



HAL
open science

Nano dedans, Macro dehors

Céline Ternon

► **To cite this version:**

Céline Ternon. Nano dedans, Macro dehors. Matériaux. Communauté Université Grenoble Alpes, 2016. <tel-04144930>

HAL Id: tel-04144930

<https://hal.science/tel-04144930v1>

Submitted on 28 Jun 2023

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.



HAL Authorization

Manuscrit HDR

Pour obtenir le diplôme d'

HABILITATION à DIRIGER des RECHERCHES

de la

COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **EEATS - Electronique, Electrotechnique,
Automatique, Traitement du Signal**

Arrêté ministériel du 23 novembre 1988

Présenté par

Céline TERNON

Nano Dedans, Macro Dehors.

HDR soutenue publiquement le **12 février 2016**,
devant le jury composé de :

Mme Jumana BOUSSEY

Directrice de Recherche au CNRS, Grenoble, Présidente

Mr Franz BRÜCKERT

Professeur à Grenoble INP, Grenoble, Membre

Mme Pascale CHENEVIER

Ingénieure-chercheuse au CEA, Grenoble, Rapportrice

Mr Costel-Sorin COJOCARU

Chargé de recherche au CNRS, Palaiseau

Chargé d'enseignement à l'Ecole Polytechnique, Rapporteur

Mr Fabrice GOURBILLEAU

Directeur de Recherche au CNRS à Caen, Membre

Mme Anne-Claire SALAUN

Maitresse de Conférences à Rennes, Rapportrice



Préambule

Recherche, Engagements et Pédagogie en un juste équilibre.

Mes choix professionnels ont été initiés par trois évènements fondateurs. Suite à mon premier stage de recherche en laboratoire en 1998, ***faire de la recherche mon métier est devenu un rêve, une évidence***. Etudier des phénomènes nouveaux, avoir la possibilité de développer et transmettre les savoirs scientifiques, contribuer à développer la société devint pour moi un objectif. A la même époque, j'ai eu le ***grand plaisir de découvrir la physique quantique et les nanomatériaux***, domaines scientifiques tellement prometteurs et stimulant intellectuellement que l'envie de contribuer au développement et à l'enseignement de ces disciplines ne m'a plus quittée. Enfin, la ***prise de conscience du rôle fondamental de la pédagogie en enseignement et dans la progression des sciences*** m'a naturellement menée vers le métier d'enseignant-chercheur qui m'offrait la perspective de participer, à la fois, à l'élaboration et à la transmission des savoirs. A partir de cet instant, ma motivation m'a permis de vaincre toutes les difficultés et ainsi, d'avoir le choix de ma thématique de recherche et de pouvoir concrétiser mon rêve. ***C'est ainsi qu'en 2000 j'ai obtenu une thèse sur les nanocristaux de silicium assortie d'un poste de monitrice, ce qui m'a permis l'obtention, dès 2003, d'un poste de maitre de conférences à l'école de Physique de Grenoble (ENSPG, devenue Phelma) attachée à l'équipe Nanomatériaux du Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM), puis invitée permanente au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) à partir de 2005.*** Par ce poste, j'ai pu allier mon goût pour l'excellence scientifique et la transmission indispensable des connaissances.

Depuis mon entrée dans le monde de la recherche en 2000, j'ai constaté que les femmes rencontrent nombre d'obstacles que je n'aurais pas imaginé en France au 21^{ème} siècle. Une des conséquences immédiates à cela est la perte de nombreux talents, qui, faute de se sentir concernées ou d'être rejetées avant même de se choisir une profession, ne contribueront jamais à l'essor des sciences. Ce constat m'a incitée à intégrer cette problématique à ma mission professionnelle.

Mes activités de recherche, mes activités d'enseignement en lien avec la pédagogie, mon investissement au service de l'Université et enfin mes engagements en faveur des femmes en sciences sont les quatre thématiques qui guident mes actions.

1- Contribuer à l'élaboration des savoirs

Les nanomatériaux sont à la base d'une discipline scientifique forte qui demande encore beaucoup de développements afin d'être insérés au sein d'applications concrètes. Participer à ce transfert, des sciences vers les technologies, est pour moi la garantie d'un travail stimulant offrant des ouvertures sur un grand nombre de domaines scientifiques allant de la physique fondamentale aux applications très concrètes aussi bien dans le domaine de l'énergie, la santé, ou encore de l'électronique, en passant par le développement de technologies, l'étude et la maîtrise des matériaux, la biologie ou encore le développement de nouvelles fonctionnalités. Les enjeux sociétaux des nanotechnologies sont donc fondamentaux.

Dans un premier temps, j'ai mené mes travaux de thèse sur les ***nanstructures luminescentes à base de silice et silicium*** : de l'élaboration par pulvérisation magnétron réactive à la modélisation de la photoluminescence. Les résultats marquants de ce travail sont : (i) le développement d'une technique originale de croissance de nanoparticule de

Si,^[P17, P18]¹ (ii) le développement d'un modèle basé sur le confinement quantique de l'exciton au sein d'une nanoparticule présentant une interface non abrupte avec le milieu extérieur et expliquant parfaitement les résultats expérimentaux,^[P15] (iii) la mise en évidence d'une transition de la phase cristalline à la phase amorphe des nanoparticules de silicium lorsque leur taille devient inférieure à 3 nm.^[P16] Ces travaux ont fait l'objet de neuf articles dont cinq en tant que première auteure, deux chapitres de livre et sont aujourd'hui encore régulièrement cités pour la majorité d'entre eux, en raison de l'originalité des résultats présentés.

Au cours de ce travail bien que convaincue de ***l'intérêt de tels matériaux, je me suis rendue compte de la complexité de leur intégration*** afin de faire le lien avec le monde macroscopique. En effet, une nanoparticule étant confinée dans les trois dimensions, cela signifie que les plateformes d'intégration doivent elles aussi avoir des dimensions nanométriques. J'ai alors profité de mon intégration au LTM et au LMGP à Grenoble pour me tourner vers la ***synthèse et l'étude de nanofils de silicium et ZnO***. En effet, les nanofils qui sont confinés dans deux de leurs dimensions, la troisième étant microscopique, offre simultanément des caractéristiques liées à leurs dimensions nanométriques et des propriétés macroscopiques qui facilitent leur mise en œuvre technologique et ouvrent un vaste champ d'applications. Le silicium offrant l'avantage d'une bonne compatibilité avec la microélectronique actuelle tandis que le ZnO est un matériau multifonctionnel combinant, entre autres, transparence, forte mobilité électronique, propriétés optiques intéressantes, piézoélectricité ou encore

¹ Les numéros de publications renvoient à la liste de publications (pp37 - 41)

biocompatibilité, le tout combiné à une bonne abondance sur Terre et une non toxicité.

Le développement de dispositifs à nanofil unique est un sujet largement couvert par la communauté scientifique et me semble principalement intéressant à des fins d'analyse et de compréhension du matériau,^[P7] tant l'intégration de nanofils uniques est complexe, coûteuse et peu reproductible. Dans une optique applicative, ***l'usage collectif des nanofils*** devraient permettre d'exploiter les propriétés uniques des nanomatériaux sans avoir recours à des techniques de fabrication longues et complexes. Ainsi, dans un premier temps, dans le cadre de mes recherches, les nanofils ont toujours été utilisés dans des configurations verticales : directement après croissance, attachés au substrat.^[P8-P11] Cependant, cette configuration est limitante pour plusieurs raisons : (i) la croissance, pour avoir lieu, doit se faire sur des substrats particuliers; (ii) la surface développée est limitée par l'interdépendance des paramètres densité/longueur/diamètre des nanofils; (iii) l'intégration au sein de dispositifs fonctionnels reste tout de même complexe, notamment pour la prise de contacts au sommet des nanofils, surtout s'il est nécessaire de laisser la surface des nanofils libre (application de détection).

Afin de répondre à cette problématique, j'ai contribué à développer deux pistes de prospection. La première, dans la ligne directe des travaux engagés, a consisté en la ***création d'électrodes suspendues au sommet des nanofils***. Ces dernières sont constituées de réseaux aléatoires de nanotube de carbone et leur étude a été possible grâce à mon séjour en tant que chercheuse invitée à l'Ecole Polytechnique de Montréal dans le groupe de Richard Martel (2006-2007). Ce procédé, tout en n'apportant pas de réponse globale, notamment en ce qui concerne la problématique de détection d'espèces chimique ou biologique, est fonctionnel et très innovant.^[P4]

La seconde piste de prospection élargit la méthode expérimentale précédente et consiste en ***l'assemblage des nanofils sous forme de***

réseaux bidimensionnels, aussi appelés nanonets 2D (NANOstructured NETworks). Les nanonets 2D présentent des propriétés très intéressantes émergeant des nanostructures unidimensionnelles les composant mais également de la manière dont les nanostructures sont organisées au sein du nanonet. Ces propriétés incluent une très bonne tolérance aux défauts ainsi qu'une excellente reproductibilité, mais également une surface spécifique et une porosité élevée, la transparence optique, ainsi qu'une bonne résistance mécanique couplée à une flexibilité importante. Il est possible de les fonctionnaliser simplement par ajout de nanoparticules, greffage de biomolécules ou adsorption d'espèces chimiques. D'un point de vue fondamental, ces matériaux ouvrent également de nombreuses voies d'exploration de mécanismes physiques ou optiques au sein de matériaux nanostructurés et désordonnés.

Bien qu'il existe une littérature très riche en ce qui concerne les nanonets à base de nanotubes de carbone (depuis 2000), de nanofils d'argent ou de cuivre (depuis 2008) dans le but de réaliser des matériaux transparents conducteurs, **il existe actuellement très peu d'études portant sur les nanonets composés de nanofils semiconducteurs**. Concernant les nanonets de Si, il n'existe dans la littérature aucune publication traitant des propriétés électriques en canal long (distance interélectrode supérieure à la longueur des nanofils). L'argument principal pour cette désaffection est que l'oxyde natif, invariablement présent aux jonctions nanofils-nanofils, interdira l'obtention de propriétés électriques intéressantes et stables dans le temps en présence d'oxygène. Pourtant, les travaux pionniers que nous avons réalisés lors de la thèse de Pauline Serre^[P1, P3, P5, P6] (LTM/LMGP, 2011-2014) sur des nanonets à base de nanofils de Si dégénérés nous ont permis de comprendre les mécanismes de conduction et de mettre au point un procédé spécifique de frittage^[B1] qui nous a permis de dépasser cette difficulté et ainsi obtenir des propriétés électriques très reproductibles et stables en présence d'oxygène sur plus d'une année. Aujourd'hui, **nous sommes**

donc en mesure d'étudier de manière approfondie les propriétés électriques des nanonets semiconducteurs de Si et de ZnO.

Ainsi, ***ce projet de recherche que j'ai initié et que je porte est actuellement en avance sur la communauté internationale***, les études amont développées présentent un potentiel d'innovation énorme. En effet, la maîtrise des nanonets semiconducteurs est porteuse de beaucoup de promesses et apportera des solutions simples et originales à de nombreux domaines tels que l'électronique flexible, la détection d'espèces biologiques et chimiques ou encore le domaine des matériaux pour l'énergie.

Tous ces travaux font régulièrement l'objet de publications (15), présentations à des congrès (23) et contribution à des chapitres de livre (5), aussi bien pour ce qui concerne la croissance et l'étude des nanofils, que l'étude et l'intégration des nanonets. L'originalité de mes travaux portant sur les nanonets ont permis le dépôt d'un brevet et m'a valu l'obtention d'une conférence invitée, ainsi qu'une mise en avant par les sites NanotechWeb et Advances In Engineering².

2- De la recherche à la transmission du savoir

Dès mon arrivée à l'ENSPG, le directeur m'a accordé sa confiance en m'attribuant, entre autres, le cours de Physique Quantique à destination des élèves-ingénieurs de 1^{ère} année, ainsi que les cours de Physique Quantique et Physique Statistique à destination des élèves de formation continue se destinant à entrer à l'ENSPG en 2^{ème} année par admission sur titre. Un autre volet de mon service concernait les Technologies de la Microélectronique. Depuis, du fait de leur lien fort avec mes thématiques de recherche, physique fondamentale et

² <http://nanotechweb.org/cws/article/lab/59631> et <https://advanceseng.com/>

technologies de la microélectronique sont restés mes principaux enseignements. Consciente du rôle fondamental de la transmission dans l'acquisition des connaissances, je m'attache à **développer des pratiques d'enseignement innovantes et actives** favorables aux processus d'apprentissages et de compréhension des sciences.

Ainsi, en m'appuyant sur les multiples formations suivies lors de mon monitorat, j'ai pu introduire deux pratiques pédagogiques majeures dans mes enseignements, à savoir le **débat scientifique** et le **brainstorming de remémoration**. L'objectif du débat scientifique, inspiré des enseignements de Marc Legrand, est de permettre à l'étudiant de construire du sens et de l'intérêt pour le savoir enseigné, ce qui se traduit par un intérêt et une attention accrue tout au long du cycle d'enseignement. Le second, inspiré des enseignements d'Hervé Raynaud, est un moyen simple pour rendre les étudiants actifs, obtenir de meilleurs acquis et finalement faire disparaître les notes les plus basses de la promotion. Tout d'abord mis en place au sein de mes propres enseignements, ces pratiques ont été proposées aux autres enseignants et étendues à la quasi-totalité de la promotion (*360 étudiants*) en ce qui concerne la physique quantique avec un succès certain.

Concernant la formation continue, les cours étant partiellement dispensés à distance, il est plus difficile de transmettre les concepts abstraits de la physique fondamentale. Après avoir essayé plusieurs formules toutes décevantes, avec par exemple la rédaction totale du cours ou l'alternance cours en présentiel et TD à distance, j'ai décidé de mettre en place, dès 2009, un fonctionnement, qui se rapproche de ce qu'on nomme désormais **SPOC** (Single Private Online Course), intitulé « Phénomènes Quantiques et Statistiques » permettant aux étudiants de suivre le cours dans de bonnes conditions à domicile, tandis que les TDs sont fait en présentiel, offrant ainsi une plus grande interaction dans la situation de

résolution de problèmes. Ce choix pédagogique est extrêmement apprécié des étudiants et cela se ressent sur l'acquisition des connaissances et compétences.

Enfin, le dernier grand volet de mon service concerne l'enseignement des Technologies de la Microélectronique, à savoir la transmission des connaissances théoriques et pratiques. Le cours, en général sous la forme d'un catalogue de techniques expérimentales, est très mal perçu par les étudiants et est rarement mis en lien avec les séances pratiques associées (simulation, réalisation en salle blanche et caractérisation électrique), elles-mêmes très dissociées dans leurs esprits. Dans un premier temps, avec les enseignants concernés, nous avons créé une continuité et une cohérence entre les trois séances pratiques. Puis, suite aux formations pédagogiques suivies auprès de la cellule Perform de Grenoble INP, j'ai développé, en 2014, **un module d'APP (Approche Par Problème)** afin de permettre à chaque étudiant un apprentissage individuel des technologies de la microélectronique en se basant sur la résolution collective d'un problème concret, tout en les préparant à la séance de TP en salle blanche. Ce format de cours a été très bien accueilli par les étudiants avec un taux d'absentéisme très faible, contrairement à ce que l'on pouvait observer les années précédentes. De plus, les étudiants ainsi formés ont un comportement beaucoup plus proactif lors de la séance en salle blanche avec un intérêt bien plus marqué et une pertinence indéniable.

Toujours dans le cadre des technologies de la microélectronique, afin d'offrir aux étudiants une large gamme de sujets de travaux pratiques, j'ai **initié et développé une filière «Photovoltaïque de première génération»** sur la plateforme technologique du CIME–Nanotech (Centre Interuniversitaire de Microélectronique et Nanotechnologies) qui a permis la mise en place d'un TP de fabrication de cellules solaires.^[P1 p98]

Ces diverses pratiques ont fait l'objet de publications (4), présentations dans des congrès (1) ou journées pédagogiques (3) et il est possible d'accéder à

une partie des documents sur ma page personnelle du site de Grenoble INP³. En conclusion, plus qu'un simple transfert de connaissances, mon travail pédagogique est guidé par la volonté d'ouvrir l'esprit des étudiants aux raisonnements et démarches scientifiques et ainsi initier l'étincelle qui leur donnera envie de contribuer, eux aussi, à l'aventure scientifique.

3- De la diffusion des sciences à la vie de l'établissement

La vie de l'établissement qui m'accueille nécessite de s'investir aussi dans des tâches d'intérêt général. ***J'ai choisi, parmi celles-ci, les tâches au plus proche de ma sensibilité et de mes engagements.*** Je me suis tout d'abord ***investie au niveau de l'école ENSPG puis Phelma*** (*commission de spécialiste section 28 (2005-2008), commission pédagogique et de la vie étudiante (2009-2012), conseil d'école (2010-présent)*) puis ***au niveau de l'établissement Grenoble-INP*** (*conseil d'administration (2012-présent), section disciplinaire (2012-présent), mission pédagogique (2014-présent), mission parité (2014-présent)*).

L'investissement dans les instances de l'établissement est incontournable pour comprendre le fonctionnement de l'Université sans me limiter à mon point de vue d'enseignante-chercheuse. Etre partie prenante de ces diverses instances est un excellent moyen de s'ouvrir l'esprit en étant confrontée à de nombreuses problématiques : stratégiques, financières, de ressources humaines, industrielles, scientifiques, pédagogiques... Je retire de cet investissement administratif ***une vision élargie de l'Université***, tout en ayant la satisfaction de contribuer au bon fonctionnement du système.

³ <http://www.grenoble-inp.fr/celine-ternon--429390.kjsp>

Par ailleurs, au niveau de Phelma, je suis **responsable pédagogique d'enseignements**, ce qui signifie animer l'équipe pédagogique (2 à 10 enseignant-e-s selon les matières). J'ai choisi de tenir ce rôle pour des enseignements proche de mes préoccupations scientifiques et pour lesquels mon expérience me donne une légitimité à orienter tant le contenu que les méthodes pédagogiques : Physique Quantique (2006-2010), Phénomènes Quantiques et Statistiques (2006-présent), TP Salle Blanche (2005-présent, avec actuellement la gestion de ces enseignements pour cinq filières, soit plus de 100 étudiants par an). Je suis également responsable de la réforme actuelle du cours de Physique de 1^{ère} année.

L'animation et la vulgarisation scientifique est un sujet qui me tient également à cœur avec, en premier lieu, la Fête de la Science, mais pas uniquement. En effet, afin d'attirer les jeunes vers les métiers scientifiques, il existe à Grenoble de nombreux programmes à destination des lycéens afin de leur faire découvrir les micro- et nano-technologies : les programmes « *Semi High Tech U* » à destination des élèves de seconde et « *Nano@School* » à destination des élèves de première et terminale en font partie. En 2009 et 2010, j'ai fait partie du **comité d'organisation des journées « Semi High Tech U »** avec en charge l'organisation de l'atelier salle blanche et la mise en place de l'atelier photovoltaïque. Depuis 2011, je participe à l'encadrement des ateliers salle blanche dans le cadre de ces deux programmes.

4- Engagement en faveur des Femmes en sciences

Il est aujourd'hui évident qu'il existe un déséquilibre entre femmes et hommes dans les métiers scientifiques et techniques, comme j'ai pu m'en rendre compte dans mon environnement professionnel. Quel rôle respectif jouent les femmes et les hommes dans cette situation ? Quelle est la part de l'inconscient collectif ? Existe-t-il un biais à l'évaluation ? Pourquoi est-ce finalement parfois si difficile pour les femmes ? Afin de partager ces questionnements, j'ai adhéré à

l'APMST (Association pour la Parité dans les Métiers Scientifiques et Techniques) en 2011. Je suis devenue membre de son conseil d'administration en 2012 et adhérente à l'association Femmes et Sciences par laquelle je suis experte pour la pré-évaluation des bourses L'Oréal-Unesco. En 2013, j'ai ainsi pu contribuer à l'organisation du colloque « Les carrières des femmes en sciences, vers l'équité », à Grenoble. Je participe régulièrement à des actions d'information pour attirer les femmes vers les sciences (Fête de la Science, Journée Femme Ingénieure de Grenoble INP, interventions en lycées). Bien qu'essentielles, les actions basées sur des témoignages ne peuvent, selon moi, constituer le seul outil d'action et je pense importante la création d'outils pérennes et facilement duplicables, l'exposition *Infinités Plurielles* à laquelle j'ai contribué en est un exemple. Ainsi, je travaille depuis 2 ans, avec l'aide d'élèves-ingénieur-e-s de Phelma et le soutien de l'APMST, à la création d'outils de sensibilisation, communication et information au sujet des stéréotypes de genre en science et de leurs conséquences, outils à destination des plus jeunes (collégien-ne-s et lycéen-ne-s), et aussi du grand public. De plus, dans le cadre de l'APMST, en lien avec Grenoble INP, nous constituons un fond documentaire, ouvert à l'emprunt sur le plan national, et regroupant des ouvrages en lien avec le sujet « Femmes et Sciences » : biographie, développement personnel, orientation des plus jeunes...⁴

Enfin, afin de comprendre en quoi les femmes contribuent aussi à la situation et apprendre comment faire autrement, j'ai suivi la formation « Oser Springboard dans l'Enseignement Supérieur et la Recherche » dispensée par F. Le Mouël où j'ai découvert de nombreuses clés. Depuis, je m'attache à faire connaître cette remarquable formation auprès de mes collègues femmes.

⁴ Pour une description de l'ensemble de ces actions: <http://www.cdefi.fr/fr/actualites/ingenieuses15-les-outils-ludiques-de-grenoble-inp-et-de-lapmst> ; Certains outils sont déjà accessibles : <http://objectif-sciences-egallite.fr>

Femmes et hommes doivent se rendre compte des divers freins pour, enfin, pouvoir chacun agir sur les points les concernant. Il est évident que la parité passera par la prise de conscience que chacun, Femmes, Hommes, Société, joue son rôle dans la situation et contribue à la reproduire et à la pérenniser. Alors qu'une simple prise de conscience suffit parfois à faire changer fondamentalement un comportement !

La recherche, l'enseignement et l'engagement sont pour moi des aspects fondamentaux de mon travail d'enseignante-chercheure et qui contribuent tous trois à mon épanouissement professionnel. Trouver le juste équilibre demande une attention de tous les jours. Ainsi, et en dépit des arrêts inhérents à la naissance de mes deux enfants (2010 et 2012), je parviens à maintenir un important investissement sur chacune de ces thématiques et notamment en recherche avec le développement, depuis 2010, de mon propre projet de recherche, l'encadrement d'étudiants en thèse et une production scientifique croissante, investissements reconnus par l'attribution de la prime d'excellence scientifique depuis 2009

Au regard de mon parcours professionnel, de mes investissements multiples et des difficultés rencontrées, n'avoir jamais renoncé et être toujours présente et active en recherche est pour moi une grande fierté. Je suis intimement convaincue que femmes et hommes, par leur différences et complémentarités, ont tous un rôle à jouer dans les découvertes à venir et qu'il est fondamental d'œuvrer à éliminer toutes les injustices qui amènent peu à peu les femmes à s'éloigner, voire abandonner la recherche, rendant alors inaccessible tout leur potentiel.

PREAMBULE	3
CURRICULUM VITAE	21
TRAVAUX DE RECHERCHE – RESEAUX NANOSTRUCTURES BIDIMENSIONNELS : MATERIAUX VERSATILES MULTIFONCTIONNELS	25
<i>PARTIE I.</i> INTRODUCTION	27
<i>I.1</i> Une dimension nanométrique: Couches minces.....	29
I.1.1 Matériaux magnétiques (BiFeO ₃) en couches minces.....	29
I.1.2 Oxyde transparent conducteur (SnO ₂ :F) en couches minces.....	30
I.1.3 Couche mince de germination ZnO.....	31
<i>I.2</i> Deux dimensions nanométriques : Nanofils semiconducteurs	31
I.2.1 Nanofils de Silicium.....	31
I.2.2 Nanofils de ZnO.....	32
I.2.3 Conclusion.....	33
<i>I.3</i> Trois dimensions nanométriques : Nanocristaux	34
<i>I.4</i> Assemblée aléatoire de nanostructure : Nanonets	35
<i>PARTIE II.</i> PRODUCTION SCIENTIFIQUE	39
<i>II.1</i> Publications par thématiques.....	41
II.1.1 Projet de recherche principal (2007 puis 2011 – présent): Nanonets	41
II.1.2 Projet de recherche secondaire (2005 – présent) : Nanofils semiconducteurs	42
II.1.3 Autres projets de recherche (2003 – présent) : Oxydes en couches minces	43
II.1.4 Travaux de thèse (2000 – 2003): Nanocristaux de silicium.....	44
<i>II.2</i> Participation à des congrès	45
II.2.1 Conférences invitées, écoles thématiques et séminaires	45
II.2.2 Congrès internationaux.....	45
II.2.3 Congrès nationaux	49
<i>PARTIE III.</i> REPRODUCTIBILITE / TOLERANCE A LA FAUTE.....	51
<i>III.1</i> Reproductibilité morphologique.....	52
III.1.1 Méthode d'assemblage	52
III.1.2 Maîtrise de la solution	52
III.1.3 Reproductibilité et homogénéité	54
III.1.4 Conclusion	55
<i>III.2</i> Tolérance à la faute / Reproductibilité électrique	56
III.2.1 Nanofils uniques	56
III.2.2 Nanonets	57
III.2.3 Conclusion	57
<i>III.3</i> Conclusion	57
<i>PARTIE IV.</i> MATERIAUX TRANSPARENTS, CONDUCTEURS, FLEXIBLE ET RESISTANT	59
<i>IV.1</i> Electrode NTC / dopage.....	60
IV.1.1 Introduction.....	60
IV.1.2 Dopage des nanotubes de carbone semiconducteurs.....	61
IV.1.3 Conclusion	64

IV.2	<i>Electrode suspendue, voie originale d'intégration</i>	65
IV.2.1	Intégration	66
IV.2.2	Résultats	66
IV.2.3	Conclusion	68
IV.3	<i>Conclusion</i>	68
PARTIE V.	MATERIAU PERCOLANT	69
V.1	<i>Généralités sur la percolation électrique</i>	71
V.2	<i>Orientation préférentielle ou pas ?</i>	71
V.3	<i>Nanonet de carbone : transition semiconducteur/conducteur</i>	72
V.4	<i>Nanonets de Si : transition isolant/percolant/massif</i>	74
PARTIE VI.	OUVERTURE VERS DES ARCHITECTURES NOUVELLES	79
VI.1	<i>Nanostructure comme électrode d'injection/effet de pointe</i>	80
VI.2	<i>Electrodes poilues</i>	82
PARTIE VII.	CONCLUSION – PERSPECTIVES	83
PARTIE VIII.	BIBLIOGRAPHIE	91
	TRAVAUX PEDAGOGIQUES	95
PARTIE IX.	INTRODUCTION	97
PARTIE X.	PRODUCTION PEDAGOGIQUE	98
X.2.	<i>Publications</i>	98
X.3.	<i>Congrès</i>	99
PARTIE XI.	FORMATION PAR LA RECHERCHE	100
XI.2.	<i>Encadrement doctoral</i>	101
XI.3.	<i>Encadrement Master</i>	102
XI.4.	<i>Encadrement technicien</i>	104
PARTIE XII.	FORMATION INITIALE	105
XII.2.	<i>Physique</i>	106
XII.2.1.	Brainstorming de remémoration	106
XII.2.2.	Débat scientifique	107
XII.3.	<i>Technologies de la Microélectronique</i>	109
XII.3.1.	Travaux pratiques : Fabrication de cellules photovoltaïques	109
XII.3.2.	Approche par problème ou comment rendre attractif un cours catalogue... Cas des Technologies de la Microélectronique	111
	TACHES ADMINISTRATIVES	113
PARTIE XIII.	TACHES SCIENTIFIQUES	114
XIII.1.	<i>Expertise</i>	114
XIII.2.	<i>Contrats de recherche</i>	115
PARTIE XIV.	TACHES PEDAGOGIQUES	117
PARTIE XV.	TACHES UNIVERSITAIRES	118
	CONCLUSION	119

Curriculum Vitae

TERNON CELINE

04/04/1977, 38 ans

Pacsée, 2 enfants (2010, 2012)

Maitresse de Conférences, Echelon 6, Grenoble INP, LTM/LMGP

EXPERIENCE PROFESSIONNELLE

- 09/2003-présent : **Maîtresse de conférences** à l'École Nationale Supérieure de Physique, Electronique et Matériaux (Phelma) de Grenoble INP, attachée au Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM), invitée au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) depuis 2005.
- 11/2006-08/2007 : **Chercheuse invitée** à l'École Polytechnique de Montréal, Québec, Canada
- 10/2002-08/2003 : Demi-poste d'**ATER** (28^{ème} section) à l'Université de Caen.
- 09/2000-09/2002 : Monitrice (28^{ème} section) à l'Université de Caen

FORMATION

- 2000-2002 : **Thèse de doctorat** de l'Université de Caen, soutenue le 12 décembre 2002, mention très honorable avec les félicitations du jury
- 1997-2000 : **Magistère Matériaux** (Université de Rennes 1) mention Très Bien *Major*
- Juin 2000 : DEA de Physique, mention Très Bien *Major*
- Juin 1999 : Maîtrise ès Sciences Physique option Matériaux, mention Très Bien *Major*
- Juin 1998 : Licence ès Sciences Physique option Matériaux, mention Très Bien *Major*
- 1994-1997 : **Mathématiques supérieures et spéciales**, option Physique-Chimie (Caen)
- Juin 1994 : **Baccalauréat** Mathématiques-Physiques, mention Bien

ACTIVITES DE RECHERCHE

Domaines de recherche et compétences :

- Synthèse et mise en forme de nanomatériaux (nanocristaux de Si, nanofils de Si et de ZnO et nanotubes de carbone)
- Caractérisation morphologique, optique et électrique des matériaux élaborés
- Maîtrise des technologies standard de la microélectronique pour l'intégration des matériaux
- Fonctionnalisation de surface pour le greffage d'espèces biologiques (ADN)
- Modélisation des phénomènes physiques

Production scientifique :

- 18 publications dans des journaux à comité de lecture
- 12 publications d'actes de conférences internationales à comité de lecture
- 7 chapitres de livres
- 41 communications dans des conférences internationales
- 4 publications en lien avec mes activités d'enseignement
- Facteur h : 12 Nombre total de citations : 408

Encadrement doctoral et scientifique :

- Co-encadrante de 5 thèses
- Responsable de 8 stages de M2 recherche depuis 2008, 3 stages de M1
- Responsable de 1 stage de DUT
- Encadrement de 2 étudiants post-doctorants
- Encadrement de 5 projets de groupes en laboratoire, niveau M1

Rayonnement :

- Expert pour l'évaluation de projet ANR (5 projets depuis 2010)
- Rapportrice régulière pour Thin Solid Films, Ceramics International, Material Research Bulletin et The European Physical Journal – Applied Physics, Biosensors and Bioelectronics, Nano, Langmuir, Journal of Nanomaterials
- Expert pour l'évaluation de projets de la Région Ile de France
- Expert pour l'évaluation de projet Franco-Américains
- 2 conférences invitées, 5 séminaires invités

Responsabilités scientifiques :

- Forte contribution au projet européen Nanonets2Sense (2016-2019)
- Participation à des projets de recherche européens (3), nationaux (2), régionaux (2) et locaux (2)
- Gestion du projet de recherche ANR ASYSCOL (2009-2011)

Distinctions :

- **Couverture de Advanced Electronic Materials** Issue 10 (2015)
- Prix **Ingénieuses 2015** de la CDEFI
- **Prime d'Excellence Scientifique** 2013-2017 et 2009-2013
- Prix du meilleur poster (*216th Meeting of the Electrochemical Society/ EuroCVD17*, Vienne, 10/2009)
- 2^{ème} prix étudiant de l'E-MRS 2002
- **Bourse de mérite**, région Bretagne 1999/2000

ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

Matières enseignées (en moyenne 220h eqTD/an depuis 2003, sauf 2010/11 et 2012/13 : 96h eqTD de décharge par an pour congé maternité) :

- Physique quantique (L3 : *CM-TD* ; M1 : *TD* ; Formation Continue)
- Physique statistique (L3 : *CM-TD* ; Formation continue)
- Phénomènes quantiques et statistiques (L3 : *CM-TD* ; Formation continue)
- Travaux Pratiques de Physique (L3)
- Technologies de la microélectronique (M1/M2 : *CM-TP* ; Summer School : *TP*)
- Photovoltaïque de 3^{ème} génération (M2 : *CM*)
- Dénombrement et Statistique (L2 : *TD*), Programmation (L2 : *TP*)
- Projet scientifique de groupe (L3)

Responsabilités :

- Responsable pédagogique des TP de Microélectronique (2005-présent)
- Membre du comité de Lecture de la bibliothèque de Phelma (2009-2010)
- Membre du comité d'organisation des journées « Semi High Tech U » (2009-2010)

Valorisation de l'enseignement, diffusion des savoirs et des connaissances :

- **Développement d'une filière technologique** « Photovoltaïque de première génération » sur la plateforme technologique du CIME–Nanotech (Centre Interuniversitaire de Microélectronique et Nanotechnologies) et mise en place d'un TP de fabrication de cellules solaires. (3 publications)
- **Pédagogie active** : Débats scientifiques, approche par problème (1 publication, 1 poster)
- Participation régulière à des **actions à destination des lycéens** (Semi High Tech U, Nano@School)

ACTIVITES ADMINISTRATIVES

Fonctions électives ou nommées :

- **Mission pédagogique** de Grenoble INP (2014-présent)
- **Conseil d'administration de Grenoble INP** (2012-présent)
- **Section disciplinaire** de Grenoble INP (2012-présent)
- **Conseil d'Ecole de Phelma** (2010-2011 : suppléante ; 2012-présent : titulaire)
- **Commission Pédagogique et de la Vie Etudiante** (CPVE) – Phelma (2009-2012)
- **Commission de Spécialiste** section 28 (2004-2006)
- Présidente de la **Junior Entreprise** du Magistère Matériaux (Rennes) 1999/2000

Participation à des jurys :

- **Membre de jurys de recrutement maîtres de conférences et PRAG** (6 commissions depuis 2005)
- Participation aux **concours de recrutement pour les « grandes écoles »** (correction de copies d'écrit et membre de jury d'oraux d'admission TIPE (2004-2008))
- Présidente de **jurys de baccalauréat général et professionnel** (2004 et 2011), Grenoble

ENGAGEMENTS ET ACTIONS EN FAVEUR DES FEMMES EN SCIENCES

- Membre de la **mission équité de Grenoble INP** (2014 – présent)
- Membre du **conseil d'administration de l'Association pour la Parité dans les Métiers Scientifiques et Techniques** (2012 – présent), adhérente à l'**association Femmes & Sciences**
- Expert pour la présélection des dossiers « **Bourses Françaises L'Oréal-UNESCO : Pour les femmes et la science** » (2014 et 2015)
- Participation à l'Exposition « **Infinités Plurielles** » réalisée par Marie Hélène Le Ny
- Participation au **challenge Talents Optimistes Elles** et à l'opération **Ingénieuses'15** de la CDEFI
<http://objectif-sciences-egalite.fr/pages/accueil.php>

Travaux de Recherche

—

*Réseaux Nanostructurés
Bidimensionnels :*

Matériaux Versatiles Multifonctionnels

Partie I. Introduction

Loin d'être un long fleuve tranquille, la recherche est faite de ramifications, d'impasse, d'opportunités. Voir l'ensemble de ses travaux avec un regard unifiant se révèle parfois un grand défi. Que faire alors, de cette petite thématique qui s'échappe de la ligne directrice ? L'oublier et ainsi faire preuve d'unicité ou la garder tout de même et la juxtaposer au reste ? Pour ce qui me concerne la ligne directrice s'appelle « nanoscience ».

