique est typiquement de quelques électronvolts (entre 1 et 8 eV). Ce seront ces types de plasma qui seront utilisés au cours de cette thèse.

- **La densité du plasma**

Les plasmas sont constitués de nombreuses espèces telles que des électrons, des ions et des espèces neutres. On définit alors la densité du plasma par le nombre de particules par unité de volume en cm^{-3}. La densité des électrons, des ions et des neutres est alors définie par n_e, ni et n_n. Typiquement, dans le cas des plasmas froids utilisés pour le dépôt de couches minces, la densité des espèces ionisées se situe dans la plage entre 10^8 et 10^{12} cm^{-3}.

- **Degré d'ionisation**

Le degré d'ionisation donne des informations sur la proportion de particules ionisées dans le plasma par rapport à la proportion totale d'espèces présentes. Le degré d'ionisation noté α s'exprime selon l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_{i+}n_n} \qquad \text{Équation 2-2}$$

où n_i est la densité de particules ionisées et n_n la densité de particules neutres dans le plasma. Dans le cas des plasmas froids, les valeurs typiques de α selon les procédés se situent entre 10^{-6} à $10^{-4.}$

2.1.2 : Interactions dans le plasma

De nombreuses réactions ont lieu au sein du plasma dues aux collisions entre les espèces présentes. On peut distinguer deux types de collisions, celles de type élastique où il y a conservation de l'énergie cinétique ou celles de type inélastique pour lesquelles il y a diminution de l'énergie cinétique totale et production d'espèces ionisées, excitées et dissociées. Ce sont ces collisions qui permettent entre autres le maintien du plasma. Cette partie traite du type de collision inélastique possible entre une particule chargée et neutre ou entre deux particules chargées.

- Collisions inélastiques entre une particule chargée et une particule neutre

Ionisation par impact électronique: Dans le cas de l'argon qui est le gaz utilisé dans cette étude, les électrons peuvent interagir avec les atomes d'argon par simple ionisation suivant l'équation suivante :

$$e^- + Ar \rightarrow Ar^+ + 2e^- \qquad \text{Équation 2-3}$$

Transfert de charge : Lors d'une collision entre un ion A^+ et un neutre B, il y a une grande probabilité d'un transfert d'énergie entre le neutre et l'ion selon l'équation suivante :

$$A^+ + B \rightarrow A + B^+ \qquad \text{Équation 2-4}$$

Dans le cas de la croissance des nanotubes de carbone à partir d'un mélange de gaz mixte C_2H_2/NH_3, on peut observer des transferts de charge exothermiques du type :

$$H_2^+ + C_2H_2 \rightarrow C_2H_2^+ + H_2 \qquad \text{Équation 2-5}$$

ou endothermiques [123] du type :

$$H_2 + NH_3^+ \rightarrow NH_3 + H_2^+ \qquad \text{Équation 2-6}$$

Capture d'un électron : Ce type de réaction intervient pour la formation d'ion négatif à partir d'une molécule neutre AB selon la réaction suivante :

$$AB + e^- \rightarrow A + B^- \qquad \text{Équation 2-7}$$

Dans notre étude, ce type de réaction n'est pas présent.

- Collisions inélastiques entre deux particules chargées

Recombinaison électron / ion : Dans ce cas, la recombinaison est radiative avec création d'un photon hv :

$$e^- + Ar^+ \rightarrow Ar + h\nu \qquad \text{Équation 2-8}$$

avec : h la constante de Planck et v la fréquence du photon.

Excitation électronique : Ce type de réaction est à l'origine de la couleur du plasma spécifique au gaz utilisé. La couleur du plasma est due à la désexcitation radiative d'espèces excitées selon l'équation suivante :

$$Ar^* \rightarrow Ar + h\nu \qquad \text{Équation 2-9}$$

Dans le cas de l'argon, le plasma est de couleur rose à basse tension et devient plus orangé à plus haute tension.

Neutralisation : Dans ce cas, il y a une réaction entre un ion positif et un ion négatif. On parle de neutralisation mutuelle. Ce type de réaction est plus probable dans les plasmas riches en ion négatifs ce qui n'est pas le cas au cours de notre étude.

$$A^+ + B^- \rightarrow A + B$$ Équation 2-10

Détachement électronique : Cela signifie qu'un ion négatif perd un électron selon l'équation suivante. Ce type de réaction n'est pas présent dans le cas de notre étude.

$$A^- + e^- \rightarrow A + 2e^-$$ Équation 2-11

Dissociation : La dissociation est le type de réaction le plus présent lors de la croissance des nanotubes de carbone. On peut observer la dissociation d'une molécule par collision d'un ion. Les types de réactions possibles sont les suivantes [123] :

$$C_2H_2^+ + C_2H_2 \rightarrow H^+ + C_2H^+ C_2H_2$$ Équation 2-12

$$C_2H_2^+ + H_2 \rightarrow H^+ + C_2H + H_2$$ Équation 2-13

$$NH_3^+ + H_2 \rightarrow H^+ + NH_2 + H_2$$ Équation 2-14

$$NH_3^+ + NH_3 \rightarrow H^+ + NH_2 + NH_3$$ Équation 2-15

Les réactions entre les espèces présentes dans le plasma sont très nombreuses. Les probabilités que ces réactions aient lieu dépendent des conditions de dépôt.

2.2 : Procédés plasmas pour le dépôt de couche mince

Les matériaux étudiés au cours de cette thèse sont obtenus par pulvérisation cathodique magnétron ou par dépôt chimique en phase vapeur activé par plasma PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition). La pulvérisation cathodique a été mise en évidence par W.R. Groove en 1852 en appliquant une décharge électrique à basse pression d'un gaz inerte. Il a alors observé la formation d'une fine couche à la surface de l'anode constitué du matériau de la cathode. Depuis, cette méthode est très utilisée pour le dépôt de couches minces à partir de plasma de gaz inerte. Cette technique rentre dans la classe des dépôts physiques en phase vapeur, on parle alors de PVD (Physical Vapor Deposition).

2.2.1 : La pulvérisation cathodique magnétron

Ce dépôt physique en phase vapeur, consiste en une pulvérisation d'une cible d'un matériau positionné sur la cathode. Les espèces pulvérisées de la cible se déposent sur la surface de l'anode. Cette pulvérisation a lieu grâce à la présence d'un plasma généré par une différence de potentiel entre l'anode et la cathode en présence d'un gaz inerte. Le plus souvent le gaz utilisé est l'argon. Le plasma formé va contenir des ions argon (Ar^+) qui vont être accélérés vers la cathode. Ces ions vont alors entrer en collision avec les atomes présents à la surface de la cible ou cathode et vont générer la pulvérisation de matière (Figure 2-1). Les atomes arrachés au niveau de la cible viennent ainsi se déposer sur un substrat placé au niveau de l'anode.

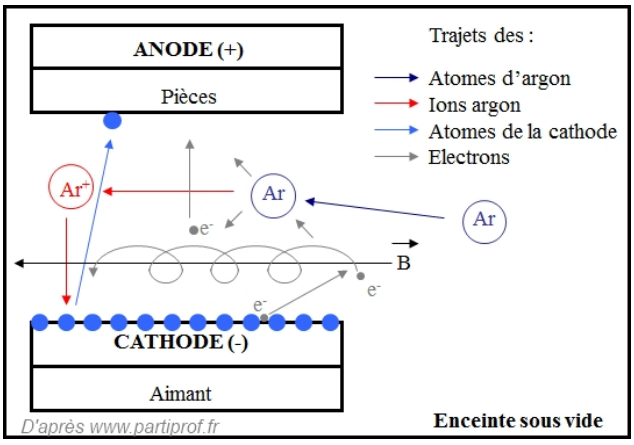


Figure 2-1: Schéma du dépôt de couche mince par pulvérisation cathodique [124]

Au cours de cette étude, les couches minces sont déposées à partir d'un système de pulvérisation cathodique magnétron. La spécificité du système de pulvérisation cathodique magnétron est la présence d'aimant en face arrière de la cathode. Le champ magnétique produit va permettre de contrôler le confinement du plasma près de la cible. Dans cette configuration, il y a une augmentation du degré d'ionisation à proximité de la cathode qui va générer une augmentation de la vitesse de dépôt des couches minces. Dans la technique de pulvérisation cathodique, on définit le rendement de pulvérisation qui correspond au nombre moyen de particules éjectées de la surface de la cible par impact ionique. Ce rendement de pulvérisation dépend de la nature des ions présents dans le plasma, dans notre cas des ions Ar^+, de leur énergie incidente, de l'angle incident ainsi que de la nature du matériau cible. La figure 2-2 nous donne le rendement de pulvérisation de certains matériaux pulvérisés à partir d'ions argon en fonction de l'énergie incidente.

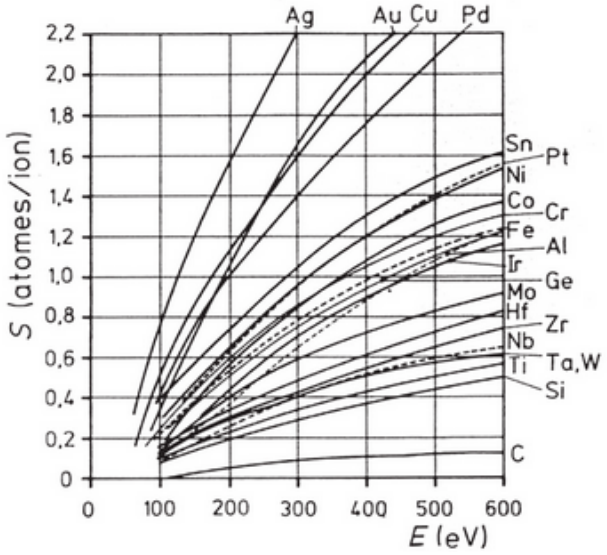


Figure 2-2 : Rendement de pulvérisation cathodique à partir d'ions argon pour des matériaux usuels [125]

Dans le cas des couches minces composites cuivre/carbone, nous observons une grande différence de rendement de pulvérisation du cuivre et du carbone. Le rendement de pulvérisation du carbone reste inférieur à 0.2 lorsque l'énergie incidente passe de 100 à 500 eV alors que dans le cas du cuivre, ce rendement passe de 0.2 à 2.2. Cela indique que la vitesse de dépôt des couches minces composites est uniquement influencée par la vitesse de dépôt du cuivre. Le cuivre se pulvérise beaucoup plus facilement que le carbone. La réalisation de couches minces composite cuivre/carbone nécessitera donc de travailler avec des puissances appliquées sur la cathode de cuivre (qui détermine l'énergie des ions incidents) beaucoup plus faibles que celles appliquées sur la cathode de graphite.
De plus, la pulvérisation n'est possible qu'à partir d'un seuil qui correspondant à quasiment quatre fois l'énergie de liaisons de surface de l'atome de la cible. La figure 2-3 donne les seuils d'énergie de pulvérisation pour différents matériaux et ions.

Tableau I. – Seuils d'énergie de pulvérisation (eV).

Cible \ Ion	Ne	Ar	Kr	Xe
Al	13	13	15	18
Ti	22	20	17	20
Cr	22	20	18	20
Fe	22	20	25	23
Ni	23	21	25	20
Cu	17	17	16	15
Mo	24	24	28	27
Ag	12	15	15	17
Au	20	20	20	18
Ta	25	26	30	30
W	35	33	30	30

Figure 2-3 : Seuils d'énergie de pulvérisation pour différents matériaux cibles et différents ions [126]

Les seuils d'énergie de pulvérisation du nickel et du cuivre sont respectivement de 21 eV et 17 eV.

2.2.2 : Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) est une technique de dépôt qui fait partie de la catégorie des dépôts chimiques en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition). Dans le cas de la technique CVD thermique, les couches minces sont obtenues par décomposition thermique des molécules d'un gaz précurseur à la surface d'un substrat chaud. Ces dépôts sont généralement faits à des températures de plusieurs centaines de degrés Celsius. Dans beaucoup d'applications, il est important de pouvoir réaliser les dépôts CVD à plus basse température. Une des solutions est l'utilisation des procédés assistés par plasma (PECVD) favorisant la décomposition chimique du gaz précurseur par impact électronique. L'apport du plasma permet ainsi une diminution de la température et une augmentation de la vitesse de dépôt. Au cours de notre étude, la croissance des nanotubes de carbone aura lieu par PECVD à partir d'un mélange gazeux composé d'acétylène

(C_2H_2) et d'ammoniac (NH_3). L'acétylène est utilisé pour l'apport d'espèces carbonées et l'ammoniac est utilisé comme agent gravant.

2.2.3 : Procédure expérimentale de synthèse des nanomatériaux

Au cours de cette thèse, deux matériaux sont étudiés afin de pouvoir les intégrer à la surface du transistor à effet de champ pour des applications de capteur de pH. Les couches minces nanocomposites cuivre/carbone employées pour la synthèse de carbone poreux et les nanotubes de carbone synthétisés à partir d'un mélange de C_2H_2 et NH_3. L'utilisation de ces nanomatériaux va permettre d'augmenter la surface spécifique d'échange avec le milieu à tester et donc d'augmenter la sensibilité du dispositif. Cette partie traite donc des techniques de synthèse de ces deux matériaux.

2.2.4 : Couches minces cuivre/carbone : vers la synthèse du carbone poreux

Les couches minces nanocomposites cuivre/carbone ont été synthétisées par un procédé de co-pulvérisation cathodique dans un réacteur Alliance Concept « AC450 » (Figure 2-4). La pression de travail est fixée à 0.5 Pa. La pression résiduelle dans le réacteur avant dépôt est inférieure à 10^{-6} mbar. Dans ce réacteur, une cible de cuivre *(Kurt J Lesker, graphite, 76 mm de diamètre, 3 mm d'épaisseur et 99.999 % en pureté*) et une cible de graphite *(Kurt J Lesker, graphite, 76 mm de diamètre, 3 mm d'épaisseur et 99.999 % en pureté)* sont montées sur des cathodes magnétrons polarisées en DC en configuration co-focale avec un angle de 30° par rapport à la normale du porte substrat.

Figure 2-4 : Photo d'un réacteur utilisé pour le dépôt de couche mince cuivre/carbone

La Figure 2-5 présente un schéma du réacteur. Un cache amovible est placé devant chacune des cibles afin de pouvoir réaliser une étape de pré-pulvérisation qui permet de décaper la surface des cibles avant les dépôts. Les couches minces nanocomposites cuivre/carbone (nc-Cu/C) ont été réalisées sur des substrats de silicium oxydés thermiquement (500 nm de SiO_2) placés sur un porte substrat rotatif et chauffant de 100 mm de diamètre situé à 15 cm des magnétrons.

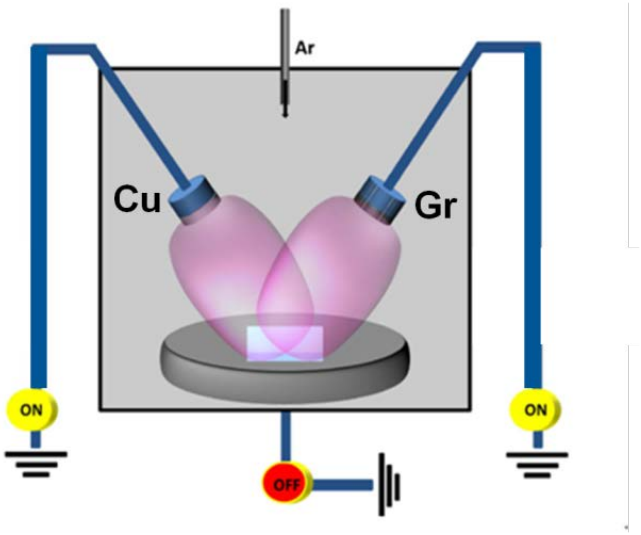


Figure 2-5 : Procédé de dépôt des couches minces nc-Cu/C par pulvérisation cathodique magnétron [102]

Dans ce procédé, la composition chimique des films est ajustée en réglant les puissances électriques appliquées sur les cibles de cuivre et de graphite. La puissance électrique appliquée à la cible de graphite (P_G) a été fixée à 100 W. Cette puissance permet de maintenir le plasma dans les conditions d'étude et d'avoir une vitesse de dépôt du carbone de 1nm/min. Afin de modifier la proportion de cuivre dans les couches minces nc-Cu/C, quatre puissances différentes sont appliquées sur la cible de cuivre (P_{Cu}) : 25, 50, 75 et 100 W. Ces quatre conditions de puissance sontchoisies de manière à obtenir un taux de cuivre suffisant dans les couches composites qui permet une percolation du réseau des grains métalliques. Ce point est absolument indispensable pour pouvoir par la suite obtenir une couche de carbone nanoporeux après gravure du cuivre [121]. Afin d'obtenir les couches minces de carbone poreux, les couches minces nc-Cu/C doivent avoir des propriétés particulières. Les nanoparticules de cuivre présentes dans la couche de carbone amorphe doivent être percolées, et les mesures de conductivités de ces différentes couches doivent suivre la loi de percolation (Chapitre 1). C'est uniquement dans ces conditions de percolation du réseau de cuivre que l'obtention de carbone poreux est possible. Les quatre puissances de notre étude ont été choisies car les morphologies et propriétés des couches minces nc-Cu/C obtenues pour ces puissances de cuivre répondent aux critères de sélection pour l'obtention du carbone poreux. Avant chaque dépôt, une pré-pulvérisation des cibles

est réalisée durant 5 min avec le cache fermé. Avant le dépôt des couches nc-Cu/C, une couche de 3 nm de carbone est déposée. Cette couche de carbone permet d'avoir une meilleure adhésion des couches minces nc-Cu/C sur le substrat afin de limiter la délamination des couches minces nc-Cu/C durant la gravure chimique. Afin d'étudier l'influence de la température sur la morphologie des couches minces nc-Cu/C, quatre températures de dépôt ont été testées : température ambiante (TA - sans chauffage intentionnel), 400, 500 et 600 °C. De plus, la vitesse de rotation du porte substrat est fixée à 5 trs/min. Le temps de dépôt à la température ambiante a été ajusté afin d'obtenir des films minces ayant une épaisseur d'environ 500 nm, permettant ainsi d'obtenir des couches minces d'épaisseur suffisante pour réaliser leur caractérisation. La vitesse de dépôt à TA est présentée sur la Figure 2-6.

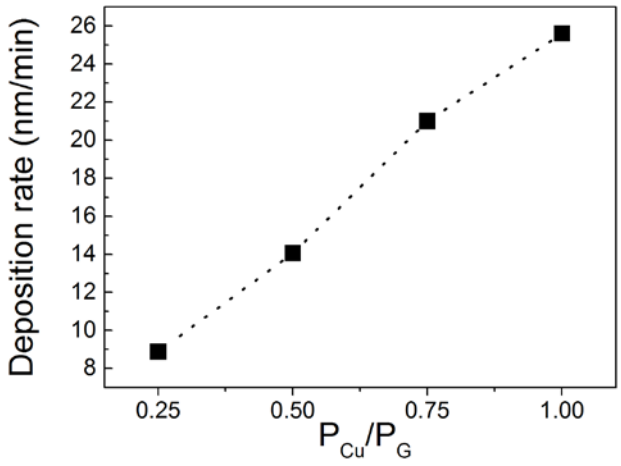


Figure 2-6: Vitesse de dépôt des couches minces nc-Cu/C avec P_{Cu} variant de 25 W à 100 W et P_G= 100 W à température ambiante

Dans les conditions d'étude, la vitesse de dépôt est linéaire et varie de 9 nm/min pour P_{Cu}/P_G=0.25 à 26 nm/min pour P_{Cu}/P_G=1. La vitesse de dépôt est influencée par la vitesse de dépôt du cuivre car dans nos conditions d'étude, la vitesse de dépôt du graphite est de 1 nm/min alors que celle du cuivre seul varie d'environ 8 nm/min pour P_{Cu}= 25 W jusqu'à 40 nm/min pour P_{Cu}= 100 W.

Lors de l'étude de l'effet de la température du porte-substrat sur les couches minces nc-Cu/C, les temps de dépôt utilisés pour une condition de puissance P_{Cu}/P_G sont modulés afin d'obtenir des couches minces nc-Cu/C d'environ 500 nm à température ambiante. Ce temps de dépôt est maintenant constant pour l'étude en température.

2.2.5 : Synthèse du carbone poreux

La synthèse du carbone poreux a été réalisée à partir des couches minces nc-Cu/C. Un schéma basique du procédé utilisé pour obtenir le carbone nanoporeux est présenté sur la Figure 2-7. Il

consiste à immerger à température ambiante, le substrat recouvert par la couche mince nc-Cu/C dans de l'acide nitrique à 70 % pendant 1 min, puis rincer à l'eau distillée afin d'arrêter le processus de gravure et enlever les résidus de la réaction Figure 2-7.

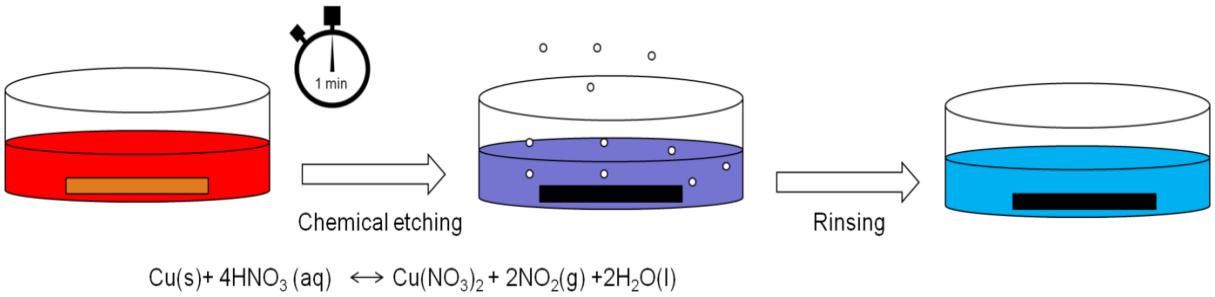


Figure 2-7 : Illustration schématique montrant les différentes étapes de l'approche de fabrication de carbone nanoporeux consistant en l'immersion des films nc-Cu/C dans l'acide nitrique

La gravure du cuivre se fait selon la réaction suivante :

$$Cu(s) + 4HNO_3\,(aq) \leftrightarrow Cu\,(NO_3)_2\,(aq) + 2NO_2\,(g) + 2H_2O\,(l) \qquad \text{Équation 2-16}$$

2.2.6 : Les Nanotubes de carbone

Le réacteur utilisé durant cette étude est un cluster fabriqué par la société Oerlikon. Il est composé de deux chambres et d'un sas d'introduction (Figure 2-8). L'une de ces chambres a été utilisée pour réaliser la croissance des nanotubes de carbone. Cette chambre est composée d'une source cathodique magnétron et d'une source plasma inductive ICP (Plasma à coupage inductif) placée au-dessus du prote-substrat. La synthèse des nanotubes de carbone (NTCs) est faite par PECVD à partir d'un plasma d'acétylène (C_2H_2) et d'ammoniac (NH_3) généré dans la source ICP. La croissance des nanotubes de carbone nécessite un catalyseur sous forme de nanoparticules à la surface du substrat. Au cours de notre étude, le catalyseur utilisé est le nickel. Les nanoparticules de nickel sont obtenues après un recuit d'une couche mince de nickel déposée à partir d'une cible de nickel (Neyco, 76,2 mm de diamètre, 3 mm d'épaisseur et de 99.99% de pureté) fixée sur la cathode magnétron dont le nez se situe à 5 cm (distance minimale possible avec le magnétron rétractable) du substrat rotatif et chauffant. L'axe de la cathode est orienté avec un angle de 40 ° par rapport à la normale au substrat.

La synthèse des NTCs comprend trois phases distinctes :

Phase I : Dépôt d'une couche mince de nickel d'environ 1 nm sur un substrat de silicium thermiquement oxydé (500 nm de SiO_2)

Phase II : Recuit de la couche mince de nickel in-situ afin de restructurer le film en nanoparticules de nickel. L'intérêt de l'ammoniac est de désoxyder les nanoparticules dans cette étape de recuit.

Phase III : Croissance des NTCs sous plasma de mélange de gaz acétylène et ammoniac (C_2H_2 et NH_3)

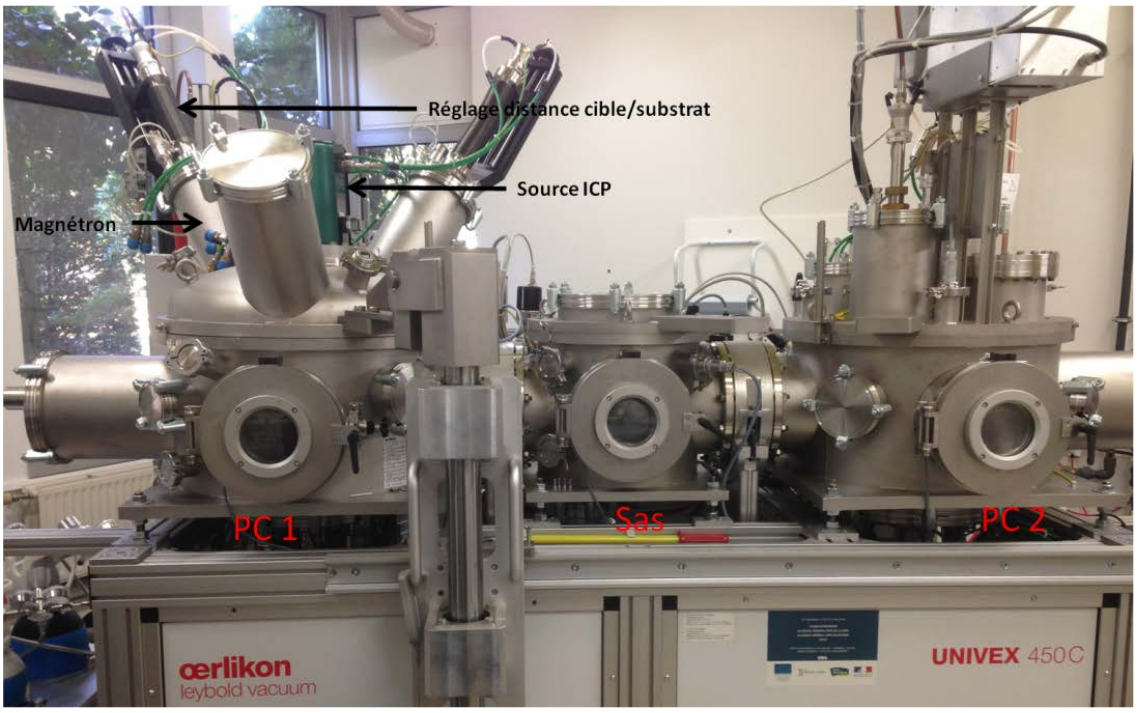


Figure 2-8 : Chambre de dépôt (PC1) consacrée à la croissance des nanotubes de carbone

Dans la suite sont détaillées les conditions d'étude de chaque phase de la croissance des NTCs.

Phase I : Dépôt des couches minces de nickel

Pour le dépôt des couches de nickel, la vitesse de dépôt est estimée à 6 nm/min pour une puissance de cible fixée à 100 W et une pression de dépôt de 0.5 Pa. Au cours de ce travail, différentes épaisseurs de nickel ont été étudiées (1, 2, 3 et 5 nm). Des substrats de silicium thermiquement oxydés (500 nm de SiO_2) ont été choisis. L'oxyde est utilisé en tant que couche barrière anti-diffusion entre le silicium et le nickel lors de l'étape de recuit.

Phase II : Formation des nanoparticules de nickel

Au cours de cette étape, différentes températures ont été étudiées afin de trouver une condition optimale pour obtenir des nanoparticules bien dispersées. Tous les recuits ont été effectués pendant 70 min sous flux d'ammoniac sans plasma avec une température de consigne de 800, 900 et 1000 °C et une pression de 0.5 Pa. Lors du recuit, le film se restructure en nanoparticules grâce aux forces superficielles entre le film et le substrat.

Phase III : Croissance des nanotubes de carbone

Apres l'obtention des nanoparticules de nickel, la température est maintenue et le plasma de mélange d'ammoniac et d'acétylène est généré dans l'enceinte pour la croissance des NTCs pendant deux heures. La croissance des NTCs nécessite le contrôle de nombreux paramètres tels que :

- ✓ La pression de travail
- ✓ L'épaisseur de la couche de catalyseur
- ✓ La puissance de la source plasma
- ✓ La température de synthèse
- ✓ Le temps de croissance
- ✓ Le débit des gaz C_2H_2 et NH_3
- ✓ La polarisation du substrat (V_{sub}).

Au cours de cette étude, certains paramètres ont été fixés tels que la pression de travail 0.5 Pa, la polarisation de substrat (en flottant) ainsi que le temps de croissance à 1H. Une étude est réalisée sur l'épaisseur de la couche catalytique. Pour la croissance des NTCs, la puissance de la source plasma et le débit du mélange gazeux ont été étudiés afin de trouver un point de fonctionnement. La puissance de la source varie de 40 W à 300 W. Le flux total du mélange de gaz acétylène et ammoniac est fixé à 100 sccm. Le pourcentage du flux d'acétylène dans le mélange varie de 8 % à 40 %.

Les couches minces nc-Cu/C, les nanoparticules de nickel ainsi que les nanotubes de carbone ont été étudiés par de nombreuses techniques de caractérisation afin d'en retirer le maximum d'informations. Dans le prochain paragraphe, les techniques de caractérisations utilisées sont présentées dans le prochain paragraphe.

2.3 : Techniques de caractérisations

2.3.1 : Microscopie électrique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un outil de caractérisation donnant des informations sur la morphologie des couches minces. Il permet donc d'avoir un suivi de la morphologie des différentes couches minces synthétisées en fonction des conditions de dépôt. Grâce au MEB, la surface ainsi que la coupe transverse du matériau peuvent être observées. Cet outil permet aussi d'évaluer l'épaisseur du matériau déposé.

Dans le cas du microscope optique, l'image de l'échantillon est obtenue à partir d'une lentille objective, alors que dans le cas du MEB, l'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons et l'image obtenue provient des électrons émis par l'interaction des électrons et de la matière en chaque point de la

surface balayée. Lorsque des électrons rentrent en collision avec la matière, il existe de nombreuses interactions que l'on peut diviser en deux catégories: les interactions dites élastiques et inélastiques. On parle d'interaction élastique dans le cas où les électrons entrent en interaction avec les atomes, ce qui provoque un changement de direction mais sans modification de leurs énergies incidentes. Au contraire, lorsque l'on observe une perte d'énergie après collision avec les atomes qui conduit par exemple à l'ionisation de l'atome, on parle alors d'interaction inélastique. La Figure 2-9 présente les différents types de particules présentes après collision avec la matière.

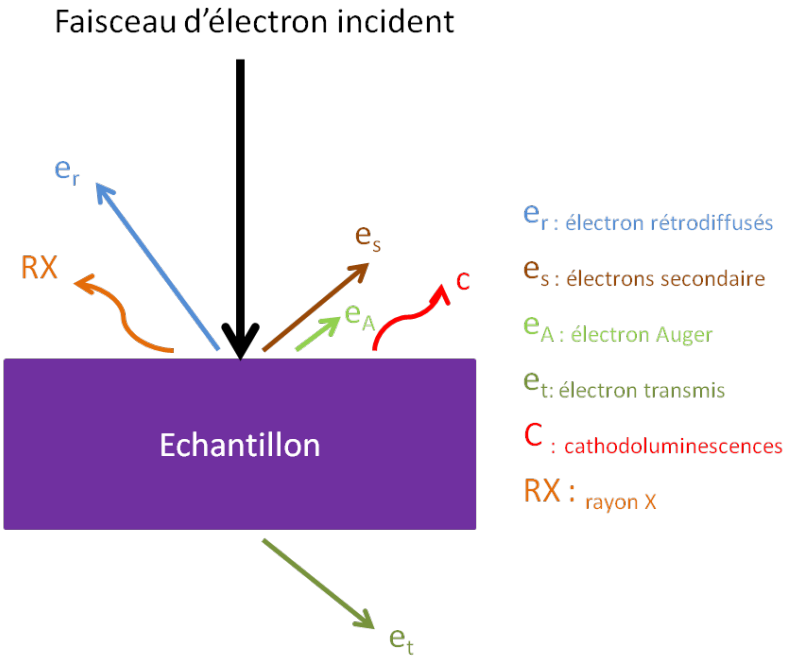


Figure 2-9 : Interactions possibles entre les électrons et la matière

Après collision des électrons avec l'échantillon, plusieurs types d'électrons peuvent être collectés. Ici nous nous intéresserons uniquement aux électrons utilisés pour l'imagerie MEB.

- Les électrons secondaires

  Les électrons secondaires sont issus des collisions inélastiques entre les électrons et les atomes de l'échantillon. Lorsque les électrons de la source entrent en collision avec les atomes de l'échantillon il y a un transfert d'énergie qui conduit à une ionisation de l'atome par éjection d'un électron. Cet électron est appelé électron secondaire. Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires. Ce sont ces électrons qui donnent une information sur la topographie de l'échantillon.

- Les électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés sont issus d'une collision élastique entre les électrons du faisceau incident et les atomes de l'échantillon. Dans ce cas, on observe tout de même une perte d'énergie cinétique de ces électrons. En effet, les électrons collectés ont une perte d'énergie d'environ 50 % à 80 % par rapport au faisceau incident due à la composition du matériau étudié. Les électrons collectés permettent donc d'observer le contraste de composition chimique de l'échantillon. En effet, plus le numéro atomique des atomes est élevé, plus ils émettront des électrons rétrodiffusés par rapport aux atomes légers et plus le contraste est important.

Durant notre étude, le microscope utilisé est le JEOL 7600 F avec un faisceau incident à 15 kV. Le grossissement maximal est de 1 000 000. Afin de pouvoir visualiser la morphologie des couches minces, deux parties de l'échantillon sont découpés à l'aide d'une pointe diamant. Un des morceaux est placé à la surface d'un plot métallique adapté et le deuxième sur la tranche. L'échantillon est alors fixé à l'aide de laque d'argent afin d'éviter l'accumulation de charge au niveau de l'échantillon. Dans notre l'étude de nos matériaux, aucune métallisation n'est réalisée sur l'ensemble des échantillons.
La Figure 2-10 présente le type d'image que l'on peut obtenir par microscopie électronique à balayage.

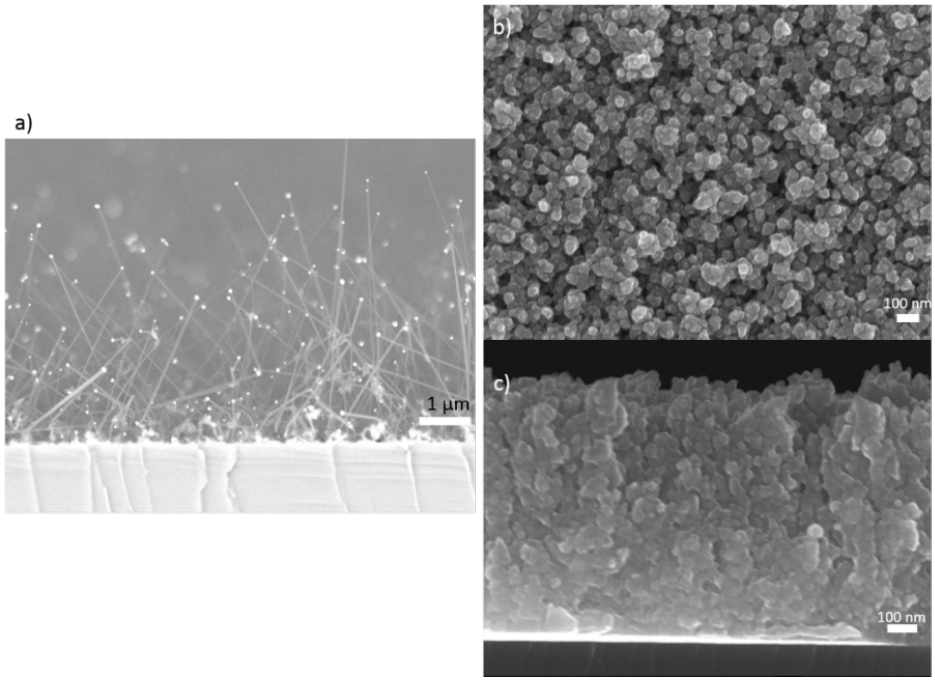


Figure 2-10 : (a) Image obtenue par MEB à partir des électrons rétrodiffusés de nanofils de silicium. (b) Image obtenue par MEB en plein champ (b) et en tranche (c) d'un couche mince de cuivre/ carbone obtenue à partir des électrons secondaires

La Figure 2-10 (a) présente une image de nanofils de silicium obtenue à partir des électrons rétrodiffusé. Nous pouvons donc bien distinguer les nanoparticules d'or présentes à l'extrémité des

nanofils de silicium. Cette différence de contraste est observable car le numéro atomique de l'or est de 79 alors que celui du silicium est de 14. La Figure 2-10 (b et c) présente une image obtenue à partir des électrons secondaires d'une couche mince de cuivre/carbone respectivement en plein champ et en tranche.

2.3.2 : Microcopie électronique à transmission

Le microscope électronique à transmission (MET) est un outil de caractérisation pouvant donner de nombreuses informations sur la microstructure et la cristallinité du matériau. Il est aussi basé sur l'interaction électron/matière. Un faisceau d'électrons est envoyé à la surface de l'échantillon, il y a donc interaction électron/matière (Figure 2-9). Les images MET sont obtenues à partir des électrons transmis par l'échantillon, l'épaisseur de l'échantillon doit être très faible pour pouvoir collecter les électrons. Durant cette étude, les échantillons analysés sont placés sur des grilles MET en carbone. Pour la préparation des échantillons, nous avons fait le choix de la méthode de "grattage". Il s'agit d'une méthode de microclivage à l'aide d'un scalpel. Pour cela, le matériau est gratté et est dispersé sur la grille MET à l'aide d'éthanol. La grille est ensuite légèrement chauffée jusqu'à évaporation totale du solvant. Les échantillons ont été analysés avec un microscope Hitachi HNAR-90000. Sur cet appareil, les électrons sont produits par le chauffage d'une pointe en d'hexaborure de lanthane (LaB_6) puis accélérés vers l'échantillon avec une forte tension positive de 300 kV. En mode image, la résolution atteint 2 à 3 Å. La figure 2-11 montre un exemple d'image MET obtenu à partir d'un couche mince de carbone poreux (a) et d'un échantillon de nanotube de carbone (b).

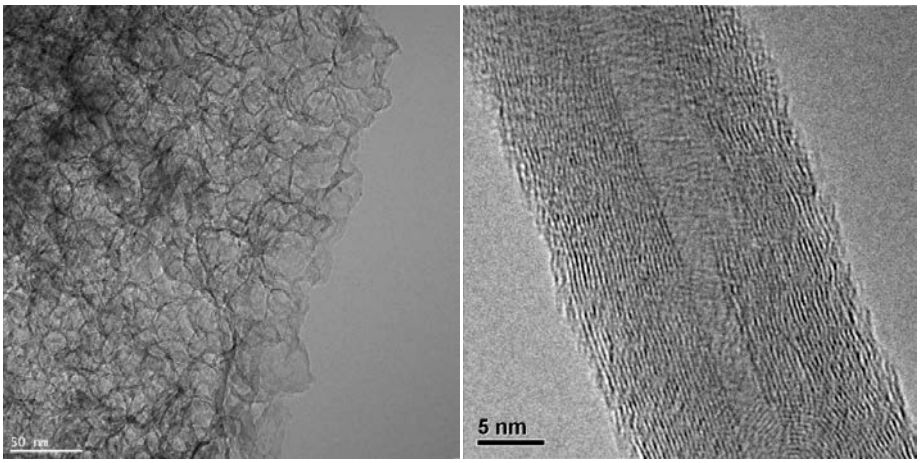


Figure 2-11: Image MET de carbone poreux et de nanotube de carbone

La caractérisation de nos matériaux par cette technique va nous permettre d'extraire la taille des pores obtenus à partir des couches minces cuivre/carbone ou encore le nombre de feuillets des nanotubes de carbone.

2.3.3 : Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscope) permet de donner des informations sur l'état de surface du matériau. Son principe de fonctionnement est basé sur des interactions d'attraction et de répulsion entre la pointe de l'AFM située à l'extrémité d'un micro-levier et la surface de l'échantillon. La Figure 2-12 est une représentation schématique d'un AFM. Pour pouvoir détecter les interactions d'attraction ou de répulsion atomique, un laser est alors focalisé sur la face arrière du levier. Le rayon réfléchi est détecté par un cadran de photodiode. Lors du balayage de l'échantillon par la pointe AFM, chaque interaction provoque une déflexion du levier qui modifie la position du spot laser réfléchi et détecté par les cadrans de la photodiode. Le suivi de la déflexion du micro levier permet donc de créer une cartographie de l'échantillon.

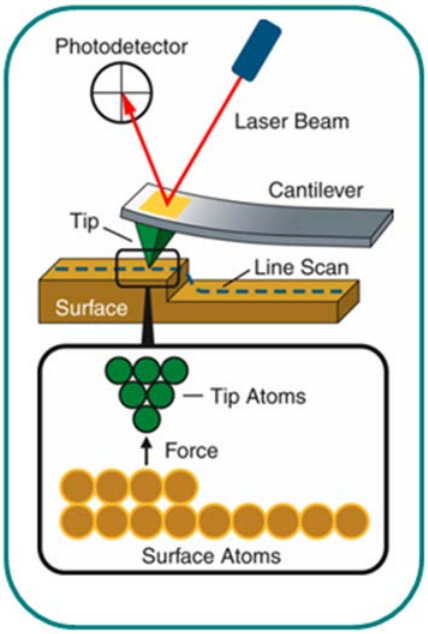


Figure 2-12 : Représentation schématique de l'AFM [127]

Il existe plusieurs modes de fonctionnement de l'AFM. Dans notre étude, les échantillons sont caractérisés en mode contact intermittent. En utilisant l'AFM en mode contact intermittent, le levier oscille à sa fréquence de résonance. Dans ce cas, l'amplitude des oscillations est modifiée selon les interactions entre la pointe et l'échantillon**.** L'AFM utilisé au cours de cette étude est le modèle Nanowizard II de la société JPK Instruments. Les pointes utilisées sont en nitrure de silicium (Si_3N_4) avec une fréquence de résonance de 10 kHz. La figure 2-13 représente le type d'image de morphologie que l'on obtient par cette technique. Il s'agit ici de nanoparticules de nickel.

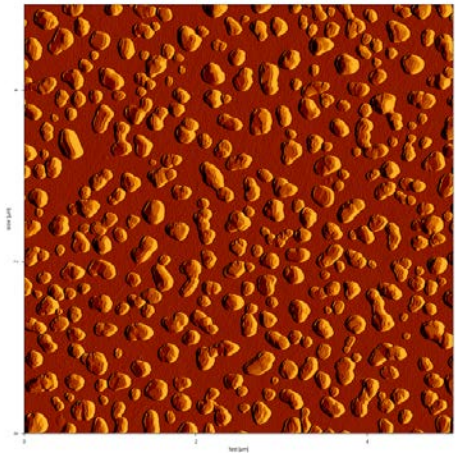


Figure 2-13: Image AFM d'une couche mince de nickel après un recuit pour la formation de nanoparticules de nickel

2.3.4 : Spectroscopie de rayons X en énergie

La spectroscopie des rayons X dispersés en énergie (EDX) est une technique d'analyse couplée au MEB permettant de connaitre la composition chimique des échantillons dans leur volume. L'appareil utilisé pour caractériser les échantillons est un microscope JEOL 5800 équipé d'une sonde EDX. Le faisceau d'électrons entre en interaction avec l'échantillon formant des collisions inélastiques conduisant à l'ionisation des atomes qui deviennent des atomes excités. Le retour de l'atome à l'état fondamental conduit à l'émission d'un photon X. Les photons X émis possèdent une énergie propre à chaque élément présent dans le matériau et sont classés en fonction de leurs énergies pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Les électrons provenant du faisceau incident pénètrent dans le volume de l'échantillon provoquant un élargissement du faisceau. Cet élargissement créé une poire d'interaction dans le matériau qui dépend du l'énergie du faisceau incident (Figure 2-14). Plus l'énergie incidente est grande, plus le volume de la poire d'interaction est grand.

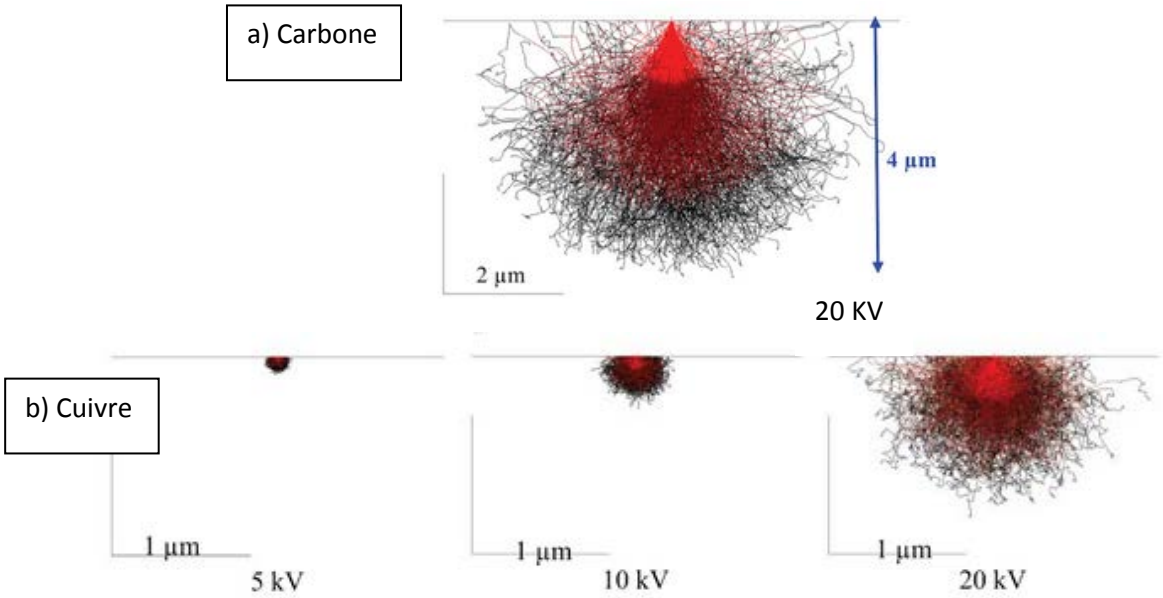


Figure 2-14 : Simulation du volume d'interaction à partir d'un cible de carbone (a) ou d'une cible de cuivre (b) pour différentes énergies incidentes [128]

Au cours de ce travail, l'énergie incidente du faisceau d'électron est fixée à 5 KeV afin d'évaluer la composition des échantillons dans leur volume. L'utilisation d'une énergie plus grande provoque une poire d'interaction jusqu'au substrat qui vient perturber l'analyse de la composition de l'échantillon.

Le modèle utilisé pour l'analyse de la composition des couches minces par EDX est basé sur des couches minces denses et uniformes dans leur volume. Une étude faite au cours de la thèse de N. Bouts sur l'étude de la composition des couches minces nc-Cu/C a permis de montrer une cohérence entre les résultats obtenus par EDX et par XPS qui est une autre technique d'analyse de composition des couches (Figure 2-15).

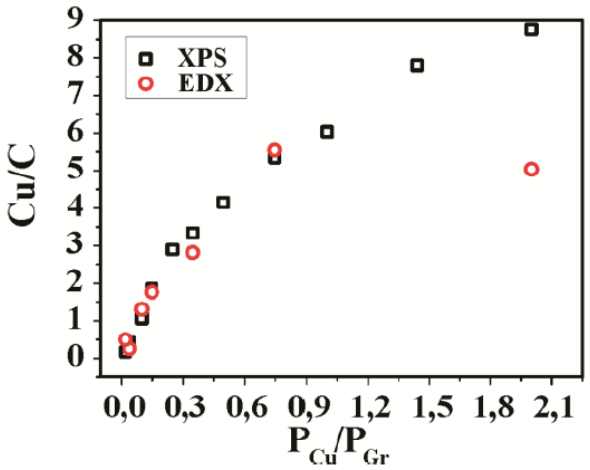


Figure 2-15 : Comparaison de la composition des couches minces nc-Cu/C obtenue par EDX et par XPS

Au cours de notre étude, la composition des couches minces nc-Cu/C est donc évaluée uniquement par EDX. Cette technique est aussi utilisée afin de confirmer la gravure complète du cuivre pour la synthèse des couches minces de carbone poreux.

2.3.5 : Spectroscopie des photoélectrons X

La spectroscopie des photoélectrons X (XPS X-Ray photoelectron spectrometry) permet de connaitre la composition chimique des échantillons dans une très fine épaisseur. Un faisceau de rayon X est envoyé à la surface de l'échantillon, le détecteur récupère des photoélectrons. Les photoélectrons sont issus de l'interaction des photons X avec les électrons des niveaux de cœur des atomes du matériau. Si l'énergie des photons hv est supérieure ou égale à l'énergie de liaison E_L de l'électron d'un niveau de cœur du noyau, l'énergie excédante est transmise sous forme d'énergie cinétique Ec à l'électron qui se retrouve éjecté de son niveau de cœur et peut être émis hors de l'échantillon avec une énergie cinétique diminuée du travail de sortie. On a donc :

$$hv = E_L + E_C + \phi s \qquad \text{Équation 2-17}$$

Lors de son éjection, l'électron peut subir des collisions inélastiques dans le matériau jusqu'à la perte totale de son énergie. C'est pour cela que ce sont uniquement les photoélectrons proches de la surface de l'échantillon (~ 3 nm) qui pourront être collectés. Chaque énergie de liaison est spécifique d'un niveau de cœur d'un élément ce qui permet de les identifier sur un spectre XPS et de les quantifier.

Les échantillons analysés par cette méthode sont réalisés sur un spectromètre Kratos Nova. La sonde de rayon X est une anode d'aluminium monochromatique. La Figure 2-16 présente le type de spectre XPS obtenu sur les couches minces nc-Cu/C.

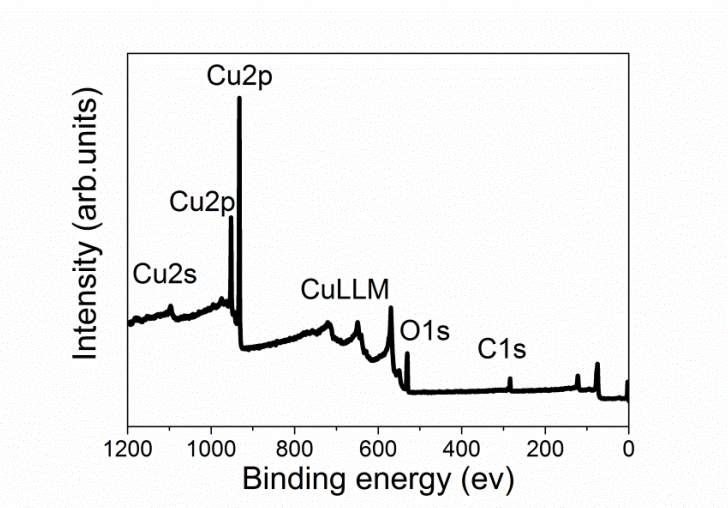


Figure 2-16: Spectre XPS obtenu sur les couches minces nc-Cu/C.

L'acquisition est faite entre 0 et 1200 eV, dans cette zone nous pouvons observer la présence des raies du cuivre, du carbone et de l'oxygène. Cette technique est utilisée au cours de ce travail afin de confirmer la gravure complète du cuivre lors de la synthèse des couches minces de carbone poreux.

2.3.6 : Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline des matériaux et plus précisément ses phases cristallines. Un faisceau de rayon X monochromatique incident est envoyé à la surface de l'échantillon, il y alors un phénomène de diffraction des électrons sur les plans cristallins. Les rayons X diffractés suivant différents angles caractéristiques de la structure cristalline sont alors collectés. Au cours de cette étude, les échantillons ont été analysés en configuration Bragg-Brentano (θ-2θ). Dans cette configuration, le faisceau incident fait un angle θ avec le substrat et le détecteur est placé avec un angle 2θ par rapport au faisceau incident (Figure 2-17).

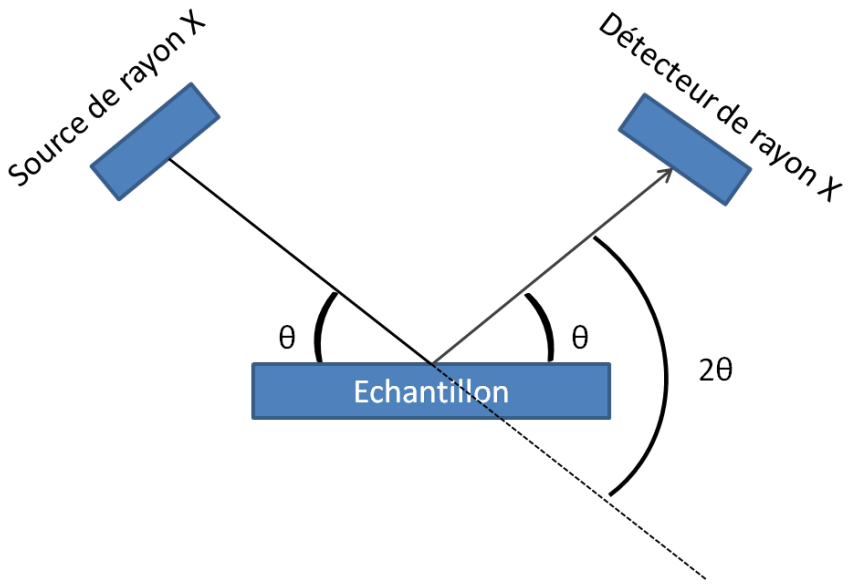


Figure 2-17 : Schéma représentant la géométrie Bragg Brentano (θ-2θ)

Il s'agit de la géométrie de Bragg-Brentano dans ces conditions, ce sont les plans cristallins parallèles à la surface de l'échantillon et répondant à la condition de diffraction qui sont détectés. La condition de diffraction est définie par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \qquad \text{Équation 2-18}$$

d_{hkl}: distance interarticulaire (distance entre deux plans cristallographiques)
λ : longueur d'onde du faisceau incident
θ: l'angle entre le faisceau incident et la surface
n: un entier

L'appareil utilisé au cours de ce travail est le Brüker D8 avec une source en cuivre (λ = 1,540598 Å). Cette technique est utilisée pour identifier les phases cristallines présentes dans les couches minces nc-Cu/C.

2.3.7 : Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation permettant de connaitre la nature chimique des espèces présentes dans le matériau à travers l'étude vibrationnelle des liaisons entre les atomes. Cette caractérisation utilise le phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Un faisceau de lumière monochromatique est envoyé sur la surface de l'échantillon. Il y a alors plusieurs phénomènes qui interviennent lors de cette interaction. Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une plus faible proportion est diffusée. Lorsque le photon diffuse à la même fréquence que le faisceau incident, on parle de diffusion Rayleigh, il s'agit de diffusion élastique. Lorsque le photon diffuse à une fréquence différente de celle du faisceau incident, on parle alors de diffusion Raman. La diffusion Raman est liée à un changement de polarisabilité de la molécule lors de son interaction avec le faisceau incident. Si la fréquence du photon diffusé est inférieure à celle du faisceau incident, on parle de raie Stokes. Dans le cas contraire, on parle de raie anti-stokes. En diffusion Raman, la raie Stokes est la plus probable.

Au cours de cette étude, l'appareil de mesure est un système Renishaw InVia avec une longueur d'onde d'excitation de 524 nm. Cette technique nous a permis de caractériser l'arrangement du carbone dans les nanotubes de carbone ainsi que les couches minces de carbone poreux

2.3.8 : Mesure de la conductivité électrique

La conductivité électrique des couches minces est évaluée par une méthode quatre pointes. La Figure 2-18 présente un schéma du système quatre pointes. Cette méthode est très pratique pour mesurer la conductivité d'une couche mince. Elle permet de s'affranchir des résistances de contact qui peuvent fausser les mesures. L'échantillon est placé sous le système quatre pointes, un courant est alors envoyé entre les deux pointes externes (1 et 4) et la tension est mesurée entre les pointes internes (2 et 3).

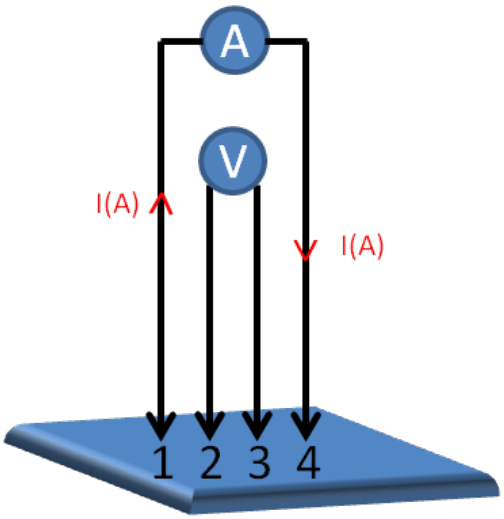


Figure 2-18 : Système de mesure quatre pointes

La relation entre la tension mesurée et le courant injecté est la suivante :

$$\frac{V}{I} = K\,\frac{\rho}{e} \qquad \text{Équation 2-19}$$

avec K le coefficient géométrique égale à 1/4.532 lorsque les quatre pointes sont alignées et équidistantes. On définit R□ comme étant le rapport de la résistivité sur l'épaisseur de la couche mince en Ohms/carré.

$$R\square = \frac{\rho}{e} \qquad \text{Équation 2-20}$$

Lors des mesures quatre pointes, l'information récupérée, est la résistance par carré R□ du matériau qui nous permet de déterminer la conductivité du matériau selon l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{e * R\square} \qquad \text{Équation 2-21}$$

avec e l'épaisseur de la couche mince.

L'appareil utilisé en cours de cette étude est le système Auto Mapping 280 SI de Four Dimensions permettant des mesures de résistance par carré entre 0.011 et 800 000 ohm/carré. Au cours de notre étude, le courant injecté est de l'ordre du microampère pour des tensions mesurées pouvant aller du millivolt au volt selon les conditions de dépôts permettant d'obtenir des conductivités pouvant varier de 10^{-3} à 10^{2}.

Sommaire du chapitre 3

3.1 : Présentation du transistor à effet de champ 65

3.2 : Caractérisations électriques 69
3.2.1 : La tension de seuil 71
3.2.2 : La transconductance 72
3.2.3 : La mobilité 72
3.2.4 : La pente sous le seuil 72
3.2.5 : Régime passant 73
3.2.6 : Régime saturé 73

3.3 : Extraction des paramètres électriques des transistors TFT 74

3.4 : Etape de fabrication du dispositif 78
3.4.1 : Isolation du wafer de silicium 78
3.4.2 : Réalisation de la grille et des reports de contacts de drain et de source 79
3.4.3 : Réalisation de l'isolant de grille (bicouche isolante) Si_3N_4/SiO_2 80
3.4.4 : Réalisation des contacts Drain et Source 81
3.4.5 : Réalisation de la zone active 82
3.4.6 : Encapsulation 82
3.4.7 : Forming gas 84

3.5 : Intégration de nanofils de silicium, de nanotubes de carbone ou de carbone nanoporeux 85
3.6 : Optimisation de la tension de seuil 86
3.7 : Conclusion 89

Chapitre 3 Réalisation du transistor à effet de champ

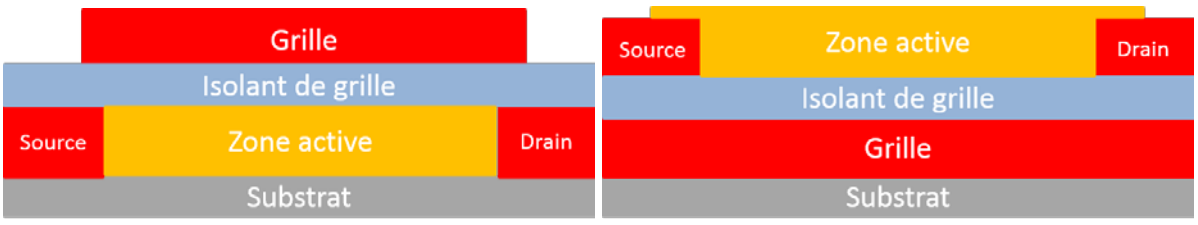
Ce chapitre est consacré au développement du transistor à effet de champ qui est utilisé en tant que capteur au cours de cette étude. Une première partie présente la théorie du fonctionnement électrique des transistors. La seconde partie décrit de manière détaillée les étapes de fabrication du dispositif et les choix technologiques qui ont été opérés. Une troisième partie est consacrée à l'optimisation réalisée sur les transistors afin de diminuer leur tension de seuil

3.1 : Présentation du transistor à effet de champ

Un transistor à effet de champ en couche mince (TFT – Thin Film Transistor) de type MISFET (Metal Insulator Field Effect Transistor) est composé d'un empilement de couches minces semi-conductrices ou isolantes contrairement au transistor dit « bulk » où le transistor est formé dans le volume d'un substrat semi-conducteur. Dans les TFTs on retrouve les trois électrodes appelées source, drain et grille. Les deux électrodes entre lesquelles le courant circule sont le « drain » et la « source ». La couche mince semi-conductrice, où se forme le canal de charge, est appelée « zone active ». La conductivité électrique de la couche semi-conductrice est modulée par la tension appliquée à la troisième électrode, la « grille ». Cette dernière se trouve électriquement isolée des autres parties du TFT par une couche d'isolant appelée « isolant de grille ».

Le principe de base du fonctionnement du TFT s'apparente à celui d'un MOSFET quand l'isolant de grille est un oxyde. Les TFTs se répartissent en deux types N et P, selon le type des porteurs de charge formant le canal (électrons pour le type N et trous pour le type P). Le mode de fonctionnement simplifié est le suivant pour un transistor de type N : Lorsqu'une tension positive appliquée sur la grille (V_{GS}) est supérieure à une tension spécifique notée « tension de seuil » (V_{TH}) pour une tension drain/source (V_{DS}) fixe, les électrons (porteurs majoritaires) s'accumulent dans la zone active formant le canal d'électrons. Ce canal se forme à l'interface entre l'isolant de grille et le semi-conducteur. L'explication est la même pour les TFTs de type P avec une tension V_{GS} négative, et un canal formé de trous.

Il existe différentes géométries de transistors à effet de champ notamment de type « bottom gate » ou « top gate ». Ces deux dénominations caractérisent l'emplacement de la grille. Dans les transistors nommés « top gate » la grille est l'élément du transistor réalisé en dernier, se trouvant ainsi sur le dessus du dispositif (Figure 3-1 (a)). Dans le cas des transistors dit « bottom gate », la grille est le premier élément du transistor à être réalisé, on parle de grille enterrée (Figure 3-1 (b)).



a) Transistor type top gate b) Transistor de type bottom gate

Figure 3-1 : Deux géométries différentes des transistors à effet de champ Top gate, (b) Bottom gate

Dans le cas des transistors de type « Top Gate », le canal de charge se forme à l'interface entre l'isolant et la zone active, dans le cas des transistors du type « Bottom gate », le canal de charges se forme aussi à l'interface entre l'isolant de grille et la zone active, mais la grille est enterrée. Les transistors à effet de champ les mieux adaptés pour la détection sont les transistors « bottom gate ». Dans cette géométrie, la zone active est directement en contact avec le milieu environnant contrairement au transistor « Top gate ». Les transistors à effet de champ étudiés durant cette thèse sont des transistors de type bottom gate de type N pour des applications de capteur en milieu liquide.

La Figure 3-2 présente un schéma en coupe du dispositif. Il est composé d'un empilement de couches minces de matériaux à base de silicium. Les contacts de drain, source et grille sont en silicium polycristallin très dopé de type N. Le choix de ce matériau est fait afin de pouvoir utiliser le dispositif en température et de s'affranchir des problèmes de diffusion que l'on peut rencontrer avec des contacts métalliques. La zone active est en silicium polycristallin non-intentionnellement dopé. L'isolant de grille est composé d'une bicouche de nitrure de silicium (Si_3N_4) et d'oxyde de silicium (SiO_2). L'oxyde de silicium est l'oxyde natif du silicium polycristallin, le choix de ce matériau permet d'obtenir une meilleure interface entre la zone active et l'isolant de grille zone où se forme le canal. L'ajout de la couche de Si_3N_4 permet d'améliorer les performances en termes de tension de claquage pour le dispositif.

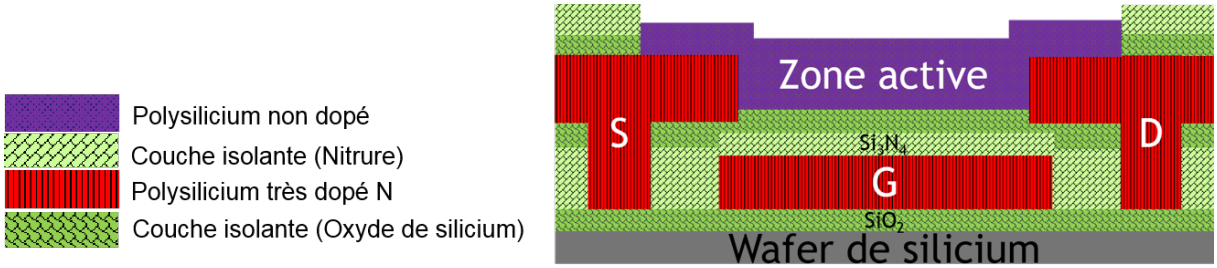


Figure 3-2 : Transistor à effet de champ en couche mince à grille inférieure (Bottom gate)

Les caractéristiques électriques des transistors TFTs en silicium polycristallin sont moins performantes que dans le cas des transistors monocristallins. Cette différence est principalement attribuée à l'état de la zone active où se forme le canal, en particulier à la présence des joints de grains. La Figure 3-3 présente un schéma de l'état de la zone active dans le cas de silicium polycristallin et monocristallin en vue de dessus.

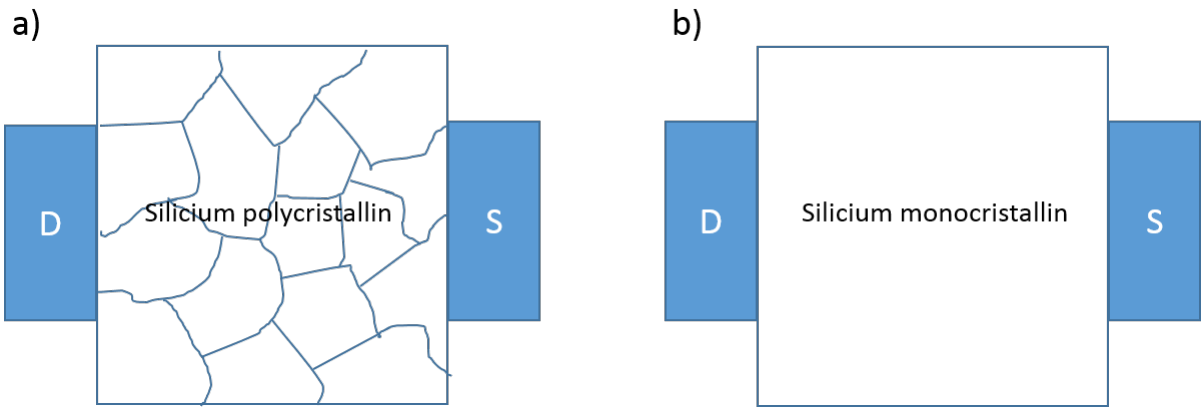


Figure 3-3 : Représentation schématique de la zone active d'un transistor en silicium polycristallin (a) et en silicium monocristallin (b) en vue du dessus

Lors de la formation du canal, les charges rencontrent des défauts et des pièges (liaisons pendantes ou joints de grain) qui se chargent au détriment de la formation du canal. Cet effet nuit à la formation du canal par rapport au transistor à base de silicium monocristallin. Ceci a un impact direct sur la tension de seuil du transistor qui est beaucoup plus élevée dans le cas d'un transistor en silicium polycristallin. D'autre part les pièges chargés aux joints de grain réduisent considérablement la mobilité des charges du canal. La mobilité effective des porteurs dans le canal d'un transistor en silicium polycristallin est donc plus faible que celle obtenue avec du silicium monocristallin.

Ce transistor (Figure 3-2) est réalisé en plusieurs étapes technologiques au sein de la centrale technologique du département Microélectronique et Microcapteurs de l'IETR. Au cours de cette étude, les transistors sont réalisés sur des wafers de 2 pouces de diamètre et chaque dispositif mesure 1 cm². Il y a donc neuf dispositifs par wafer (Figure 3-4).

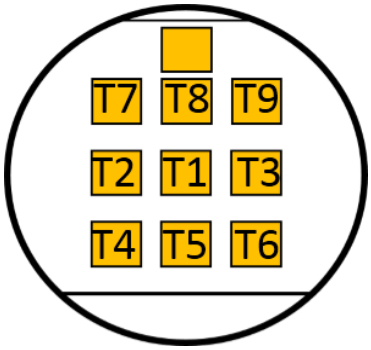


Figure 3-4: Représentation de l'emplacement des dispositifs sur un wafer de silicium de 2 pouces

La mesure des caractéristiques électriques du transistor permet d'obtenir de nombreuses informations, notamment la tension de seuil du transistor, la mobilité des porteurs dans le canal et le courant de fuite de la grille. Toutes ces informations seront décrites dans la première partie de ce chapitre. Des caractérisations électriques seront réalisées à différentes étapes de fabrication du dispositif et seront présentées dans la deuxième partie de ce chapitre. Nous partirons du substrat, vers la réalisation complète du dispositif. De plus, des mesures électriques seront effectuées au niveau des étapes finales du processus afin de suivre leur impact sur le fonctionnement du dispositif.

3.2 : Caractérisations électriques

Dans cette partie sont présentés le dispositif utilisé pour caractériser électriquement les transistors, le type de caractéristiques électriques obtenues ainsi que l'extraction des paramètres importants pour notre étude. Les mesures électriques ont été réalisées sur un banc de mesure équipé d'un testeur sous pointes installé dans une enceinte métallique (cage de Faraday) qui permet d'éviter la perturbation de la mesure (Figure 3-5). Les pointes sont reliées à un dispositif de mesures Agilent B1500 qui permet de faire l'acquisition des mesures électriques.

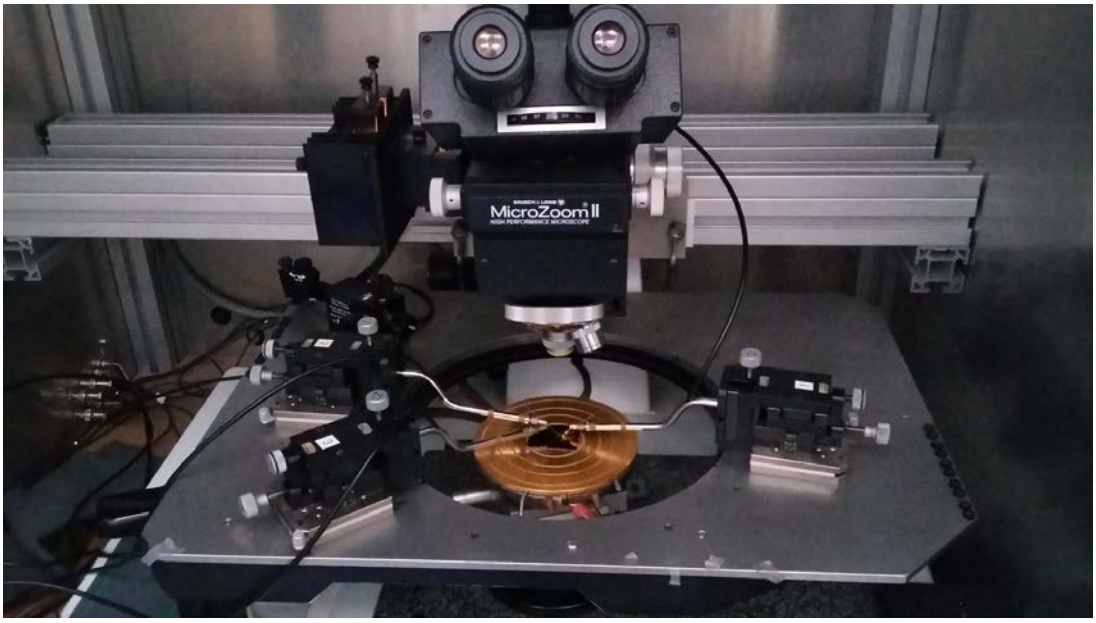


Figure 3-5 : Système à trois pointes utilisé pour les caractérisations électriques des transistors

Ce système est utilisé pour réaliser des caractéristiques courant/tension permettant de tracer : l'évolution du courant passant dans le canal modulé par la tension de grille appelé caractéristique de transfert (Figure 3-6 (a)échelle logarithmique (b) échelle linéaire) et la modulation du courant de drain I_D par la tension V_{DS} à tension de grille constante correspondant à la caractéristique de sortie (Figure

3-6 (c)). L'étude de ces caractéristiques électriques permet de définir le régime dans lequel on souhaite travailler selon la valeur de V_{DS} choisie et d'extraire, à partir de la caractéristique de transfert, les différents paramètres du transistor (tension de seuil, transconductance, mobilité).

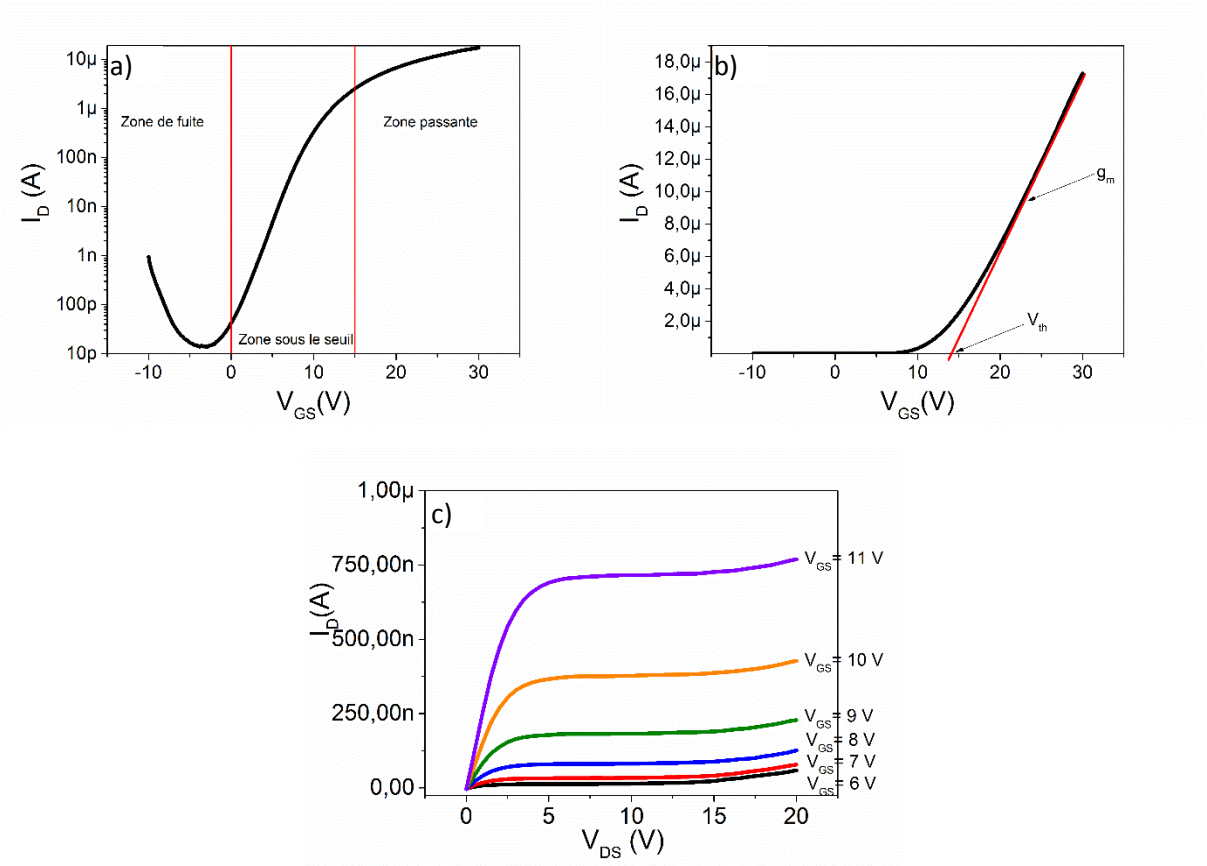


Figure 3-6 : Caractéristique de transfert du transistor bottom gate de type N (a) échelle logarithmique (b) échelle linéaire. (c) Caractéristique de sortie du transistor à effet de champ étudié

Sur la caractéristique de transfert en échelle logarithmique (Figure 3-6 (a)), on peut distinguer trois zones de fonctionnement du transistor à effet de champ.

- Zone bloquée : Dans le cas d'un transistor en silicium polycristallin, le transistor est dit bloqué et I_D= Ioff.
- Zone sous le seuil : Cette zone correspond à la transition entre l'état off et l'état passant qui correspond au début de la formation du canal d'électrons.
- Zone au-dessus du seuil : Cette zone correspond à l'état passant du transistor avec I_D= Ion.

Sur le tracé de la caractéristique de transfert en échelle linéaire, (Figure 3-6 (b)) on peut distinguer deux zones c'est-à-dire l'état bloquant et l'état passant. Ce tracé en échelle linéaire permet d'extraire des informations caractérisant le transistor comme la tension de seuil, la transconductance

et la mobilité. Afin de pouvoir extraire ces différents paramètres, nous avons utilisé la théorie générale des transistors MOS.

3.2.1 : La tension de seuil

Pour un transistor en silicium monocristallin, la tension de seuil (V_{TH}) en Volt est définie comme la tension à partir de laquelle le canal transistor est formé. Pour nos dispositifs, bien que dans la zone sous le seuil, le courant circulant dans le canal soit loin d'être négligeable, nous avons choisi d'utiliser la même méthode de détermination de la tension de seuil par extrapolation linéaire comme présenté sur la Figure 3-6 (b). D'après la théorie du MOSFET, cette tension de seuil est définie par :

$$V_{TH} = 2\phi_s + \frac{Q_f}{C} + V_{fb} \qquad \text{Équation 3-1}$$

Où

ϕ_s : potentiel de surface

Q_f : densité surfacique de charges piégées dans le silicium et à l'interface zone active/isolant

V_{fb} : tension de bandes plates

C : capacité de l'isolant de grille par unité de surface.

Pour le transistor étudié, la capacité de l'isolant est définie par :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SiO_2}} + \frac{1}{C_{Si_3N_4}} \qquad \text{Équation 3-2}$$

Avec $C_x = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_x}{d}$

ε_0 : permittivité du vide 8.85 x 10^{-14} F.cm^{-1}

ε_x : permittivité relative du matériau idéal

d : épaisseur du matériau

Permittivités relatives : ε_{SiO2} = 3.9 et ε_{Si3N4} = 6.9

Dans le cas des transistors MOS en silicium monocristallin, les tensions de seuils sont généralement plus faibles que dans le cas des transistors où la zone active est en silicium polycristallin. Cette différence est attribuée à l'état du matériau où se forme le canal et de l'interface entre la zone active et l'isolant de grille. Le silicium polycristallin est composé de grains et de joints de grain localisés. Ces joints de grains sont considérés comme des défauts et des zones de pièges. Cette morphologie est due au mode de croissance du silicium polycristallin.

Dans notre cas, le silicium polycristallin est déposé au laboratoire sous forme amorphe, puis est cristallisé par un recuit thermique (cela donne de meilleures qualités électriques que déposé directement sous forme polycristalline). On observe une croissance colonnaire plus perturbée sur la partie inférieure de la couche, qui contient donc des grains plus petits et plus de joints de grain, et qui

correspond pour nous à la zone dans laquelle se formera le canal conducteur. Dans la configuration du transistor étudié, le canal se forme alors dans la zone où la densité de défaut est la plus importante. (Figure 3-7).

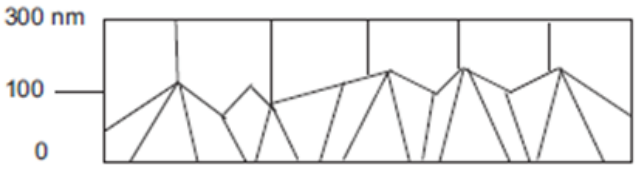


Figure 3-7 : Modélisation de la morphologie du silicium polycristallin [103]

Cette morphologie de la couche a des conséquences électriques, en particulier ; le passage de l'état off à l'état on qui est plus difficile que dans le cas des transistors où la zone active est en silicium monocristallin car les charges sont piégées par les défauts (joints de grain).

3.2.2 : La transconductance

La transconductance en A/V est définie comme la pente de la caractéristique de transfert en échelle linéaire Figure 3-6 (b). Elle traduit la conduction des charges dans le canal. Une pente élevée correspond à une mobilité élevée des porteurs dans le canal et donc une bonne conduction du canal. Elle est définie par :

$$g_m = \frac{\partial I_D}{\partial V_{GS}} \text{ avec } V_{DS} = \text{cte} \qquad \text{Équation 3-3}$$

3.2.3 : La mobilité

La mobilité µ en $cm^2.V^{-1}s^{-1}$ est un paramètre permettant de caractériser de manière qualitative l'état de la zone active et plus précisément de la zone où se forme le canal du transistor. Elle est définie par analogie aux transistors MOS par:

$$\mu = g_m \frac{L}{W} \frac{1}{C} \frac{1}{V_{DS}} \qquad \text{Équation 3-4}$$

avec :

L et W : les dimensions de la zone active respectivement largeur et longueur,
C : la capacité totale de l'isolant du transistor.

3.2.4 : La pente sous le seuil

La pente sous le seuil est extraite de la caractéristique de transfert en échelle logarithmique. Cette pente correspond à la valeur de tension de grille à appliquer pour augmenter le courant d'une décade. Elle s'exprime en V/dec et traduit la facilité de formation du canal. On a donc :

$$S = \left(\frac{\partial V_{GS}}{\partial(log(I_D))}\right) V_{DS=cte} \qquad \text{Équation 3-5}$$

La mesure de la caractéristique de sortie (Figure 3-6 (c)) permet de déterminer le régime de fonctionnement du transistor : on distingue le régime linéaire ou ohmique et le régime de saturation.

3.2.5 : Régime passant

Dans ce régime, la tension de grille V_{GS} est supérieure à la tension de seuil. Le canal de porteurs majoritaires, dans notre cas les électrons, est alors créé entre le drain et la source. Le transistor est dit passant. Dans cet état passant, on peut distinguer deux régimes de fonctionnement : le régime linéaire ou ohmique et le régime de saturation.

Pour des tensions drain/source V_{DS} faibles, c'est-à-dire $V_{DS} \leq V_{GS}$-V_{TH} le transistor est en régime linéaire. On a donc :

$$I_{DS} = \frac{W}{L}\, C\, [(V_{GS} - V_{TH})V_{DS} - \frac{V_{DS^2}}{2}] \qquad \text{Équation 3-6}$$

Avec :

W (µm) : largeur de la zone active

L (µm) : longueur de la zone active

µ (cm²/V.s) : mobilité d'effet de champ

C (F/cm²) : capacité surfacique de l'isolant de grille

V_{TH} (V) : tension de seuil du transistor

Pour de très faibles tensions de drain $V_{DS} << V_{GS}$-V_{TH}, le courant de drain varie proportionnellement à V_{DS}. On a donc :

$$I_D = \frac{W}{L}\, u\, C\, (V_{GS} - V_{TH})V_{DS} \qquad \text{Équation 3-7}$$

La transconductance g_m s'écrit alors :

$$g_m = \left(\frac{dI_D}{d\,V_{GS}}\right) = \frac{W}{L}\, u\, C\, V_{DS} \quad avec\, V_{DS} = cte \qquad \text{Équation 3-8}$$

3.2.6 : Régime saturé

Lorsque V_{DS} est égale à V_G-V_{TH}, nous sommes dans le régime de pincement. L'accumulation de charges diminue coté drain. La tension V_{DS} est alors égal à V_{Dsat}, le courant est constant et est égal à I_{Dsat}.

$$I_{Dsat} = \frac{W}{2L}\, \mu\, C\, (V_{GS} - V_{TH})^2 \qquad \text{Équation 3-9}$$

Dans ce cas la transconductance est égale à :

$$g_{msat} = \left(\frac{\partial I_D}{\partial_{V_{GS}}}\right) = \frac{W}{L}\, u\, C\, (V_{GS} - V_{TH})\, avec\, V_{DS} = V_{DSat} \qquad \text{Équation 3-10}$$

Nous nous appuierons donc sur la théorie des transistors MOS pour étudier les caractéristiques électriques des transistors élaborés au cours de cette thèse.

3.2.7 : Extraction des paramètres électriques des transistors TFT

Les paramètres électriques des transistors TFT sont le plus souvent extraits à partir des modèles des transistors MOSFET. Toutefois, plusieurs modèles d'extractions de la tension de seuil ont été proposés et sont présentés sur la Figure 3-8.

Threshold-voltage extraction methods (V_G: gate voltage, I_{DS}: drain current, W: channel width, L: channel length, g_m: transconductance)

Extraction method name	Definition
CC [3]	V_G when $I_{DS} = 1$ nA(W/L)
LE	Extrapolating I_{DS}–V_G relation to $I_{DS} = 0$ from $I_{DS} = 2$ μA(W/L)
SRE	Extrapolating $I_{DS}^{1/2}$–V_G relation to $I_{DS} = 0$ from $I_{DS} = 2$ μA(W/L)
SDL [4]	V_G at which the $d^2 \log I_{DS}/dV_G^2$ curve takes the minimum
GME [6]	Extrapolating g_m–V_G relation to $g_m = 0$ from maximum slope point
TC [5]	V_G at which d^2I_{DS}/dV_G^2 is maximum
CLE	LE method using the corrected I_{DS}–V_G relation

Figure 3-8 : Tableau non-exhaustif des différentes méthodes permettant l'extraction de la tension de seuil des transistors MOSFET [129]

L'ensemble de ces méthodes a permis d'obtenir un écart-type très faible dans la détermination de la tension de seuil. Les méthodes « CC » et « LE » sont tout de même les plus utilisées. Il existe aussi une autre méthode simple d'utilisation qui est l'extrapolation linéaire de la courbe de transfert courant/tension (Figure 3-9). (Méthode basée sur la méthode LE).

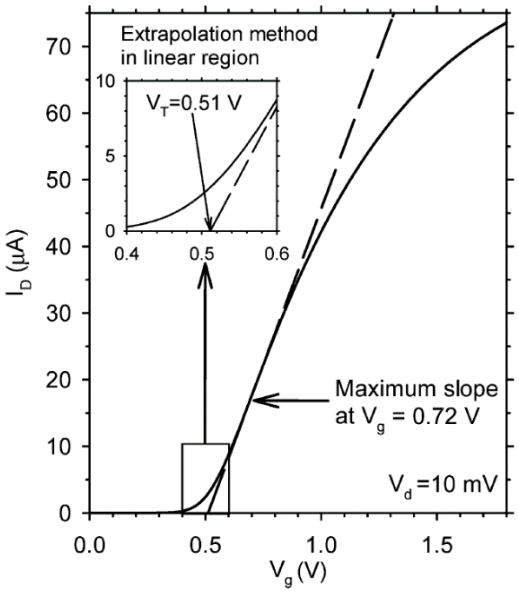


Figure 3-9 : Extraction de la tension de seuil par extrapolation linéaire [130]

Cette méthode reste la méthode la plus populaire et c'est celle que nous avons utilisée au cours de cette thèse. Dans ce cas, l'extraction se fait par la tangente à la partie linéaire de la caractéristique de transfert en passant par le maximum de la transconductance, la transconductance étant définie comme la dérivée de la caractéristique de transfert.

En parallèle, nous avons essayé de développer un modèle permettant de modéliser l'évolution du courant I_D dans la zone sous le seuil et dans la zone linéaire (Figure 3-10).

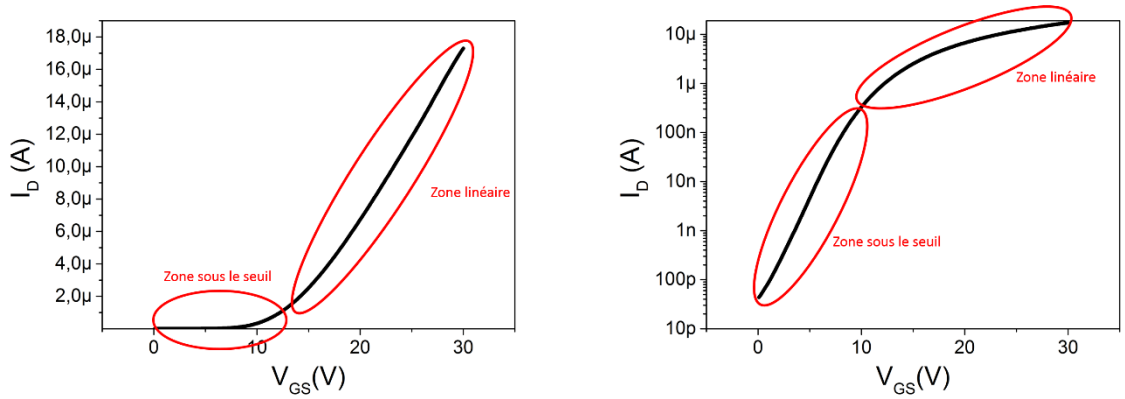


Figure 3-10 : Détermination des deux zones utilisées pour modéliser la caractéristique de transfert

Nous nous sommes inspirés des travaux de Knipp *et al [131]* sur un modèle analytique simple du fonctionnement électrique des transistors ambipolaires en silicium microcristallin. Ce modèle a l'avantage de modéliser la zone de courant des caractéristiques de transfert sous le seuil et de lier ces caractéristiques à une densité moyenne de pièges à porteur dans le silicium microcristallin.

Pour la zone linéaire $V_{GS}>V_{TH}$ le courant I_D est défini par :

$$I_D = \frac{W}{L} C_o \mu_n V_D \left(V_{GS} - \frac{V_{DS}}{2} - V_{TH}\right) \qquad \text{Équation 3-11}$$

On peut définir K_1 comme une constante avec : $K_1 = \frac{W}{L} C_o \mu_n V_D$; on a donc

$$I_D = K_1 \left(V_{GS} - \frac{V_{DS}}{2} - V_{TH}\right) \qquad \text{Équation 3-12}$$

Pour la zone sous le seuil $V_{GS} < V_{TH}$ le courant I_D est dominé par la diffusion des électrons [132], dont la concentration dépend de la densité des pièges par unité d'énergie N_T dans la couche active. L'équation obtenue est de la forme:

$$I_D = \mathrm{W}\mu\mathrm{kTe}\, dn/dx$$

$$I_D = \frac{W}{L} C_o \mu_n e_{Si} kT n_i \exp\left(\frac{V_{GS}-V_{TH}}{kT} \frac{C_o}{qN_T d_s}\right) \qquad \text{Équation 3-13}$$

n_i : Concentration intrinsèque

On peut définir les constantes K_2 et K_3 avec : $K_2 = \frac{W}{L} C_o \mu_n e_{Si} kT n_i$ et $K_3 = \frac{1}{kT} \frac{C_0}{qN_T e_{Si}}$ on a donc :

$$I_D = K_2 \exp(K_3 (V_{GS} - V_{TH})) \qquad \text{Équation 3-14}$$

On remarque donc que la pente sous le seuil est directement liée à la densité de piège dans le silicium polycristallin.

Pour l'ajustement de ce modèle, il est nécessaire d'introduire une équation de transition entre l'équation de courant dans la zone sous le seuil (équation 3-14) et la zone linéaire de courant (équation 3-11). Pour cette transition, le courant I_D est défini par :

Pour la zone de transition le courant I_D est défini par :

$$I_D = K_1\left(V_{GS} - \frac{V_{DS}}{2} - V_{TH}\right) + K_2 \exp\left(K_3\left(\frac{V_{GS}-V_{TH}}{\Delta V + x}\right)\right) \qquad \text{Équation 3-15}$$

Avec x un paramètre d'ajustement de la transition.

A partir de ce modèle, nous pouvons évaluer la mobilité μ_n ainsi que la densité de défaut N_T dans la zone active. On a : $\mu_n = K_1 \frac{L}{W}\frac{1}{C_o V_D}$ et $N_T = \frac{1}{kT}\frac{C_0}{qK_3 e_{Si}}$

La Figure 3-11 présente une modélisation de la caractéristique de transfert à partir des équations présentées ci-dessus. L'ajustement du modèle nous permet de déterminer les constantes K1 et K3. Les valeurs de ces constantes nous donnent alors la valeur de la mobilité des porteurs dans le canal ainsi que la densité de pièges.

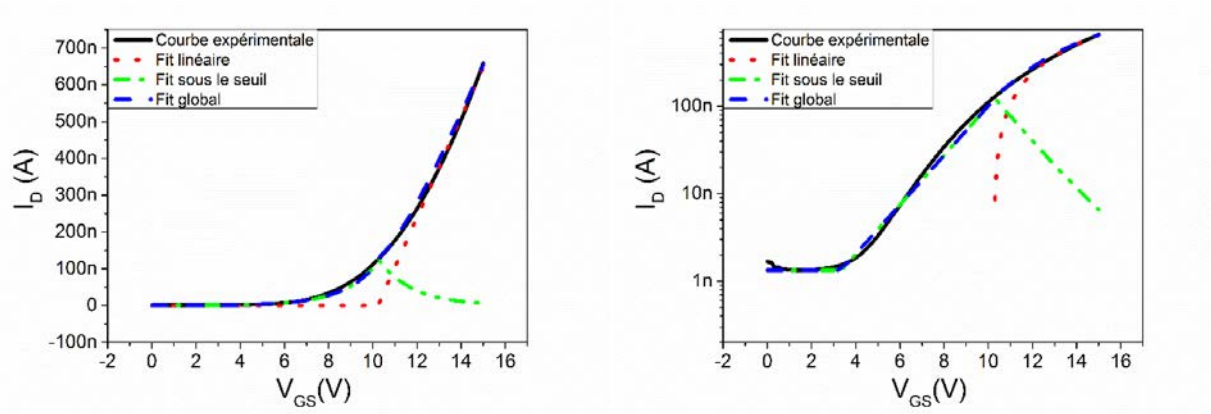


Figure 3-11 : Un exemple de la modélisation de la caractéristique de transfert à partir des équations proposées ci-dessus

Dans cet exemple, les valeurs utilisées pour la modélisation sont présentées dans le Tableau 3-1 ainsi que les valeurs de mobilité, de densité de défauts et la tension de seuil.

Dans cet exemple, les valeurs utilisées pour la modélisation sont présentées dans le Tableau 3-1 ainsi que les valeurs de mobilité, de densité de défauts et la tension de seuil.

K_1	1.36 E-7 (A/V)
K_2	1.0 E-7 (A)
K_3	6.50 E-0.1 (V^{-1})
V_{TH}	9.99 V
μ_n	11.1 $cm^2/V/S$
N_T	4.63E 17 cm^{-3} eV^{-1}

Tableau 3-1 : Paramètres de modèle utilisé ainsi que les valeurs de mobilité, tension de seuil et densité de défauts

La valeur de densité d'état trouvée par ce modèle est cohérente avec la littérature pour les couches minces de silicium polycristallin. Le Tableau 3-2 présente une comparaison des mobilités et densités d'états dans des transistors unipolaires et ambipolaires en silicium monocristallin, ainsi que les résultats obtenus dans le cas de notre dispositif qui est en silicium polycristallin.

Type de transistor	Mobilité (μ_n) $cm^2/V/S$	Densité d'état (N_T) cm^{-3} eV^{-1}
Transistor ambipolaire de type n	52	4.8E16
Transistor unipolaire de type n	55	2E16
Transistor de type n (notre étude)	11	4.6E17

Tableau 3-2 : Comparaison des mobilités et densités d'état

Les valeurs de mobilités obtenues dans le cas de transistor ambipolaire et unipolaire sont environ de 50 $cm^2/V/S$ contrairement au dispositif étudié au cours de ce travail qui est de 11 $cm^2/V/S$. Cette différence est attribuée à la cristallinité du silicium composant la zone où se forme le canal. Les mobilités élevés sont obtenues pour des transistors en silicium microcristallin alors que notre étude, il s'agit de silicium polycristallin contenant plus de défauts. Cette différence se retrouve pour les valeurs de densités d'état. Pour le transistor étudié en silicium polycristallin, la densité d'état trouvé est légèrement plus élevée.

Cependant, les valeurs de la tension de seuil ainsi que la mobilité sont aussi cohérentes avec les valeurs obtenues en utilisant la méthode de l'extrapolation linéaire.

Ce modèle nous permet donc d'extraire des informations sur les propriétés électriques du transistor.

Cependant, cette méthode reste longue et fastidieuse pour être utilisée en routine. Au cours de ce travail, nous avons donc préféré utiliser la méthode d'extrapolation pour extraire la tension de seuil et la mobilité du transistor.

3.3 : Etape de fabrication du dispositif

Les dispositifs sont réalisés sur la surface de wafers de silicium qui sont utilisés ici uniquement en tant que substrat. Il s'agit de plaques de silicium (100) dopées n d'une épaisseur de 280 µm et d'une résistivité de 1 à 10 Ω.cm. Avant la réalisation du dispositif, un traitement de la surface du silicium est nécessaire afin d'éliminer toutes les contaminations possibles à la surface du silicium. La surface est nettoyée par un traitement dit RCA.

3.3.1 : Isolation du wafer de silicium

La mise en place du capteur commence par une couche d'oxyde de silicium (SiO_2) de 850 nm déposé sur le substrat par une décomposition chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD) à partir d'un mélange gazeux (silane, oxygène) (Figure 3-12). Cette couche est utilisée afin d'isoler électriquement le substrat du transistor à effet de champ. En effet, le wafer de silicium est utilisé ici uniquement en tant que support physique.

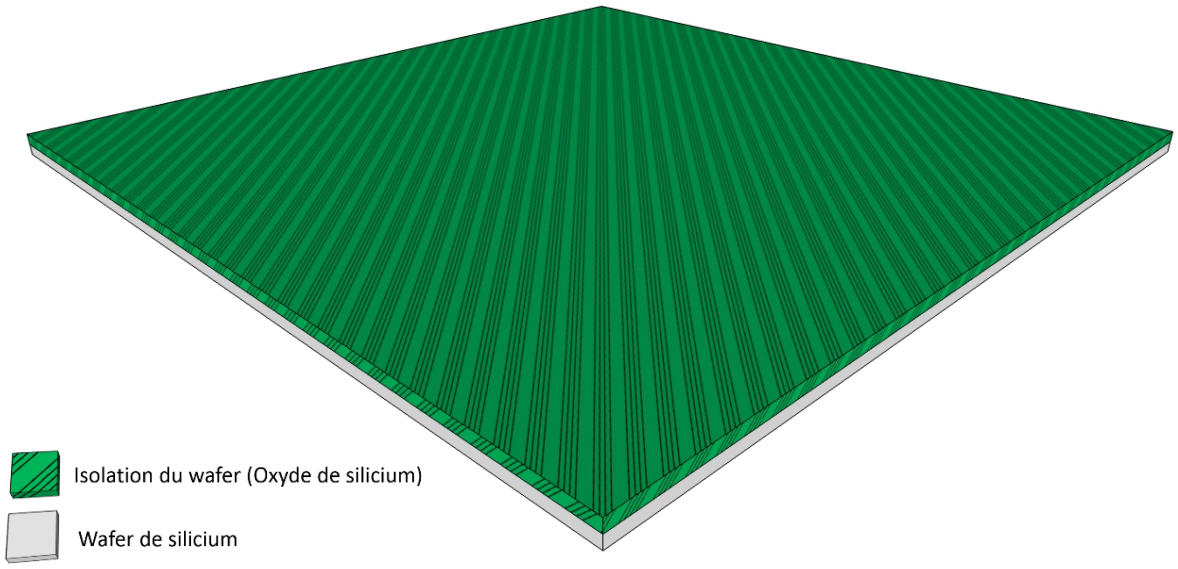


Figure 3-12 : Première étape de la réalisation du transistor : la couche isolante d'oxyde de silicium

Lors du dépôt de la couche de SiO_2, le substrat de silicium est chauffé à 420°C durant trente minutes. Un mélange de silane (SiH_4), de dioxygène et de diazote avec les débits en (l/mn) suivants : SiH_4 : 20 ; O_2 : 22 ; N_2 : 30, est injecté dans le réacteur durant 30 min à 420 °C. La couche de SiO_2 obtenue est ensuite placée dans un four à 600°C durant plusieurs heures pour une étape de densification. Cette étape de recuit permet de densifier la couche d'oxyde. A la sortie du four, la plaque

est refroidie à l'air ambiant avant le dépôt de la prochaine couche qui sera utilisée pour réaliser la grille et les reports des contacts de source et de drain.

3.3.2 : Réalisation de la grille et des reports de contacts de drain et de source

Le transistor étudié est un transistor de type bottom gate, dans ce cas la couche constituant le contact de grille est réalisée en premier (Figure 3-13). Ce contact est en silicium polycristallin très dopé de type N^+, dopé au phosphore. Cette couche mince est réalisée par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) à partir d'un mélange gazeux de silane et de phosphine (50 sccm de SiH_4 et 25 sccm de PH_3).

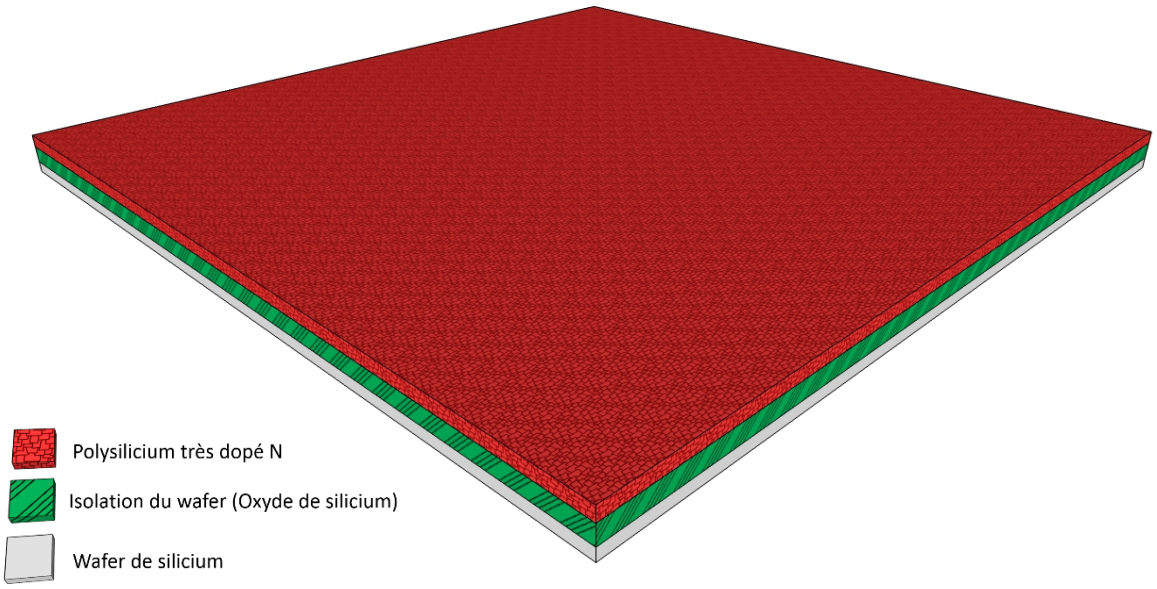


Figure 3-13 : Deuxième étape du procédé : dépôt de la couche de silicium polycristallin dopé

Durant cette étape, les reports des contacts de drain et de source sont également réalisés. La réalisation des contacts de source et de drain à cette étape est due à la géométrie des masques utilisés. L'épaisseur de cette couche est fixée à 300 nm. Cette épaisseur est relativement importante, mais permet d'obtenir une bonne conduction électrique compte tenu de la distance des reports des contacts. D'autre part, les étapes ultérieures du procédé peuvent produire une gravure supplémentaire de cette couche (sur-gravure) qui conduit à une modification de l'épaisseur initiale.
Un premier masque est utilisé pour obtenir le contact de grille et le report des contacts de drain et de source. Une étape de photolithographie ultra violette et de gravure sèche est réalisée à partir d'un plasma de SF_6. Les conditions de gravure sont les suivantes : 30 W/30 sscm/2'30 correspondant à la puissance plasma, le débit et le temps de gravure du silicium polycristallin. Le temps de gravure est

contrôlé grâce à l'interférométrie laser. Après l'étape de délaquage « remover », on obtient les contacts de grilles et le report des contacts de source et drain (Figure 3-14).

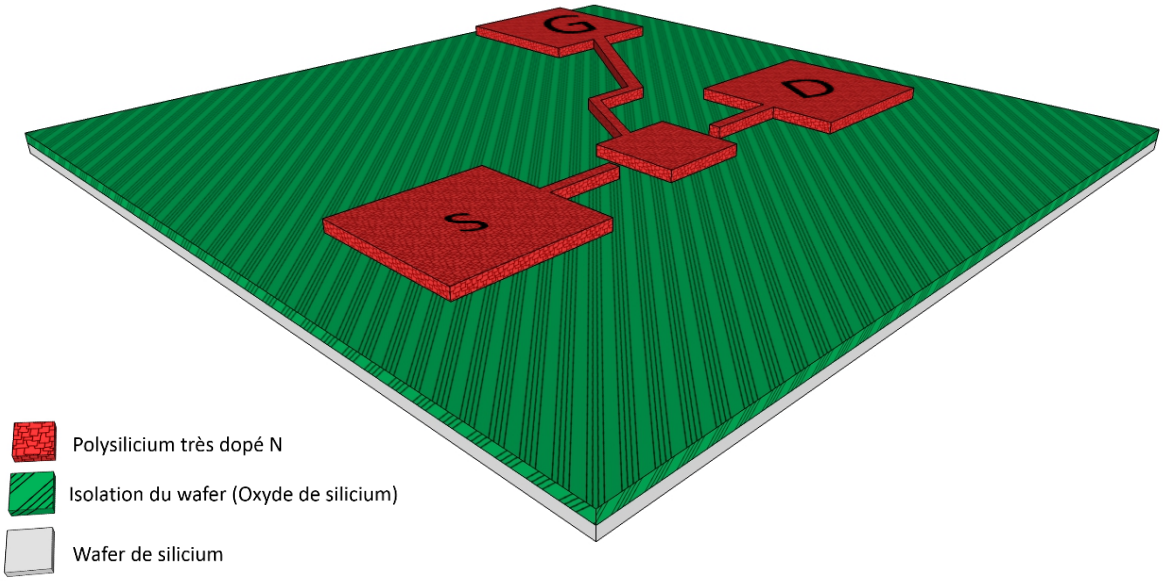


Figure 3-14 : Création de la grille et des reports des contacts de source et de drain

3.3.3 : Réalisation de l'isolant de grille (bicouche isolante) Si_3N_4/SiO_2

Durant cette étape, le contact de grille permettant le contrôle de la conduction du canal du transistor est isolé par un isolant de grille (Figure 3-15). Dans notre cas il s'agit d'une bicouche Si_3N_4/SiO_2. La couche de nitrure de silicium est obtenue par LPCVD à 700°C par décomposition thermique d'un mélange gazeux d'ammoniac (NH_3) et de silane (Si_3N_4). La couche d'oxyde de silicium est obtenue par APCVD dans les mêmes conditions décrites en (3.3.1 :). Les épaisseurs de nitrure de silicium et d'oxyde de silicium sont des paramètres importants agissant principalement sur les fuites de courant depuis la grille et sur la valeur de la tension de seuil du transistor. Ils seront modifiés au cours de cette étude afin d'obtenir des tensions de seuil les plus faibles possibles tout en gardant des courants de fuite négligeables.

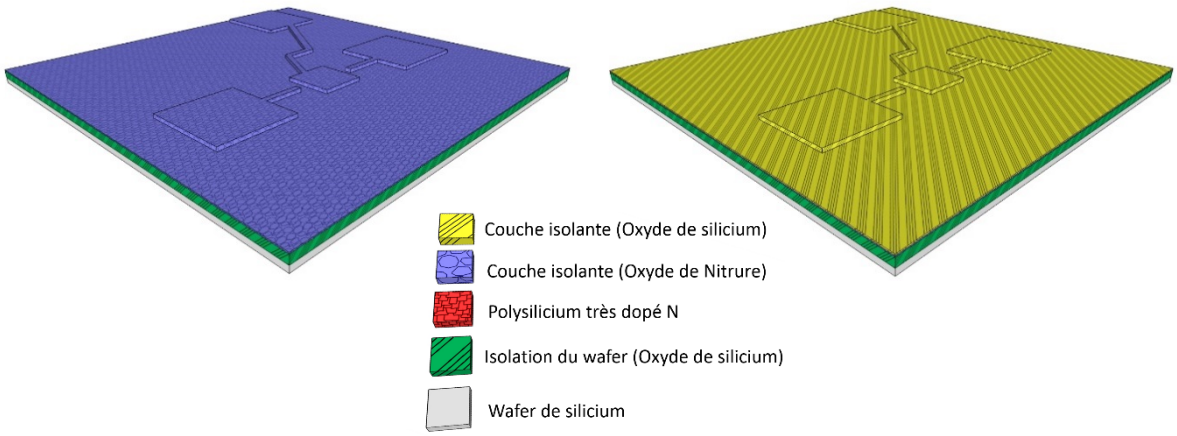


Figure 3-15 : Mise en place de la bicouche Si_3N_4/SiO_2 composant l'isolant de grille

3.3.4 : Réalisation des contacts Drain et Source

Dans la géométrie des masques utilisés, la bicouche d'isolant de grille recouvre les reports de contacts de source et de drain. Il y alors une étape « d'ouverture des contacts » à partir d'un deuxième masque, par photolithogravure de l'empilement SiO_2 / Si_3N_4 (Figure 3-16). Pour l'oxyde de grille, on utilise une gravure humide dont la durée doit être ajustée en fonction de l'épaisseur (de l'ordre de 20 s pour des couches de 50 nm d'épaisseur). La couche de nitrure subit une gravure sèche à partir d'un plasma de SF_6. Les conditions de gravure sont 50 W/30 sccm/4 min, ce qui correspond respectivement à la puissance plasma, au débit et au temps de gravure d'une couche de 50 nm. Un contrôle électrique est fait de manière à vérifier que l'ouverture des contacts est complète.

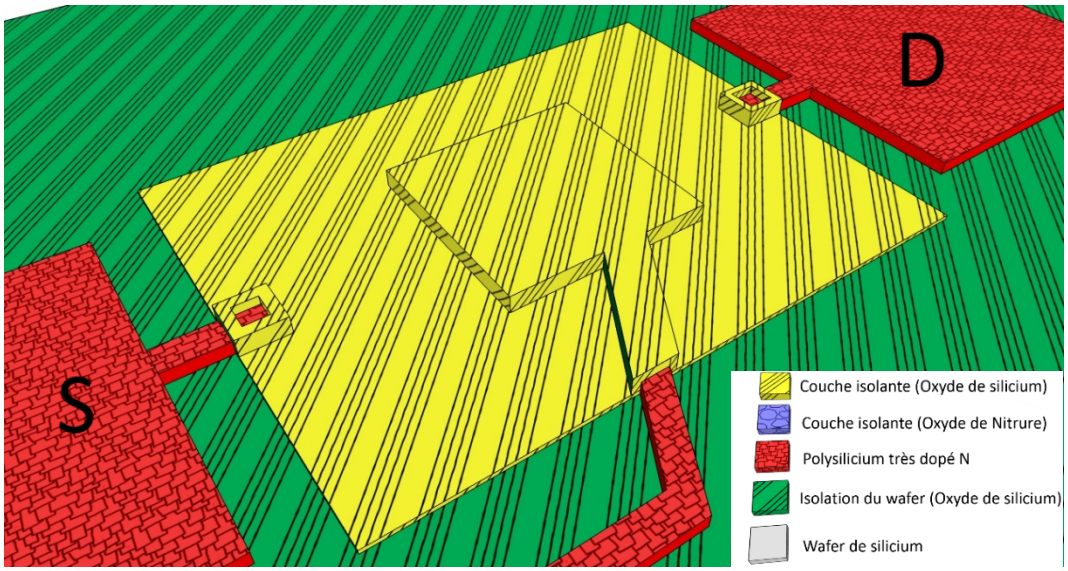


Figure 3-16 : Ouverture des contacts de source et de drain

Un dépôt de silicium polycristallin dopé N^+ analogue au dépôt de la grille est alors réalisé pour obtenir les contacts de drain et de source (Figure 3-17).

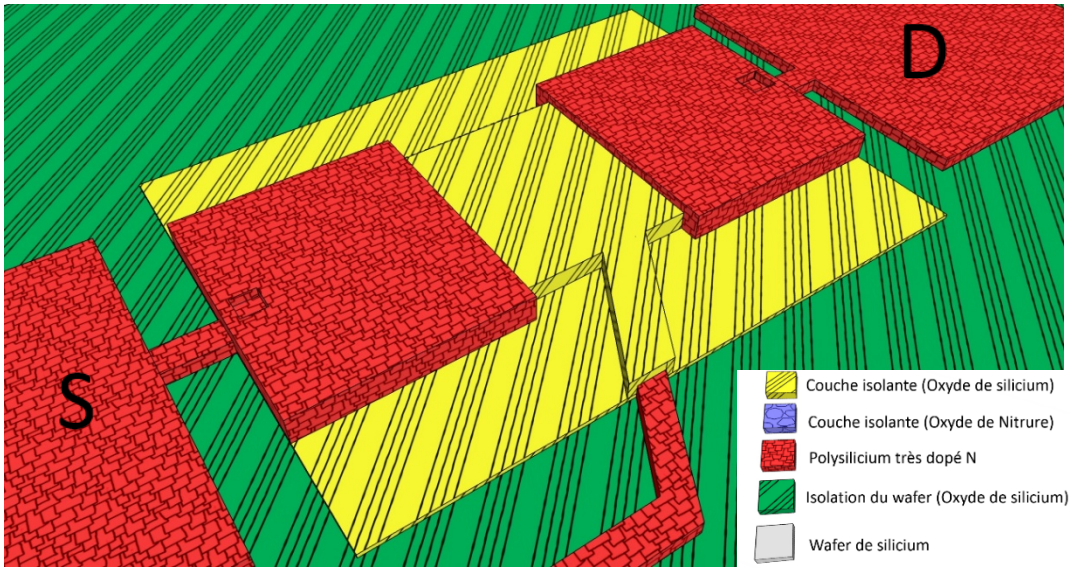


Figure 3-17 : Création des contacts de source et de drain

3.3.5 : Réalisation de la zone active

Une couche de silicium amorphe non dopé est alors déposée par LPCVD à partir de 50 sccm de silane à une pression de 90 Pa à 550 °C. La couche mince est ensuite cristallisée par un recuit d'environ 12 H à 600°C. Cette couche semi-conductrice est la zone active de notre dispositif. Au cours de cette étude différentes épaisseurs de zone active sont étudiées afin d'en évaluer l'impact sur les propriétés électriques du capteur. La Figure 3-18 représente le transistor à effet de champ vu en 3D.

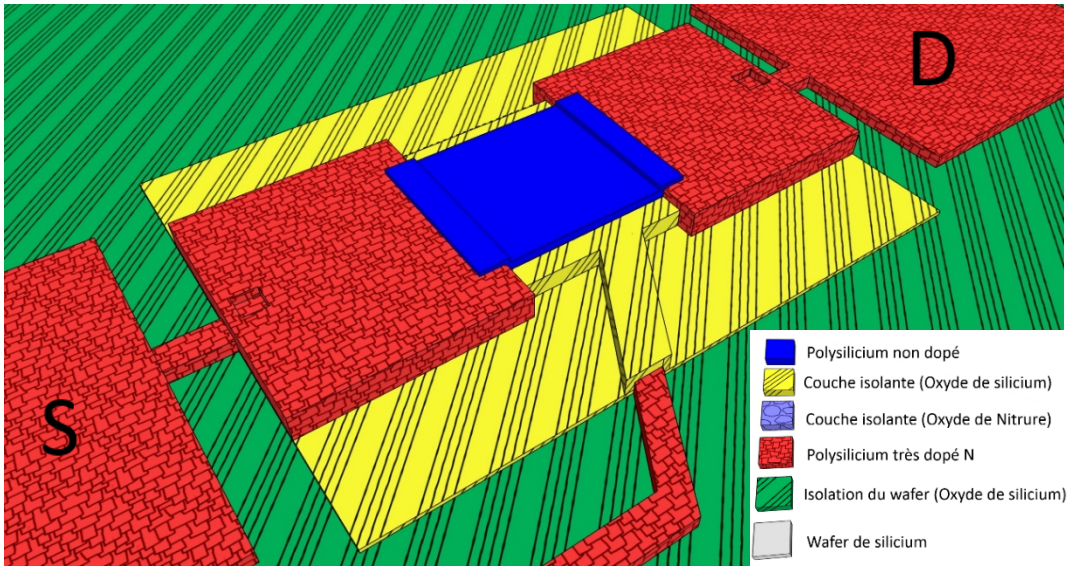


Figure 3-18 : Sixième étape du dispositif : réalisation du canal du transistor (zone active)

La zone active du transistor est réalisée à partir d'un quatrième masque. Le dépôt de la couche mince de la zone active est effectué par LPCVD par la décomposition du silane. Cette couche est ensuite gravée par un plasma de SF_6. Cette étape de gravure est très délicate car il faut réussir à graver le silicium polycristallin sans graver les contacts de drain et source. Une sur-gravure de quelques nanomètres est toutefois possible sans dommages importants.

Le transistor bottom gate est alors terminé. Ce dispositif est alors testé électriquement à partir d'une méthode trois pointes afin de tracer les courbes caractéristiques (caractéristique de sortie et caractéristique de transfert) et d'évaluer leurs performances.

3.3.6 : Encapsulation

L'étape d'encapsulation est réalisée à partir d'une bicouche composée d'une couche d'oxyde de silicium et d'une couche de nitrure afin de protéger les contacts de grille, source et drain lors des tests en milieu liquide (Figure 3-19). La première couche d'encapsulation est la couche d'oxyde de silicium directement en contact avec la zone active puis, il y a le dépôt de la couche de nitrure de silicium. La couche de SiO_2 est utilisé en tant que barrière durant la gravure de Si_3N_4 par RIE (reactive

ion etching) afin de conserver l'épaisseur de la zone active intacte. La couche de Si_3N_4, est utilisée car c'est une couche hydrophobe et donc utile pour les tests en liquide. Elle permettra de confiner la goutte durant les tests sur la zone active sans qu'elle s'étale et n'atteigne les contacts du transistor. De plus, elle constitue une bonne barrière de diffusion d'ions pour les futurs tests en solution acide ou basique.

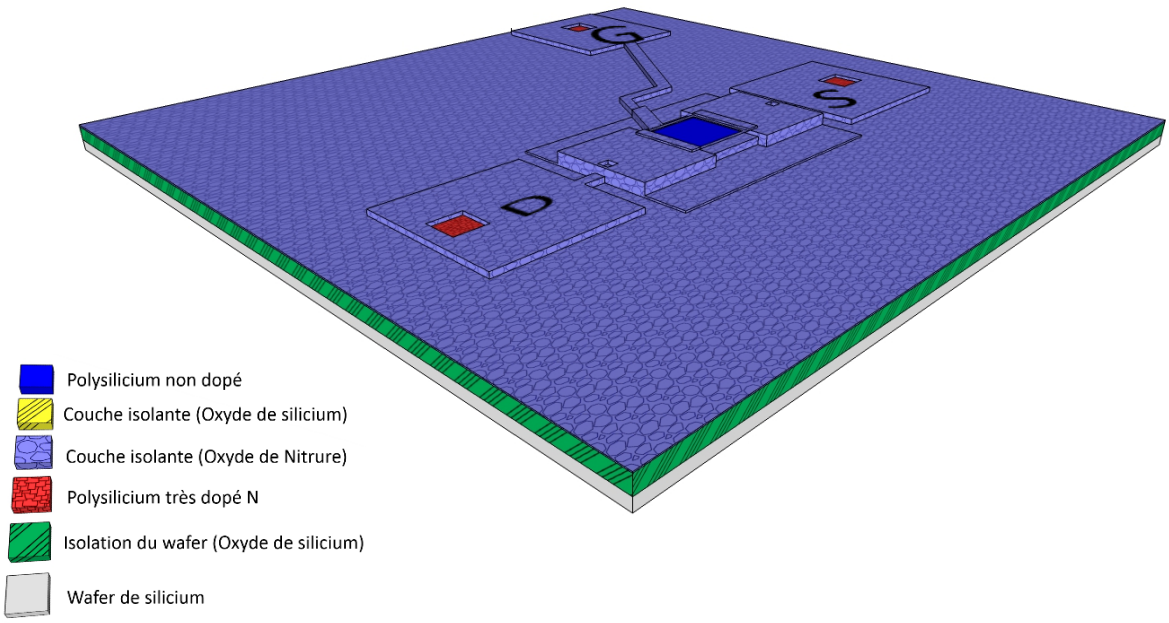


Figure 3-19 : Encapsulation du dispositif à partir d'une bicouche SiO_2/Si_3N_4

La Figure 3-20 montre l'effet de l'encapsulation sur la caractéristique électrique pour un transistor avec 100 nm d'épaisseur de zone active et 100 nm d'isolant de grille soit 50 nm de Si_3N_4 et 50 nm de SiO_2.