Nanoscience...

Nanoscience, discipline aux multiples facettes, et aux multiples définitions, parfois multidisciplinaire, parfois interdisciplinaire... La plupart des définitions formelles renvoient à l'étude et au contrôle des phénomènes et matériaux aux échelles inférieures à 100 nm, échelle à laquelle des phénomènes nouveaux, contrastant avec les propriétés macroscopiques, apparaissent autorisant ainsi de nouvelles fonctionnalités.

D'une part, les nanosciences incluent l'ensemble des étapes suivantes : élaboration, caractérisation, intégration et étude des fonctionnalités d'objet dont au moins une dimension est inférieure à 100 nm. D'autre part les nanosciences font appel à un ensemble très vaste de disciplines, telles que la physique, l'optique, la science des matériaux, la biologie, la chimie, les microtechnologies... L'approche multidisciplinaire consiste à se spécialiser sur l'aspect nano d'une de ces disciplines puis à collaborer avec des spécialistes des autres disciplines afin de couvrir tout le spectre. Personnellement, afin d'avoir une vue globale et une compréhension fine des phénomènes, j'ai opté pour l'approche interdisciplinaire qui consiste à se spécialiser sur un ensemble de disciplines afin d'être en mesure d'intervenir à toutes les étapes de l'étude et ainsi aboutir à une plus grande interactivité dans les collaborations.

Ainsi, dans cette dynamique interdisciplinaire, je me suis attachée, dans la mesure du possible, à synthétiser les nanomatériaux, puis à les caractériser, à étudier leurs fonctionnalités en les intégrant, voire à réaliser les simulations nécessaires à la compréhension des phénomènes observés. J'ai ainsi pu me former à nombre de techniques de synthèse des nanomatériaux, aussi bien par dépôt physique que chimique ou encore par chimie liquide. Concernant les caractérisations, je suis à même de réaliser les caractérisations structurales et morphologiques, d'utiliser les techniques courantes de spectroscopie et de réaliser des caractérisations électriques sous pointes. Par ailleurs, j'ai également la maîtrise des techniques standard de la microélectronique nécessaire à l'intégration au sein de dispositifs fonctionnels. Dans l'objectif applicatif de biodétection, j'ai également acquis les compétences nécessaires à la biofonctionnalisation par greffage d'ADN. Enfin, les modélisations apportant parfois des compléments indispensables pour la compréhension des observations expérimentales, je maîtrise divers langages de programmation me permettant de modéliser des phénomènes sur la base de théories physiques ou par processus de type Monte-Carlo.

Les différents travaux auxquels j'ai contribué et dont les grandes lignes sont présentées ci-après, peuvent se regrouper en

Compétences techniques

Dépôt physique

- pulvérisation
- évaporation

Dépôt chimique

- MOCVD
- ALCVD
- CVD

Chimie liquide

- sol-gel
- synthèse hydrothermale

Caractérisations structurales et morphologiques

- HRTEM
- MEB
- XRD
- XRR
- AFM
- profilométrie

Spectroscopie

- IR
- photoluminescence
- absorbance
- fluorescence
- Raman
- ellipsométrie

Caractérisations électriques sous pointes

- I-V
- caractérisation photovoltaïque

Technologie

- dépôt de métal
- photolithographie, lift-off
- gravure physique et chimique
- recuits
- oxydation contrôlée
- dopage par implantation ou diffusion

Biofonctionnalisation par greffage d'ADN.

Langages de programmation

- C++
- visual C
- Matlab
- Origin

quatre thématiques de recherche reliées à la dimensionnalité des matériaux :

- **Une dimension nanométrique:** oxydes en couches minces (BiFeO_3 , SnO_2 , ZnO , TiO_2)
- **Deux dimensions nanométriques :** nanofils semiconducteurs (Si , ZnO) et nanotubes de carbone
- **Trois dimensions nanométriques :** nanocristaux de silicium
- **Assemblée aléatoire de nanostructures à grand facteur de forme :** nanonets (carbone, silicium et ZnO)

I.1 Une dimension nanométrique: Couches minces

I.1.1 Matériaux magnétiques (BiFeO_3) en couches minces

Le matériau étudié, BiFeO_3 , appartient à la classe des multiferroïques. Ces matériaux sont caractérisés par la coexistence d'un ordre magnétique et ferroélectrique dans un domaine donné de températures. En utilisant le couplage entre les deux paramètres, les applications à long terme se situent principalement dans le domaine des mémoires, notamment à états multiples.



Jessica Thery Ph.D, 2006



Pour plus de détails, il est possible de se référer aux publications A7, A8 et P13 (page 44)

Les propriétés en couches minces étant nettement supérieures à celles du matériau massif, de nombreuses études sont apparues ces dernières années, visant à trouver des techniques d'élaboration efficaces et éventuellement transposables à l'industrie.



Jens Kreisel, LMGP
Thierry Baron, LTM
Frédéric Sanchette, CEA
Cédric Ducros, CEA
Anne-Marie Papon, CEA
Hervé Roussel, LMGP

Nous avons ainsi opté pour la MOCVD et la pulvérisation cathodique comme techniques d'élaboration. Dans un premier temps, seule une caractérisation structurale des couches est effectuée afin de déterminer la présence ou non de BiFeO_3 (*XRD*) et le type de croissance (*HRTEM*) selon le substrat (Si ou SrTiO_3). Nous avons également étudié l'impact de la présence de BiFeO_3 dans les couches sur les spectres *FT-IR* afin d'avoir à disposition une technique rapide et simple pour caractériser les films minces immédiatement après dépôt.

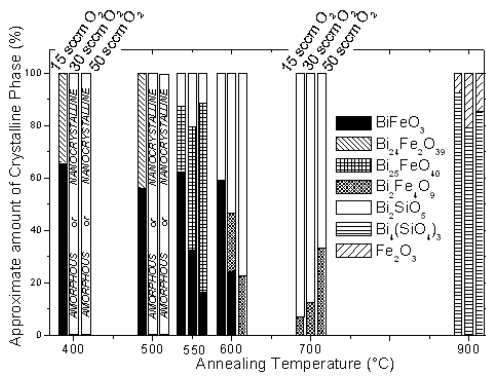


Figure I-1 : Phases cristallines présentes au sein des films élaborés par pulvérisation cathodique après recuit.^[A7]



Germain Rey Ph.D, 2012



Pour plus de détails, il est possible de se référer à la publication P12 (page 44)



Michel Labeau, LMGP
Carmen Jimenez, LMGP
Vincent Consonni, LMGP
Daniel Bellet, LMGP

Les deux types de dépôts, physiques et chimiques ont permis l'obtention de BiFeO_3 . D'une part, bien que de meilleure qualité, les dépôts par MOCVD ont été abandonnés du fait de l'instabilité du précurseur de bismuth. D'autre part, les couches minces produites par pulvérisation cathodique magnétron contiennent, après recuit, de nombreuses phases non souhaitées (Figure I-1).

Faute de projet support, cette étude s'est arrêtée à la fin de la thèse de Jessica Thery (2006).

I.1.2 Oxyde transparent conducteur ($\text{SnO}_2:\text{F}$) en couches minces

Les matériaux transparents conducteurs sont remarquables du fait qu'ils combinent transparence dans le domaine du visible et conductivité électrique importante. Afin d'obtenir ces deux propriétés, l'utilisation d'un semiconducteur à large bande interdite et fortement dopé est une solution actuelle. Malheureusement, le dopage du matériau modifie radicalement les propriétés optiques et il est toujours nécessaire de faire un compromis entre conductivité et transparence lors du choix du matériau. Par ailleurs, de nombreux autres critères tels que stabilité chimique, résistance mécanique, température de synthèse, coût... sont à considérer pour l'intégration au sein de dispositifs. L'oxyde d'étain dopé au fluor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) combine un nombre important des qualités requises.

L'élaboration d'oxydes transparents conducteurs et notamment de l'oxyde d'étain ($\text{SnO}_2:\text{F}$) est une thématique largement développée au LMGP depuis de nombreuses années et à laquelle j'ai contribué dans le cadre de la thèse de Germain Rey (2009-2012).

Les propriétés structurales, optiques et électroniques des couches minces de $\text{SnO}_2:\text{F}$ obtenues par pyrolyse d'aérosol ont été étudiées afin, d'une part, d'optimiser l'élaboration pour la formation de contact électrique transparent et, d'autre part, de contrôler la morphologie et les propriétés de surface de l'oxyde qui est utilisé comme substrat pour la croissance des nanofils de ZnO . En effet, nous avons pu démontrer une étroite corrélation entre la croissance des nanofils de ZnO et les propriétés de surface de l'électrode sous-jacente, l'étude des uns étant donc indissociable de l'étude de l'autre (Figure I-2).

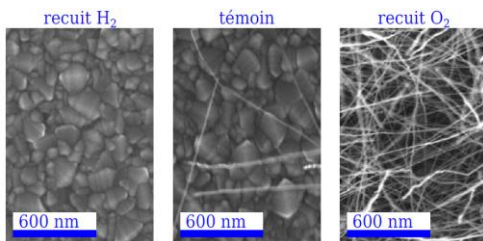


Figure I-2 : Effet du recuit sous différentes atmosphères du substrat de SnO_2 sur la densité de nanofils ZnO synthétisés par

I.1.3 Couche mince de germination ZnO

En l'absence de catalyseur, la croissance de nanofils de ZnO est fortement dépendante de la morphologie de surface et/ou de la nature de la couche sous-jacente. Ainsi, une couche mince nanostructurée de ZnO constitue une couche de germination adaptée pour la croissance des nanofils de ZnO.

Dans le cadre de la thèse de Thomas Demes (2014-2016), les propriétés structurales et morphologiques de couches minces de ZnO obtenues par chimie sol-gel et enduction centrifuge ont été étudiées en lien avec les paramètres expérimentaux afin d'obtenir un contrôle sélectif de la taille de grains, du recouvrement de surface et de la texturation de la couche.



Germain Rey Ph.D, 2012
Thomas Demes-Causse, Ph.D st. 2014-
Sergio Silveira-Stein, M.Sc, 2011
Loïc Gros, M.Sc, 2013



Pour plus de détails, il est possible de se référer aux publications A2, A3 et A4 (pages 42-43)



Daniel Bellet, LMGP
Michel Langlet, LMGP



Jason Baxter, Drexel University,
Philadelphie

I.2 Deux dimensions nanométriques : Nanofils semiconducteurs

I.2.1 Nanofils de Silicium

L'étude de la croissance de nanofils de silicium par l'approche ascendante a été initiée au LTM en 2005. Ils sont élaborés par dépôt chimique en phase vapeur par le mécanisme vapeur-liquide-solide et catalysés par des nanoparticules métalliques. L'étude approfondie des différents paramètres de croissance a abouti sur l'obtention de nanofils d'excellente qualité cristalline, de morphologie et dopage contrôlés. Cependant, dans le cas d'une catalyse par nanoparticules d'or issues du démouillage d'un film mince d'or, la population de nanofils n'est pas homogène en diamètre, ce qui se reporte également sur le dopage qui diffère alors d'un nanofil à l'autre. Par conséquent, il en résulte une dispersion dans les propriétés des nanofils qui nuit à la reproductibilité des dispositifs réalisés à partir de ces nanofils, comme nous l'illustrerons dans la partie III.2 de ce manuscrit (p 56).

Dans le cadre de la thèse de Florian Dhalluin, j'ai contribué à l'étude structurale des nanofils dont la croissance était catalysée par le platine (Figure I-3). Puis, suite aux travaux réalisés à l'Ecole Polytechnique de Montréal (2006-2007), j'ai développé une



Pour plus de détails, il est possible de se référer à la publication P4 (page 41), P11, C3 et C4 (page 43)



Florian Dhalluin Ph.D, 2009
Thierry Baron, LTM
Bassem Salem, LTM



Patrick Desjardins, Ecole
Polytechnique de Montréal
Richard Martel, Université de Montréal

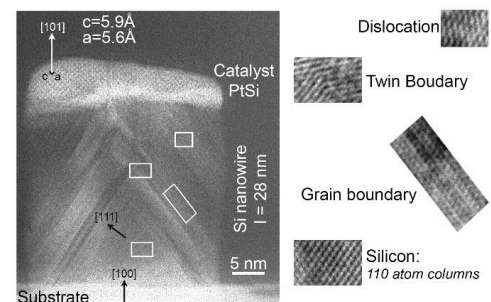


Figure I-3 : Analyse HREM d'un nanofil de silicium catalysé par PtSi. [P11]

technique d'intégration permettant une prise de contact au sommet des nanofils sans recours à des technologies complexes, avec une preuve de concept au sein de cellules solaires. Cette technologie sera présentée dans la partie IV.2 de ce manuscrit (p 65).

I.2.2 Nanofils de ZnO

En m'appuyant sur les connaissances acquises lors du co-encadrement de la thèse de J. Thery sur la croissance d'oxyde par dépôt chimique en phase vapeur, j'ai initié l'étude de la croissance de nanofils de ZnO par MOCVD au LMGP fin 2007. L'objectif était d'obtenir la croissance de nanofils de ZnO à basse température (<500°C) et sans catalyseur tout en contrôlant le diamètre et la longueur des nanofils afin d'obtenir un facteur de forme élevé. En effet, le but étant d'élaborer des structures adaptées aux cellules solaires à colorant, il est indispensable d'obtenir une surface développée importante et donc de réaliser des nanofils de petits diamètres (<50 nm) et de longueur importante (>5 µm) (Figure I-4).

Lors de la thèse de Germain Rey (2009-2012), l'influence des paramètres de croissance sur la morphologie a été étudiée. Afin d'élucider les mécanismes de nucléation et de croissance des nanofils, des substrats de différentes natures ont été utilisés pour réaliser les dépôts, ce qui a permis de mettre en évidence le rôle de la cristallinité du substrat, des joints de grains et défauts en surface ou encore de la possible relation d'épitaxie. Les conditions expérimentales menant à la croissance de nanofils de la géométrie désirée ont été identifiées. Cependant, le contrôle de la densité de nanofils à la surface du substrat est un point qui n'a pas été élucidé à l'issue de la thèse.

En parallèle et dans l'objectif de comparer les propriétés des cellules solaires basées sur les nanofils obtenus par croissance CVD avec les données de la littérature où les nanofils sont principalement élaborés par chimie liquide, une collaboration avec Jason Baxter de l'université de Philadelphie nous a permis de nous former à leur protocole de croissances de nanofils ZnO en deux étapes. Tout d'abord le dépôt d'une couche de germination par sol-gel - trempage, puis la croissance des nanofils par croissance



Germain Rey Ph.D, 2008-2012
Thomas Demes-Causse Ph .D st 2014-
Nicolas Thiré M.Sc, 2008
Matthieu Le Rouzic M.Sc, 2009
Sergio Silveira-Stein M.Sc, 2011
Loïc Gros M.Sc, 2013



Pour plus de détails, il est possible de se référer à la publication P8, P9, P10 et A2, A3, A4, A5 (pages 42-43)



Carmen Jimenez, LMGP
Vincent Consonni, LMGP
Daniel Bellet, LMGP
Michel Langlet, LMGP



Jason Baxter, Drexel University,
Philadelphie

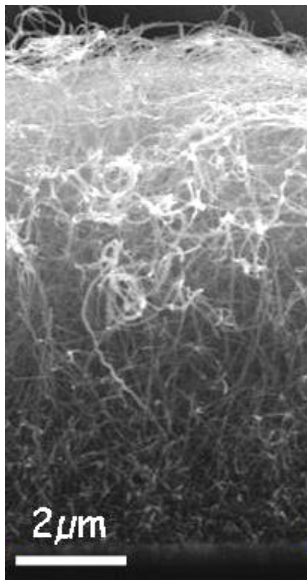


Figure I-4 : Nanofils ZnO synthétisés par MOCVD dans des conditions menant à un fort facteur de forme. ^[P11]

hydrothermale. Ce protocole est très séduisant de par sa simplicité et son efficacité, ce qui lui confère un fort potentiel. Cependant, les nanofils obtenus sont de grands diamètres, supérieurs à 100 nm (Figure I-5).

Dans le cadre de la thèse de Thomas Demes (2014-2016), nous avons alors entrepris l'étude approfondie du protocole afin de contrôler le diamètre des nanofils obtenus. C'est ainsi que nous avons étudié le lien entre la morphologie de la couche de germination et la géométrie des nanofils et avons mis en évidence les conditions expérimentales menant à l'obtention de nanofils de très petits diamètres (20 nm) et grandes longueurs (> 5 μm) (Figure I-6).

I.2.3 Conclusion

De par leur géométrie, les nanofils semiconducteurs sont extrêmement intéressants pour une intégration au sein de dispositifs électriques. Cependant, la grande dispersion des propriétés observée entre nanofils issus d'une même croissance et la relative complexité d'intégration qui requiert souvent des technologies coûteuses de positionnement ou de prise de contact font que la transposition du laboratoire au grand public ne se fait que très lentement. Par conséquent, je suis intimement persuadée que l'avenir des nanofils passe par un usage collectif de ceux-ci. D'une part, il sera possible de bénéficier d'un effet de moyenne sur l'ensemble de la population et d'autre part, l'intégration peut en être simplifiée, comme nous l'illustrerons dans la suite (partie III.2 p 56).

Dans le cadre de mes travaux, l'intégration de nanofils uniques est réalisée uniquement à des fins de compréhension de phénomènes fondamentaux au sein de nanostructures ou pour caractériser les propriétés intrinsèques des nanostructures constituant l'assemblée étudiée (Figure I-7).

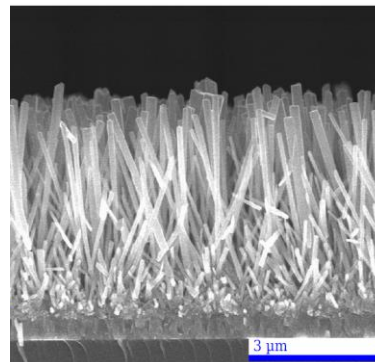


Figure I-5 : Nanofils ZnO synthétisés en solution (Rey, 2012).

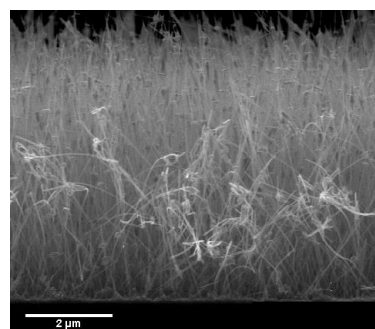


Figure I-6: Nanofils ZnO synthétisés en solution après optimisation des conditions de croissance.

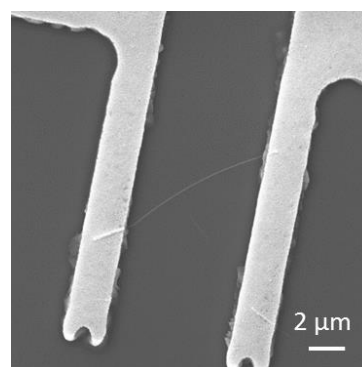


Figure I-7 : Dispositif à nanofils de silicium unique. (Serre, 2014)



Céline Ternon, Ph.D, 2002



Pour plus de détails, il est possible de se référer aux publications P14-P18 et A9-A12 (pages 44-45)



Fabrice Gourbilleau, Sifcom, Caen
Christian Dufour, Sifcom, Caen
Xavier Portier, Sifcom, Caen



Blas Garrido, Departament
d'Electronica, Barcelona, Spain

I.3 Trois dimensions nanométriques : Nanocristaux

Ces travaux, développés dans le cadre de mon doctorat avait pour objectif central le *développement d'un procédé de fabrication de nanostructures luminescentes à base de silice et de silicium par pulvérisation magnétron réactive d'une cible de silice*. Les structures fabriquées sont des couches massives (composites Si-SiO₂) et des structures multicouches (composite/silice et silicium/silice).

Une étude systématique des paramètres d'élaboration a permis d'aboutir à une bonne compréhension des mécanismes de croissance et de formation des nanostructures de silicium. Les propriétés de photoluminescence de tels matériaux sont fortement liées à la taille des grains par le phénomène de confinement quantique des porteurs. L'intensité de photoluminescence des composites est relativement faible mais un net effet d'augmentation de celle-ci est mis en évidence lorsque le matériau composite est introduit dans une structure multicouches où alternent couches de composite et couches de silice. Celles-ci donnent lieu à une intense photoluminescence visible à l'œil nu sous éclairage ultraviolet. La couleur d'émission qui est rouge pour les grandes épaisseurs de silicium devient orange puis jaune lorsque l'épaisseur de la couche de silicium diminue (Figure I-8). L'étude des propriétés de photoluminescence en lien avec une étude microstructurale ont permis de mettre en évidence une transition de phase du silicium à 3 nm : lorsque la couche a une épaisseur supérieure à 3 nm, le silicium est nanocristallin, lorsqu'elle est inférieure, le silicium est amorphe. Dans ce dernier cas, une modélisation de l'évolution des bandes d'émission en fonction de l'épaisseur de la couche de silicium a pu être effectuée par un calcul basé sur un puits de potentiel à interfaces non abruptes représentant la couche de silicium prise en sandwich entre deux couches de silice.



$e_{Si} = 3 \text{ nm}$



$e_{Si} = 1,2 \text{ nm}$



$e_{Si} = 0,6 \text{ nm}$

Figure I-8 : Lumière émise par différentes multicouches sous un éclairage ultraviolet. La couleur change avec l'épaisseur de la couche de silicium (e_{Si}): 3 nm pour l'émission rouge, 1,2 nm pour l'orange et 0,6 nm pour le jaune.

I.4 Assemblée aléatoire de nanostructure : Nanonets

Jusqu'en 2009, dans tous mes projets de recherche, les nanofils ont toujours été utilisés dans des configurations verticales : directement après croissance, attachés au substrat. Cependant, cette configuration est limitée pour plusieurs raisons : (i) la croissance, pour avoir lieu, doit se faire sur des substrats particuliers ; (ii) la surface développée est limitée par l'interdépendance des paramètres : densité/longueur/diamètre des nanofils ; (iii) l'intégration au sein de dispositifs fonctionnels est complexe, notamment pour la prise de contact au sommet des nanofils, surtout si il est nécessaire de laisser la surface des nanofils libre.

Partant de ce constat et des compétences acquises lors de mon séjour en tant que chercheuse invitée à l'école Polytechnique de Montréal (2006-2007) portant sur la réalisation et l'étude d'électrodes transparentes conductrices à base de nanotubes de carbone, j'ai adapté les techniques de mise en forme des nanotubes de carbone afin de pouvoir les utiliser avec des nanofils semiconducteurs (Si et ZnO). Ainsi, nous sommes désormais en mesure de réaliser des assemblées aléatoires de nanofils, aussi appelées nanonets (nanostructured network) par la méthode de filtration (Figure I-9). Après croissance, les nanofils sont dispersés en solution. Cette solution est alors filtrée de sorte à ce que les nanofils soient retenus par le filtre : le rétentat ainsi formé constitue un réseau de nanofils orientés aléatoirement et dont l'épaisseur peut aller de quelques dizaines de nanomètres à quelques microns. Il est ensuite possible de reporter simplement ce tapis sur n'importe quel substrat (rigide, flexible, transparent ou non, conducteur ou non), de le fonctionnaliser, de l'intégrer au sein de dispositifs grâce aux procédés standards de la microélectronique, tout en ayant une surface développée très grande et la possibilité de laisser la surface des nanofils libre. Lorsque l'épaisseur du nanonet est inférieure à la longueur des nanofils, les nanonets sont dits bidimensionnels (2D).

Les nanonets 2D présentent des propriétés très intéressantes émergeant des nanostructures unidimensionnelles les composant mais également de la manière dont les



Pauline Serre Ph.D, 2014
Thomas Demes-Causse Ph.D st, 2014-
Maxime. Legallais Ph.D st, 2015-
Florence Dupas M.Sc, 2009
Sergio Silveira-Stein M.Sc, 2010
Hervé Palis M.Sc, 2014



Pour plus de détails, il est possible de se référer aux publications P1-P7 et A1, C1, C2 (pages 41-42)



Mireille Mouis, IMEP-LaHC, Grenoble
Michel Langlet, LMGP, Grenoble
Valérie Stambouli, LMGP, Grenoble
David Riassetto, LMGP, Grenoble



Jérémie Grisolia, LAAS, Toulouse



Carla Aguire Ph.D, 2007
Patrick Desjardins, Ecole Polytechnique de Montréal
Richard Martel, Université de Montréal

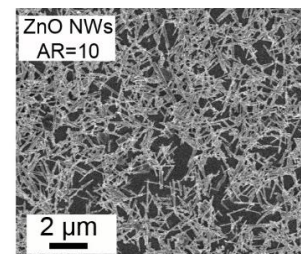
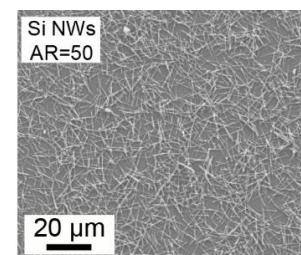
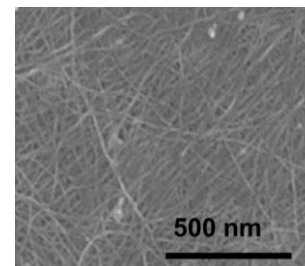


Figure I-9 : (de haut en bas) Nanonets de carbone, silicium et ZnO

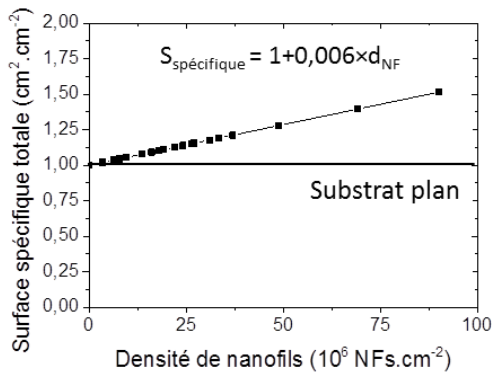


Figure I-10 : Surface spécifique d'un nanonet en fonction de la densité de nanofils de Si (diamètre 100 nm, longueur, 10 μ m) (Serre, 2014).

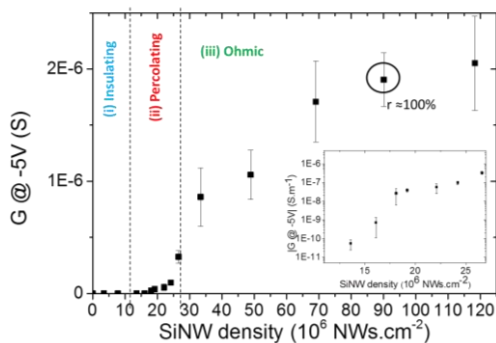


Figure I-11 : Conductance de nanonets de Si en fonction de la densité de nanofils de Si (dégénérés type n) (Serre, 2014).

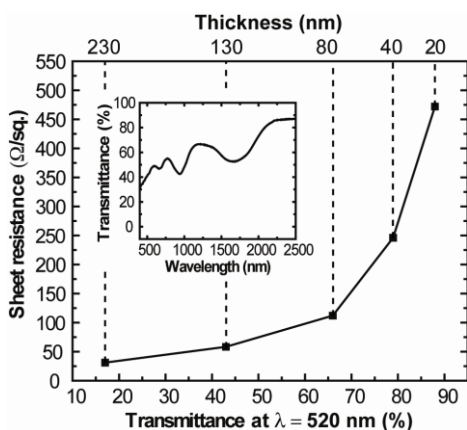


Figure I-12 : Evolution du couple résistance de feuille/transmittance en fonction de l'épaisseur pour des nanonets de carbone (Aguirre, 2007).

nanostructures sont organisées au sein du nanonet. Ces propriétés incluent :

- (i) *Surface spécifique élevée* : en raison de la structuration résultant des nanostructures 1D composant les nanonets, la surface spécifique des nanonets est plus élevée que celle des films minces (Figure I-10). Les avantages des nanofils de silicium liés à leur surface spécifique élevée ont largement été démontrés pour la détection chimique et biologique atteignant des limites de détection de protéines de l'ordre du pM (Cui et al., 2001).
- (ii) *Porosité élevée* : un nanonet étant un enchevêtrement de nanostructures unidimensionnelles, de nombreux espaces vides sont présents au sein de la structure et permettant l'insertion de matériaux fonctionnels (Hu et al., 2010).
- (iii) *Conductivité électrique* : lorsque les nanostructures sont conductrices et que le seuil de percolation est atteint, les porteurs de charge peuvent circuler à travers le nanonet qui devient alors conducteur à son tour (Figure I-11). Cependant la problématique de la jonction nanofil/nanofil est fondamentale, comme nous avons pu l'illustrer lors de la thèse de Pauline Serre portant sur les nanonets de silicium
- (iv) *Transparence optique* : les nanonets à base de nanostructures à fort facteur de forme possèdent une transparence élevée qui approche 100% pour des facteurs de formes tendant vers l'infini. Comme nous le montrerons dans la Partie IV (p 59), les nanonets à base de nanotubes de carbone sont des candidats prometteurs en remplacement des oxydes métalliques pour la formation d'électrodes transparentes (Figure I-12).
- (v) *Résistance mécanique et flexibilité* : un nanonet composé d'un entrelacement de nanostructures 1D est très flexible comparé aux films minces. De plus, lorsque les nanostructures ont un très grand facteur de forme, la résistance mécanique est importante. Par exemple, ces structures en réseau sont en mesure de s'adapter à

la morphologie des substrats sans cassure comme le montre l'image MEB d'un nanonet de ZnO sur une marche de 500 nm d'oxyde de silicium (Figure I-13) et peuvent également être suspendues, comme nous le montrerons à la partie IV.2 (p 65).

- (vi) *Reproductibilité et tolérance à la faute* : à l'échelle macroscopique, les nanonets sont composés de millions de nanostructures 1D. Il en résulte donc que les propriétés observées bénéficient d'un effet statistique en moyennant les propriétés des nanostructures individuelles. Par conséquent, les propriétés des nanonets sont plus reproductibles que celles des nanostructures individuelles, comme nous le montrerons dans la partie III.2 (p 56). De plus, lorsqu'un chemin de percolation au sein du nanonet est rompu en raison d'une nanostructure défectueuse, de nombreux autres chemins demeurent et permettent le maintien des propriétés observées.
- (vii) *Composants de haute qualité* : il est relativement facile de synthétiser des nanostructures 1D sans défaut et sur de grandes zones permettant ainsi d'améliorer les propriétés électriques et optiques des nanonets.
- (viii) *Fonctionnalisation possible* : en attachant des espèces chimiques ou des matériaux nanométriques tels que des nanoparticules (Figure I-14), il est possible d'ajouter des propriétés aux nanonets grâce à la synergie entre les nanoparticules et les nanostructures 1D.

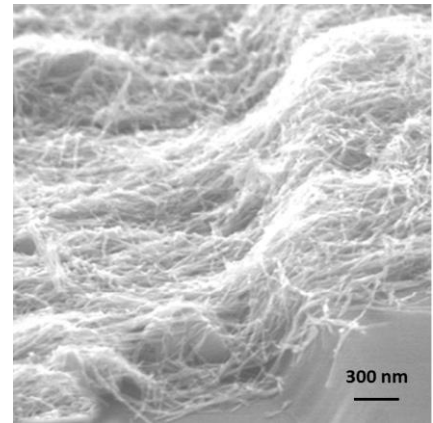


Figure I-13 : Nanonet de ZnO dont la flexibilité lui permet de s'adapter au relief du substrat. [P5]

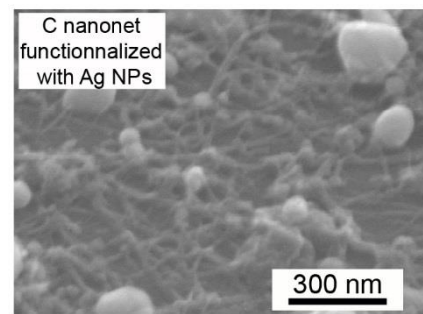


Figure I-14 : Nanonet de carbone fonctionnalisé avec des nanoparticules d'argent

En se focalisant sur l'une ou plusieurs de ces propriétés, il est possible de mettre en avant diverses fonctionnalités pour les nanonets. Ainsi, dans la suite de ce manuscrit, nous illustrerons ces propriétés, leurs avantages et les fonctionnalités qui en découlent, en s'appuyant sur les différents nanonets étudiés au cours de mes projets de recherche : nanonet à base de nanotubes de carbone, de nanofils de silicium et de nanofils de ZnO. Chacune des parties qui suit peut être lue indépendamment l'une de l'autre.

Ainsi les propriétés, ou combinaisons de propriétés, illustrées seront :

- Reproductibilité et tolérance à la faute (Partie III p 51)
- Transparence, conduction et flexibilité (Partie IV p 59)
- Conductivité électrique et percolation (Partie V p 69)

Enfin, dans une dernière partie, nous montrerons que les nanonets constituent également un point de départ intéressant vers des architectures innovantes (Partie VI p 79).

Auparavant, la prochaine partie présente l'ensemble de la production scientifique associée à ces travaux et par thématique.

Partie II. Production scientifique

Dans cette partie est rassemblée la production scientifique associée à mes travaux de recherche. Tout d'abord une vue synthétique est présentée, en nombre par type de production (Tableau II-1) et en nombre par année (Figure I-1). Deux périodes de moindre production s'observe sur la Figure I-1. Tout d'abord 2004/2005, qui fait suite à ma nomination en tant que maitresse de conférences à Grenoble en septembre 2003 et où il m'a fallu, d'une part, préparer mon service d'enseignement et d'autre part, m'intégrer à une nouvelle thématique de recherche dans un nouveau milieu scientifique. Le bassin Grenoblois est extrêmement riche de potentialités et de possibilités en termes d'offre scientifique, le revers de la médaille et qu'il est, au départ,

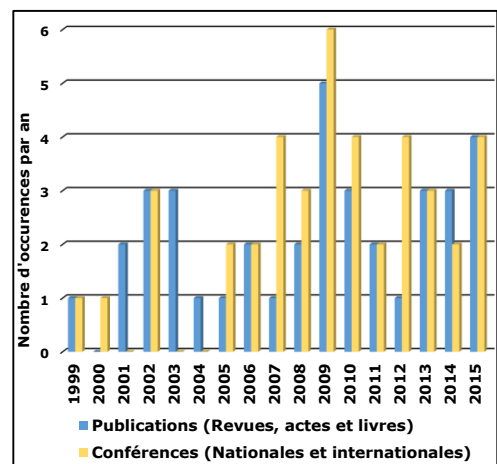


Figure I-1 : Nombre de publications (revues à comité de lecture et actes de congrès) (gauche) et nombre de communications en conférences (droite) par année

Tableau II-1 : Nombre d'occurrence par type de production et part de première auteure

	Revue à comité de lecture	Acte de congrès	Chapitres de livres	Communications en conférences	Conférences invitées (Congrès et Séminaires)	Brevet
Nombre	18	12	6	41	5	1
Dont en 1 ^{ère} auteure	6	5	1	8	NA	NA

particulièrement difficile de s'y retrouver. Ensuite, 2011/2012, période qui coïncide à la naissance de mes deux enfants et lors de laquelle mon activité professionnelle a été ralentie.

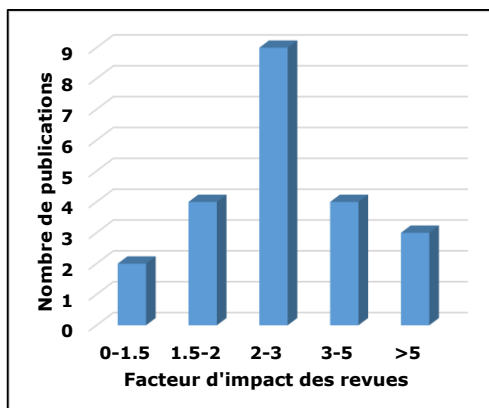


Figure II-2 : Nombre de publications en fonction du facteur d'impact des revues

Enfin, une analyse de la visibilité des revues choisies pour la publication de mes travaux (Figure II-2) démontre un bon équilibre entre les divers types de revues avec une majorité de publications dans des revues dont le facteur d'impact est compris entre 2 et 3.

Dans la suite, plutôt qu'une présentation chronologique des articles, j'ai choisi d'en faire une présentation thématique afin de faciliter l'accès à chacun des sujets de recherche, à savoir :

- Nanonets
- Nanofils semiconducteurs
- Oxydes en couches minces
- Nanocristaux de silicium

Toutefois, la liste des communications dans des congrès internationaux et nationaux est présentée en fin de chapitre de manière chronologique.

II.1 Publications par thématiques

II.1.1 Projet de recherche principal (2007 puis 2011 – présent):

Nanonets

[le nombre entre parenthèses renvoie au nombre de publications en première auteure]

7 publications (3); 1 publication de conférence à comité de lecture ;

2 chapitres de livre

1 conférence invitée ; 14 conférences

1 brevet

Publications (P) et actes de congrès (A)

- P1. **Low temperature processing to form oxidation insensitive electrical contact at silicon nanowire/nanowire junctions.**
C. Ternon, P.Serre, JM. Lebrun, V. Brouzet, M. Legallais, S. David, T. Luciani, C. Pascal, T. Baron, JM. Missiaen
Advanced Electronic Materials (accepté)
- P2. **Percolating silicon nanowire networks with highly reproducible electrical properties.**
P. Serre, M. Mongillo, P. Periwal, T. Baron, and C. Ternon,
Nanotechnology **26**, 015201 (2015)
- P3. **Silicon nanonet for biological sensing applications with enhanced optical detection ability.**
P. Serre, V. Stambouli-Séné, M. Weidenhaupt, T. Baron, C. Ternon
Biosensors and Bioelectronics **68**, 336-342 (2015)
- P4. **Carbon nanotube sheet as top contact electrode for nanowires: highly versatile and simple process.**
C. Ternon, F. Dupas, S. Stein, C. Aguirre, F. Dhalluin and T. Baron,
J. Nanosc. Nanotech. **15**, 1669-1673 (2015)
- A1. **Role of Nanowire Length in Morphological and Electrical Properties of Silicon Nanonets.**
P. Serre, P. Chapron, Q. Durlin, A. Francheteau, A. Lantreibecq, C. Ternon
Microelectronics and Electronics (PRIME), 10th Conference on Ph.D (2014)
doi : 10.1109/PRIME.2014.6872755.
- P5. **High aspect ratio semiconducting nanostructure random networks: highly versatile materials for multiple applications.**
C. Ternon, P. Serre, G. Rey, C. Holtzinger, P. Periwal, M. Martin, T. Baron, V. Stambouli, and M. Langlet,
Phys. Status Solidi RRL **7**, 919-923 (2013) / DOI 10.1002/pssr.201308047
- P6. **Fabrication of silicon nanowire networks for biological sensing.**
P. Serre, C. Ternon, V. Stambouli, P. Periwal and T. Baron,
Sensors and Actuators B **182**, 390-395 (2013)
- P7. **Carbon nanotubes as injection electrodes for organic thin film transistor devices.**
C. M. Aguirre, C. Ternon, M. Paillet, P. Desjardins and R. Martel,
Nanoletters, **9** (4) 1457-61 (2009).

Chapitres de livres

- C1. **Chapter 1 Fabrication of nanowires.**
J. Bolten, P.E. Hellström, M. Östling, C. Ternon, P. Serre,
Beyond-CMOS Nanodevices 1, Partie 1 Silicon nanowire bio-chemical sensors, First Edition, edited by Francis Balestra. (2014). Published by ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc.
- C2. **Chapter 2 Functionalization of Si based NW FETs for DNA detection.**
V. Stambouli, C. Ternon, P. Serre, L. Fradetal,
Beyond-CMOS Nanodevices 1, Partie 1 Silicon nanowire bio-chemical sensors, First Edition, edited by Francis Balestra. (2014). Published by ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc.

Brevet

- B1. **Matériau nanostructuré semi-conducteur polycristallin.**
P.Serre, T. Baron, C. Ternon,
Déposé le 24/11/2014

II.1.2 Projet de recherche secondaire (2005 – présent) : Nanofils semiconducteurs

[le nombre entre parenthèses renvoie au nombre de publications en première auteure]

*4 publications; 4 publications de conférences à comité de lecture (1) ; 2 publications soumises
2 chapitres de livre
1 conférence invitée ; 17 conférences*

Publications (P) et actes de congrès (A)

- P8. **Morphological and electrical characterization of ZnO nanocomposites in dye-sensitized solar cells.**
G. Rey, N. Karst, B. Doisneau, H. Roussel, P. Chaudouet, V. Consonni, C. Ternon, and D. Bellet,
J. Renewable Sustainable Energy **3**, 059101 (2011)
- P9. **Fabrication and characterization of a composite ZnO semiconductor as electron transporting layer in dye-sensitized solar cells.**
N. Karst, G.Rey, B.Doisneau, H.Roussel, R.Deshayes, V.Consonni, C. Ternon, D.Bellet,
Materials Science and Engineering B **176**, 653-659 (2011).
- A2. **Zinc oxide nanostructured material for dye sensitized solar cells.**
G. Rey, N. Karst, V. Consonni, C. Jimenez, L. Rapenne, B. Doisneau, C. Ternon, D. Bellet,
Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Article number 5616827, 3260-3263 (2010)
- P10. **Multifunctional oxide nanostructures by metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD).**
F. Weiss, M. Audier, A. Bartasyte, D. Bellet, C. Girardot, C. Jimenez, J. Kreisel, S. Pignard, M. Salaün, C. Ternon,
Pure and Applied Chemistry **81** 1523-1534, (2009)

- A3. **Growth of ZnO nanowires by MOCVD: fundamental role of the substrate.**
C. Ternon, G. Rey, M. Labeau, N. Thire, C. Jimenez, L. Rapenne and D. Bellet,
ECS Trans. **25**, 437-443 (2009)
- A4. **Comparison of CBD and MOCVD method for ZnO nanowires growth dedicated to dye sensitized solar cells.**
G. Rey, H. Majidi,, M. Le Rouzic, N. Bruyant, L.Rapenne, C. Jimenez, M. Labeau, J. B. Baxter, C. Ternon, D. Bellet,
Proceedings 24rd EuPVSEC 613-617 (2009)
- A5. **ZnO Nanowire-based dye-sensitized solar cells: investigation of growth conditions.**
C. Ternon, G. Rey, N. Thiré, D. Bellet,
Proceedings 23rd EuPVSEC 214-217 (2008)
- P11.**Si nanowires growth and characterization using a microelectronics-compatible catalyst: PtSi ,**
T. Baron, M. Gordon, F. Dhalluin, C. Ternon, P. Ferret, P. Gentile,
Appl. Phys. Lett. **89**, 233111 (2006)

Chapitres de livres

- C3. **Emerging nanotechnology for integration of nanostructures in nanoelectronic devices**
, T. Baron, C. Agrafeil, F. Dhalluin, M. Kogelschtaz, G. Cunge, T. Chevolleau, B. Salem, B. Salhi, H. Abed, A. Potié, L. Latu-Romain, C. Ternon, L. Montès, P. Mur, G. Molas, B. De Salvo, E. Jalaguier, T. Ernst, P. Ferret, P. Gentile, N. Pauc. *Future Trends in Microelectronics: From nanophotonics to sensor and energy*, pp183-190, 08/2010.
- C4. **Gold Catalyzed Silicon Nanowires: Defects in the Wires and Gold on the Wires**
M I den Hertog, J L Rouviere, F Dhalluin, P Gentile, P Ferret, C Ternon, T Baron
Microscopy of Semiconducting Materials 2007, Springer Proceedings in Physics
Volume 120, pp 217-220 (2008),

II.1.3 Autres projets de recherche (2003 – présent) : Oxydes en couches minces

[le nombre entre parenthèses renvoie au nombre de publications en première auteure]

2 publications ; 3 publications de conférences à comité de lecture (1)

6 conférences

Publications (P) et actes de congrès (A)

- P12.**Electron scattering mechanisms in fluorine-doped SnO2 thin films**
G. Rey, C. Ternon, M. Modreanu, X. Mescot, V. Consonni, D. Bellet,
J. Appl. Phys. **114**, 183713 (2013).
- A6. **Atomic Layer Deposition of TiO2 ultrathin films on 3D substrates for energy applications.**
A. Soum-Glaude, L. Tian, E. Blanquet, V. Brizé, L. Cagnon, G. Giusti, R. Salhi, S. Daniele, C. Ternon and D. Bellet,
MRS Proceedings **1439** 63-68 (2012)

- A7. **Structural properties of films grown by magnetron sputtering of a BiFeO₃ target.**
C. Ternon, J. Thery, T. Baron, C. Ducros, F. Sanchette and J. Kreisel,
Thin Solid Films **515**, 481-484 (2006).
- A8. **Pulsed metalorganic chemical vapor deposition of iron oxides and bismuth-iron oxides.**
J. Thery, T. Baron, C. Dubourdieu, C. Ternon, B. Pelissier, H. Roussel, S. Coindeau and I.-L. Prejbeanu,
Silicon Nitride and Silicon Dioxide Thin Insulating Films and Other Emerging Dielectrics VIII, pp498-509 (PV 2005-01 - ISBN 1-56677-459-4, R. E. Sah, M. J. Deen, J. Zhang, J. Yota, and Y. Kamakura)
- P13. **MOCVD of BiFeO₃ thin films on SrTiO₃**,
J. Thery, C. Dubourdieu, T. Baron, C. Ternon, H. Roussel, F. Pierre,
Chem. Vap. Depos. **13**, 232 (2007)

II.1.4 Travaux de thèse (2000 – 2003): Nanocristaux de silicium

[le nombre entre parenthèses renvoie au nombre de publications en première auteure]

5 publications (3); 4 publications de conférences à comité de lecture (2)

2 chapitres de livre

4 conférences, 2 séminaires invités

Publications (P) et actes de congrès (A)

- P14. **Silicon-rich SiO₂/SiO₂ Multilayers : a promising material for the Third Generation of Solar Cell.**,
F. Gourbilleau, C. Ternon, D. Maestre, O. Palais and C. Dufour,
J. App. Phys. **106**, 013501 (2009).
- P15. **Roles of interfaces in nanostructured silicon luminescence.**
C. Ternon, C. Dufour, F. Gourbilleau and R. Rizk,
Eur. Phys. J. B **41**, 325-332 (2004).
- A9. **Si/SiO₂ multilayers: elaboration by reactive magnetron sputtering and photoluminescence emission.**
C. Ternon, F. Gourbilleau, R. Rizk and C. Dufour,
Phys. E **16**, 517-222 (2003).
- A10. **Effect of swift heavy ions on the photoluminescence properties of Si/SiO₂ multilayers.**
F. Gourbilleau, C. Ternon, X. Portier, P. Marie, M. Levalois, R. Rizk and C. Dufour,
Phys. E **16**, 434-438 (2003).
- A11. **Anneal temperature dependence of Si/SiO₂ superlattice photoluminescence.**
X. Portier, C. Ternon, F. Gourbilleau, C. Dufour and R. Rizk,
Phys. E **16**, 439-444 (2003).
- P16. **Room-temperature visible light emission from Si/SiO₂ multilayers : Roles of interface electronic states and silicon phase.**
C. Ternon, F. Gourbilleau, C. Dufour, J.L. Doualan and B. Garrido,
J. Lumin. **99**, 361-364 (2002).
- P17. **An original approach for the fabrication of Si/SiO₂ multilayers using reactive magnetron sputtering.**
C. Ternon, F. Gourbilleau, X. Portier, P. Voivenel and C. Dufour,
Thin Solid Films **419**, 5-10 (2002).

- P18. **Si-rich/SiO₂ nanostructured multilayers by reactive magnetron sputtering.**
F. Gourbilleau, X. Portier, C. Ternon, P. Voivenel, R. Madelon, and R. Rizk
Appl. Phys. Lett. **78**, 3058-3060 (2001).
- A12. **Photoluminescence features of Si/SiO₂ superlattices produced by reactive magnetron sputtering.**
C. Ternon, F. Gourbilleau, X. Portier, P. Voivenel, R. Madelon and R. Rizk,
Solid State Phenomena Vols **80-81**, pp. 249-254 (2001).

Chapitres de livres

- C5. **Formation of Si-nc by reactive magnetron sputtering.**
F. Gourbilleau, C. Ternon, C. Dufour, X. Portier, and R. Rizk.
In Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications. Edited by Lorenzo Pavesi and Rasit Turan, Eds Wiley, ISBN: 978-3-527-32160-5 (2010)
- C6. **Emission properties of Si-rich silicon oxide / silica multilayers synthesized by reactive magnetron sputtering.**
C. Ternon, F. Gourbilleau, C. Dufour, R. Madelon, X. Portier and R. Rizk,
Recent Research Developments in Materials Science and Engineering, Transworld research Network, 215-234 (2002).

II.2 Participation à des congrès

II.2.1 Conférences invitées, écoles thématiques et séminaires

1. **High aspect ratio nanostructure networks: highly versatile material for multiple applications**
Céline Ternon
FAW 2013 French American Workshop, Juillet 2013, Grenoble France
2. **Potentials of nanowires in photovoltaics.**
Céline Ternon.
3SN'2008, Summer School on Semiconductor Nanowires, Juin 2008, Roscoff France
3. **Luminescent silica and silicon based nanostructures: from fabrication by reactive magnetron sputtering to photoluminescence modelling.**
C. Ternon
Institut for Atomic and Molecular Physics, Avril 2003, Amsterdam Pays-Bas
4. **A new approach for the fabrication of Si/SiO₂ superlattices using a reactive magnetron sputtering**
C. Ternon
Institut für Physikalische Elektronik, Janvier 2001, Stuttgart Allemagne

II.2.2 Congrès internationaux

1. **Silicon nanonets: promising electrically active material with long-term performances**
C. Ternon, P. Serre, J.-M. Lebrun, M. Legallais, S. David, T. Luciani, C. Pascal, T. Baron, J.-M. Missiaen
EMRS Fall Meeting, Septembre 2015, Varsovie Pologne, - *Communication orale*

2. **ZnO nanowire networks - Fabrication and application to label-free electrical DNA biosensors**
T. Demes, C. Ternon, M. Langlet, V. Stambouli
EMRS Fall Meeting, Septembre 2015, Varsovie Pologne, - *Communication orale*
3. **Nanomaterials and their integration on a Si platform**
T. Baron, F. Bassani, V. Brouzet, M. Billaud, P. Periwal, J. Moeyaert, T. Luciani, Y. Bogumilowicz, M. Martin, R. Cipro, V. Gorbenko, H. Boutry, B. Salem, T. Ernst, JP Barnes, P. Serre, C. Ternon, R. Alcotte
CMOSETR 2015, Mai 2015, Vancouver Canada - *Communication orale invitée*
4. **Silicon nanonets as promising 2D materials for innovative devices**
P. Serre, V. Brouzet, M. Legallais, B. Salem, T. Baron and C. Ternon,
EuroSOI-Ulis janvier 2015, Bologne, Italie. *Présentation poster*.
5. **Silicon nanonets for biological sensing applications with enhanced optical detection ability**
P. Serre, V. Stambouli-Séné, M. Legallais, M. Weidenhaupt, T. Baron, C. Ternon,
HYMA mars 2015, Sitges, Espagne. *Présentation poster*
6. **Silicon nanowire nanonet based DNA sensors for enhanced fluorescence signal**
P. Serre, V. Stambouli, P. Periwal, T. Baron and C. Ternon
BIOSENSORS 2014, 24th World Congress on Biosensors, Mai 2014 Melbourne Australia,
Présentation poster
7. **Role of Nanowire Length in Morphological and Electrical Properties of Silicon Nanonets**
P. Serre, P. Chapron, Q. Durlin, A. Francheteau, A. Lantreibecq, C. Ternon
Prime 2014, janvier 2014 Grenoble France, *Communication orale*
8. **Texture development and electron scattering mechanisms in fluorine-doped SnO₂ thin films.**
V. Consonni, G. Rey, G. Giusti, M. Modreanu, C. Ternon, and D. Bellet
MRS Décembre 2013, Boston USA, Symposium M, *Communication orale*
9. **High aspect ratio nanostructure random networks: highly versatile material for multiple applications.**
C. Ternon, P. Serre, C. Holtzinger, P. Periwal, C.M. Aguirre, T. Baron, V. Stambouli, M. Langlet
ICON 2013, 5th International Conference on One Dimensional Nanomaterials
Septembre 2013, Annecy France *Présentation poster*
10. **Elaboration of a DNA sensor based on a random silicon nanowire network,**

P. Serre, V. Stambouli, M. Mongillo, P. Periwal, T. Baron and C. Ternon
ICON 2013, 5th International Conference on One Dimensional Nanomaterials
Septembre 2013, Annecy France *Présentation poster*
11. **Conductive randomly oriented silicon nanowire networks for biological sensing.**
P. Serre, C. Ternon, V. Stambouli, M. Mongillo and T. Baron
E-MRS 2012 Fall Meeting, septembre 2012, Varsovie Pologne *Communication orale*
12. **Atomic Layer Deposition of TiO₂ ultrathin films on 3D substrates for energy applications**
A. Soum-Glaude, L. Tian, E. Blanquet, V. Brizé, L. Cagnon, G. Giusti, R. Salhi, S. Daniele, C. Ternon and D. Bellet
MRS Spring Meeting, Avril 2012, San Francisco, USA, *Présentation poster*

13. **ZnO / CdTe core shell nanowires on tin dioxide thin films for solar cells**
V. Consonni, G. Rey, M. Jolliot, E. Puyoo, B. Doisneau, H. Roussel, C. Ternon, S. Renet, and D. Bellet.
MRS Décembre 2011, Boston USA, Symposium O, *Présentation poster*
14. **ZnO nanowire-based radial structures for photovoltaic applications**
V. Consonni, G. Rey, J. Bonaimé, N. Karst, B. Doisneau, H. Roussel, C. Ternon, S. Renet, and D. Bellet.
5th Nanowire Growth Workshop Novembre 2010, Rome Italie, *Présentation poster*
15. **Zinc oxide nanostructured material for dye sensitized solar cells**
G. Rey, N. Karst, V. Consonni, C. Jimenez, L. Rapenne, B. Doisneau, C. Ternon, D. Bellet,
35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, PVSC 2010, juin 2010, Honolulu Hawaii, *Communication orale*
16. **Innovative material for electron transporting layer in dye sensitized solar cells**
N. Karst, G. Rey, B. Doisneau, H. Roussel, R. Deshayes, V. Consonni, C. Ternon, D. Bellet
1st European Energy Conference, Avril 2010, Barcelone Espagne, *Présentation poster*
17. **Growth of ZnO nanowires by MOCVD: fundamental role of the substrate**
C. Ternon, G. Rey, M. Labeau, N. Thire, C. Jimenez, L. Rapenne and D. Bellet
216th Meeting of the Electrochemical Society / EuroCVD-17, Octobre 2009, Vienne Autriche *Présentation poster*
18. **Comparison of CBD and MOCVD method for ZnO nanowires growth dedicated to dye sensitized solar cells**
G. Rey, H. Majidi,, M. Le Rouzic, N. Bruyant, L.Rapenne, C. Jimenez, M. Labeau, J. B. Baxter, C. Ternon, D. Bellet
24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Septembre 2009, Hambourg Allemagne - *Présentation poster*
19. **X-Ray investigation of nanostructured materials for Photovoltaic applications**
D. Bellet, E. Bellet-Amalric, H. Roussel, S. Coindeau, N. Bruyant, G. Rey, C. Ternon, S. Huang, G. Conibeer.
E-MRS 2009 Spring Meeting, Juin 2009, Strasbourg France - *Communication orale invitée*
20. **X-Ray diffraction of nanostructured ZnO for solar cells**
N. Bruyant, G. Rey, M. Le Rouzic, D. Bellet, C. Ternon
E-MRS 2009 Spring Meeting, Juin 2009, Strasbourg France - *Communication orale*
21. **Investigation of the growth of transparent conductive oxide and ZnO nanowires for dye sensitized solar cells**
G. Rey, C. Ternon, D. Bellet,, A. Bionaz, N. Bruyant, C. Jimenez, J.L. Deschanvres, M. Labeau
E-MRS 2009 Spring Meeting, Juin 2009, Strasbourg France - *Présentation poster*
22. **X-Ray characterization of silicium quantum dots and ZnO nanowires**
N. Bruyant, D. Bellet, G. Rey, C. Ternon, F. Delachat and A. Slaoui
E-MRS 2009 Spring Meeting, Juin 2009, Strasbourg France - *Communication orale*
23. **ZnO Nanowire-based dye-sensitized solar cells: investigation of growth conditions**
C. Ternon, G. Rey, N. Thiré, D. Bellet
23rd EU PVSEC (23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference), Septembre 2008, Valence Espagne - *Communication orale*

24. **Influence of thickness on the epitaxial stabilization of SmNiO₃ thin films**
Cécile Girardot, F. Conchon, A. Boule, L. Rapenne-Homand, N. Ihzaz, C. Ternon, F. Weiss, N. Caillault, R. Guinebretière, J. Kreisel, S. Pignard
EuroCVD-16, Septembre 2007, Den Haag Pays Bas - *Présentation poster*

25. **Carbon Nanotube Networks for optoelectronic applications**
B. Cardin St-Antoine, C. M. Aguirre, C. Ternon, P. Desjardins, R. Martel
2nd Workshop on Nanotube optics and Nanospectroscopy: WONTON 07, juin 2007, Montréal Canada - *Présentation poster*

26. **1D carbon nanotube electrodes**
C. M. Aguirre, C. Ternon, M. Paillet, B. St-Antoine, P. Desjardins, R. Martel
2007 APS March meeting, Mars 2007, Denver USA - *Communication orale*

27. **In-situ characterization of iron oxide quantum dots and thin film growth using AFM**
J. Théry, M. Gordon, T. Baron, C. Dubourdieu, C. Ternon, H. Roussel
2006 MRS Fall Meeting, Décembre 2006, Boston USA - *Communication orale*

28. **Feasibility of Si Nanowire Integration: CVD Growth, Characterization and Comparison of Au vs PtSi Catalysts**
T. Baron, M. Gordon, F. Dhalluin, M. Den Hertog, P. Ferret, P. Gentile, C. Ternon, K. Aissou and J.-L. Rouviere
2006 MRS Fall Meeting, Décembre 2006, Boston USA - *Communication orale*

29. **Structural properties of films grown by magnetron sputtering of a BiFeO₃ target**
C. Ternon, J. Thery, T. Baron, C. Ducros, F. Sanchette and J. Kreisel
13th International Congress on Thin Films / 8th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ICTF 13/ACSIN 8), Juin 2005, Stockholm Suède - *Communication orale*

30. **Pulsed metalorganic chemical vapor deposition of iron oxides and bismuth-iron oxides**
J. Thery, T. Baron, C. Dubourdieu, C. Ternon, B. Pelissier, H. Roussel, S. Coindeau and I.-L. Prejbeanu,
207th Spring Meeting of the Electrochemical Society, Mai 2005, Quebec City Canada, - *Communication orale*

31. **Si/SiO₂ multilayers: elaboration by reactive magnetron sputtering and photoluminescence emission**
C. Ternon, F. Gourbilleau, R. Rizk and C. Dufour
E-MRS 2002 Spring Meeting, Juin 2002, Strasbourg France - *Communication orale*

32. **Effect of swift heavy ions on the photoluminescence properties of Si/SiO₂ multilayers**
F. Gourbilleau, C. Ternon, X. Portier, P. Marie, M. Levalois, R. Rizk and C. Dufour
E-MRS 2002 Spring Meeting, Juin 2002, Strasbourg France - *Présentation poster*

33. **Anneal temperature dependence of Si/SiO₂ superlattice photoluminescence**
X. Portier, C. Ternon, F. Gourbilleau, C. Dufour and R. Rizk
E-MRS 2002 Spring Meeting, Juin 2002, Strasbourg France - *Présentation poster*

34. **Photoluminescence features of Si/SiO₂ superlattices produced by reactive magnetron sputtering**
C. Ternon, F. Gourbilleau, X. Portier, P. Voivenel, R. Madelon and R. Rizk
Polyse 2000, Septembre 2000, Saint-Malo France - *Communication orale*

II.2.3 Congrès nationaux

- 1. Fabrication and electrical characterisations of silicon nanowire networks : towards an integration into DNA sensors**
P. Serre, C. Ternon, V. Stambouli and T. Baron,
Workshop GDR « Nanofil, nanotubes, semiconducteurs », Novembre 2012, Rennes, France, *Présentation poster*
- 2. Electron transport in polycrystalline thin films of fluorine doped tin oxide**
Rey G., Consonni V., Ternon C., Bellet D.
NanoTCMs Workshop juin 2012 Grenoble France - *Présentation poster*
- 3. ZnO nanowire-based core shell structures for solar cells**
V. Consonni, G. Rey, M. Jolliot, E. Puyoo, B. Doisneau, H. Roussel, E. Appert, C. Ternon, S. Renet and D. Bellet
2ème Colloque National ZnO. Juin 2011, Paris, France, *Communication orale*
- 4. Fabrication and characterization of ZnO composite film for dye sensitized solar cells application**
N. Karst, G. Rey, B. Doisneau, H. Roussel, R. Deshayes, V. Consonni, C. Ternon, D. Bellet
12^{ème} journée de la matière condensée, Août 2010, Troyes France, *Présentation poster*
- 5. Élaboration de matériaux innovants en couches minces par MOCVD pour les cellules solaires de troisième génération**
J.L. Deschanvres, S. Forissier, A. Peireira, B. Moine, G. Rey, C. Ternon and D. Bellet
Matériaux 2010, Octobre 2010, Nantes, France, *Communication orale*
- 6. Growth of ZnO nanowires by metal-organic chemical vapor deposition.**
H. Abed, M. Bonvalot, T. Baron, M. Kogelschatz, F. Dhalluin, C. Jiménez, M. Labeau, E. Sarigiannidou, C. Ternon, C. Vallée, O. Joubert
Workshop " Oxydes fonctionnels pour intégration en micro- et nano-électronique ", Juin 2008, Autrans France - *Communication orale*
- 7. Croissance de nanofils de ZnO en vue de la réalisation de cellules solaires à colorant**
C. Ternon, G. Rey, N. Thiré, D. Bellet.
Journée annuelle de la SF2M, juin 2008, Paris France - *Communication orale*
- 8. Carbon Nanotube Networks: Exceptional Electrical Properties**
C. M. Aguirre, B. Cardin St-Antoine, E. Adam, M. Paillet, C. Ternon, P. Desjardins, R. Martel
Congrès annuel du RQMP (Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe) Mai 2007, Montréal Canada - *Présentation poster*

Partie III. Reproductibilité / tolérance à la faute

Il existe dans la littérature différentes méthodes pour l'assemblage de réseaux bidimensionnels, toutes basées sur l'assemblage en milieu humide. Les nanostructures peuvent être incluses dans un milieu polymérique ou libres. S'agissant d'exploiter les propriétés de surfaces des nanostructures, nous nous intéresserons uniquement aux cas où la surface des nanostructures est laissée libre. Ainsi, dans ce cadre, les principales méthodes d'assemblage sont le spray-coating (Madaria et al., 2011), l'enduction par rotation (Meitl et al., 2004), l'auto-assemblage par la méthode Langmuir-Blodgett (Acharya et al., 2006) ou induite par fonctionnalisation de surfaces (Heo et al., 2008), ou encore la filtration sous vide (Dalal et al., 2008; De et al., 2009; Mulazimoglu et al., 2013; Wu et al., 2004). Parmi ces méthodes, la filtration sous vide, méthode choisie pour la réalisation de ce travail, est particulièrement attractive du fait de sa versatilité, d'une mise à l'échelle simple et du contrôle et de l'homogénéité des réseaux élaborés.



Thierry Luciani, LTM, Grenoble
Bassem Salem, LTM, Grenoble
Thierry Baron, LTM, Grenoble
Michel Langlet, LMGP, Grenoble



Carla Aguire Ph.D, 2007
Patrick Desjardins, Ecole
Polytechnique de Montréal
Richard Martel, Université de Montréal



Pauline Serre Ph.D, 2014
Thomas Demes-Causse Ph.D st,
2014-

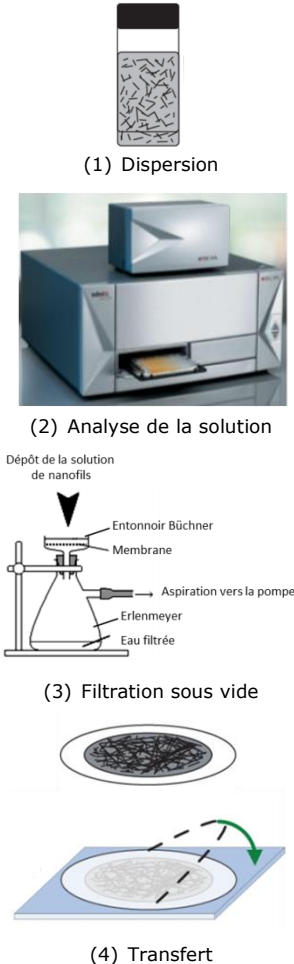


Figure III-1: Formation des nanonets de silicium : (a) dispersion des nanofils, (b) analyse de la solution de nanofils par spectroscopie d'absorbance, (c) filtration sous vide et (d) transfert sur substrat par dissolution de la membrane dans l'acétone. (Serre, 2014)

III.1 Reproductibilité morphologique

III.1.1 Méthode d'assemblage

Les réseaux bidimensionnels sont réalisés à partir des nanostructures à grand facteur de forme (nanofils de Si ou de ZnO, nanotubes de carbone) et leur mise en forme se déroule en quatre grandes étapes schématisées sur la Figure III-1 :

- (1) La dispersion des nanostructures en solution par voie ultrasonique.
- (2) L'analyse de la solution par spectroscopie d'absorbance ou toute autre méthode adéquate afin de contrôler la quantité de nanostructures en solution.
- (3) L'assemblage du nanonet par la méthode de filtration sous vide (Wu et al., 2004).
- (4) Le transfert du nanonet du filtre vers le substrat désiré par report et dissolution du filtre.

III.1.2 Maitrise de la solution

L'élément fondamental de ce procédé est la maîtrise de la solution. En effet, de la quantité de nanofils en suspension dépendra la densité du nanonet, laquelle influence directement les propriétés du matériau obtenu (Ferrer-Anglada et al., 2004; Gruner, 2006). Malheureusement, il n'existe actuellement pas de méthode simple et systématique pour déterminer une telle concentration. Ainsi, bien que difficilement quantifiable, maîtriser celle-ci est un élément indispensable à la reproductibilité des réseaux bidimensionnels élaborés. Pour cela, une méthode d'étalonnage de la solution a été mise au point.

Ainsi, la spectroscopie d'absorbance est une méthode expérimentale simple à mettre en œuvre qui permet de produire des solutions reproductibles : toutes choses par ailleurs étant fixes (géométrie de la nanostructure, matériau, volume de solution étudié...), une valeur d'absorbance donnée est caractéristique d'une quantité de nanostructures en solution. Choisir un volume de solution à filtrer revient alors à fixer la densité en nanostructures

Tableau III-1 : Longueurs d'onde et énergies d'absorbance typiques des nanostructures étudiées

Nanostructure	Longueur d'onde d'absorbance (nm)	Energie d'absorbance (eV)	Commentaires
Nanotube de carbone	730	1,7	Transition E_{11}^{met}
	950	1,3	Transition E_{22}^{SC}
Nanofils de silicium	400	3,1	Bande interdite directe
Nanofils de ZnO	374	3,31	Bande interdite

du réseau à assembler, étant donné que toute nanostructure présente en solution est collectée à la surface du filtre et contribue donc à l'assemblage du nanonet.

Ainsi, pour chaque nanostructure, il est nécessaire de définir la ou les longueur(s) d'onde d'absorbance typique du matériau (Tableau III-1), d'effectuer un test de linéarité entre cette absorbance et la concentration en nanostructures (Figure III-2), d'étudier la stabilité de la solution en lien avec la vitesse d'agglomération des nanostructures (Figure III-3). Enfin, il importe de définir une valeur de référence pour l'absorbance qui est garante de la maîtrise de la densité en nanostructures des réseaux assemblés, comme nous l'illustrerons dans la partie suivante pour des nanonets de silicium.

Pour ce qui concerne les nanofils, nous travaillons actuellement à la mise au point d'une méthode systématique qui nous permettra de relier simplement l'absorbance de la solution à la concentration en nanofils. Pour cela, nous avons développé un modèle s'appuyant sur la loi de Beer-Lambert, la géométrie des nanofils et les données expérimentales en notre possession. Prenons l'exemple du silicium.

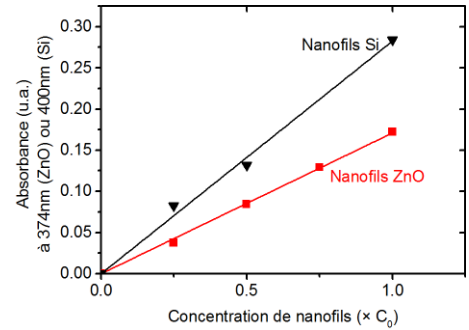


Figure III-2 : Variation de l'intensité d'absorbance en fonction de la concentration de nanofils en solution.