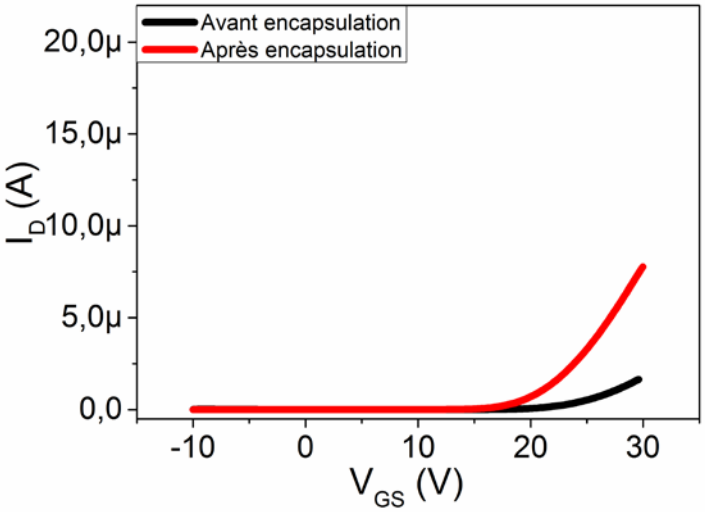


Figure 3-20 : Effet de l'encapsulation sur la caractéristique électrique du transistor

Après encapsulation, il y a une amélioration des caractéristiques électriques. On observe une diminution de la tension de seuil d'environ 4 V et une augmentation du courant maximal d'environ 2 µA. Cette amélioration est attribuée à la diminution des défauts à l'interface entre la zone active et l'isolant lors des dépôts de SiO_2 et Si_3N_4 constituant la couche d'encapsulation. En effet, ces dépôts sont effectués à 700 °C et 420 °C. A ces températures, le silicium polycristallin subit une restructuration et une re-cristallisation permettant de diminuer les joints de grains et donc le nombre de pièges dans la zone où se forme le canal de charge.

3.3.7 : Forming gas

La fabrication du transistor se termine par un recuit dit « forming gas ». Cette étape s'effectue à 400°C dans une atmosphère de dihydrogène et de diazote durant 30 min. Ce recuit permet de « guérir » les défauts présents dans le silicium polycristallin. Les défauts d'interfaces et les charges fixes peuvent être réduits par ce recuit. Ce recuit permet aussi de passiver les liaisons pendantes du silicium polycristallin par formation de liaisons Si-H et donc de diminuer les défauts introduits par ces liaisons pendantes. La Figure 3-21 montre une réelle amélioration des caractéristiques électriques du transistor avec 100 nm d'épaisseur de zone active et 100 nm d'isolant de grille soit 50 nm de Si_3N_4 et 50 nm de SiO_2. On a une diminution de la tension de seuil passant d'environ 20 V à 10 V.

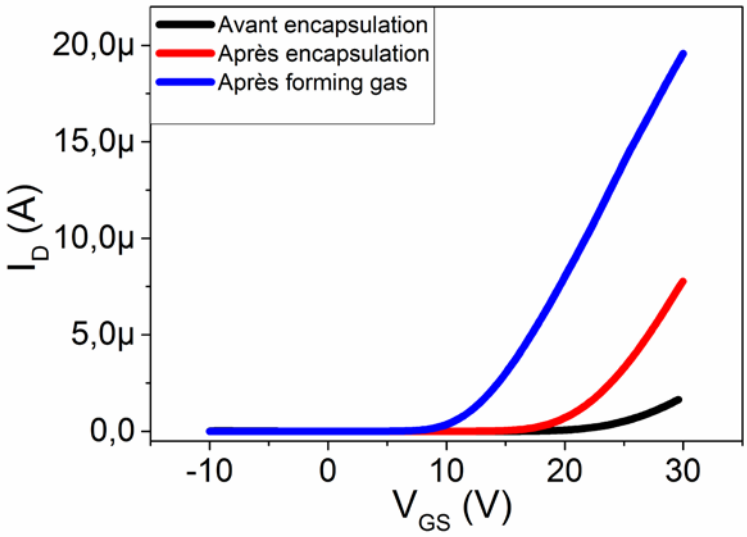


Figure 3-21: Effet du forming gas sur les caractéristiques électriques du dispositif

La Figure 3-22 présente l'évolution de la tension de seuil et de la mobilité pour six transistors présents sur un wafer de silicium avec 100 nm d'épaisseur de zone active et 100 nm d'isolant de grille soit 50 nm de Si_3N_4 et 50 nm de SiO_2. Cela permet de confirmer l'effet de ces traitements sur l'ensemble du wafer. On observe bien une diminution de la tension de seuil après chaque traitement et une augmentation de la mobilité.

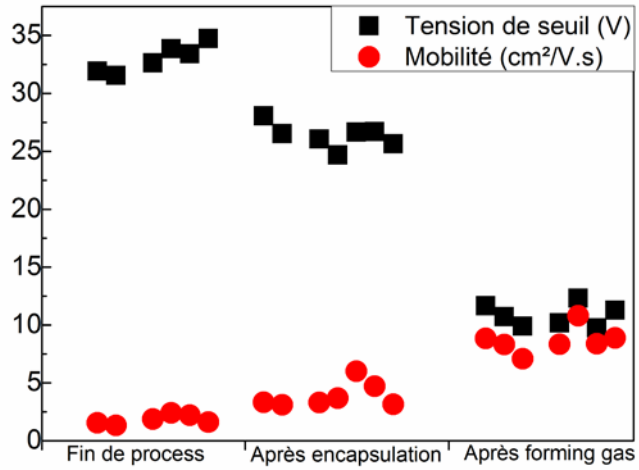


Figure 3-22 : Evolution de la tension de seuil et de la mobilité après les différentes étapes de fabrication du dispositif pour six transistors présents sur un wafer de silicium

3.4 : Intégration de nanofils de silicium, de nanotubes de carbone ou de carbone nanoporeux

Ce dispositif est réalisé pour la détection de charges à partir de solutions à différents pH ou d'éléments biologiques. Plusieurs types de nano-objets vont être étudiés : des nanofils de silicium, des nanotubes de carbone et du carbone nanoporeux. L'intégration de ces différents matériaux se fait par une technique de « lift off » en utilisant la résine s1818 afin de déposer les matériaux étudiés uniquement sur la zone active. La croissance des nanofils de silicium et la croissance des nanotubes de carbone se fait à partir d'un catalyseur métallique. Pour cela une couche mince d'or dans le cas de la croissance des nanofils de silicium et une couche de nickel pour les nanotubes de carbone est déposée à la surface de la zone active puis recuite afin d'obtenir les catalyseurs. Dans le cas de la réalisation de carbone nanoporeux, une couche nanocomposite de cuivre et de carbone est déposée puis subit une attaque chimique pour éliminer le cuivre. La Figure 3-23 récapitule les étapes nécessaires pour le lift off. La résine S1818 est mise sur le dispositif, insolée, révélée puis recuite afin d'obtenir des zones ouvertes sur lesquelles une croissance localisée pourra s'effectuer (Figure 3-23 a), puis il y a le dépôt du catalyseur (Figure 3-23 b). Le surplus de résine et de dépôt métallique est retiré à l'aide d'un remover (Figure 3-23 c). Les dispositifs sont alors prêts pour la croissance des nanomatériaux (figure 23 d).

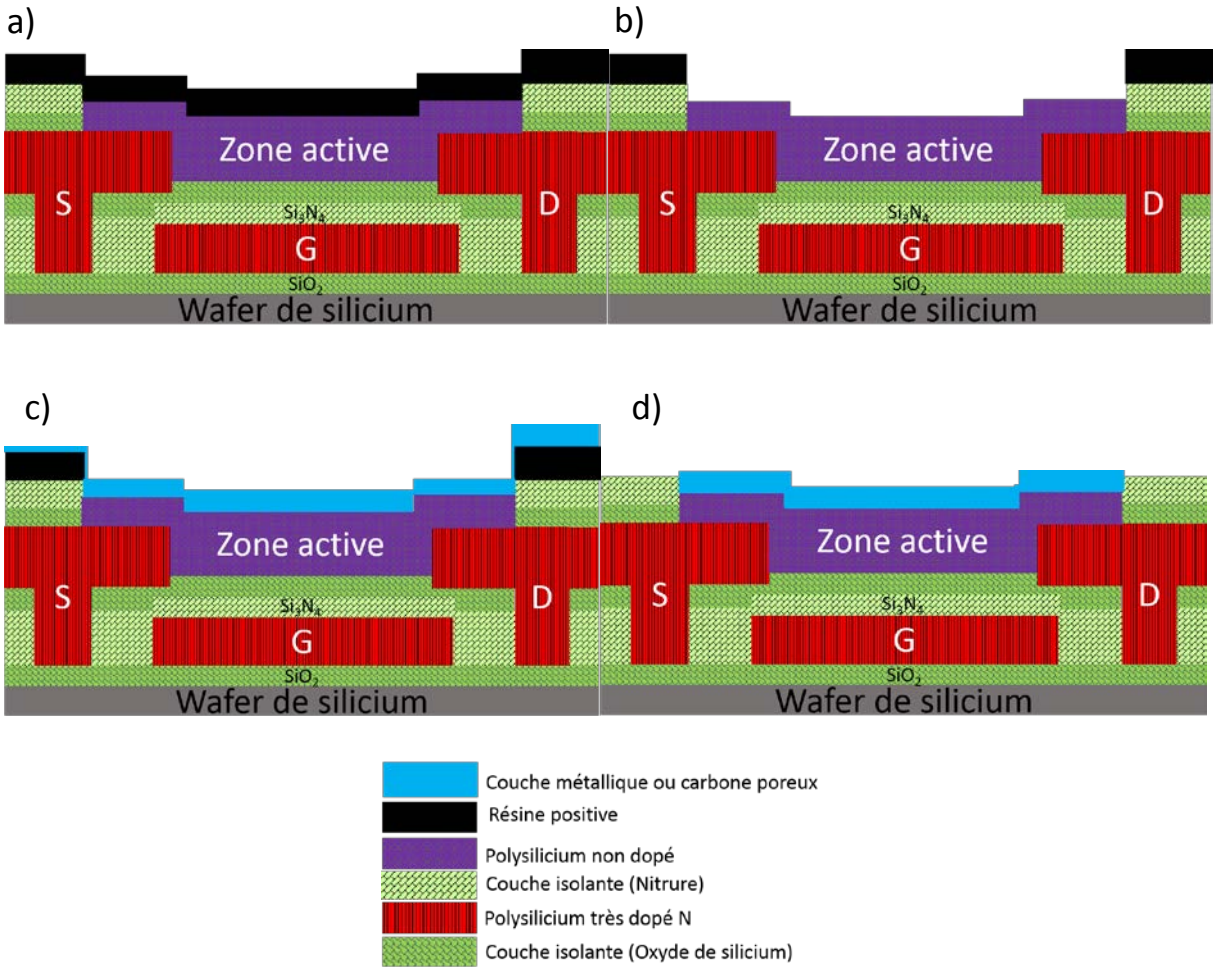


Figure 3-23 : Etape du lift off pour l'intégration des nanomatériaux a) Après enduction de la résine, insolation, révélation puis cuisson; b) Dépôt de la couche métallique; c) Dissolution de la résine; d) Intégration de nanomatériaux

3.5 : Optimisation de la tension de seuil

L'objectif final est d'obtenir un transistor avec des performances intéressantes pour son utilisation en tant que capteur biologique. Le paramètre le plus important pour nous, est la tension de seuil V_{TH}. La détection d'espèces chargées se caractérise par un décalage de la tension de seuil du transistor. L'idée est d'avoir une tension de seuil assez faible afin d'observer ce décalage mais aussi de ne pas aller trop haut en tension afin d'éviter des phénomènes de dérive de la caractéristique de transfert. Plusieurs séries de transistor ont été réalisées afin de trouver des paramètres de process conduisant à une amélioration des performances du transistor : diminution de la tension de seuil. Le paramètre principal jouant sur la tension de seuil est l'épaisseur de l'isolant de grille qui va modifier la valeur de la capacité C de l'isolant de grille. Celle-ci intervient directement dans la valeur de la tension de seuil définie par $V_{TH} = 2\phi_s + \frac{Q_f}{C} + V_{fb}$

Le Tableau 3-3 présente les différentes épaisseurs étudiées.

	Série 1	Série 2	Série 3	Série 4
Si_3N_4	87 nm	50 nm	20 nm	50 nm
SiO_2	90 nm	80 nm	80 nm	50 nm
Zone active (silicium polycristallin)	50 nm	100 nm	100 nm	100 nm

Tableau 3-3 : Epaisseur des couches pour les différentes séries d'échantillons étudiés

La série 1 nous a permis de vérifier les étapes de fabrication, les masques, les gravures mais surtout de vérifier que l'on pouvait obtenir des dispositifs qui fonctionnent avec de faibles courants de fuite. Dans ces conditions, nous avons obtenu des tensions de seuil de l'ordre de 30 V ainsi qu'un rapport I_D/I_G de 10^3. Cette série a permis de confirmer qu'il est possible d'obtenir des transistors à effet de champ avec les conditions de fabrication choisies. De plus, pour 177 nm d'épaisseur d'isolant de grille, les tensions de seuil obtenues sont très élevées, mais le courant de fuite I_G est négligeable. Par la suite les séries 2, 3 et 4 sont étudiées afin de diminuer la tension de seuil en gardant un courant de grille I_G très faible pour assurer une bonne isolation de grille. La Figure 3-24 présente les tensions de seuil obtenues avec les différentes séries étudiées.

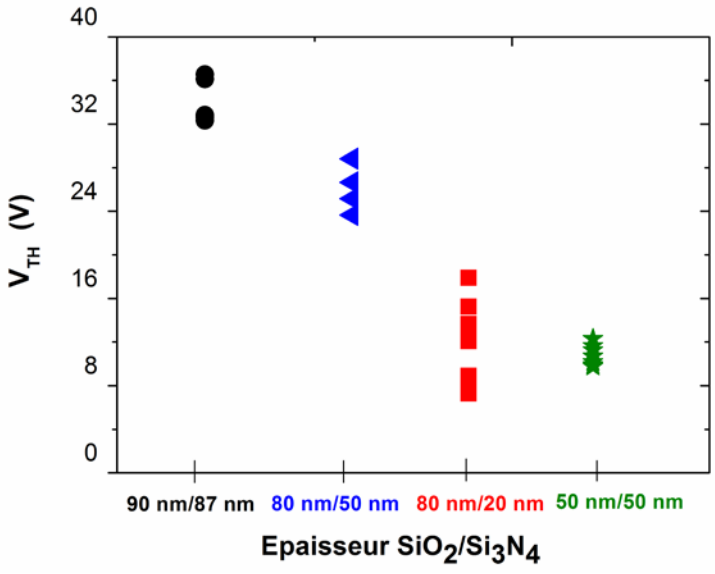


Figure 3-24 : Optimisation de la tension de seuil

Globalement, on constate une diminution de la tension de seuil avec la diminution de l'épaisseur totale d'isolant. La série 2 correspondant à 80 nm de SiO_2 et 50 nm de Si_3N_4 donne des

tensions de seuil d'environ 24 V. Nous avons alors diminué l'épaisseur de nitrure de silicium à 20 nm pour 80 nm de SiO_2 (série 3). Cette série présente des résultats très intéressants avec des tensions de seuil pouvant aller jusqu'à 8 V mais une dispersion sur le wafer trop élevée. Cette dispersion est surement due à l'inhomogénéité du dépôt de nitrure de silicium de 20 nm d'épaisseur. Afin d'éviter les problèmes d'inhomogénéité du dépôt des couches minces de 20 nm d'épaisseur, nous avons fait le choix de faire 50 nm d'oxyde de silicium et 50 nm de nitrure de silicium. Dans ce cas, nous obtenons des tensions de seuil assez faibles soit environ 11 V et très peu de dispersion sur le wafer. Pour la suite de ce travail, nous avons donc choisi de travailler avec des transistors ayant cet empilement de couches : 50 nm d'oxyde de silicium et 50 nm de nitrure de silicium.

Avant d'être utilisé en tant que capteur, les transistors sont caractérisés dans l'air sans liquide, ni intégration de nanomatériaux afin de trouver des conditions de fonctionnement optimales. Comme précisé au paragraphe (3.1), il y a neuf transistors par wafer de silicium. Nous avons rarement obtenu 100 % des dispositifs exploitables. Sur ces neuf transistors il y en a où l'effet de champ n'est pas observé ou avec un courant de grille supérieur au courant I_D trop élevé pour être étudié. La Figure 3-25 présente un exemple de caractéristique électrique obtenue sur un wafer. Pour cet exemple la tension de seuil varie entre 9 V et 11 V. Cette figure montre bien l'unicité des transistors. Afin de pourvoir conclure sur nos résultats, plusieurs wafers de transistors sont réalisés dans les mêmes conditions afin d'avoir une statistique de fonctionnement et confirmer nos conclusions.

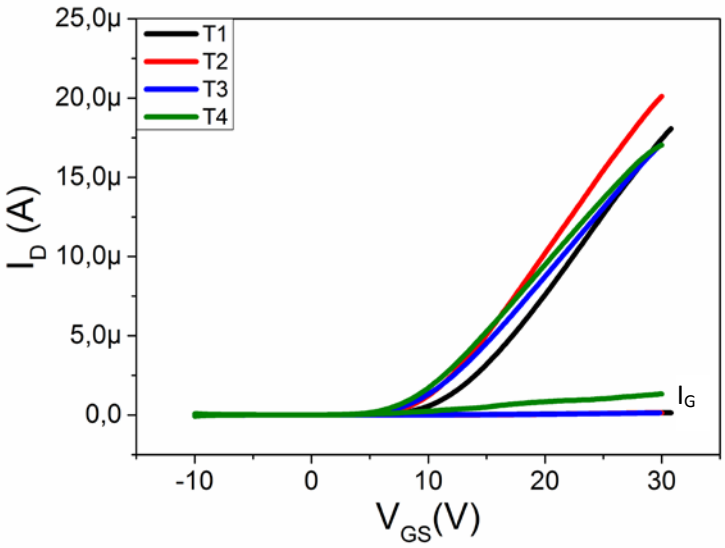


Figure 3-25 : Caractéristiques de transferts de quatre dispositifs présents sur un même wafer réalisé dans les conditions choisies : 50 nm de SiO_2, 50 nm de Si_3N_4 et 100 nm de zone active

3.6 : Conclusion

La réalisation du transistor à effet de champ qui est utilisé pour des applications de détection en milieu liquide se fait en plusieurs étapes de dépôt, photolitographie et gravure. Au cours de cette étude, nous avons démontré qu'il est possible d'obtenir des dispositifs à partir des masques choisis et des conditions générales de dépôt des couches minces composant le transistor. Nous avons montré qu'une étape d'encapsulation suivie d'un forming gas est nécessaire afin d'améliorer la mobilité ainsi que la tension de seuil du dispositif. Nous nous sommes ensuite focalisés sur l'optimisation de la tension de seuil du capteur en faisant varier l'épaisseur de l'isolant de grille. Une diminution de l'épaisseur de l'isolant de grille permet de diminuer la tension de seuil. Cependant pour des épaisseurs trop faibles de l'ordre de 20 nm nous nous sommes confrontés à une inhomogénéité du dépôt. Nous avons donc choisi de réaliser le capteur avec une épaisseur d'isolant de grille de 100 nm soit 50 nm de SiO_2 et 50 nm de Si_3N_4. Les performances du dispositif en tant que capteur seront présentées dans le chapitre 6.

Sommaire du chapitre 4

4.1 : Mise au point du catalyseur 92
4.1.1 : Effet de l'épaisseur 93
4.1.2 : Effet de la température 94

4.2 : Croissance des nanotubes de carbone à 1000 °C 98
4.2.1 : Effets de la puissance plasma sur la croissance des nanotubes de carbone 99
4.2.2 : Effets du pourcentage de C_2H_2 sur la croissance des nanotubes de carbone 101
4.2.3 : Optimisation du point de fonctionnement 104

4.3 : Recherche d'un point de fonctionnement à basse température 109
4.3.1 : Synthèse du catalyseur à basse température 109
4.3.2 : Détermination des conditions de croissance des NTCs 110

Conclusion 114

Chapitre 4 Recherche d'un point de fonctionnement de la croissance de nanotubes de carbone par procédé plasma

Dans ce chapitre, nous allons étudier la croissance de nanotubes de carbone par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à partir d'un catalyseur de nickel à l'aide d'un nouveau réacteur au sein de l'équipe PCM. La recherche du point de fonctionnement se fera dans un premier temps à 1000 °C, condition de température qui doit permettre de trouver plus facilement une plage de croissance des tubes. Néanmoins, cette température n'est pas compatible avec une intégration des nanotubes sur la zone active du transistor qui admet au maximum une température de traitement de 700°C. L'objectif est donc ensuite d'abaisser le point de croissance des nanotubes dans le réacteur à des températures inférieures à 700°C.

Ce chapitre traite dans un premier temps de l'étude de la mise en place du catalyseur de nickel à différentes températures. Une deuxième partie traite de l'effet de la puissance plasma et du ratio des gaz précurseurs sur la croissance des nanotubes de carbone. Enfin, la dernière partie traite de la recherche d'un point de fonctionnement à plus basse température.

4.1 : Mise au point du catalyseur

La croissance des nanotubes de carbone (NTCs) nécessite la présence d'un métal catalyseur [70] afin d'activer leur mécanisme de croissance. Au cours de notre étude, le catalyseur choisi est un métal de transition. Il s'agit du nickel qui agira comme un catalyseur pour la croissance des NTCs grâce à sa grande solubilité avec le carbone et une grande diffusion du carbone à travers le nickel [133,134]. De plus, la morphologie des NTCs dépend fortement de la morphologie du catalyseur [135]. En effet, le diamètre des NTCs ainsi que la densité du tapis de NTCs sont contrôlés par la taille des particules du catalyseur et leur dispersion sur la surface du substrat [79,136]. Au cours de cette étude, les nanoparticules de nickel sont réalisées par dépôt d'une couche mince de nickel déposée par pulvérisation cathodique magnétron sur un substrat de silicium recouvert de 500 nm d'oxyde de silicium suivi par un recuit. On parle alors de démouillage. La couche d'oxyde de silicium sert de barrière de diffusion du nickel [135]. La taille du catalyseur dépend de l'épaisseur de la couche mince ainsi que de la température de recuit [137,138]. L'étude de la formation du catalyseur de nickel est réalisée à partir de quatre épaisseurs de couche mince d'environ 1, 2, 3 et 7 nm. Trois températures de consigne (800 °C, 900 °C et 1000 °C) sont choisies pour le recuit. L'épaisseur des couches minces est estimée à partir d'une courbe de vitesse de dépôt de couches minces de nickel présentée sur la Figure 4-1 pour des couches minces synthétisées à 5 10^{-3} mbar dans une atmosphère d'argon par pulvérisation cathodique magnétron DC avec une puissance cible de 100 W. La vitesse de dépôt est de 3.8 nm /min.

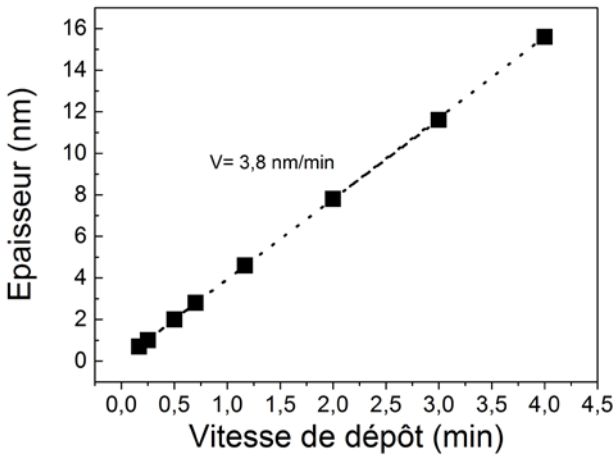


Figure 4-1: Epaisseur des couches minces de nickel déposées par pulvérisation cathodique à 100 W pour une pression d'argon de $5x10^{-3}$ mbar. La pente de la droite correspond à une vitesse de dépôt de 3,8 $nm.min^{-1}$

Le recuit des couches minces a lieu *in situ* dans une atmosphère d'ammoniac durant 70 minutes. La présence d'ammoniac permet de favoriser la formation des nanoparticules de nickel ainsi que d'exalter le pouvoir catalytique des nanoparticules grâce à son pouvoir gravant [139] . En effet, l'ammoniac permet la désoxydation du nickel durant le recuit. Cette partie traite de l'effet de l'épaisseur des couches minces de nickel ainsi que de l'effet de la température de consigne sur la synthèse du catalyseur de nickel.

4.1.1 : Effet de l'épaisseur

Afin d'évaluer l'effet de l'épaisseur des couches minces de nickel sur la synthèse du catalyseur, la température de recuit est fixée à 800 °C sous atmosphère d'ammoniac durant 1h10. La Figure 4-2 présente les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que par microscopie à force atomique (AFM) sur des couches minces de 1, 2, 3 et 7 nm après le recuit.

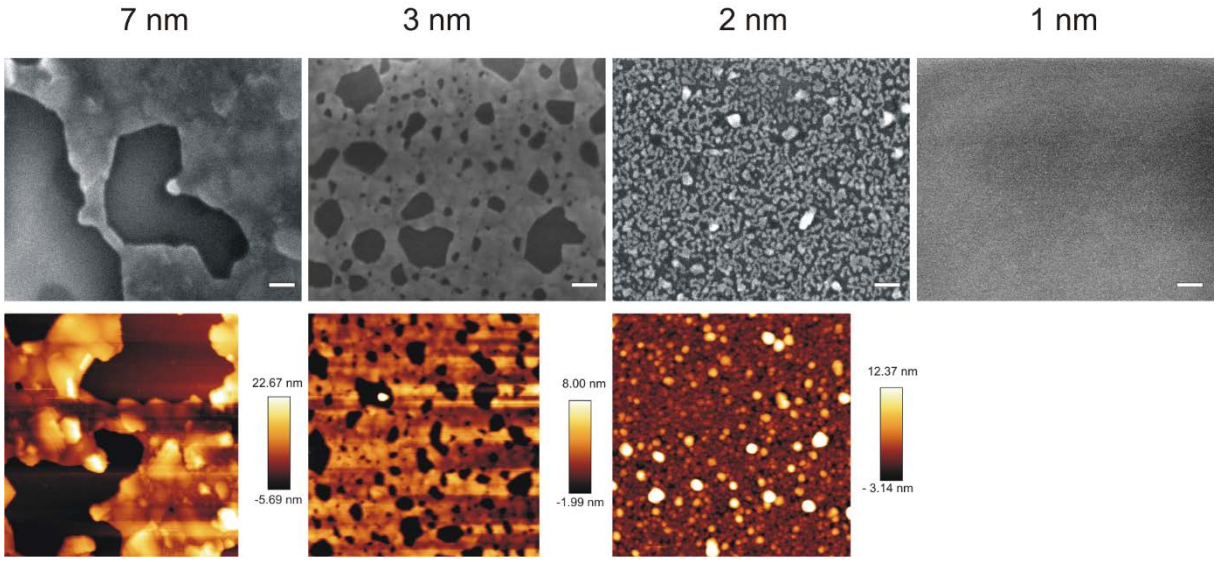


Figure 4-2 : Image MEB des couches minces de nickel d'épaisseur 1, 2, 3 et 7 nm après un recuit à 800 °C durant 1h10 sous atmosphère de NH_3 (a, b, c et d) (échelle 100 nm). Image AFM des couches minces de 2, 3 et 7 nm après le recuit (e,f,g). La taille de la surface scannée par AFM est 1x1 μm^2

Pour une épaisseur de 7 nm ou 3 nm le début de restructuration de la couche mince est observée, mais le démouillage n'a quasiment pas lieu. On note l'apparition de trous dans les couches minces. Lorsque l'épaisseur diminue à 2 nm, on observe le début de la formation d'ilots de nickel. Le film se restructure et on observe l'existence de chemins conducteurs. Pour une épaisseur de 1 nm, nous obtenons une dispersion et un démouillage complet des nanoparticules de nickel. La formation de nanoparticules a lieu grâce aux tensions superficielles ainsi qu'aux contraintes de compression entre le nickel et le silicium [135,140]. Ces contraintes de compression ont lieu car il y a non-concordance des coefficients de dilation thermique. En effet, les coefficients de dilatation du nickel et du silicium

sont respectivement de 13.10^{-6} / °C et 3.10^{-6} / °C. Une augmentation de la température va donc développer des contraintes de compression entre le nickel et le silicium. De plus, les films de nickel ont une contrainte de compression intrinsèque de 8.10^{9} dynes/cm² [141]. Il a été montré qu'a 700 °C, cette contrainte de traction augmente à 2.10^{10} dynes/cm², ce qui se traduit donc par un stress de compression du film [91]. Ce stress aura tendance à briser le film en petit ilots vers la formation de nanoparticules.

Les observations AFM (Figure 4-2) sont cohérentes avec celles effectuées par MEB : début de restructuration pour 3 et 7 nm, présence de nanoparticules à 2 nm et dispersion des particules pour une épaisseur de 1 nm. La rugosité des couches minces de nickel a aussi été évaluée par AFM après un recuit à 800 °C. Pour les couches minces de 2 et 3 nm, on observe une augmentation de la rugosité qui passe de 6,6 à 10,4 nm. Lorsque la couche mince de nickel est d'environ 1 nm, la rugosité de surface par AFM se confond avec la rugosité de la surface du substrat donc nous ne pouvons pas définir la rugosité des nanoparticules de nickel obtenue à partir d'une couche mince de 1 nm.

Pour une épaisseur de 1 nm, le traitement de l'image à forte grandissement de la Figure 4-2 permet d'estimer la densité de nanoparticules à 14000 particules/µm² avec une taille de nanoparticules d'environ 13 nm.

Cette première étude nous montre que la formation de nanoparticules est donc possible uniquement pour des films d'épaisseur inférieure à 1 nm pour une température de recuit de 800 °C. De ce fait, on peut penser que l'énergie apporté à 800 °C n'est pas suffisante pour activer le démouillage des couches minces ayant une épaisseur supérieur à 1 nm. L'effet de températures plus élevées sur la formation de nanoparticules de nickel va alors être étudié.

4.1.2 : Effet de la température

Afin d'observer l'effet de la température sur la formation des nanoparticules de nickel, les couches minces de 3, 2 et 1 nm ont subi un recuit à 800 °C, 900 °C et 1000 °C sous atmosphère d'ammoniac. La Figure 4-3 présente les images MEB obtenues pour ces conditions.

Lorsque l'épaisseur du film est de 3 nm (Figure 4-3), on observe un début de restructuration du film à 800 °C et à 900 °C et la formation de nanoparticules de nickel à 1000 °C. On trouve des ilots de nickel de taille très hétérogène d'environ 120 nm avec un écart-type de 50 nm.

Lorsque l'épaisseur du film diminue à 2 nm (Figure 4-3) à 800°C, nous observons une forte restructuration du film avec la formation de particules de forme allongée sur la surface dont la longueur peut atteindre 87 nm. Le film est au début de sa restructuration. Lorsque la température de recuit augmente à 900 °C, le démouillage a lieu mais nous observons des nanoparticules de taille assez hétérogène. Leur diamètre varie de quelques nanomètres à des dizaines de nanomètres. On peut toutefois remarquer la présence des particules allongées allant jusqu'à 100 nm de long. Ces particules

longues étaient probablement en cours de séparation ou à contrario elles pourraient être le résultat de l'union d'autres particules. Lorsque la température de recuit augmente jusqu'à 1000 °C, on observe des nanoparticules de nickel avec une répartition de taille plus hétérogène qu'à 900 °C. La taille moyenne est de 85 nm avec un écart-type de 25 nm. Dans ce cas, cette hétérogénéité est surement due à une diffusion des particules de nickel à la surface du substrat qui provoquerait la coalescence de deux ou plusieurs nanoparticules.

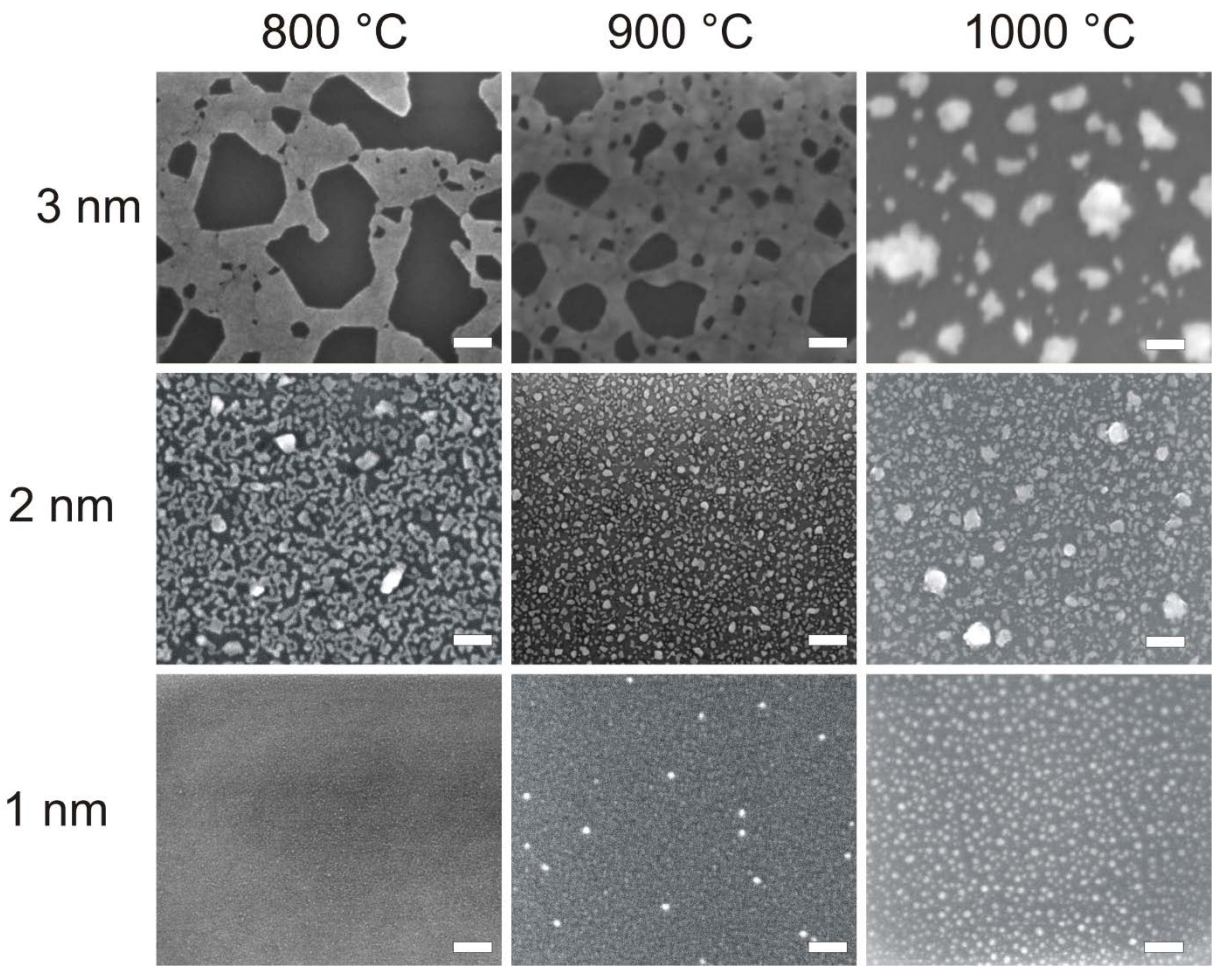


Figure 4-3: Recuit de couche mince de 1,2 et 3 nm de nickel à trois températures 800, 900 et 1000 °C (échelle 100 nm)

Lorsque l'épaisseur du film est d'environ 1 nm, on observe la présence de nanoparticules de taille uniforme et une forte densité pour l'ensemble des trois températures de l'étude. La Figure 4-4 montre alors l'évolution de la densité des nanoparticules de nickel avec une augmentation de la température pour une épaisseur de film de 1 nm. La densité des nanoparticules de nickel diminue lorsque la température de recuit augmente. Cette évolution est attribuée à une coalescence des nanoparticules plus importante à haute température.

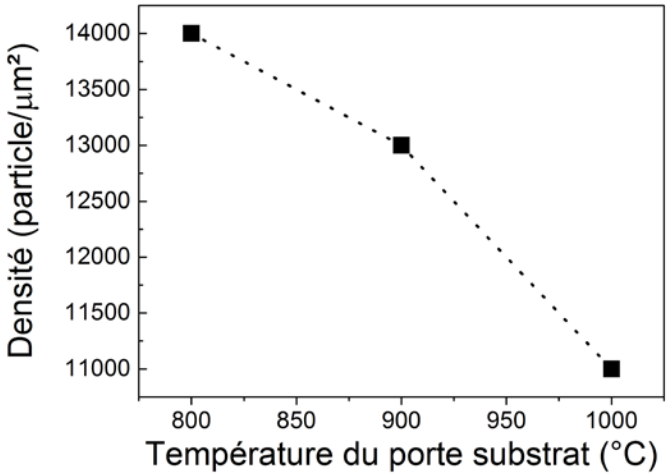


Figure 4-4: Evolution de la densité des nanoparticules lors d'un recuit à 800 °C, 900 °C et 1000 °C d'une couche mince d'environ 1 nm

En conclusion, l'augmentation de la température de recuit permet d'apporter une énergie suffisante pour la formation de nanoparticules de nickel. Pour les couches minces d'environ 1 nm, une température trop élevée entraine au contraire la fusion des nanoparticules en particules de plus grande taille passant d'environ 5 nm à 16 nm lorsque la température passe de 800 °C à 1000 °C. Pour cette épaisseur, nous avons pu observer une différence de densité des nanoparticules avec la température. De plus, les épaisseurs de Ni d'environ 1 nm semblent mieux adaptées à la formation des nanoparticules pour l'ensemble des températures étudiées.

La rugosité des couches minces de 2, 3 et 7 nm après un recuit à 800 °C, 900 °C et 1000 °C a été évaluée par microscopie à force atomique (AFM). La Figure 4-5 présente les images AFM obtenues pour une épaisseur de 7 nm après un recuit de 800 °C, 900 °C et 1000 °C. Nous retrouvons la même évolution que celle constatée par microscopie électronique à balayage. Il y a une formation de trous dans la couche mince à 800 °C et 900 °C alors que pour 1000 °C, on observe la formation de nanoparticules de nickel mais avec des tailles très hétérogènes due à une épaisseur de film élevée.

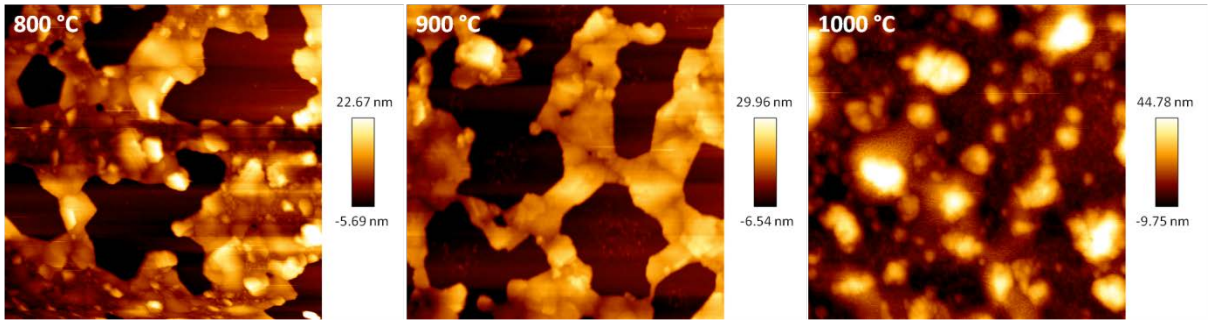


Figure 4-5: Images AFM d'un recuit d'une couche de 7 nm à 800 °C, 900 °C et 1000 °C

A partir des images AFM réalisées sur l'ensemble des échantillons nous avons pu extraire la rugosité des films de nickel après recuit (Figure 4-5). Pour une épaisseur de film de 2 nm, la rugosité augmente de 2.1 nm à 4.2 nm lorsque la température augmente de 800 °C à 1000 °C. Pour une épaisseur de film de 3 nm, la rugosité est quasiment la même que lors des recuits d'une couche mince de nickel de 2 nm. La rugosité passe de 1.8 nm à 5.8 nm lorsque la température passe de 800 °C à 1000 °C. En revanche, pour une épaisseur de 7 nm l'augmentation de la rugosité est plus importante. Elle passe de 5.1 nm à 9.5 nm lorsque la température passe de 800 °C à 1000 °C. Nous remarquons une augmentation de la rugosité des films recuits avec une augmentation de la température, ce qui correspond à une transformation des films vers la formation de nanoparticules.

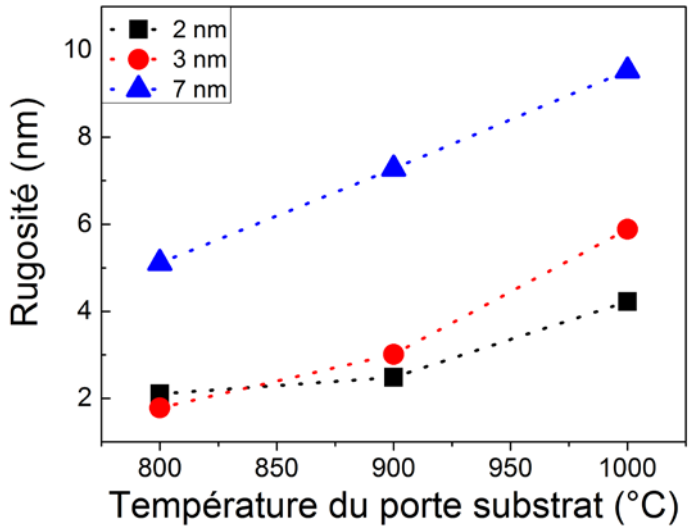


Figure 4-6 : Evolution de la rugosité estimée à partir des images AFM des couches minces de nickel de 2, 3 et 7 nm après un recuit à 800 °C, 900 °C et 1000 °C sous atmosphère d'ammoniac.

En conclusion, cette étude de la mise au point du catalyseur a été faite pour quatre épaisseurs (1, 2 ,3 et 7 nm) et pour trois températures de recuit (800, 900 et 1000 °C). Les analyses MEB et AFM nous ont permis de conclure sur l'influence de l'épaisseur et de la température pour la mise en place du catalyseur pour la synthèse des nanotubes de carbone. En effet, ces deux paramètres sont liés. Afin obtenir des nanoparticules de nickel de taille homogène et bien dispersées, il faut avoir une température assez élevée afin d'apporter une énergie suffisante pour activer la restructuration du film sans pour autant activer la coalescence des nanoparticules de nickel et donc provoquer la fusion des nanoparticules de nickel. Il est aussi important d'avoir une épaisseur de film assez faible pour que le démouillage soit complet et homogène. La Figure 4-7 résume l'étude faite sur la mise au point du catalyseur de nickel.

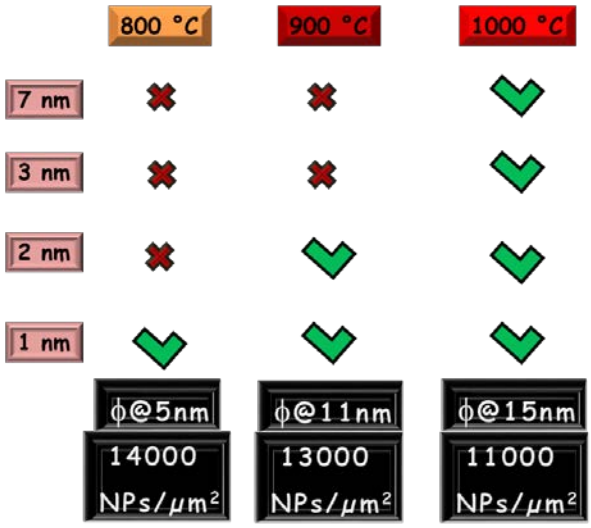


Figure 4-7: Tableau récapitulatif de l'étude de la mise en place du catalyseur de nickel pour quatre épaisseurs (1, 2, 3 et 7 nm) ainsi que trois températures de recuit (800 °C, 900 °C et 1000 °C) [142]

La formation de nanoparticules est possible à 1000 °C pour l'ensemble des épaisseurs étudiées. Travailler avec des épaisseurs de nickel de 1 nm et 1000°C permet d'obtenir des nanoparticules d'environ 13 nm.

La suite de l'étude va consister à déterminer une zone de croissance des tubes. Dans un premier temps, nous avons choisi de travailler dans les conditions de température les plus élevées possibles avec ce réacteur c'est-à-dire 1000°C pour être dans les conditions de températures les plus favorables à la croissance des nanotubes. Il nous a donc paru judicieux d'effectuer le recuit préalable du film de nickel à la même température que celle de la synthèse des tubes. Pour la suite de l'étude, la croissance des nanotubes de carbone est donc faite à partir de catalyseur obtenu à partir d'un film de nickel d'environ 1 nm recuit à 1000°C pendant 1H10 minutes.

4.2 : Croissance des nanotubes de carbone à 1000 °C

Après l'étape de synthèse des nanoparticules de nickel, les gaz précurseurs nécessaires à la synthèse des NTCs sont injectés dans le réacteur. Au cours de cette étude, la synthèse des NTCs est faite à partir d'un mélange d'acétylène (C_2H_2) et d'ammoniac (NH_3) à une température de 1000°C. L'acétylène est utilisé pour l'apport de radicaux carbonés et l'ammoniac est utilisé pour son pouvoir gravant. Le plasma est réalisé à partir d'une source ICP excitée en radiofréquence (RF) à 13.56 MHz. Le générateur RF peut injecter au maximum une puissance de 500 W dans la source. Une boite adaptation

d'impédance est positionnée entre le générateur et la source ICP de manière à transférer toute la puissance active dans la source plasma. Durant notre étude, la polarisation du porte substrat est au flottant. Les deux paramètres de croissance qui seront étudiés au cours de cette partie seront la puissance Ps de la source et le ratio des gaz précurseurs. Durant cette étude, la température de synthèse est fixé à 1000 °C et le débit total des gaz est constant et est fixé à 100 sccm. Le pourcentage de C_2H_2 injecté dans la décharge est défini par :

$$\% \, C_2H_2 = \frac{d_{C_2H_2}}{d_{C_2H_2} + d_{NH_3}}$$

Avec : d_X le débit de C_2H_2 et NH_3

Ce pourcentage de C_2H_2 va varier entre 10 et 30 %

4.2.1 : Effets de la puissance plasma sur la croissance des nanotubes de carbone

La puissance plasma affecte énormément la croissance des nanotubes. Elle détermine la densité des espèces dissociées dans l'enceinte et par conséquent la vitesse de croissance des nanotubes de carbone. En modifiant la puissance appliquée, nous pouvons ainsi moduler le phénomène de dépôt de carbone due à la présence de C_2H_2 ainsi que le phénomène de gravure due à NH_3 [143]. Afin d'obtenir une condition optimale de croissance des NTCs, des essais ont été réalisés à différentes puissances 50, 70, 80, 90, 100, 150, 250, 475 W, tout en maintenant tous les autres paramètres constants.

4.2.1.1 Etude par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les premiers dépôts ont été réalisés à un flux constant de 12 % de C_2H_2 avec des puissances allant de 50 à 475 W, un flux total égal à 100 sccm, une pression de 5.10^{-3} mbar, durant 2 h. La Figure 4-8 présente les morphologies obtenues. A 475 W, le dépôt est principalement constitué de carbone amorphe. Lorsque la puissance diminue à 150 W, nous observons un début de croissance avec la présence de quelques NTCs et une forte présence de carbone amorphe.

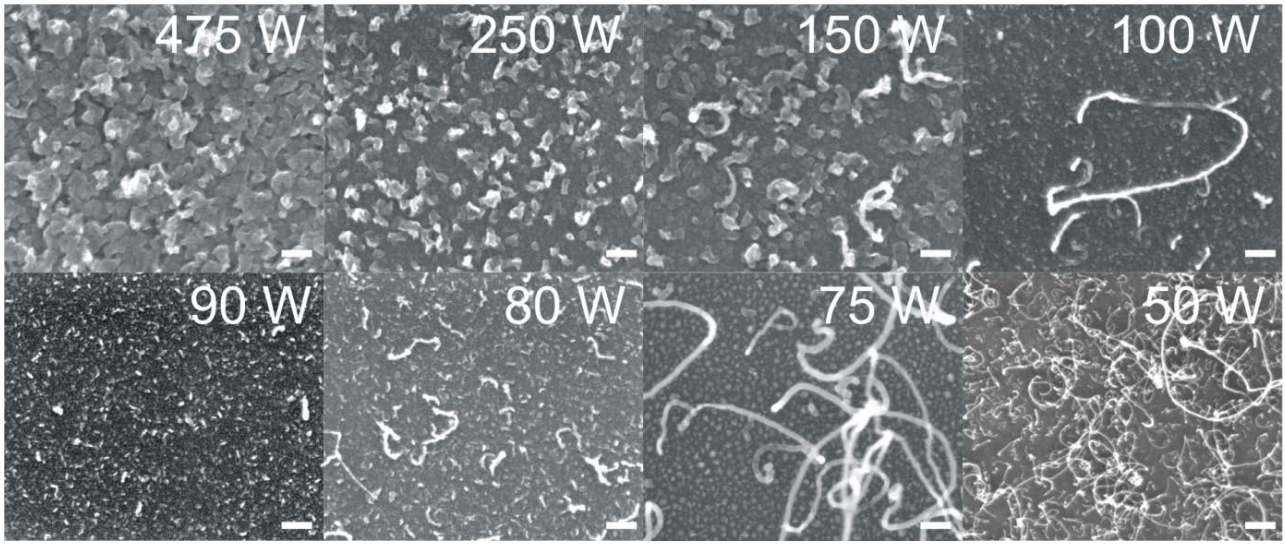


Figure 4-8: Image MEB des croissances de NTCs pour 12 % de C_2H_2 et Ps = 475; 250; 150; 100; 90; 80; 75 et 50 W à 1000 °C (échelle 100 nm)

Il se peut que malgré l'environnement riche en carbone amorphe, quelques nanoparticules de nickel aient gardé leurs capacités catalytiques afin de permettre la croissance des NTCs. Lorsque la puissance est de 90 W, 80 W ou 75 W, la quantité de NTCs à la surface de l'échantillon augmente, mais avec une densité qui reste très faible. Nous avons donc continué les essais de croissance en diminuant la puissance jusqu'à 50 W. Dans ce cas, nous avons pu observer un tapis de nanotubes de carbone. Le tapis obtenu est très peu dense avec des NTCs de longueur inhomogène. Cette morphologie observée est surement due à une gravure des NTCs par la présence d'ammoniac activé par la puissance plasma [144–146].

De ces résultats préliminaires, nous pouvons conclure que pour des puissances supérieures à 100 W, le dépôt de carbone amorphe dû à la décomposition de l'acétylène dans le plasma est prédominant par rapport à la composante de gravure par NH_3. Ce dépôt inhibe ainsi le catalyseur et empêche donc la croissance des NTCs. Par contre, dans une plage de puissance autour de 50 W, nous observons une fenêtre favorable à la synthèse des NTC. Dans cette plage, le dépôt de carbone amorphe est compensé par la gravure du carbone amorphe par NH_3 durant la croissance des NTCs et le caractère catalytique des nanoparticules de nickel est préservé.

4.2.1.2 Etude par spectroscopie RAMAN

Afin de confirmer l'influence de la puissance sur la croissance des NTCs, une étude par spectroscopie RAMAN a été faite sur les échantillons présentés Figure 4-8 c'est à dire pour 12 % de C_2H_2 et pour une puissance plasma variant de 75 W à 475 W. L'étude a été faite pour une longueur d'onde d'excitation de 514 nm sur la plage de 1000 cm^{-1} à 2000 cm^{-1}. La Figure 4-9 (a) présente les spectres obtenus. Le spectre est constitué de deux bandes principales qui sont spécifiques aux vibrations du carbone hybridé sp^2. La bande G située vers 1580 cm^{-1} est associée aux élongations des atomes de carbone hybridé sp^2 sous forme de cycles aromatiques ou de chaines linéaires [147]. Elle correspond à la configuration graphitique du carbone [148] dans les NTCs. La bande D situé vers 1350 cm^{-1} est liée aux défauts présents sur les parois des NTCs ainsi qu'au carbone amorphe présent [149]. L'apparition de cette bande est due au mode G des atomes de carbone hybridé sp^2 uniquement sous forme de cycle aromatique [150–152]. Le rapport d'intensité (I_D/I_G) est donc un indicateur du degré de graphitisation du carbone. La Figure 4-9(b) présente l'évolution du rapport I_D/I_G en fonction de la puissance plasma. Le rapport I_D/I_G augmente avec la puissance plasma. Cela indique que la proportion de carbone amorphe augmente avec la puissance plasma. De plus, pour l'ensemble des dépôts le rapport I_D/I_G est supérieur à 1, ce qui indique que la quantité de carbone amorphe est supérieure à la quantité de carbone en phase graphitique dans la structure [148].

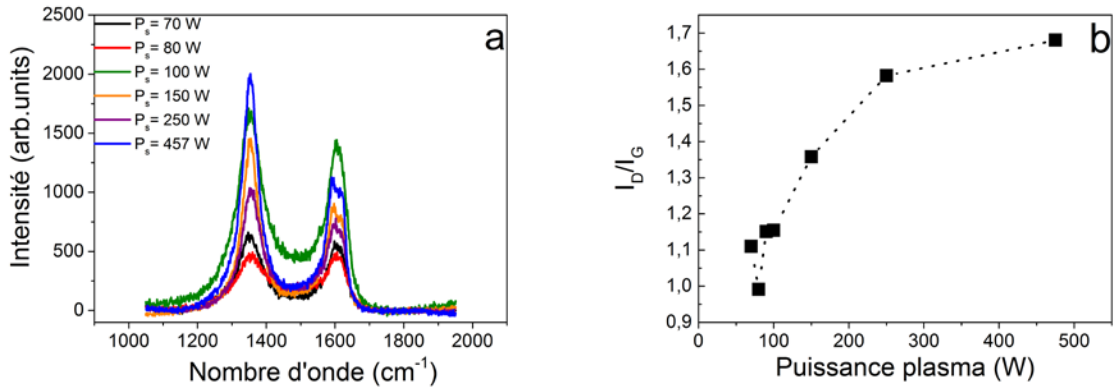


Figure 4-9: (a) Spectre Raman des essais de croissance de NTCs avec P_s = 70, 80, 100, 150, 200, et 475 W pour 12 % de C_2H_2. (b) Evolution du rapport I_D/I_G en fonction de la puissance plasma pour 12 % de C_2H_2

Ces analyses RAMAN nous ont permis de confirmer les suppositions faites lors de l'analyse par MEB : une forte puissance plasma conduit à un dépôt de carbone amorphe. Il est donc important de diminuer la puissance plasma vers des puissances inférieures à 100 W.

Dans la suite dans l'étude, nous allons donc travailler à des puissances inferieures à 100 W et nous étudierons l'influence du ratio des gaz précurseurs sur la croissance des NTCs.

4.2.2 : Effets du pourcentage de C_2H_2 sur la croissance des nanotubes de carbone

4.2.2.1 Etude par microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (TEM)

L'effet de du pourcentage de C_2H_2 nécessaire à la croissance des NTCs est alors étudié pour quatre valeurs (12 %,20 %, 25 % et 30 %) à 50 W. La Figure 4-10 présente les images MEB obtenues pour ces quatre pourcentages.

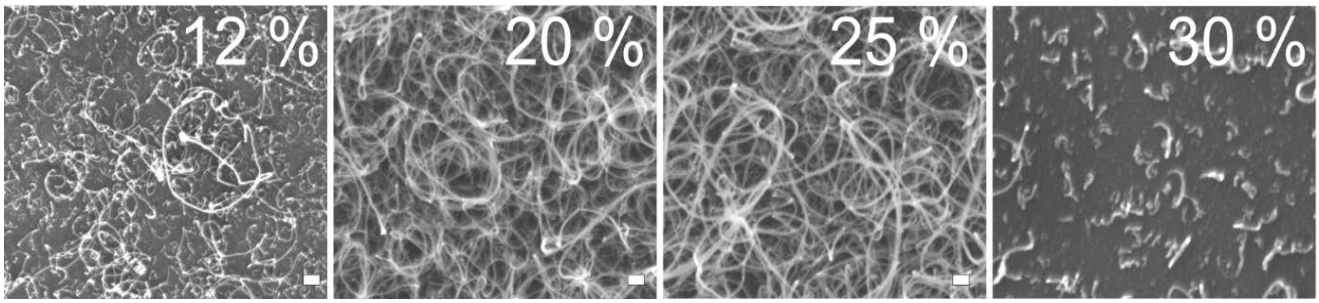


Figure 4-10: Image MEB des NTCs pour un ratio de C_2H_2 égal à 12; 20; 25 ou 30 % et P_S= 50 W (échelle 100 nm)

A 12 % de C_2H_2 correspondant à la condition optimale trouvée lors de l'étude de l'influence de la puissance (Figure 4-8) à 50 W, on observe un tapis de nanotubes avec une faible densité. Lorsque l'on augmente le pourcentage d'acétylène à 20 % et à 25 %, le tapis de nanotubes devient plus dense, avec des nanotubes longs de plus de 3 µm. Si ce pourcentage augmente jusqu'à 30 %, nous observons la présence de très courts nanotubes de carbone, et la densité du tapis de nanotubes a fortement diminué.

Nous pouvons donc conclure que la fenêtre de synthèse optimale est relativement étroite en termes de ratios de gaz et se situe autour de 20 et 25 % de C_2H_2. Si le pourcentage d'acétylène est trop faible, ici inférieur à 20 %, le phénomène de gravure par NH_3 est alors prédominant devant la croissance des NTCs. Au contraire, si le pourcentage de C_2H_2 est trop élevé, ici supérieur à 30 %, c'est le dépôt du carbone qui est prédominant.

Une analyse par microscopie électronique à transmission a été réalisée sur les deux conditions trouvées pour P_s = 50 W avec 20 % et 25 % de C_2H_2. La Figure 4-11 présente les images obtenues à fort grossissement (a et b) et plus faible grossissement (c et d).

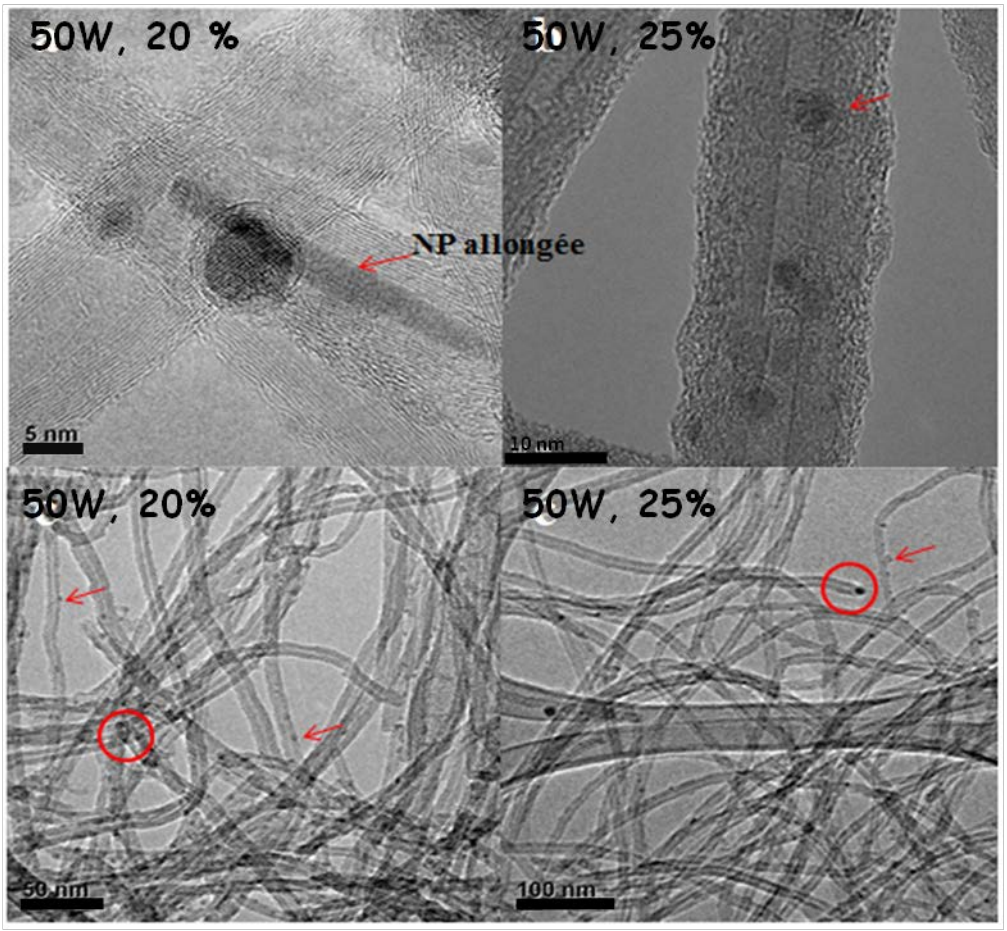


Figure 4-11: Image TEM des NTCs obtenus à Ps= 50 W avec 20 % et 25 % de C_2H_2

Pour les deux conditions, nous observons des NTCs multifeuillets. A fort grossissement, nous pouvons observer des nanoparticules sphériques ou allongées à l'intérieur des NTCs. Ces nanoparticules correspondent au nickel utilisé comme catalyseur. A faible grossissement, le catalyseur est présent au sommet des NTCs. Cela indique que la croissance des NTCs est du type "tip-growth" [153,154]. Nous pouvons aussi observer des défauts sur les parois des NTCs ou des structures du type « onion » (Figure 4-11 (50 W, 20 %)). Sur ces images TEM, nous observons aussi les parois des feuillets ainsi que la présence de nanoparticules catalytiques allongées ou sphériques à l'intérieur des NTCs. Le nombre de parois peut être estimé connaissant la distance entre deux feuilles de graphène soit 0.34 nm. Le nombre moyen de parois des NTCs à 20 % de C_2H_2 est estimé à 12. Tandis que celui des dépôts à 25 % de C_2H_2 est estimé à 18 feuillets. Cette augmentation du nombre de parois est cohérente avec l'augmentation du pourcentage de C_2H_2 [155,156].