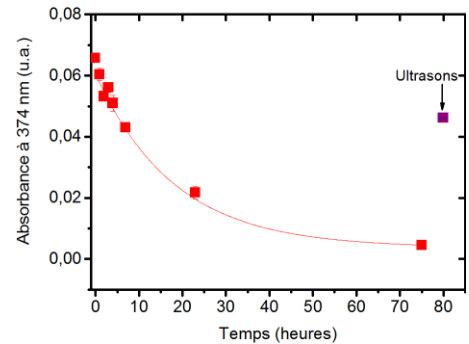


Figure III-3 : Effet de l'agglomération des nanofils de ZnO au cours du temps sur les propriétés d'absorbance..

Par un raisonnement simple (Serre, 2014), il est possible d'exprimer la concentration de la solution en nanofils, C_{NF} , à partir de l'absorbance, $Abs(400nm)$ (Équation III-1) :

$$C_{NF} = \frac{Abs(400nm)}{A_0 \times V_{mesure}} \times \frac{1}{\langle e_{Si} \rangle}, \quad \text{Équation III-1}$$

$$e_{tot Si} = \langle e_{Si} \rangle \times N_{NF}^{mesure}$$

A_0 absorbance d'une unité d'épaisseur de silicium,
 V_{mesure} volume de solution utilisée pour la mesure,
 $\langle e_{Si} \rangle$ épaisseur moyenne traversée par le faisceau pour chaque nanofil. Cette épaisseur moyenne dépend de la géométrie des nanofils et est liée à e_{totSi} épaisseur totale de silicium que le faisceau lumineux traverse
 N_{NF}^{mesure} nombre de nanofils en solution lors de la mesure

Partant d'une orientation aléatoire des nanofils en solution, des considérations géométriques simples permettent de déterminer l'épaisseur moyenne traversée. Une modélisation sous Matlab offre alors la possibilité d'introduire une dispersion en longueur et diamètre pour les nanofils.

Dans l'Équation III-1, la grandeur A_0 est inconnue. Cependant il est possible de la déterminer en s'appuyant sur les données expérimentales issues de l'étude de la morphologie des nanonets. En effet, le recouvrement de surface par les nanofils, r_{NF} , défini comme étant le rapport entre la surface recouverte par les nanofils sur la surface totale de l'échantillon est relié à la concentration de nanofils en solution par :

$$r_{NF} = \frac{L_{NF} \times D_{NF} \times C_{NF} \times V_{filtré}}{S_{filtre}} \quad \text{Équation III-2}$$

L_{NF} , la longueur des nanofils,
 D_{NF} , leur diamètre,
 $V_{filtré}$, le volume de solution filtré,
 S_{filtre} , la surface totale du filtre.

En combinant l'Équation III-1 et l'Équation III-2, on trouve alors le lien entre le recouvrement de surface, facile à mesurer, la géométrie des nanofils et les paramètres expérimentaux:

$$r_{NF} = \frac{Abs(400nm)}{A_0 \times V_{mesure}} \times \frac{1}{S_{filtre}} \times \frac{L_{NF} \times D_{NF}}{\langle e_{Si} \rangle} \times V_{filtré} \quad \text{Équation III-3}$$

Il est alors possible d'obtenir une valeur expérimentale de A_0 qui est la donnée essentielle offrant ensuite la possibilité de quantifier le nombre de nanofils en solution. Actuellement, des travaux sont en cours afin de vérifier la validité de cette méthode. L'objectif final est d'être en mesure de relier la valeur d'absorbance à la quantité de nanofils en solution, quelle que soit leur géométrie, et ainsi obtenir, sans nécessité d'étalonnage, la densité de nanofils désirée au sein du nanonet.

Toutefois, grâce à l'absorbance et suite à un étalonnage, pour une famille de nanofils donnée, nous sommes d'ores et déjà en mesure de former des nanonets reproductibles, comme illustré dans la suite.

III.1.3 Reproductibilité et homogénéité

L'homogénéité des nanonets élaborés par filtration est intrinsèque à la méthode. En effet, lors de l'écoulement de la solution à travers les pores de la membrane, les nanofils sont piégés

sur la membrane en s'orientant de manière aléatoire à sa surface. L'accumulation des nanofils sur le filtre contrôle automatiquement le débit de filtration et permet ainsi d'obtenir des nanonets uniformes sur de grandes surfaces (Figure III-4). Ce procédé mène à la formation de nanonets dont la surface dépend seulement de la dimension de la membrane. Lorsque des nanonets sont assemblés à partir de volumes de solution de nanofils différents, il est évident que pour une concentration de nanofils donnée, plus le volume de solution filtré est important, plus la densité dans les nanonets sera grande (De et al., 2009; Hu et al., 2004; Woo et al., 2007) (Figure III-4 et Figure III-5). Par ailleurs, la faible dispersion des points expérimentaux sur la Figure III-5 illustre parfaitement la reproductibilité des nanonets obtenus.

III.1.4 Conclusion

Au regard de l'ensemble des études expérimentales réalisées, portant aussi bien sur les nanotubes de carbone, nanofils de Si et nanofils de ZnO, la méthode expérimentale développée offre une reproductibilité morphologique des nanonets ainsi assemblés. Mais comment se comporte le matériau ainsi élaboré ? Comment la variabilité d'un nanofil à l'autre (diamètre, longueur, conductivité,...) se reporte-t-elle sur le matériau nanonet ? A ce sujet, il est dit dans la littérature (Gruner, 2006; Zhao and Grüner, 2012) que tout écart devrait se moyennner. En effet, à l'échelle macroscopique, les nanonets sont composés de millions de nanostructures 1D. Les propriétés des nanonets résultent donc d'une statistique moyennnant les propriétés des nanostructures individuelles. Par conséquent, les propriétés des nanonets seraient plus reproductibles que celles des nanostructures individuelles. De plus, même si une nanostructure est défectueuse, cassant ainsi un chemin de percolation dans les nanonets, de nombreux autres chemins demeurent et empêcheraient la détérioration de leurs propriétés. Il n'existe cependant actuellement aucune évidence expérimentale de cela, c'est pourquoi, nous nous sommes intéressés à cette problématique.

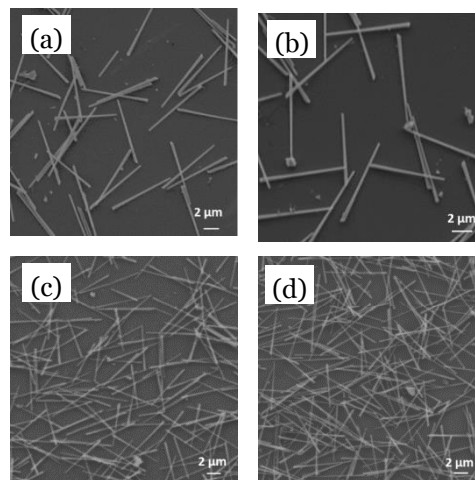


Figure III-4 : Etude des nanonets à base de nanofils de silicium gravés de 10 μm de long. Images MEB de nanonets de silicium réalisés à partir d'une solution de nanofils d'absorbance 0,06 à 400 nm, transférés sur un substrat de silicium et de volumes filtrés différents (a) 6 mL, (b) 15 mL, (c) 25 mL, (d) 60 mL. (Serre, 2014)

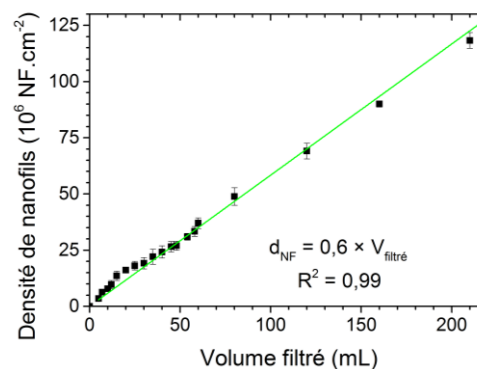


Figure III-5 : Evolution de la densité de nanofils de Si au sein du nanonet en fonction du volume de solution filtré, pour une absorbance donnée (0,06 @ 400 nm). (Serre, 2014)

III.2 Tolérance à la faute / Reproductibilité électrique



Pauline Serre Ph.D, 2014
Maxime Legallais Ph.D st., 2015-



Virginie Brouzet Ph.D, 2015

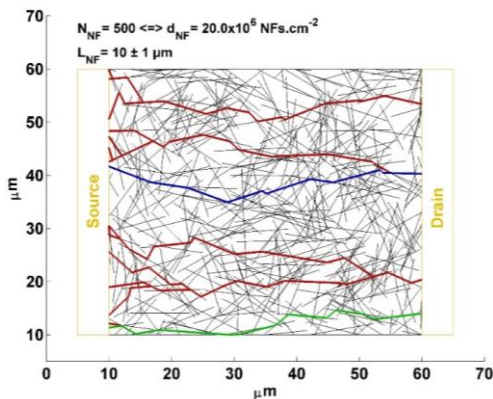


Figure III-6 : Exemple de simulation permettant de déterminer les chemins de percolation

A l'échelle d'un dispositif électronique, typiquement $200 \mu\text{m}$ de largeur et $50 \mu\text{m}$ de longueur de canal, un nanonet est formé de milliers de nanofils. Des simulations de type Monte-Carlo nous permettent de déterminer les caractéristiques de ces dispositifs, à savoir le nombre de nanofils par chemin, le nombre de jonctions par chemin ou encore le nombre de chemins en parallèle en fonction de la densité du nanonet, de la distance interélectrode et de la largeur du dispositif (Figure III-6). L'analyse de ces simulations nous montre que toutes les nanostructures ne participent pas aux chemins de percolation et que des voies de dérivation existent pour chaque chemin de percolation, en accord avec les hypothèses de la littérature précédemment évoquées (Hu et al., 2004; Langley, 2014). Ainsi, une nanostructure défaillante ou hyperperformante ne devrait pas modifier de façon radicale le comportement du réseau. L'objet de cette étude est d'étayer expérimentalement ce propos en étudiant comment la population de nanofils et leur dispersion de propriétés électriques va impacter les propriétés de conduction du nanonet.

En prenant l'exemple des nanofils de silicium, on étudiera d'une part les propriétés électriques de quelques éléments de la population des nanofils et d'autre part les propriétés électriques des nanonets qui en résultent.

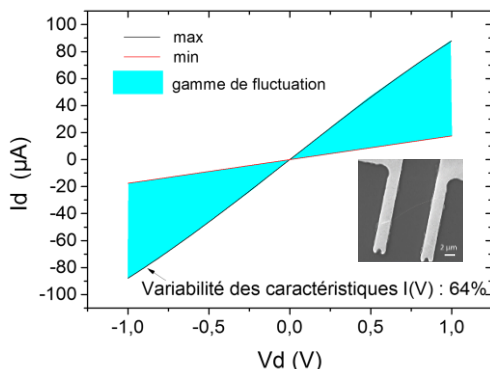


Figure III-7 : Gamme de fluctuation des caractéristiques $I(V)$ des 6 dispositifs à base de nanofil unique de silicium synthétisé par VLS, de type n avec en insert une image MEB typique d'un dispositif. (Serre, 2014)

III.2.1 Nanofils uniques

En raison de la complexité de la filière d'intégration (Rosaz, 2012) et du taux d'échec non négligeable, l'échantillon de nanofils étudiés est assez restreint (environ 6 dispositifs fonctionnels). Cependant, même sur une population aussi restreinte, il est possible de mettre en évidence l'importante dispersion des propriétés de conduction (Figure III-7). Avec un courant à 1 V variant de 15 à $90 \mu\text{A}$, on observe une gamme de fluctuation de l'ordre de 65% par rapport à la valeur moyenne observée. Le faible nombre des nanofils étudiés nous suggère qu'il s'agit d'un

minimum. Une telle variation trouve son origine dans la dispersion en diamètre des nanofils (Figure III-8) ainsi que dans un taux de dopage variable (ici 0,5 à 3×10^{20} at.cm⁻³), paramètres non totalement contrôlés lors de la synthèse étant donné que tous les nanofils étudiés sont issus de la même croissance.

Afin de mettre en évidence cet effet de moyenne largement évoqué dans la littérature, utilisons maintenant les nanofils issus de cette croissance pour fabriquer des nanonets.

III.2.2 Nanonets

La filière d'intégration des nanonets, bien plus simple et rapide à mettre en œuvre, se traduit par très peu d'échec. Cela nous a permis d'obtenir un échantillonnage beaucoup plus important (>100 dispositifs). Les caractéristiques électriques obtenues (Figure III-9) nous montrent une variabilité bien plus faible des propriétés électriques observées. Ainsi, avec un courant compris entre 1,5 et 2 μ A, la fluctuation maximum autour de la valeur moyenne est de 18%, ce qui est faible au regard de la dispersion des propriétés des nanofils.

III.2.3 Conclusion

Il est maintenant démontré expérimentalement que la structure en réseau bidimensionnel apporte l'avantage de moyenniser les propriétés des nanofils et ainsi gommer les différences existantes d'un nanofil à l'autre (Figure III-10). Cette propriété est fondamentale lorsqu'il s'agit d'intégrer le matériau au sein de dispositifs fonctionnels.

III.3 Conclusion

D'une part, les nanonets obtenus par la méthode de filtration sont des matériaux faciles à contrôler d'un point de vue morphologique. D'autre part, ils représentent une voie innovante pour l'intégration des nanofils, qui, en dépit de tout l'intérêt qu'ils représentent, peinent à s'imposer du fait de la faible reproductibilité de leurs propriétés et de la complexité des procédés d'intégration. Ainsi, par l'intervention de phénomènes statistiques,

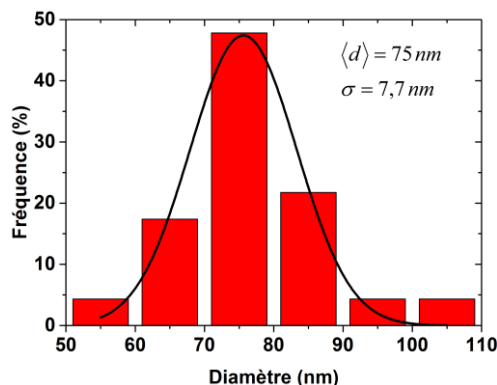


Figure III-8 : Dispersion en diamètre des nanofils de silicium étudiés

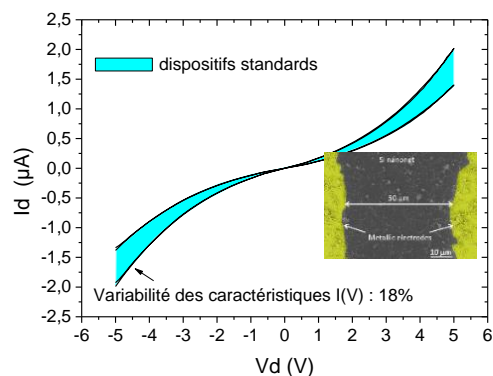


Figure III-9 : Variabilité des caractéristiques $I(V)$ de nanonets de silicium de densité 27×10^6 NFs.cm⁻² et de distance interélectrode de 50 μ m (zone bleue) encadrée par deux courbes $I(V)$ typiquement obtenues pour de tels dispositifs (courbes noires) avec en encart une image MEB typique d'un dispositif. (Serre, 2014)

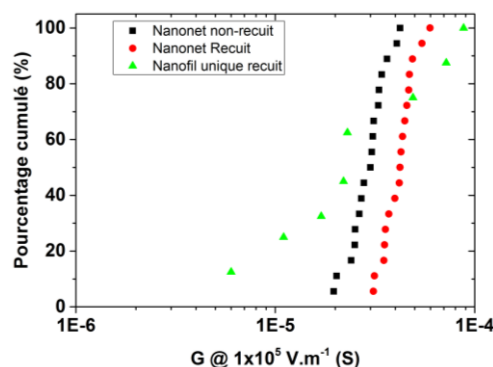


Figure III-10 : Bilan sur la dispersion des dispositifs produits

les nanonets deviennent des matériaux aux propriétés reproductibles et peuvent ainsi entrer comme matériau actif au sein de dispositifs fonctionnels.

Partie IV. Matériaux transparents, conducteurs, flexible et résistant

Depuis le début des années 2000 (Aguirre, 2007; Kymakis and Amaratunga, 2002; Zhang et al., 2006), les nanonets constitués de nanotubes de carbone sont largement étudiés dans le but de produire des matériaux transparents conducteurs et flexibles qui pourraient avantageusement remplacer les oxydes transparents conducteurs actuels (oxyde d'étain dopé fluor ou indium) qui contiennent des éléments rares, sont déposés à haute température et sont des matériaux fragiles peu résistant à la flexion. Depuis 2008, les réseaux de nanofils métalliques (argent ou cuivre principalement) sont également étudiés dans le même cadre (Langley, 2014). Les applications potentielles sont nombreuses allant de l'électronique flexible au photovoltaïque en passant par les dispositifs émetteur de lumière, les écrans tactiles ou encore des systèmes de dégivrages transparents pour vitres (Lagrange, 2015).

Dans ce chapitre, nous nous concentrons sur les nanonets de carbone. Tout d'abord, différentes stratégies menant à une amélioration du couple transparence/conduction de ces matériaux sont abordées. Puis dans une deuxième partie, nous illustrerons comment la résistance mécanique des nanonets permet de créer des



Thierry Luciani, LTM, Grenoble
Thierry Baron, LTM, Grenoble



Carla Aguire Ph.D, 2009
Patrick Desjardins, Ecole
Polytechnique de Montréal
Richard Martel, Université de Montréal

voies d'intégration innovantes, notamment pour effectuer la prise de contact au sommet de nanofils.

IV.1 Electrode NTC / dopage

IV.1.1 Introduction

Lors de leur synthèse et en fonction de la géométrie de l'enroulement de la feuille de graphène (Figure IV-1), la population de nanotubes de carbone est constituée d'1/3 de nanotubes métalliques et de 2/3 de nanotubes semiconducteurs. Il existe désormais des méthodes, plus ou moins complexes permettant la séparation des nanotubes selon leur type (Hersam, 2008; Li et al., 2007; Maehashi et al., 2004). Cependant, ces méthodes étaient peu répandues lorsque l'étude présentée ici a été réalisée en 2007.

Afin d'optimiser le couple transparence/conductance différentes voies sont envisageables. Une première étape permettant d'augmenter la transparence consiste à purifier, par des traitements acides ou thermiques, la source de nanotubes. En effet, dépendamment de la méthode de synthèse, la présence d'impuretés, principalement du carbone amorphe, des fullerènes ou autres composés secondaires, peut être très importante (Rowell et al., 2006). De plus, l'usage de surfactant lors du procédé d'assemblage modifie les propriétés de surface des nanotubes, ces derniers étant alors enrobés de molécules, ce qui se traduit par une augmentation de la résistance intertubes et la nécessité d'une purification supplémentaire (Geng et al., 2007; Jo et al., 2010; O'Connell et al., 2001; Zhang et al., 2008). Ensuite, tenant compte du fait que la résistance de contact aux jonctions entre nanostructures est le mécanisme limitant dans tout nanonet, une seconde possibilité consiste à diminuer la résistance aux jonctions nanotube/nanotube. En effet, cette résistance de contact est supérieure de 4 ordres de grandeur à celle d'un nanotube (Hecht et al., 2011; Hu et al., 2004) et peut varier fortement en fonction de l'orientation et de la chiralité respective des deux tubes en contact (Buldum and Lu, 2001). Cependant, pour présenter une résistance de feuille adéquate, un nanonet de carbone contient un très grand nombre de nanotubes ($>10^{13}$). Il est donc totalement illusoire



Sergio Silveira-Stein M.Sc, 2010



Carla Aguirre Ph.D, 2007

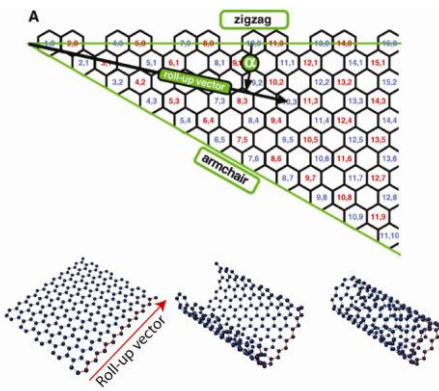


Figure IV-1 : Formation d'un nanotube de carbone à partir d'un Feuille de graphène (Aguirre, 2007)

d'espérer maîtriser l'orientation de tous les nanotubes. Toutefois, par le biais de simulation Monte-Carlo, nous nous sommes tout de même intéressés à la question de l'orientation préférentielle des nanostructures et de ses conséquences sur les propriétés de percolation (Partie V.2 page 71). L'approche que nous présentons ici constitue une troisième option et consiste à doper les nanotubes semiconducteurs afin de les amener, eux aussi, à participer à la conductivité du nanonet.

IV.1.2 Dopage des nanotubes de carbone semiconducteurs

Les nanotubes de carbone étant d'un très petit diamètre (~1 à 5 nm), les nanonets assemblés pour la réalisation d'électrodes transparentes sont généralement constitués d'un enchevêtrement de très nombreux nanotubes pour atteindre des épaisseurs de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Plus le nanonet est épais, plus la conductivité est importante et moins grande est la transparence (Aguirre et al., 2006), comme cela est illustrée sur la Figure IV-2. Un film de 32 nm présente une transparence proche de 90% pour une résistance de feuille de $960\Omega/\square$, tandis qu'un film de 80 nm d'épaisseur est caractérisé par une transparence proche de 75% pour une résistance de feuille de $450\Omega/\square$. A titre de comparaison et référence, l'ITO présente une transparence supérieure à 80% pour une résistance de feuille comprise entre 20 et $60\Omega/\square$ selon le substrat utilisé.

L'objectif du dopage est donc de réduire la résistance de feuille sans modification de la transmittance pour se rapprocher des valeurs cibles de l'ITO.

(i) Effet du dopage

Deux types de dopage sont explorés. Le premier est un dopage physique, basé sur l'adsorption de molécules aromatiques à la surface des nanotubes (Shin et al., 2008). Le second est un dopage électrochimique basé sur la différence de potentiels redox observée entre certains sels et les nanotubes de carbone (Duong et al., 2010).

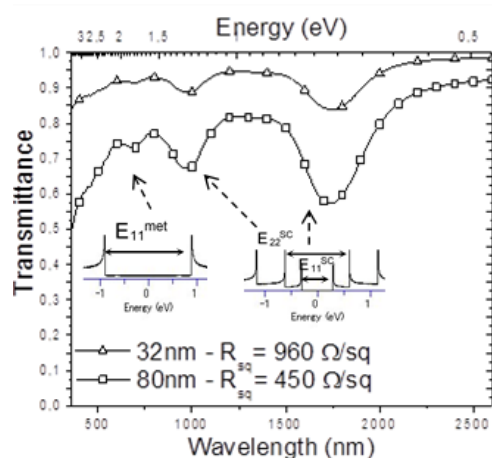


Figure IV-2 : Spectre d'absorption typique de nanonets de carbone pour deux épaisseurs différentes et résistance de feuille associée. Les densités d'états de nanotubes de carbone métallique et semiconducteur sont reportées. (Kazaoui et al., 1999)

a) Dopage physique

Les molécules aromatiques ont la capacité de produire des interactions π - π avec la paroi externe du nanotube de carbone, ce qui se traduit par des interactions fortes entre les nanotubes et la molécule sans qu'il y ait de liaisons covalentes (Zhao et al., 2003; Zhao and Stoddart, 2009). En choisissant des molécules riches en atomes accepteurs d'électrons (Cl, N, O), telles que 1,2-dichlorobenzène (DCB: $C_6H_4Cl_2$) ou 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ: $C_8N_2O_2Cl_2$) solubilisé dans l'acétone, il est possible de dépléter les nanotubes en électrons et ainsi favoriser un dopage P. (Figure IV-3).

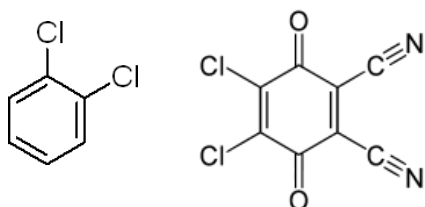


Figure IV-3 : Représentation des molécules DCB et DDQ

En effet, en dépit de liaisons non-covalentes, Zhao et al. ont montré que l'hybridation entre les niveaux moléculaires du DDQ et la bande de valence du nanotube de carbone induit bien un passage de comportement semiconducteur vers métallique de type p (Zhao et al., 2003).

b) Dopage électrochimique

Tout couple redox dont le potentiel se situe au-dessus de celui des nanotubes de carbone ($E_0=0,5V$) (Choi et al., 2002) permet l'oxydation du nanotube de carbone par perte d'un électron : la bande de valence des nanotubes de carbone se dépeuple, les transformant en conducteurs de type p. Ainsi, plusieurs couples redox remplissent cette condition. Notre choix s'est porté sur le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} ($E_0=0,77V$) par l'utilisation du $FeCl_3$ solubilisé dans l'eau.

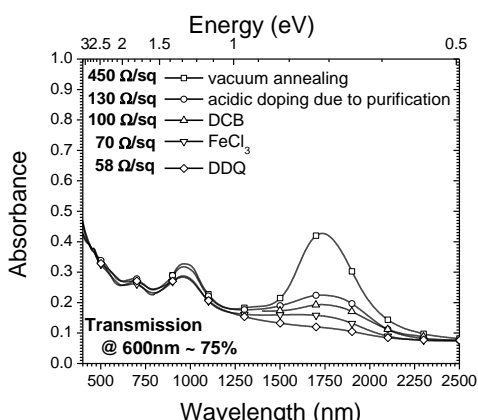


Figure IV-4 : Spectre d'absorption et résistance de feuille d'un nanotubes de carbone de 80 nm d'épaisseur soumis à différents traitements.

Le dopage des nanotubes de carbone est alors effectué en les immergeant, après transfert sur le substrat, dans la solution adéquate. Afin d'étudier le degré de dopage par ces accepteurs, la déplétion des niveaux énergétiques de la bande de valence est étudiée en suivant l'intensité de la première transition optique des nanotubes de carbone semiconducteurs, E_{11}^{SC} à 1750 nm environ (Figure IV-2).

Comme illustré sur la Figure IV-4, les différentes molécules étudiées mènent à un dopage plus ou moins fort des nanotubes de carbone semiconducteur. Avant dopage, le film, de 80 nm d'épaisseur, était conducteur ($450\Omega/\square$) et présentait une

Tableau IV-1: Effet du dopage sur les spécifications des nanonets de carbone.

Epaisseur	Transmission @ 600 nm	Recuit sous vide	FeCl ₃	DDQ
80 nm	75%	450 Ω/□	70 Ω/□	58 Ω/□
	<i>Baisse de la résistance de feuille après dopage:</i>		85%	87%
32nm	92%	959 Ω/□	300 Ω/□	220 Ω/□
	<i>Baisse de la résistance de feuille après dopage:</i>		69%	77%

transmittance d'environ 75% à 600nm. Suite au dopage, la résistance de feuille chute simultanément à l'intensité de la bande d'absorption E_{11}^{SC} qui disparaît totalement dans le cas du DDQ, tandis que la résistance de feuille est quasiment divisée par 8. Par ailleurs, la baisse d'intensité de la bande d'absorption E_{22}^{SC} pour le dopage par le DDQ et par oxydo-réduction est le signe d'un dépeuplement profond de la bande de valence.

Bien que réalisés en 2007, les spécifications obtenues par ces travaux (Tableau IV-1) plaçaient, encore en 2011, nos résultats parmi les meilleurs (Hecht et al., 2011). Ainsi avec une transmittance de 75% et une résistance de feuille de 58 Ω/□, les nanonets de carbone ainsi formés sont, encore aujourd'hui à l'état de l'art des spécifications nécessaire pour la réalisation de films transparents conducteurs.

(ii) Stabilité du dopage

Les dopages réalisées ne modifiant pas de manière intrinsèque les nanotubes de carbone, il est important d'étudier la stabilité de ce dopage dans le temps et sous diverses atmosphères, ce qui apporte également des informations quant au mécanisme de dopage mis en jeu. Ainsi, en étudiant sur plus de 40 jours l'évolution de l'absorbance et de la résistance de feuille (Figure IV-5), il est possible de montrer que les molécules aromatiques et les sels impliquent des mécanismes de dopage différents, contrairement à ce qui est évoqué dans la littérature (Kim et al., 2010). Par ailleurs, c'est le dopage par adsorption de DDQ qui est le plus stable.

Ainsi, que ce soit sous air ou sous vide, les nanonets dopés par oxydo-réduction (FeCl₃) voient leur résistance doubler après seulement 10 jours. A l'opposé, bien qu'ayant le même comportement sous vide, les nanonets dopés au DDQ, lorsque qu'ils sont maintenus à l'air, voient leur résistance s'accroître d'à peine 10% en 10 jours.

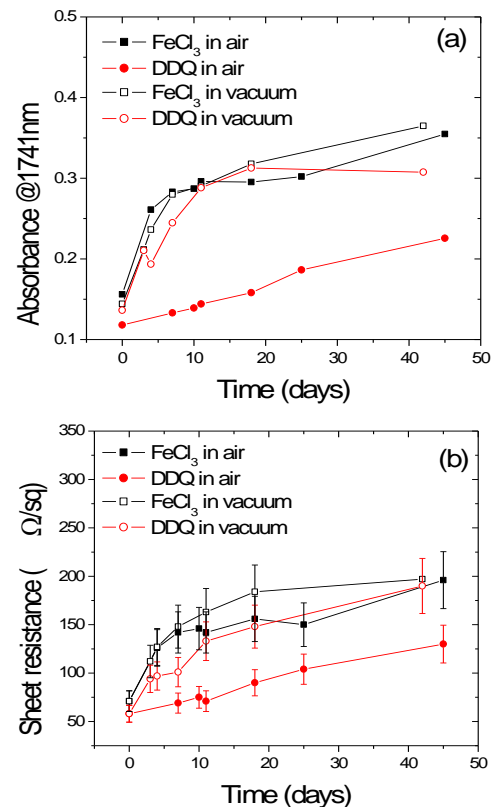


Figure IV-5 : (a) Absorbance à 1741nm et (b) résistance de feuille en fonction du temps lorsqu'un nanonet de carbone de 80nm d'épaisseur est gardé sous air ou sous vide lorsque le dopage est effectué au DDQ ou par FeCl₃.

Cette étude permet de conclure que la physisorption et l'attraction des électrons par le DDQ est bien à l'origine du dopage des nanotubes. En effet, le phénomène de désorption est plus rapide sous vide que sous air en raison de la variation de pression partielle du DDQ avec la pression extérieure

Concernant FeCl_3 , le couple redox impliqué étant $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E_0=0,77\text{V}$) et non $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0$ ($E_0= - 0,02\text{V}$), les espèces résultant du dopage sont Fe^{2+} , Cl^- et CNT^+ . Après séchage des films, la stabilisation qui était obtenue par la solvation disparaît et les espèces ioniques vont chercher à réagir. CNT^+ et Fe^{2+} sont alors en compétition et du fait de leur grande affinité, Cl^- et Fe^{2+} vont réagir, laissant ainsi les nanotubes de carbones oxydés sans contre-ions et instables. Ils vont alors avoir tendance à réagir avec des impuretés présentes et induire la perte du dopage. Cette hypothèse a été confirmée par des travaux postérieurs aux nôtres (Kim et al., 2008, 2011) qui présente le dopage des nanotubes de carbone par AuCl_3 . Le couple redox mis en jeu, $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$ ($E_0=1,5\text{V}$) joue alors le même rôle. Cependant, dans ce cas, suite au dopage, il se forme des particules d'or (Au^0) qui ne sont alors plus en compétition avec les nanotubes oxydés pour les contre-ions. Ainsi, après séchage, les nanotubes de carbones sont stabilisés par les ions Cl^- présents à leur surface et le dopage est alors stable.

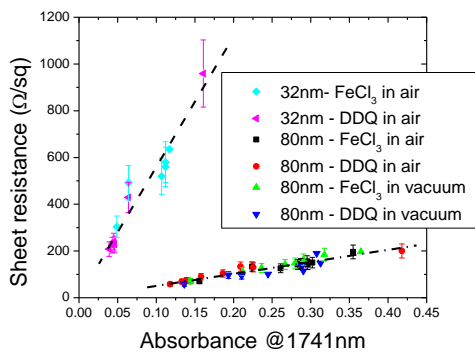


Figure IV-6 : Résistance de feuille en fonction de l'absorbance à 1741 nm pour différentes épaisseurs, différents dopages et différentes atmosphères de stockage.

Par ailleurs, grâce à cette étude, nous montrons qu'il est possible de suivre le taux de dopage d'un nanonnet de carbone à partir de l'intensité de la bande d'absorption E_{11}^{SC} . En effet, pour une épaisseur donnée du nanonnet, il existe une relation linéaire entre résistance de feuille est absorbance par la bande E_{11}^{SC} (Figure IV-6).

IV.1.3 Conclusion

La problématique du mélange des chiralités au sein des populations de nanotubes de carbone est prépondérante dès l'instant où on s'intéresse aux propriétés électriques. Selon l'application, c'est l'une ou l'autre des familles qui est gênante. Si l'on souhaite produire des nanonets semiconducteurs, la présence de nanotubes métalliques est limitante car il faut alors se placer entre le seuil de percolation semiconducteur et le seuil de percolation métallique pour observer le comportement recherché.

Si l'on souhaite produire des nanonets métalliques, il faut se placer au-delà du seuil de percolation métallique mais alors les nanotubes semiconducteurs n'apportent rien à la conduction tout en contribuant à l'absorption de la lumière. Ainsi nombre de travaux se sont concentrés sur la séparation des nanotubes de sorte à obtenir des populations métalliques ou semiconductrices, ce qui se fait maintenant avec succès.

Dans ce travail, réalisé à l'école Polytechnique de Montréal dans l'équipe de Richard Martel, nous avons choisi la piste du dopage et nos résultats montrent que le dopage au DDQ permet de convertir la quasi-totalité des nanotubes semiconducteurs en métalliques par dopage de type P. Ainsi, quelle que soit la stratégie adoptée, dopage ou séparation, la conductivité des électrodes en nanotubes de carbone augmentera au maximum d'un ordre de grandeur. Par conséquent, les stratégies futures à envisager pour accroître les performances d'électrode transparente à base de nanotubes de carbone est soit de diminuer le nombre de jonctions, soit de travailler à diminuer toujours plus les impuretés responsables d'une partie de l'absorption par le nanonet.

IV.2 Electrode suspendue, voie originale d'intégration

Dans cette seconde partie, par la réalisation d'une assemblée massivement parallèle de cellules solaires verticales à nanofils de silicium, nous allons illustrer le concept d'électrode suspendue (Figure IV-7).

Les nanotubes de carbone étant de très petits diamètres, les nanonets assemblés à partir de cette matière première sont constitués d'un enchevêtrement très dense de nanotubes, comparable, par un changement d'échelle, à du papier. Les nanonets de carbone forment donc des membranes conductrices, transparentes et pouvant « s'autosupporter » dépendamment de leur épaisseur (St-Antoine et al., 2009). Dès lors, il est possible d'imaginer suspendre cette membrane au sommet d'un champ de nanofils afin de venir y prendre contact sans avoir à combler l'espace entre les nanofils.



Florence Dupas M.Sc, 2009
Sergio Silveira-Stein M.Sc, 2010



Florian Dhalluin Ph.D, 2006



Carla Aguirre Ph.D, 2007



Carbon nanotube sheet as top contact electrode for nanowires: highly versatile and simple process. C. Ternon, F. Dupas, S. Stein, C. Aguirre, F. Dhalluin and T. Baron, J. Nanosc. Nanotech. **15**, 1669-1673 (2015)

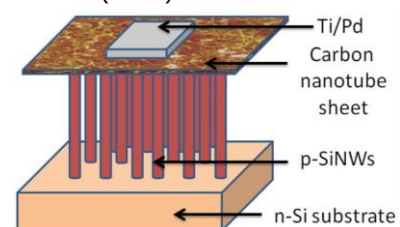


Figure IV-7 : Illustration du concept d'électrode suspendue.

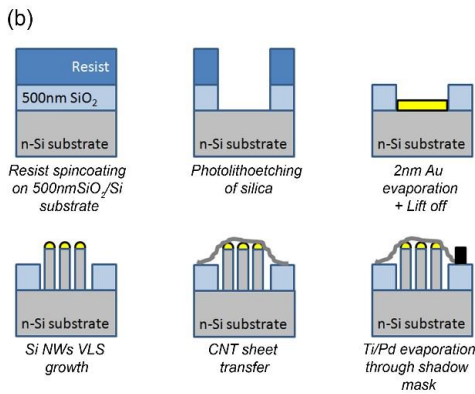
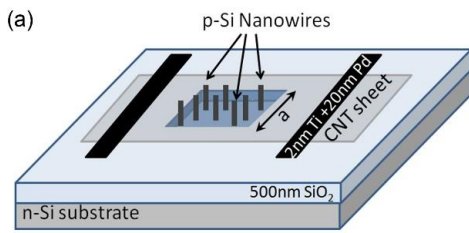


Figure IV-8 : (a) Schéma du dispositif final: les nanofils de Si de type P sont déposés sur un substrat de Si de type N. Le nanonnet de carbone permet de collecter les trous au sommet des nanofils. La zone active est de taille variable ($a = \{100; 200; 500; 1000\} \mu\text{m}$) et contient un nombre croissant de nanofils ($\{N0; 4N0; 25N0; 100N0\}$ respectivement). (b) Filière d'intégration appliquée pour produire les dispositifs.

IV.2.1 Intégration

Le procédé d'intégration est relativement simple et basé sur la croissance localisée de nanofils de silicium de type P sur un substrat de type N pour former les jonctions PN, qui sont ensuite contactées au sommet des nanofils au moyen d'un nanonnet de carbone (Figure IV-8). Par sa flexibilité, le nanonnet s'adapte aux variations de hauteurs et vient au contact de chaque nanofil, sa transparence permet au rayonnement lumineux de le traverser tandis que sa propriété de conduction favorise l'extraction des charges. Afin d'étudier les effets de tailles, des dispositifs de surface variable (de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ à $1000 \times 1000 \mu\text{m}^2$) sont élaborés.

IV.2.2 Résultats

D'une part, le nanonnet de carbone est parfaitement suspendu au sommet des nanofils, sans s'avachir sur le substrat, même pour une densité de nanofils très faible. De plus, les nanotubes de carbones s'enroulent au sommet des nanofils, ce qui suggère un bon contact électrique (Figure IV-9).

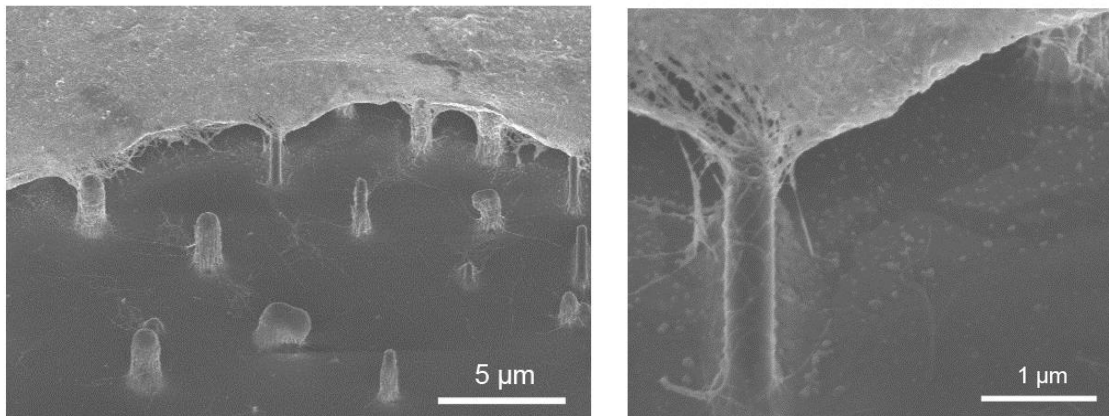


Figure IV-9 : Image MEB présentant le nanonets de carbone suspendu au sommet des nanofils. La densité des nanofils est de l'ordre de $2 \times 10^7 \text{ NWs.cm}^{-2}$

D'autre part, le comportement électrique observé dans le noir est typique de jonctions PN et plus le nombre de nanofils impliqués dans le dispositif est grand, plus l'intensité du courant est importante (Figure IV-10). Les diodes sont à l'état OFF pour des tensions négatives et passe à l'état ON lorsqu'une tension supérieure à 0,4V est appliquée. Les courbes expérimentales I(V) sont parfaitement modélisées par l'équation de la diode non idéale incluant les résistances parasites en série (R_s) et parallèle (R_{sh}) (Équation IV-1) :

$$I = I_s \left(\exp \frac{q(V - IR_s)}{nkT} - 1 \right) + \frac{V - IR_s}{R_{sh}} \quad \text{Équation IV-1}$$

n est le facteur de non-idéalité,
 q la charge de l'électron en valeur absolue,
 k la constante de Boltzmann,
 T la température
 I_s le courant de saturation.

Enfin, placés sous éclairement, de tels dispositifs présentent un effet photovoltaïque (Figure IV-11). Une fois encore, plus la surface du dispositif est grande, plus l'effet photovoltaïque est important. De plus, le courant de court-circuit est directement proportionnel au nombre et au diamètre des nanofils impliqués dans la cellule. En conséquence, la densité de courant de court-circuit est constante

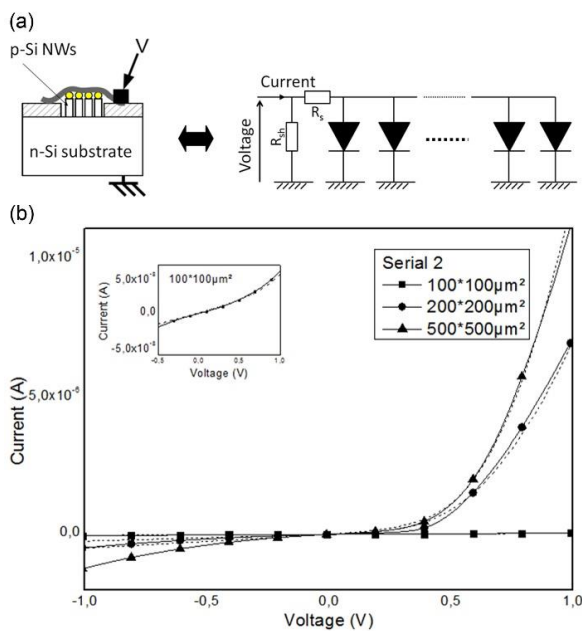


Figure IV-10 : (a) Géométrie de test dans le noir et circuit équivalent du dispositif, R_s et R_{sh} sont les résistances série et parallèle. Chaque nanofil connecté au substrat forme une jonction PN, de sorte que le dispositif est constitué de N diodes en parallèles. (b) Caractéristiques I(V) des dispositifs dans le noir. La courbe en pointillés et la modélisation par l'Équation IV-1. L'insert présente un zoom sur la courbe du dispositif le plus petit ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$).

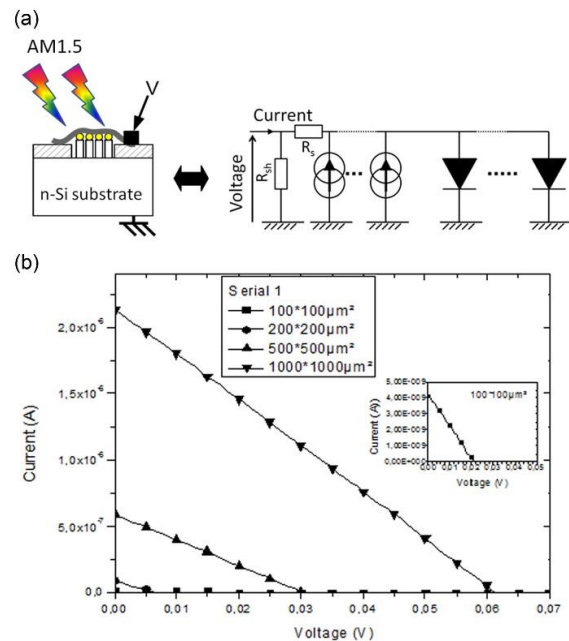


Figure IV-11 : (a) Géométrie de test sous éclairement et circuit équivalent du dispositif, R_s et R_{sh} sont les résistances série et parallèle. Chaque nanofil connecté au substrat forme une cellule solaire, de sorte que le dispositif est constitué de N diodes et N sources de courant en parallèles. (b) Caractéristiques I(V) des dispositifs sous illumination (100 mW.cm^{-2} @ 240 nm). La courbe en pointillés et la modélisation par l'Équation IV-1. L'insert présente un zoom sur la courbe du dispositif le plus petit ($100 \times 100 \mu\text{m}$).

pour tous les dispositifs étudiés et atteint une valeur aussi importante que 15 mA.cm^{-2} . Cependant, le faible facteur de forme observé trouve son origine dans les fortes résistances séries observées ($\sim 10^4 \Omega$). Ces dernières sont dues au fait que le contact entre les nanofils et les nanotubes n'a pas été optimisé.

IV.2.3 Conclusion

Les cellules solaires réalisées lors de cette étude sont bien entendu loin d'être performantes. Cependant, elles nous ont permis de réaliser notre preuve de concept. Les nanonets de carbone offre un moyen simple et peu coûteux, en temps et technologie, qui permet de contacter un champ de nanofils verticaux par le sommet.

IV.3 Conclusion

Les nanonets bidimensionnels, lorsqu'ils sont constitués de matériau conducteur, offrent effectivement des propriétés intéressantes combinant transparence, conduction et flexibilité qui en font un matériau transparent conducteur de premier choix. Pour cette application, les nanonets de carbone sont fortement concurrencés par les nanonets d'argent et de cuivre dont la présence dans la littérature a explosé ces dernières années. En effet, leur facteur de mérite, au regard du couple transmittance/résistance de feuille, dépasse celui des nanonets de carbone (Figure IV-12). Toutefois, les nanonets de carbone sont pour l'instant les seuls pour lesquels la possibilité de les suspendre au sommet de nanostructures a été démontrée, ouvrant ainsi la voie à tout un potentiel d'intégration et de design de dispositifs électriques innovants.

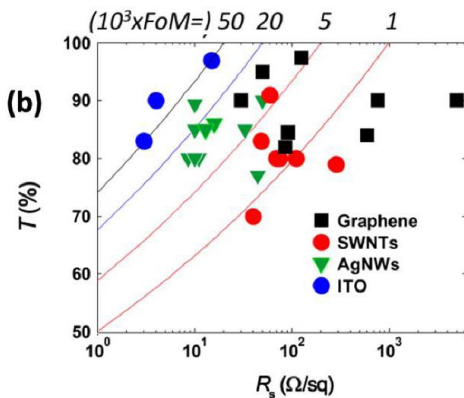


Figure IV-12 : Transmittance optique à 550 nm en fonction de la résistance de feuille pour du graphène, de l'ITO et des nanonets de carbone, d'argent et de cuivre. FoM = Figure of Merit. (Langley et al., 2013)

Partie V. Matériau percolant

Comme évoqué en introduction (partie I.4 page 35), les nanonets présentent une grande variété de propriétés qui les rendent attractifs pour de nombreuses applications. D'un point de vue fondamental, ces matériaux offrent une formidable opportunité pour explorer des phénomènes de transport impliquant la percolation et pour étudier les fondements théoriques du transport au sein de matériaux aléatoires et nanostructurés, riches de promesse pour une génération future de dispositifs électriques. La théorie de percolation de bâtonnets a été présentée pour la première fois en 1974 par Peak & Seager (Pike and Seager, 1974; Seager and Pike, 1974). Les premières études expérimentales sont, quant à elles, apparues en 2000 avec le développement des nanonets de carbone (Bauhofer and Kovacs, 2009; Coleman et al., 1998). Le domaine étudié est principalement celui de la percolation métallique, le moteur étant la fabrication de matériau transparent conducteur (Partie IV page 59). La réalisation de nanonets à base de nanostructures semiconductrices apporte une complexité complémentaire dans la mesure où le contrôle de la tension de grille est nécessaire. Cependant, le potentiel applicatif des nanonets semiconducteurs est beaucoup plus large. En effet, la détection d'espèces chimiques ou biologiques, la détection de contrainte, l'électronique flexible... sont alors à considérer.



Massimo Mongillo, IMEP-LaHC,
Grenoble
Thierry Luciani, LTM, Grenoble
Thierry Baron, LTM, Grenoble



Carla Aguire Ph.D, 2009
Patrick Desjardins, Ecole
Polytechnique de Montréal
Richard Martel, Université de Montréal

Ainsi, les nanonets semiconducteurs représentent un vaste terrain de jeu où la compréhension des phénomènes observés, faisant appel à diverses notions physiques, est essentielle. En effet, les nanonets présentent des comportements très différents selon la densité de nanostructures qu'ils contiennent et notamment, au voisinage du seuil de percolation, les variations des propriétés peuvent être très rapides. De plus, selon la configuration du système, grille face arrière ou double grille (face arrière et par adsorption d'espèce en surface), la sensibilité du système ne sera pas la même. Enfin, selon que la nanostructure ou la jonction nanostructure/nanostructure est l'élément sensible, le domaine optimum ne sera pas le même.

Par ailleurs, la compréhension de ces phénomènes est nécessaire afin de définir au mieux les fonctionnalités des nanonets. Prenons l'exemple de la détection d'espèces, il est actuellement légitime de se poser la question de la grandeur pertinente de détection : la résistance totale, la tension de seuil, la capacité... ? La question est encore ouverte.

La question de l'orientation des nanostructures revient également souvent. Intuitivement, il est attendu qu'une orientation préférentielle des nanostructures conduise à de meilleures performances électriques, mais est-ce réellement le cas ? Il est possible, comme nous le présentons en première partie, d'apporter des éléments de réponses au moyen de simulations simples.

Il est ensuite intéressant d'étudier le comportement de différents nanonets en fonction de la densité des nanostructures afin de déterminer en quoi ils suivent la théorie de la percolation. Ainsi, deux illustrations de comportements différents sont présentées. D'une part, la transition semiconducteur / métallique pour les nanonets de carbone et d'autre part, les transitions entre les domaines isolant, percolant et massif sont mises en évidence pour les nanonets de silicium de comportement métallique.

Mais auparavant, un bref rappel de la théorie de la percolation apportera une utile mise au point.

V.1 Généralités sur la percolation électrique

La percolation est un phénomène critique car les propriétés d'un système percolant peuvent changer brusquement suite à une faible variation de la géométrie du système. Au voisinage du seuil de percolation, qui est caractérisé comme une transition de phase du second ordre, le système « hésite » entre deux états différents. Dans le cas de la percolation électrique, il passera de l'état isolant à l'état conducteur. Il s'agit donc d'un phénomène de seuil associé à la transmission d'une information, les électrons dans notre cas, par le biais d'un réseau de sites et de liens, d'un site initial, le contact électrique source, vers un site final, le contact électrique drain. Le seuil de percolation correspond donc à l'émergence d'une continuité entre le site initial et le site final. Au-delà du seuil de percolation, la transmission d'information, le courant électrique, devient rapidement très importante. Ainsi, concernant les nanonets, l'élément jouant sur la transmission des électrons est la densité de nanofils au sein du réseau. En trop petit nombre, il n'existe pas de chemin continu entre les deux électrodes et le nanonet est isolant. Au seuil de percolation, noté d_c , il apparaît des chemins de conduction entre les deux électrodes, le nanonet entre alors dans le régime percolant : la conduction varie très rapidement pour de très petites variations de densité (Pike and Seager, 1974). Puis, pour des densités plus élevées, le nanonet entre dans le régime massif et se comporte comme un matériau standard (Hu et al., 2004; Kumar et al., 2005). Enfin, la valeur du seuil de percolation est directement liée à la longueur des nanostructures constituant le réseau (Pike and Seager, 1974).

Le Tableau V-1 récapitule ces trois domaines ainsi que la loi régissant la conductance dans chacun de ces domaines, en lien avec la densité de nanofils, d_{NF} , d'une part et avec la distance interélectrode (Kumar et al., 2005), L_{ie} , d'autre part.

Tableau V-1: Bilan synthétique des propriétés électriques des nanonets (Serre, 2014)

$$d_{NF} = d_c = \frac{4.326^2}{\pi L_{NF}^2} \quad d_{NF} = 5 \text{ à } 7 d_c$$

Isolant	Percolant	Massif
$G = 0$	$G \propto (d_{NF} - d_c)^t$ $G \propto \frac{1}{L_{ie}^{m(d_{NF})}}$	$G \propto \frac{d_{NF}}{L_{ie}}$

$t = 1,3$ (2D) ou $1,9$ (3D) : exposant de percolation (Stauffer and Aharony, 1992)
 $m(d_{NF}) = 1,93$ (@ d_c) $\rightarrow 1$ (@ $5-7 \times d_c$) :
exposant de conductance (Pimparkar, 2008)

V.2 Orientation préférentielle ou pas ?

Cette étude a été faite dans le cadre de l'optimisation des propriétés transmittance/conductance pour la réalisation d'électrode transparente (Partie IV.1 page 60). En effet, l'intuition laisse supposer que le désordre des réseaux aléatoires est nuisible et qu'un arrangement régulier et ordonné (selon un réseau carré par

exemple) des nanostructures permettrait d'abaisser le seuil de percolation et ainsi, pour une conductivité donnée, d'impliquer moins de nanostructures ce qui signifie gagner en transmittance. Cependant, la réalisation expérimentale d'un tel ordonnancement n'est pas forcément simple, d'autant plus avec la méthode de filtration. Une solution originale, s'appuyant sur la force de gravité et pour la formation de nanonets par spraycoating, a toutefois été développée (Dai et al., 2014). Cependant, la modélisation de tels réseaux étant relativement simple, il est possible d'apporter rapidement des éléments de réponse par l'étude du seuil de percolation en fonction de l'orientation des nanostructures.

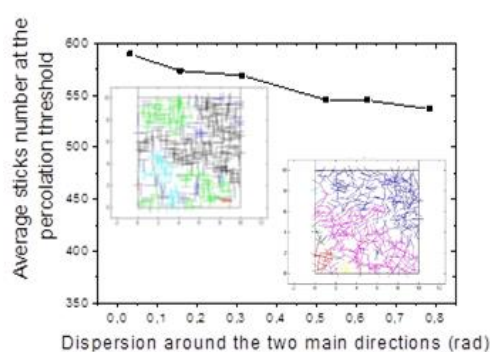


Figure V-1 : Nombre moyen de bâtonnets au seuil de percolation en fonction de la dispersion autour de deux directions principales (verticale et horizontale).

Ainsi, par une modélisation de type Monte-Carlo, le seuil de percolation de systèmes bidimensionnels a été étudié pour des réseaux dont le degré d'ordonnancement va de totalement aléatoire à totalement ordonné (deux orientations préférentielles perpendiculaires entre elles) (Figure V-1). Ainsi, contre toute attente, l'effet est loin d'être significatif et totalement opposé à l'intuition. En effet, plus l'orientation des nanostructures est aléatoire et plus tôt la percolation est observée. En conclusion, l'orientation des nanostructures au sein du réseau ne semble présenter aucun apport particulier en termes de seuil de percolation.

V.3 Nanonet de carbone : transition semiconducteur/conducteur

Lors de leur élaboration, en absence de traitement ultérieur, la population des nanotubes de carbone contient 2/3 de nanotubes semiconducteurs et 1/3 de nanotubes métalliques. En l'absence de champ externe, les nanotubes de carbone semiconducteurs sont isolants et seuls les nanotubes de carbone métalliques sont responsables de la conduction électrique (Foygel et al., 2005; Hu et al., 2004; Munson-McGee, 1991). On dit qu'il y a percolation lorsqu'il existe un chemin traversant de façon continue le nanonet étudié. Le seuil de percolation est quant à lui défini comme étant la densité pour laquelle 100% des nanonets sont percolants. Ainsi, lorsque la densité en nanotubes au sein du réseau augmente, le nanonet sera tout d'abord isolant (aucun chemin continu d'une



Carla Aguire Ph.D, 2007

électrode à l'autre), puis atteindra le seuil de percolation pour les nanotubes semiconducteurs (des chemins continus contenant des nanotubes semiconducteurs et métalliques mais aucun chemin continu constitué uniquement de nanotubes métalliques) et enfin le seuil de percolation pour les nanotubes métalliques (existence de chemins continus constitués uniquement de nanotubes métalliques).

Afin d'étudier la transition semiconducteur/métal, des nanonets de carbone de densité variable sont intégrés au sein de dispositifs, de type transistors avec grille en face arrière. Quelques caractéristiques typiques de ces dispositifs sont présentées sur la Figure V-2 avec les images MEB correspondantes. Pour la plus faible densité, il est possible d'atteindre un rapport I_{on}/I_{off} supérieur à 10^5 , ce qui représente une excellente caractéristique. Lorsque la densité des nanonets augmente, le courant à l'état ON augmente, mais simultanément, le courant à l'état OFF augmente également, ce qui s'explique par l'apparition de chemin de percolation métallique. Par conséquent, le rapport I_{on}/I_{off} est fortement dégradé et la modulation de la conduction par la tension de grille devient de plus en plus négligeable, voire inexistante pour les plus fortes densités.

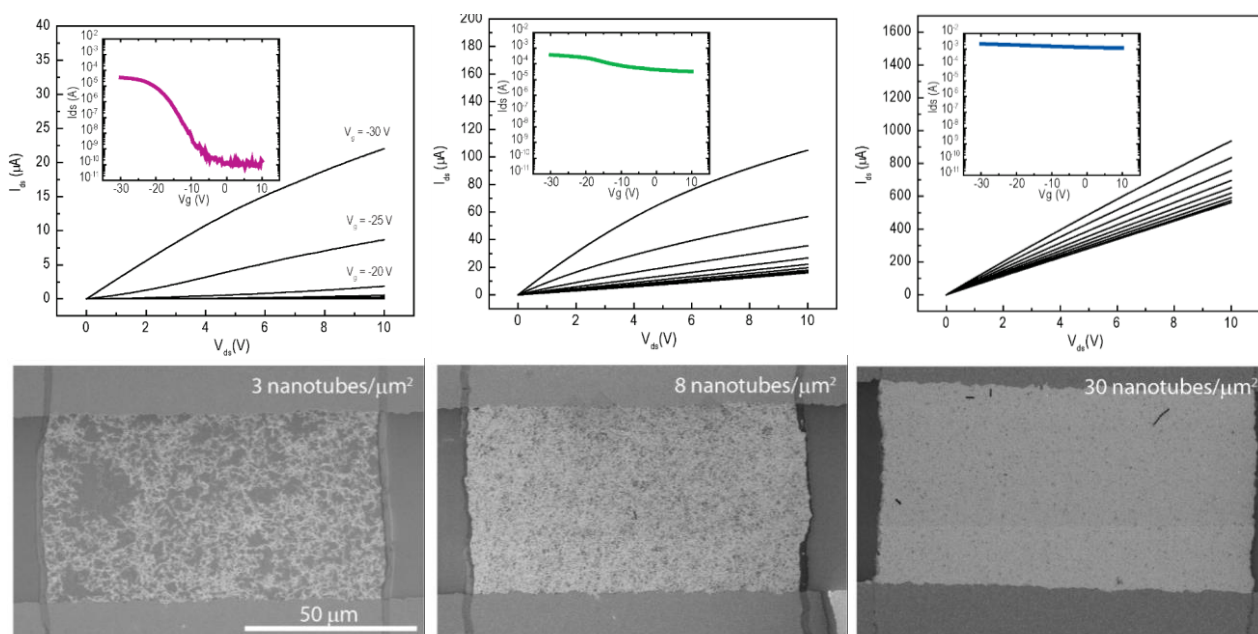


Figure V-2 : Caractéristiques électriques des transistors à nanonets de carbone et leurs images MEB correspondantes pour des densités de nanotubes de carbone (a) sous, (b) proche et (c) au-dessus du seuil de percolation métallique. (Aguirre, 2007)

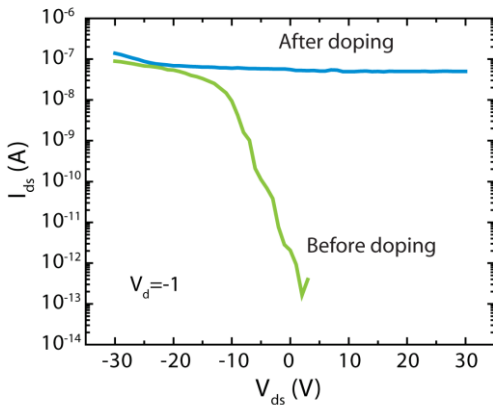


Figure V-3 : Courbe de transfert pour un transistor à base de nanonet de carbone semiconducteur. La largeur du canal est de $50 \mu\text{m}$ et la longueur $100 \mu\text{m}$ (densité ~ 2 nanotubes/ μm^2) avant (vert) et après (bleu) dopage par le DDQ. (Aguirre, 2007)

Les dispositifs ainsi développés offrent aussi la perspective de démontrer que le dopage au DDQ, précédemment présenté (Partie IV.1.2 page 61), permet de convertir tous les nanotubes semiconducteurs en métalliques. Pour cela, ce dopage est appliqué à un nanonet de faible densité (inférieur au seuil de percolation métallique) et les caractéristiques de transfert du dispositif sont étudiées (Figure V-3). Avant dopage, le nanonet présente un comportement semiconducteur avec un rapport I_{on}/I_{off} d'environ 10^7 . Après dopage, il n'est plus possible de moduler la conductance par la tension de grille et le nanonet est métallique. Ainsi le DDQ est bien capable de convertir la majorité des nanotubes semiconducteurs en métalliques.

La méthode de filtration offre donc la précision nécessaire pour se placer en-dessous du seuil de percolation métallique, cependant la gamme de densité pour laquelle les nanonets sont semiconducteurs est très restreinte. De plus, au sein des nanonets semiconducteurs, les nanotubes métalliques sont toujours présents rendant difficile l'interprétation des résultats. Cependant, lors de ses travaux de doctorat, auquel cette étude est reliée, Carla Aguirre est parvenue à effectuer une étude approfondie des propriétés électriques des nanonets semiconducteurs et également du comportement au voisinage du seuil de percolation des nanonets métalliques (Aguirre, 2007).

V.4 Nanonets de Si : transition isolant/percolant/massif

Afin d'exploiter au mieux les propriétés des nanonets dans le but de les rendre fonctionnels, il est fondamental de comprendre les lois de variation de la conduction en lien avec la géométrie des nanonets (Figure V-4).



Pauline Serre Ph.D, 2014
Maxime Legallais Ph.D st., 2014-

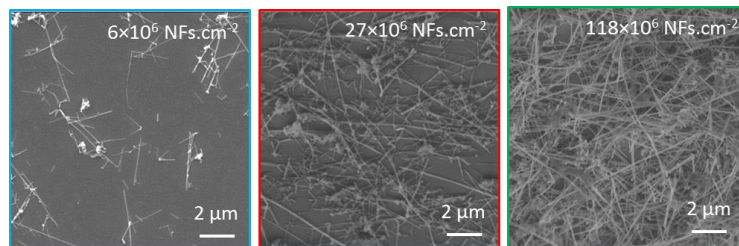


Figure V-4 : Images MEB de nanonets de densité de nanofils différentes (b) $6 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ (isolant), (c) $27 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ (conducteur) et (d) $118 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ (conducteur). (Serre, 2014)

Nombre de travaux présentent l'étude de la percolation en se basant uniquement sur la variation de la conductance en fonction de la densité et laissent de côté le rôle de la distance inter-électrode. De la sorte, le seuil de percolation est simple à identifier, cependant, il est quasi impossible de déterminer la transition du régime percolant au régime massif. Ainsi, pour cette étude, réalisée dans le cadre de la thèse de Pauline Serre, nous avons choisi d'étudier à la fois le rôle de la densité de nanofils au sein du réseau (Figure V-5) et le rôle de la distance inter-électrode (Figure V-6) pour différentes densités sur la conductance des nanonets.

Tout d'abord, par l'étude de la conductance en fonction de la densité (Figure V-5), il est possible de confirmer que les nanonets se comportent bien comme des matériaux percolants bidimensionnels. D'une part, il existe bien une transition isolant/conducteur. D'autre part, au voisinage du seuil de percolation, la conductance varie de quatre ordres de grandeur alors que la densité de nanofils n'est multipliée que par deux. De plus, l'évolution de la conductance peut être modélisée par la loi de percolation avec un seuil de $15,9 \times 10^6$ NFs.cm⁻² et un exposant de percolation de 1,28, confirmant ainsi la nature bidimensionnelle (Stauffer and Aharony, 1992) des nanonets de silicium dont l'épaisseur est très inférieure à la longueur des nanostructures.

Ensuite, par l'étude de la conductance en fonction de la distance interélectrode pour différentes densités, il est possible d'identifier la transition régime percolant/régime ohmique qui intervient lorsque l'exposant de conductance atteint l'unité (Figure V-6). Ainsi, plus la densité du réseau est proche du seuil de percolation, plus la décroissance de la conductance avec la distance inter électrode est rapide.

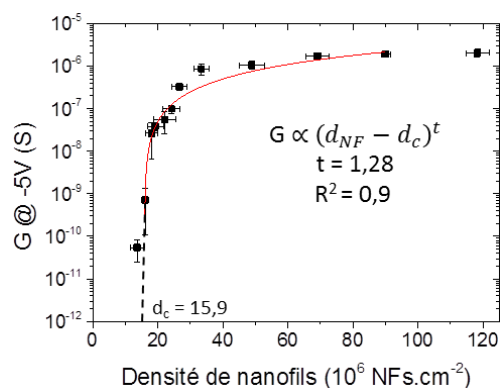


Figure V-5 : Conductance des nanonets en échelle logarithmique en fonction de la densité de nanofils. La courbe rouge correspond à l'ajustement de la conductance par la loi de la percolation (Equation IV-6) permettant de déterminer le seuil et l'exposant de percolation ($d_c = 15,9 \times 10^6$ NFs.cm⁻² et $t = 1,28$). (Serre, 2014)

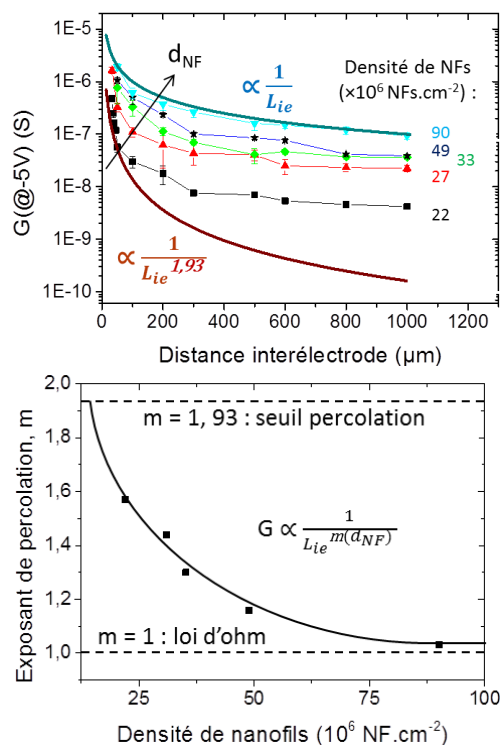
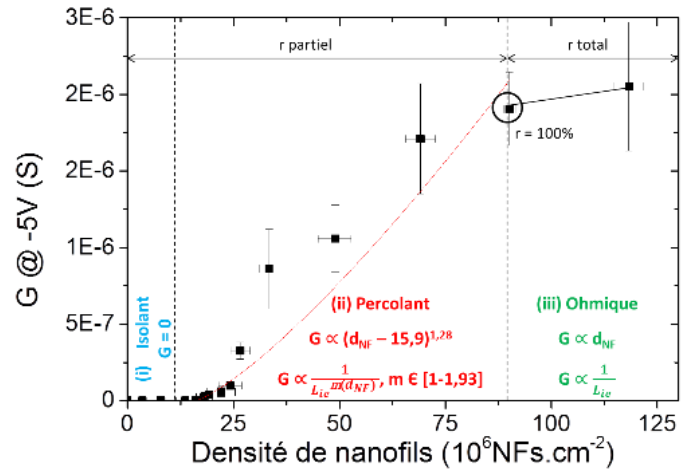


Figure V-6 : (haut) Variation de la conductance des nanonets de silicium avec la distance interélectrode pour différentes densités de nanofils comprises entre le seuil de percolation ($m=1,93$) et la limite avec le régime ohmique ($m=1$). (bas) Variation de l'exposant de percolation, m , en fonction de la densité de nanofils. Ce graphique montre la transition entre le régime ohmique ($m=1$) et le seuil de percolation ($m=1,93$). (Serre, 2014)

Figure V-7 : Synthèse des phénomènes de conduction des nanonets de silicium en fonction de la densité de nanofils. Ces différents domaines (isolant, percolant et ohmique) sont délimités par des pointillés. L'information sur le recouvrement de surface, r , (partiel ou total) est également donnée. (Serre, 2014)



Les différents régimes identifiés expérimentalement, en accord avec les modèles physiques issus de la théorie de la percolation sont présentés sur la Figure V-7 où la conductance est présentée en fonction de la densité de nanofils au sein du réseau. Le recouvrement du substrat par le nanonet est également précisé. Il est intéressant de constater que le régime ohmique intervient pour un recouvrement total du substrat.

Cette étude dans le cadre de la théorie de la percolation a été réalisée pour des nanonets composés de nanofils de silicium dégénérés et n'ayant donc plus de comportement semiconducteur, ce qui réduit considérablement l'intérêt fonctionnel de ces nanonets. Cependant, par une simplification du comportement électrique, leur usage nous a permis de valider le protocole expérimental et la reproductibilité des matériaux élaborés, ainsi que le bon accord avec la théorie de la percolation. De plus, ces travaux apportent la première évidence expérimentale de la variation de l'exposant de percolation avec la densité du réseau.