4.2.2.2 Etude par spectroscopie RAMAN

L'étude par spectroscopie RAMAN a été faite sur les essais de croissance des NTCs pour P_s= 50 W et 20 %, 25 % et 30 % d'acétylène afin de comprendre l'effet du pourcentage d'acétylène sur la croissance des NTCs.

La Figure 4-12 présente les spectres obtenus pour une longueur d'onde incidente de 514 nm sur une plage de 1000 cm^{-1} à 3200 cm^{-1}. Outre les bandes G (1580 cm^{-1}) et D (1350 cm^{-1}) décrites au paragraphe (§4.2.1.2), on observe vers 2700 cm^{-1} une bande D'. L'intensité de cette bande est proportionnelle au nombre de parois des NTCs [147,150,157].

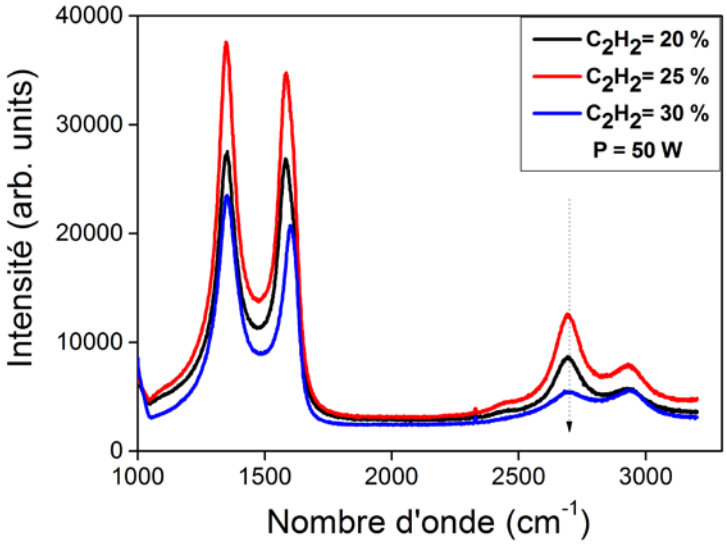


Figure 4-12: Spectres Raman effectués sur des échantillons réalisés à C_2H_2 = 20 %, 25 % et 30 % pour P_s = 50 W

La bande D' est présente pour l'ensemble des conditions de croissance. Pour 30% de C_2H_2, la bande D' est très faible. Cette observation est cohérente avec l'analyse MEB. On remarque une augmentation du signal de la bande D' pour 25 % et 20 % de C_2H_2. Pour ces deux conditions, nous avons constaté la croissance de NTCs. De plus, la bande G' est plus intense lors de la croissance à 25 % qu'à 20 %. Cela indique un nombre de parois des NTCs plus important lors de la croissance des NTCs à 25 % ce qui est cohérent avec les analyses TEM présentées au précédent paragraphe.

En regardant l'évolution du rapport I_D/I_G donnant des informations sur la graphitisation des NTCs (Figure 4-13), on remarque que le rapport I_D/I_G augmente avec le pourcentage de C_2H_2. Cette évolution indique qu'une augmentation du pourcentage de C_2H_2 conduit à la formation de carbone amorphe. A l'inverse, une diminution de ce pourcentage conduit à une l'obtention de NTCs mieux graphitisés grâce à la gravure du carbone amorphe par l'ammoniac.

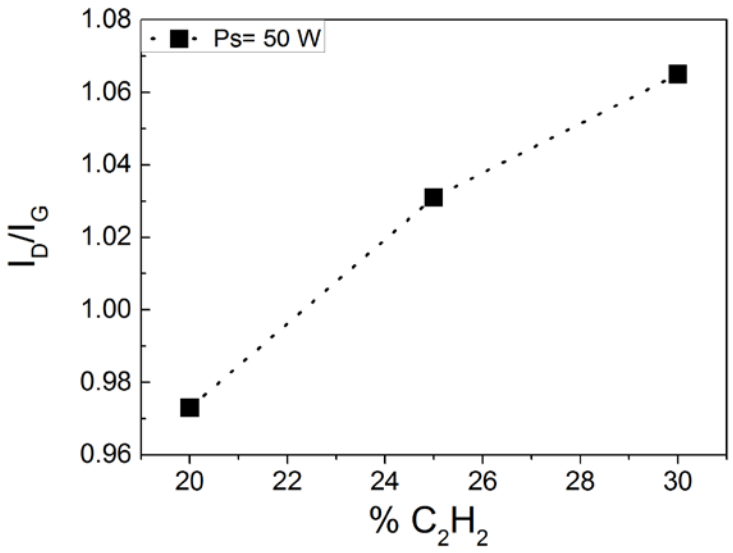


Figure 4-13: Evolution du rapport I_D/I_G en fonction du pourcentage de C_2H_2 pour une puissance plasma de 50 W

Cette première étude démontre bien la possibilité de synthèse de NTC et cerne la zone de fonctionnement du procédé en termes de paramètres de puissance et de composition du plasma. Dans la suite de cette étude, nous allons tenter de cerner plus précisément le point de fonctionnement optimal de croissance des NTCs à 1000°C.

4.2.3 : Optimisation du point de fonctionnement

Afin de confirmer l'effet du ratio et de la puissance plasma, des essais de croissance ont été faits avec Ps = 80 W et pour 20 %, 25 % et 30 % de C_2H_2. La Figure 4-14 présente les MEB obtenue à 80 W avec 20 %, 25% et 30 % de C_2H_2 ainsi que la condition déjà étudiée à P_S = 50 W pour comparaison directe. A 50 W, un tapis de NTCs est obtenu pour 25 % de C_2H_2. Lors des essais de croissance à plus faible pourcentage de C_2H_2 (20 %) ou pour un pourcentage plus élevé (30 %), la croissance des NTCs a

lieu mais avec une densité nettement plus faible. Nous retrouvons encore l'effet de compétition entre la gravure par le NH_3 à faible pourcentage de C_2H_2 et l'effet de fort dépôt du carbone pour les pourcentages plus élevés de C_2H_2. Lorsque la puissance augmente à 80 W, un tapis de NTCs est obtenu pour 20 % et 25 % de C_2H_2 alors que pour 30 % de C_2H_2, nous observons la présence de NTCs mais en très faible densité.

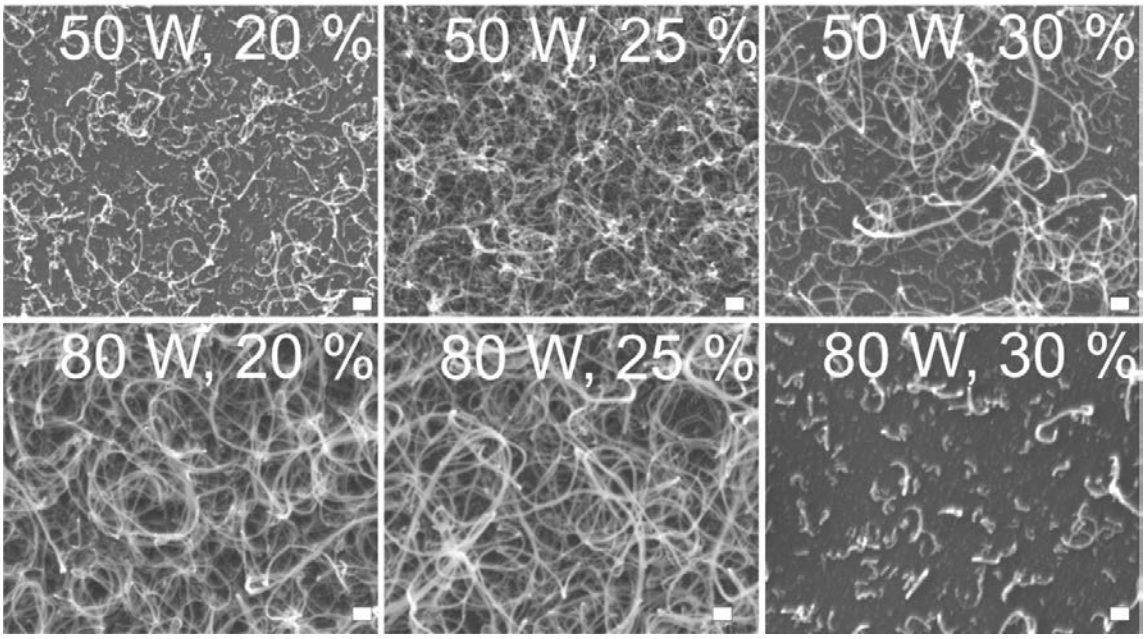


Figure 4-14 : Image MEB des croissances de NTCs avec 20, 25, et 30 % de C_2H_2 pour deux puissances plasma 50 W et 80 W (échelle 100 nm)

Par ailleurs, la densité des NTCs est plus faible à 80 W qu'à 50 W pour 30 % de C_2H_2. Cette évolution peut être due une gravure des NTCs lorsque la puissance augmente de 50 W à 80 W ou à une forte décomposition du carbone amorphe. Afin de mieux comprendre l'effet de la puissance sur la croissance des NTCs, des analyses RAMAN sont réalisées sur les croissances effectuées à 80 W. L'intensité des bandes D et G a été relevée pour l'ensemble des conditions présentées (Figure 4-14). La Figure 4-15 présente l'évolution du rapport I_D/I_G pour les deux puissances de croissance 50 W et 80 W et pour les trois pourcentages d'acétylène 20 %, 25 % et 30 %. Nous pouvons constater une évolution inverse du rapport I_D/I_G lorsque la puissance passe de 50 W à 80 W. Cette courbe montre bien que la fenêtre optimale de croissance de NTCs est très étroite et que la compétition entre l'effet de gravure et de dépôt de carbone amorphe est très sensible. Pour Ps= 80 W, une diminution du rapport I_D/I_G démontre une meilleure graphitisation des NTCs avec une augmentation du pourcentage C_2H_2 due à la gravure du carbone amorphe par l'ammoniac. En effet, pour 30 % de C_2H_2 nous n'observons quasiment plus de NTCs. Un pourcentage trop important entraine donc une gravure complète des NTCs.

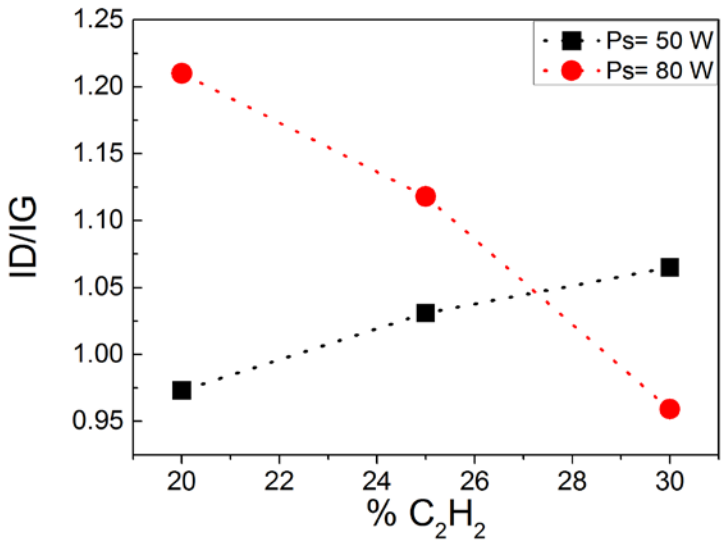


Figure 4-15: Evolution du rapport d'intensité I_D/I_G en fonction du taux de C_2H_2 pour P_s= 50 W et 80 W

Cette analyse Raman permet de bien résumer l'influence du ratio et de la puissance sur la croissance des NTCs et de mettre en évidence la complexité du choix de ces deux paramètres.

La Figure 4-17 présente des images TEM réalisées sur la condition de croissance pour Ps= 80W et 25 % de C_2H_2.

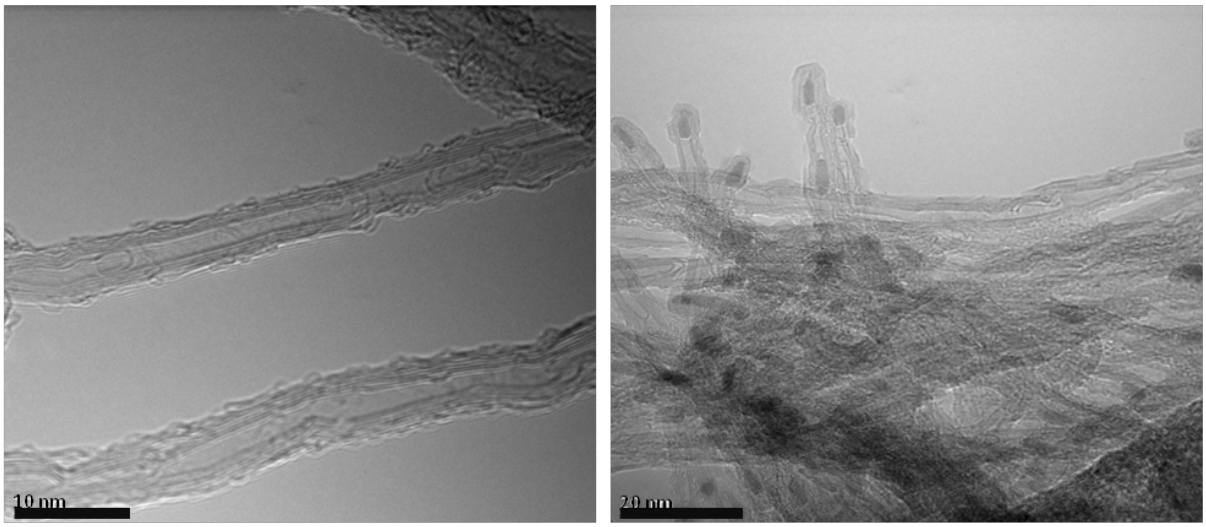


Figure 4-16: Image TEM des NTCs obtenus pour P_s= 80 W avec 25 % de C_2H_2 à fort et faible grossissement

Ces images montrent des NTCs multiparois de type "Tip-growth" comme pour les conditions précédemment étudiées [158][157][156][155][154][153][152][152][28]. Le type de croissance des NTCs n'est donc pas impacté par les conditions de puissance plasma ou de pourcentage de C_2H_2. A Ps=

80 W et 25 % de C_2H_2, le nombre de parois de ces NTCs a été estimé à 9, alors que pour les conditions faites à 50 W, le nombre de parois a été estimé 18. On a donc une diminution du nombre de parois lorsque la puissance augmente de 50 W à 80 W pour un même pourcentage de C_2H_2. La diminution du nombre est attribuée à la gravure due à la présence d'ammoniac qui est plus importante à 80 W qu'à 50 W.

La Figure 4-17, présente les spectres Raman obtenus pour ces deux conditions (25 % à 50 W et 80 W).

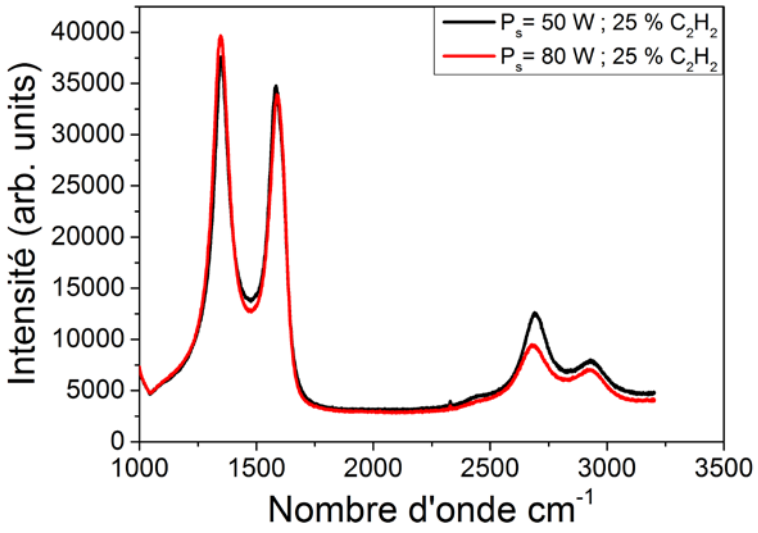


Figure 4-17: Analyses Raman effectuées sur des échantillons réalisés à $C_2H_2 = 25$ %, $P_s = 50$ et 80 W

Sur la Figure 4-17 , l'intensité de la bande D' diminue bien lorsque la puissance passe de 50 W à 80 W, ce qui est cohérent avec la diminution du nombre de parois observé lors des analyses TEM.

La Figure 4-18 résume l'étude de recherche du point de fonctionnement des NTCs à 1000 °C. En effet, pour une puissance supérieure à 50 W et un pourcentage d'acétylène inférieur à 20 % (zone A), l'effet de dépôt du carbone amorphe est prédominant. De même, pour une puissance inférieure à 50 W et un pourcentage supérieur à 30 %, l'effet de dépôt du carbone amorphe est aussi favorisé (zone A').

Au contraire, pour une puissance plasma élevée (faible), et un pourcentage élevé (faible) l'effet de gravure du carbone amorphe par le NH_3 est prédominant (zone B et B'). Dans nos conditions d'étude, le point de fonctionnement de croissance des NTCs serait entre 20 % et 30 % de C_2H_2 pour des puissances allant de 50 W à 80 W (zone C).

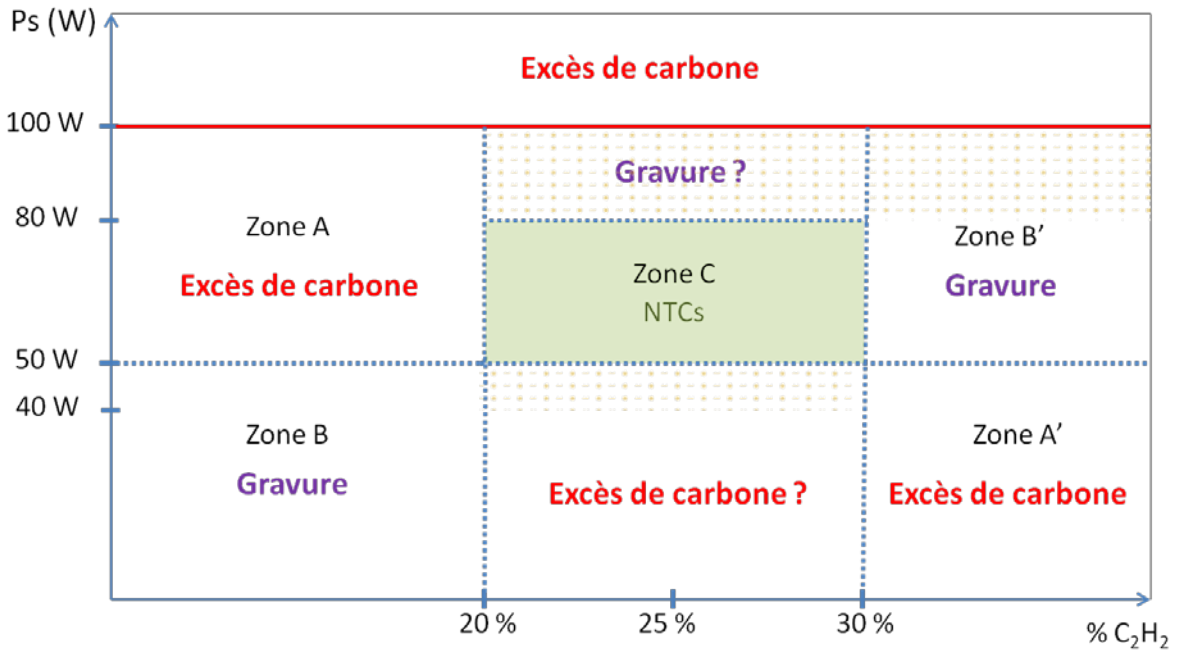


Figure 4-18: Bilan de la recherche du point de fonctionnement de croissance des NTCS en fonction des paramètres de croissance soit la puissance plasma (P_s) et le pourcentage de C_2H_2

Un point de fonctionnement de croissance des NTCs a donc été trouvé à 1000°C, la suite de cette étude doit donc se focaliser sur l'obtention des NTCs à plus basse température afin de pouvoir les intégrer sur notre dispositif électronique. La seconde partie traite donc de la recherche d'un point de fonctionnement à plus basse température.

4.3 : Recherche d'un point de fonctionnement à basse température

Lors d'essais sur la croissance des nanotubes de carbone à 1000 °C, nous avons eu un problème qui a entrainé une fusion partielle du porte-substrat nous obligeant à limiter la température de consigne à 800 °C. Le problème a malheureusement généré aussi une perte d'efficacité du transfert de chaleur de l'élément chauffant vers le porte-substrat du fait d'un mauvais contact thermique lié à la déformation du porte-substrat. Il nous a fallu ré-étalonner la température réelle de la surface du porte-substrat pour une consigne de chauffage de 800 °C avec ce mode de fonctionnement détérioré. Cette température s'est révélée être très inférieure à 800 °C. La mesure obtenue à l'aide d'un thermocouple positionné sur la surface du porte-substrat donnait 520°C. L'objectif de cette partie était donc de trouver une condition de synthèse des nanotubes de carbone avec cette nouvelle condition de température. Ce problème expérimental rencontré allait néanmoins dans le sens des objectifs du travail puisque nous cherchions à élaborer des tapis de nanotubes à des températures compatibles avec le dispositif FET à grille inversée, c'est-à-dire des températures inférieures à 700°C. Dans la suite de l'étude, cette température de 520 °C obtenue est prise comme référence.

4.3.1 : Synthèse du catalyseur à basse température

Dans ces conditions, la première étape est donc la vérification de la formation du catalyseur de nickel pour la croissance des NTCs. Une couche mince d'environ 1 nm est recuite à 520 °C durant 1h10 sous un flux d'ammoniac à 5 10^{-3} mbar. La

Figure 4-19 (a) présente une image MEB du recuit de la couche mince de nickel à 520 °C et la

Figure 4-19 (b) présente l'image MEB du catalyseur utilisé lors de la croissance à 1000 °C pour comparaison.

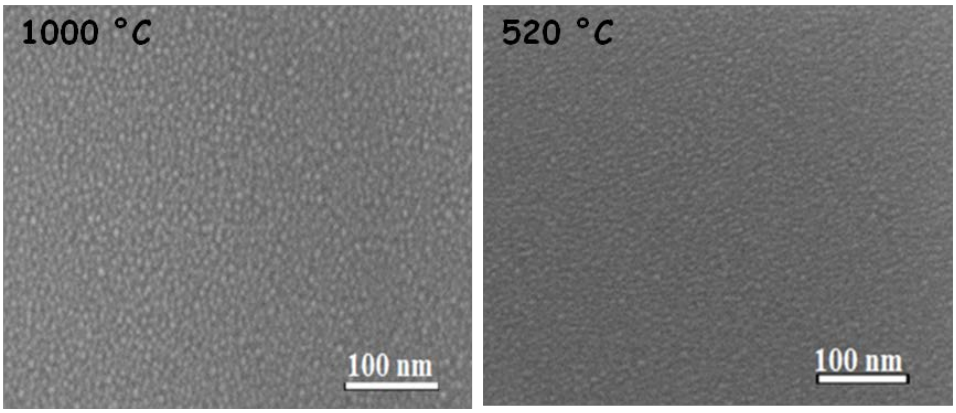


Figure 4-19: Images MEB après un recuit de 1 nm de film de nickel à a) 520 °C et b) 1000 °C

Nous observons donc une bonne dispersion du catalyseur à 520 °C la formation du catalyseur est alors validée et est possible à 520 °C. Les essais de croissance de NTCs seront réalisés à partir des catalyseurs recuit in-situ à 520 °C.

4.3.2 : Détermination des conditions de croissance des NTCs

Afin de nous resituer dans la recherche du point de fonctionnement à plus basse température, des premiers essais de croissance ont été réalisés à 520 °C dans la plage du point de fonctionnement trouvé à 1000 °C avec une puissance plasma de 50 W pour 20, 25 et 30 % de C_2H_2. La Figure 4-20 présente les images MEB obtenues à 520 °C (a, b et c) et à 1000 °C (d, e et f) à titre comparatif.

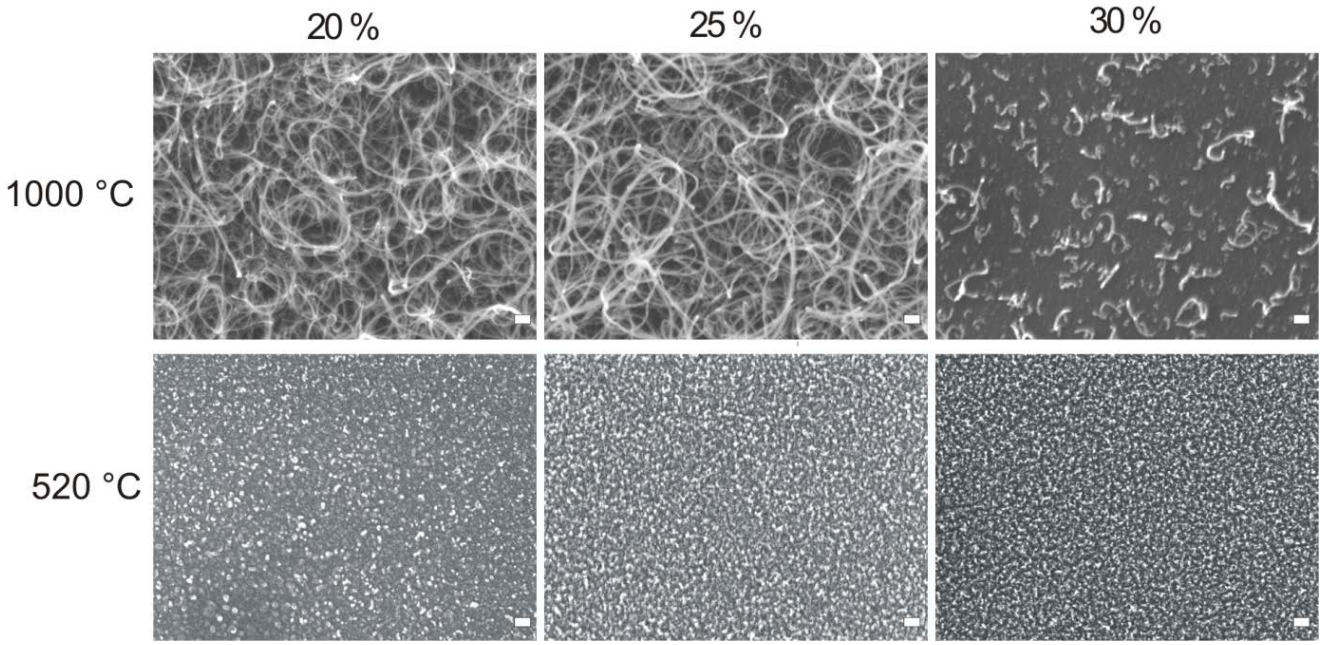


Figure 4-20: Image MEB des essais de croissance de NTCs à 520 °C pour P_s= 50 W pour 20; 25 et 30 % de C_2H_2. Image MEB de la croissance des NTCs à 1000 °C pour les mêmes conditions de croissance (échelle 100 nm)

Lors de la diminution de la température de synthèse des NTCs, la croissance n'a pas lieu pour la puissance plasma et le flux de C_2H_2 présenté sur la Figure 4-20. En effet, les dépôts sont majoritairement constitués de carbone amorphe pour 25 % et 30 % de C_2H_2. Pour 20 % de C_2H_2 à 520 °C, nous avons un début de croissance de NTCs mais le dépôt reste majoritairement constitué de carbone amorphe. Ces premiers essais vont donc permettre de déterminer une zone d'étude. En effet, lors de l'étude de la croissance des NTCs à 1000 °C, nous avons pu évaluer l'effet de la puissance plasma et du flux des gaz précurseurs. La première étude faite à 1000 °C sur la compétition entre la gravure par NH_3 et la décomposition du carbone amorphe va nous permettre de déterminer les prochains essais de croissance à 520 °C.

Pour la recherche d'un point de fonctionnement de croissance des NTCs à 520 °C, il serait donc intéressant de travailler avec des pourcentages de C_2H_2 inferieurs à 25 % et des puissances plasma inférieures à 50 W afin de moduler l'effet de la gravure et de formation de carbone amorphe. Des essais de croissance ont donc été effectués pour des puissances plasma de 40 W, 45 W et 50 W et un pourcentage de C_2H_2 de 20 %, 15% et 10 %. La Figure 4-21 présente les images MEB des conditions de croissance choisies.

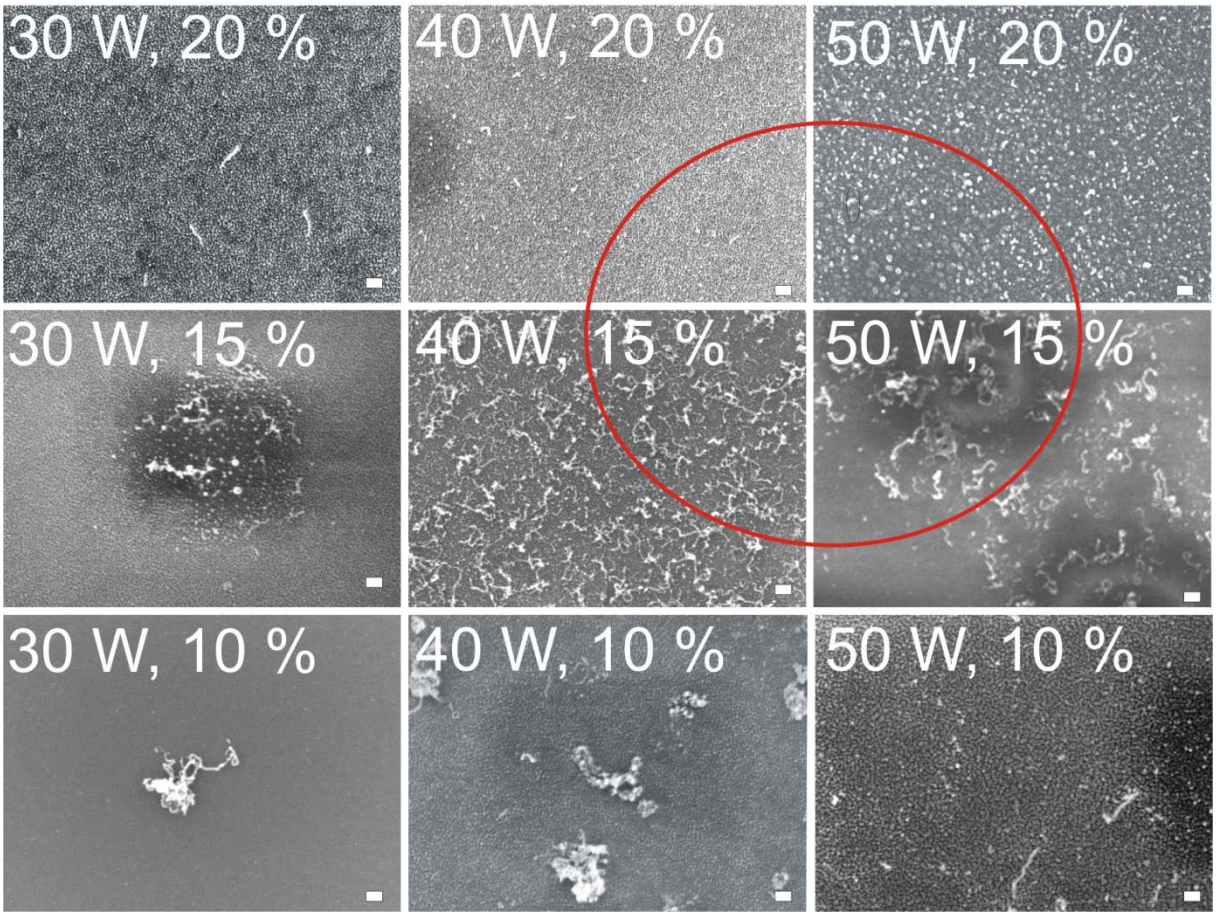


Figure 4-21: Image MEB de la croissance de NTCs à 520 °C pour trois puissances plasmas : 30; 40 et 50 W et trois pourcentages de C_2H_2: 10; 15 et 20 % (échelle 100 nm)

Pour une puissance plasma de 50 W et 20 % de C_2H_2, le dépôt est principalement constitué de carbone amorphe. Lorsque le pourcentage de C_2H_2 diminue, on aperçoit la croissance de quelques NTCs à 15 % puis une majorité de carbone amorphe à 10 % de C_2H_2. D'un autre côté, si la puissance plasma diminue à 40 W toujours pour 20 % de C_2H_2, on observe la présence de quelques NTCs, mais à 30 W le dépôt est complètement amorphe. D'autre part, si la puissance plasma et le pourcentage de C_2H_2 sont légèrement diminués à 40 W et 15 % on observe aussi la présence de NTCs alors que pour toutes les autres conditions (15 %, 30 W; 10 %, 30 W et 10 %, 40 W) le dépôt est constitué

principalement de carbone amorphe. Cette deuxième étude nous permet de réduire la zone de recherche. La recherche d'un point de fonctionnement a donc continué en ajoutant un pourcentage et une puissance intermédiaire de 17%, P_S =45 W (cercle rouge Figure 4-21) et en augmentant le pourcentage de C_2H_2 à 25 % pour les trois puissances étudiées. Les images MEB pour ces conditions sont présentées sur la Figure 4-22 et encadrées en rouge.

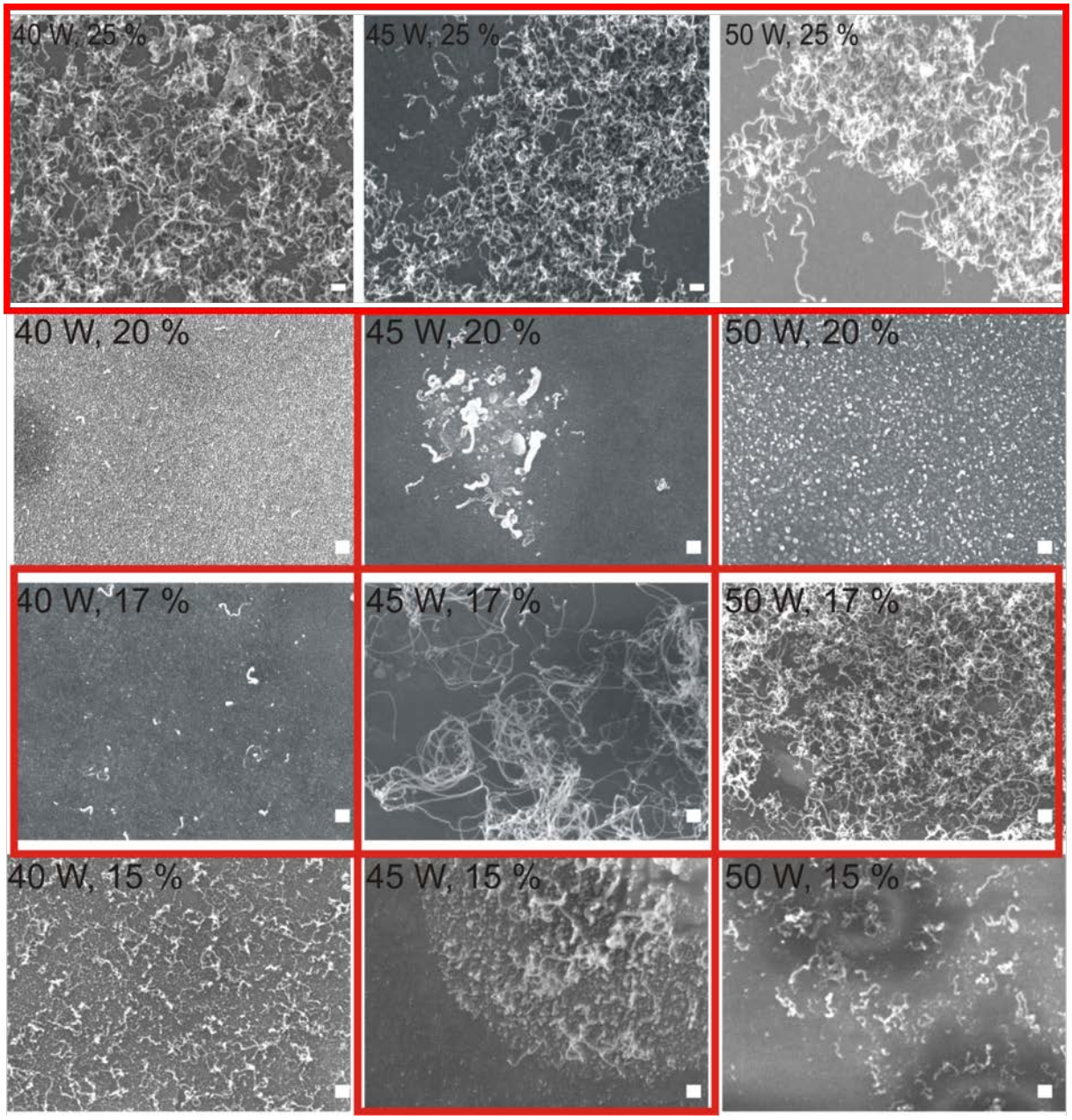


Figure 4-22: Croissance de NTCs pour trois puissances plasma: 40, 45 et 50 W et quatre pourcentages de C_2H_2: 25 ; 20; 17 et 15 % (échelle 100 nm)

Pour les nouvelles conditions de croissance des NTCs, nous observons la présence de NTCs pour l'ensemble des conditions étudiées. Aucune des conditions ne donne un tapis de NTCs dense et uniforme. Nous observons plutôt des croissances localisées. Cependant, pour 25 % de C_2H_2, nous observons une densité de NTCs plus importante. Les Figure 4-24 et Figure 4-24 présentent des images MEB pour les deux conditions pour lesquelles la croissance des NTCs fut la plus abondante. Ces essais confirment tout de même que nous sommes proches du point de fonctionnement de croissance des NTCs à basse température. Le point de fonctionnement de la croissance des NTCs à 520 °C pourrait se trouver dans une plage de puissance plasma entre 40 W et 50 W pour un pourcentage de C_2H_2 variant entre 15 % et 25 %.

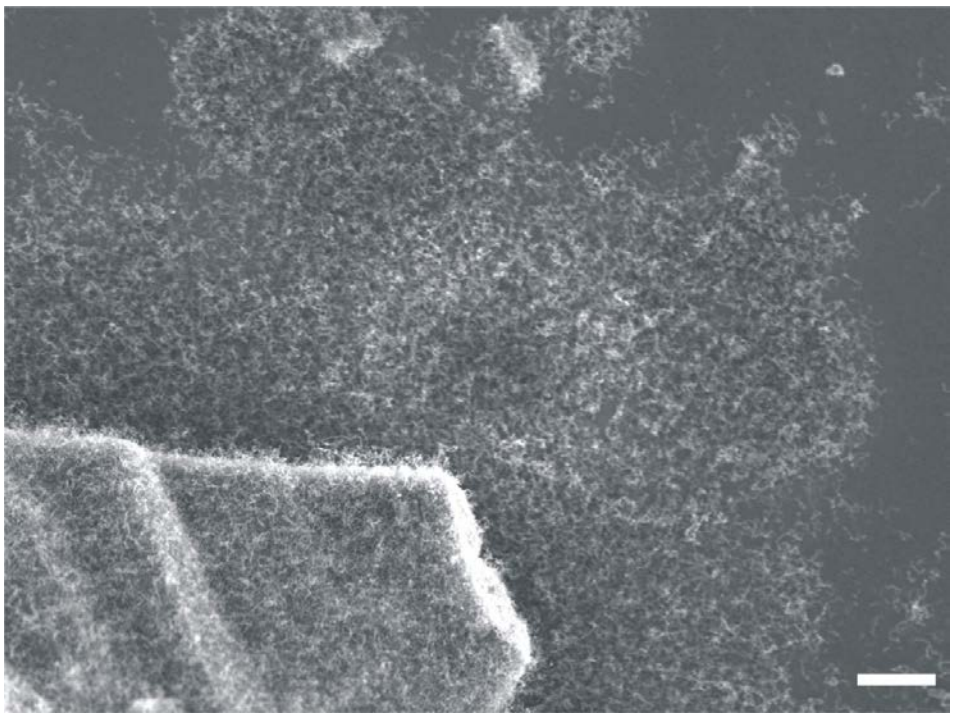


Figure 4-23 : Image MEB de la croissance des NTCs à 520 °C pour P_s= 45 W et 25 % de C_2H_2 (échelle 1 µm)

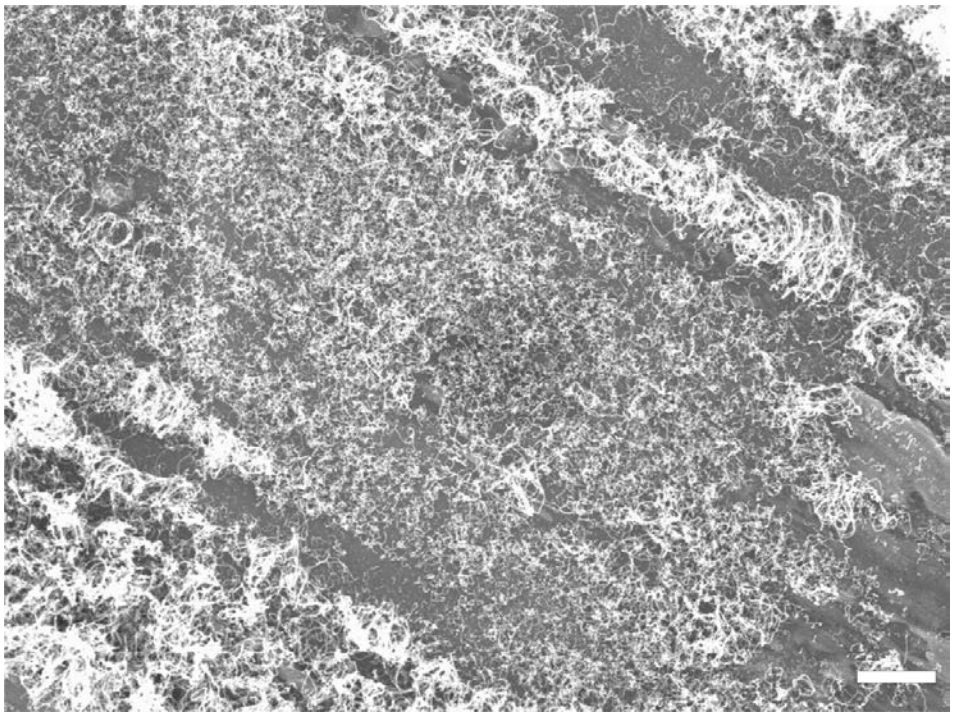


Figure 4-24: Image MEB de la croissance des NTCs à 520 °C pour P_s= 50 W et 17 % de C_2H_2 (échelle 1 µm)

Afin d'affiner le point de fonctionnement de croissance des NTCs à 520 °C une modification de la polarisation du substrat permettrait d'appliquer un champ électrique afin de modifier l'orientation des NTCs et d'augmenter le pouvoir catalytique du catalyseur. Par contre, une augmentation de la polarisation du substrat diminue la vitesse de croissance des NTCs [4] et cause une augmentation de l'effet de gravure due à l'ammoniac. Il serait donc important de faire une étude sur l'effet de la polarisation substrat et la pression afin de trouver un point de fonctionnement. Cette étude n'a pas pu être réalisée du fait d'un dysfonctionnement du système de polarisation.

Conclusion

Nous avons dans un premier temps étudié la mise en place du catalyseur de nickel après plusieurs essais de température de recuit et d'épaisseurs des couches minces. Nous avons pu conclure que la condition optimale d'obtention de nanoparticules bien dispersées est pour une épaisseur d'environ 1 nm pour toutes les températures de recuit : 800 °C, 900 °C et 1000 °C. Par la suite, la recherche d'un point de fonctionnement à 1000 °C puis à plus basse température a été faite en faisant varier deux paramètres : la puissance plasma et le ratio des précurseurs soit C_2H_2 et NH_3. A travers l'étude de ces deux paramètres, nous avons pu voir la complexité du procédé de la croissance des NTCs. En effet, les effets liés à la puissance plasma dépendent du ratio des précurseurs. Pour une puissance plasma et un ratio donnés il y aura une compétition entre la gravure et la décomposition du

carbone. Il est donc important de bien comprendre ces phénomènes afin de trouver un point de fonctionnement de la croissance des NTCs. L'étude de ces phénomènes a pu être possible grâce à des analyses MEB, TEM et Raman sur les échantillons.

A 1000 °C une zone de croissance de NTCs a été trouvée pour une puissance plasma se situant à 50 W ou 80 W avec un pourcentage de C_2H_2 variant de 20 % et 30 %. Dans ces conditions, les NTCs obtenus sont de type "Tip-growth" avec un nombre de parois variant de 9 à 18. A basse température, soit 520 °C, une zone de croissance de NTCs a été trouvée pour une puissance plasma entre 40 W et 50 W et un pourcentage de C_2H_2 entre 15 % et 25 %. Cependant, nous n'avons pas obtenu de tapis de NTCs dense et homogène. Un problème survenu sur le porte substrat chauffant ne nous a pas permis d'étudier des conditions de synthèse à des températures intermédiaires entre 520 et 1000°C. Il est important de trouver une fenêtre de croissance de NTCs inférieure à 700 °C, température maximale du dispositif étudié au cours de cette thèse. Ces premiers résultats démontrent bien la possibilité de trouver une zone à basse température compatible avec les contraintes de température du dispositif qui doit permettre une synthèse des nanotubes directement sur la surface active de transistor.

En termes de perspectives, afin d'affiner la recherche du point de fonctionnement de la croissance des NTCs, Il serait intéressant par la suite de modifier d'autres paramètres de croissance comme la pression de croissance ou la polarisation du porte substrat afin d'optimiser la recherche du point de fonctionnement.

Sommaire du chapitre 5

5.1 : Etude de l'effet de la température sur les couches minces cuivre/carbone 118
5.1.1 : Composition chimique par analyse dispersive en énergie 118
5.1.2 : Etude morphologique des couches minces 120
5.1.2.1 : Microscopie électronique à balayage 120
5.1.2.2 : Microscopie à force atomique 130
5.1.2.3 : Microscopie électronique à transmission 131
5.1.2.4 : Conclusion de l'étude morphologique 131
5.1.3 : Microstructure des couches minces Cu/C par DRX 132
5.1.4 : Conductivité électrique 134

5.2 : Couches minces de carbone poreux 135
5.2.1 : Etude morphologique 136
5.2.1.1 : Microscopie électronique à balayage 136
5.2.1.2 : Microscopie électronique à transmission 140
5.2.2 : Une estimation de la porosité ouverte et de la surface spécifique développée. 142
5.2.3 : Microstructure des couches minces de carbone nanoporeux par RAMAN 144
5.3 : Conclusion 147

Chapitre 5 Synthèse de carbone poreux à partir de couches minces nanocomposites cuivre/carbone

Ce chapitre est consacré à la synthèse de carbone poreux obtenu à partir d'une gravure chimique de couches minces nanocomposites cuivre/carbone (nc-Cu/C). Au cours d'une précédente thèse réalisée par N.Bouts [1], il a été démontré que la taille des pores dépend fortement de la taille des nanoparticules de cuivre présentes dans les couches minces nc-Cu/C qui est modulée par la composition initiale en cuivre présente dans le matériau. Cette étude a été réalisée à température ambiante. Nous avons alors essayé de moduler la taille des pores en modifiant la température du porte substrat durant le dépôt des couches minces nc-Cu/C. Une augmentation de la température de dépôt devrait permettre d'augmenter la taille des nanoparticules de cuivre présentes dans les couches minces nc-Cu/C et donc d'augmenter la taille des pores après gravure. L'intérêt d'une modification de la taille des pores est d'augmenter la surface spécifique du matériau et par la suite d'augmenter la sensibilité du capteur développé. Dans ce chapitre, l'effet de la température de consigne du porte-substrat est étudié pour la synthèse des couches minces cuivre/carbone (nc-Cu/C) par co-pulvérisation cathodique à partir de quatre températures : température ambiante (RT), 400 °C, 500 °C et 600 °C pour quatre conditions de puissance de cuivre : P_{Cu} = 25 W, 50 W ,75 W et 100 W. Ces couches seront ensuite gravées par voie chimique pour l'obtention de carbone poreux durant 1 min dans de l'acide nitrique à 70 %. Ce chapitre est donc découpé en deux parties. La première partie traite de l'effet de la température sur les propriétés morphologiques, cristallines et électriques des couches minces nc-Cu/C. La deuxième partie traite de l'impact de la température sur l'obtention des couches minces de carbone poreux.

5.1 : Etude de l'effet de la température sur les couches minces cuivre/carbone

5.1.1 : Composition chimique par analyse dispersive en énergie

La composition des couches minces nc-Cu/C à température ambiante (RT) est évaluée par analyse dispersive en énergie (EDX) afin d'obtenir la composition chimique en volume. Dans les conditions d'étude, la puissance au niveau de la cible de graphite (P_G) est fixée à 100 W. La composition des couches minces nc-Cu/C est modifiée en faisant varier la puissance sur la cible (P_{Cu}) de cuivre. Quatre puissances d'étude sont choisies P_{Cu}= 25, 50, 75 et 100 W. L'évolution de la proportion de cuivre de carbone et d'oxygène pour le rapport de puissance P_{Cu}/P_G allant de 0,25 à 1 est représentée sur la Figure 5-1.

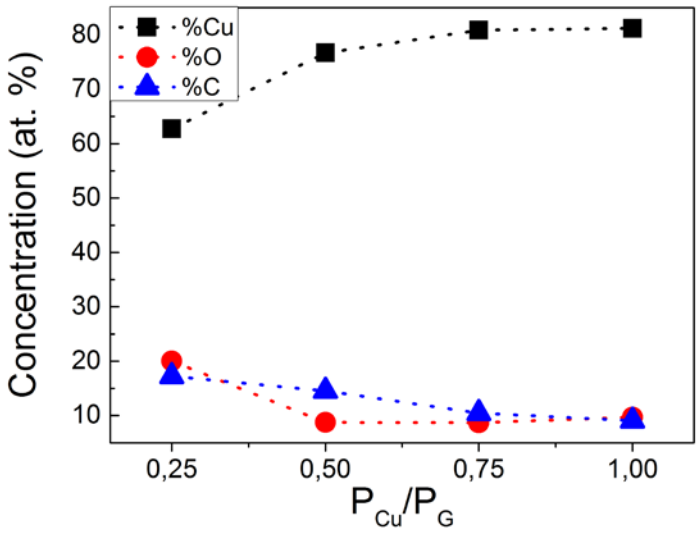


Figure 5-1 : Evolution de la composition chimique des couches minces nc-Cu/C en fonction du rapport de puissance P_{Cu}/P_G pour des dépôts effectués à température ambiante

Dans ces conditions d'étude à température ambiante (RT), le pourcentage de cuivre varie de 62 at. % à 81 at.% pour une augmentation de la puissance de cuivre P_{Cu} allant de 25 W à 100 W. Le pourcentage de carbone varie de 17 at. % à 9 at. %. Cette analyse montre la présence d'oxygène qui varie entre 20 at.% à 9 at.%.

Afin d'évaluer l'impact de la température de dépôt sur la composition des couches minces nc-Cu/C, une étude similaire est faite à 400 °C, 500 °C et 600 °C. La Figure 5-2 présente les résultats obtenus.

Pour l'ensemble des températures étudiées, le pourcentage de carbone diminue lorsque la puissance P_{Cu} passe de 25 W à 100 W. Cette évolution est cohérente avec les résultats attendus. En

effet, la composition des couches minces nc-Cu/C est pilotée par la puissance appliquée sur la cible de cuivre. Une augmentation de la température du porte substrat ne modifie pas l'évolution de la proportion de carbone dans les couches minces nc-Cu/C par rapport aux pourcentages obtenus à RT (Figure 5-2).

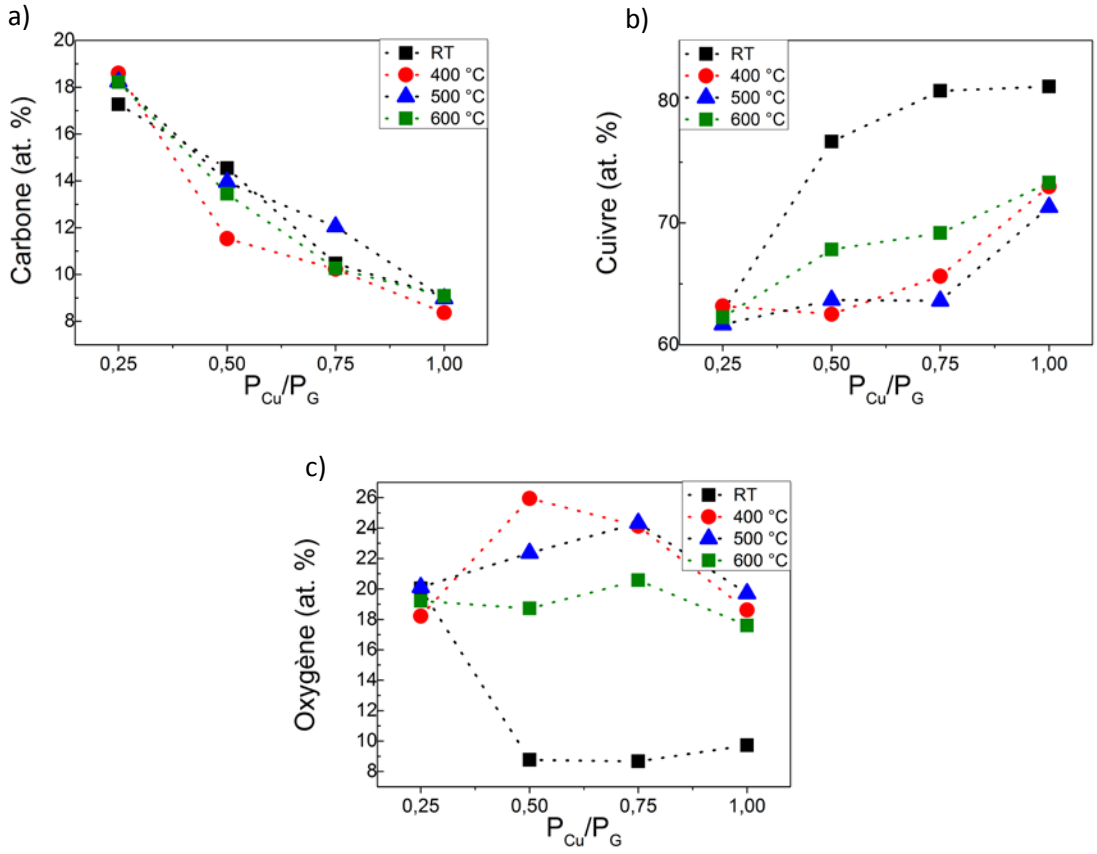


Figure 5-2 : Evolution du pourcentage de carbone (a), de cuivre (b) et (c) d'oxygène des couches minces nc-Cu/C en fonction de la puissance P_{Cu}, pour toutes les températures du porte-substrat : 400 °C, 500 °C et 600 °C

Contrairement aux pourcentages de carbone, les pourcentages de cuivre (Figure 5-2(b)) et d'oxygène (Figure 5-2 (c)) sont modifiés lors des dépôts de couches minces nc-Cu/C en température par rapport aux conditions à RT. Une augmentation de la température se traduit par une diminution du pourcentage de cuivre au détriment du pourcentage d'oxygène dans les couches minces nc-Cu/C. Afin de mieux évaluer l'influence de la température sur les compositions de couches minces nc-Cu/C, il est préférable de s'affranchir de l'oxygène. La Figure 5-3 présente alors l'évolution du rapport Cu/C en fonction de la température pour toutes les conditions de puissance P_{Cu}. Le rapport Cu/C diminue en fonction de la température pour toutes les conditions P_{Cu}. Par contre, pour une température donnée, on retrouve l'augmentation du rapport Cu/C en fonction de la puissance P_{Cu}.

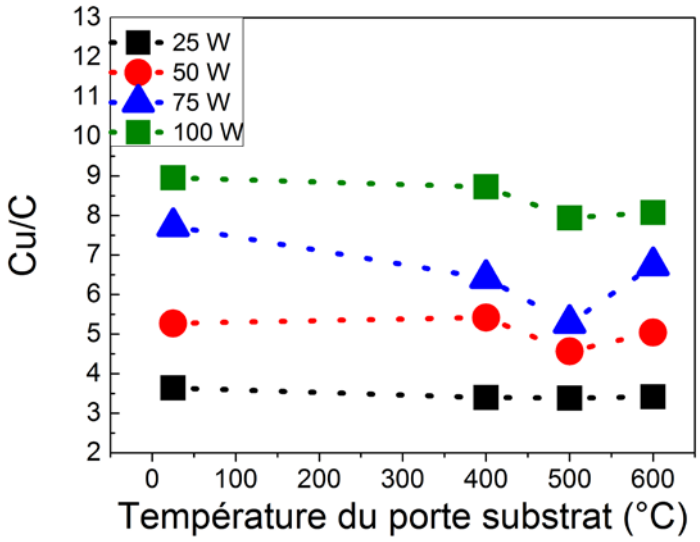


Figure 5-3 : Evolution du rapport Cu/C en fonction de la température du porte substrat : RT, 400 °C, 500 °C et 600 °C pour P_{Cu}= 25, 50, 75 et 100 W

L'augmentation du pourcentage d'oxygène sûrement due à l'oxydation du cuivre dans les couches minces nc-Cu/C avec une augmentation de la température qui rend le dosage du carbone assez difficile. Néanmoins, nous retrouvons l'influence de la puissance sur le pourcentage de cuivre à une température donnée. Suite à ces résultats, toutes les prochaines études seront évaluées en fonction des conditions de dépôt, en particulier la puissance de cuivre P_{Cu} et non en fonction de la composition de couches minces nc-Cu/C.

5.1.2 : Etude morphologique des couches minces

5.1.2.1 : Microscopie électronique à balayage

Afin d'évaluer l'effet de la température sur la morphologie des couches minces nc-Cu/C, des images MEB en plein champ et en tranche ont été réalisées. La Figure 5-4 présente l'évolution de la morphologie des couches minces nc-Cu/C à température ambiante (RT) et à 500 °C en fonction de la puissance appliquée sur la cible de cuivre (P_{Cu}). A température ambiante, les couches minces nc-Cu/C, présentent une morphologie granulaire. Cette morphologie a déjà été étudiée dans une précédente thèse [121], elle correspond à des nanoparticules de cuivre encapsulées dans une matrice de carbone. Pour une température de dépôt fixe à RT ou à 500 °C, l'évolution de la morphologie en fonction de la puissance P_{Cu} est la même.