De plus, grâce à l'ensemble des études portant sur les nanonet de silicium fortement dopés, nous maîtrisons maintenant l'élaboration et la filière d'intégration des nanonets au sein de dispositifs électriques. Par ailleurs, nous avons une connaissance approfondie des mécanismes de conduction au sein des nanonets et nous avons développé une technique de frittage à basse température permettant de stabiliser les nanonets de silicium même sous atmosphère oxydante (Ternon et al., 2015). Un point important restant à préciser concerne la définition de la résistivité d'un tel

matériau ou encore de sa mobilité. En effet, les définitions usuelles de ces grandeurs sont totalement inadaptées lorsque le recouvrement de surface par le nanonet n'est pas total : quel sens donner à l'épaisseur de la couche ou encore à la largeur du dispositif ? Une première approche que nous avons choisi de suivre consiste à raisonner en volume équivalent : quelle serait l'épaisseur d'une couche mince dont le volume est équivalent au volume du nanonet étudié ? (Serre, 2014) Mais, une fois encore se pose la question de la largeur du dispositif étudié qui n'a pas vraiment de sens au regard du nanonet. Ces questions, auxquelles peu de réponses se trouvent dans la littérature (Pimparkar, 2008) sont pour le moment ouvertes et constituent des pistes de réflexion pour l'avenir de ces travaux.

Enfin, grâce à l'expérience acquise, il est désormais possible d'aborder sereinement l'étude des propriétés électriques des nanonets de silicium présentant un comportement semiconducteur.

Partie VI. Ouverture vers des architectures nouvelles

A partir de la méthode de fabrication des nanonets, il est possible d'imaginer diverses architectures innovantes ou encore des procédés d'intégration simples menant à la réalisation de dispositifs à nanofils uniques. En effet, partant de la simplicité d'élaboration des nanonets, tout en ayant une parfaite maîtrise de la densité de nanofils au sein du réseau et considérant la simplicité de la filière d'intégration qui ne requiert aucune technologie complexe ou coûteuse, il est évident que ces matériaux constituent un point de départ séduisant pour l'intégration de nanostructures unidimensionnelles et pour l'exploitation de leurs propriétés.

Ainsi, à partir de nanonets de faible densité, il est possible, en réduisant la distance interélectrode à une valeur inférieure à la longueur des nanostructures (géométrie canal court), de réaliser des dispositifs à nanofils parallèles (Figure VI-1). Ou alors, à partir de dispositifs en canal long et en éliminant toutes les



Carla Aguirre Ph.D, 2009
Patrick Desjardins, Ecole
Polytechnique de Montréal
Richard Martel, Université de Montréal



Maxime Legallais Ph.D st., 2014-



Carbon nanotubes as injection electrodes for organic thin film transistor devices.

C. M. Aguirre, C. Ternon, M. Paillet, P. Desjardins and R. Martel, *Nanoletters*, 9 (4) 1457-61 (2009).

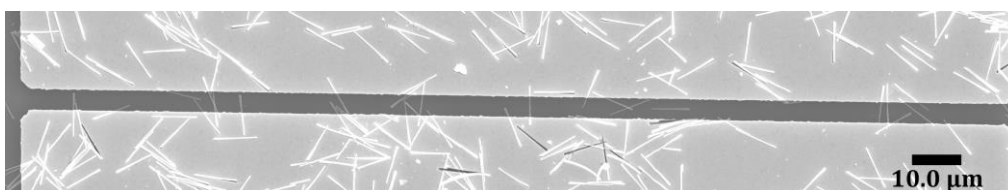


Figure VI-1 : Dispositif à nanofils parallèles issu d'un nanonet de faible densité

nanostructures non fixées par les électrodes métalliques, il est possible de réaliser des « électrodes poilues » qui bénéficient d'une injection de charges améliorée grâce à l'effet de pointe.

Afin d'illustrer cette deuxième idée, nous présentons dans une première partie une démonstration expérimentale de l'efficacité de l'effet de pointe pour l'injection de charges au sein de matériaux organiques. Puis dans une deuxième partie, une application potentielle des électrodes poilues est présentée.

VI.1 Nanostructure comme électrode d'injection/effet de pointe

De par leur géométrie (~1 nm de diamètre – plusieurs microns de long), les nanotubes de carbone présentent un facteur de forme (rapport longueur sur diamètre) très important. Ceci provoque une amplification très importante du champ électrique à leur pointe (Bonard et al., 1999), comme illustré sur la Figure VI-2 où celle-ci a été calculée par éléments finis (Aguirre, 2007). Il est possible de bénéficier de cette amplification du champ électrique pour favoriser l'injection de charges dans un milieu semiconducteur : les charges peuvent alors s'échapper du tube par effet tunnel ou présenter suffisamment d'énergie pour franchir la barrière de potentiel présente à l'interface.

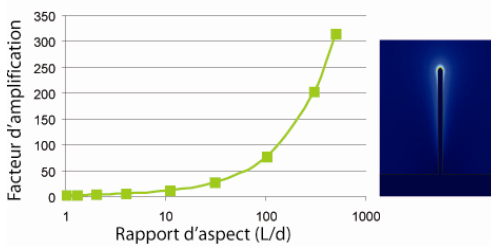


Figure VI-2 : Résultat d'un calcul par éléments finis de l'amplification du champ électrique à la pointe d'un nanotube en fonction du rapport d'aspect de ce dernier. L'amplitude du champ électrique pour un nanotube de 20 nm longueur et 1 nm de diamètre est illustrée en médaillon. (Aguirre, 2007)

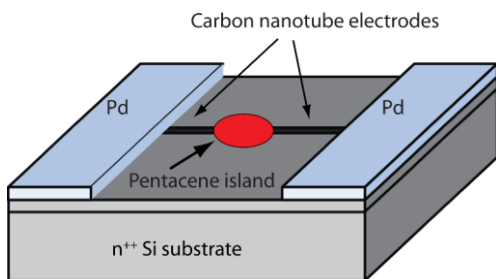


Figure VI-3 : Représentation schématique du nanotransistor à pentacène. Un îlot de pentacène est contacté par deux électrodes (source et drain) en nanotubes de carbone. Les deux électrodes sont formées à partir d'un nanotube de carbone métallique ouvert en son milieu par claquage électrique.

Afin de mettre en évidence cet effet, nous avons étudié l'injection de charges par un nanotube unique dans un semiconducteur organique (Figure VI-3) puis nous l'avons comparé à l'injection par un métal. Le dispositif réalisé est un transistor à effet de champs où un îlot de pentacène est placé entre les pointes de deux nanotubes de carbones de type métallique qui forment la source et le drain, la grille se situant en face arrière.

A partir d'un nanonet de densité largement inférieure au seuil de percolation, l'intégration de nanostructures uniques est possible. Parmi tous les nanotubes de carbone connectés à leurs deux extrémités, les nanotubes de comportement métallique sont identifiés à partir de leur caractérisation électrique. Ensuite, une forte densité de courant leur est imposée afin d'ouvrir en leurs centres un espace par claquage électrique (Collins et al., 2001). La largeur de l'ouverture se situe dans la gamme 20-200 nm et chacun

des deux bouts de nanotubes restant serviront de source et de drain pour le transistor nanométrique. Enfin, les îlots de pentacène, dont le précurseur est déposé par centrifugation, se forment préférentiellement dans les espaces créés par claquage électrique. En effet, la structure en nid d'abeille des nanotubes de carbone favorisent la nucléation du pentacène à l'extrémité du nanotube.

Un transistor de pentacène typique est présenté sur la Figure VI-4, les deux électrodes en nanotubes de carbone sont ici séparées par un espace d'environ 40 nm. Les caractéristiques électriques de ce transistor sont également présentées. Pour ce dispositif le rapport I_{on}/I_{off} vaut 10^2 et le courant de transistor ouvert est de l'ordre de grandeur de 2 nA pour une tension de drain $V_d = -8$ V. Etant donnée la très petite largeur du canal (~ 2 nm), ce résultat est remarquable. Cependant, en raison de la grande épaisseur d'oxyde en comparaison avec la longueur du canal (100 nm et 40 nm respectivement), il apparaît un comportement de type « canal court » où la superposition des champs de drain et de grille se traduit par un faible contrôle du champ à la source.

Trente de ces composants ont été réalisés et caractérisés pour cette étude. Tous présentent un comportement similaire de type P avec des rapports I_{on}/I_{off} compris entre 10 et 10^4 et des courants de transistors ouverts entre 2 et 10 nA.

Certains des dispositifs fabriqués sont constitués d'une électrode en nanotube de carbone et l'autre en palladium, permettant ainsi de comparer, au sein d'un même îlot, l'injection par un nanotube et l'injection par du métal (Figure VI-5(a)). On constate un ordre de grandeur de différence dans les courants mesurés à $V_g = -8$ V en faveur du nanotube. Et ceci, en dépit du fait que la surface d'injection est nettement supérieure dans le cas de l'électrode métallique. En comparaison, un dispositif présentant des source et drain symétriques (Figure VI-5(b)) présente des courants similaires quelle que soit l'électrode d'injection.

Cette étude fondamentale de nanotransistors organiques a permis de démontrer que l'injection dans un semiconducteur organique par des nanotubes de carbone est 1000 à 10000 fois supérieure qu'avec un métal conventionnel (palladium ou or). Nous allons donc à présent exploiter cette propriété au sein de dispositifs dont les dimensions sont réalistes et pouvant être réalisés à grande échelle.

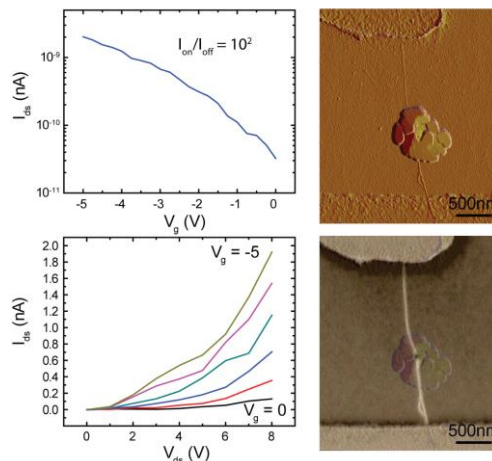


Figure VI-4 : Caractéristiques électriques (transfert à $V_d = -5$ V (haut) et sortie (bas)) d'un nanotransistor de pentacène. L'image AFM du nanotransistor (haut) est superposée à une image MEB des électrodes (bas) afin de présenter la géométrie du dispositif.

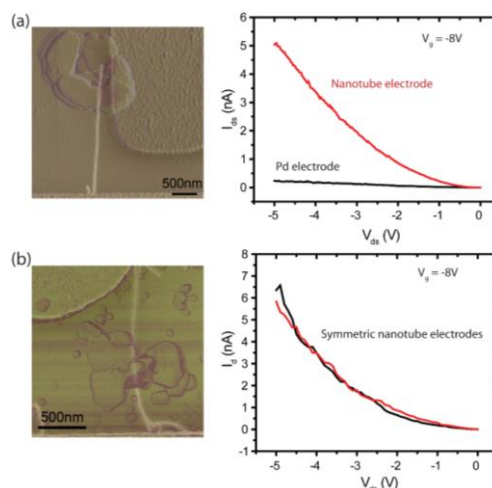


Figure VI-5 : Caractéristiques de transfert de nanotransistors de pentacène illustrant les capacités d'injection des différentes électrodes. (a) transistor asymétrique présentant une électrode en Pd et l'autre en nanotube de carbone. (b) transistor symétrique contacté par deux nanotubes de carbone. L'électrode source est indiquée en label dans les courbes $I(V)$.

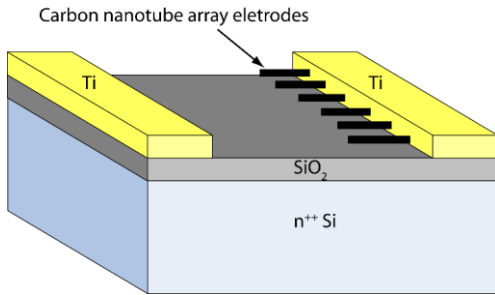


Figure VI-6 : Représentation schématique d'une électrode poilue à base de nanotubes de carbone utilisée pour fabriquer un OTFT en pentacène.

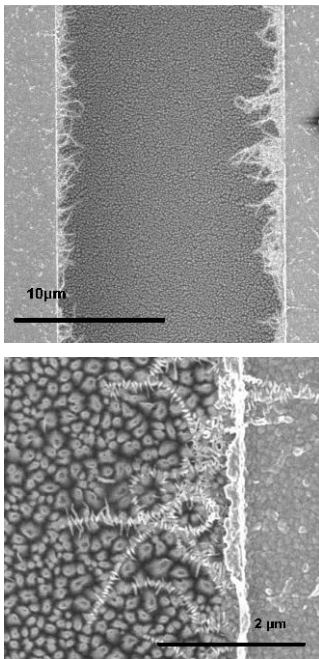


Figure VI-7 : Image MEB des OTFT de pentacène. L'électrode poilue couverte par la couche de pentacène est clairement visible.

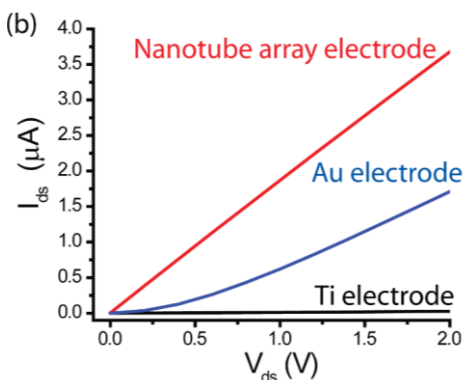


Figure VI-8 : (b) Comparaison des caractéristiques $I(V)$ ($V_g = -40V$) des OTFTs de pentacène contactés par de l'or, du titane ou des nanotubes de carbone. Le canal fait $15\mu m$ de longueur et $200\mu m$ de largeur.

VI.2 Electrodes poilues

La mise à l'échelle des transistors organiques à électrodes en nanotubes de carbone est réalisée en attachant des nanotubes de carbone à des électrodes de source et de drain en métal comme illustré sur la Figure VI-6. Ces « électrodes poilues » sont réalisées à partir de nanonets de carbone denses déposés sur un substrat de silicium dopé n^{++} et recouvert de 100 nm d'oxyde thermique. Les électrodes métalliques (Ti) sont ensuite définies par photolithographie et distantes de 10 à 20 μm . Puis, tous les nanotubes de carbone qui ne sont pas directement attachés aux électrodes en métal sont éliminés en soumettant le dispositif à un traitement aux ultra-sons. Enfin, pour finir le dispositif, une couche de 50 nm de pentacène est déposée par évaporation (Figure VI-7). Pour comparaison, des dispositifs à électrodes standard en or (bon contact avec les matériaux organiques (Lin et al., 1997)) et en titane (mauvais contact) sont également fabriqués.

D'après les caractéristiques électriques de ces trois types de dispositifs (Figure VI-8), non seulement le courant circulant dans le transistor est plus important pour les OTFTs connectés par un réseau de nanotubes, mais encore le comportement d'injection est idéal. Ceci est à comparer avec l'injection non linéaire des électrodes d'or qui est typique d'une importante barrière de contact à l'interface métal – semiconducteur organique (Hamadani and Natelson, 2004). Enfin, l'injection par les électrodes de titane seule étant plus d'un ordre de grandeur inférieure à celle issue des « électrodes poilues », le rôle joué par les nanotubes de carbone est clairement mis en évidence. L'effet de pointe précédemment évoqué est à l'origine de cette amélioration des conditions d'injection. En effet, l'amplification du champ électrique à la pointe des nanotubes autorise le passage des porteurs par effet tunnel ou peut modifier la structure de bande à l'interface.

L'effet de pointe est ici exploité pour l'injection de charges au sein de matériaux organiques. Une autre piste d'exploitation de ce type d'électrode concerne la stimulation électrique de cellules biologiques, type cellules musculaires dont le développement et le comportement dépend de la stimulation électrique à laquelle elles sont soumises. Par ailleurs, une telle géométrie peut également être exploitée pour la réalisation d'antenne.

Partie VII. Conclusion – Perspectives

Tandis que la miniaturisation atteint ses limites, que de nouveaux usages et nouvelles fonctionnalités sont attendues des dispositifs technologiques, de nouvelles stratégies doivent être abordées. Ainsi, les applications nouvelles telles que les matrices actives, les écrans plats, les capteurs biochimiques, le papier électronique, les cellules solaires, l'électronique flexible et portable..., orientent les recherches. Cependant, beaucoup de ces applications ne trouvent pas de solution parmi les matériaux actuels : le silicium amorphe présentent des performances souvent insuffisantes pour une température de mise en forme trop élevée ; les matériaux organiques, bien que facile à mettre en forme sur de grandes surfaces et à des températures compatibles avec les substrats flexibles, présentent une instabilité aux UV, à l'oxygène ou encore à l'eau. Les nanonets, quant à eux, offrent une versatilité et une réponse nouvelle à cette problématique. Comme suggéré par Grüner (Zhao and Grüner, 2012), les nanonets constituent un nouvel état de la matière, il est par conséquent nécessaire d'étudier ces nouveaux matériaux afin d'en envisager tout le potentiel. Dans la mesure où tout matériau se présentant sous forme de nanostructure unidimensionnelle peut être assemblé en nanonet, il est illusoire d'espérer tous les étudier. Les nanonets conducteurs, à

base de nanotubes de carbone ou nanofils d'argent ou de cuivre, étant largement couverts dans la littérature, notre intérêt se tourne principalement vers les nanonets semiconducteurs pour lesquels la richesse et la complexité des phénomènes physiques impliqués est encore plus vaste. Cependant, avant de pouvoir étudier les phénomènes physiques, il est indispensable de contrôler les aspects matériau : matériau source, mise en forme, reproductibilité, stabilité et intégration.

Bien souvent, les propriétés physiques des nanonets ne sont étudiées que dans le régime linéaire, loin du seuil de percolation. Cependant, il est aussi important de comprendre les phénomènes au voisinage du seuil de percolation afin d'imaginer de nouvelles applications, vers des capteurs plus sensibles ou plus sélectifs, par exemple.

Ainsi, les nanonets sont des matériaux nouveaux, facile à mettre en œuvre et très riches, autant en termes de diversité que de physique à développer ou encore d'aspects matériaux à optimiser. Ils présentent d'intéressantes propriétés électroniques, optiques, chimiques et mécaniques, ainsi qu'un fort potentiel applicatif dans de nombreux domaines tels que l'électronique, la détection d'espèce, le photovoltaïque, les supercondensateurs, le traitement des eaux... Plus encore, les nanonets offrent l'opportunité d'explorer les phénomènes de transport au sein de milieux percolant. Toutefois, il existe actuellement vraiment peu d'études portant sur les propriétés des nanonets semiconducteurs.

Le projet de recherche développé au sein de l'équipe CLeFS du LMGP, en collaboration avec l'équipe IMBM du LMGP, Nanomatériaux du LTM et l'IMEP-LaHC se concentre sur les nanonets de silicium et ZnO. D'une part, des études fondamentales sont développées (Axe 1). Dans cet axe, on trouve les développements matériaux et technologiques (Tâche 1.1), ainsi que les études fondamentales reliant les propriétés physiques aux propriétés morphologiques des nanonets (Tâche 1.2). D'autre part, des développements orientés applications sont effectués pour les nanonets de silicium (Axe 2) avec un intérêt particulier pour la détection de l'hybridation de l'ADN (Tâche 2.1) et de bactéries (Tâche 2.2) et pour les nanonets de ZnO (Axe 3) pour lesquels le diagnostic moléculaire (Tâche 3.1), la détection d'acétone (Tâche 3.2) et la photoactivité (Tâche 3.3) sont trois directions d'étude.

Axe 1: Etudes fondamentales

Tâche 1.1. Développements technologiques

Objectifs:

- Etablir un procédé d'intégration pour les transistors à nanonets au niveau laboratoire
- Développer le procédé d'intégration qui permet une intégration 3D des détecteurs à nanonets sur une plateforme CMOS.
- Initier un transfert de technologie vers un niveau technologique compatible avec l'industrie sur des substrats CMOS.



Thierry Luciani, LTM, Grenoble
Thierry Baron, LTM, Grenoble
Bassem Salem, LTM, Grenoble
Mireille Mouis, IMEP-LaHC, Grenoble



J. Grisolia, Laboratoire de Physique et
Chimie des Nano-objets, INSA
Toulouse France



P.-E. Elström, KTH, Suède



Y. Eibinger-Pree, AMS, Autriche

Tâche 1.2. Etudes fondamentales

Objectifs:

- Etudier les propriétés de percolation des nanonets semiconducteurs
- Comprendre le rôle joué par les jonctions dans les propriétés électriques
- Déterminer la meilleure configuration pour la détection d'espèces.



Nanonets2Sense, projet européen
(2016-2019)

Axe 2 : Nanonets de silicium

Les nanonets de silicium ont, jusqu'à présent, été très peu considérés par la communauté scientifique qui les considère comme un matériau inintéressant du fait de l'oxyde natif, qui, invariablement présent aux jonctions, empêche la conduction électrique. Hong va même jusqu'à écrire dans un de ses papiers (Heo et al., 2008) : « *One of the major problems in using Si-NWs for large area device applications is that it is very difficult to build long-channel devices based on Si-NW networks because individual Si-NWs do not make a good electrical contact with each other due to the native oxide layer. A possible solution is putting intermediate contact pad structures on long Si-NW network channels.* ». Dans notre dernier papier, publié dans *Advanced Electronic Materials* (Ternon et al., 2015), nous montrons qu'un traitement adapté, pour lequel une demande de brevet a été déposée, permet de stabiliser les nanonets de silicium qui présentent alors des propriétés électriques intéressantes sur le long terme, ouvrant ainsi la voie à des études approfondies portant sur les propriétés électriques des nanonets semiconducteurs.

Ce qui a été réalisé:

- Contrôle précis de la morphologie des nanonets de silicium
- Procédé de fonctionnalisation robuste pour le greffage d'ADN
- Démonstration d'une exacerbation de la fluorescence pour la détection de l'hybridation d'ADN par fluorescence Figure VII-1)
- Développement d'une filière d'intégration simplifiée
- Compréhension des mécanismes impliqués dans la conduction des nanonets de silicium dégénérés
- Etude des phénomènes de percolation pour les nanonets de Si dégénérés
- Stabilisation des propriétés électriques, même sous atmosphère oxydante.

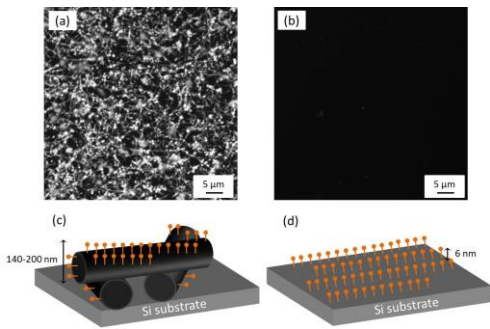


Figure VII-1 : Exacerbation de la fluorescence sur un nanonet de silicium ((a) et (c)) en comparaison d'un substrat plan de silicium ((b) et (d)) (Microscope confocal (a) et (b) et schématisation ((c) et (d))

Valérie Stambouli, LMGP, Grenoble
Gérard Ghibaudo, IMEP-LaHC, Grenoble
Mireille Mouis, IMEP-LaHC, Grenoble

Nanonets2Sense, projet européen (2016-2019)

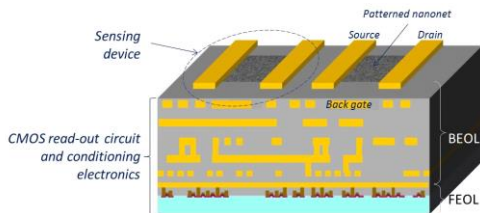


Figure VII-2 : Représentation schématique d'un capteur obtenu par intégration d'un nanonet de silicium sur un dispositif CMOS.

Tâche 2.1. Détection de l'hybridation de l'ADN

Le but ultime concernant la détection de l'hybridation de l'ADN est de fabriquer des systèmes de détection opérationnels n'importe où, chez le patient, dans l'ambulance, à l'hôpital... Cependant, pour atteindre cet objectif, il est nécessaire de développer des systèmes simples et peu coûteux dont la lecture se fait rapidement et facilement.

Afin d'atteindre cela, nous développons une approche technologique nouvelle basée sur les nanonets de silicium. Ces derniers offrent en effet la possibilité d'une intégration 3D au-dessus des circuits intégrés offrant ainsi une co-intégration facile avec le circuit de conditionnement et de lecture du signal (Figure VII-2).

Objectifs:

- Comprendre en quoi et comment le greffage et l'hybridation de l'ADN modifie les propriétés électriques des nanonets de Si
- Adapter la morphologie des nanonets (dimensions et dopage des nanofils, densité du nanonets) afin d'optimiser les performances du détecteur
- Analyser le fonctionnement des dispositifs à nanonet afin de caractériser les performances en termes de sélectivité, sensibilité et limite de détection

Tâche 2.2. Détection de bactéries

La détection de bactéries pathogènes dans la nourriture, l'air ou l'eau est un important sujet de santé publique. Bien qu'efficaces, les méthodes standard de microbiologie, basée sur la culture cellulaire demandent plusieurs jours pour l'obtention de l'information. C'est pourquoi, l'alternative des biodétecteurs est intéressante. Ceux-ci combinent un récepteur, capable de reconnaissance biologique, une couche sensible, matériau dont les propriétés sont modifiées lors de la reconnaissance biologique et un transducteur qui convertit l'information en signal physique exploitable. Dans ce domaine, les nanomatériaux sont extrêmement intéressants car de dimensions similaires ou inférieures aux agents pathogènes, ce qui est favorable à une grande sensibilité et une limite de détection basse.

D'après la littérature, les biodétecteurs à base de nanofils de silicium sont très prometteurs (Mishra et al., 2008), il n'existe pourtant pas de réel transfert technologique vers l'industrie en raison, principalement, de la complexité ou des coûts d'intégration, incompatibles avec l'objectif.

Objectifs:

- Evaluer les besoins en fonctionnalisation de surface pour favoriser l'ancrage des bactéries à la surface des nanonets de silicium
- Etudier l'impact de la présence des bactéries en surface des nanonets sur leurs propriétés de conduction
- Déterminer l'impact de la présence des nanonets sous les bactéries sur leur signal Raman
- Intégrer des détecteurs de bactéries à la surface de panneaux composites afin de suivre une éventuelle contamination

Axe 3: Nanonets de ZnO

Constitués de nanofils de ZnO, les nanonets de ZnO sont prometteurs dans de nombreux domaines en raison des propriétés propres au ZnO: large bande interdite, propriétés de mouillabilité et de photocatalyse intéressantes, piézoélectricité, biocompatibilité, non-toxicité, abondance... Comme pour le silicium, les applications de détection (chimique, biochimique ou lumière) sont prometteuses.



Valérie Stambouli, LMGP, Grenoble
Mireille Mouis, IMEP-LaHC, Grenoble



Anne-Claire Salaun, IETR, Rennes
Laurent Pichon, IETR, Rennes
Jean-Pierre Landesman, IPR, Rennes



Sophie Martin, ARCLYNN company,
France



SINBADI, projet ANR 2016 soumis

Actuellement, nous travaillons sur la synthèse des nanofils de ZnO par chimie liquide et principalement à l'optimisation du facteur de forme (rapport longueur sur diamètre). En effet, la réalisation de nanonets demande des facteurs de forme importants (>50) pour une bonne homogénéité et un bon entrelacement des nanofils entre eux. De plus, nous recherchons de faibles diamètres (<50nm) pour améliorer les capacités de détection.

Ce qui a été réalisé:

- Maîtrise du diamètre des nanofils de ZnO par synthèse en chimie liquide
- Contrôle de la morphologie des nanonets
- Développement d'un procédé de fonctionnalisation pour le greffage d'ADN, adapté au ZnO

Tâche 3.1. Diagnostic moléculaire

Tout comme la détection de l'hybridation de l'ADN, le diagnostic moléculaire est un domaine en expansion relié à l'environnement, la santé ou l'agro-alimentaire. Les problématiques précédemment évoquées pour l'ADN ou les bactéries se retrouvent ici et l'objectif de développer des nanotransducteurs constitués de nanomatériaux semiconducteurs reste le même. Les nanofils de silicium restent les plus présents dans la littérature, cependant, le silicium présente quelques instabilités en solution qui pourraient devenir néfaste sur le long terme et particulièrement pour des systèmes travaillant avec des liquides. Dans ce contexte, les nanonets de ZnO constituent une alternative innovante.

Objectifs:

- Etudier les capacités de détection des nanonets de ZnO, soit pour le pH soit pour des biomolécules telles que l'ADN
- Evaluer l'impact des propriétés morphologique du nanonet de ZnO (dimension des nanofils, densité du nanonet) sur les capacités de détection
- Sur le long terme, envisager l'intégration des nanonets au sein de plateforme microfluidique



Valérie Stambouli, LMGP, Grenoble
Michel Langlet, LMGP, Grenoble



Vivek Pachauri, University of Applied
Sciences Kaiserslautern, Germany,

Tâche 3.2. Détection d'acétone

L'acétone est un composé organique présent dans l'haleine avec un taux 300 à 500 fois supérieur à la normale, lorsque le taux d'insuline dans le sang est bas et que le corps brûle des acides gras pour produire de l'énergie. Il peut donc être utilisé comme un indicateur de diabète

Les détecteurs de gaz exploitent des effets chémo-résistifs qui se produisent au sein des oxydes métalliques, telles que des poudres de ZnO ou de SnO₂, lorsqu'ils sont en contact avec un gaz (Becker et al., 2001). Cet effet résulte de réactions redox entre le gaz cible et les ions oxygène adsorbés à la surface de l'oxyde, ce qui se traduit par une modification de la concentration de porteurs au sein du matériau sensible et donc, un changement de conductivité ou de résistance. La réponse électrique est alors gouvernée par le processus d'oxydation et de réduction à la surface de l'oxyde métallique. Un chauffage est nécessaire dans la mesure où le procédé est basé sur des réactions thermiquement activées pour lesquelles la pénétration des molécules issues du gaz au sein du matériau dépend aussi de la température. Ces détecteurs fonctionnent donc à haute température (entre 300°C et 600°C). De plus, bien que composés de nanoparticules, ces matériaux sont très compacts et leur réponse est lente car cela nécessite l'infiltration des molécules gazeuses aux joints de grain, ce qui prend un temps non négligeable.

Par cette tâche, nous souhaitons donc explorer le potentiel des nanonets de ZnO pour la détection d'acétone, avec l'attente d'une grande sensibilité et d'un temps de réponse court grâce aux petits diamètres des nanofils et à la grande porosité des nanonets.

Objectifs:

- Adapter la morphologie des nanonets (dimensions des nanofils, densité du nanonets) et les dimensions des dispositifs afin d'optimiser les performances du détecteur
- Développer un procédé permettant l'intégration des nanonets de ZnO sur des micro plaques chauffantes développées par Cambridge CMOS Sensor
- Explorer la possibilité de travailler à des températures plus faibles grâce à la fonctionnalisation de surface ou à l'application de grille en face arrière.



Valérie Stambouli, LMGP, Grenoble
Michel Langlet, LMGP, Grenoble
Gérard Ghibaudo, IMEP-LaHC,
Grenoble
Mireille Mouis, IMEP-LaHC, Grenoble



F. Chowdhury, Cambridge CMOS
Sensor (CCS) company, United
Kingdom



Nanonets2Sense, projet européen
(2016-2019)



Valérie Stambouli, LMGP, Grenoble
Michel Langlet, LMGP, Grenoble
David Riassetto, LMGP, Grenoble



NSF-PIRE-REACT, projet franco-américain (2015-2020)

Tâche 3.3. Photoactivité

Dans cette tâche, nous nous intéressons aux activités photocatalytiques des nanonets de ZnO, seuls ou fonctionnalisés par des nanoparticules apportant des fonctionnalités complémentaires. Cette propriété de photocatalyse est essentielle pour le domaine des surfaces auto-nettoyantes ainsi que pour les dispositifs dédiés à la décontamination de l'air ou de l'eau. Nous nous intéressons particulièrement à ce dernier point. En effet, l'accès à l'eau potable n'est pas garanti pour une grande partie de l'humanité. Au cours du XX^{ème} siècle, la demande en eau a augmenté deux fois plus vite que la population. Par conséquent, il est indispensable de développer des stratégies efficaces pour le management de la ressource en eau au sein de l'habitat. L'eau collectée doit être filtrée et traitée afin de la rendre potable. Il est alors nécessaire de développer des dispositifs pour la purification de l'eau, bas coûts et réalisable à grande échelle.

Dans ce cadre, les nanonets de ZnO seuls ou fonctionnalisés par des nanoparticules semblent adaptés. Plusieurs options sont possibles pour la fonctionnalisation : la co-filtration des nanoparticules et des nanofils, la post-imprégnation du nanonet par les nanoparticules ou la synthèse des nanoparticules directement à la surface ou au sein du nanonet. Le choix des nanoparticules et des fonctionnalités associées va considérablement élargir le champ des propriétés du matériau ainsi élaboré. De plus, nous espérons que l'interaction entre nanoparticules et nanofils aille au-delà de la simple somme des propriétés individuelles et que des effets de synergie apparaissent. Dans ce domaine, nous nous concentrerons tout particulièrement sur des nanonets de ZnO associés à des nanoparticules d'argent et/ou de TiO₂ afin de créer des membranes (photo-) bactéricides ZnO/TiO₂/Ag⁰

Objectifs:

- Etudier l'activité photocatalytique des nanonets de ZnO en fonction de leur épaisseur, densité et porosité
- Déterminer si l'activité photocatalytique des nanoparticules de TiO₂ agit en synergie avec celle du nanonet de ZnO
- Evaluer le potentiel bactéricide des membranes ZnO/TiO₂/Ag⁰

Partie VIII. Bibliographie

- Acharya, S., Panda, A.B., Belman, N., Efrima, S., Golan, Y., 2006. A Semiconductor-Nanowire Assembly of Ultrahigh Junction Density by the Langmuir–Blodgett Technique. *Adv. Mater.* 18, 210–213.
- Aguirre, C.M., 2007. Carbon nanotube networks for thin film electronic applications. Ecole Polytechnique de Montréal.
- Aguirre, C.M., Auvray, S., Pigeon, S., Izquierdo, R., Desjardins, P., Martel, R., 2006. Carbon nanotube sheets as electrodes in organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* 88, 183104. doi:10.1063/1.2199461
- Bauhofer, W., Kovacs, J.Z., 2009. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Compos. Sci. Technol.* 69, 1486–1498.
- Becker, T., Ahlers, S., Braunmühl, C.B., Müller, G., Kiesewetter, O., 2001. Gas sensing properties of thin- and thick-film tin-oxide materials. *Sens. Actuators B Chem.* 77, 55–61.
- Bonard, J.-M., Salvétat, J.-P., Stöckli, T., Forro, L., Chatelain, A., 1999. Field emission from carbon nanotubes: perspectives for applications and clues to the emission mechanism. *Appl. Phys. A* 69, 245–254.
- Buldum, A., Lu, J.P., 2001. Contact resistance between carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* 63, 161403.
- Choi, H.C., Shim, M., Bangsaruntip, S., Dai, H., 2002. Spontaneous reduction of metal ions on the sidewalls of carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 9058–9059.
- Coleman, J.N., Curran, S., Dalton, A.B., Davey, A.P., McCarthy, B., Blau, W., Barklie, R.C., 1998. Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymer-carbon-nanotube composite. *Phys. Rev. B* 58, R7492.
- Collins, P.G., Arnold, M.S., Avouris, P., 2001. Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown. *science* 292, 706–709.
- Cui, Y., Wei, Q., Park, H., Lieber, C.M., 2001. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science* 293, 1289–1292.
- Dai, H., Ding, R., Li, M., Huang, J., Li, Y., Trevor, M., 2014. Ordering Ag nanowire arrays by spontaneous spreading of volatile droplet on solid surface. *Sci. Rep.* 4, 6742. doi:10.1038/srep06742
- Dalal, S.H., Unalan, H.E., Zhang, Y., Hiralal, P., Gangloff, L., Flewitt, A.J., Amaratunga, G.A.J., Milne, W.I., 2008. Synthesis of ZnO nanowires for thin film network transistors. p. 70370W–70370W–7. doi:10.1117/12.799598
- De, S., Higgins, T.M., Lyons, P.E., Doherty, E.M., Nirmalraj, P.N., Blau, W.J., Boland, J.J., Coleman, J.N., 2009. Silver nanowire networks as flexible, transparent, conducting films: extremely high DC to optical conductivity ratios. *ACS Nano* 3, 1767–1774.

- Duong, D.L., Lee, I.H., Kim, K.K., Kong, J., Lee, S.M., Lee, Y.H., 2010. Carbon nanotube doping mechanism in a salt solution and hygroscopic effect: density functional theory. *ACS Nano* 4, 5430–5436.
- Ferrer-Anglada, N., Kaempgen, M., Skákalová, V., Dettlaff-Weglikowska, U., Roth, S., 2004. Synthesis and characterization of carbon nanotube-conducting polymer thin films. *Diam. Relat. Mater., Carbon Materials for Active Electronics. Proceedings of Symposium L, E-MRS Spring Meeting 2003* 13, 256–260. doi:10.1016/j.diamond.2003.10.026
- Foygel, M., Morris, R.D., Anez, D., French, S., Sobolev, V.L., 2005. Theoretical and computational studies of carbon nanotube composites and suspensions: Electrical and thermal conductivity. *Phys. Rev. B* 71, 104201.
- Geng, H.-Z., Kim, K.K., So, K.P., Lee, Y.S., Chang, Y., Lee, Y.H., 2007. Effect of acid treatment on carbon nanotube-based flexible transparent conducting films. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 7758–7759.
- Gruner, G., 2006. Carbon nanotube films for transparent and plastic electronics. *J Mater Chem* 16, 3533–3539.
- Hamadani, B.H., Natelson, D., 2004. Gated nonlinear transport in organic polymer field effect transistors. *J. Appl. Phys.* 95, 1227–1232.
- Hecht, D.S., Heintz, A.M., Lee, R., Hu, L., Moore, B., Cucksey, C., Risser, S., 2011. High conductivity transparent carbon nanotube films deposited from superacid. *Nanotechnology* 22, 075201.
- Heo, K., Cho, E., Yang, J.-E., Kim, M.-H., Lee, M., Lee, B.Y., Kwon, S.G., Lee, M.-S., Jo, M.-H., Choi, H.-J., others, 2008. Large-scale assembly of silicon nanowire network-based devices using conventional microfabrication facilities. *Nano Lett.* 8, 4523–4527.
- Hersam, M.C., 2008. Progress towards monodisperse single-walled carbon nanotubes. *Nat. Nanotechnol.* 3, 387–394. doi:10.1038/nnano.2008.135
- Hu, L., Hecht, D.S., Grüner, G., 2010. Carbon Nanotube Thin Films: Fabrication, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* 110, 5790–5844. doi:10.1021/cr9002962
- Hu, L., Hecht, D.S., Grüner, G., 2004. Percolation in transparent and conducting carbon nanotube networks. *Nano Lett.* 4, 2513–2517.
- Jo, J.W., Jung, J.W., Lee, J.U., Jo, W.H., 2010. Fabrication of highly conductive and transparent thin films from single-walled carbon nanotubes using a new non-ionic surfactant via spin coating. *ACS Nano* 4, 5382–5388.
- Kim, K.K., Bae, J.J., Park, H.K., Kim, S.M., Geng, H.-Z., Park, K.A., Shin, H.-J., Yoon, S.-M., Benayad, A., Choi, J.-Y., others, 2008. Fermi level engineering of single-walled carbon nanotubes by AuCl₃ doping. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 12757–12761.
- Kim, K.K., Yoon, S.-M., Park, H.K., Shin, H.-J., Kim, S.M., Bae, J.J., Cui, Y., Kim, J.M., Choi, J.-Y., Lee, Y.H., 2010. Doping strategy of carbon nanotubes with redox chemistry. *New J. Chem.* 34, 2183–2188.
- Kim, S.M., Kim, K.K., Jo, Y.W., Park, M.H., Chae, S.J., Duong, D.L., Yang, C.W., Kong, J., Lee, Y.H., 2011. Role of anions in the AuCl₃-doping of carbon nanotubes. *Acs Nano* 5, 1236–1242.
- Kumar, S., Murthy, J.Y., Alam, M.A., 2005. Percolating conduction in finite nanotube networks. *Phys. Rev. Lett.* 95, 066802.
- Kymakis, E., Amaratunga, G.A.J., 2002. Single-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices. *Appl. Phys. Lett.* 80, 112–114.
- Lagrange, M., 2015. Physical analysis of percolating silver nanowire networks as transparent electrodes for flexible applications. Université Grenoble Alpes.
- Langley, D., 2014. Silver nanowire networks: effects of percolation and thermal annealing on physical properties. Université de Grenoble.
- Lin, Y.-Y., Gundlach, D.J., Nelson, S.F., Jackson, T.N., 1997. Stacked pentacene layer organic thin-film transistors with improved characteristics. *Electron Device Lett. IEEE* 18, 606–608.
- Li, X., Tu, X., Zaric, S., Welsher, K., Seo, W.S., Zhao, W., Dai, H., 2007. Selective synthesis combined with chemical separation of single-walled carbon nanotubes for chirality selection. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 15770–15771.
- Madaria, A.R., Kumar, A., Zhou, C., 2011. Large scale, highly conductive and patterned transparent films of silver nanowires on arbitrary substrates and their application in touch screens. *Nanotechnology* 22, 245201.
- Maehashi, K., Ohno, Y., Inoue, K., Matsumoto, K., 2004. Chirality selection of single-walled carbon nanotubes by laser resonance chirality selection method. *Appl. Phys. Lett.* 85, 858–860.
- Meitl, M.A., Zhou, Y., Gaur, A., Jeon, S., Usrey, M.L., Strano, M.S., Rogers, J.A., 2004. Solution casting and transfer printing single-walled carbon nanotube films. *Nano Lett.* 4, 1643–1647.
- Mishra, N.N., Maki, W.C., Cameron, E., Nelson, R., Winterrowd, P., Rastogi, S.K., Filanoski, B., Maki, G.K., 2008. Ultra-sensitive detection of bacterial toxin with silicon nanowire transistor. *Lab. Chip* 8, 868–871.

- Mulazimoglu, E., Coskun, S., Gunoven, M., Butun, B., Ozbay, E., Turan, R., Unalan, H.E., 2013. Silicon nanowire network metal-semiconductor-metal photodetectors. *Appl. Phys. Lett.* 103, 083114.
- Munson-McGee, S.H., 1991. Estimation of the critical concentration in an anisotropic percolation network. *Phys. Rev. B* 43, 3331.
- O'Connell, M.J., Boul, P., Ericson, L.M., Huffman, C., Wang, Y., Haroz, E., Kuper, C., Tour, J., Ausman, K.D., Smalley, R.E., 2001. Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping. *Chem. Phys. Lett.* 342, 265–271.
- Pike, G.E., Seager, C.H., 1974. Percolation and conductivity: A computer study. I. *Phys. Rev. B* 10, 1421.
- Pimparkar, N., 2008. *Nonlinear Electronic and Photovoltaic Characteristics of Nanonet Transistors and Solar Cells*. Purdue University.
- Rosaz, G., 2012. Intégration 3D de nanofils Si-SiGe pour la réalisation de transistors verticaux 3D à canal nanofil. Université de Grenoble.
- Rowell, M.W., Topinka, M.A., McGehee, M.D., Prall, H.-J., Dennler, G., Sariciftci, N.S., Hu, L., Gruner, G., 2006. Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes. *Appl. Phys. Lett.* 88, 233506.
- Seager, C.H., Pike, G.E., 1974. Percolation and conductivity: A computer study. II. *Phys. Rev. B* 10, 1435.
- Serre, P., 2014. Etude des propriétés structurales et électriques de réseaux aléatoires de nanofils de silicium. Application à la détection d'ADN. Université Grenoble Alpes.
- Shin, H.-J., Kim, S.M., Yoon, S.-M., Benayad, A., Kim, K.K., Kim, S.J., Park, H.K., Choi, J.-Y., Lee, Y.H., 2008. Tailoring electronic structures of carbon nanotubes by solvent with electron-donating and-withdrawing groups. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 2062–2066.
- St-Antoine, B.C., Menard, D., Martel, R., 2009. Position Sensitive Photothermoelectric Effect in Suspended Single-Walled Carbon Nanotube Films. *Nano Lett.* 9, 3503–3508. doi:10.1021/nl901696j
- Stauffer, D., Aharony, A., 1992. *Introduction to percolation theory*. Taylor and Francis.
- Ternon, C., Serre, P., Lebrun, J.-M., Brouzet, V., Legallais, M., David, S., Luciani, T., Pascal, C., Baron, T., Missiaen, J.-M., 2015. Low Temperature Processing to Form Oxidation Insensitive Electrical Contact at Silicon Nanowire/Nanowire Junctions. *Adv. Electron. Mater.* 1.
- Woo, C.-S., Lim, C.-H., Cho, C.-W., Park, B., Ju, H., Min, D.-H., Lee, C.-J., Lee, S.-B., 2007. Fabrication of flexible and transparent single-wall carbon nanotube gas sensors by vacuum filtration and poly (dimethyl siloxane) mold transfer. *Microelectron. Eng.* 84, 1610–1613.
- Wu, Z., Chen, Z., Du, X., Logan, J.M., Sippel, J., Nikolou, M., Kamaras, K., Reynolds, J.R., Tanner, D.B., Hebard, A.F., others, 2004. Transparent, conductive carbon nanotube films. *Science* 305, 1273–1276.
- Zhang, D., Ryu, K., Liu, X., Polikarpov, E., Ly, J., Tompson, M.E., Zhou, C., 2006. Transparent, conductive, and flexible carbon nanotube films and their application in organic light-emitting diodes. *Nano Lett.* 6, 1880–1886.
- Zhang, J., Gao, L., Sun, J., Liu, Y., Wang, Y., Wang, J., Kajiura, H., Li, Y., Noda, K., 2008. Dispersion of single-walled carbon nanotubes by nafion in water/ethanol for preparing transparent conducting films. *J. Phys. Chem. C* 112, 16370–16376.
- Zhao, J., Lu, J.P., Han, J., Yang, C.-K., 2003. Noncovalent functionalization of carbon nanotubes by aromatic organic molecules. *Appl. Phys. Lett.* 82, 3746–3748.
- Zhao, Y., Grüner, G., 2012. Nanonet as a scaffold with targeted functionalities. *J. Mater. Chem.* 22, 24983–24991.
- Zhao, Y.-L., Stoddart, J.F., 2009. Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Acc. Chem. Res.* 42, 1161–1171.

Travaux pédagogiques

Partie IX. Introduction

Tout au long de ma carrière, l'enseignement a accompagné mon travail de recherche. En dépit d'une forte charge d'enseignement (220h/an en moyenne), je trouve extrêmement enrichissante l'interaction qui peut exister entre recherche et enseignement. En effet, afin de transmettre au mieux les connaissances et permettre aux étudiants une bonne appropriation de ces dernières, il est indispensable de se remettre en cause régulièrement, ce qui retentit sans aucun doute sur le rapport à la recherche. Atteindre ce but nécessite, d'une part, une excellente maîtrise de la matière enseignée et, d'autre part, une pédagogie adaptée mettant l'étudiant au cœur de la construction du savoir, comme je l'illustrerai dans la suite.

En tant qu'enseignante à l'école de Physique (ENSPG) puis à l'école de Physique, Electronique et Matériaux (Phelma) de Grenoble INP, j'ai saisi l'opportunité de pouvoir construire mon service d'enseignement en lien étroit avec mes travaux de recherche (Physique Quantique, Physique Statistique, Technologies de la Microélectronique, Photovoltaïque). Ainsi, la pratique de l'enseignement favorise un approfondissement permanent de mes connaissances tandis que le développement de mes recherches permet un enrichissement de mes enseignements.

Dans un premier temps, ma production pédagogique est présentée, puis un bilan de mes activités d'enseignement et d'encadrement est abordé. Notamment, trois aspects de pédagogie active sont évoqués : le brainstorming de remémoration, le débat scientifique en Physique Quantique, l'approche par problème pour l'enseignement des Technologies de la Microélectronique.

Partie X. Production pédagogique

[le nombre entre parenthèses renvoie au nombre de publications en première auteure]

1 publication (1); 3 publications de conférence à comité de lecture (2) ;

4 conférences

X.2. Publications

Publications (P) et actes de congrès (A)

- P1. Simulation, élaboration et caractérisation de cellules photovoltaïques.**
C. Ternon, A. Kaminski, D. Constantin, L. Claudon, F. Volpi, L. Vincent, Q. Rafhay et A. Bsiesy
J3eA **13**, 0011 (2014).
- A1. Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques.**
A. Kaminski-Cachopo, C. Ternon, F. Volpi, D. Constantin, L. Vincent, Q. Rafhay, A. Bsiesy
Proceeding 12^{ème} journées pédagogiques du CNFM, 28-20/11/2012, Saint-Malo (2012)
- A2. Mise en place d'un TP de simulation, élaboration et caractérisation d'une cellule photovoltaïque de première génération.**
C. Ternon, D. Constantin, A. Kaminski, L. Claudon, F. Volpi, Q. Rafhay, A. Bsiesy
Proceeding 11^{ème} journées pédagogiques du CNFM, 22-24/11/2010, Saint-Malo (2010).
- A3. Utilité du débat scientifique dans l'enseignement supérieur : application à la physique quantique.**
C. Ternon et S. Pignard
« Question de pédagogies dans l'enseignement supérieur – 2vol- Enseigner, étudier dans le supérieur : pratiques pédagogiques et finalités éducatives » ISBN 978-2-908849-21-9 - pp787-792 (2008).

X.3. Congrès

- 1. Dynamiser un cours: Quelques pistes.**
C.Ternon, S. Pignard, R. Bressoux, M. Weidenhaupt, P. Petitclair, V. Poydenot, P. Benech, N. Sergent, A. Denoyelle, F. Naraghi, F. Chiaruttini, A. Kuhn, M. Leroux, H. Ouslimani, M. Guennou, I. Ionica
Journée Pédagogique Grenoble INP, Novembre 2014, Grenoble, France - *Présentation poster*
- 2. Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques**
A. Kaminski-Cachopo, C. Ternon, F. Volpi, D. Constantin, L. Vincent, Q. Rafhay, A. Bsiesy
12^{ème} journées pédagogiques du CNFM, Novembre 2012, Saint-Malo France - *Présentation poster*
- 3. Mise en place d'un TP de simulation, élaboration et caractérisation d'une cellule photovoltaïque de première génération.**
C. Ternon, D. Constantin, A. Kaminski, L. Claudon, F. Volpi, Q. Rafhay, A. Bsiesy,
11^{ème} journées pédagogiques du CNFM, Novembre 2010, Saint-Malo France - *Présentation poster*
- 4. Utilité du débat scientifique dans l'enseignement supérieur : application à la physique quantique**
C. Ternon et S. Pignard
5e Colloque "Questions de pédagogie dans l'enseignement supérieur", Juin 2008 Brest France
– *Communication orale*

Partie XI. Formation par la recherche

Indispensables à la vie des laboratoires et au développement de la recherche, les étudiants - doctorants, masters ou techniciens- sont toujours présents à mes côtés et ont fortement contribué au développement de mes travaux, ce en quoi je leur suis très reconnaissante. Une fois encore, la présence d'étudiants et mon devoir de clarté et de formation envers eux, me conduit à un approfondissement des savoirs toujours stimulant et intéressant. La contribution de chacun ayant déjà été abordée tout au long de ce manuscrit, je ne donnerai ici aucun détail sur leurs travaux respectifs. Le Tableau XI-1 offre une vision synthétique de l'ensemble de ces encadrements.

Tableau XI-1 : Synthèse des encadrements réalisés

			Année Univ.	2003/04	2004/05	2005/06	2006/07	2007/08	2008/09	2009/10	2010/11	2011/12	2012/13	2013/14	2014/15
Thèses	Thery J.	EEATS	30%												
	Rey G.	IMEP2	50%												
	Serre P	EEATS	90%												
	Demes T.	IMEP2	50%												
	Legallais M.	EEATS	70%												
Stage Master Recherche	Rey G.		50%												
	Thire N.		100%												
	Dupas F.		100%												
	Le Rouzic M.		25%												
	Silveira Stein S.		100%												
	Silveira Stein S.		100%												
	Gros L.		50%												
	Palis H.		50%												
DUT	Claudon L.		100%												

XI.2. Encadrement doctoral

CO-DIRECTION DE THESE		
Nom du diplômé LEGALLAIS Maxime		
Diplôme : Thèse Université de Grenoble		Ecole doctorale : EEATS
Titre du travail Etude des propriétés électriques de nanonets à base de nanofils de silicium		
Date début : 01/10/2014	Date fin prévisible : 10/2017	% encadrements : 70
Noms et % du directeur : M. MOUIS (30%)		
Nombre de publications issues du travail : 1		
CO-DIRECTION DE THESE		
Nom du diplômé DEMES-CAUSSE Thomas		
Diplôme : Thèse Université de Grenoble		Ecole doctorale : IMEP 2
Titre du travail New approach for the fabrication of semiconducting nanowire networks: integration into innovative bio-sensing devices with an enhanced sensitivity		
Date début : 01/10/2013	Date fin prévisible : 10/2016	% encadrements : 50
Noms et % du directeur : V. STAMBOULI (25%) et M. LANGLET (25%)		
Nombre de publications issues du travail : 1		
CO-DIRECTION DE THESE		
Nom du diplômé SERRE Pauline		
Diplôme : Thèse Université de Grenoble		Ecole doctorale : EEATS
Titre du travail Etude des propriétés structurales et électriques de réseaux aléatoires de nanofils de silicium. Application à la détection d'ADN.		
Date début : 01/10/2011	Date fin prévisible : 24/11/2014	% encadrements : 90
Noms et % du directeur : T. BARON (10%)		
Nombre de publications issues du travail : 8 et 1 brevet		
Situation actuelle du diplômé : Ingénieure R&D Predictive Image (Voreppe)		
CO-DIRECTION DE THESE		
Nom du diplômé REY Germain		
Diplôme : Thèse Grenoble INP		Ecole doctorale : IMEP2
Titre du travail Elaboration et étude des propriétés physiques de matériaux nano-structurés à base de ZnO pour cellules photovoltaïques à colorant.		
Date début : 01/10/2008	Date fin prévisible : 23/05/2012	% encadrements : 50
Noms et % du directeur : D. BELLET (50%)		
Nombre de publications issues du travail : 8		
Situation actuelle du diplômé : Post-doctorant (Luxembourg)		

CO-DIRECTION DE THESE

Nom du diplômé **THERY Jessica**

Diplôme : Thèse université de Grenoble UJF

Ecole doctorale : EEATS

Titre du travail : **Elaboration par MOCVD à injection pulsée d'oxydes de fer et de BiFeO₃**

Date début : 01/10/2002

Date fin : 16/05/ 2006

% encadrements : 30

Noms et % du directeur : R-L. INGLEBERT 10, T. BARON 30, C. DUBOURDIEU 30

Nombre de publications issues du travail : 3

Situation actuelle du diplômé : Ingénieure - Chercheure CEA Grenoble

XI.3. Encadrement Master

STAGE MASTER RECHERCHE

Nom du diplômé **Hervé PALIS**

Diplôme : Master Chimie Inorganique – Université Claude Bernard Lyon 1

Titre du travail **Matrices innovantes pour l'intégration de luminophores destinés à l'éclairage à LED**

Date début : 3 mars 2014

Date fin : 5 septembre 2014

% encadrements : 50

Durée : 6 mois

Noms et % du directeur : M. LANGLET (50%)

STAGE MASTER RECHERCHE

Nom du diplômé : **Loïc GROS**

Diplôme : Master Matériaux et Nanotechnologies (Energie) – ENSICAEN (Université de Caen – Basse Normandie)

Titre du travail **Etude morphologique et structurale de couches de germination pour la croissance de nanofils d'oxyde de zinc**

Date début : 4 mars 2013

Date fin : 4 septembre 2013

% encadrements : 50

Durée : 6 mois

Noms et % du directeur : M. LANGLET (50%)

STAGE MASTER-RECHERCHE

Nom du diplômé **Sergio SILVEIRA-STEIN**

Diplôme : Master Nanosciences, Nanotechnologies (Nanophysique) – Université Joseph Fourier (Grenoble)

Titre du travail : **Study on the production of networks made of high aspect ratio ZnO nanostructures for thin film applications**

Date début : 07 mars 2011 Date fin : 22 juillet 2011 % encadrements : 100

Durée : 4,5 mois

Nombre de publications issues du travail : 1

STAGE MASTER-RECHERCHE

Nom du diplômé **Sergio SILVEIRA-STEIN**

Diplôme: Diploma thesis to the Materials Engineering Course of the Federal University of Santa Catarina (Brésil)

Titre du travail: **Production of active layers of very high specific surface based on high cylindrical form factor nano-objects.**

Date début : 08 février 2010 Date fin : 19 septembre 2010 % encadrements : 100

Durée : 7,5 mois

STAGE MASTER-RECHERCHE

Nom du diplômé **Florence DUPAS**

Diplôme : Magistère Matériaux – Université de Rennes 1

Titre du travail : **Prise de contact sur des nanofils avec une électrode à base de nanotubes de carbone**

Date début : 26 janvier 2009 Date fin : 30 juin 2009 % encadrements : 100

Durée : 5 mois

Nombre de publications issues du travail : 1

STAGE MASTER-RECHERCHE

Nom du diplômé **Matthieu LE ROUZIC**

Diplôme : Magistère Matériaux – Université de Rennes 1

Titre du travail : **Etude de la croissance en solution de nanostructures de ZnO pour cellules photovoltaïques à colorant**

Date début : 01 février 2009 Date fin : 30 juin 2009 % encadrements : 50

Durée 5 mois

Noms et % du co-encadrant : D. Bellet (50)

Nombre de publications issues du travail : 1

STAGE MASTER-RECHERCHE

Nom du diplômé **Germain REY**

Diplôme : Master Energétique Physique - Université Joseph Fourier (Grenoble)

Titre du travail : **Modélisation des propriétés physiques des cellules à colorant à base de nanofils de ZnO**

Date début : 04 mars 2008 Date fin : 31 juillet 2008 % encadrements : 50
Durée : 5 mois

Noms et % du co-encadrant : D. BELLET (50)

STAGE MASTER-RECHERCHE

Nom du diplômé **Nicolas THIRE**

Diplôme : Master Physique (Physique et interfaces) - Université de Rennes 1

Titre du travail **Etude de la croissance par MOCVD de nanofils de ZnO en vue de leur intégration à des cellules solaires à colorant**

Date début : 12 février 2008 Date fin : 31 juillet 2008 % encadrements : 100
Durée : 5,5 mois

Nombre de publications issues du travail : 1

XI.4. Encadrement technicien

Dans le cadre de la mise en place du TP Photovoltaïque en salle blanche, j'ai eu la possibilité de recruter un stagiaire de DUT afin de m'aider à développer la filière technologique.

STAGE DUT

Nom du diplômé **Lionel CLAUDON**

Diplôme : DUT Mesures Physiques (Matériaux et contrôles Physico-chimiques) – Annecy le Vieux

Titre du travail : **Fabrication d'une cellule solaire de première génération**

Date début : 30 mars 2009 Date fin : 17 juin 2009 % encadrements : 100
Durée : 2,5 mois

Nombre de publications issues du travail : 3

Partie XII. Formation initiale

L'ensemble de mon service actuel est effectué à l'école d'ingénieurs Phelma de Grenoble INP avec une majorité d'enseignements en première année ou assimilée (formation continue), les matières principales étant physique et technologies de la microélectronique. Auparavant, lors de mon monitorat et de mon ½ ATER à l'Université de Caen, c'est en IUT Mesures Physiques et Deug B que je participais aux enseignements de statistiques (mathématiques) assistées par ordinateur et de programmation sous Excel.

Comme illustré sur la Figure XII-1, mon service d'enseignement est relativement équilibré entre cours, TDs et TPs. Ces dernières années, ma participation à l'encadrement des TPs tend à diminuer au profit de responsabilités pédagogiques et administratives (voir Partie XIV page 117 et Partie XV page 118). En 2006/07, en raison de ma délégation à l'Ecole Polytechnique de Montréal et n'ayant pas eu de décharge d'enseignement spécifique, j'ai profité de l'excédent de service des 3 années précédentes et les enseignements restants ont été réalisés avant mon départ en novembre 2007. En 2010/11 et 2012/13, des congés maternités sont à l'origine d'un service d'enseignement réduit. Enfin, je bénéficie d'un congé pour recherche ou conversion thématique (CRCT) d'une année à 50% pour 2015/16.

Consciente du rôle fondamental de la transmission dans l'acquisition des connaissances, je m'attache à développer des pratiques d'enseignement innovantes et actives favorables aux processus d'apprentissages et de compréhension des sciences. Partant du principe qu'il n'y a pas d'apprentissage sans implication, il me semble indispensable de rendre les étudiants actifs et dynamiques (Figure XII-2).

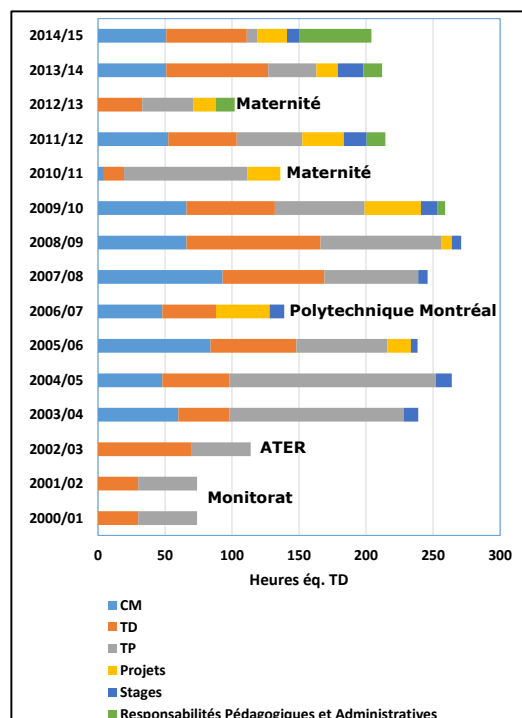


Figure XII-1 : Service d'enseignement par année et par type d'enseignement

Pour des étudiants actifs et dynamiques:

- Capturer l'attention des étudiants à chaque début de séance
- Libérer la participation
- Evaluer au plus juste les acquis et incompris du cours pour s'adapter au mieux sans recourir à une évaluation formelle
- Construire du sens et de l'intérêt pour le savoir enseigné

Figure XII-2 : Pistes pour des étudiants actifs et dynamiques

Dans cet objectif, j'ai mis en place divers outils que je décris dans la suite tout en illustrant dans une première partie mes enseignements de physique et dans une seconde partie mes enseignements de technologies de la microélectronique :

- Brainstorming de remémoration
- Débat scientifique
- Approche par problème

XII.2. Physique

Les enseignements de physique auxquels je participe sont les suivants (Figure XII-3) :

- Physique quantique
- Physique statistique
- Phénomènes quantiques et statistiques
- Travaux Pratiques de Physique
- Photovoltaïque de 3ème génération

J'ai introduit le brainstorming de remémoration dans la quasi-totalité de ces cours tandis que le débat scientifique a été introduit en physique quantique et phénomènes quantiques et statistiques.

Physique Quantique
- L3 : CM-TD
- M1 : TD
- Formation Continue : à distance
Physique statistique
- L3 : CM-TD
- Formation continue
Phénomènes Quantiques et Statistiques
- L3 : CM-TD
- Formation continue
TP Physique
- L3
Photovoltaïque de troisième génération
- M2 : CM

Figure XII-3 : Enseignements dispensés par niveau

XII.2.1. Brainstorming de remémoration

Le brainstorming de remémoration est un moyen très simple de rendre les cours plus actifs tout en favorisant les acquis comme l'atteste les résultats des étudiants avec une disparition des notes les plus basses (Figure XII-4). Il s'agit, à chaque début de cours, de passer 5 à 10 minutes à un rappel de cours par les élèves.

Lors de ce brainstorming, il est fondamental de laisser aux étudiants la possibilité d'exprimer tout ce dont ils se rappellent et de tout noter au tableau, le vrai comme le faux, sans jugement. Une fois qu'ils n'ont plus rien à dire, il est important de passer rapidement tout en revue, afin de séparer le vrai du faux. C'est le moment idéal pour détailler à nouveau certains points du cours.

Stéphane Pignard, Phelma
Richard Bressoux, Phelma
Marianne Weidenhaupt, Phelma
Patrice Petitclair, Phelma
Valier Poydenot, Phelma
Pierre Benech, Phelma

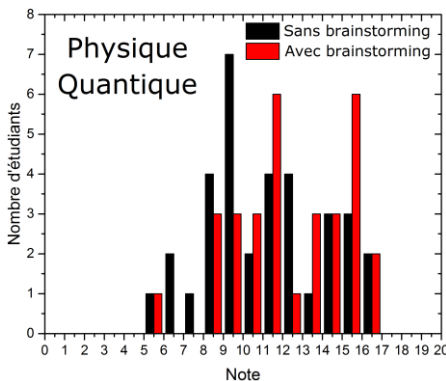


Figure XII-4 : Notes obtenues à l'examen de Physique Quantique pour deux groupes d'étudiants de niveau initialement équivalent

Les avantages de cette méthode sont relativement nombreux et bénéficient à la fois à l'enseignant et aux étudiants :

- Permet à l'enseignant d'apprécier ce qui a été compris et retenu et de rectifier ou rappeler ce qu'il faut pour progresser
- L'enseignant découvre des problèmes qu'il n'aurait pas imaginés.
- Les étudiants arrivent en ayant lu le cours au moins une fois
- Le cours redémarre avec des notions fraîches du cours précédent
- Ceux qui n'ont pas relu bénéficient du travail des autres
- Libère la participation générale
- Très efficace pour capturer l'attention de tous après la pause

Bien entendu, il est possible de ressentir quelques inconvénients et freins à l'application du brainstorming de remémoration :

- Si la répartition de la parole est mal gérée, ce sont souvent les mêmes étudiants qui participent
- Démarche qui peut sembler chronophage
- Demande un certain dynamisme de la part de l'enseignant

Cette pratique pédagogique a été proposée à l'ensemble des enseignants de Phelma et est actuellement régulièrement mise en pratique dans les enseignements de physique et particulièrement ceux dont je suis responsable pédagogique (Physique Quantique et Phénomènes Quantiques et Statistiques).

XII.2.2. Débat scientifique

Le débat scientifique, pratiqué en début de module, permet aux étudiants de trouver de l'intérêt pour le sujet du cours et, lorsque la situation du débat est bien construite, cela permet d'obtenir une attention accrue tout au long du module. De plus, au cours de cet exercice, les étudiants s'investissent et construisent des raisonnements. L'objectif affiché de cette pratique est de construire du sens et de l'intérêt pour le savoir enseigné. A Phelma, nous avons introduit la pratique du débat scientifique en introduction au cours de physique quantique et pour la quasi-totalité de la promotion (300 étudiants).



Stéphane Pignard, Phelma
Christophe Durand, Sup UJF



Utilité du débat scientifique dans l'enseignement supérieur : application à la physique quantique.

C. Ternon et S. Pignard, « Question de pédagogies dans l'enseignement supérieur – 2vol- Enseigner, étudier dans le supérieur : pratiques pédagogiques et finalités éducatives » ISBN 978-2-908849-21-9 - pp787-792 (2008).

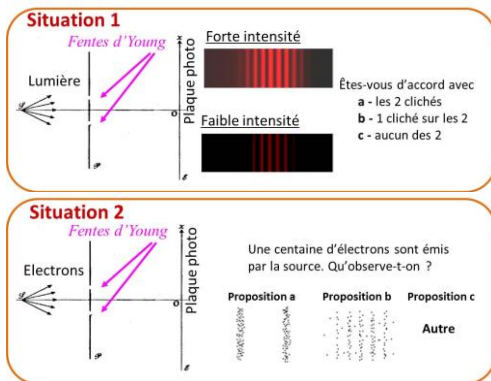


Figure XII-5 : Situations présentées pour le débat de physique quantique

<p>1^{ère} phase: Débat privé ~5-10min</p> <p><i>Réflexions personnelles</i> <i>Confrontation d'idées avec les voisins</i></p> <p>2^{ème} phase: prise de position - vote obligatoire</p> <p><i>Chaque étudiant vote en étant capable d'expliquer son choix</i></p> <p>3^{ème} phase: débat public ~15-20min (durant cette phase, les discussions privées sont interdites)</p> <p><i>Chaque étudiant défend ses idées</i> <i>Chacun écoute les arguments des autres</i></p>

Figure XII-6 : Phases du débat scientifique.

Dans le cadre du débat, les situations choisies (Figure XII-5) et l'enseignant doivent :

- Permettre des rapprochements abusifs
- Créer du doute, faire surgir des contradictions
- Engager une responsabilité d'opinion
- Rendre les étudiants acteurs
- Leur démontrer leur capacité à raisonner

La démarche du débat scientifique est relativement simple mais demande de la part de l'enseignant un changement de posture. En effet, il ne tient plus le rôle du détenteur de savoir, mais celui d'un médiateur du débat qui ne juge ni ne valide les propos des étudiants qui doivent échanger entre eux. Ainsi, pour chaque situation, trois phases se succèdent : (i) débat privé, (ii) prise de position par vote, (iii) débat public (Figure XII-6)

Pour faire suite à ces débats, une institutionnalisation est faite par l'enseignant qui doit être percutant dans son propos car l'attention est alors maximale.

Après 8 années d'utilisation du débat scientifique, son efficacité ne nous fait plus aucun doute. Cependant, la pratique du débat est coûteuse en temps, énergie et en risque. En effet, pour que cela fonctionne, il est nécessaire de bien mener le débat et il peut arriver que le débat ne prenne pas. Enfin, il est à noter l'improbable capacité du débat à faire émerger rapidement des savoirs complets, justes et bien ordonnés. Par conséquent, il est difficile d'en faire usage trop souvent lors de nos enseignements.