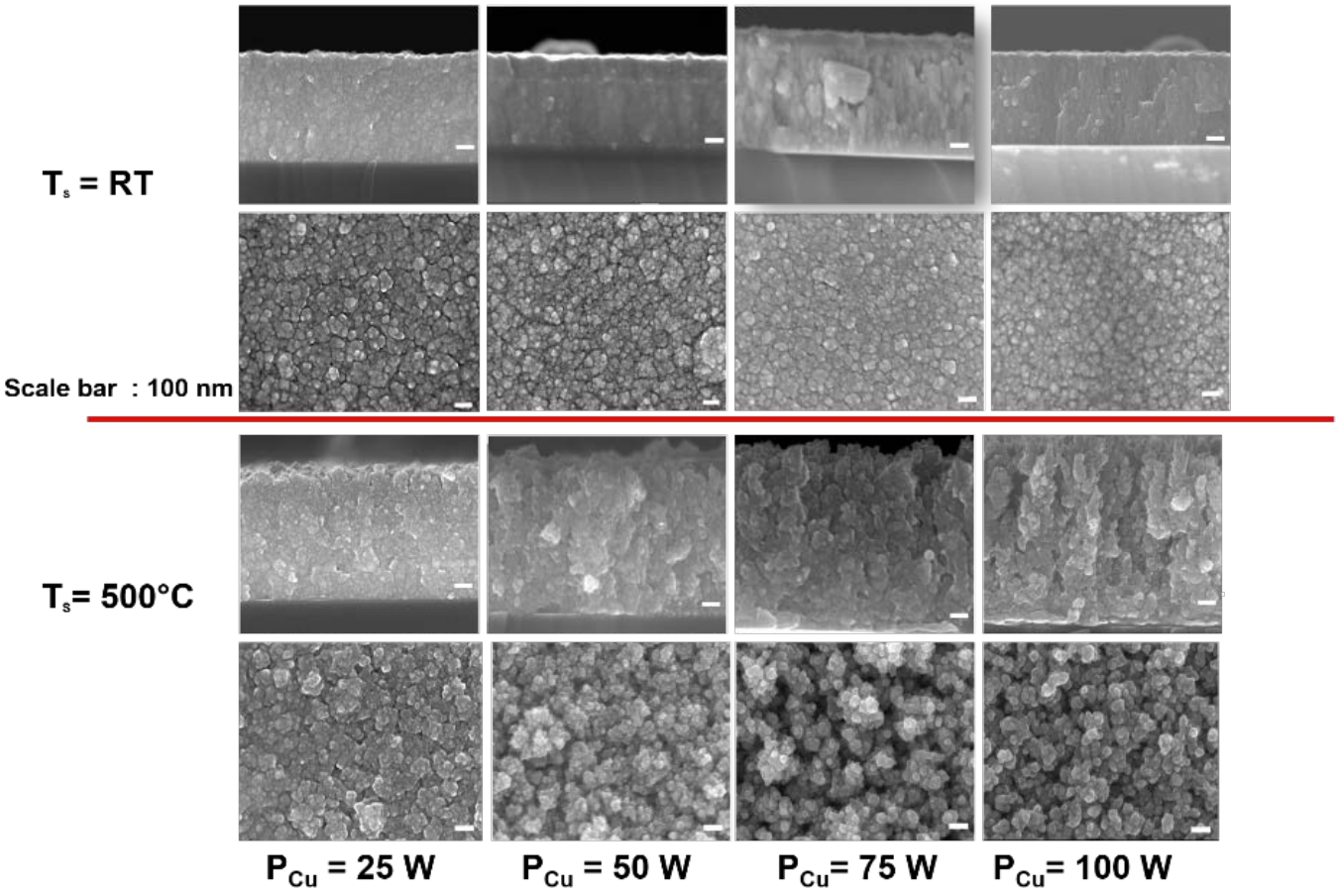


Figure 5-4 : Images par microscopie électronique à balayage de couches minces nc-Cu/C obtenues à température ambiante et à 500 °C pour différentes valeurs de P_{Cu} : 25, 50, 75 et 100 W

Si l'on regarde l'effet de la température, nous observons une modification morphologique à 500 °C. Pour une même puissance P_{Cu}, nous observons une augmentation de la porosité des couches minces nc-Cu/C (Figure 5-5).

Cette évolution est aussi observée pour les autres températures étudiées. En effet, la Figure 5-5 présente l'effet de la température sur la morphologie des couches minces nc-Cu/C pour P_{Cu}= 50 et 75 W. Lorsque la température du porte-substrat augmente de RT à 600 °C, nous observons une augmentation de la porosité des couches minces nc-Cu/C.

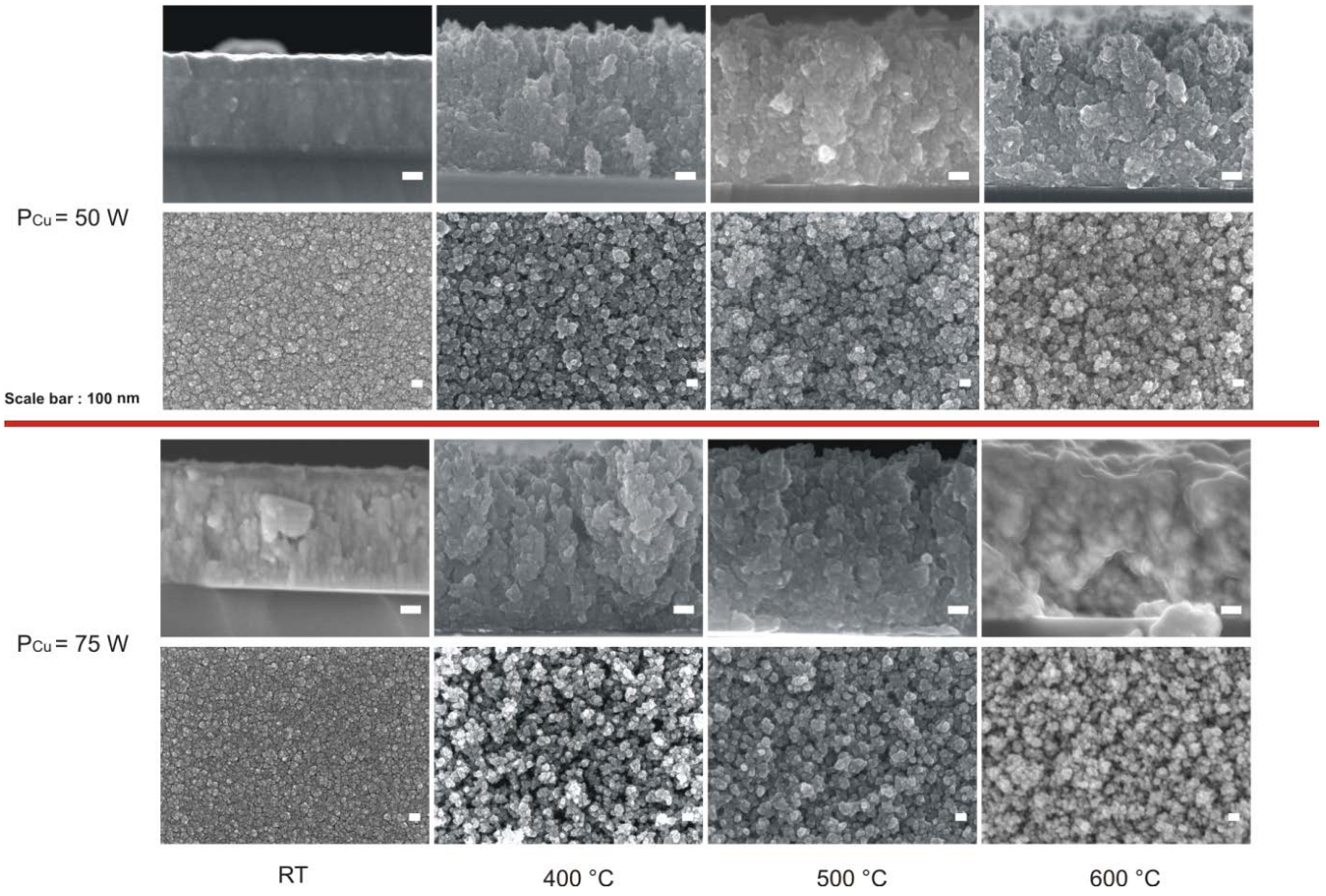


Figure 5-5 : Images par microscopie électronique à balayage de couches minces nc-Cu/C obtenues pour P_{Cu} = 50 (a-d) et 75 W (e-h) pour différentes températures du porte-substrat : RT, 400 °C, 500 °C et 600 °C

De plus, nous pouvons constater une modification de l'épaisseur des couches minces pour un même temps de dépôt. Pour rappel, le temps de dépôt des couches minces nc-Cu/C a été fixé afin d'obtenir des couches minces d'environ 500 nm à RT. Ce temps de dépôt est égal à 60 min, 35 min, 25 min et 20 min pour une P_{Cu} allant de 25 W à 100 W et a été conservé pour les dépôts à température plus élevée. L'épaisseur des couches minces nc-Cu/C a été extraite à partir des clichés MEB en tranche. La Figure 5-6 présente l'évolution de la vitesse de dépôt déduite de ces mesures pour toutes les conditions de dépôt étudiées.

L'évolution de la vitesse de dépôt traduit l'évolution de l'épaisseur pour toutes les conditions étudiées car la vitesse de dépôt est définie par l'équation suivante :

$$v = \frac{e}{t} \qquad \text{Équation 5-1}$$

avec e l'épaisseur des couches minces nc-Cu/C mesurée à partir des images MEB et t le temps de dépôt fixe pour chaque valeur de P_{Cu}.

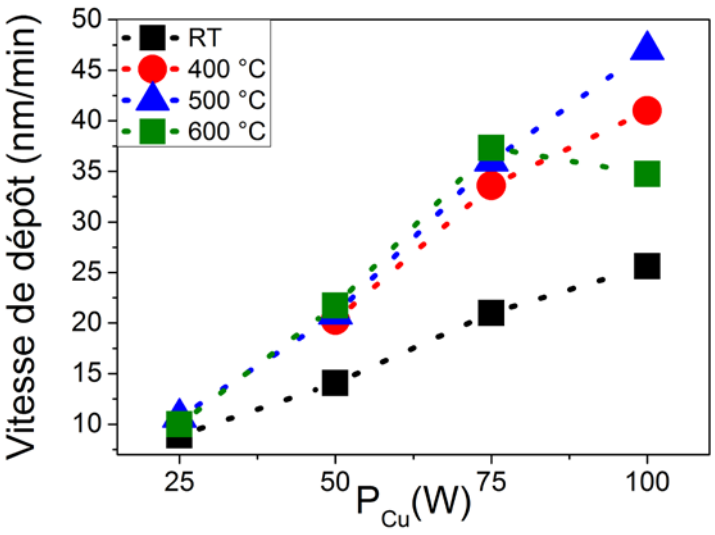


Figure 5-6 : Evolution de la vitesse de dépôt des couches minces nc-Cu/C pour P_{Cu} allant de 25 à 100 W et pour une température du porte-substrat variant de RT à 600 °C

Pour P_{Cu} égale à 25 W, la température de dépôt n'affecte pas la vitesse de dépôt, elle reste de l'ordre de 10 nm/min. Par contre, pour toutes les autres conditions de dépôt, on observe une augmentation de la vitesse de dépôt. Pour PCu= 75 W, la vitesse de dépôt passe de 20 nm/min à RT à 38 nm/min à 600 °C. La vitesse de dépôt est quasiment doublée. Cette évolution est cohérente avec l'augmentation de la porosité observée Figure 5-4 et Figure 5-5.

Cette augmentation de l'épaisseur peut paraitre surprenante et en contradiction avec les études en température sur les couches minces métal/carbone pour lesquelles une augmentation de la température de dépôt provoque une densification des couches plutôt qu'une augmentation de la porosité [159]. Cette modification est sûrement due à une modification du mécanisme de croissance des couches minces nc-Cu/C. Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer cette évolution :

Hypothèse 1 : La modification de la morphologie des couches minces nc-Cu/C avec la température serait due à une modification de la croissance des couches minces de cuivre avec l'augmentation de la température de dépôt. En effet, le carbone et le cuivre ne sont pas solubles [160] et leur comportement au cours de la croissance pourrait être considéré comme indépendant. Nous pouvons observer que la porosité des couches minces nc-Cu/C augmente avec P_{Cu} à une température fixe. De plus, des travaux ont montré qu'il est possible d'obtenir du cuivre poreux par PVD à 570 °C [161] ou à température plus faible soit 200 °C [162]. Lopez et al [161], attribue la formation du cuivre poreux à une augmentation des processus de nucléation répétée sur les grains de cuivre et à une intercroissance incomplète, ce qui conduit à une porosité élevée [161]. Cette augmentation de la porosité a aussi été

observée durant une étude similaire sur les couches minces de nickel [163], ou dans le cas de couches minces nanocomposites de cuivre/carbone par PECVD [164]. Perekrestov et al propose une seconde explication basée sur la migration des joints de grains dans la matrice cristalline [162]. En effet, un joint de grain peut se déplacer, impliquant un réarrangement des atomes d'un cristal vers un autre atome dans le matériau. Pour que cette migration ait lieu, il faut une réduction de l'énergie libre du métal et une augmentation de la température afin d'augmenter la mobilité des atomes [165]. La vitesse de migration peut être définie par :

$$v = F.M \qquad \text{Équation 5-2}$$

Avec F la force motrice et M la mobilité intrinsèque qui dépend en particulier de la température et de la structure des joints.

Une augmentation de la température, entraine une augmentation de la vitesse de migration des joints de grains et donc une augmentation de la porosité du matériau observée. De plus, le coefficient de diffusion du cuivre augmente de $1.3x10^{-16}$ cm²/s à $1.2x10^{-13}$ cm²/s lorsque la température passe de 300 °C à 700 °C [166].

Hypothèse 2 : La modification de la morphologie des couches minces nc-Cu/C avec la température serait due à un dépôt sous incidence oblique (rappel : l'axe du magnétron a un angle de 30 degrés par rapport à la normale à la surface du substrat), combinée avec une rotation du porte-substrat durant le dépôt. En effet, le procédé de dépôt est un procédé de pulvérisation cathodique co-focale avec un angle d'incidence de 30 ° de l'axe du magnétron sur la surface du substrat en rotation. L'augmentation de la porosité serait alors due à un effet d'ombrage durant le dépôt.

La Figure 5-7 représente une schéma d'un modèle de croissance de matériau avec un angle incident incluant l'effet d'ombrage et de diffusion de surface [167].

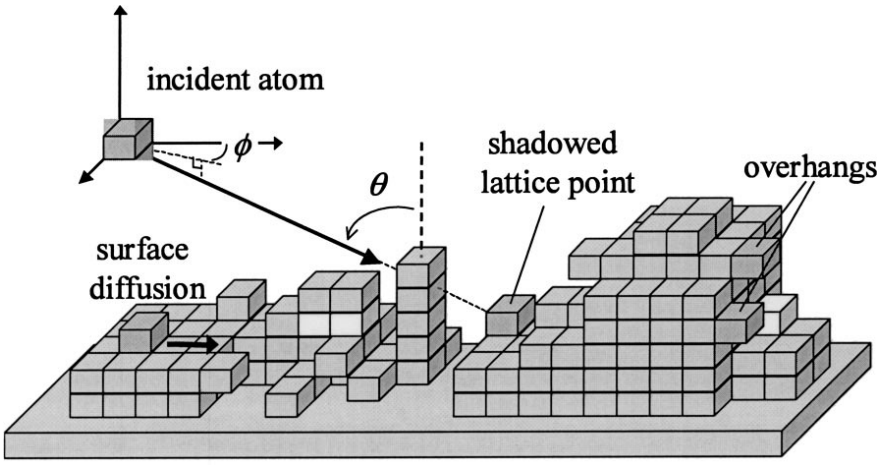


Figure 5-7 : Un schéma en trois dimensions à partir de simulations de Monte Carlo pour le dépôt à angle oblique [167]

Afin de comprendre l'origine de l'augmentation de la porosité et de l'épaisseur des couches minces nc-Cu/C, une étude en température a été faite sur le dépôt de cuivre seul avec rotation du porte substrat (**hypothèse 1**) et une deuxième sur le dépôt des couches minces nc-Cu/C et de cuivre seul sans rotation du porte-substrat (**hypothèse 2**).

La Figure 5-8 présente les images MEB en tranche et en plein champ d'une couche mince de cuivre obtenue à P_{Cu} = 75 W pour les différentes températures étudiées avec une rotation du porte-substrat égale à 5tr/min.

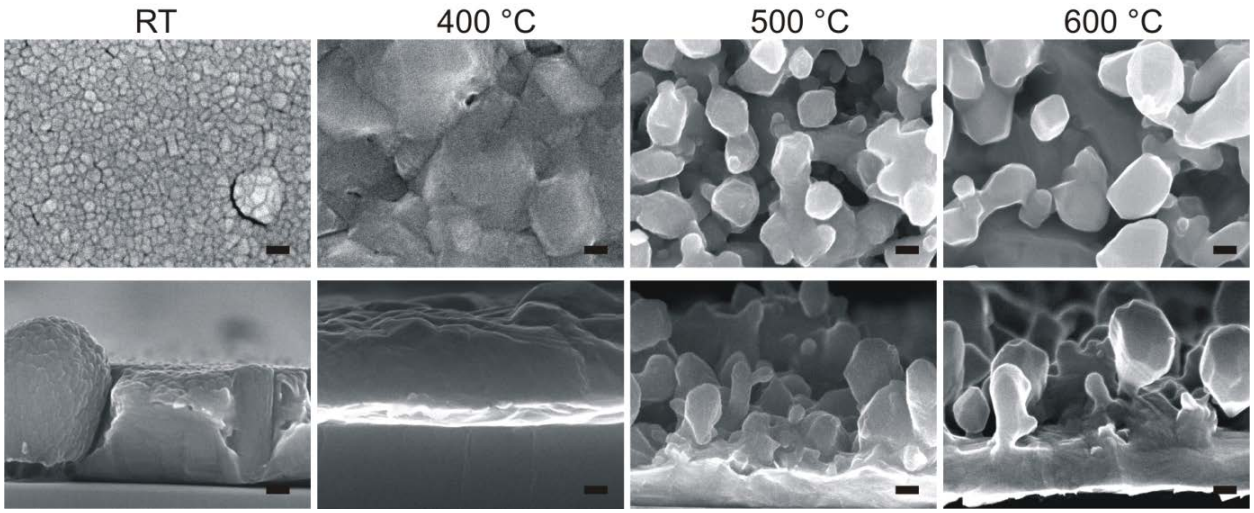


Figure 5-8: Images MEB en tranche et en plein champ de couches minces de cuivre obtenues à P_{Cu} = 75 W pour différentes températures : RT, 400 °C, 500 °C et 600 °C avec une rotation du porte-substrat (échelle 100 nm)

A RT, les couches minces de cuivre ont une morphologie compacte colonnaire avec une très faible porosité de surface. A 500 °C et à 600° C, on observe un matériau complètement poreux. Cette observation va bien dans le sens de l'hypothèse 1. La restructuration du cuivre avec la température doit donc avoir un impact sur la croissance des couches minces nc-Cu/C. L'hypothèse est alors confirmée, la modification morphologique des couches minces nc-Cu/C avec la température est due à la restructuration du cuivre.

Nous allons maintenant nous intéresser à la deuxième hypothèse supposant un effet d'ombrage. Pour cela, des dépôts de couches minces nc-Cu/C ont été réalisés pour $P_{Cu}/P_G = 0.75$ à RT, 400, 500 et 600 °C sans rotation du porte-substrat. La Figure 5-9 présente les images MEB des couches minces nc-Cu/C obtenues. Dans ces conditions, nous observons également une augmentation de la porosité avec une augmentation de la température même sans rotation du porte substrat.

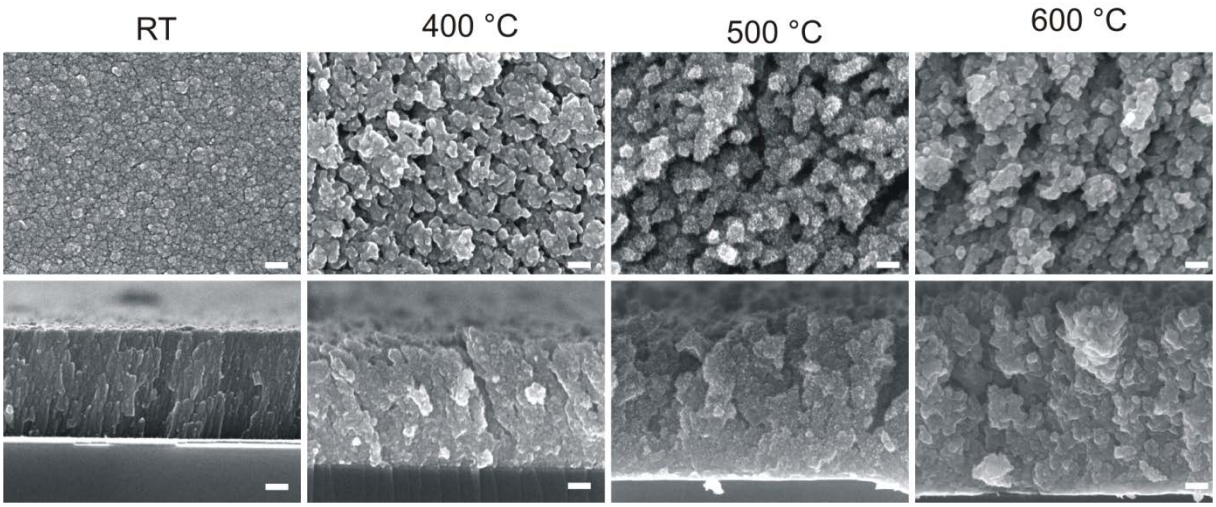


Figure 5-9 : Images MEB en tranche et en plein champ de couches minces de cuivre obtenues à P_{Cu}=75 W pour différentes températures : RT, 400 °C, 500 °C et 600 °C sans rotation du porte-substrat (échelle 100 nm)

La Figure 5-10 présente l'évolution de la vitesse de dépôt des couches minces nc-Cu/C obtenues avec et sans rotation du porte-substrat. Pour l'ensemble des températures de dépôt, la vitesse de dépôt est moins importante dans le cas des couches minces obtenues sans rotation.

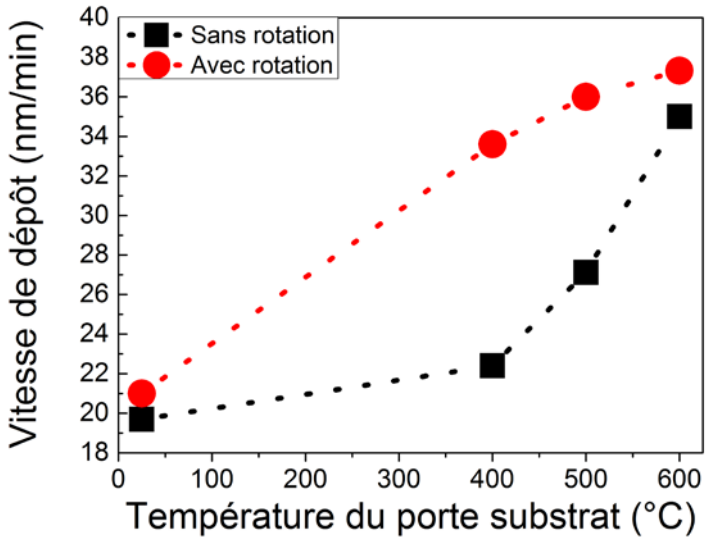


Figure 5-10: Evolution de la vitesse de dépôt des couches minces nc-Cu/C pour P_{Cu}=75 W avec et sans rotation du porte-substrat pour différentes températures

Il y a alors un effet d'ombrage durant le dépôt des couches minces. La Figure 5-11 présente les images MEB en coupe et en plein champ de deux échantillons réalisés avec P_{Cu} = 75 W à 400 °C avec et sans rotation du porte-substrat. Dans les deux cas, on observe une morphologie granulaire. Dans le cas où le dépôt a été réalisé avec une rotation du porte-substrat, on observe une porosité plus élevée et une épaisseur plus importante. L'épaisseur passe de 560 nm à 840 nm quand la rotation est activée.

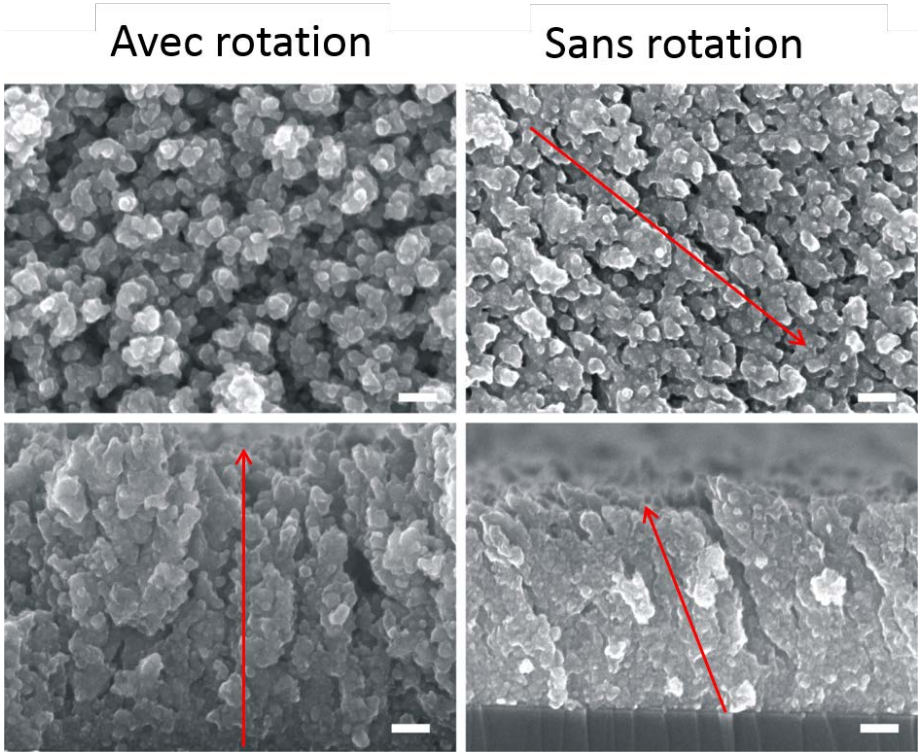


Figure 5-11 : Image MEB de couches minces nc-Cu/C réalisée à P_{Cu}=75 W avec une température du porte-substrat à 400 °C avec (a et b) et sans (c et d) rotation du porte-substrat (échelle 100 nm)

Pour la condition réalisée sans rotation, on observe une inclinaison de la couche mince d'un angle de 30 ° entre la normale au substrat et l'orientation de la couche mince. Cet angle correspond bien à l'angle que fait l'axe du magnétron par rapport à la normale au substrat. L'hypothèse 2 est aussi vérifiée, l'augmentation de la vitesse de dépôt est aussi due à un effet d'ombrage durant le dépôt des couches minces nc-Cu/C.

En conclusion sur ces deux hypothèses, l'augmentation de la porosité et de la vitesse de dépôt des couches minces nc-Cu/C est due à un effet d'ombrage causé par la restructuration du cuivre en température. Cet effet d'ombrage est amplifié durant la rotation du porte substrat. La morphologie des couches minces nc-Cu/C est donc principalement contrôlée par la présence du cuivre.

La Figure 5-12 présente un modèle de croissance des couches minces métalliques ou non métalliques déposées en température sans angle incident entre le magnétron et le porte substrat (Figure 5-12 (a)) correspondant au modèle de Thornton [168–170] et un deuxième modèle montrant l'effet de l'angle incident sur la morphologie des couches minces (Figure 5-12 (b)) avec une rotation du porte substrat. Ce modèle est basé sur un effet de compétition entre l'effet d'ombrage et la diffusion suivant la valeur de θ. Ce modèle peut nous aider à comprendre l'évolution de la croissance des couches minces nc-Cu/C en température.

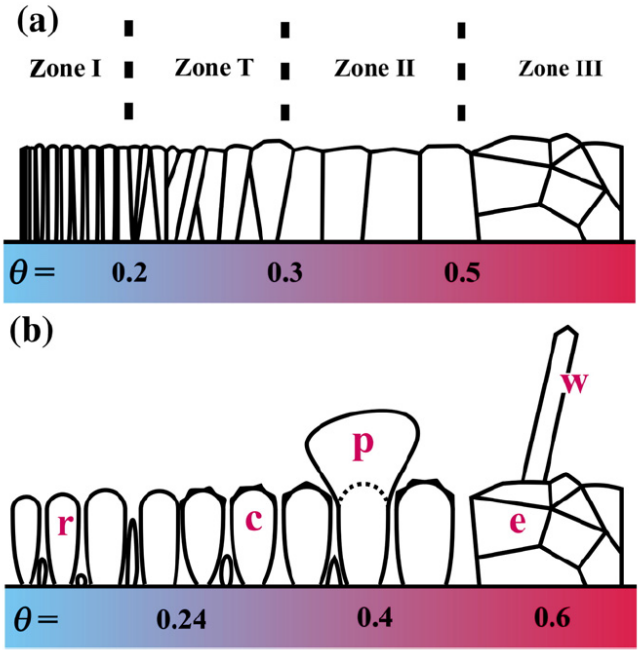


Figure 5-12 : (a) Modèle de la zone de la structure des films minces métalliques ou non métalliques déposés par dépôt physique en phase vapeur sans angle entre le magnétron et le porte substrat [171,172]. L'axe des abscisses représente la température de dépôt homologue θ = Ts / Tm. (b) Modèle de croissance proposé pour les couches déposées par PVD avec un angle entre le magnétron et le porte substrat et une rotation de substrat continue, montrant des morphologies : tiges r, colonnes c, p saillies, grains e, et les moustaches w [173]

On définit le paramètre θ=Ts/Tm avec Tm la température de fusion du matériau comme le critère de prédiction de la morphologie des couches minces déposées par PVD avec un angle incident et une rotation du porte substrat. Suite à l'étude des hypothèses 1 et 2, nous avons pu conclure que la modification de croissance des couches minces nc-Cu/C peut être attribuée en partie au cuivre. La

température de fusion du cuivre est de 1085°C, le paramètre θ vaut alors, 0.22, 0.42, 0.49 et 0.64 pour des températures de dépôt respectives de 25 °C, 400 °C, 500 °C et 600 °C. Dans nos conditions d'études, à RT (θ= 0.22) la morphologie du cuivre est sous forme de tige. La morphologie est uniquement due à un effet d'ombrage. Lorsque θ augmente, le matériau devient de type "protrusion" et va vers une compétition entre la morphologie equiaxed et whisker. Dans la zone de 0.3 < θ < 0.5 l'angle de dépôt affecte la morphologie du dépôt qui entraine une compétition entre l'effet de diffusion des espèces en surface et l'effet d'ombrage [173].

La Figure 5-13 présente l'évolution de la morphologie de différents matériaux et notamment du cuivre (encadré) lors des dépôts par PVD en température avec un angle incident et une rotation du porte substrat.

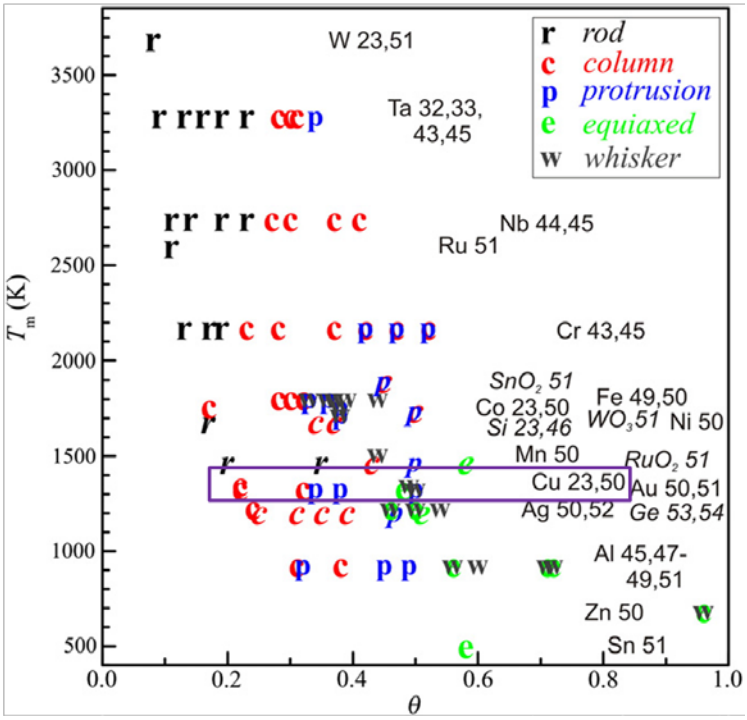


Figure 5-13: Données de microstructure de GLAD à haute température pour systèmes métalliques et non métalliques classés en quatre zones : tiges r, colonnes c, saillies p et e grains. Microstructures qui présentent des moustaches w sont également marquées. L'axe y correspond à la température de fusion Tm et l'axe des abscisses représente le dépôt homologue θ température = Ts / Tm. Chaque rangée de points de données est marquée sur la droite, indiquant le matériau ainsi que les références pertinentes 23 et 50 mentionnées dans la figure et correspondant aux refs [167,174] de ce chapitre. Les symboles en italiques indiquent les systèmes non-métalliques [173]

L'évolution morphologique du cuivre observée sur la Figure 5-11 permet donc d'expliquer la morphologie des couches minces nc-Cu/C en température ainsi que l'augmentation de la vitesse de dépôt observée. Durant le dépôt des couches minces nc-Cu/C, il y a une restructuration du cuivre qui augmente avec la température du porte substrat avec un dépôt de carbone en continu qui vient se déposer autour de nanostructures de cuivre.

5.1.2.2 : Microscopie à force atomique

Des analyses de microscopie à force atomique ont été réalisées sur les couches minces nc-Cu/C afin d'évaluer leur rugosité et la taille moyenne des grains pour toutes les conditions de dépôt. La surface analysée est de 2X2 μm^2. La Figure 5-14 présente l'évolution de la rugosité des couches minces nc-Cu/C en fonction de la température du porte-substrat pour différentes puissances P_{Cu}= 25, 50 ,75 et 100 W.

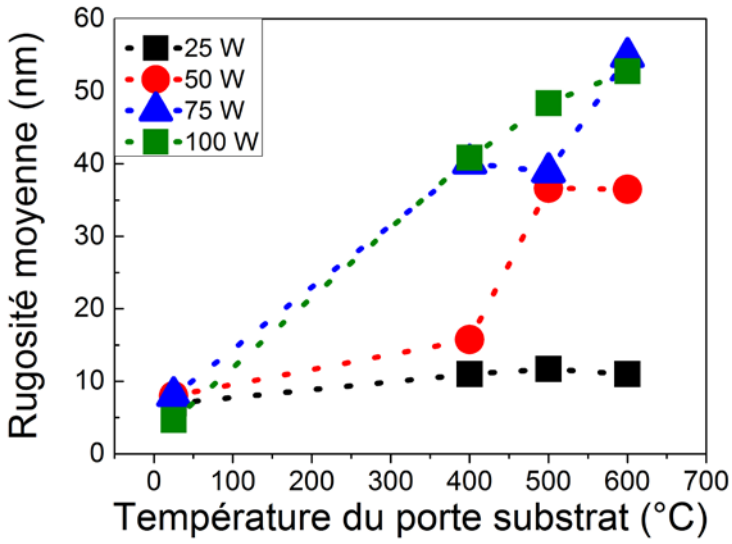


Figure 5-14: Evolution de la rugosité moyenne des couches minces nc-Cu/C en fonction de la température du porte-substrat pour différentes puissances P_{Cu}= 25, 50 ,75 et 100 W

Pour toutes les conditions de puissance P_{Cu}, on observe une augmentation de la rugosité de surface avec la température du porte-substrat. Pour P_{Cu} = 100 W, l'évolution est plus marquée. La rugosité moyenne passe de 5 nm à RT à 53 nm à 600 °C, il y a une augmentation d'un facteur 10. Cette augmentation est cohérente avec l'étude de la morphologie des couches minces nc-Cu/C par microscopie électronique à balayage (§5.1.2.1 :).

5.1.2.3 : Microscopie électronique à transmission

Afin de bien évaluer l'impact de la température sur les couches nc-Cu/C, une étude par microscopie électronique à transmission a été faite. La Figure 5-15 présente les images TEM des couches minces nc-Cu/C réalisées pour P_{Cu} = 75W et toutes les conditions de température. Nous observons une augmentation de la taille des nanoparticules de cuivre avec une augmentation de la température.

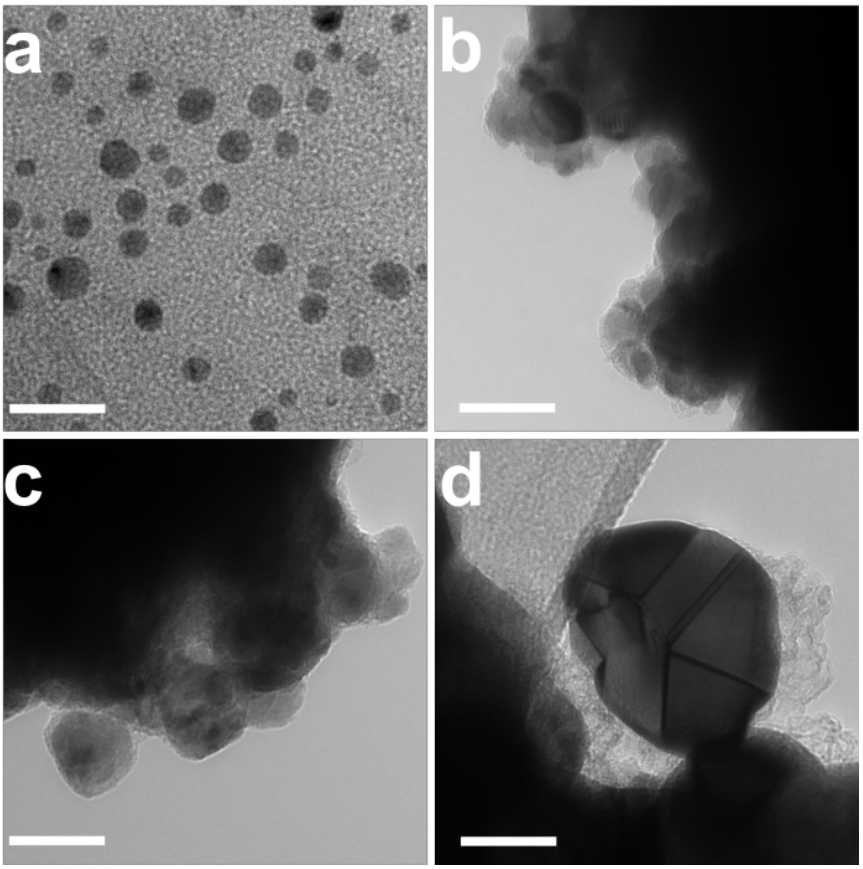


Figure 5-15 : Microscopie des électrons en transmission des couches minces nc-Cu/C pour P_{Cu}=75 W avec différentes températures du substrat : RT, 400 °C, 500 °C et 600 °C (échelle : 20 nm)

On observe aussi des nanoparticules de cuivre sphériques dans une matrice de carbone.

5.1.2.4 : Conclusion de l'étude morphologique

L'étude de la morphologie des couches nc-Cu/C a permis de montrer que l'effet de la température du porte-substrat sur les couches nc-Cu/C entraine une modification de la morphologie des couches nc-Cu/C due au cuivre. En effet, la présence du cuivre dans les couches minces nc-Cu/C, la température et l'angle de dépôt entraine une compétition entre la diffusion des espèces en surface

du substrat, la migration des joints de grain avec un dépôt préférentiel sur les joints ainsi qu'un effet d'ombrage. Ces effets se traduisent par une augmentation de la porosité des couches minces ainsi qu'une augmentation de leurs épaisseurs. De plus, les analyses AFM ont permis d'évaluer la rugosité des couches minces nc-Cu/C. Pour l'ensemble des conditions de puissance P_{Cu}, une augmentation de la température entraine une augmentation de la rugosité des couches minces. Ce résultat est cohérent avec les observations faites par MEB. Des analyses TEM ont permis de confirmer le caractère sphérique des nanoparticules de cuivre.

5.1.3 : Microstructure des couches minces Cu/C par DRX

Les diffractogrammes DRX des couches minces nc-Cu/C, ont été réalisés entre 30 ° et 60 °. Dans cette zone, nous observons deux phases cristallines : une première phase de cuivre qui cristallise dans un réseau cubique faces centrées [175] avec une orientation principale (111) à 43 ° et une deuxième orientation (200) localisée à 50 °, et une deuxième phase cristalline de cuivre oxydé Cu_2O. Le Cu_2O cristallise dans un réseau cubique faces centrées avec trois orientations (111), (200) et (211) situées respectivement à 36.6 °, 42.5 ° et 61.7 °.

La Figure 5-16 (a) montre l'évolution des diffractogrammes en fonction des puissances appliquées P_{Cu} à RT et la Figure 5-16 (b) présente l'effet de la température sur la cristallinité du matériau pour P_{Cu}=50 W.

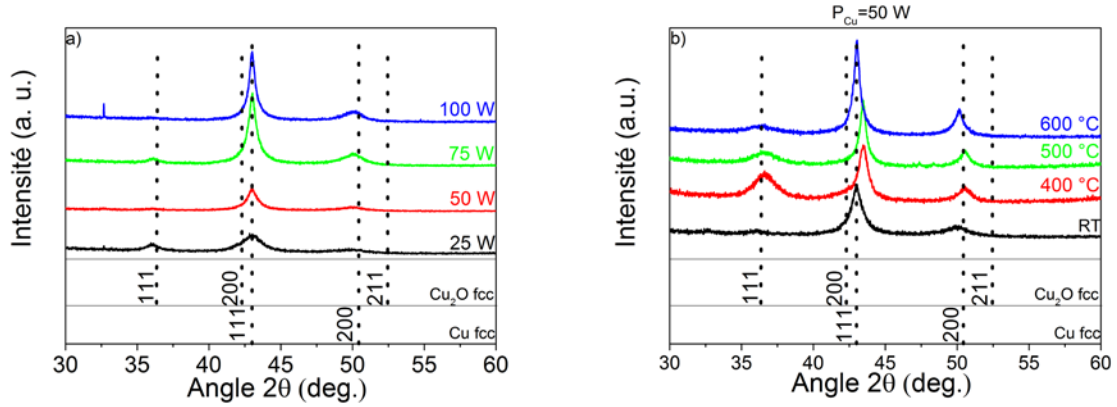


Figure 5-16 : Diagrammes de XRD enregistrés sur nc-Cu / C pour des films déposés à (a) RT pour différentes puissances P_{Cu} (b) Pour P_{Cu}=50 W pour différentes températures RT, 400 °C, 500 °C et 600 °C

A RT, il y a une augmentation du pic préférentiel (111) de la phase de cuivre avec une augmentation de la puissance P_{Cu}. En effet une augmentation de P_{Cu} entraine une augmentation de la proportion de cuivre dans le matériau et donc une augmentation de la phase cristalline de cuivre. La deuxième phase Cu_2O, est très peu présente dans les conditions faites à température ambiante.

Pour les dépôts faits en température, nous retrouvons les deux phases cristallines Cu et Cu_2O. Avec une augmentation de la température, nous observons aussi une augmentation du pic préférentiel de la phase de cuivre. Cette évolution est due à une réorganisation des cristallites. De plus, la seconde phase Cu_2O est présente pour toutes les conditions faites en température.

La présence de cette phase de cuivre est cohérente avec les premières modifications morphologiques observées. En effet, une augmentation de la porosité des couches minces nc-Cu/C réalisées en température expliquerait la phase d'oxyde observée au DRX. Cette oxydation peut avoir lieu lors de la remise à l'air.

De plus, des analyses DRX ont été faites sur les couches minces de cuivre seule en température. La Figure 5-17 montre la présence d'une seule phase de cuivre avec une orientation préférentielle (111) et d'une deuxième orientation (200). Nous observons une diminution globale de l'orientation (200) et une augmentation du pic préférentiel avec une augmentation de la température. Cette augmentation traduit une réorganisation des cristallites de la couche mince de cuivre.

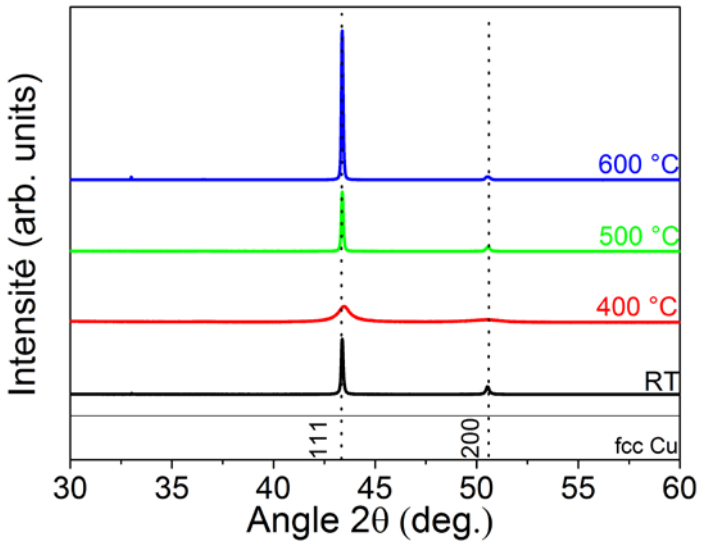


Figure 5-17 : Diagrammes de XRD enregistrés sur des films de cuivre seul déposés à P_{Cu}=75 W pour différentes températures de dépôt P_{Cu} RT, 400 °C, 500 °C et 600 °C

Cette évolution est cohérente avec les résultats obtenus sur les couches minces nc-Cu/C. Il y a bien modification des couches minces nc-Cu/C due à la présence du cuivre. A partir de ces diagrammes DRX obtenus sur les couches minces nc-Cu/C, la taille des cristallites est extraite à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic de la phase de cuivre situé à 43 ° en utilisant la formule de Debye Scherrer correspondant aux plans cristallins parallèles à la surface analysée. La Figure 5-18 présente alors l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la température.

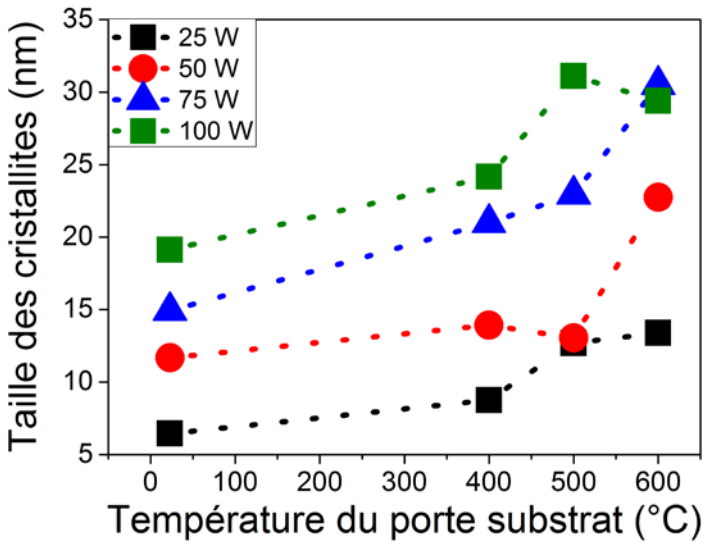


Figure 5-18 : Evolution de la taille des cristallites de cuivre dans les couches minces nc-Cu/C pour P_{Cu}= 25, 50, 75, et 100 W et différentes températures du porte-substrat : RT, 400 °C, 500 °C et 600 °C

A RT, la taille des cristallites varie de 7 nm à 20 nm pour P_{Cu} qui varie entre 25 W et 100 W. Lorsque la température du porte-substrat augmente, on observe une augmentation de la taille des cristallites. Pour P_{Cu} = 75 W, la taille des cristallites passe de 15 nm à RT à 30 nm à 600 °C. La taille des cristallites a doublé. De plus, la Figure 5-18 présente l'évolution de la taille des cristallites dans le cas de l'étude du cuivre seul en fonction de la température de dépôt. La taille des cristallites passe de 13 nm à RT à 30 nm pour 600 °C.

5.1.4 : Conductivité électrique

La conductivité est estimée à partir de mesures quatre pointes. La Figure 5-19 présente l'évolution de la conductivité en fonction de la température de dépôt et pour toutes les puissances étudiées. A RT, la conductivité varie entre 90 S.cm-1 et 3500 S.cm-1 pour P_{Cu} allant de 25 W à 100 W. Une augmentation de la proportion de cuivre dans les couches minces composites nc-Cu/C conduit à une augmentation de la conductivité globale. Cette évolution est cohérente avec les résultats présentés par N. Bouts durant sa thèse [121].

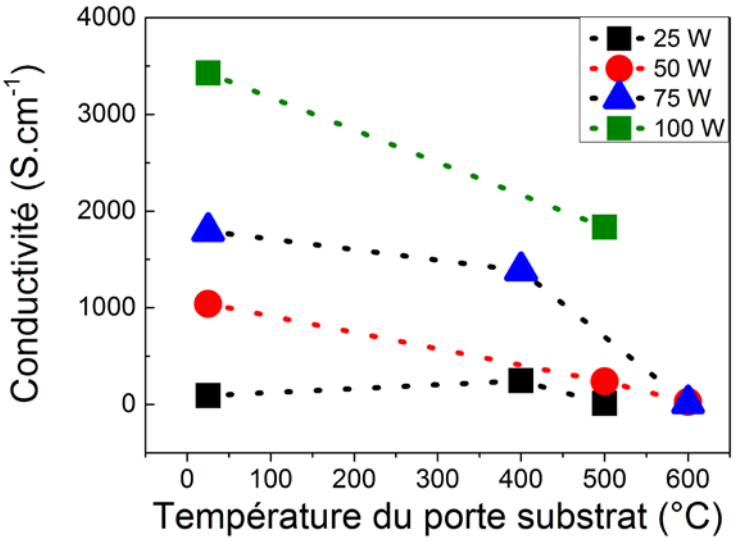


Figure 5-19 : Evolution de la conductivité des couches minces nc-Cu/C pour P_{Cu} = 25, 50, 75 et 100 W avec différentes températures : RT, 400 °C, 500 °C et 600 °C

Pour P_{Cu} = 25 W, la conductivité n'est quasiment pas modifiée avec la température. Ce résultat n'est pas surprenant puisque nous avions constaté que ni la composition ni la morphologie du film n'ont subi de changement significatif pour cette condition. Par contre, pour les autres conditions d'étude, en augmentant la température de dépôt, on observe une chute de la conductivité. Ceci s'explique par l'augmentation de la porosité et par l'oxydation du cuivre. Les valeurs élevées obtenues montrent bien que l'on se trouve dans la zone de percolation du cuivre dans la matrice de carbone amorphe. C'est une condition absolument nécessaire pour pouvoir par la suite réaliser les couches de carbone nanoporeux par une attaque chimique et une dissolution du réseau percolé de cuivre.

5.2 : Couches minces de carbone poreux

La synthèse des couches minces de carbone nanoporeux consiste en une gravure sélective du cuivre dans les couches minces nc-Cu/C étudiées dans la partie précédente. La gravure complète des couches minces nc-Cu/C est vérifiée par EDX et XPS. La Figure 5-20 présente (a) l'analyse EDX et (b) l'analyse XPS faite sur une couche mince nc-Cu/C avec P_{Cu} = 100 W et une température de dépôt de 600 °C avant et après gravure. A partir de ces analyses, on constate bien l'absence de cuivre après gravure en volume (information donnée par l'analyse EDX) et en surface (information donnée par l'analyse XPS).

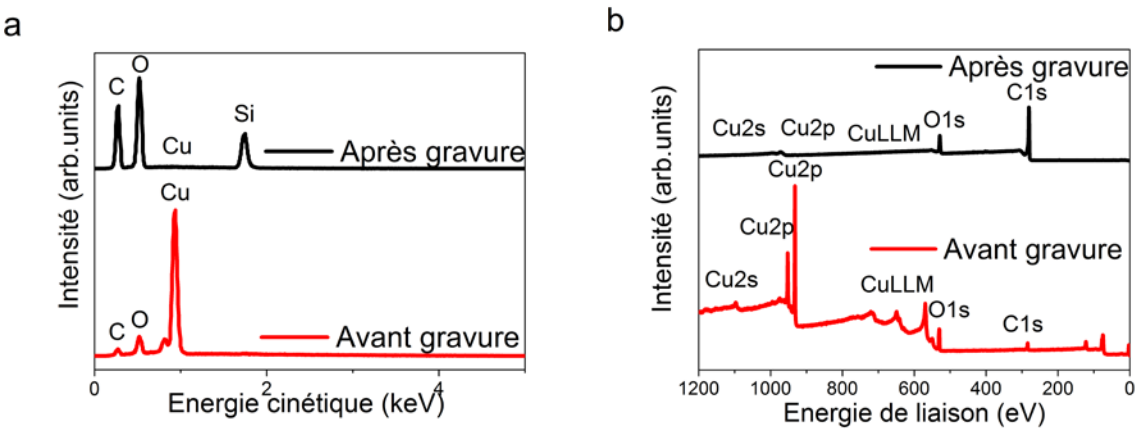


Figure 5-20: Analyse EDX et XPS avant et après gravure sur une couche mince de nc-Cu/C avec P_{Cu}=100 W à 600 °C afin de vérifier la gravure complète du cuivre

Ces analyses sont faites de manière systématique sur toutes les conditions d'étude et confirment bien la gravure complète du cuivre dans les couches nc-Cu/C. Les couches minces de carbone nanoporeux peuvent ensuite être caractérisées.

5.2.1 : Etude morphologique

5.2.1.1 : Microscopie électronique à balayage

La Figure 5-21 présente les couches minces de carbone poreux obtenues après gravure des couches minces nc-Cu/C pour P_{Cu}= 25, 50, 75 W et 100 W à RT et 500 °C.

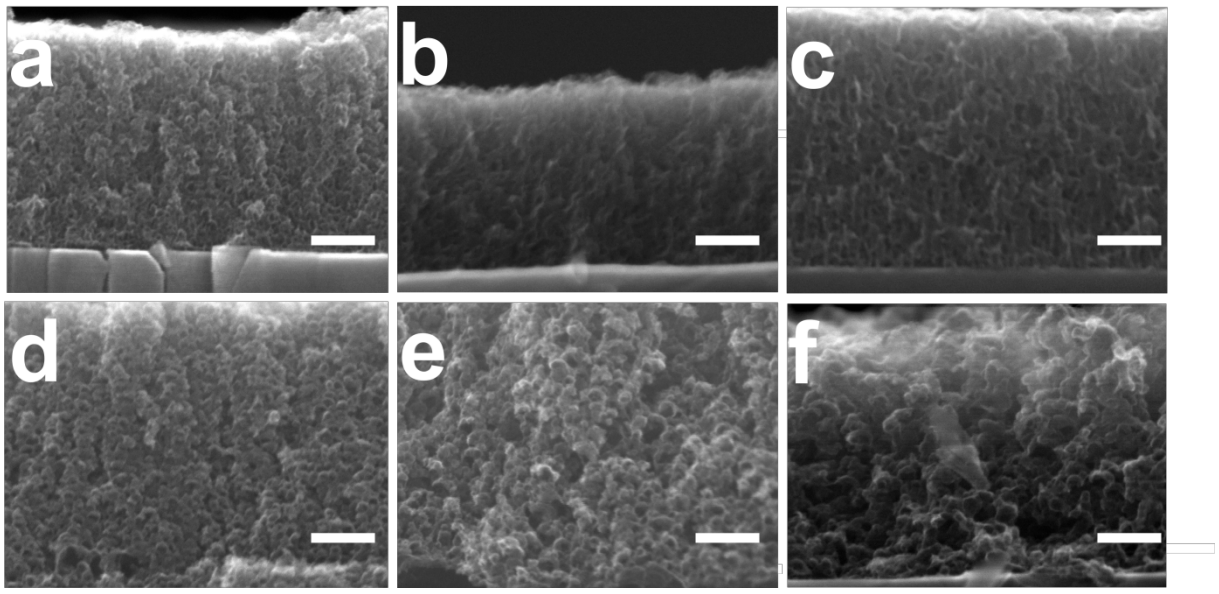


Figure 5-21: Images MEB de carbone nanoporeux obtenues à partir de couches minces nc-Cu/C à RT (a-c) et 500 °C (d-f) pour différentes valeurs de P_{Cu} : 25 W (a et d), 50 W (b et e), 75 W (c et f) (barre d'échelle 100 nm)

Pour toutes les conditions étudiées nous observons bien un matériau poreux après gravure. La porosité est directement liée aux dimensions du réseau percolé de cuivre avant la gravure. Dans l'étude des couches minces nc-Cu/C, nous avons pu conclure à une augmentation de la taille des cristallites et donc des nanoparticules de cuivre avec une augmentation de la température. Cette augmentation se retrouve alors au niveau de la taille des pores qui correspond au vide laissé par ces nanoparticules de cuivre. La taille des pores a été estimée à partir d'un fort grandissement (X250 000). La Figure 5-22 montre un exemple d'image MEB utilisée afin d'évaluer la taille des pores des couches minces de carbone poreux. Il s'agit, d'une couche mince de carbone poreux obtenue après gravure d'une couche mince nc-Cu/C pour P_{Cu}= 25 W à RT.

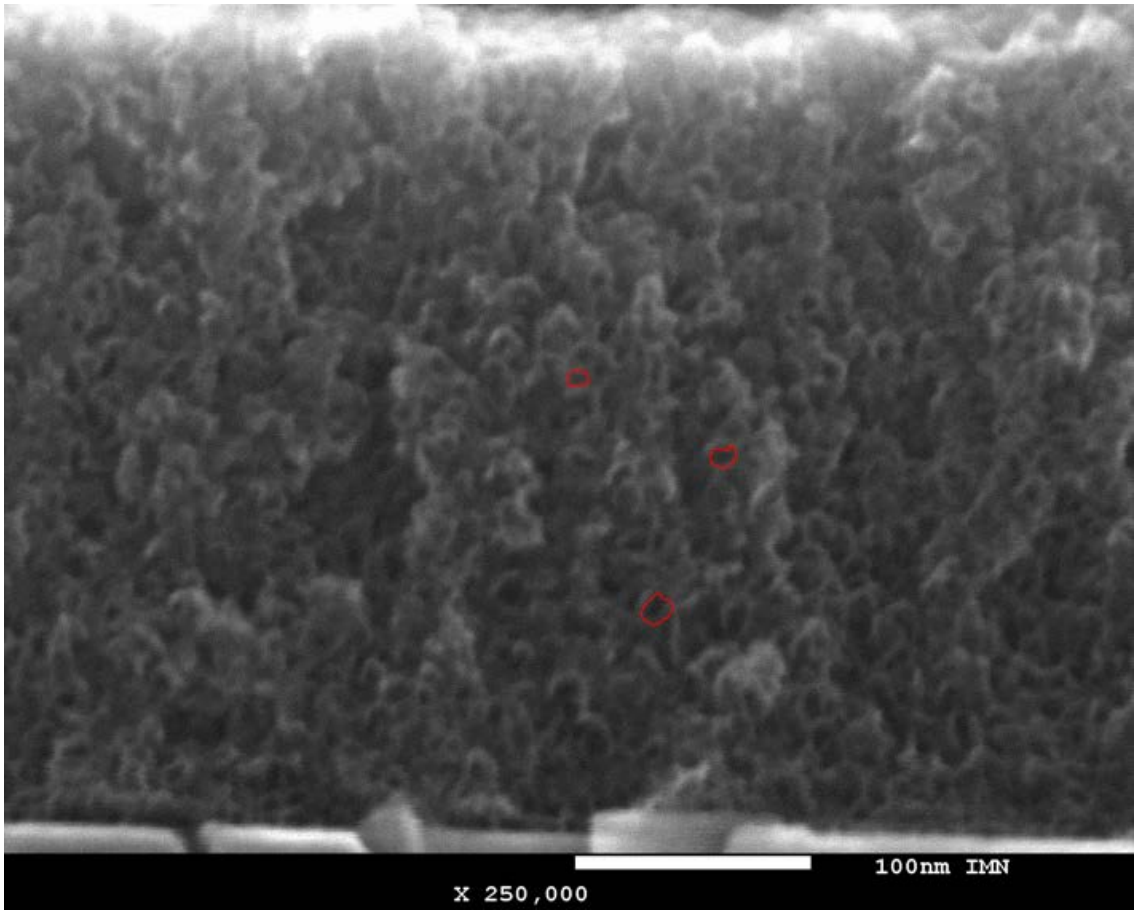


Figure 5-22 : Exemple d'image MEB utilisé afin d'évaluer la taille des pores des couches minces de carbone poreux. Il s'agit, d'une couche mince de carbone poreux obtenue après gravure d'une couche mince nc-Cu/C pour P_{Cu}= 25 W à RT

La Figure 5-23 présente alors l'évolution moyenne des tailles de pores avec la température. Pour P_{Cu} = 25 W, il n'y a pas d'évolution notable de la taille des pores avec la température. Pour des puissances supérieures, la taille des pores augmente. En particulier, pour P_{Cu}=75 W la taille moyenne des pores passe de ~9 nm à ~18 nm. L'évolution de la taille des pores en fonction de la température de dépôt n'a pas pu être étudiée à P_{Cu} = 100 W, car pour cette puissance les taux de cuivre sont très élevés et après la gravure du cuivre la matrice de carbone subit de grandes contraintes mécaniques conduisant à une délamination des couches.

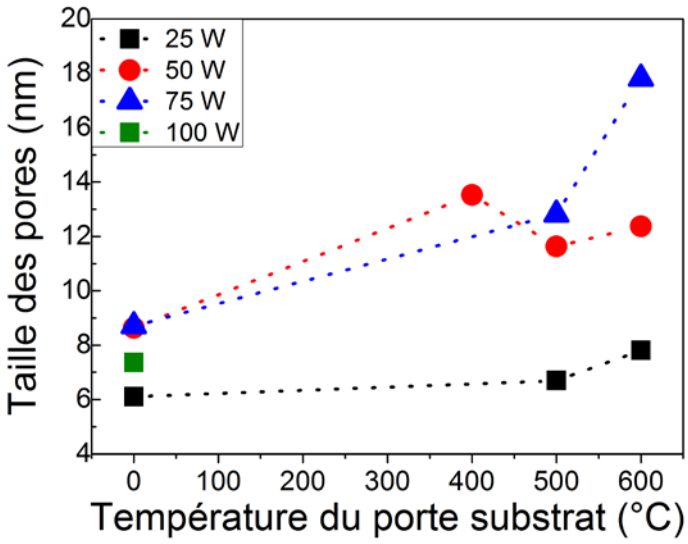


Figure 5-23: Evolution de la taille des pores du carbone nanoporeux estimée à partir des images MEB à très fort grossissement (x 250 000) pour P_{Cu} variant de 25 W à 100W pour toutes les températures

La Figure 5-24 présente la distribution en taille des pores présents dans les couches minces. De façon générale, les couches minces de carbone poreux sont composées de plusieurs tailles de pores. Cette distribution est attribuée à une différence de taille de nanoparticules dans les couches minces nc-Cu/C avant gravure et la réorganisation des couches minces après gravure. Cependant, nous avons pu observer une tendance de l'évolution de la taille des pores avec la température (Figure 5-23).