Le débat scientifique réalisé en guise d'introduction au cours de physique quantique permet d'aiguiser la curiosité des élèves, tout en leur montrant une nouvelle approche de la physique qui les encourage à réfléchir par eux-mêmes et non plus à attendre que le savoir arrive tout seul par le vecteur de l'enseignant. De plus, cela apporte clairement une dynamique particulière au cours et au groupe.

XII.3. Technologies de la Microélectronique

Les enseignements en lien avec les Technologies de la Microélectronique et auxquels je participe sont les suivants :

- Fabrication de dispositifs microélectronique
 - o capacités (TP 8h),
 - o diodes (TP 8h)
 - o transistors (TP 16h))
- Fabrication de cellules photovoltaïque de première génération (TP 16h)
- Technologies de la microélectronique (M1 : CM)

Par ailleurs, avec les collègues de l'équipe pédagogique, nous avons travaillé à une mise en cohérence des divers enseignements en lien avec les Technologies de la Microélectronique.

XII.3.1. Travaux pratiques : Fabrication de cellules photovoltaïques

Le centre de formation CIME Nanotech et l'école d'ingénieur Phelma se donnent pour objectif de proposer des enseignements à l'état de l'art des connaissances scientifiques et des moyens technologiques. Cette pédagogie s'appuie évidemment sur les activités de recherche développées par leurs équipes. Avec cet objectif, il est devenu important de mettre en place des enseignements spécifiques dans le domaine de l'énergie solaire, et plus particulièrement dans celui des cellules solaires photovoltaïques de première génération qui sont les plus répandues de nos jours. En raison de mon implication recherche dans le domaine du photovoltaïque, le responsable pédagogique de la salle blanche du CIME-Nanotech m'a demandé en 2009 de mettre en place ce TP.



Lionel Claudon, DUT, 2009

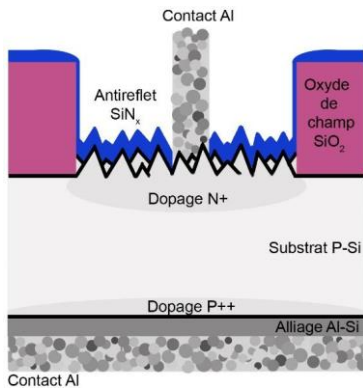
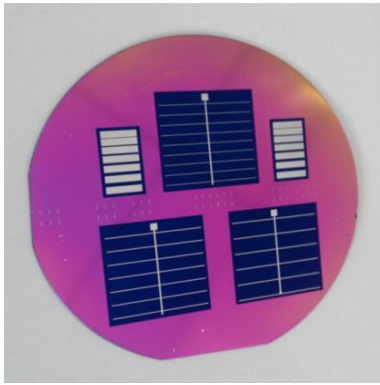


Anne Kaminski, Phelma
Delphine Constantin, Cime-Nanotech
Fabien Volpi, Phelma
Loïc Vincent, Cime-Nanotech
Quentin Raffhay, Phelma



Simulation, élaboration et caractérisation de cellules photovoltaïques.

C. Ternon, A. Kaminski, D. Constantin, L. Claudon, F. Volpi, L. Vincent, Q. Raffhay et A. Bsiesy, J3eA **13**, 0011 (2014).



Ainsi, un TP a été développé pour simuler, élaborer et caractériser des cellules photovoltaïques de première génération. Le travail de simulation (sur SILVACO®) porte sur les procédés de fabrication de la cellule, ainsi que sur sa réponse I-V sous éclairage. La fabrication comprend essentiellement les étapes suivantes : (1) texturation de la surface d'un substrat de silicium, (2) réalisation d'une jonction pn, (3) dépôt d'une couche anti-reflet et (4) métallisation. Au-delà de la confrontation aux procédés de fabrication en salle blanche, les étudiants appréhendent l'importance d'étapes technologiques comme, par exemple, la texturation ou la couche anti-reflet ainsi que le rôle de la géométrie des motifs de métallisation. Ces cellules sont ensuite testées électriquement par la mesure des caractéristiques I-V sous obscurité et sous simulateur solaire. Les rendements et autres paramètres caractéristiques (facteur de forme, résistance série...) de chaque cellule sont ensuite calculés et comparés.

Figure XII-7 : (a) Photo d'une plaquette à l'issue de toutes les étapes de réalisation. (b) Coupe d'une cellule photovoltaïque au niveau de la ligne de métallisation centrale.

Les cellules solaires (Figure XII-7) sont obtenues grâce à la filière technologique présentée sur la Figure XII-8.

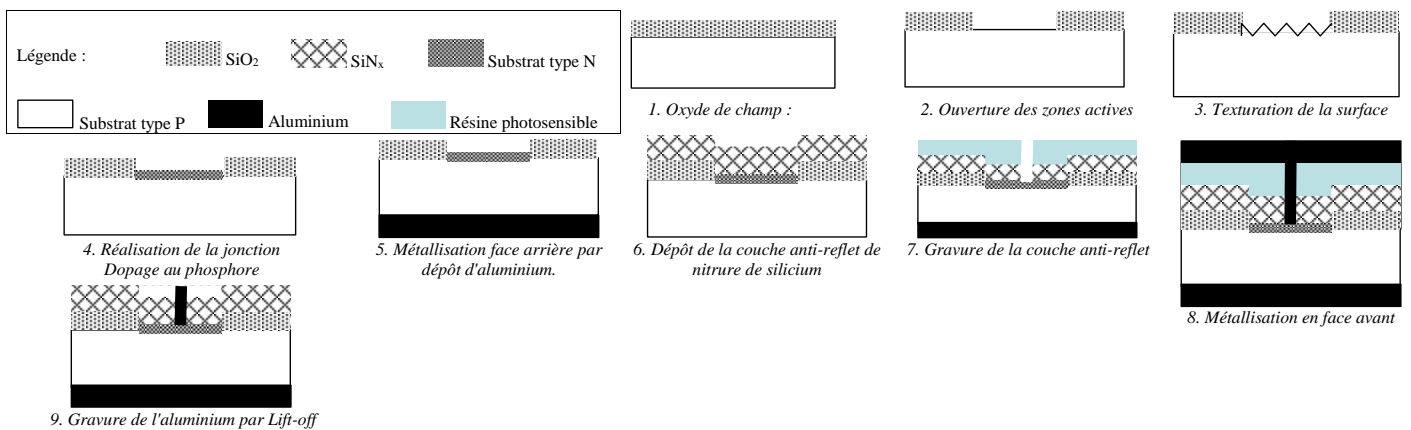


Figure XII-8 : Vue d'ensemble de la filière technologique choisie. Pour plus de clarté, la texturation n'a pas été reportée sur chacun des schémas.

XII.3.2. Approche par problème ou comment rendre attractif un cours catalogue... Cas des Technologies de la Microélectronique

Ce n'est qu'après avoir accepté de dispenser ce cours que je me suis rendu compte de son côté catalogue : catalogue de technique de dépôt, de techniques de gravure, de moyen de caractérisation... C'est donc au moment de la création de mon cours que j'ai compris pourquoi les étudiants désertaient très largement ce module et qu'il me faudrait trouver une approche différente pour cet enseignement. J'ai donc choisi l'approche par problème dont l'objectif est de permettre aux étudiants un apprentissage individuel basé sur la résolution collective d'un problème concret (Figure XII-9) dans le but d'apprendre des connaissances précises.



Christophe Durand, Sup UJF
Stéphane Guillet, Perform
Irina Ionica, Phelma

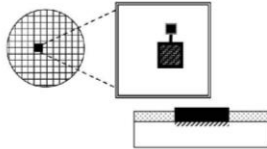
Figure XII-9 : Situation-problème présentée aux étudiants en début de module

Situation - problème

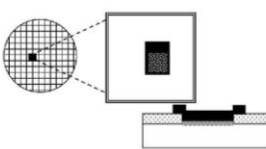
Vous arrivez en stage de PFE au sein d'une grande société de la microélectronique, l'objet de votre stage est la réalisation d'un démonstrateur à visée pédagogique. A votre arrivée, votre maître de stage vous demande donc de mettre en place la filière technologique associée.

Il vous propose tout d'abord de réaliser la filière permettant de réaliser un des quatre cas suivants. Le point de départ est une plaquette de silicium monocristallin dopé P :

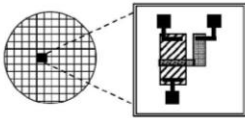
Choix 1 : Réaliser une diode
Diode
 Surface active $200 \times 200 \mu\text{m}^2$

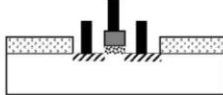


Choix 2 : Réaliser une capacité
Capacité
 Capacité $\sim 17 \text{pF}$
 Surface active $500 \times 500 \mu\text{m}^2$

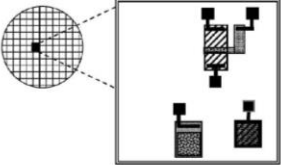


Choix 3 : Réaliser un transistor
Transistor
 Largeur $W=100 \mu\text{m}$
 Longueur de canal $L=2 \mu\text{m}$
 Zone active $500 \times 100 \mu\text{m}^2$





Choix 4 : Réaliser simultanément une diode, une capacité et un transistor



Légende

- Conducteur $\sim 600\text{nm}$
- Isolant $\sim 500\text{nm}$
- Diélectrique $\sim 50\text{nm}$ à justifier pour la capacité
- Semiconducteur dopé P
- Semiconducteur dopé N
- Conducteur $\sim 300\text{nm}$

En particulier, il attend de vous que vous lui fournissiez :

- Objectif n°1 :** La filière, c'est-à-dire l'enchaînement des étapes nécessaires ;
- Objectif n°2 :** Les matériaux choisis pour réaliser l'empilement ;
- Objectif n°3 :** Un argumentaire justifiant les choix d'une méthode par rapport à une autre lorsqu'une alternative est possible ;
- Objectif n°4 :** Les dessins des masques nécessaires à la filière.

Ainsi, les étudiants, en groupe de 5 à 7, doivent solutionner en groupe une situation-problème au cours de séances dont le déroulement est précisément orchestré par l'enseignant dont le rôle est de guider les étudiants au moyen de questionnements, tout en facilitant les échanges et diagnostiquant les problèmes. De plus, l'enseignant apporte aux étudiants les ressources pour la recherche d'information.

Par le choix et la résolution de la situation-problème, les étudiants s'impliquent et se confrontent alors naturellement aux différentes technologies. Les solutions individuelles, obtenues par le travail personnel pendant et entre les séances, s'enrichissent mutuellement pour aboutir à la réalisation de groupe. Tout au long de ce processus, les étudiants s'intéressent réellement aux technologies et posent des questions pertinentes.

Après la première mise en application de cette démarche en 2014, il est évident que l'enseignement est désormais bien reçu par les étudiants. D'une part, ils sont responsabilisés dans leur apprentissage, ce qui se traduit par un intérêt et une activité accrue. D'autre part, lors des TPs en salle blanche, les étudiants sont bien plus intéressés, pertinents et actifs après avoir participé à l'APP ce qui est, pour moi, très satisfaisant et justifie l'énorme travail amont nécessaire à la mise en place d'un tel enseignement.

Tâches administratives

Dans cette partie sont présentées les diverses tâches administratives auxquelles je participe. Sous cette appellation sont regroupées un certain nombre de tâches différentes allant de l'expertise scientifique aux fonctions électives à l'université en passant par le management de la recherche et les responsabilités d'enseignements.

Partie XIII. Tâches scientifiques

XIII.1. Expertise

Au cours des dernières années, mes travaux d'expertises se sont partagés entre *l'expertise de projets* pour des instances nationale (ANR) ou régionale (Ile de France), *l'expertise de dossiers* et le travail de *rapporteur* pour des journaux internationaux (Tableau XIII-2).

Tableau XIII-2 : Synthèse des travaux d'évaluation

	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
ANR		Blanc – Chine NSFC <i>GRANDIR</i>	Blanc – SIMI 9 <i>HYSOL</i>	Blanc – SIMI 8 <i>ZnOtypé</i>		Défi Energie <i>Green</i> <i>Photobat</i>	Défi 7 <i>Free GaN</i>
Rapporteur Journaux Internationaux (nombre d'article)	Thin Solid Films (2)	Thin Solid Films (1) The European Physical Journal - Applied Physics (1)	Thin Solid Films (2) Ceramics International (1) Material Research Bulletin (1)	Thin Solid Films (2)		Nano (1) Biosensors & Bioelectroni cs (2)	Journal of Nanomateri als (1) Langmuir (1)) Materials Chemistry and Physics (1) Sensors & Actuators B (1)
OxyMORE Ile de France				Evaluation de 5 projets			
FADEX Franco Amérique						Evaluations de 4 dossiers	
L'oréal- Unesco						5 dossiers	9 dossiers

XIII.2. Contrats de recherche

Depuis 2007, j'ai pris part à des projets de recherche aussi bien locaux que régionaux, nationaux ou européens (Tableau XIII-3). L'ensemble de ces projets est détaillé ci-après.

Tableau XIII-3 : Synthèse des projets de recherche

		Durée (ans)	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Europe	FET Flagships <i>Guardian Angels For A Smarter Life</i>	1									
	Réseau européen d'Excellence <i>NanoFunction</i>	3									
France	ANR programme Habisol <i>ASYSCOL (coordinatrice 50%)</i>	4									
	ANR programme Photovoltaïque <i>DUOSIL</i>	3									
Rhône-Alpes	Cluster programme Energie <i>ADESIL</i>	3									
	Cluster programme Energie <i>PHOSIL</i>	3									
Grenoble	Réseau Thématique de Recherche Avancée (RTRA) <i>II-VI Photovoltaic</i>	3									
	Bonus Qualité Recherche Grenoble-INP (BQR) <i>NaMaTiE</i>	3									

Gestion de projet de recherche :

- **ASYSCOL (2009-2011) «Approche systémique des cellules solaires à colorant à base de ZnO»**
Partenaires académiques : *LMGP (Grenoble), LEPMI (Grenoble), CEISAM (Nantes), LECIME (Paris), CEA-LITEN, CNRS-IRDEP (Chatou)*
Partenaires industriels : *IRDEP-EDF, ARCELOR-MITTAL,*

ANR Habisol

Participation à des projets de recherche :

- **Nanonets2Sense (2016-2019)**
Partenaires académiques : *FMNT (Grenoble), KTH (Suède)*
Partenaires industriels : *CCMOSS (Cambridge), AMS (Autriche)*
- **Guardian Angels for a smarter life** (<http://www.ga-project.eu/home>)
45 Partenaires académiques / 21 Partenaires industriels

- **NanoFunction (2010-2013) « Beyond CMOS Nanodevices for Adding Functionalities to CMOS »**
Partenaires académiques : *Grenoble-INP, CEA (France), Warwick (Angleterre), KTH (Suède), IUNET, CNR-Nano (Italie), UCL, IMEC (Belgique), NSCR (Grèce), Tyndall-UCC (Irlande), ICN (Espagne), VTT (Finlande)*
Partenaires industriels : *STM (France), AMO GMBH (Allemagne)*
- **DUOSIL (2007-2010) «Cellules photovoltaïques tandem tout silicium »**
Partenaires académiques : *CEA (Saclay), CEA, LMGP, LTM (Grenoble), TECSSEN (Marseille), LCMTR (Thiais), CIMAP (Caen),*
- **PHOSIL (2007-2010) «Etude de faisabilité de cellules photovoltaïques tandem à base de nanomatériaux silicium »**
Partenaires académiques : *LPM (Lyon), LMGP (Grenoble), LTM (Grenoble), CEA (Grenoble)*
- **ADESIL (2008-2011) «Adaptation de l'Emission Solaire par Ingénierie de Luminescence»**
Partenaires académiques : *LPCML (Lyon), LMGP (Grenoble), LTM (Grenoble)*
- **II-VI Photovoltaic (2010-2013) «New concepts solar cells with II-VI semiconductor nanostructures»**
Partenaires académiques : *CEA INAC / Institut Néel, CEA / LETI; Grenoble-INP/LTM et LMGP*
- **NaMaTiE (2010-2013) «Nanomatériaux pour l'énergie à base d'hétérojonction de TiO₂ élaborées par ALD»**
Partenaires académiques : *SIMaP, Institut Néel, LMGP, LTM (Grenoble), IRCELYON (Lyon)*

Partie XIV. Tâches pédagogiques

Les possibilités d'investissement en pédagogie sont nombreuses et particulièrement au sein d'une école d'ingénieurs. La plus répandue est la responsabilité d'enseignement. Cela consiste à mener le travail collégial du contenu pédagogique sur la forme et le fond, gérer l'équipe enseignante, gérer les plannings et les supports de cours. Je suis ou j'ai été enseignante référente pour :

- Physique Quantique (2006-2010), 180 étudiants,
- Phénomènes quantiques et statistiques (2006-2015), 180 étudiants
- Physique (2015 –présent), 360 étudiants
- Enseignements en salle blanche (2005 – présent), actuellement pour 5 filières soit environ 130 étudiants

En parallèle, de 2009 à 2012, j'ai siégé en tant qu'élue à la commission pédagogique et de la vie étudiante (CPVE) de Phelma. Cette commission est le lieu où délégués des étudiants et personnels enseignants sont réunis en présence de la direction des études afin d'échanger au sujet des maquettes d'enseignements, des contenus et modalités d'enseignements ou encore des lieux et conditions de vie étudiante à Phelma.

Depuis fin 2014, je suis membre nommée de la mission pédagogique de Grenoble INP, ce qui me vaut une décharge d'enseignement de 42h. Cette mission, réunie autour de la vice-présidente CEVU, prépare les chantiers en lien avec la pédagogie. Ceci inclut d'une part des aspects règlements (règlements intérieurs, double-diplôme, mise en place des recommandations CTI) et d'autre part des réflexions autour de nouvelles pratiques (projets étudiants transverses, évaluation des filières, charte anti-plagiat, compétences) ou de nouveaux statuts (artistes haut niveau).

Partie XV. Tâches universitaires

L'investissement dans les instances de l'établissement permet de prendre du recul par rapport au métier d'enseignant-chercheur. En effet, grâce à cet investissement, je me trouve confrontée à un certain nombre de problématiques parfois éloignées de mon quotidien mais fondamentales pour la vie de Grenoble INP et pour la compréhension des diverses situations que traverse actuellement l'enseignement du supérieur. De plus, du fait de la forte interaction de Grenoble INP avec le monde industriel, c'est aussi un moyen de se rapprocher et d'envisager le point de vue des acteurs industriels. C'est ainsi, en prenant conscience des aspects stratégiques, financiers, de ressources humaines, industriels, scientifiques, pédagogiques... dans le pilotage de l'université, que je retire une vision élargie de l'Université, tout en ayant la satisfaction de contribuer au bon fonctionnement du système. Mes fonctions électives sont:

- Commission de Spécialiste section 28 (2004-2006)
- Commission Pédagogique et de la Vie Etudiante (CPVE) – Phelma (2009-2012)
- Conseil d'Ecole de Phelma (2010-2011 : suppléante ; 2012- présent : titulaire)
- Conseil d'administration de Grenoble INP (2012-présent)
- Section disciplinaire de Grenoble INP (2012 – présent)

Par ailleurs, je participe régulièrement à des jurys de recrutement maître de conférences et PRAG.

Enfin, de par mes engagements en faveur de la parité, je fais maintenant partie de la mission équité de Grenoble INP.

Conclusion

Recherche, Engagements et Pédagogie en un difficile équilibre.

Le métier d'enseignant-chercheur est extrêmement enrichissant de par la diversité des activités exercées. Mais parvenir à un point d'équilibre où aucune facette du métier n'est négligée et où ma créativité s'exprime pleinement est extrêmement difficile dans la durée. Je pense avoir atteint totalement cet objectif sur les cinq années passée avec la répartition illustrée sur la Figure XV-10. Cependant, je ressens une frustration croissante avec l'amplification de mes travaux de recherche. En effet, il m'arrive de ne pas être en mesure d'accorder autant de temps que je le souhaiterais aux étudiants, de ne pas réussir à valoriser pleinement mes travaux de recherche ou d'aller en cours sans préparation approfondie. Mon objectif serait d'atteindre la répartition présentée sur la Figure XV-11 où la part d'enseignement diminuerait au profit de la recherche. Cet objectif est presque atteint pour l'année 2015/16 car je bénéficie d'un semestre de CRCT. Je cherche à sécuriser cette répartition par l'obtention d'une délégation à l'Institut Universitaire de France.

Par ailleurs, l'enseignement du supérieur traverse actuellement une crise sans précédent qui nécessite l'expérimentation de nouvelles méthodes d'enseignement ainsi qu'une prise en compte différente du temps de travail dédié à l'enseignement, actuellement basée sur un décompte d'heures passées devant les étudiants. Dans ce cadre, j'envisage également de revoir mon mode d'enseignement afin de dégager quelques heures et favoriser le travail en autonomie des étudiants. Si cela fonctionne, cela me permettrait de libérer du temps pour la recherche, une fois la mise en place des enseignements faite, tout en apportant des pistes de réflexion sur les pratiques pédagogiques.

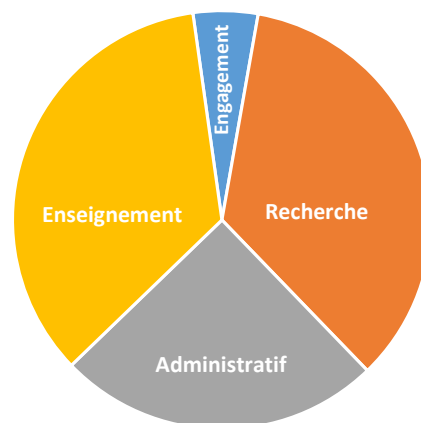


Figure XV-10 : Part de chaque tâche pour la période 2010-2015

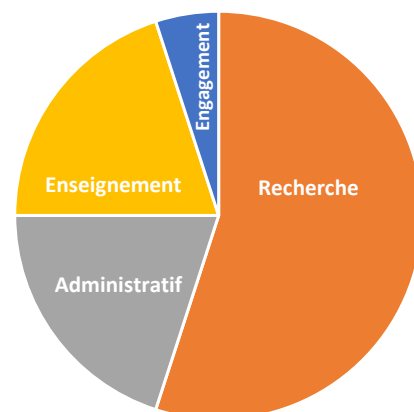


Figure XV-11 : Répartition idéale des tâches pour la période 2015-2020

Table des figures

Figure I-1 : Phases cristallines présentes au sein des films élaborés par pulvérisation cathodique après recuit. ^[A7]	30
Figure I-2 : Effet du recuit sous différentes atmosphères du substrat de SnO ₂ sur la densité de nanofils ZnO synthétisés par MOCVD (Rey, 2012).	30
Figure I-3 : Analyse HREM d'un nanofil de silicium catalysé par PtSi. ^[P11]	31
Figure I-4 : Nanofils ZnO synthétisé par MOCVD dans des conditions menant à un fort facteur de forme. ^[P11]	32
Figure I-5 : Nanofils ZnO synthétisés en solution (Rey, 2012).	33
Figure I-6: Nanofils ZnO synthétisés en solution après optimisation des conditions de croissance.	33
Figure I-7 : Dispositif à nanofils de silicium unique. (Serre, 2014)	33
Figure I-8 : Lumière émise par différentes multicouches sous un éclairage ultraviolet. La couleur change avec l'épaisseur de la couche de silicium (e_{Si}): 3 nm pour l'émission rouge, 1,2 nm pour l'orange et 0,6 nm pour le jaune.	34
Figure I-9 : (de haut en bas) Nanonets de carbone, silicium et ZnO	35
Figure I-10 : Surface spécifique d'un nanonet en fonction de la densité de nanofils de Si (diamètre 100 nm, longueur, 10 μ m) (Serre, 2014).	36
Figure I-11 : Conductance de nanonets de Si en fonction de la densité de nanofils de Si (dégénérés type n) (Serre, 2014).	36
Figure I-12 : Evolution du couple résistance de feuille/transmittance en fonction de l'épaisseur pour des nanonets de carbone (Aguirre, 2007).	36
Figure I-13 : Nanonet de ZnO dont la flexibilité lui permet de s'adapter au relief du substrat. ^[P5]	37
Figure I-14 : Nanonet de carbone fonctionnalisé avec des nanoparticules d'argent	37
Figure I-1 : Nombre de publications (revues à comité de lecture et actes de congrès) (gauche) et nombre de communications en conférences (droite) par année	39
Figure II-2 : Nombre de publications en fonction du facteur d'impact des revues	40
Figure III-1: Formation des nanonets de silicium : (a) dispersion des nanofils, (b) analyse de la solution de nanofils par spectroscopie d'absorbance, (c) filtration sous vide et (d) transfert sur substrat par dissolution de la membrane dans l'acétone. (Serre, 2014)	52
Figure III-2 : Variation de l'intensité d'absorbance en fonction de la concentration de nanofils en solution.	53
Figure III-3 : Effet de l'agglomération des nanofils de ZnO au cours du temps sur les propriétés d'absorbance.	53
Figure III-4 : Etude des nanonets à base de nanofils de silicium gravés de 10 μ m de long. Images MEB de nanonets de silicium réalisés à partir d'une solution de nanofils d'absorbance 0,06 à 400 nm, transférés sur un substrat de silicium et de volumes filtrés différents (a) 6 mL, (b) 15 mL, (c) 25 mL, (d) 60 mL. (Serre, 2014)	55
Figure III-5 : Evolution de la densité de nanofils de Si au sein du nanonet en fonction du volume de solution filtré, pour une absorbance donnée (0,06 @ 400 nm). (Serre, 2014)	55
Figure III-6 : Exemple de simulation permettant de déterminer les chemins de percolation	56
Figure III-7 : Gamme de fluctuation des caractéristiques I(V) des 6 dispositifs à base de nanofil unique de silicium synthétisé par VLS, de type n avec en insert une image MEB typique d'un dispositif. (Serre, 2014)	56
Figure III-8 : Dispersion en diamètre des nanofils de silicium étudiés	57
Figure III-9 : Variabilité des caractéristiques I(V) de nanonets de silicium de densité 27×10^6 NFs.cm ⁻² et de distance interelectrode de 50 μ m (zone bleue) encadrée par deux courbes I(V) typiquement obtenues pour de tels dispositifs (courbes noires) avec en inset une image MEB typique d'un dispositif. (Serre, 2014)	57
Figure III-10 : Bilan sur la dispersion des dispositifs produits	57

Figure IV-1 : Formation d'un nanotube de carbone à partir d'un Feuillet de graphene (Aguirre, 2007)	60
Figure IV-2 : Spectre d'absorption typique de nanonets de carbone pour deux épaisseurs différentes et résistance de feuille associée. Les densités d'états de nanotubes de carbone métallique et semiconducteur sont reportées. (Kazaoui et al., 1999)	61
Figure IV-3 : Représentation des molécules DCB et DDQ	62
Figure IV-4 : Spectre d'absorption et résistance de feuille d'un nanonets de carbone de 80 nm d'épaisseur soumis à différents traitements.	62
Figure IV-5 : (a) Absorbance à 1741nm et (b) résistance de feuille en fonction du temps lorsqu'un nanonets de carbone de 80nm d'épaisseur est gardé sous air ou sous vide lorsque le dopage est effectué au DDQ ou par FeCl ₃ .	63
Figure IV-6 : Résistance de feuille en fonction de l'absorbance à 1741 nm pour différentes épaisseurs, différents dopages et différentes atmosphères de stockage.	64
Figure IV-7 : Illustration du concept d'électrode suspendue.	65
Figure IV-8 : (a) Schéma du dispositif final: les nanofils de Si de type P sont déposés sur un substrat de Si de type N. Le nanonet de carbone permet de collecter les trous au sommet des nanofils. La zone active est de taille variable ($a = \{100; 200; 500; 1000\} \mu\text{m}$) et contient un nombre croissant de nanofils ($\{N0; 4N0; 25N0; 100N0\}$ respectivement). (b) Filière d'intégration appliquée pour produire les dispositifs.	66
Figure IV-9 : Image MEB présentant le nanonets de carbone suspendu au sommet des nanofils. La densité des nanofils est de l'ordre de $2 \times 10^7 \text{ NWs.cm}^{-2}$	66
Figure IV-10 : (a) Géométrie de test dans le noir et circuit équivalent du dispositif, R_s et R_{sh} sont les résistances série et parallèle. Chaque nanofil connecté au substrat forme une jonction PN, de sorte que le dispositif est constitué de N diodes en parallèles. (b) Caractéristiques $I(V)$ des dispositifs dans le noir. La courbe en pointillés et la modélisation par l'Équation IV-1. L'insert présente un zoom sur la courbe du dispositif le plus petit ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$).	67
Figure IV-11 : (a) Géométrie de test sous éclairage et circuit équivalent du dispositif, R_s et R_{sh} sont les résistances série et parallèle. Chaque nanofil connecté au substrat forme une cellule solaire, de sorte que le dispositif est constitué de N diodes et N sources de courant en parallèles. (b) Caractéristiques $I(V)$ des dispositifs sous illumination (100 mW.cm^{-2} @ 240 nm). La courbe en pointillés et la modélisation par l'Équation IV-1. L'insert présente un zoom sur la courbe du dispositif le plus petit ($100 \times 100 \mu\text{m}$).	67
Figure IV-12 : Transmittance optique à 550 nm en fonction de la résistance de feuille pour du graphène, de l'ITO et des nanonets de carbone, d'argent et de cuivre. FoM = Figure of Merit. (Langley et al., 2013)	68
Figure V-1 : Nombre moyen de bâtonnets au seuil de percolation en fonction de la dispersion autour de deux directions principales (verticale et horizontale).	72
Figure V-2 : Caractéristiques électriques des transistors à nanonets de carbone et leurs images MEB correspondantes pour des densités de nanotubes de carbone (a) sous, (b) proche et (c) au-dessus du seuil de percolation métallique. (Aguirre, 2007)	73
Figure V-3 : Courbe de transfert pour un transistor à base de nanonet de carbone semiconducteur. La largeur du canal est de $50 \mu\text{m}$ et la longueur $100 \mu\text{m}$ (densité $\sim 2 \text{ nanotubes}/\mu\text{m}^2$) avant (vert) et après (bleu) dopage par le DDQ. (Aguirre, 2007)	74
Figure V-4 : Images MEB de nanonets de densité de nanofils différentes (b) $6 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ (isolant), (c) $27 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ (conducteur) et (d) $118 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ (conducteur). (Serre, 2014)	74
Figure V-5 : Conductance des nanonets en échelle logarithmique en fonction de la densité de nanofils. La courbe rouge correspond à l'ajustement de la conductance par la loi de la percolation (Equation IV-6) permettant de déterminer le seuil et l'exposant de percolation ($d_c = 15,9 \times 10^6 \text{ NFs.cm}^{-2}$ et $t = 1,28$). (Serre, 2014)	75
Figure V-6 : (haut) Variation de la conductance des nanonets de silicium avec la distance interélectrode pour différentes densités de nanofils comprises entre le seuil de percolation ($m=1,93$) et la limite avec le	

régime ohmique ($m=1$). (bas) Variation de l'exposant de percolation, m , en fonction de la densité de nanofils. Ce graphe montre la transition entre le régime ohmique ($m=1$) et le seuil de percolation ($m=1,93$). (Serre, 2014)	75
Figure V-7 : Synthèse des phénomènes de conduction des nanonets de silicium en fonction de la densité de nanofils. Ces différents domaines (isolant, percolant et ohmique) sont délimités par des pointillés. L'information sur le recouvrement de surface, r , (partiel ou total) est également donnée. (Serre, 2014)	76
Figure VI-1 : Dispositif à nanofils parallèles issu d'un nanonet de faible densité	79
Figure VI-2 : Résultat d'un calcul par éléments finis de l'amplification du champ électrique à la pointe d'un nanotube en fonction du rapport d'aspect de ce dernier. L'amplitude du champ électrique pour un nanotube de 20 nm longueur et 1 nm de diamètre est illustrée en médaillon. (Aguirre, 2007)	80
Figure VI-3 : Représentation schématique du nanotransistor à pentacène. Un îlot de pentacène est contacté par deux électrodes (source et drain) en nanotubes de carbone. Les deux électrodes sont formées à partir d'un nanotube de carbone métallique ouvert en son milieu par claquage électrique.	80
Figure VI-4 : Caractéristiques électriques (transfert à $V_d=-5$ V (haut) et sortie (bas)) d'un nanotransistor de pentacène. L'image AFM du nanotransistor (haut) est superposée à une image MEB des électrodes (bas) afin de présenter la géométrie du dispositif.	81
Figure VI-5 : Caractéristiques de transfert de nanotransistors de pentacène illustrant les capacités d'injection des différentes électrodes. (a) transistor asymétrique présentant une électrode en Pd et l'autre en nanotube de carbone. (b) transistor symétrique contacté par deux nanotubes de carbone. L'électrode source est indiquée en label dans les courbes $I(V)$.	81
Figure VI-6 : Représentation schématique d'une électrode poilue à base de nanotubes de carbone utilisée pour fabriquer un OTFT en pentacène.	82
Figure VI-7 : Image MEB des OTFT de pentacène. L'électrode poilue couverte par la couche de pentacène est clairement visible.	82
Figure VI-8 : (b) Comparaison des caractéristique $I(V)$ ($V_g=-40$ V) des OTFTs de pentacène contactés par de l'or, du titane ou des nanotubes de carbone. Le canal fait $15\mu\text{M}$ de longueur et $200\mu\text{m}$ de largeur.	82
Figure VII-1 : Exacerbation de la fluorescence sur un nanonet de silicium ((a) et (c)) en comparaison d'un substrat plan de silicium ((b) et (d)) (Microscope confocal (a) et (b) et schématisation ((c) et (d))	86
Figure VII-2 : Représentation schématique d'un capteur obtenu par intégration d'un nanonet de silicium sur un dispositif CMOS.	86
Figure XII-1 : Service d'enseignement par année et par type d'enseignement	105
Figure XII-2 : Pistes pour des étudiants actifs et dynamiques	105
Figure XII-3 : Enseignements dispensés par niveau	106
Figure XII-4 : Notes obtenues à l'examen de Physique Quantique pour deux groupes d'étudiants de niveau initialement équivalent	106
Figure XII-5 : Situations présentées pour le débat de physique quantique	108
Figure XII-6 : Phases du débat scientifique.	108
Figure XII-7 : (a) Photo d'une plaquette à l'issue de toutes les étapes de réalisation. (b) Coupe d'une cellule photovoltaïque au niveau de la ligne de métallisation centrale.	110
Figure XII-8 : Vue d'ensemble de la filière technologique choisie. Pour plus de clarté, la texturation n'a pas été reportée sur chacun des schémas.	110
Figure XII-9 : Situation-problème présentée aux étudiants en début de module	111
Figure XV-10 : Part de chaque tâche pour la période 2010-2015	120
Figure XV-11 : Répartition idéale des tâches pour la période 2015-2020	120