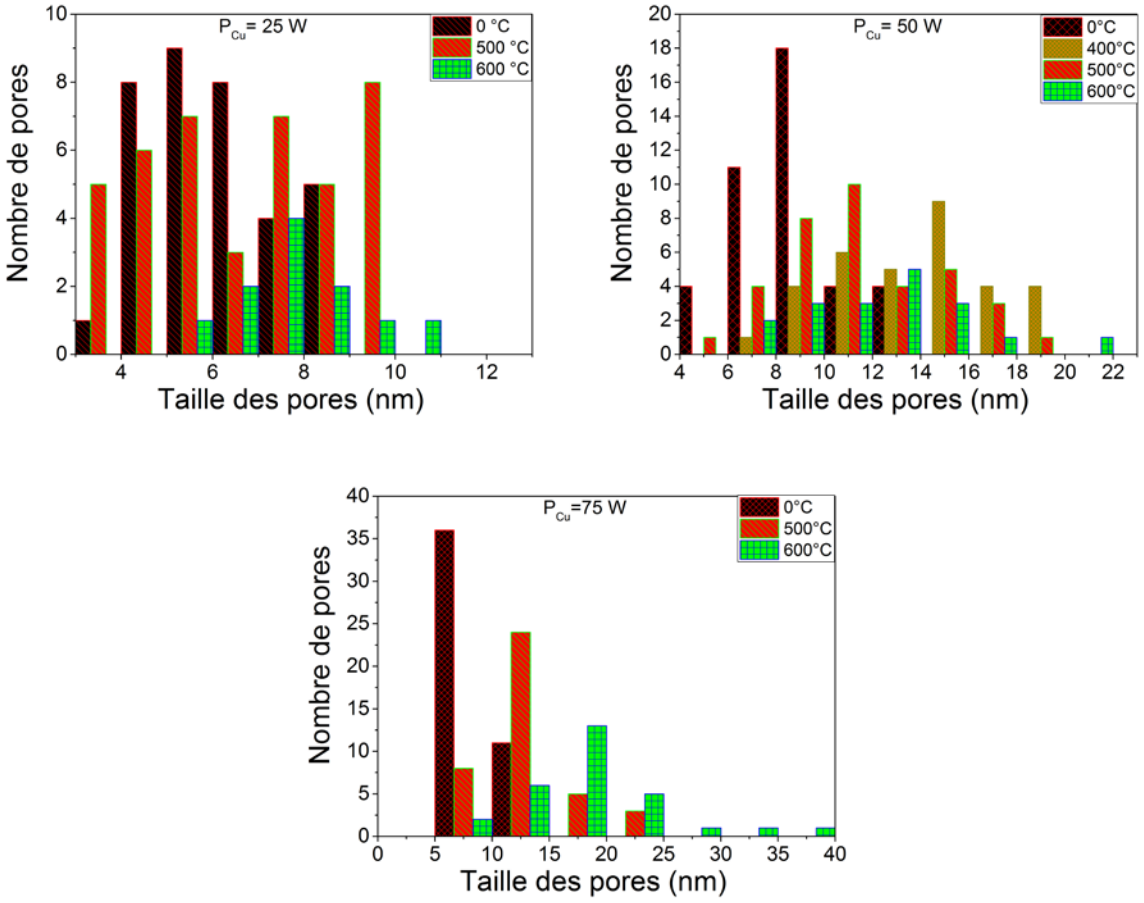


Figure 5-24 : Histogramme représentant la distribution en taille des pores en fonction de la température pour P_{Cu}=25, 50 et 75 W

Si on assimile la taille des cristallites à la taille des nanoparticules de cuivre percolées dans les couches minces nc-Cu/C, nous observons une différence entre la taille des cristallites et la taille des pores obtenus. Pour P_{Cu} = 75 W à 500 °C la taille des cristallites est de 23 nm alors que la taille des pores observés après gravure est de 13 nm. Cette différence est surement due à une relaxation mécanique des couches minces après gravure. Cette hypothèse est cohérente avec la modification de l'épaisseur des couches minces de carbone nanoporeux qui a été observée (Figure 5-25). Sur la Figure 5-25, nous pouvons observer la diminution de l'épaisseur des couches minces nc-Cu/C après gravure pour toutes les puissances P_{Cu} et température du substrat. Pour P_{Cu} = 25 W, la différence d'épaisseur avant et après gravure est de l'ordre de 12 % pour toutes les conditions de température étudiées.

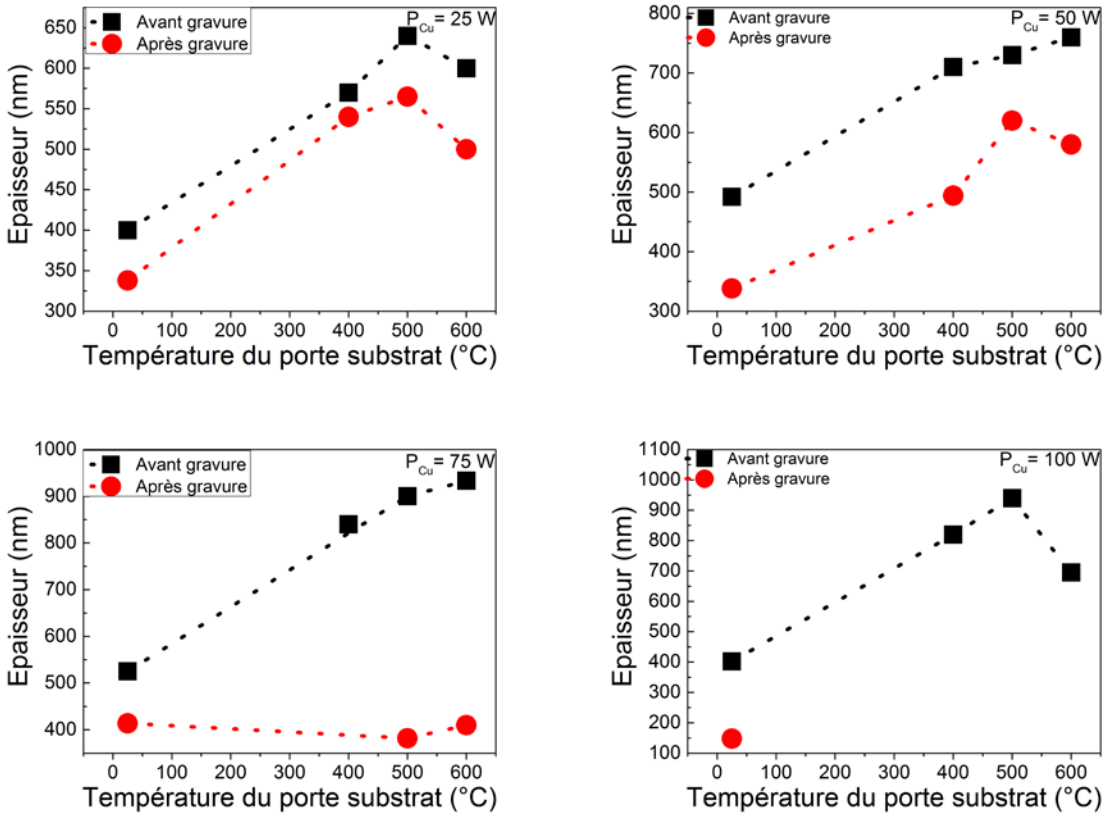


Figure 5-25 : Evolution de l'épaisseur des couches minces nc-Cu/C avant et après gravure en fonction de la température du porte-substrat pour P_{Cu}= 25, 50, 75 et 100 W

Cette observation est cohérente avec les résultats obtenus sur l'étude des couches minces nc-Cu/C en température. En effet, pour P_{Cu}=25 W nous avons pu conclure que la température n'avait pas un effet significatif en terme de morphologie sur les couches minces nc-Cu/C à cette puissance due à une très faible proportion du cuivre présent dans ces couches.Lorsque la proportion de cuivre augmente dans le cas de P_{Cu} = 50 W, la différence d'épaisseur reste aussi quasiment constante pour toutes les conditions de température. La différence observée est d'environ 23 %. Pour P_{Cu} = 75 W, l'épaisseur des couches minces de carbone poreux s'effondre à environ 400 nm. Cette évolution peut être attribuée à une forte contrainte mécanique dans les couches minces après gravure. De plus, lorsque l'on augmente la puissance P_{Cu} à 100 W l'ensemble des couches minces se sont délaminées après gravure.

5.2.1.2 : Microscopie électronique à transmission

La microscopie à transmission (TEM) a été utilisée afin d'observer les couches minces de carbone poreux. La Figure 5-26 présente les images TEM sur du carbone poreux obtenu après gravure de couches minces nc-Cu/C synthétisées à P_{Cu} = 75 W et différentes températures de dépôt : RT, 400 °C, 500 °C et 600 °C. Pour ces quatre conditions, on observe bien la présence d'une matrice de carbone

poreuse mais avec des tailles de pores différentes et des formes pas totalement sphériques mais plutôt ovales. Cette morphologie est sûrement due à une déformation du matériau lors de la préparation des grilles TEM. En effet, les grilles TEM sont préparées par une méthode dite de grattage.

La taille des pores a été mesurée en prenant en compte la plus grande longueur et la plus petite longueur de l'ovale. La Figure 5-26 présente les résultats obtenus pour P_{Cu}=75 W à RT, 400 °C, 500 °C et 600 °C.

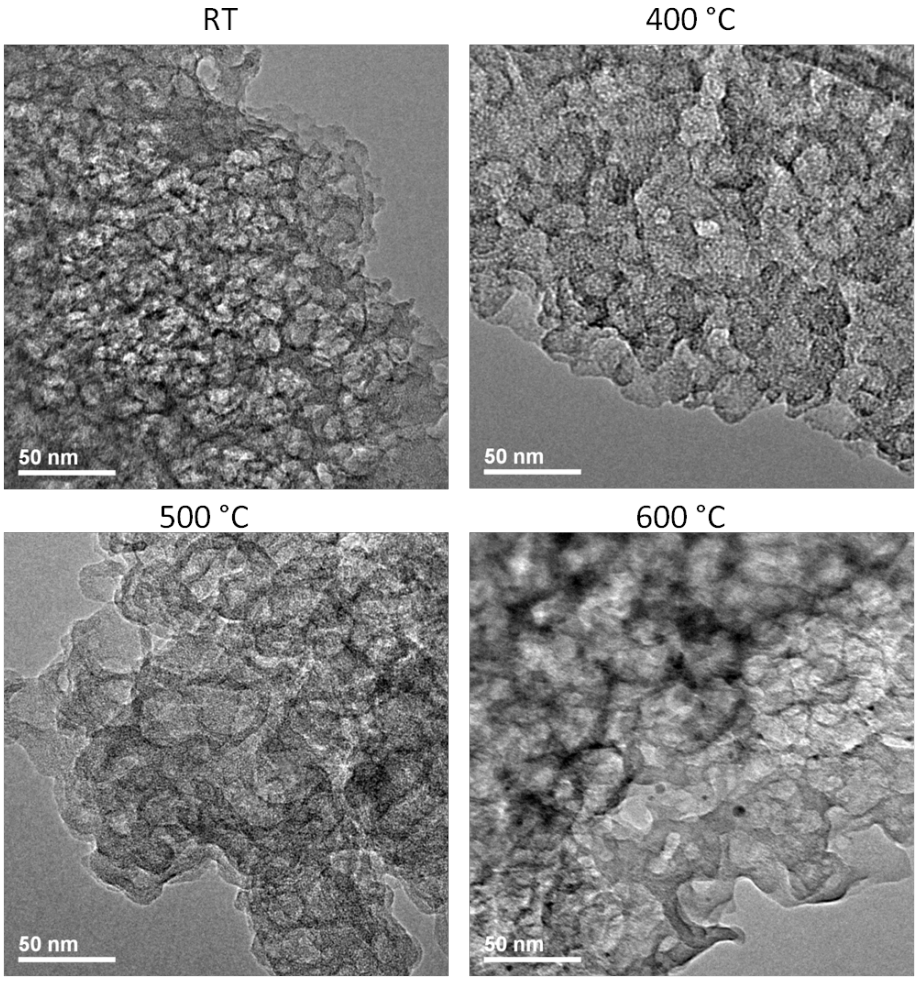


Figure 5-26 : Images TEM du carbone poreux obtenues avec gravure de couches minces nc-Cu/C pour P_{Cu}= 75 W à RT, 400 °C, 500 °C et 600 °C

On observe une évolution notable de la taille des pores avec la température. Ces estimations nous donnent une évolution moyenne d'une taille caractéristique de 8 nm à 14 nm environ quand on passe d'un dépôt à température ambiante à une température de dépôt de 600°C. Les mesures faites sur les images MEB ont été rajoutées sur la Figure 5-27. Nous trouvons la même évolution avec la température et quasiment les mêmes valeurs de taille de pores.

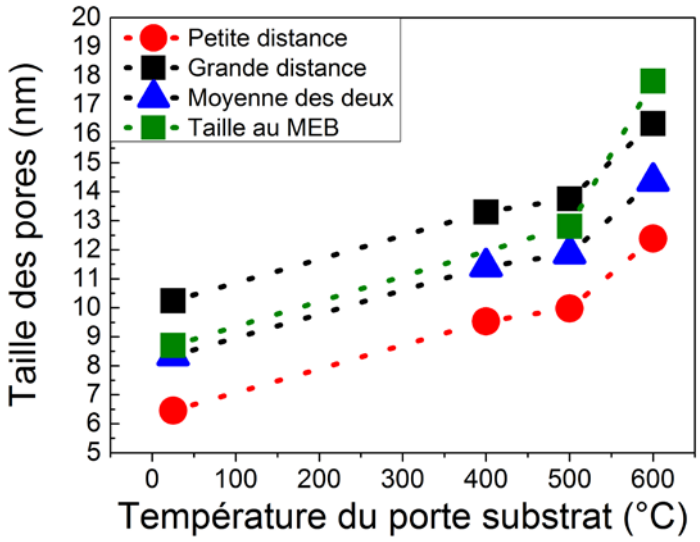


Figure 5-27 : Evolution de la taille des pores pour P_{Cu}= 75 W à RT, 400 °C, 500 °C et 600 °C

5.2.2 : Une estimation de la porosité ouverte et de la surface spécifique développée

Dans cette partie, nous avons essayé d'estimer la porosité et la surface spécifique du carbone poreux à partir d'un modèle en considérant les couches minces nc-Cu/C comme un réseau cristallin cubique représentant la matrice de carbone à l'intérieur de laquelle on retrouve des nanoparticules de cuivre percolées symbolisées par des sphères. La Figure 5-28 montre une représentation des couches minces nc-Cu/C en 2D composées de nanoparticules de cuivre (en jaune) dans une matrice de carbone en noir. « d » représente le paramètre de maille d'un petit cube et « e » l'épaisseur totale de la couche mince.

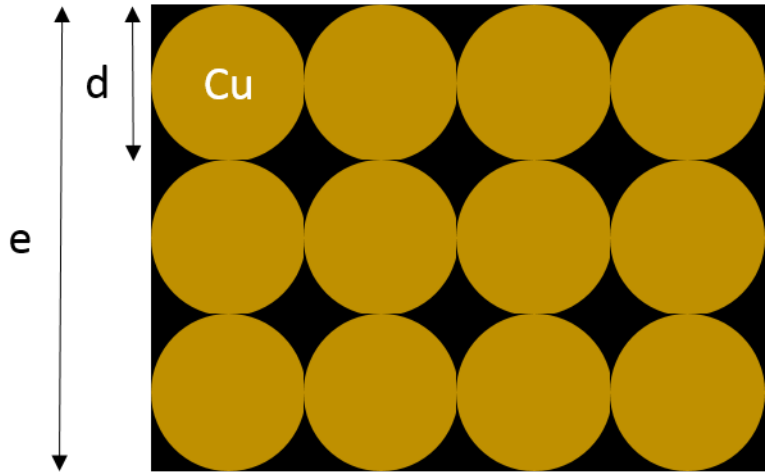


Figure 5-28 : Représentation schématique des couches minces nc-Cu/C composées de nanoparticules de cuivre (en jaune) dans une matrice de carbone en noir

Après gravure chimique, les nanoparticules de cuivre sont totalement gravées laissant des espaces vides formant ainsi les couches minces de carbone poreux (Figure 5-29).

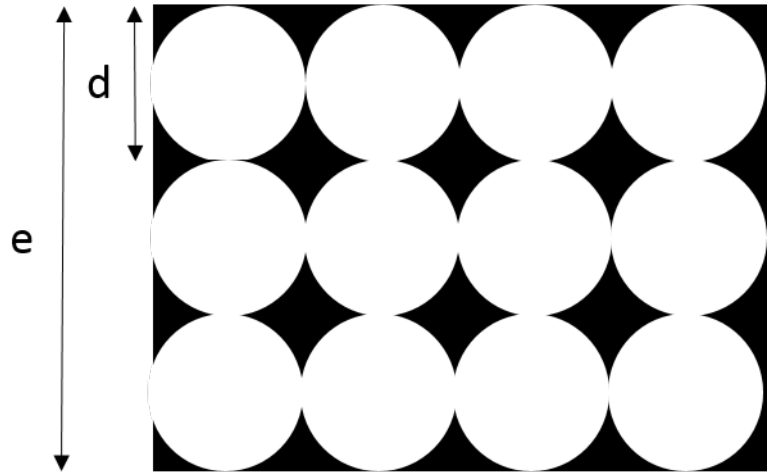


Figure 5-29 : Représentation schématique des couches minces de carbone poreux après gravure des nanoparticules de cuivre percolées

Dans le cas de cette estimation, nous considérons que les couches de carbone poreux ne subissent pas de contrainte mécanique après gravure. La taille des pores après gravure correspondant donc à la taille des nanoparticules de cuivre avant gravure. La porosité des couches minces de carbone poreux est donc évaluée comme étant le volume des sphères de cuivre divisé par le volume total des couches minces. Ici, nous considérons que nous avons un réseau périodique. Dans ce cas, le calcul de la porosité est fait à partir d'un seul petit cube représentant la maille élémentaire du réseau. On a donc :

$Porosité = \frac{Volume_{Cu}}{Volume_{cube}}$ Avec $Volume_{Cu} = \frac{4}{3}\pi(\frac{d}{2})^3$ et $Volume_{cube} = d^3$

On a donc : $Porosité = \frac{\pi}{6}$

On trouve donc une porosité des couches minces de carbone poreux égale à $\frac{\pi}{6}$ c'est-à-dire environ 52 %. Cela indique que dans ces conditions « idéales » une couche mince nc-Cu/C, 50 % du volume est composé de carbone.

A partir des mêmes suppositions d'un réseau percolé cubique parfait, nous pouvons estimer la surface spécifique des couches minces de carbone poreux. La surface spécifique est définie par la surface totale des sphères. Le problème peut être ramené à la surface d'une maille élémentaire de

valeur d^2. Pour cette surface, la surface spécifique correspond à la surface d'une sphère multipliée par le nombre de sphères se trouvant sous cette surface, c'est-à-dire e/d. Le rapport de la surface spécifique à la surface réelle du capteur est donc :

$$\frac{Surface\ spécifique}{Surface\ apparente} = \frac{4\pi(\frac{d}{2})^2\frac{e}{d}}{d^2} = \frac{\pi e}{d} \qquad \text{Équation 5-3}$$

Pour une couche mince nc-Cu/C obtenue à P_{Cu}= 75 W et 600 °C nous avions d = 930 nm. Une telle couche d'épaisseur e = 930 nm donnerait après gravure, une couche mince de carbone poreux avec une surface spécifique développant une surface spécifique 70 fois plus élevée que la surface apparente active.

Ce modèle simple démontre bien que l'utilisation de carbone poreux permet d'amplifier la surface spécifique par rapport à une couche plane.

5.2.3 : Microstructure des couches minces de carbone nanoporeux par RAMAN

Une étude de la microstructure des couches minces de carbone nanoporeux est menée par spectroscopie RAMAN. De nombreuses études ont été faites sur le carbone amorphe par spectroscopie RAMAN permettant d'identifier les différents pics du signal RAMAN et d'en extraire l'arrangement des atomes de carbone. La première partie de ce paragraphe présentera donc les pics présents dans le cas du carbone amorphe et les informations qu'elles apportent. La deuxième partie traite des résultats obtenus dans nos matériaux à partir d'une longueur d'onde d'étude de 514 nm.

Lors de l'étude de carbone amorphe par spectroscopie RAMAN, deux bandes principales sont identifiées et liés au mode de vibration du carbone hybridé sp^2 [175–177] . On distingue la bande D situé à 1370 cm^{-1} et la bande G situé à 1580 cm^{-1}.

- La bande D (1370 cm^{-1}) est caractéristique du mode respiratoire du carbone hybridé sp^2 organisé sous forme de cycle aromatique

- La bande G (1580 cm^{-1}) est caractéristique de tous les modes de vibration (élongation, cisaillement, etc). [7]

A partir de ces bandes, il est possible d'extraire des informations reliées à leurs positions, la largeur à mi-hauteur des pics et du rapport d'intensité des pics donnant des informations sur l'ordre du matériau.

- La position du pic D (Pos(D)) donne des informations sur la taille des agrégats des atomes de carbone sous forme de cycles aromatiques [178]. Chaque longueur d'onde incidente sonde une taille particulière d'agrégat. Plus la position du pic D est élevée, plus la taille des agrégats sondés est petite.

- La position du pic G (Pos(G)) donne des informations sur la proportion de carbone de structure oléfinique (sous forme de chaine) dans le matériau [178]. Une augmentation de la position du pic G indique une diminution de structure oléfinique, et par conséquent, une augmentation de l'arrangement du carbone sous forme de cycle aromatique.

- La largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande G donne des informations sur l'ordre graphitique dans le plan. Une diminution de FWHM indique une augmentation de l'ordre graphitique. Dans le cas de graphite analysé avec une longueur d'onde de 514 nm, la FWHM est de 13 cm^{-1}[147].

- Le rapport des intensités relatives (I_D/I_G) donne des informations sur la proportion des atomes de carbone organisés sous forme de cycles aromatiques. Une augmentation de I_D/I_G indique une réorganisation des atomes de carbone sous forme de cycle aromatique.

A partir de ces différentes informations extraites des spectres RAMAN, nous pouvons ainsi caractériser les couches minces de carbone nanoporeux obtenues durant cette étude et évaluer l'effet de la température de dépôt lors de la synthèse des couches minces nc-Cu/C utilisées pour la synthèse du carbone poreux.

Afin d'extraire les informations liées aux bandes D et G, deux fonctions sont utilisées pour décrire le comportement des pics. La bande D est décrite par une fonction du type Breit-Wigner-Fano (BWF) [102,175,179,180] définie par l'équation suivante :

$$I = \frac{I_0\,(1+(\frac{2(k_0-k)}{q\delta})^2)}{1+(2(k_0-k)/\delta)^2} \qquad \text{Équation 5-4}$$

Avec I l'intensité, I_0 l'intensité maximale de la bande G, k_0 la position du pic G, δ la largeur à mi-hauteur de la bande G et q un facteur asymétrique. Si q tend vers l'infini l' équation 5-4 équivaut à une fonction Lorentzienne [181], La bande G est décrite par une fonction Lorentzienne.

La Figure 5-30 présente l'effet de la température sur la microstructure des couches minces de carbone nanoporeux de carbone à partir des différents paramètres extraits de l'analyse par spectroscopie RAMAN : la position du pic G (a), la largeur à mi-hauteur (b), la position du pic D (d) et le rapport d'intensité I_D/I_G (e).

Si l'on regarde l'évolution des différents paramètres on peut observer que :

- Sur la Figure 5-30(a), Pos(G) augmente pour toutes les conditions de dépôt P_{Cu} avec une augmentation de la température de dépôt. Cette évolution indique la réorganisation des atomes de carbone sous forme de cycle aromatique avec une augmentation de la température.

- Sur la Figure 5-30(b), Pos(D) diminue pour toutes les conditions de dépôt P_{Cu} avec une augmentation de la température de dépôt. Cette évolution indique une augmentation de la taille des agrégats.
- Sur la Figure 5-30(c), FWHM diminue pour toutes les conditions de dépôt P_{Cu} avec une augmentation de la température de dépôt. Cette évolution indique une augmentation de la cristallisation du matériau avec une augmentation de la température.
- Sur Figure 5-30(d), I_D/I_G augmente pour toutes les conditions de dépôt P_{Cu} avec une augmentation de la température de dépôt. Cette évolution indique une augmentation de la cristallisation matériau avec la température.

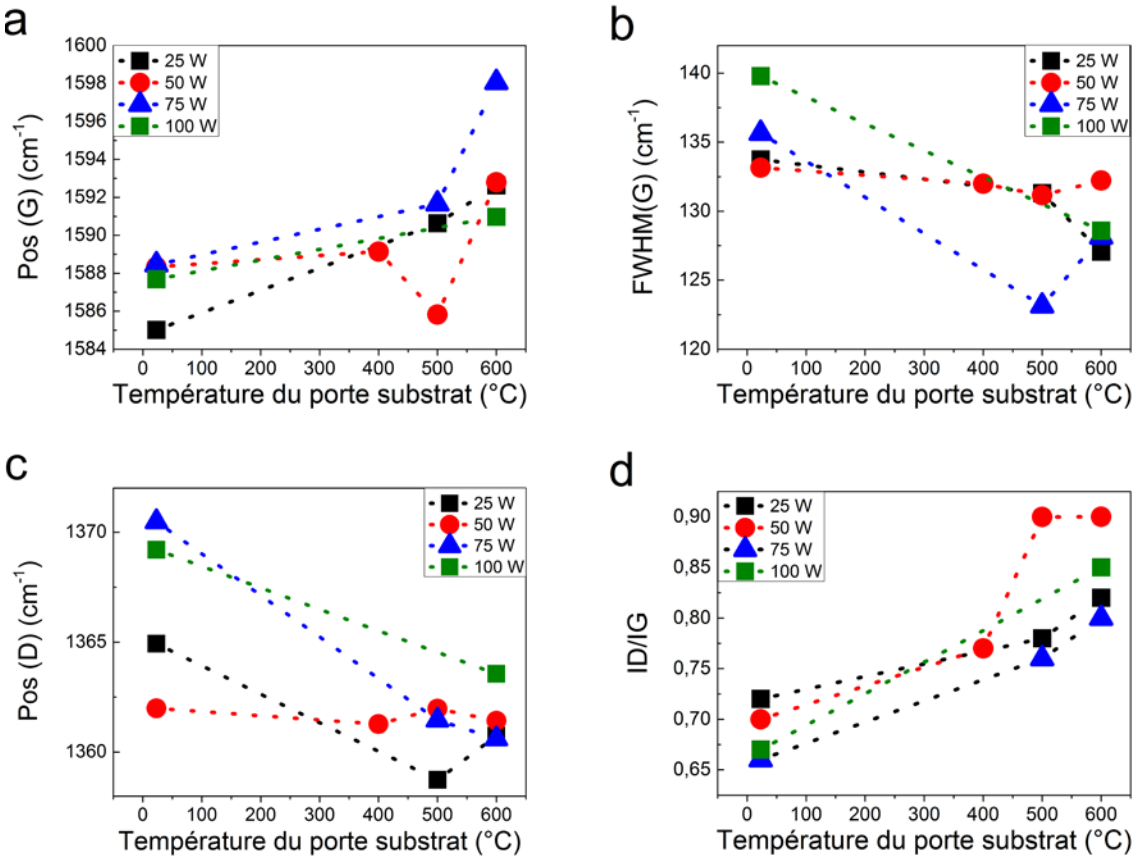


Figure 5-30 : Evolution des paramètres des spectres RAMAN (a) Pos (G), (b) FWHM, (c) Pos(D) et (d) ID/IG en fonction de la température de dépôt des couches minces nc-Cu/C allant de RT à 600 °C pour différentes puissances de dépôt P_{Cu}= 25, 50, 75 et 100 W

En conclusion de l'analyse des différents paramètres des spectres RAMAN, les couches minces de carbone nanoporeux cristallisent avec une augmentation de la température. Cette évolution est due à la présence du cuivre dans les couches minces nc-Cu/C avant gravure qui agit comme un catalyseur [176] dans la cristallisation du carbone sp^2 lors des dépôts en température. La cuivre est connu comme un catalyseur pour la formation de graphène à 1000 °C [182].

5.3 : Conclusion

A l'issue de ce chapitre, on peut noter plusieurs points forts qui ressortent de cette étude :

- L'augmentation de la température lors des dépôts des couches minces nc-Cu/C a un impact très significatif sur leurs morphologies entrainant une augmentation de leurs épaisseurs apparentes. Nous avons aussi observé une augmentation de la taille des pores du matériau avec une augmentation de la température de dépôt. Ces modifications sont attribuées à une restructuration du cuivre lors des dépôts en température couplée à la rotation du porte substrat qui induit des effets d'ombrage. Cette forte modification morphologique et une forte oxydation du cuivre entrainent une diminution de la conductivité électrique des couches minces nc-Cu/C. De plus, nous avons pu observer par DRX une augmentation de la taille des cristallites d'environ 5 nm à 12 nm pour P_{Cu}=25 W et une température du porte substrat allant de RT à 600 °C. L'augmentation de la taille des cristallites entraine donc une augmentation de la taille des grains percolés dans les couches minces nc-Cu/C avec la température du porte substrat.

- La gravure chimique en solution acide nitrique des couches nc-Cu/C déposées par co-pulvérisation est une technique qui se révèle extrêmement simple et efficace pour réaliser des couches de carbone nanoporeux. La concentration de cuivre introduite dans le composite est très facilement ajustable en jouant sur le rapport des puissances appliquées sur la cible de cuivre et la cible de graphite. La porosité des couches de carbone poreux est directement liée à la quantité de cuivre dans les couches minces nc-Cu/C avant gravure du cuivre. Nous avons pu observer une diminution de l'épaisseur des couches minces nc-Cu/C après gravure du cuivre. Cette diminution de l'épaisseur est d'autant plus importante lorsque la puissance de cuivre P_{Cu} est grande. Pour des couches déposées à P_{Cu} = 100 W, la quantité de cuivre est telle qu'après gravure, le matériau n'est plus stable mécaniquement et se délamine. Ces conditions de dépôt ne pourront donc pas être envisagées dans le cadre d'une intégration sur la surface active du capteur. A partir de ces couches, nous avons pu évaluer la taille des pores obtenue. Globalement nous avons pu constater une augmentation de la taille moyenne des pores avec une augmentation de la température. Cependant, nous avons aussi observé une distribution de la taille des pores pour une condition de dépôt considéré. Cela peut être attribué à la restructuration des couches minces de carbone poreux après gravure due aux contraintes mécaniques. Cette distribution peut aussi être due à une modification de la taille des grains non uniforme lors des dépôts en température. L'augmentation de la température de dépôt modifie très significativement la microstructure du carbone morphe avec une augmentation

des clusters aromatiques sp^2 déduite des mesures par spectroscopie Raman. La conséquence est une augmentation importante de la conductivité électrique effective du carbone nanoporeux issue des couches déposées à température élevée.

- L'un des points importants est la possibilité de synthétiser du carbone poreux à des températures très faibles voire à la température ambiante, ce qui rend ce procédé compatible avec les températures maximales permises pour une intégration dans le capteur développé dans le cadre de cette thèse. Une estimation par un modèle très simple indique que ces couches ont une porosité d'environ 50 % et la surface spécifique développée varierait proportionnellement au rapport épaisseur de la couche sur taille caractéristique des pores. Ainsi pour une couche de 410 nm ayant une taille de pore de 18 nm on aurait une surface spécifique qui serait 70 fois celle de la surface active du dispositif. On voit donc bien dans cet exemple l'intérêt de pouvoir intégrer ces couches dans des dispositifs de détection telle que celui que nous avons développé dans le cadre de cette thèse.

Sommaire du chapitre 6

6.1 : Mise en place d'un protocole de mesure 152
6.1.1 : Test préliminaire en milieu liquide 152
6.1.2 : Conditions de mesures électriques du dispositif à l'air 153

6.2 : Comment extraire l'information de détection 155
6.2.1 : Détection à partir de la méthode temporelle 155
6.2.2 : Mesure de pH à partir des mesures de transfert en potentiel flottant 161

6.3 : Mesure en contrôlant le potentiel de goutte 163
6.3.1 : Etude préliminaire du dispositif en mode "Dual gate" avec de l'eau : 163
6.3.2 : Evaluation de la sensibilité du dispositif par la variation de pH 168

6.4 : Intégration de nanomatériaux 172

Conclusion 174

Chapitre 6 Etude du comportement électrique du capteur pour la détection en milieu liquide. Application à la mesure de pH

Ce chapitre concerne l'étude exploratoire du transistor à effet de champ en tant que capteur de pH. Une première partie traite des conditions optimales de polarisation de la grille inférieure afin d'utiliser le dispositif pour des applications de capteur. Dans la deuxième partie, deux modes d'utilisation du capteur sont exploités afin d'en extraire l'information de détection. L'effet de la polarisation de la goutte de liquide considérée comme la grille supérieure est ensuite étudié dans la troisième partie. La dernière partie de ce chapitre présentera les essais d'intégration de carbone nanoporeux ainsi que de nanofils de silicium sur la surface de la zone active.

6.1 : Mise en place d'un protocole de mesure

6.1.1 : Test préliminaire en milieu liquide

Dans le chapitre 3, il a été montré que l'optimisation de la tension de seuil du dispositif est obtenue pour des dispositifs avec 100 nm d'isolant de grille soit 50 nm de Si_3N_4 et 50 nm de SiO_2. L'épaisseur de la zone active est fixée à 100 nm de silicium polycristallin. Dans ces conditions, la tension de seuil est d'environ 11 V. Dans le chapitre 6, nous utiliserons ce type de dispositifs pour les tests en milieu liquide et les tests de meure de pH. Les premiers tests ont été réalisés à partir d'eau déionisée afin d'évaluer les possibilités de détection du dispositif en milieu liquide. Pour cela une première mesure de la caractéristique de transfert est faite avec V_{DS} =1 V et une tension de grille variant de -10 V à 40 V à l'air (Figure 6-1 (a)), ce qui donne une première référence de caractéristique $I_D = f(V_{GS})$. Ensuite, à l'aide d'une micro-pipette, une goutte de 6 µL d'eau est placée à la surface du dispositif (Figure 6-1 (a)) et une seconde mesure électrique est faite dans les mêmes conditions (Figure 6-1 (a)). A la fin de la mesure, le dispositif est séché à l'azote sec, et une nouvelle mesure électrique est alors faite (Figure 6-1(b)). Cette procédure de mesure électrique en milieu liquide est la même pour l'ensemble des tests en tant que capteur en milieu liquide. Le courant de fuite I_G est aussi mesuré afin de vérifier que les tests en milieu liquide n'altèrent pas le fonctionnement du dispositif.

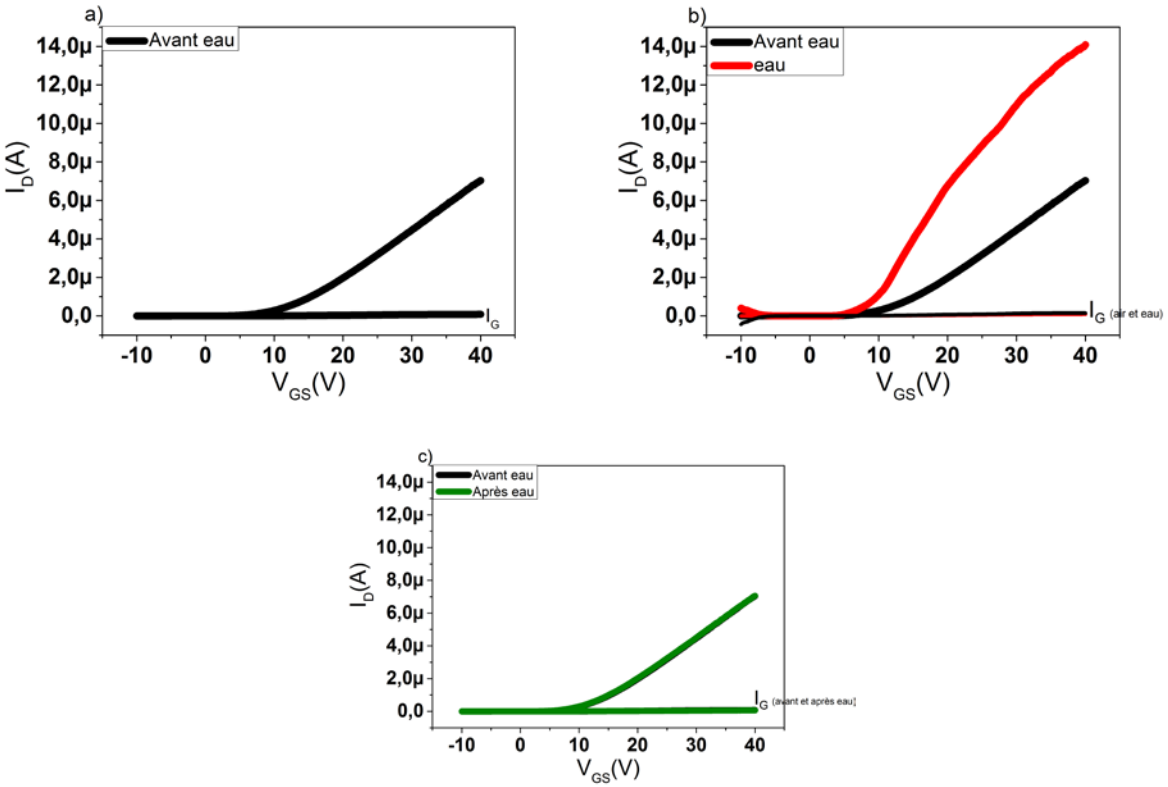


Figure 6-1 : Tests électriques en (a) l'absence d'eau, (b) en absence et en présence d'eau, (c) Après séchage à l'azote d'une goutte d'eau à la surface de la zone active pour V_{GS} allant de -10 V à 40 V et V_{DS} = 1 V

Lors de la mesure électrique en présence d'eau, nous observons un décalage de la caractéristique électrique de transfert vers les tensions V_{GS} plus faibles (décalage vers la gauche) (Figure 6-1 (b)) puis, après séchage du dispositif, la caractéristique faite est identique à celle trouvée précédemment dans l'air (Figure 6-1 (c)).

Le décalage observé en présence d'eau est donc une indication de la détection du dispositif. Cette mesure a été faite sur une centaine de dispositifs et le décalage de la caractéristique électrique en présence d'eau a toujours été observé. Nous pouvons ainsi conclure que le dispositif est capable de détecter la présence d'eau à sa surface et qu'il pourra être donc utilisé en tant que capteur en milieu liquide.

Un deuxième résultat est à souligner, nous avons pu constater le retour à l'état initial du dispositif après une mesure en milieu liquide. Ce résultat montre une bonne stabilité du dispositif après une mesure en présence d'eau et une régénération du dispositif. Cela montre qu'il pourra ainsi être réutilisable. L'autre point important est que le courant de la grille inférieure reste très faible devant celui du canal quand la goutte est sur la surface active. Les modifications de courant ne peuvent donc pas être attribuées à d'éventuels courants de fuite de la grille. Après avoir évalué les possibilités de détection du dispositif, une seconde étude est faite sur les conditions de mesure du transistor à l'air.

6.1.2 : Conditions de mesures électriques du dispositif à l'air

Les tests préliminaires en milieu liquide révèlent donc que la présence de la goutte d'eau se manifeste par un décalage de la caractéristique de transfert. Il est important de vérifier que la caractéristique de transfert dans l'air reste stable afin de ne pas perturber les mesures électriques lors de la détection en milieu liquide. Pour cela, cinq mesures de la caractéristique de transfert sans la présence de la goutte sont faites en continu pour V_{DS}=1 V et une tension de grille allant de -10 V à 40 V. La Figure 6-2 présente un exemple de résultats obtenus. La Figure 6-2 (a) présente cinq caractéristiques de transfert consécutif. La Figure 6-2 (b) est un zoom fait au niveau du cercle rouge.

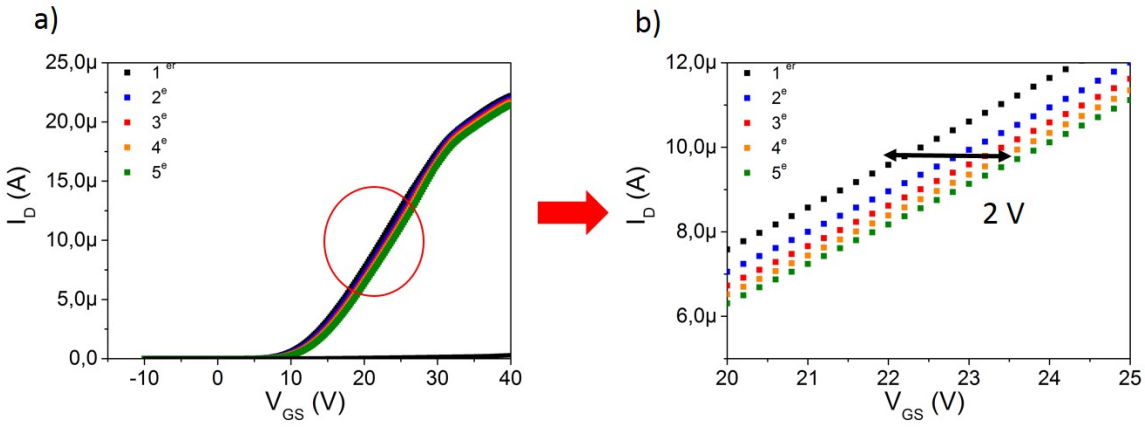


Figure 6-2: Mesure de reproductibilité électrique de la caractéristique de transfert pour V_{GS} allant de -10V à 40 V pour cinq mesures consécutives et V_{DS}= 1 V

Dans ces conditions de mesure, nous observons un point d'inflexion du courant à partir de 30 V. De plus, nous observons un décalage des caractéristiques de transfert vers les tensions plus élevées (décalage vers la droite) après chaque mesure de caractéristique. A la cinquième mesure, ce décalage atteint environ 2 V. Il peut être dû à la présence de charges libres dans la zone active ou à des phénomènes électrostatiques à la surface de la zone active du dispositif quand de fortes tensions de grille sont appliquées. Il est donc important de diminuer la tension de grille maximale afin de limiter ce décalage et diminuer ainsi le décalage en tension observé.

Nous avons donc choisi de faire des mesures électriques avec V_{DS}= 1 V pour une tension de grille allant de -10 V à 15 V. La Figure 6-3 présente les résultats obtenus. Dans ces conditions, le décalage en tension observé s'est réduit à 130 mV. Cette mesure a été répétée sur l'ensemble des dispositifs réalisés et la dérive moyenne obtenue est de 100 mV.

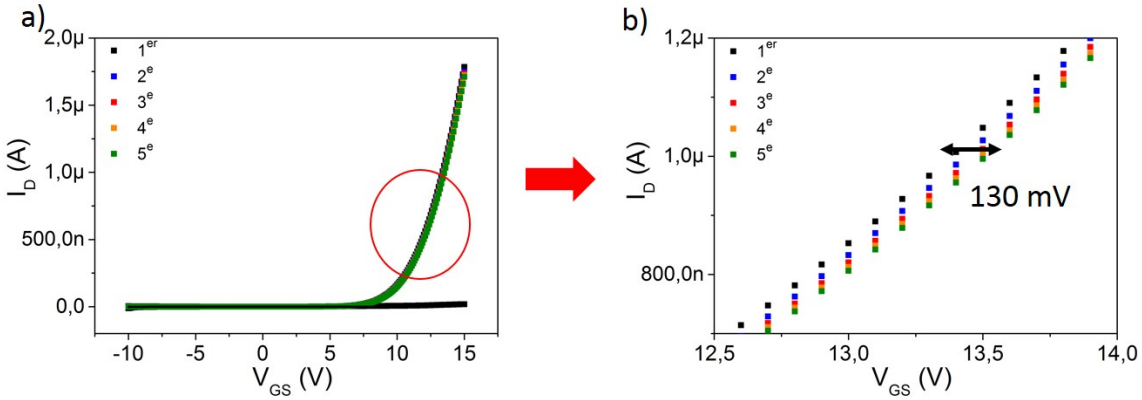


Figure 6-3: Mesure de reproductibilité électrique de la caractéristique de transfert pour V_{GS} allant de -10 V à 15 V pour cinq mesures consécutives et $V_{DS} = 1$ V

Le test en présence d'eau est alors refait dans ces conditions de polarisation afin de vérifier que ces nouvelles conditions de mesure permettent toujours d'observer le phénomène de détection. La Figure 6-4 présente les résultats obtenus.

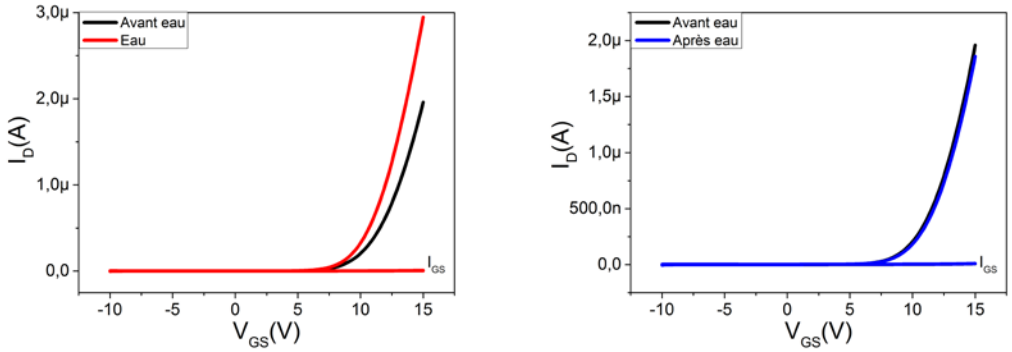


Figure 6-4: Test électrique en présence d'une goutte d'eau à la surface de la zone active pour V_{GS} allant de -10 V à 15 V

Dans ces nouvelles conditions de mesure, nous retrouvons ce décalage de la caractéristique de transfert en présence d'eau et une régénération du dispositif après rinçage.

En conclusion de cette étude préliminaire, nous avons pu définir des conditions de mesure électrique en présence d'eau qui sont reproductibles et stables dans le sens qu'elles n'affectent pas le fonctionnement électrique du dispositif une fois qu'il a été régénéré par un séchage. La prochaine partie est consacrée aux modes d'extraction de l'information de détection.

6.2 : Comment extraire l'information de détection

Nous allons maintenant essayer de déterminer le mode de fonctionnement du dispositif pour les tests en milieu liquide. Deux méthodes d'utilisation sont proposées : une méthode temporelle basée sur l'étude de la modification du courant pour une tension de grille fixe. Une seconde méthode basée sur l'étude des modifications des caractéristiques de transfert du transistor pour V_{DS} = 1 V. La Figure 6-5 résume les deux méthodes de détection qui vont être étudiées.

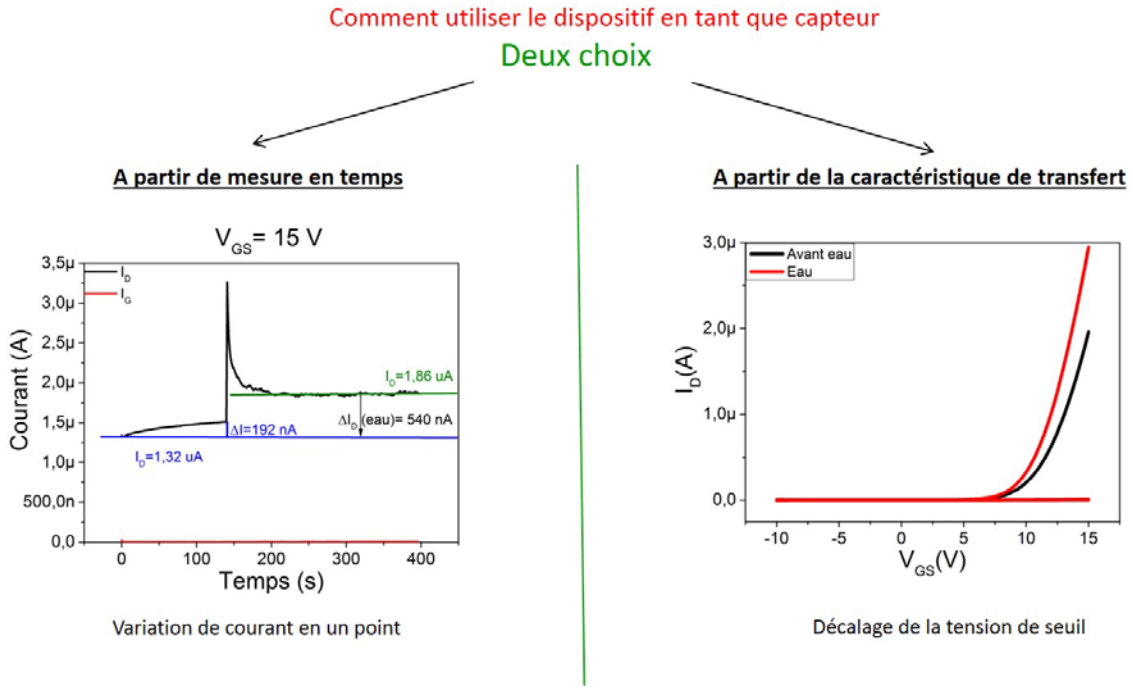


Figure 6-5: Les deux voies possibles d'extraction de l'information de détection

Nous allons donc commencer par l'étude de la première méthode: **La méthode temporelle**

6.2.1 : Détection à partir de la méthode temporelle

La Figure 6-6 présente la caractéristique électrique typique d'un dispositif. La Figure 6-6 (a) présente la caractéristique de transfert en échelle linéaire (échelle de gauche) et la transconductance

(échelle de droite). Ce dispositif à une tension de seuil de 12 V et un maximum de la transconductance à 25 V. La Figure 6-6 (b) présente la caractéristique de transfert en échelle logarithmique (échelle de gauche) ainsi que le courant de grille (échelle de droite) en échelle linéaire.

Le tracé de la caractéristique de transfert en échelle logarithmique permet d'observer la présence d'un courant I_D allant jusqu'à 1 nA lorsque la tension de grille est de -10V. Ce courant est couramment observé dans les transistors où la zone active est en silicium polycristallin [183].

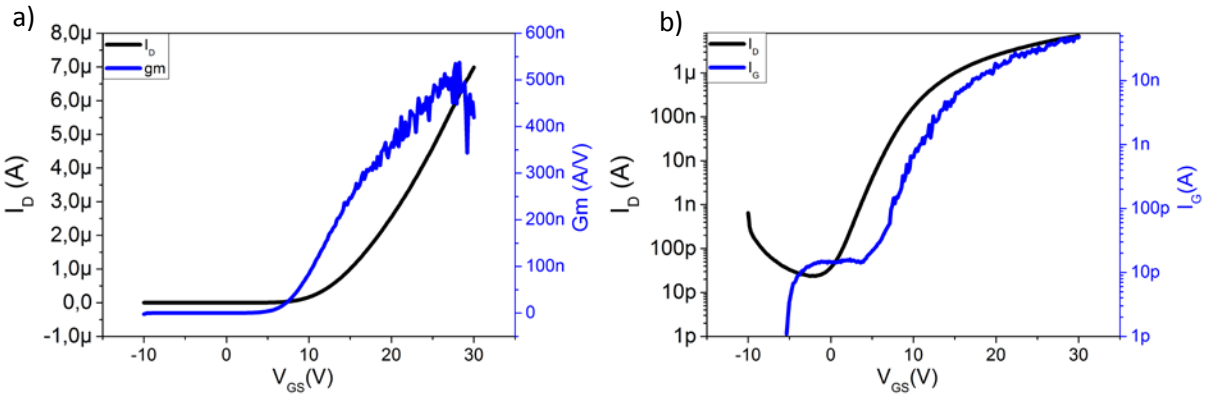


Figure 6-6 : (a) Présentation de la caractéristique de transfert d'un transistor en échelle linéaire (échelle de gauche) pour $V_{DS} = 1$ V transconductance (échelle de droite). (b) Présentation de la caractéristique de transfert d'un transistor en échelle logarithmique (échelle de gauche) pour V_{GS} allant de -10 V à 30 V et $V_{DS} = 1$ V et courant de grille (I_G) (échelle de droite)

Nous avons choisi trois conditions de polarisation de la grille inférieure pour l'étude temporelle : une tension de 10 V située sous la tension de seuil, une tension de 12 V correspondant à la tension de seuil et une tension de 15 V supérieure à la tension de seuil.

Les tests en temps sont réalisés à partir d'une goutte d'eau de 6 µL. La procédure de mesure utilisée est la suivante:

a. Caractéristique de transfert dans l'air
b. Mesure du courant en temps pour la tension V_{GS} fixée durant 100 s
c. Dépôt de la goutte d'eau à la surface de la zone active
d. Mesure du courant en temps pour la même tension V_{GS} fixée durant 300 s
e. Caractéristique de transfert en présence d'eau
f. Séchage du dispositif à l'azote sec

La Figure 6-7 présente les mesures en temps effectuées pour les trois tensions de grille choisies. Les courbes peuvent être divisées en deux zones (zone 1 et zone 2) délimitées par un pic de courant correspondant à la mise en contact de la goutte avec la surface de la zone active. Ces deux zones seront discutées dans la suite. La forme des pics est attribuée à un effet capacitif produit au

niveau de la zone active sur laquelle est déposé la goutte d'eau [184]. En effet, lorsque la goutte est mise à la surface du dispositif, le système peut être assimilé à une capacité comme présente dans le modèle de Stern [185]. Un temps de réponse peut être extrait à partir de ces mesures temporelles. On observe un temps de réponse de l'ordre de 173 s pour V_{GS}= 10V, 2 s pour V_{GS}= 12V et 17 s pour V_{GS}= 15 V. Nous avons pu observer des temps de réponse différents lors de ces tests sur un même dispositif et dans les mêmes conditions de mesure.

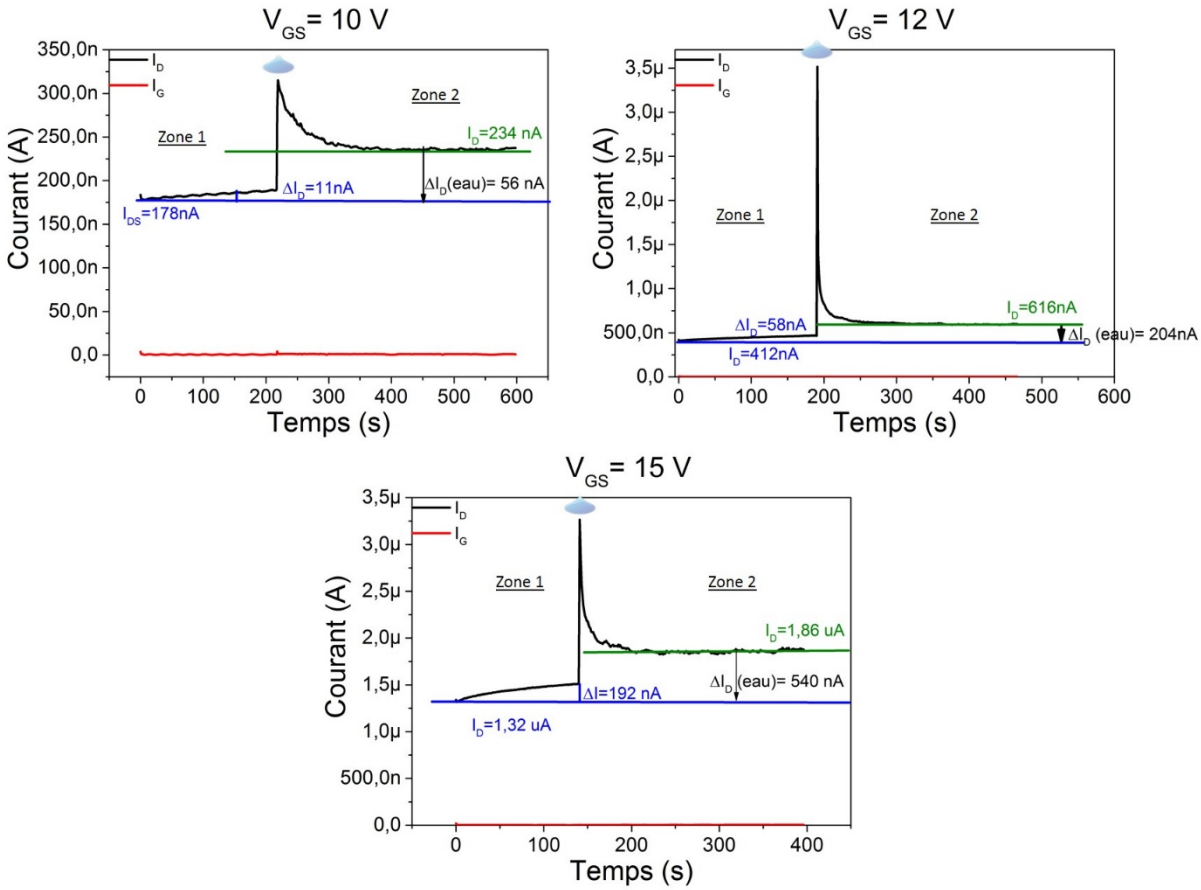


Figure 6-7: Etude temporelle de la variation du courant lors de la mise en contact d'une goutte d'eau à la surface de la zone active pour trois tensions de grille V_{GS}= 10 V, 12 V et 15 V

Si l'on regarde en détail les deux zones, dans la zone 1 pour V_{GS}= 10 V le courant I_D mesuré est de 178 nA à t = 0 s et 198 nA à t= 100 s. Pour V_{GS}= 12 V, le courant I_D mesuré est de 412 nA à t = 0 s et 470 nA à t= 100 s. Pour V_{GS}= 15 V, le courant I_D mesuré à partir de la caractéristique de transfert est de 1.32 µA à t = 0 s et 1.5 µA à t= 100 s. Pour ces trois tensions V_{GS}, on observe une augmentation du courant dans l'air avec le temps. La Figure 6-8 présente l'évolution de la dérive du courant avec le temps pour les trois tensions de grille étudiées. Cette dérive augmente avec l'augmentation de la tension de grille V_{GS}.

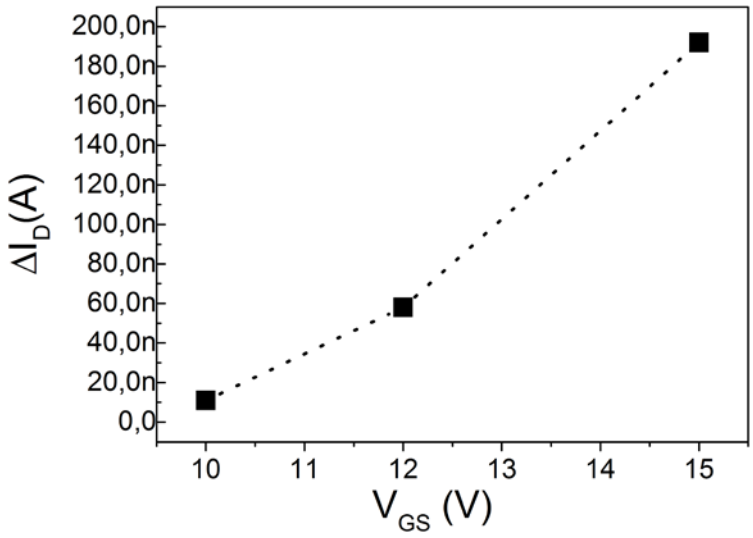


Figure 6-8 : Evolution de la dérive du courant avec le temps pour les trois tensions de grille étudiées V_{GS} = 10 V, 12 V et 15 V

Cette dérive peut être due à une accumulation des charges dans le canal au cours du temps ou à un effet électrostatique à la surface de la zone active.

Pour la zone 2 correspondant à la mesure du courant I_D en présence de la goutte d'eau, on remarque une stabilisation du courant en présence de la goutte d'eau. Cette stabilisation est visible pour les trois tensions de grille. De plus la différence de courant obtenue $\Delta I_{D\,(eau)}$ augmente avec une augmentation de la tension de grille (Figure 6-9).

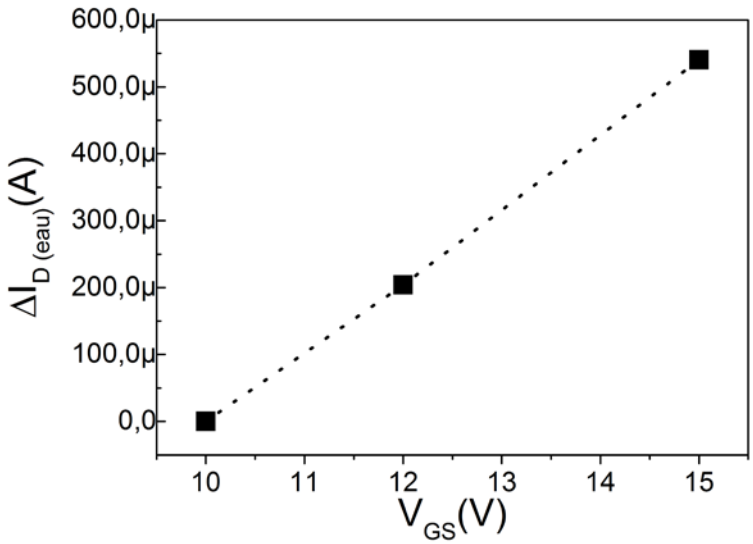


Figure 6-9: Evolution de la variation du courant $\Delta I_{D(eau)}$ correspondant à la différence de courant avant et après le test avec l'eau pour les trois tensions de travail V_{GS} = 10 V, 12 V et 15 V

La Figure 6-9 présente l'évolution de la variation du courant $\Delta I_{D(eau)}$ correspondant à la différence de courant avant et après le test avec l'eau pour les trois tensions de travail. L'évolution du $\Delta I_{D(eau)}$ est linéaire avec la tension de grille V_{GS}. Cela indique que l'apport de charge par la goutte à la surface de la zone active est proportionnel à la tension de grille. L'étude de la méthode temporelle, nous a permis de redémontrer que le dispositif est utilisable en tant que capteur en milieu liquide car on observe une variation de courant en présence de la goutte. De plus nous avons pu montrer que cette variation de courant est proportionnelle à la tension de grille.

Une étude de l'évolution de courant avant la mise en contact de la goutte d'eau sur la zone active, a montré une dérive du courant avec le temps alors que lorsque la zone active est recouverte de liquide, le courant est stabilisé. Notre prochaine étude s'est alors focalisée sur le choix d'une tension de grille pour laquelle il n'y a pas de dérive du courant.

De nombreux essais ont été faits, et la tension idéale a été trouvée au maximum de la transconductance. La Figure 6-10 présente l'évolution du courant I_D à cette tension de travail pour quatre transistors.

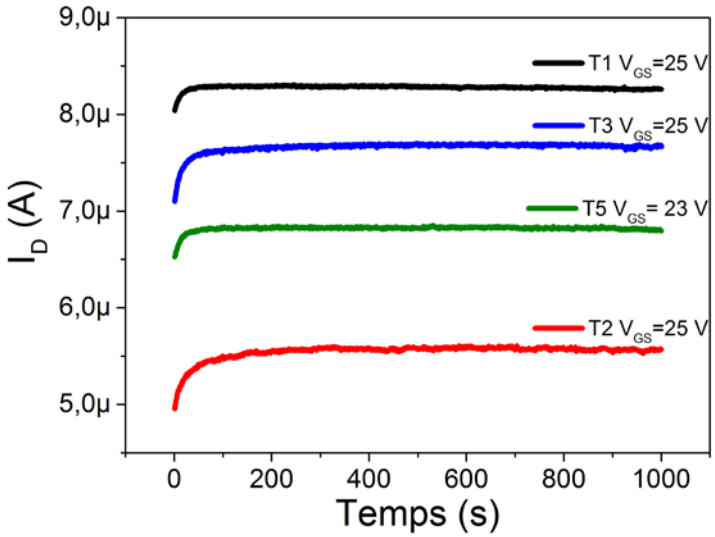


Figure 6-10: Evolution du courant I_D en fonction du temps pour une polarisation V_{GS} correspondant au maximum de la transconductance pour quatre transistors

Cette tension correspond au maximum de la transconductance. Dans ces conditions la conductance du canal est maximale ce qui pourrait expliquer la stabilité du courant I_D dans le temps. On peut imaginer que la quantité de charge présente dans le canal est assez importante permettant d'avoir un flux continu d'électrons et donc une stabilité du courant. Dans ce cas, ni l'effet des défauts (joints de grains) présents dans le silicium polycristallin, ni l'effet de charge électrostatique présente à la surface de la zone active n'ont d'influence sur le courant I_D.

De premiers tests en pH ont été réalisés dans ces conditions à différent pH : 9, 10 et 12. Les solutions de pH utilisées pour les tests de détection sont des solutions tampon de phosphate de potassium. La Figure 6-11 présente les résultats obtenus. On retrouve la stabilité du courant avant la mise en contact de la goutte d'eau ainsi que le pic caractéristique de l'effet capacitif.

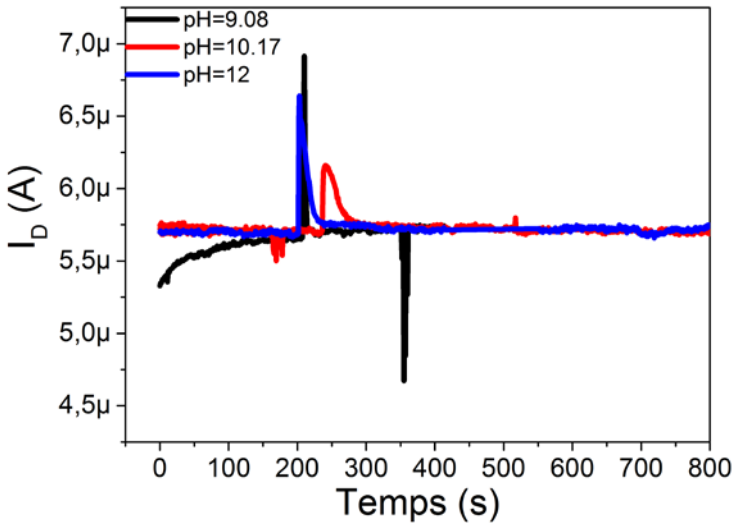


Figure 6-11 : Mesure de la variation de courant dans le temps pour pH 9.08, 10.17 et 12 avec V_{DS}=1 V et V_{GS}= 25 V

Cependant, la variation de courant observé est très faible et ne permet pas d'évaluer la sensibilité en courant du dispositif. Lorsque l'on travaille au maximum de la transconductance, le canal est totalement formé. De ce fait, l'apport de charges à la surface du dispositif ne permet pas de modifier la conductance du canal. Les charges formant le canal sont trop nombreuses et font donc écran aux charges apportées lors des tests en pH.

En conclusion, cette étude temporelle nous a permis de mieux comprendre le fonctionnement du dispositif :

- Lors des mesures à l'air, nous avons pu observer une dérive du courant I_D dans l'air pour trois tensions de grille : V_{GS}= 10 V sous le seuil, V_{GS}= 12V à la tension de seuil et V_{GS} = 15V au-dessus de la tension de seuil. Cependant lorsque l'on se place au niveau du maximum de la transconductance V_{GS}= 25 V, on observe une stabilité du courant dans le temps. En revanche, l'utilisation du dispositif en ce point pour des applications de détection s'est avérée impossible.

- Cette mesure a aussi permis de mettre en évidence une différence du fonctionnement du dispositif en statique et en dynamique. En effet, dans le paragraphe 6.1.2, nous avons montré qu'il est important de tracer les caractéristiques de transfert pour des polarisations de grille V_{GS} n'excédant pas 15 V alors que l'étude temporelle a montré que travailler à une polarisation de grille correspondant au maximum de la transconductance permet de s'affranchir de la

dérive du courant. La différence entre ces deux modes doit être due à des effets électrostatiques présents à la surface de la zone active.

- Suite à cette étude temporelle, nous nous sommes donc rendu compte qu'il était difficile d'envisager l'utilisation du capteur en mode temporelle. Dans la suite nous nous sommes intéressés à l'étude des caractéristiques de transfert pour V_{GS} allant de -10 V à 15 V.

6.2.2 : Mesure de pH à partir des mesures de transfert en potentiel flottant

Cette partie traite de la détection de pH à partir de l'étude des caractéristiques de transfert. La procédure de mesure est la suivante : Une goutte de 6 µL d'une solution pH est placée à la surface de la zone active puis une caractéristique électrique est faite pour V_{GS} allant de -10 V à 15 V. Le dispositif est ensuite rincé et une nouvelle caractéristique de transfert est faite afin de vérifier la reproductibilité des mesures lors du retour à l'air. Différent pH sont testés au cours de cette étude, lors des mesures en pH le test se fait des pH acides vers les pH basiques c'est-à-dire en pH croissant. La Figure 6-12 présente un exemple de résultats obtenus pour quatre pH : 6.9, 7.5, 8, 8.5 et 9 en échelle linéaire et en échelle logarithmique réalisé sur un dispositif.

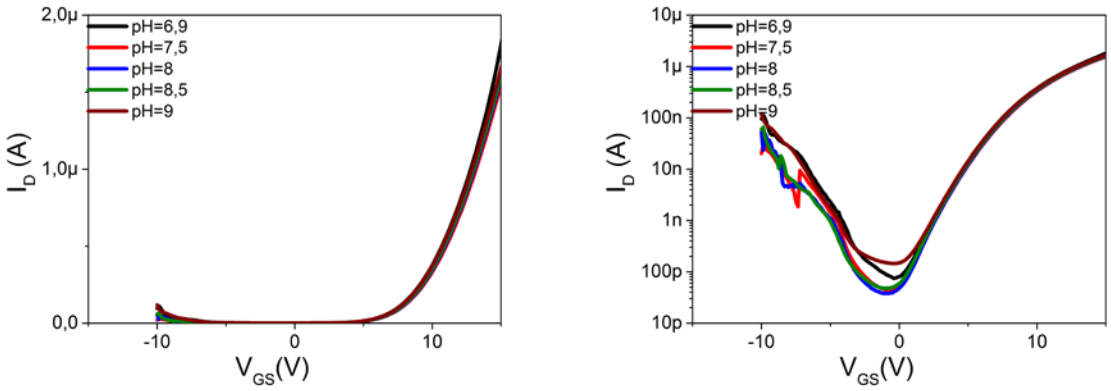


Figure 6-12 : Caractéristiques de transfert en échelle linéaire et logarithmique obtenues lors des tests en pH effectué sur un dispositif

Nous pouvons déjà remarquer que l'effet de la variation du pH est plus visible lorsque la tension de grille est inférieure à zéro. Cette évolution peut être due à la formation d'un canal second canal ou à la résistance du silicium polycristallin [186] qui pourrait perturber l'utilisation du capteur. A partir de ces caractéristiques de transfert, la variation de la tension avec le pH est relevée. La Figure 6-13 montre les résultats obtenus.

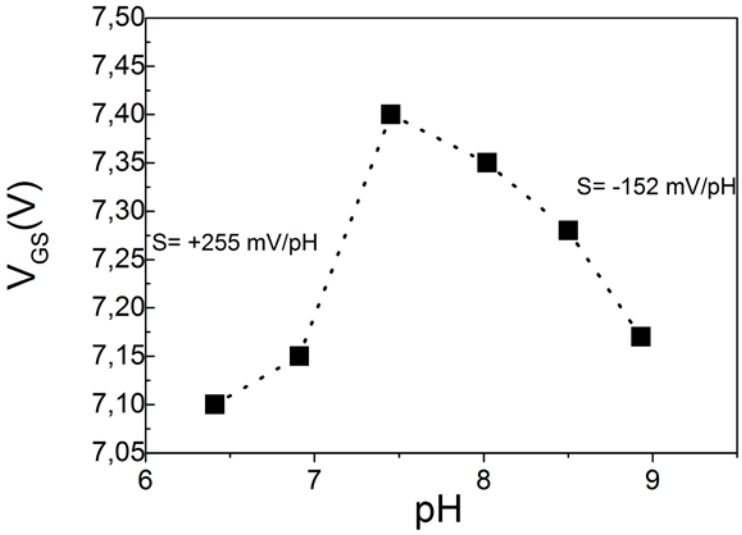


Figure 6-13 : Évolution de la variation de la tension lors des tests en pH

Sur la Figure 6-13 nous observons une évolution non linéaire de la variation de la tension de grille avec le pH avec un maximum aux alentours de pH=7.5. Cette évolution non-linéaire a été observée sur de nombreux dispositifs. Dans l'exemple présenté, nous avons une sensibilité de + 255 mV/pH pour les pH acides et - 152 mV/pH pour les pH basiques. Malgré l'évolution non-linéaire de la sensibilité avec le pH, nous pouvons souligner que les sensibilités obtenues sont supérieures à la limite de Nernst. Le dispositif ne peut être utilisé qu'en capteur de pH acide ou basique. Cependant, nous avons été confrontés à un problème de reproductibilité des mesures avec de fortes variations de la sensibilité du dispositif. Cette variation de sensibilité est attribuée au potentiel flottant de l'électrolyte qui varie au cours du temps.

Suite à cette étude de l'utilisation du transistor pour des applications de capteur de pH nous avons pu conclure :

- L'utilisation du capteur en statique pour des mesures temporelles n'était pas adaptée à cause d'une dérive du courant $I_{D.}$

- Il serait intéressant de travailler uniquement dans les tensions positives afin de s'affranchir du fort courant observé pour des polarisations négatives qui pourrait modifier le fonctionnement du transistor en tant que capteur.

- Après de nombreux essais, nous avons statués qu'il est important de contrôler la potentiel de la goutte afin d'éviter les problèmes de dérive et de non-reproductibilité.

La suite de ce chapitre traite donc de l'utilisation du capteur en mode « dual-gate » c'est-à-dire avec un contrôle de la polarisation de la goutte.

6.3 : Mesure en contrôlant le potentiel de goutte

L'étude préliminaire réalisée au paragraphe précédent a mis en évidence des phénomènes de dérive, d'instabilité et de non reproductibilité des mesures avec des gouttes à différentes valeurs de pH. Nous attribuons ces problèmes au fait que dans ces mesures, le potentiel de la goutte est flottant et donc non contrôlé. Dans cette partie de l'étude, le potentiel de la goutte est contrôlé à partir d'une pointe de carbure de tungstène plongée dans la goutte (Figure 6-14). On est donc dans la configuration du transistor à double grille telle qu'elle a été présentée au chapitre 1. Le canal est contrôlé à la fois par le potentiel de la grille inférieure du transistor et par celui de la goutte considérée comme la grille supérieure.

Les tests de pH ont été réalisés pour des tensions de grille V_{GS} allant de 0 V à 20 V. La tension V_{DS} est fixée à 0.5 V.

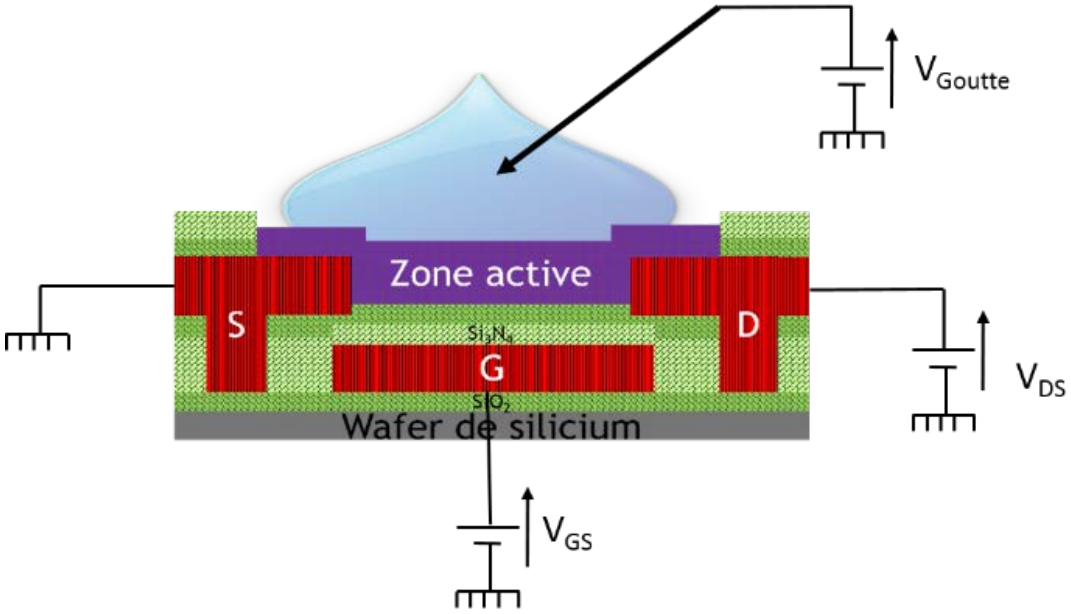


Figure 6-14 : Schéma du dispositif en mode « Dual gate »

Afin de mieux comprendre le fonctionnement du dispositif en mode "Dual gate" une première étude a été faite à partir de goutte d'eau déionisé.

6.3.1 : Etude préliminaire du dispositif en mode "Dual gate" avec de l'eau :

Au cours de cette étude préliminaire, la polarisation de la goutte varie de -0.4 V à 0.4 V. Nous avons choisi cette plage de polarisation afin d'éviter l'hydrolyse de l'eau. La mesure de la caractéristique de transfert est donnée sur la Figure 6-15.

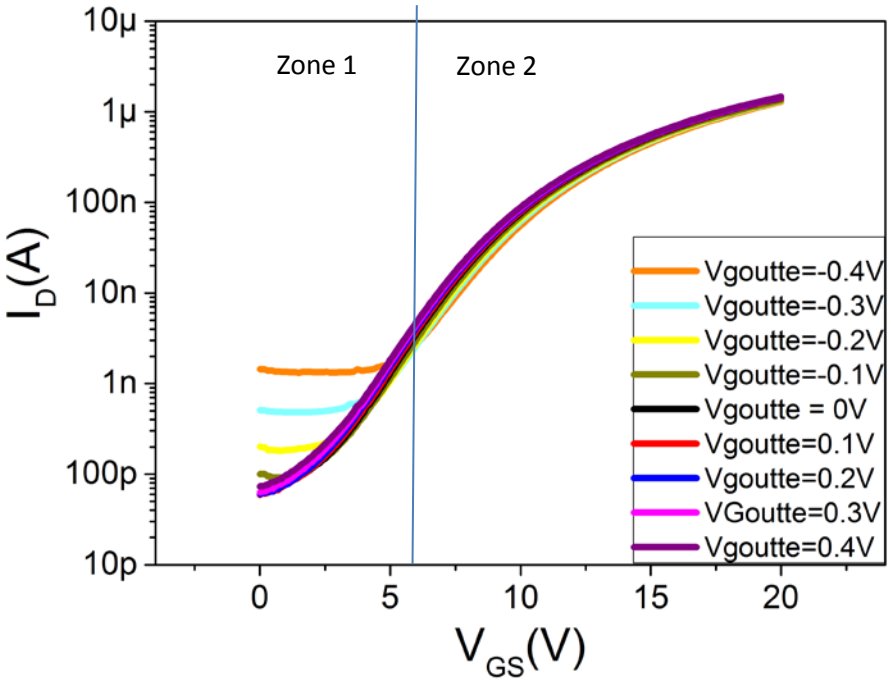


Figure 6-15 : Caractéristique de transfert pour V_{GS} allant de 0 V à 20 V et différentes polarisations de la goutte : V_{Goutte} allant de -0.4 V à -0.4 V

Sur la caractéristique de transfert complète (Figure 6-15), nous pouvons observer deux zones. Zone 1 : Pour V_{GS} < 5 V, nous observons un courant I_D passant de 100 pA à 1 nA lorsque la polarisation de la goutte de -0.1 V à -0.4 V alors que pour les polarisations de la goutte positive, ce courant est quasiment constant et inférieur à 100 pA. Dans cette zone, le nombre de charges formant le canal d'électrons du transistor est très faible, le courant I_D mesuré est surement un deuxième canal de trou formé près de la surface de la zone active. La formation de ce canal peut être due à la polarisation de la goutte dans des tensions négatives. Ce phénomène est possible car la zone active du dispositif est en silicium polycristallin non dopé. De plus, dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré la présence d'un courant I_D lorsque le transistor est polarisé à des tensions négatives. Il est aussi important de noter que les courants mesurés sont très faibles et que le courant formé pour les « trous » peut être mesuré dans notre capteur. Dans ce cas, le canal est uniquement contrôlé par la polarisation de la goutte on a donc $I_{D\,(VGoutte=-0.4)} > I_{D\,(VGoutte=-0.3)} > I_{D\,(VGoutte=-0.2)} > I_{D\,(VGoutte=-0.1)}$.

Zone 2 : En revanche, lorsque la tension de grille dépasse 5 V (zone 2), la variation du courant devient positive on a : $I_{D\,(VGoutte=-0.4)} < I_{D\,(VGoutte=-0.3)} < I_{D\,(VGoutte=-0.2)} < I_{D\,(VGoutte=-0.1)}$. Cette modification peut être attribuée au début de la formation du canal d'électrons. Le courant de canal serait alors préférentiellement contrôlé par la tension de goutte pour V_{GS} < 5V et par la tension de grille V_{GS}

lorsqu'elle est supérieure à 5 V. On peut donc penser qu'il y a une compétition du contrôle du canal par les deux grilles.

La Figure 6-16 présente un zoom de la caractéristique de transfert (Figure 6-15) pour V_{GS}= 6.6 V. On remarque une diminution du courant lorsque V_{Goutte} varie de -0.1 V à -0.4 V. On assiste à un appauvrissement du canal dû à une polarisation en inverse de la goutte et de la grille. Au contraire, lorsque V_{Goutte} et V_{GS} sont du même signe, le courant I_D augmente avec une augmentation de la polarisation de la goutte. Dans ce cas, on assiste à un enrichissement du canal.

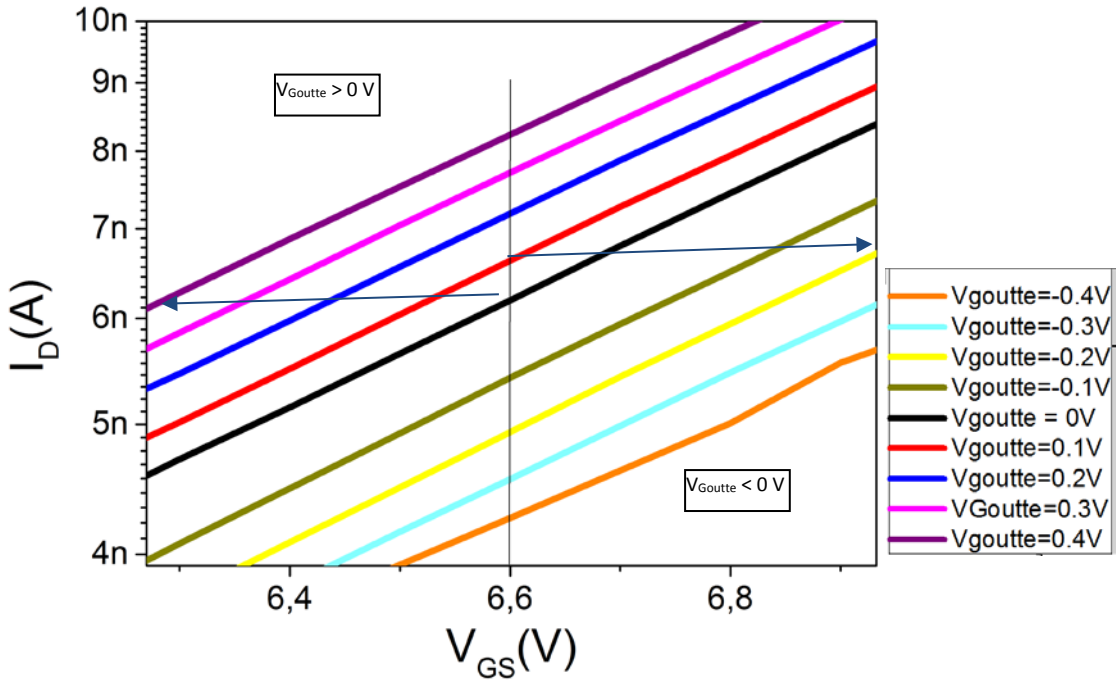


Figure 6-16 : Zoom des caractéristiques de transferts pour V_{GS} autour de 6.6 V et différentes polarisations de la goutte : V_{Goutte} allant de -0.4 V à -0.4 V

Afin de mieux comprendre l'explication que l'on donne à l'évolution du courant I_D en mode « dual gate », nous avons essayé de schématiser l'évolution du courant I_D (Figure 6-17). Lorsque $V_{Goutte} < 0$ V, si l'on suppose qu'il se forme un canal de trous à la surface de la zone active provoquant une diminution du courant d'électron I_D. Lorsque $V_{Goutte} > 0$ le canal d'électrons est enrichi dû à la présence de charges négatives près de la surface de la zone active.

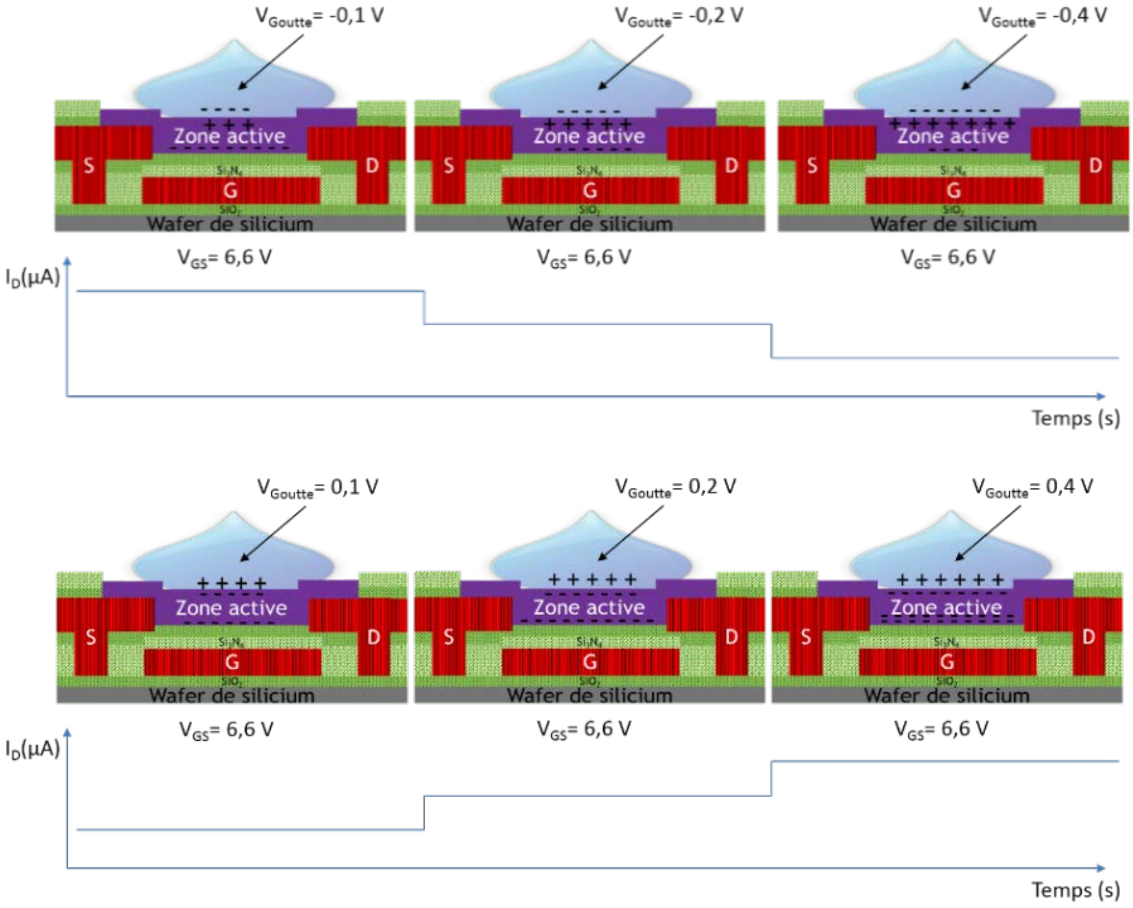


Figure 6-17 : Schéma de l'évolution des charges formant le canal du transistor lors de la polarisation de la goutte de - 0.4 V à 0.4 V pour V_{GS}= 6.6 V

Le courant passant dans la goutte est mesuré pour V_{Goutte} allant de 0.4 à -0.4 V et est présenté sur la Figure 6-18. Ces mesures montrent que lors des mesures en mode « dual gate », le courant passant dans la goutte est très faible. Les modifications de la caractéristique de transfert lors des mesures « dual gate » ne sont donc donc pas dues à un courant de fuite.

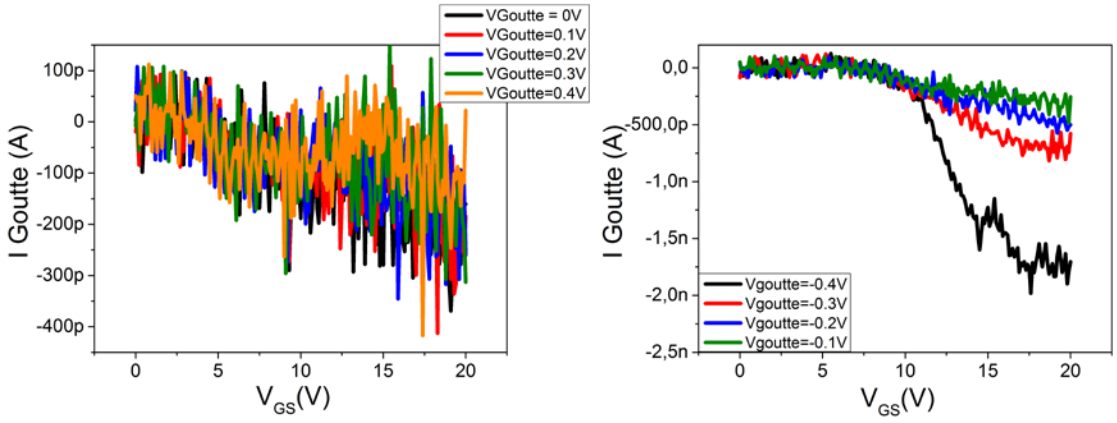


Figure 6-18 : Evolution du courant passant dans la goutte lors des mesures de caractéristique de transfert pour (a) $V_{Goutte} > 0$ V (b) $V_{Goutte} < 0$ V

Nous avons évalué la variation de la tension de seuil des caractéristiques de transfert lorsque V_{Goutte} varie de -0.4 V à 0.4 V. La Figure 6-19 présente les résultats obtenus.

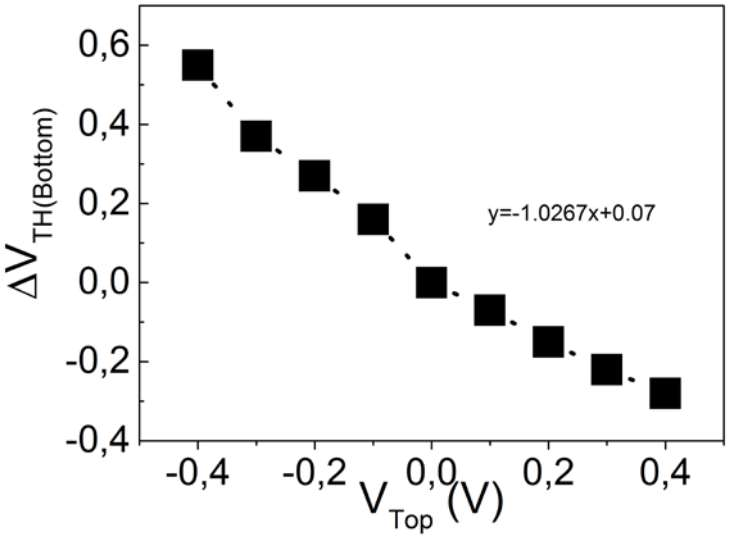


Figure 6-19 : Evolution de la tension de seuil ΔV_{TH} en fonction de la polarisation de la goutte V_{Top}

On remarque que lorsque la polarisation V_{Goutte} correspondant à V_{Top} varie de 0.1 V, la tension de seuil varie aussi de 0.1 V. Cela démontre bien que la polarisation de la goutte permet de contrôler la variation du potentiel de la caractéristique de transfert en milieu liquide. Ce résultat confirme donc l'importance de fixer ce potentiel pour l'utilisation du dispositif pour des applications de capteur de pH.

6.3.2 : Evaluation de la sensibilité du dispositif par la variation de pH

Des tests de mesure de pH ont été réalisés en mode « dual gate » pour V_{Goutte} = 0 V pour des pH allant de 4 à 10. La Figure 6-20 présente les résultats obtenus en échelle linéaire et logarithmique pour les pH acides et les pH basiques.

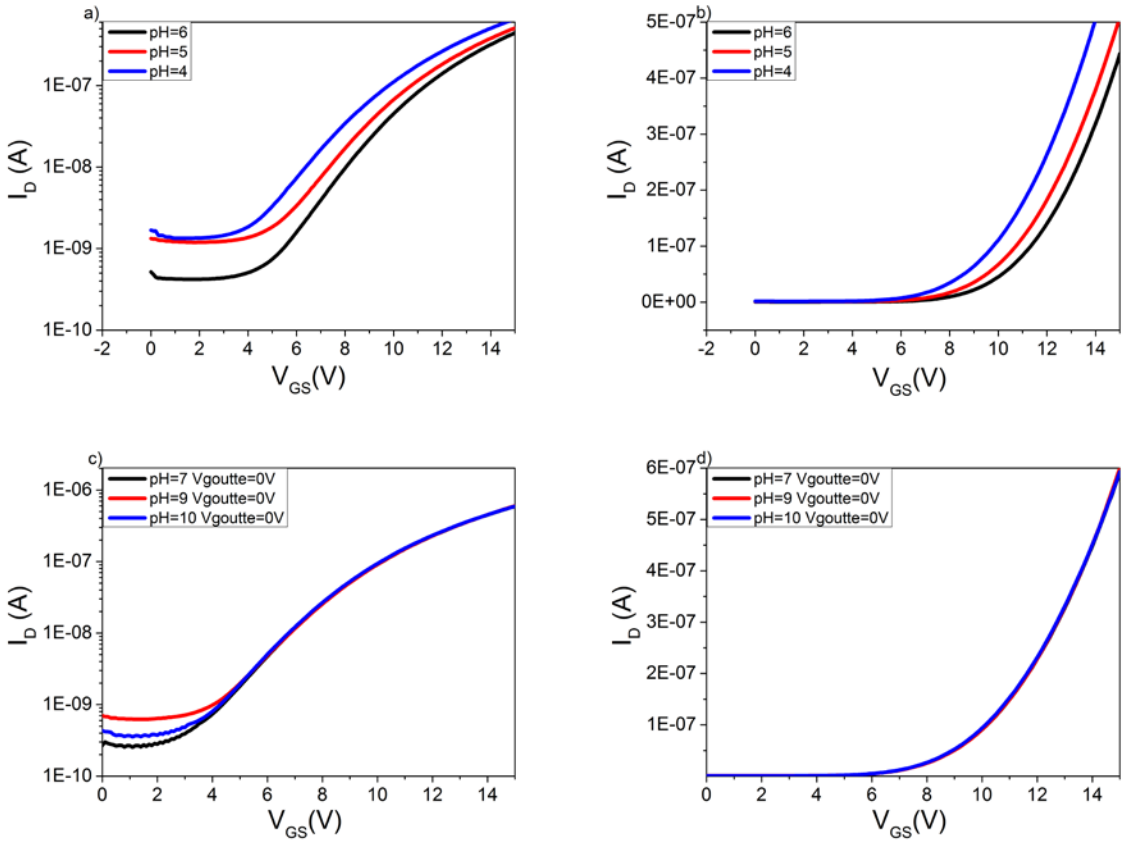


Figure 6-20 : Caractéristiques de transfert avec V_{DS}=0.5 V pour des pH acides (a et b) et basiques (c et d) pour V_{Goutte} = 0 V

Dans un premier temps, nous pouvons constater que la variation de la caractéristique de transfert est plus flagrante lors des tests en pH acide. Afin d'évaluer la sensibilité du dispositif, deux méthodes d'extractions sont étudiées. La première consiste à extraire la tension de seuil par la méthode classique d'interpolation linéaire de la courbe $I_D = f(V_{GS})$ dans la zone passante. La deuxième méthode consiste à relever les tensions de grille mesurées pour un courant donné dans une zone sous le seuil. Le choix de l'extraction de la tension de seuil correspond à une tension pour laquelle le canal du transistor est déjà formé. Le choix de travailler sous la tension de seuil permettrait d'être dans une zone où le canal est en formation. A partir de ces courbes nous avons extrait les sensibilités en pH acide et en pH basique à partir de la tension de seuil et pour un courant de 10 nA correspondant à une zone sous le seuil. La Figure 6-21 présente les résultats obtenus pour les pH acides.

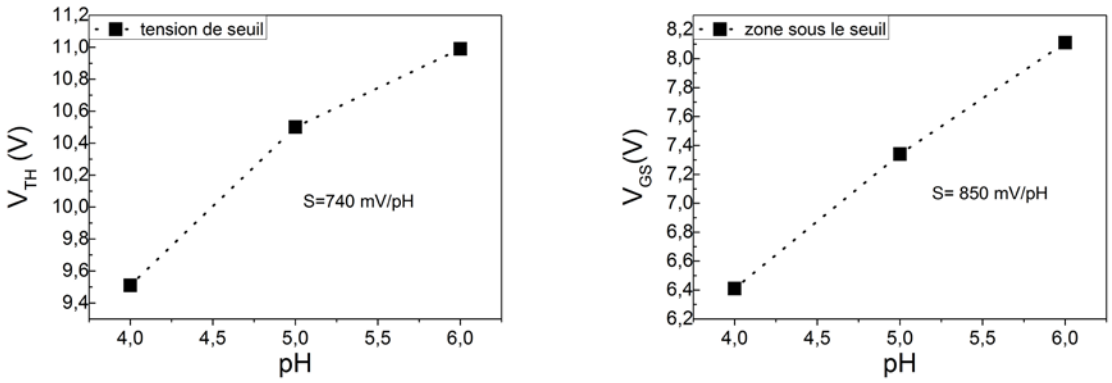


Figure 6-21 : Evaluation de la sensibilité pour des pH acides pour une zone proche de la tension de seuil et pour une zone sous le seuil

En utilisant la méthode de la tension de seuil, nous obtenons une sensibilité de 740 mV/pH alors que pour une zone sous le seuil on obtient 850 mV/pH. Plusieurs choses sont à souligner :

- En utilisant le dispositif en tant que capteur de pH acide, nous obtenons des sensibilités supérieures à la limite de Nernst qui est de 59 mV/pH. Lors des mesures en pH avec le potentiel flottant, le meilleur résultat a été obtenu avec une sensibilité de 290 mV/pH. L'utilisation du dispositif en mode « dual gate » permet de stabiliser le potentiel de la goutte et d'augmenter les sensibilités du capteur.
- Le capteur semble plus sensible sous le seuil que dans une zone proche de la tension de seuil. Cette différence est probablement due à un effet de champ plus élevé par la goutte lorsque V_{GS} (la polarisation du capteur) est inférieur à la tension de seuil. Dans cette zone, le canal formé par V_{GS} n'est pas encore formé. La charge écran due aux électrons du canal est moins importante que dans une zone où le canal est déjà formé [187].

Dans le chapitre 1, nous avons montré que l'utilisation du capteur en mode « dual gate » permet d'augmenter la sensibilité d'un facteur C_{Top}/C_{Bottom} définit par l'équation suivante :

$$S = \frac{\Delta V_{th}}{\Delta_{pH}} = \frac{C_{Top}}{C_{Bottom}} . 59 \text{ mV/pH} \qquad \text{Équation 6-1}$$

Dans le cas de notre dispositif, le transistor peut être représenté par le schéma de la figure 6-22. En considérant que le dispositif est composé de deux capacités. La première est formée par l'isolant de grille inferieur (Si_3N4/SiO_2) et la deuxième de l'oxyde natif à la surface de la zone active (SiO_2 natif).

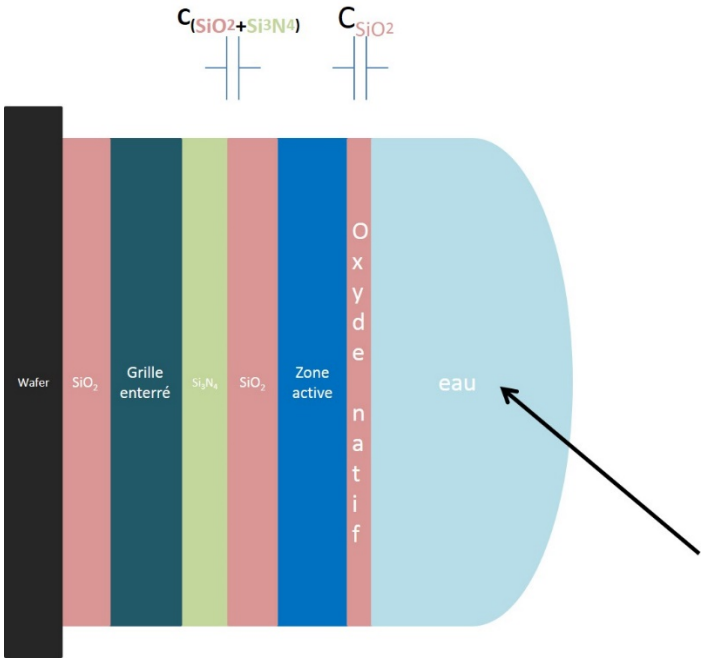


Figure 6-22 : Schema du transistor à effet de champ comme une succession de capacités

Dans notre cas, C_{Top} correspond à l'oxyde natif et C_{Bottom} à la bicouche d'isolant de grille (Si_3N_4 et SiO_2)

Dans ce cas on a :

$$\frac{1}{C_{Bottom}} = \frac{1}{C_{SiO_2}} + \frac{1}{C_{Si_3N_4}} \qquad \text{Équation 6-2}$$

$$\frac{1}{C_{Top}} = \frac{1}{C_{SiO_2}} \qquad \text{Équation 6-3}$$

où $C_x = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_x}{d}$

avec d : épaisseur de la couche diélectrique

ε_0 : la permittivité du vide 8.85^{-14} F.cm^{-1}

ε_x : la permittivité relative du matériau

Le tableau suivant présente les paramètres utilisés

Matériaux	Permittivité relative	Epaisseur (nm)
SiO_2 (isolant de grille inférieure)	3.90	50
Si_3N_4 (isolant de grille inférieure)	6.90	50
SiO_2 (oxyde natif de la grille supérieure)	3.90	5 (estimation)

Tableau 6-1 : Récapitulatif des permitivités et des épaisseurs des matériaux utilisés formant les capacitées C_{Top} et C_{Bottom}

La sensibilité est donc définie par :

$$S = \frac{C_{SiO_2} + C_{Si_3N_4}}{C_{SiO_2}\ C_{Si_3N_4}}\ C_{SiO_2(oxyde\ naitf)}\ 59\ \text{mV/pH} \qquad \text{Équation 6-4}$$

Avec ce capteur, on devrait arriver à des sensibilités de 923 mV/pH.

A partir des mesures expérimentales, l'on trouve des sensibilités de 850 mV/pH. Pour arriver à une sensibilité de + 850 mV/pH, par cette formule il faut une épaisseur d'oxyde natif de 5.5 nm.

Pour les mesures en pH basique, les sensibilités sont extraites de manière similaire et sont présentées sur la Figure 6-23.

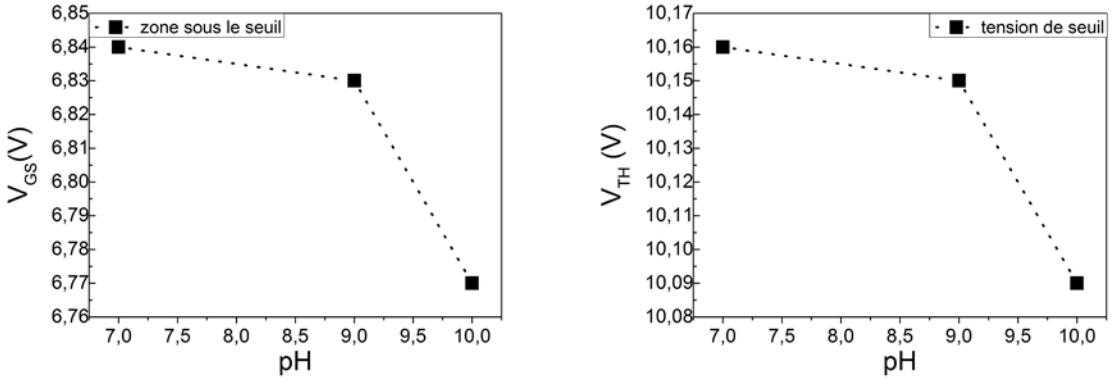


Figure 6-23 : Evaluation de la sensibilité pour des pH basique pour une zone proche de la tension de seuil et pour une zone sous le seuil

Lors des tests en pH basique, nous pouvons constater que :

- le dispositif ne fonctionne pas comme en pH acide, la tension de seuil décroit quand le pH augmente ce qui donne une sensibilité de valeur négative
- la valeur de la sensibilité (en valeur absolue) est beaucoup plus faible qu'en pH acide

Nous allons maintenant évaluer l'effet de la polarisation de la goutte sur la sensibilité du capteur. Pour cela nous avons extrait les sensibilités de courbes de transfert réalisées pour V_{Goutte} = 0.1 V uniquement pour des pH acides. La Figure 6-24 présente les résultats obtenus.

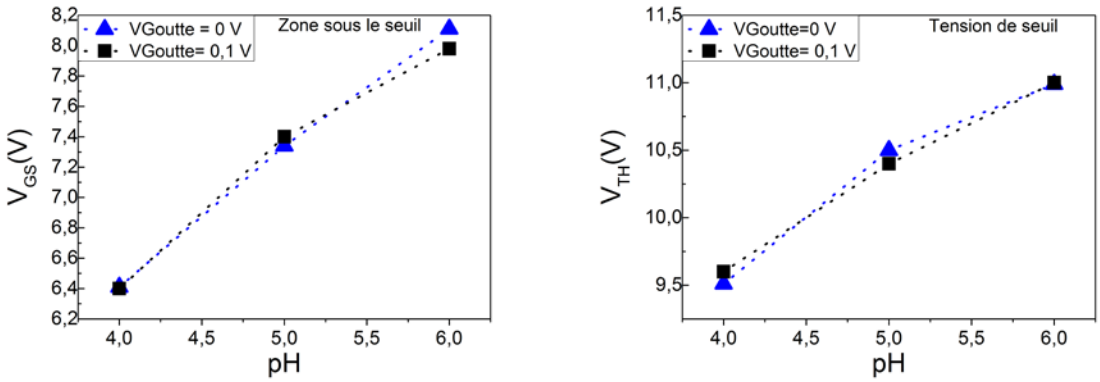


Figure 6-24 : Effet de la polarisation de la goutte sur la sensibilité du capteur en pH acide sur les deux zones d'étude

La variation de la polarisation de la goutte de 0 V à 0.1 V n'a pas d'influence sur la sensibilité du capteur pour une zone proche de la tension de seuil ou sous le seuil. Cela montre bien l'importance de la polarisation de la goutte lors des tests en pH.

6.4 : Intégration de nanomatériaux

Un des objectifs de cette thèse, est de pouvoir modifier la sensibilité du capteur en y intégrant des matériaux nanostructurés grâce à leurs propriétés de grandes surfaces spécifique. L'étude de différents nanomatériaux tels que les nanotubes de carbone ainsi que le carbone poreux a été réalisée dans les chapitres 4 et 5. Comme premier essais préliminaires, nous avons tenté d'intégrer des nanomatériaux à la surface de la zone active à partir de carbone poreux et de nanofils de silicium. Ce dernier matériau n'a pas été étudié au cours de cette thèse mais la croissance des nanofils de silicium a été développée au sein de l'IETR par une méthode de croissance Vapeur, Liquide, Solide (VLS) à partir d'un catalyseur d'or à 450 °C.

A partir d'un procédé « lift off » présenté au chapitre 2, les nanomatériaux sont intégrés à la surface de la zone active. La Figure 6-25 présente le résultat obtenu dans le cas de l'intégration du carbone poreux après gravure chimique d'un dépôt de couches minces cuivre/carbone obtenue pour P_{Cu}= 50 W et 400°C.

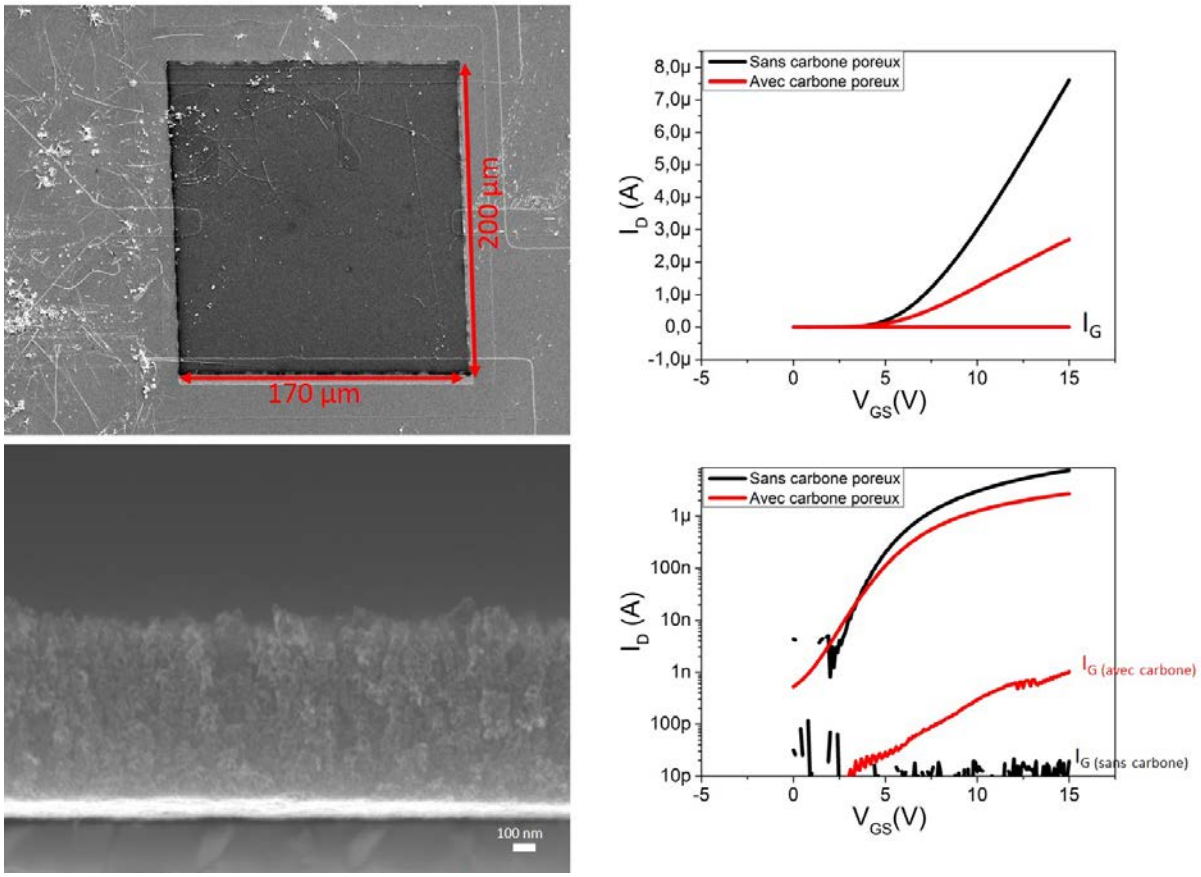


Figure 6-25 : Image MEB montrant l'intégration de carbone poreux sur la surface de la zone active du dispositif ainsi que les mesures électriques effectuées avant et après intégration du carbone poreux en échelle linéaire et logarithmique

Les images MEB montrent la présence des nanomatériaux localisés uniquement sur la zone active du transistor. De plus, une mesure de la caractéristique électrique réalisée après intégration (Figure 6-25) montre que le dispositif fonctionne toujours avec tout de même une modification de sa caractéristique électrique. On observe une diminution du courant maximal pour V_{GS} = 15 V et une courant Ioff quasiment identique. Il n'y a donc pas de diffusion du cuivre dans la zone active lors du dépôt des couches minces cuivre/carbone.

L'intégration de nanofils de silicium à la surface de la zone active du dispositif est présentée sur la Figure 6-26. Dans ce cas, nous obtenons aussi une croissance localisée des nanofils de silicium sur la zone active. Cependant, nous observons une augmentation du courant I_{Off} qui peut être dû à la diffusion d'or dans la zone active au début de la croissance.

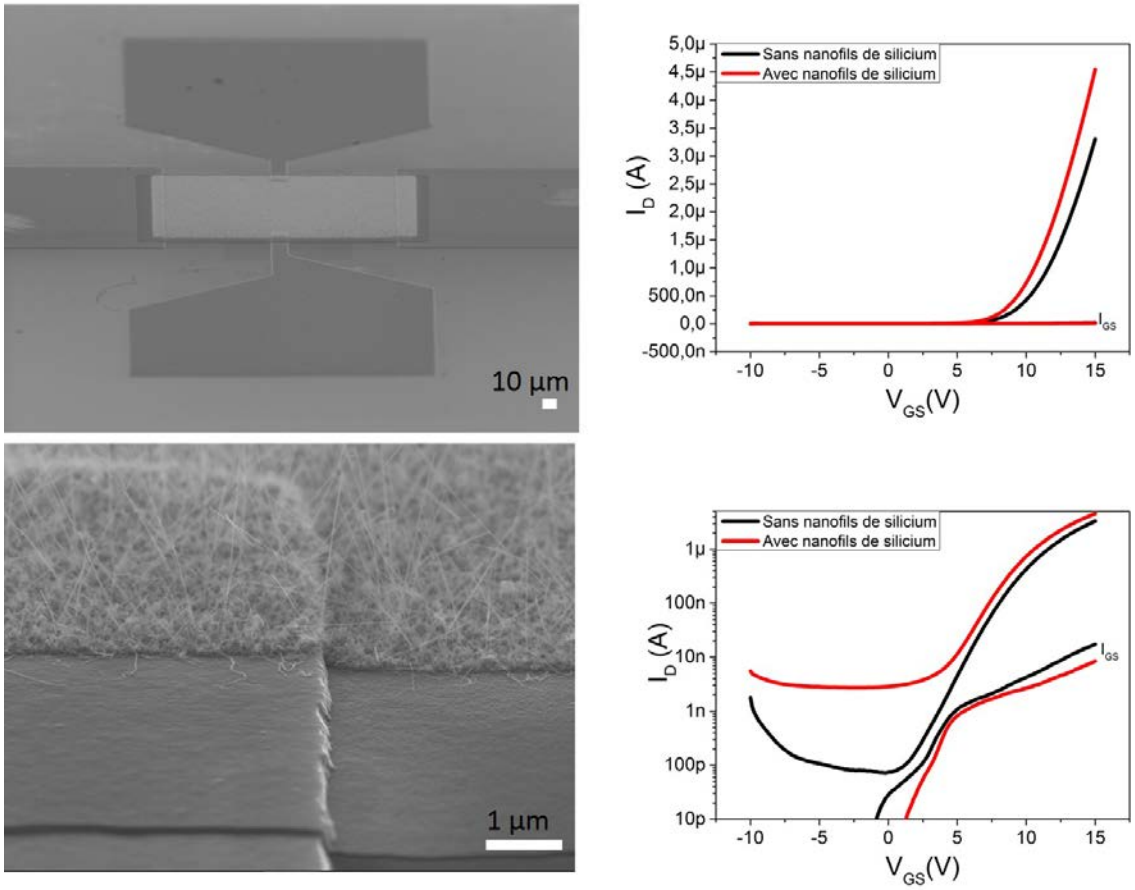


Figure 6-26 : Image MEB montrant l'intégration de nanofils de silicium sur la surface de la zone active du dispositif ainsi que les mesures électrique effectué avant et après intégration des nanofils de silicium en échelle linéaire et logarithmique

Nous avons donc réussi à démontrer qu'il est possible d'intégrer des couches minces ou des nanofils obtenue par deux procédés différents à la surface de la zone active du capteur tout en conservant un fonctionnement satisfaisant du dispositif. Cela démontre bien que le dispositif développé peut être utilisé pour l'intégration de nanomatériaux en température sans destruction du dispositif.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, une étude a été menée sur l'utilisation du transistor à effet de champ pour la détection du pH. Nous avons tout d'abord démontré qu'il est important de travailler à faible polarisation de grille afin de s'affranchir de la dérive du dispositif lors de la détection. Au cours de notre étude exploratoire, nous n'avons pas pu trouver un point de fonctionnement permettant à la fois de s'affranchir de la dérive en courant et d'observer le phénomène de détection. Ce dysfonctionnement est attribué au potentiel flottant de la goutte qui peut dériver lors des mesures et ainsi provoquer une dérive des caractéristiques électriques. Nous avons démontré qu'il est donc important de contrôler la

polarisation de l'électrolyte de la goutte. En travaillant avec l'électrolyte en flottant (sans polarisation contrôlée), nous avons quand même pu démontrer que le dispositif réagissait à des variations de pH et avec des sensibilités supérieures à la limite de Nernst (en valeur absolue). Néanmoins, les caractéristiques électriques ne sont pas stables et les changements de signe de la sensibilité ne sont pas expliqués. L'étude du dispositif en mode « Dual gate » nous a permis de stabiliser les caractéristiques électriques du capteur en milieu liquide. Une variation du la polarisation de la goutte de 0.1 V montre un décalage de la tension de seuil de 0.1 V. Cela démontre bien la nécessité de travailler en mode « Dual Gate ». Dans ces conditions, le dispositif est un très bon capteur dans des milieux acides. En milieu acide, nous obtenons des sensibilités allant jusqu'à 850 mV/pH. Ces valeurs sont proches des sensibilités attendues par la théorie du transistor « dual gate » qui est de 923 V/pH. Le dispositif développé est donc utilisable pour une application de détection en mode « Dual Gate » uniquement pour les pH acide.

Nous avons aussi montré que le maximum de la sensibilité est atteint en travaillant dans une zone sous le seuil. Dans cette zone, le canal n'est pas totalement formé, de ce fait, l'effet de champ dû à la présence d'ion H_3O^+ dans la goutte à la surface de la zone active est plus importante. Lorsque l'on travaille dans une zone où le canal est totalement formé c'est-à-dire pour des tensions supérieures ou égale à la tension de seuil, il y a un effet d'écran de charge qui masque l'effet de champ par la goutte.

Au niveau technologique, nous avons pu démontrer l'intégration de carbone poreux, ainsi que de nanofils de silicium à la surface de la zone active sans destruction du dispositif qui présent toujours des caractéristiques typiques d'un transistor à effet de champ. L'intégration de ces nanomatériaux pourrait permettre d'atteindre de grandes sensibilités.

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail de thèse a été de développer un transistor à effet de champ pour une application de capteur de pH avec des sensibilités élevées. Notre stratégie a été d'intégrer des nanomatériaux tels que les nanotubes de carbone et le carbone nanoporeux afin d'augmenter la sensibilité du capteur grâce à leurs grandes surfaces spécifiques. Plusieurs aspects ont donc été abordés dans cette étude pluridisciplinaire : nous avons travaillé sur la conception et l'optimisation du dispositif et son utilisation en tant que capteur de pH, mais aussi sur la synthèse et la caractérisation des nanomatériaux.

- Au sein de l'équipe PCM, un nouveau réacteur plasma a été mis en place pour la croissance de nanotubes de carbone. Une première étude a été faite sur les paramètres du catalyseur de nickel pour la croissance des nanotubes de carbone. Plusieurs essais de température de recuit et d'épaisseurs des couches minces ont été explorés. Nous avons pu conclure que la condition optimale d'obtention de nanoparticules bien dispersées est pour une épaisseur d'environ 1 nm, et ceci pour toutes les températures de recuit : 520°C, 800 °C, 900 °C et 1000 °C. Par la suite, la recherche d'un point de fonctionnement à 1000 °C puis à plus basse température a été faite en faisant varier deux paramètres : la puissance plasma et le ratio des précurseurs soit C_2H_2 et NH_3. A travers l'étude de ces deux paramètres nous avons pu voir la complexité de la croissance des NTCs. En effet, les effets liés à la puissance plasma dépendent du ratio des précurseurs. Pour une puissance plasma et un ratio donnés il y aura une compétition entre la gravure et la décomposition du carbone. L'étude de ces phénomènes a pu être possible grâce à des analyses MEB, TEM et Raman sur les échantillons. A 1000 °C une zone de croissance de NTCs a été trouvée pour une puissance plasma se situant à 50 W et 80 W avec un pourcentage de C_2H_2 variant de 20 % et 30 %. Dans ces conditions, les NTCs obtenus sont de type "Tip-growth" avec un nombre de parois variant de 9 à 18. Il est important de trouver une fenêtre de croissance de NTCs inférieure à 700 °C, température maximale du transistor à effet de champ étudié au cours de cette thèse. L'étude faite à 520 °C démontre la possibilité de trouver une zone de croissance de NTCs à basse température soit pour des puissances plasma entre 40 W et 50 W et des pourcentages de C_2H_2 entre 15 % et 25 %. Cependant nous n'avons pas obtenu de tapis de NTCs dense et homogène. Un problème survenu sur le porte substrat chauffant ne nous a pas permis d'étudier des conditions de synthèse à des températures intermédiaires entre 520 et 1000°C.

- En parallèle de cette étude, nous avons travaillé sur la synthèse de carbone poreux. Cette partie de la thèse s'inscrit à la suite de l'étude de la synthèse du carbone poreux effectuée par N. Bouts. Au cours de sa thèse, il a montré qu'il est possible de synthétiser des couches minces de carbone poreux par gravure chimique du cuivre dans des couches minces nanocomposites. Les couches minces sont obtenues par co-pulvérisation cathodique d'une cible de cuivre et d'une cible de graphite. L'obtention des couches minces de carbone poreux après gravure chimique n'est possible que si les nanoparticules de cuivre présentes dans les couches minces nanocomposites cuivre/carbone sont percolées. Au cours de ma thèse, je me suis intéressée à l'effet de la température sur la modulation de la taille de pores dans les couches minces. Pour cela, quatre puissances de cuivre ont été choisies correspondant à des conditions adaptées à l'obtention du carbone poreux : P_{Cu}= 25 W, 50 W, 75 W et 100 W. Pour ces quatre conditions, quatre températures du porte substrat ont été étudiées : Température ambiante (RT), 400 °C, 500 °C et 600 °C. Ces couches minces ont ensuite été gravées 1 min dans une solution d'acide nitrique. L'ensemble des couches minces ont été caractérisées avant et après gravure par MEB, TEM, DRX, AFM et RAMAN. On peut noter plusieurs points forts qui ressortent de cette étude. L'augmentation de la température lors des dépôts des couches minces nc-Cu/C a un impact très significatif sur leurs morphologies entrainant une augmentation de leurs épaisseurs apparentes et de leurs porosités. Ces modifications sont attribuées à une restructuration du cuivre lors des dépôts en température couplée à la rotation du porte substrat qui induit des effets d'ombrage. Cette forte modification morphologique et une forte oxydation du cuivre entraine une diminution de la conductivité électrique des couches minces nc-Cu/C. De plus, nous avons pu observer par DRX une augmentation de la taille des cristallites d'environ 5 nm à 12 nm pour P_{Cu} = 25 W et une température du porte substrat allant de RT à 600 °C. L'augmentation de la taille des cristallites entraine donc une augmentation de la taille des grains percolés dans les couches minces nc-Cu/C avec la température du porte substrat. La porosité des couches de carbone poreux est directement liée à la quantité de cuivre dans les couches minces nc-Cu/C avant gravure du cuivre. Nous avons pu observer une diminution de l'épaisseur des couches minces nc-Cu/C après gravure du cuivre. Cette diminution de l'épaisseur est d'autant plus importante lorsque la puissance de cuivre P_{Cu} est grande. Pour des couches déposées à P_{Cu} = 100 W, la quantité de cuivre est telle qu'après gravure le matériau n'est plus stable mécaniquement et se délamine. Ces conditions de dépôt ne pourront donc pas être envisagées dans le cadre d'une intégration sur la surface active du capteur. A partir de ces couches, nous avons pu évaluer la taille des pores obtenue. Globalement nous avons pu constater une augmentation de la taille moyenne des pores avec

une augmentation de la température. Cependant, nous avons aussi observé une distribution de la taille des pores pour une condition de dépôt considérée. Cela peut être attribué à la restructuration des couches minces de carbone poreux après gravure due aux contraintes mécaniques. Cette distribution peut aussi être due à une modification de la taille des grains non uniforme lors des dépôts en température. L'augmentation de la température de dépôt modifie très significativement la microstructure du carbone amorphe avec une augmentation des clusters aromatiques sp^2 déduite des mesures par spectroscopie Raman. L'un des points importants est la possibilité de synthétiser du carbone poreux à des températures très faibles voire à la température ambiante ce qui rend ce procédé compatible avec les températures maximales permises pour une intégration dans le capteur développé dans le cadre de cette thèse.

- Au sein de l'IETR, le transistor à effet de champ a été développé par une succession de dépôts de couches minces à base de silicium, de photolithographies et de gravures sèches et humides. Les contacts de source, de drain et de grille sont en silicium polycristallin dopé. La zone active où se forme le canal est en silicium polycristallin non dopé. L'isolant de grille choisi est composé d'une bicouche de nitrure de silicium et d'oxyde de silicium. Afin de pouvoir utiliser le transistor en tant que capteur de pH, les contacts ont été encapsulés par cette même bicouche. Dans un premier temps, nous nous sommes focalisés sur l'optimisation du dispositif. Lors des mesures en capteur, la détection se manifeste par un décalage de la tension de seuil. Il était donc important pour nous de travailler avec des tensions de seuil les plus faibles possible afin d'éviter les effets de stress qui se manifestent aussi par un décalage de la tension de seuil. Pour cela, nous avons fait varier l'épaisseur de l'isolant de grille qui est un paramètre permettant de contrôler les valeurs de la tension de seuil. Nous avons pu remarquer qu'une diminution de l'épaisseur de l'isolant de grille permet de diminuer suffisamment la tension de seuil du dispositif. Après plusieurs essais, nous avons fixé l'épaisseur de l'isolant de grille à 50 nm de SiO_2 et 50 nm de Si_3N_4. Dans ces conditions, nous obtenons des tensions de seuil entre 10 V et 12 V. De plus, la tension maximale de travail a été fixée à 15 V afin de minimiser la dérive du capteur.

  Des tests en milieu liquide ont révélé la possibilité d'utiliser le dispositif en tant que capteur. Après une longue étude exploratoire, nous avons pu conclure qu'il est important de pouvoir contrôler la polarisation de l'électrolyte. Après cela, nous avons utilisé le dispositif dans une configuration dite « dual gate » permettant de contrôler les effets de charge qui peuvent se produire dans la goutte et provoquer des dérives du potentiel durant la détection. Dans ces conditions, nous avons pu constater que le capteur n'est utilisable uniquement dans les pH

acide avec une sensibilité de 850 mV/pH. La géométrie « Dual Gate » nous permet donc de dépasser la limite de Nernst qui est de 59 mV/pH. De plus, nous avons montré que le capteur à des sensibilités élevées en travaillant dans une zone située sous la tension de seuil. Dans cette zone, les électrons formant le canal sont moins importants que dans une zone située au-dessus de la tension de seuil. Il y a donc un effet d'écran de charge moins important permettant d'observer de plus grande sensibilité.

Pour finir, nous avons démontré qu'il est possible d'intégrer des nanomatériaux tels que des nanofils de silicium et du carbone poreux synthétisés en température à la surface du dispositif sans détérioration. L'intégration de ces nanomatériaux pourrait permettre d'atteindre de grandes sensibilités en pH grâce à leurs grandes surfaces spécifiques.

Au cours de cette thèse, nous avons travaillé sur le développement et le fonctionnement du transistor à effet de champ pour des applications de détection en milieu liquide. L'étude du capteur pour des applications de détection de pH a montré de très bons résultats en pH acide avec une sensibilité de 850 mV/pH. Cependant il reste des points à développer tels que : le fonctionnement non linéaire du capteur en pH et la compréhension du fonctionnement du dispositif en pH basique. Nous avons aussi démontré l'intégration de nanomatériaux sans détérioration du capteur. Il serait donc intéressant de faire des essais de détection de pH avec ses dispositifs afin d'observer l'effet du carbone poreux sur la sensibilité du capteur.

En termes de perspectives à court terme, il est clair que ces travaux ont montré l'importance de contrôler le potentiel de la goutte lors des mesures électriques. Il faudra donc dans les prochaines versions du design du dispositif ajouter une électrode conductrice qui puisse être en contact avec la goutte. A plus long terme, le développement du capteur pour des applications autres qu'un simple capteur de pH devra passer par des stratégies de fonctionnalisation des nanomatériaux sur la surface active. Ces travaux se poursuivent en particulier dans le cadre d'un projet ANR PlasBioSens « *Process development for novel low temperature plasma synthesized nanocarbon–based biosensors »* qui implique plusieurs laboratoires dont l'IMN et l'IETR et qui a pour objectif le développement de biocapteurs à base de matériaux nanocarbonés. Cette étude alimente les réflexions sur ce sujet et elle devrait contribuer aux objectifs de cet ANR.

Références

[1] M. Bendahan, P. Lauque, J.-L. Seguin, K. Aguir, P. Knauth, Development of an ammonia gas sensor, Sensors and Actuators B: Chemical. 95 (2003) 170–176. doi:10.1016/S0925-4005(03)00408-8.

[2] HOUHOU Aimad Abdel illah, Conception et modélisation des microcapteurs chimiques à transistor à effet de champs, (2012).

[3] L.-L. Chi, J.-C. Chou, W.-Y. Chung, T.-P. Sun, S.-K. Hsiung, Study on extended gate field effect transistor with tin oxide sensing membrane, Materials Chemistry and Physics. 63 (2000) 19–23. doi:10.1016/S0254-0584(99)00184-4.

[4] A.-C. Salaün, F. Le Bihan, T. Mohammed-Brahim, Modeling the high pH sensitivity of Suspended Gate Field Effect Transistor (SGFET), Sensors and Actuators B: Chemical. 158 (2011) 138–143. doi:10.1016/j.snb.2011.05.056.

[5] H.-J. Jang, W.-J. Cho, Performance Enhancement of Capacitive-Coupling Dual-gate Ion-Sensitive Field-Effect Transistor in Ultra-Thin-Body, Scientific Reports. 4 (2014). doi:10.1038/srep05284.

[6] O. Knopfmacher, A. Tarasov, W. Fu, M. Wipf, B. Niesen, M. Calame, C. Schönenberger, Nernst Limit in Dual-Gated Si-Nanowire FET Sensors, Nano Lett. 10 (2010) 2268–2274. doi:10.1021/nl100892y.

[7] F.A. Harraz, A.A. Ismail, S.A. Al-Sayari, A. Al-Hajry, M.S. Al-Assiri, A highly sensitive and durable electrical sensor for liquid ethanol using thermally-oxidized mesoporous silicon, Superlattices and Microstructures. (n.d.). doi:10.1016/j.spmi.2016.10.074.

[8] Ç. Çiçek, F. Yılmaz, E. Özgür, H. Yavuz, A. Denizli, Molecularly Imprinted Quartz Crystal Microbalance Sensor (QCM) for Bilirubin Detection, Chemosensors. 4 (2016) 21. doi:10.3390/chemosensors4040021.

[9] L.M. Malaiyandi, H. Sharthiya, K.E. Dineley, Fluorescence detection of intracellular cadmium with Leadmium Green, Biometals. 29 (2016) 625–635. doi:10.1007/s10534-016-9939-z.

[10] G. Yue, S. Su, N. Li, M. Shuai, X. Lai, D. Astruc, P. Zhao, Gold nanoparticles as sensors in the colorimetric and fluorescence detection of chemical warfare agents, Coordination Chemistry Reviews. 311 (2016) 75–84. doi:10.1016/j.ccr.2015.11.009.

[11] G. Scheiblin, R. Coppard, R.M. Owens, P. Mailley, G.G. Malliaras, Referenceless pH Sensor using Organic Electrochemical Transistors, Adv. Mater. Technol. (2016) n/a-n/a. doi:10.1002/admt.201600141.

[12] N. Atar, M.L. Yola, T. Eren, Sensitive determination of citrinin based on molecular imprinted electrochemical sensor, Applied Surface Science. 362 (2016) 315–322. doi:10.1016/j.apsusc.2015.11.222.

[13] X. Jin, Monitoring of volatile fatty acids during anaerobic digestion using a microbial electrochemical sensor, Book of Abstracts. (2016) 71.

[14] W.K. Ward, L.B. Jansen, E. Anderson, G. Reach, J.-C. Klein, G.S. Wilson, A new amperometric glucose microsensor: in vitro and short-term in vivo evaluation, Biosensors and Bioelectronics. 17 (2002) 181–189. doi:10.1016/S0956-5663(01)00268-8.

[15] P. Bergveld, Thirty years of ISFETOLOGY: What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years, Sensors and Actuators B: Chemical. 88 (2003) 1–20. doi:10.1016/S0925-4005(02)00301-5.

[16] M. Braiek, M.A. Djebbi, J.-F. Chateaux, N. Jaffrezic-Renault, A conductometric sensor for potassium detection in whole blood, Sensors and Actuators B: Chemical. 235 (2016) 27–32. doi:10.1016/j.snb.2016.05.050.

[17] K. Maehashi, T. Katsura, K. Kerman, Y. Takamura, K. Matsumoto, E. Tamiya, Label-Free Protein Biosensor Based on Aptamer-Modified Carbon Nanotube Field-Effect Transistors, Anal. Chem. 79 (2007) 782–787. doi:10.1021/ac060830g.

[18] P. Upreti, L.E. Metzger, P. Bühlmann, Glass and polymeric membrane electrodes for the measurement of pH in milk and cheese, Talanta. 63 (2004) 139–148. doi:10.1016/j.talanta.2003.12.020.

[19] M. Yuqing, C. Jianrong, F. Keming, New technology for the detection of pH, Journal of Biochemical and Biophysical Methods. 63 (2005) 1–9. doi:10.1016/j.jbbm.2005.02.001.

[20] Z. Zulkarnay, S. Shazwani, B. Ibrahim, A.J. Jurimah, A.R. Ruzairi, S. Zaridah, An overview on pH measurement technique and application in biomedical and industrial process, in: 2015 2nd International Conference on Biomedical Engineering (ICoBE), 2015: pp. 1–6. doi:10.1109/ICoBE.2015.7235898.

[21] P. Bergveld, Thirty years of ISFETOLOGY: What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years, Sensors and Actuators B: Chemical. 88 (2003) 1–20. doi:10.1016/S0925-4005(02)00301-5.

[22] C.J. Först, C.R. Ashman, K. Schwarz, P.E. Blöchl, The interface between silicon and a high-k oxide, Nature. 427 (2004) 53–56. doi:10.1038/nature02204.

[23] K.-W. Kao, Y.-W. Su, Y.-S. Lu, S. Gwo, J.A. Yeh, Calcium Ion Detection Using Miniaturized InN-based Ion Sensitive Field Effect Transistors, AUSMT. 2 (2012) 49–54. doi:10.5875/ausmt.v2i1.117.

[24] R.J. Hunter, H.J.L. Wright, The dependence of electrokinetic potential on concentration of electrolyte, Journal of Colloid and Interface Science. 37 (1971) 564–580. doi:10.1016/0021-9797(71)90334-1.

[25] L.T. Zhuravlev, The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 173 (2000) 1–38. doi:10.1016/S0927-7757(00)00556-2.

[26] W.-L. Hsu, H. Daiguji, D.E. Dunstan, M.R. Davidson, D.J.E. Harvie, Electrokinetics of the silica and aqueous electrolyte solution interface: Viscoelectric effects, Advances in Colloid and Interface Science. 234 (2016) 108–131. doi:10.1016/j.cis.2016.05.001.

[27] P. M. Price, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, Modified silicas for clean technology, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. 0 (2000) 101–110. doi:10.1039/A905457J.

[28] Modified silicas for clean technology - Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions (RSC Publishing) DOI:10.1039/A905457J, (n.d.). http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2000/dt/a905457j (accessed November 2, 2016).

[29] M. Sulpizi, M.-P. Gaigeot, M. Sprik, The Silica–Water Interface: How the Silanols Determine the Surface Acidity and Modulate the Water Properties, J. Chem. Theory Comput. 8 (2012) 1037–1047. doi:10.1021/ct2007154.

[30] J. Nawrocki, D.L. Moir, W. Szczepaniak, Investigation of small populations of reactive silanols on silica surfaces, Journal of Chromatography A. 467 (1989) 31–40. doi:10.1016/S0021-9673(01)93949-4.

[31] G.Z. Garyfallou, L.C.P.M. de Smet, E.J.R. Sudhölter, The effect of the type of doping on the electrical characteristics of electrolyte–oxide–silicon sensors: pH sensing and polyelectrolyte adsorption, Sensors and Actuators B: Chemical. 168 (2012) 207–213. doi:10.1016/j.snb.2012.04.010.

[32] R. Beranek, (Photo)electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO2-Based Nanomaterials, Advances in Physical Chemistry. 2011 (2012) e786759. doi:10.1155/2011/786759.

[33] R.E.G. van Hal, J.C.T. Eijkel, P. Bergveld, A novel description of ISFET sensitivity with the buffer capacity and double-layer capacitance as key parameters, Sensors and Actuators B: Chemical. 24 (1995) 201–205. doi:10.1016/0925-4005(95)85043-0.

[34] D.E. Yates, S. Levine, T.W. Healy, Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 70 (1974) 1807–1818. doi:10.1039/F19747001807.

[35] M.-J. Spijkman, J.J. Brondijk, T.C.T. Geuns, E.C.P. Smits, T. Cramer, F. Zerbetto, P. Stoliar, F. Biscarini, P.W.M. Blom, D.M. de Leeuw, Dual-Gate Organic Field-Effect Transistors as Potentiometric Sensors in Aqueous Solution, Adv. Funct. Mater. 20 (2010) 898–905. doi:10.1002/adfm.200901830.

[36] F.C. Luo, I. Chen, F.C. Genovese, A thin-film transistor for flat planel displays, IEEE Transactions on Electron Devices. 28 (1981) 740–743. doi:10.1109/T-ED.1981.20422.

[37] M. Spijkman, E.C.P. Smits, J.F.M. Cillessen, F. Biscarini, P.W.M. Blom, D.M. de Leeuw, Beyond the Nernst-limit with dual-gate ZnO ion-sensitive field-effect transistors, Applied Physics Letters. 98 (2011) 43502. doi:10.1063/1.3546169.

[38] X.T. Vu, R. GhoshMoulick, J.F. Eschermann, R. Stockmann, A. Offenhäusser, S. Ingebrandt, Fabrication and application of silicon nanowire transistor arrays for biomolecular detection, Sensors and Actuators B: Chemical. 144 (2010) 354–360. doi:10.1016/j.snb.2008.11.048.

[39] C.-Y. Hsiao, C.-H. Lin, C.-H. Hung, C.-J. Su, Y.-R. Lo, C.-C. Lee, H.-C. Lin, F.-H. Ko, T.-Y. Huang, Y.-S. Yang, Novel poly-silicon nanowire field effect transistor for biosensing application, Biosensors and Bioelectronics. 24 (2009) 1223–1229. doi:10.1016/j.bios.2008.07.032.

[40] G. Wenga, E. Jacques, A.-C. Salaün, R. Rogel, L. Pichon, F. Geneste, Step-gate polysilicon nanowires field effect transistor compatible with CMOS technology for label-free DNA biosensor, Biosensors and Bioelectronics. 40 (2013) 141–146. doi:10.1016/j.bios.2012.07.001.

[41] I. Heller, A.M. Janssens, J. Männik, E.D. Minot, S.G. Lemay, C. Dekker, Identifying the Mechanism of Biosensing with Carbon Nanotube Transistors, Nano Lett. 8 (2008) 591–595. doi:10.1021/nl072996i.

[42] D.S. Hecht, R.J.A. Ramirez, M. Briman, E. Artukovic, K.S. Chichak, J.F. Stoddart, G. Grüner, Bioinspired Detection of Light Using a Porphyrin-Sensitized Single-Wall Nanotube Field Effect Transistor, Nano Lett. 6 (2006) 2031–2036. doi:10.1021/nl061231s.

[43] B.L. Allen, P.D. Kichambare, A. Star, Carbon Nanotube Field-Effect-Transistor-Based Biosensors, Advanced Materials. 19 (2007) 1439–1451. doi:10.1002/adma.200602043.

[44] J. Goldberger, A.I. Hochbaum, R. Fan, P. Yang, Silicon Vertically Integrated Nanowire Field Effect Transistors, Nano Lett. 6 (2006) 973–977. doi:10.1021/nl060166j.

[45] B.L. Allen, P.D. Kichambare, A. Star, Carbon Nanotube Field-Effect-Transistor-Based Biosensors, Advanced Materials. 19 (2007) 1439–1451. doi:10.1002/adma.200602043.

[46] E.S. Snow, J.P. Novak, P.M. Campbell, D. Park, Random networks of carbon nanotubes as an electronic material, Applied Physics Letters. 82 (2003) 2145–2147. doi:10.1063/1.1564291.

[47] M.S. Makowski, A. Ivanisevic, Molecular Analysis of Blood with Micro-/Nanoscale Field-Effect-Transistor Biosensors, Small. 7 (2011) 1863–1875. doi:10.1002/smll.201100211.

[48] E. Stern, A. Vacic, M.A. Reed, Semiconducting Nanowire Field-Effect Transistor Biomolecular Sensors, IEEE Transactions on Electron Devices. 55 (2008) 3119–3130. doi:10.1109/TED.2008.2005168.

[49] P.R. Nair, M.A. Alam, Performance limits of nanobiosensors, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 233120. doi:10.1063/1.2211310.

[50] I. Park, Z. Li, A.P. Pisano, R.S. Williams, Top-down fabricated silicon nanowire sensors for real-time chemical detection, Nanotechnology. 21 (2010) 15501. doi:10.1088/0957-4484/21/1/015501.

[51] P.R. Nair, M.A. Alam, Screening-Limited Response of NanoBiosensors, Nano Lett. 8 (2008) 1281–1285. doi:10.1021/nl072593i.

[52] W. Jacob, Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films, Thin Solid Films. 326 (1998) 1–42. doi:10.1016/S0040-6090(98)00497-0.

[53] J. Robertson, Gap states in diamond-like amorphous carbon, Philosophical Magazine Part B. 76 (1997) 335–350. doi:10.1080/01418639708241098.

[54] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature. 354 (1991) 56–58. doi:10.1038/354056a0.

[55] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, Nature. 363 (1993) 603–605. doi:10.1038/363603a0.

[56] D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, Nature. 363 (1993) 605–607. doi:10.1038/363605a0.

[57] A. Javey, H. Kim, M. Brink, Q. Wang, A. Ural, J. Guo, P. McIntyre, P. McEuen, M. Lundstrom, H. Dai, High-κ dielectrics for advanced carbon-nanotube transistors and logic gates, Nat Mater. 1 (2002) 241–246. doi:10.1038/nmat769.

[58] C.N.R. Rao, B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, Nanotubes, ChemPhysChem. 2 (2001) 78–105. doi:10.1002/1439-7641(20010216)2:2<78::AID-CPHC78>3.0.CO;2-7.

[59] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Electronic structure of chiral graphene tubules, Applied Physics Letters. 60 (1992) 2204–2206. doi:10.1063/1.107080.

[60] G.W. Hanson, Fundamental transmitting properties of carbon nanotube antennas, IEEE Transactions on Antennas and Propagation. 53 (2005) 3426–3435. doi:10.1109/TAP.2005.858865.

[61] T. Dürkop, S.A. Getty, E. Cobas, M.S. Fuhrer, Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes, Nano Lett. 4 (2004) 35–39. doi:10.1021/nl034841q.

[62] Y. Cheng, O. Zhou, Electron field emission from carbon nanotubes, Comptes Rendus Physique. 4 (2003) 1021–1033. doi:10.1016/S1631-0705(03)00103-8.

[63] B. Gao, A. Kleinhammes, X.P. Tang, C. Bower, L. Fleming, Y. Wu, O. Zhou, Electrochemical intercalation of single-walled carbon nanotubes with lithium, Chemical Physics Letters. 307 (1999) 153–157. doi:10.1016/S0009-2614(99)00486-8.

[64] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben, Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, Nature. 386 (1997) 377–379. doi:10.1038/386377a0.

[65] Y. Ando, S. Iijima, Preparation of Carbon Nanotubes by Arc-Discharge Evaporation, Japanese Journal of Applied Physics. 32 (1993) L107–L109. doi:10.7567/JJAP.32.L107.

[66] M. Jose-Yacaman, M. Miki-Yoshida, L. Rendon, J.G. Santiesteban, Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure, Applied Physics Letters. 62 (1993) 202–204. doi:10.1063/1.109315.

[67] M. Gaillard, E. Amin-Chalhoub, C. Boulmer-Leborgne, A. Petit, É. Millon, N. Semmar, Laser for carbon nanotubes: From the PLD deposition of the catalytic layer to the thermal characterization by nanosecond pulsed laser, AIP Conference Proceedings. 1464 (2012) 179–189. doi:10.1063/1.4739872.

[68] D. Laplaze, P. Bernier, W.K. Maser, G. Flamant, T. Guillard, A. Loiseau, Carbon nanotubes: The solar approach, Carbon. 36 (1998) 685–688. doi:10.1016/S0008-6223(98)00025-6.

[69] X. Armand, N. Herlin, I. Voicu, M. Cauchetier, Fullerene synthesis by laser pyrolysis of hydrocarbons, Journal of Physics and Chemistry of Solids. 58 (1997) 1853–1859. doi:10.1016/S0022-3697(97)00092-9.

[70] M. Meyyappan, L. Delzeit, A. Cassell, D. Hash, Carbon nanotube growth by PECVD: a review, Plasma Sources Sci. Technol. 12 (2003) 205. doi:10.1088/0963-0252/12/2/312.

[71] S. Lim, Z. Luo, Z. Shen, J. Lin, Plasma-Assisted Synthesis of Carbon Nanotubes, Nanoscale Research Letters. 5 (2010) 1377. doi:10.1007/s11671-010-9710-2.

[72] M. Gaillard, C. Boulmer-Leborgne, N. Semmar, É. Millon, A. Petit, Carbon nanotube growth from metallic nanoparticles deposited by pulsed-laser deposition on different substrates, Applied Surface Science. 258 (2012) 9237–9241. doi:10.1016/j.apsusc.2011.12.115.

[73] N. Bouts, M. Gaillard, L. Donero, A.A. El Mel, E. Gautron, B. Angleraud, C. Boulmer-Leborgne, P.Y. Tessier, Growth control of carbon nanotubes using nanocomposite nickel/carbon thin films, Thin Solid Films. (n.d.). doi:10.1016/j.tsf.2016.10.025.

[74] S.M. Jafarpour, M. Kini, S.E. Schulz, S. Hermann, Effects of catalyst configurations and process conditions on the formation of catalyst nanoparticles and growth of single-walled carbon nanotubes, Microelectronic Engineering. 167 (2017) 95–104. doi:10.1016/j.mee.2016.11.007.

[75] A. Gohier, T.M. Minea, S. Point, J.-Y. Mevellec, J. Jimenez, M.A. Djouadi, A. Granier, Early stages of the carbon nanotube growth by low pressure CVD and PE-CVD, Diamond and Related Materials. 18 (2009) 61–65. doi:10.1016/j.diamond.2008.09.022.

[76] A.V. Melechko, V.I. Merkulov, T.E. McKnight, M.A. Guillorn, K.L. Klein, D.H. Lowndes, M.L. Simpson, Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly, Journal of Applied Physics. 97 (2005) 41301. doi:10.1063/1.1857591.

[77] S. Amelinckx, X.B. Zhang, D. Bernaerts, X.F. Zhang, V. Ivanov, J.B. Nagy, A Formation Mechanism for Catalytically Grown Helix-Shaped Graphite Nanotubes, Science. 265 (1994) 635–639. doi:10.1126/science.265.5172.635.

[78] V. Ivanov, J.B. Nagy, P. Lambin, A. Lucas, X.B. Zhang, X.F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van Landuyt, The study of carbon nanotubules produced by catalytic method, Chemical Physics Letters. 223 (1994) 329–335. doi:10.1016/0009-2614(94)00467-6.

[79] H. Ago, T. Komatsu, S. Ohshima, Y. Kuriki, M. Yumura, Dispersion of metal nanoparticles for aligned carbon nanotube arrays, Applied Physics Letters. 77 (2000) 79–81. doi:10.1063/1.126883.

[80] P. Régis, Synthèse de nanotubes de carbone multi-parois par dépôt chimique en phase vapeur catalytique en lit fluidise. Nouvelle classe de catalyseurs, étude cinétique et modélisation, (2006).

[81] M. Kumar, Y. Ando, Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production, Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 10 (2010) 3739–3758. doi:10.1166/jnn.2010.2939.

[82] C. Klinke, J.-M. Bonard, K. Kern, Comparative study of the catalytic growth of patterned carbon nanotube films, Surface Science. 492 (2001) 195–201. doi:10.1016/S0039-6028(01)01435-2.

[83] K. Hernadi, A. Fonseca, J.B. Nagy, A. Siska, I. Kiricsi, Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds, Applied Catalysis A: General. 199 (2000) 245–255. doi:10.1016/S0926-860X(99)00561-X.

[84] Z.P. Huang, D.Z. Wang, J.G. Wen, M. Sennett, H. Gibson, Z.F. Ren, Effect of nickel, iron and cobalt on growth of aligned carbon nanotubes, Appl Phys A. 74 (2002) 387–391. doi:10.1007/s003390101186.

[85] M. Chhowalla, K.B.K. Teo, C. Ducati, N.L. Rupesinghe, G. a. J. Amaratunga, A.C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, W.I. Milne, Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition, Journal of Applied Physics. 90 (2001) 5308–5317. doi:10.1063/1.1410322.

[86] Z.B. He, J.-L. Maurice, C.S. Lee, A. Gohier, D. Pribat, P. Legagneux, C.S. Cojocaru, Etchant-induced shaping of nanoparticle catalysts during chemical vapour growth of carbon nanofibres, Carbon. 49 (2011) 435–444. doi:10.1016/j.carbon.2010.09.040.

[87] V. Vinciguerra, F. Buonocore, G. Panzera, L. Occhipinti, Growth mechanisms in chemical vapour deposited carbon nanotubes, Nanotechnology. 14 (2003) 655. doi:10.1088/0957-4484/14/6/317.

[88] S. Hofmann, B. Kleinsorge, C. Ducati, A.C. Ferrari, J. Robertson, Low-temperature plasma enhanced chemical vapour deposition of carbon nanotubes, Diamond and Related Materials. 13 (2004) 1171–1176. doi:10.1016/j.diamond.2003.11.046.

[89] L. Delzeit, I. McAninch, B.A. Cruden, D. Hash, B. Chen, J. Han, M. Meyyappan, Growth of multiwall carbon nanotubes in an inductively coupled plasma reactor, Journal of Applied Physics. 91 (2002) 6027–6033. doi:10.1063/1.1465101.

[90] Y.C. Choi, D.J. Bae, Y.H. Lee, B.S. Lee, G.-S. Park, W.B. Choi, N.S. Lee, J.M. Kim, Growth of carbon nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature, Journal of Vacuum Science & Technology A. 18 (2000) 1864–1868. doi:10.1116/1.582437.

[91] V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, Y.Y. Wei, G. Eres, E. Voelkl, Patterned growth of individual and multiple vertically aligned carbon nanofibers, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 3555–3557. doi:10.1063/1.126705.

[92] W.-W. Liu, S.-P. Chai, A.R. Mohamed, U. Hashim, Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments, Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 20 (2014) 1171–1185. doi:10.1016/j.jiec.2013.08.028.

[93] J. Menda, B. Ulmen, L.K. Vanga, V.K. Kayastha, Y.K. Yap, Z. Pan, I.N. Ivanov, A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, Structural control of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes by radio-frequency plasmas, Applied Physics Letters. 87 (2005) 173106. doi:10.1063/1.2115068.

[94] M. Ge, X. Fang, J. Rong, C. Zhou, Review of porous silicon preparation and its application for lithium-ion battery anodes, Nanotechnology. 24 (2013) 422001. doi:10.1088/0957-4484/24/42/422001.

[95] A. Chauvin, C. Delacôte, L. Molina-Luna, M. Duerrschnabel, M. Boujtita, D. Thiry, K. Du, J. Ding, C.-H. Choi, P.-Y. Tessier, A.-A. El Mel, Planar Arrays of Nanoporous Gold Nanowires: When Electrochemical Dealloying Meets Nanopatterning, ACS Appl. Mater. Interfaces. 8 (2016) 6611–6620. doi:10.1021/acsami.5b11244.

[96] A.-A.E. Mel, N. Stephant, J. Hamon, D. Thiry, A. Chauvin, M. Chettab, E. Gautron, S. Konstantinidis, A. Granier, P.-Y. Tessier, Creating nanoporosity in silver nanocolumns by direct exposure to radio-frequency air plasma, Nanoscale. 8 (2015) 141–148. doi:10.1039/C5NR07145C.

[97] Y. Tao, M. Endo, M. Inagaki, K. Kaneko, Recent progress in the synthesis and applications of nanoporous carbon films, J. Mater. Chem. 21 (2011) 313–323. doi:10.1039/C0JM01830A.

[98] K. Mondal, M.A. Ali, S. Srivastava, B.D. Malhotra, A. Sharma, Electrospun functional micro/nanochannels embedded in porous carbon electrodes for microfluidic biosensing, Sensors and Actuators B: Chemical. 229 (2016) 82–91. doi:10.1016/j.snb.2015.12.108.

[99] H. Hatori, H. Takagi, Y. Yamada, Gas separation properties of molecular sieving carbon membranes with nanopore channels, Carbon. 42 (2004) 1169–1173. doi:10.1016/j.carbon.2003.12.051.

[100] M.B. Rao, S. Sircar, Nanoporous carbon membrane for gas separation, Gas Separation & Purification. 7 (1993) 279–284. doi:10.1016/0950-4214(93)80030-Z.

[101] W. Dai, S.J. Kim, W.-K. Seong, S.H. Kim, K.-R. Lee, H.-Y. Kim, M.-W. Moon, Porous Carbon Nanoparticle Networks with Tunable Absorbability, Scientific Reports. 3 (2013). doi:10.1038/srep02524.

[102] N. Bouts, A.-A. El Mel, B. Angleraud, P.-Y. Tessier, Sponge-like carbon thin films: The dealloying concept applied to copper/carbon nanocomposite, Carbon. 83 (2015) 250–261. doi:10.1016/j.carbon.2014.11.006.

[103] P.B. Barna, M. Adamik, J. Lábár, L. Kövér, J. Tóth, A. Dévényi, R. Manaila, Formation of polycrystalline and microcrystalline composite thin films by codeposition and surface chemical reaction, Surface and Coatings Technology. 125 (2000) 147–150. doi:10.1016/S0257-8972(99)00595-2.

[104] M. Yu, Y. Liu, D.J. Sellmyer, Structural and magnetic properties of nanocomposite Co:C films, Journal of Applied Physics. 85 (1999) 4319–4321. doi:10.1063/1.370355.

[105] R. Koppert, D. Goettel, O. Freitag-Weber, G. Schultes, Nickel containing diamond like carbon thin films, Solid State Sciences. 11 (2009) 1797–1800. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2009.04.022.

[106] P. VijaiBharathy, Y.-Y. Chang, D. Nataraj, Q. Yang, S.-M. Yang, D. Mangalaraj, L. Yang, T.J. Webster, Effect of nickel incorporation on structural, nanomechanical and biocompatible properties of amorphous hydrogenated carbon thin films prepared by low energy biased target ion beam deposition, Thin Solid Films. 519 (2010) 1623–1628. doi:10.1016/j.tsf.2010.08.164.

[107] G.J. Kovács, G. Sáfrán, O. Geszti, T. Ujvári, I. Bertóti, G. Radnóczi, Structure and mechanical properties of carbon–nickel and CNx–nickel nanocomposite films, Surface and Coatings Technology. 180–181 (2004) 331–334. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.10.081.

[108] K.I. Schiffmann, M. Fryda, G. Goerigk, R. Lauer, P. Hinze, A. Bulack, Sizes and distances of metal clusters in Au-, Pt-, W- and Fe-containing diamond-like carbon hard coatings: a comparative study by small angle X-ray scattering, wide angle X-ray diffraction, transmission electron microscopy and scanning tunnelling microscopy, Thin Solid Films. 347 (1999) 60–71. doi:10.1016/S0040-6090(98)01607-1.

[109] C.-C. Chen, F.C.-N. Hong, Structure and properties of diamond-like carbon nanocomposite films containing copper nanoparticles, Applied Surface Science. 242 (2005) 261–269. doi:10.1016/j.apsusc.2004.08.036.

[110] L. Huang, H. Jiang, J. Zhang, Z. Zhang, P. Zhang, Synthesis of copper nanoparticles containing diamond-like carbon films by electrochemical method, Electrochemistry Communications. 8 (2006) 262–266. doi:10.1016/j.elecom.2005.11.011.

[111] A.A. El Mel, B. Angleraud, E. Gautron, A. Granier, P.Y. Tessier, Microstructure and composition of TiC/a-C:H nanocomposite thin films deposited by a hybrid IPVD/PECVD process, Surface and Coatings Technology. 204 (2010) 1880–1883. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.09.045.

[112] W. Wu, J. Ting, Growth and characteristics of carbon films with nano-sized metal particles, Thin Solid Films. 420–421 (2002) 166–171. doi:10.1016/S0040-6090(02)00804-0.

[113] W.-Y. Wu, J.-M. Ting, Growth and characteristics of metal-containing diamond-like carbon using a self-assembled process, Carbon. 44 (2006) 1210–1217. doi:10.1016/j.carbon.2005.10.051.

[114] Y. Pauleau, F. Thièry, Nanostructured copper–carbon composite thin films produced by sputter deposition/microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition dual process, Materials Letters. 56 (2002) 1053–1058. doi:10.1016/S0167-577X(02)00676-6.

[115] Y. Pauleau, F. Thièry, Deposition and characterization of nanostructured metal/carbon composite films, Surface and Coatings Technology. 180–181 (2004) 313–322. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.10.077.

[116] T. Cabioc'h, A. Naudon, M. Jaouen, D. Thiaudiére, D. Babonneau, Co-sputtering C-Cu thin film synthesis: Microstructural study of copper precipitates encapsulated into a carbon matrix, Philosophical Magazine Part B. 79 (1999) 501–516. doi:10.1080/13642819908206423.

[117] E. Alfonso, J. Olaya, G. Cubillos, Thin Film Growth Through Sputtering Technique and Its Applications, (2012). doi:10.5772/35844.

[118] J.A. Thornton, High Rate Thick Film Growth, Annual Review of Materials Science. 7 (1977) 239–260. doi:10.1146/annurev.ms.07.080177.001323.

[119] A.A.E. Mel, N. Bouts, E. Grigore, E. Gautron, A. Granier, B. Angleraud, P.Y. Tessier, Shape control of nickel nanostructures incorporated in amorphous carbon films: From globular nanoparticles toward aligned nanowires, Journal of Applied Physics. 111 (2012) 114309. doi:10.1063/1.4728164.

[120] A.-A. El Mel, Etude de nanocomposites métal/carbone synthétisés par procédé plasma hybride: des couches minces aux nanofibres, (2011).

[121] N. Bouts, Synthèse,caractérisation, et propriétés de couches minces nanocomposites nickel/carbone et cuivre/carbone déposées par procédés plasmas, 2014.

[122] Y. Sasaki, A. Takeda, K. Ii, S. Ohshio, H. Akasaka, M. Nakano, H. Saitoh, Evaluation of etching on amorphous carbon films in nitric acid, Diamond and Related Materials. 24 (2012) 104–106. doi:10.1016/j.diamond.2011.12.006.

[123] D.B. Hash, M.S. Bell, K.B.K. Teo, B.A. Cruden, W.I. Milne, M. Meyyappan, An investigation of plasma chemistry for dc plasma enhanced chemical vapour deposition of carbon nanotubes and nanofibres, Nanotechnology. 16 (2005) 925. doi:10.1088/0957-4484/16/6/050.

[124] J. Tellier, Composition d'un miroir et technique PVD, (2014).

[125] C. Manasterski, La pulvérisation cathodique industrielle, PPUR presses polytechniques, 2005.

[126] J.-J. BESSOT, Dépôts par pulvérisation cathodique, (1985).

[127] GEEPS, AFM à pointe conductrice, Geeps.centralesupelec.fr. (2015).

[128] F. Brisset, G. national de M.E. à B. et de microanalyse, Microscopie électronique à balayage et microanalyses, EDP Sciences, 2012.

[129] K. Terada, K. Nishiyama, K.-I. Hatanaka, Comparison of MOSFET-threshold-voltage extraction methods, Solid-State Electronics. 45 (2001) 35–40. doi:10.1016/S0038-1101(00)00187-8.

[130] A. Ortiz-Conde, F.J. García Sánchez, J.J. Liou, A. Cerdeira, M. Estrada, Y. Yue, A review of recent MOSFET threshold voltage extraction methods, Microelectronics Reliability. 42 (2002) 583–596. doi:10.1016/S0026-2714(02)00027-6.

[131] D. Knipp, K.-Y. Chan, A. Gordijn, M. Marinkovic, H. Stiebig, Ambipolar charge transport in microcrystalline silicon thin-film transistors, Journal of Applied Physics. 109 (2011) 24504. doi:10.1063/1.3531990.

[132] S.M. Sze, Physic of semiconductor devices, John Wiley & Sons, 1981.

[133] Y. Yan, J. Miao, Z. Yang, F.-X. Xiao, H.B. Yang, B. Liu, Y. Yang, Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications, Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 3295–3346. doi:10.1039/C4CS00492B.

[134] Z. Kolahdouz, M. Kolahdouz, H. Ghanbari, S. Mohajerzadeh, S. Naureen, H.H. Radamson, Substrate engineering for Ni-assisted growth of carbon nano-tubes, Materials Science and Engineering: B. 177 (2012) 1542–1546. doi:10.1016/j.mseb.2012.01.021.

[135] M. Chhowalla, K.B.K. Teo, C. Ducati, N.L. Rupesinghe, G. a. J. Amaratunga, A.C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, W.I. Milne, Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition, Journal of Applied Physics. 90 (2001) 5308–5317. doi:10.1063/1.1410322.

[136] Y.Y. Wei, G. Eres, V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, Effect of catalyst film thickness on carbon nanotube growth by selective area chemical vapor deposition, Applied Physics Letters. 78 (2001) 1394–1396. doi:10.1063/1.1354658.

[137] Y. Min Shin, S. Yol Jeong, H. Jin Jeong, S. Jin Eum, C. Woong Yang, C. Yun Park, Y. Hee Lee, Influence of morphology of catalyst thin film on vertically aligned carbon nanotube growth, Journal of Crystal Growth. 271 (2004) 81–89. doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.07.028.

[138] J.D. Carey, L.L. Ong, S.R.P. Silva, Formation of low-temperature self-organized nanoscale nickel metal islands, Nanotechnology. 14 (2003) 1223. doi:10.1088/0957-4484/14/11/011.

[139] S.-G. KIM, S.-Y. KIM, H.-W. LEE, Effect of ammonia gas etching on growth of vertically aligned carbon nanotubes/nanofibers, Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 21 (2011) s130–s134. doi:10.1016/S1003-6326(11)61076-5.

[140] K.Y. JEONG, H.K. JUNG, H.W. LEE, Effective parameters on diameter of carbon nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition, Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 22 (2012) s712–s716. doi:10.1016/S1003-6326(12)61792-0.

[141] M. Ohring, S. Zarrabian, A. Grogan, The materials science of thin films, Applied Optics. 31 (1992) 7162.

[142] M. Traoré, Stage : Synthèses et caractérisations de nanotubes de carbone par procédé plasma pour des applications de bio-détection, 2016.

[143] Y.X. Liu, J.H. Liu, C.C. Zhu, W.H. Liu, Effects of gas pressure and plasma power on the growth of carbon nanostructures, Applied Surface Science. 256 (2010) 1996–1999. doi:10.1016/j.apsusc.2009.09.034.

[144] A. Gohier, CINETIQUE DE CROISSANCE DE NANOTUBES DE CARBONE MONO-PAROIS ET MULTI-PAROIS ORIENTES PAR PROCEDE PLASMA, phdthesis, Université de Nantes, 2007.

[145] J.-H. Han, C.H. Lee, D.-Y. Jung, C.-W. Yang, J.-B. Yoo, C.-Y. Park, H.J. Kim, S. Yu, W. Yi, G.S. Park, I.T. Han, N.S. Lee, J.M. Kim, NH3 effect on the growth of carbon nanotubes on glass substrate in plasma enhanced chemical vapor deposition, Thin Solid Films. 409 (2002) 120–125. doi:10.1016/S0040-6090(02)00114-1.

[146] J.-H. Han, S.H. Choi, T.Y. Lee, J.-B. Yoo, C.-Y. Park, H.J. Kim, I.-T. Han, S. Yu, W. Yi, G.S. Park, M. Yang, N.S. Lee, J.M. Kim, Effects of growth parameters on the selective area growth of carbon nanotubes, Thin Solid Films. 409 (2002) 126–132. doi:10.1016/S0040-6090(02)00115-3.

[147] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, Solid State Communications. 143 (270307) 47–57.

[148] C. Herrero-Latorre, J. Álvarez-Méndez, J. Barciela-García, S. García-Martín, R.M. Peña-Crecente, Characterization of carbon nanotubes and analytical methods for their determination in environmental and biological samples: A review, Analytica Chimica Acta. 853 (2015) 77–94. doi:10.1016/j.aca.2014.10.008.

[149] M.A. Pimenta, A. Jorio, S.D.M. Brown, A.G. Souza Filho, G. Dresselhaus, J.H. Hafner, C.M. Lieber, R. Saito, M.S. Dresselhaus, Diameter dependence of the Raman D-band in isolated single-wall carbon nanotubes, Phys. Rev. B. 64 (2001) 41401. doi:10.1103/PhysRevB.64.041401.

[150] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 187401. doi:10.1103/PhysRevLett.97.187401.

[151] C. Castiglioni, F. Negri, M. Rigolio, G. Zerbi, Raman activation in disordered graphites of the A1' symmetry forbidden k≠0 phonon: The origin of the D line, The Journal of Chemical Physics. 115 (2001) 3769–3778. doi:10.1063/1.1381529.

[152] T. Labbaye, A. Canizarès, M. Gaillard, T. Lecas, E. Kovacevic, C. Boulmer-Leborgne, T. Strunskus, N. Raimboux, P. Simon, In situ Raman spectroscopy for growth monitoring of vertically aligned multiwall carbon nanotubes in plasma reactor, Appl. Phys. Lett. 105 (2014) 213109. doi:10.1063/1.4902915.

[153] M.S.A. Bistamam, M.A. Azam, Tip-growth of aligned carbon nanotubes on cobalt catalyst supported by alumina using alcohol catalytic chemical vapor deposition, Results in Physics. 4 (2014) 105–106. doi:10.1016/j.rinp.2014.07.003.

[154] Y. Abdi, J. Koohsorkhi, J. Derakhshandeh, S. Mohajerzadeh, H. Hoseinzadegan, M.D. Robertson, J.C. Bennett, X. Wu, H. Radamson, PECVD-grown carbon nanotubes on silicon substrates with a nickel-seeded tip-growth structure, Materials Science and Engineering: C. 26 (2006) 1219–1223. doi:10.1016/j.msec.2005.09.012.

[155] M.R. Maschmann, P.B. Amama, A. Goyal, Z. Iqbal, R. Gat, T.S. Fisher, Parametric study of synthesis conditions in plasma-enhanced CVD of high-quality single-walled carbon nanotubes, Carbon. 44 (2006) 10–18. doi:10.1016/j.carbon.2005.07.027.

[156] A. Okita, Y. Suda, A. Oda, J. Nakamura, A. Ozeki, K. Bhattacharyya, H. Sugawara, Y. Sakai, Effects of hydrogen on carbon nanotube formation in CH4/H2 plasmas, Carbon. 45 (2007) 1518–1526. doi:10.1016/j.carbon.2007.03.022.

[157] J. Fan, T. Li, Y. Gao, J. Wang, H. Ding, H. Heng, Comprehensive study of graphene grown by chemical vapor deposition, J Mater Sci: Mater Electron. 25 (2014) 4333–4338. doi:10.1007/s10854-014-2170-1.

[158] M. Kumar, Y. Ando, Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production, Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 10 (2010) 3739–3758. doi:10.1166/jnn.2010.2939.

[159] X. Liu, J. Hao, H. Yang, X. Lin, X. Zeng, Substrate Temperature Effect on the Microstructure and Properties of (Si, Al)/a-C:H Films Prepared through Magnetron Sputtering Deposition, Journal of Nanomaterials. 2015 (2015) e194308. doi:10.1155/2015/194308.

[160] G.A. López, E.J. Mittemeijer, The solubility of C in solid Cu, Scripta Materialia. 51 (2004) 1–5. doi:10.1016/j.scriptamat.2004.03.028.

[161] V.I. Perekrestov, Y.O. Kosminska, A.S. Kornyushchenko, V.M. Latyshev, Self-assembly of porous Cu structures during steady-state condensation of weakly supersaturated vapors, J Porous Mater. 21 (2014) 1159–1167. doi:10.1007/s10934-014-9868-6.

[162] M. Geetha, N. Kumar, K. Panda, S. Dhara, S. Dash, B.K. Panigrahi, A.K. Tyagi, R. Jayavel, V. Kamaraj, Tribological and electrical properties of nanocrystalline Cu films deposited by DC magnetron sputtering with varying temperature, Tribology International. 58 (2013) 79–84. doi:10.1016/j.triboint.2012.10.006.

[163] N. Muslim, Y.W. Soon, C.M. Lim, N.Y. Voo, Properties of nickel films growth by radio frequency magnetron sputtering at elevated substrate temperatures, Thin Solid Films. 612 (2016) 82–86. doi:10.1016/j.tsf.2016.05.049.

[164] M. Černauskas, L. Marcinauskas, R. Zabels, Synthesis of nanostructured amorphous carbon-copper composite films by plasma-enhanced chemical vapour deposition, Thin Solid Films. 615 (2016) 195–201. doi:10.1016/j.tsf.2016.07.003.

[165] O. Dimitrov, MIGRATION DES JOINTS DE GRAINS.LA MIGRATION DES JOINTS INTERGRANULAIRES, Journal de Physique Colloques. 36 (1975) C4-319-C4-332. doi:10.1051/jphyscol:1975432.

[166] C. Bo, J. Yan-Hui, L. Gong-Ping, C. Xi-Meng, Atomic diffusion in annealed CU/SiO 2 /Si (100) system prepared by magnetron sputtering, Chinese Phys. B. 19 (2010) 26601. doi:10.1088/1674-1056/19/2/026601.

[167] T. Karabacak, J.P. Singh, Y.-P. Zhao, G.-C. Wang, T.-M. Lu, Scaling during shadowing growth of isolated nanocolumns, Phys. Rev. B. 68 (2003) 125408. doi:10.1103/PhysRevB.68.125408.

[168] J.A. Thornton, Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, Journal of Vacuum Science & Technology. 11 (1974) 666–670. doi:10.1116/1.1312732.

[169] R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, Revised structure zone model for thin film physical structure, Journal of Vacuum Science & Technology A. 2 (1984) 500–503. doi:10.1116/1.572604.

[170] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Biaxial alignment in sputter deposited thin films, Thin Solid Films. 515 (2006) 1229–1249. doi:10.1016/j.tsf.2006.06.027.

[171] J.A. Thornton, High Rate Thick Film Growth, Annual Review of Materials Science. 7 (1977) 239–260. doi:10.1146/annurev.ms.07.080177.001323.

[172] B.A. Movchan, A.V. Demchishin, Structure and Properties of Thick Condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminum Oxides, and Zirconium Dioxide in Vacuum., Fiz. Metal. Metalloved. 28: 653-60 (Oct 1969). (1969).

[173] S. Mukherjee, D. Gall, Structure zone model for extreme shadowing conditions, Thin Solid Films. 527 (2013) 158–163. doi:10.1016/j.tsf.2012.11.007.

[174] M. Suzuki, K. Hamachi, R. Kita, K. Nagai, K. Nakajima, K. Kimura, Metal nanowhiskers synthesized by high-temperature glancing angle deposition, in: 2008: p. 70410H–70410H–8. doi:10.1117/12.792755.

[175] M. Berndt, G. Abrasonis, G.J. Kovács, M. Krause, F. Munnik, R. Heller, A. Kolitsch, W. Möller, Bulk diffusion induced structural modifications of carbon-transition metal nanocomposite films, Journal of Applied Physics. 109 (2011) 63503. doi:10.1063/1.3559302.

[176] M. Berndt, M. Krause, G. Abrasonis, A. Mücklich, F. Munnik, A. Kolitsch, W. Möller, Morphology and Structure of C:Co, C:V, and C:Cu Nanocomposite Films, Plasma Processes Polym. 6 (2009) S902–S906. doi:10.1002/ppap.200932308.

[177] C. Casiraghi, F. Piazza, A.C. Ferrari, D. Grambole, J. Robertson, Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy, Diamond and Related Materials. 14 (2005) 1098–1102. doi:10.1016/j.diamond.2004.10.030.

[178] A.C. Ferrari, J. Robertson, Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon, Phys. Rev. B. 64 (2001) 75414. doi:10.1103/PhysRevB.64.075414.

[179] A.A. Onoprienko, N.I. Danilenko, I.A. Kossko, Structure evolution on annealing of copper-doped carbon film, Thin Solid Films. 515 (2007) 6672–6675. doi:10.1016/j.tsf.2007.01.007.

[180] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, Phys. Rev. B. 61 (2000) 14095–14107. doi:10.1103/PhysRevB.61.14095.

[181] G. Abrasonis, M. Krause, A. Mücklich, K. Sedlacˇková, G. Radnóczi, U. Kreissig, A. Kolitsch, W. Möller, Growth regimes and metal enhanced 6-fold ring clustering of carbon in carbon–nickel composite thin films, Carbon. 45 (2007) 2995–3006. doi:10.1016/j.carbon.2007.09.044.

[182] C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla, A review of chemical vapour deposition of graphene on copper, J. Mater. Chem. 21 (2011) 3324–3334. doi:10.1039/C0JM02126A.

[183] L. Pichon, K. Mourgues, F. Raoult, T. Mohammed-Brahim, K. Kis-Sion, D. Briand, O. Bonnaud, Thin film transistors fabricated by in situ doped unhydrogenated polysilicon films obtained by solid phase crystallization, Semicond. Sci. Technol. 16 (2001) 918. doi:10.1088/0268-1242/16/11/306.

[184] C.-H. Chen, Y.-J. Su, C.-H. Lin, T.-S. Liao, Y.-S. Yang, C.-H. Hwang, Sloped-Gate Voltage Method for Improving Measurement of Poly-Si Nanowire FET in Aqueous Environment, J. Phys. Chem. C. 117 (2013) 9004–9008. doi:10.1021/jp401259e.

[185] K.B. Oldham, A Gouy–Chapman–Stern model of the double layer at a (metal)/(ionic liquid) interface, Journal of Electroanalytical Chemistry. 613 (2008) 131–138. doi:10.1016/j.jelechem.2007.10.017.

[186] G.H. Gelinck, E. van Veenendaal, R. Coehoorn, Dual-gate organic thin-film transistors, Applied Physics Letters. 87 (2005) 73508. doi:10.1063/1.2031933.

[187] X.P.A. Gao, G. Zheng, C.M. Lieber, Subthreshold Regime has the Optimal Sensitivity for Nanowire FET Biosensors, Nano Lett. 10 (2010) 547–552. doi:10.1021/nl9034219.

Liste des publications et des communications

Publications :

- *Effect of temperature on the synthesis of nanoporous carbon from copper/carbon thin films to nanoporous carbon for sensing applications*, **L. Donero**, N. Bouts, A.A. ElMel, B. Le Borgne, E. Gautron, L. Le Brizoual, F. Le Bihan, P.Y. Tessier
  Thin Solid Film 2016 DOI: 10.1016/j.tsf.2016.10.014

- *Growth control of carbon nanotubes using nanocomposite nickel/carbon thin films*
  N. Bouts, M. Gaillard, **L. Donero,** A.A. ElMel, E. Gautron, B. Anglerauda, C. Boulmer-Leborgne, P.Y. Tessier
  Thin Solid Film 2016 DOI: 10.1016/j.tsf.2016.10.025

Communications orales :

- *Micro capteur nano-fonctionnalisé pour la détection en milieu liquide*, Novembre 2014, JPCNFM St- Malo, France, Auteurs : **DONERO Laetitia**, LE BIHAN France, ROGEL Régis, LE BRIZOUAL Laurent, El Mel Abdel A., TESSIER Pierre-Yves (Conférence invité)

- *Micro capteur nano-fonctionnalisé pour la détection biologique*, Mai 2015, JNRDM 2015 Bordeaux, France Auteurs : **DONERO Laetitia**, LE BIHAN France, ROGEL Régis, LE BRIZOUAL Laurent, El Mel Abdel A., TESSIER Pierre-Yves

- *From copper/carbon thin films to nanoporous carbon for sensing applications*, Mai 2016, EMRS 2016 Lilles, France Auteurs: **L.Donero**, N. Bouts, A. A. El Mel, B. Le Borgne, L. Le Brizoual, F. Le Bihan and P. Y. Tessier

Posters :

- *Micro capteur nano-fonctionnalisé pour la détection biologique* JNRDM, 26 au 28 Mai 2014, à Lille Auteurs : **DONERO Laetitia**, LE BIHAN France, ROGEL Régis, LE BRIZOUAL Laurent, El Mel Abdel A., TESSIER Pierre-Yves (Prix du meilleur poster)

- *Micro-sensors nano-functionalized for chemical detection* , Février 2015, ITC 2015 Rennes, France Auteurs : **DONERO Laetitia**, LE BIHAN France, ROGEL Régis, LE BRIZOUAL Laurent, EL Mel Abdel A., TESSIER Pierre-Yves

- *Growth control of carbon nanotubes using nanocomposite nickel/carbon thin films*, Mai 2015, EMRS 2016 Lille Auteurs: N. Bouts, M. Gaillard, **L. Donero**, A. A. El Mel, B. Angleraud, C. Boulmer-Leborgne and P. Y. Tessier

- *Micro-sensors nano-functionalized for chemical detection*, Septembre 2016, Namiss School 2016 Japon Auteurs : **DONERO Laetitia**, LE BIHAN France, LE BRIZOUAL Laurent, El Mel Abdel A., TESSIER Pierre-Yves

Vulgarisations scientifiques :

- Rédaction d'un article de vulgarisation scientifique qui sera publié dans un journal scientifique réservé au Lycéen (en cours).

- Emission Radio'prun : Interview et réponse aux questions lors de l'émission du Labo des savoirs (Mai 2016) durant le passeport recherche sur la thématique des nanomatériaux.

UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

UNIVERSITÉ DE NANTES

Thèse de Doctorat

Laetitia DONERO

Développement de micro-capteurs et de nanomatériaux pour des applications de détection en milieu liquide

Development of microsensors and nanomaterials suitable for sensing in liquid media

Résumé

Cette thèse est réalisée dans le cadre d'un partenariat entre deux laboratoires : l'IMN (Institut des Matériaux de Nantes), spécialisé dans l'élaboration de matériaux et l'IETR (Institut d'Electronique et télécommunications),
pour ses compétences en microtechnologies et microcapteurs. L'objectif de cette thèse est de développer des microcapteurs originaux intégrant des nanomatériaux dans le but d'augmenter les sensibilités de détection, en particulier en milieu liquide. Les microcapteurs développés à l'IETR sont basés sur des transistors à effet de champ de type " bottom gate " et "dual gate". Dans un premier temps, nous nous sommes focalisés sur l'optimisation du procédé technologique de réalisation des capteurs afin d'obtenir les meilleures caractéristiques électriques pour notre application. Les mesures de détection en utilisant des milieux liquides de différents pH ont été explorées. Une seconde partie du projet, réalisée à l'IMN, a été le développement de nanomatériaux : nanotubes de carbone et couches minces nanoporeuses de carbone. Les études ont porté sur la croissance des nanotubes de carbone déposés par PECVD ainsi que sur l'élaboration des couches nanoporeuses . Ces dernières sont obtenues par dépôt de couches minces composites cuivre/carbone par co-pulvérisation cathodique magnétron suivi d'une gravure chimique du cuivre. Par la suite, des essais préliminaires d'intégration de ces nanomatériaux carbonés ainsi que de nanofils de silicium ont été réalisés afin de confirmer la compatibilité des procédés de synthèse avec le fonctionnement du dispositif.

Mots clés
Carbone nanoporeux,Nanotubes de carbone, Couches minces, Cuivre, Plasma froid, Capteur

Abstract

This thesis is carried out within the framework of a partnership between two laboratories: IMN (Institute of Materials of Nantes), specialized in the elaboration of materials and IETR (Institute of Electronics and Telecommunications) specialized in microtechnologies and microsensors. The objective of this work is to develop original microsensors integrating nanomaterials, in order to obtain charge sensors with high sensitivities, especially in liquid media.
The microsensors developed at the IETR are based on "bottom gate" and dual gate field effect transistors. Initially, we focused on the optimization of the technological process of the sensors to obtain the best electrical characteristics for our applications. Detection measurements using different pHs are explored.
A second part of the project, carried out at the IMN, was the development of nanomaterials: carbon nanotubes and nanoporous carbon thin films. The studies have focused on the growth of carbon nanotubes deposited by PECVD and on the development of nanoporous layers. The last layers are obtained by depositing copper / carbon composite thin films by magnetron cathodic co-sputtering followed by chemical etching of the copper.
Subsequently, preliminary tests of integration of these carbon nanomaterials as well as of silicon nanowires were carried out to confirm the compatibility of the synthesis processes with the operation of the device.

Keywords
Nanoporous carbon, Carbon nanotubes, Thin film, copper, Cold Plasma, Sensor

L'Université Bretagne Loire