



HAL
open science

Conception et réalisation d'une nouvelle génération de nano-capteurs de gaz à base de nanofils semiconducteurs

Brieux Durand

► To cite this version:

Brieux Durand. Conception et réalisation d'une nouvelle génération de nano-capteurs de gaz à base de nanofils semiconducteurs. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. UPS Toulouse - Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2016. Français. NNT: . tel-01417316

HAL Id: tel-01417316

<https://laas.hal.science/tel-01417316>

Submitted on 15 Dec 2016

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.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Brieux DURAND

Le mardi 15 novembre 2016

Titre :

Conception et réalisation d'une nouvelle génération de nano-capteurs de gaz à base de nanofils semi-conducteurs

ED GEET : Micro et Nanosystèmes

Unité de recherche :

LAAS-CNRS - UPR 8001

Directeur(s) de Thèse :

Guilhem LARRIEU

Philippe MENINI

Rapporteurs :

Maria TCHERNYCHEVA

Christophe PIJOLAT

Autre(s) membre(s) du jury :

Yannick COFFINIER

Patrick AUSTIN

“Le nom du plus grand des inventeurs : accident.”

Mark Twain

Remerciements

En premier lieu, je remercie mes directeurs de thèse Guilhem LARRIEU et Philippe MENINI de m'avoir offert l'opportunité de réaliser cette thèse au sein du LAAS-CNRS. Vos conseils variés et vos différents points de vue m'ont permis une meilleure perception des enjeux scientifiques liés à ce sujet et à la recherche. Guilhem, tu as été un conseiller scientifique inestimable et un mentor, tout en me donnant beaucoup de latitude et de soutien dans mes recherches. Philippe, tu as su me guider dans le domaine des capteurs, où je n'avais que peu de connaissances avant mon arrivée.

Mes vifs remerciements à Jean ARLAT et Liviu NICU, directeurs successifs, pour l'accueil au sein du Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes. Je remercie aussi vivement les membres du jury pour leur disponibilité et le temps consacré à l'évaluation de mon travail de thèse : Maria TCHERNYCHEVA, Chargée de Recherche au Centre de Nanosciences et Nanotechnologies d'Orsay, Christophe PIJOLAT, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Yannick COFFINIER, Chargé de recherche à l'Institut d'Electronique, Microélectronique et de Nanotechnologie à Lille et Patrick AUSTIN, Professeur de l'Université de Toulouse III Paul Sabatier.

Merci à tous les membres des équipes MPN et MICA qui m'ont accueilli pendant ces trois années et ont permis des échanges lors des CS (l'ordre d'apparition des noms n'est en aucun cas significatif d'une quelconque préférence): Adrien, Nicolas, Julien, Fuccio, Sébastien, Emmanuel, Richard, Nicolas, Audrey, Gautier, Ahmet, Sami, Jérôme, Thierry, Benattou, Mathieu, Gabriel, Fadhila, Aliko, Pierre, Isabelle, Elena, Véronique, Vincent, ...

Je remercie les différents services techniques du laboratoire, sans qui aucun capteur n'aurait pu voir le jour ou être testé. Merci au service TEAM de m'avoir formé au travail en salle blanche et particulièrement à Aurélie qui de plus, a accepté d'être ma coordinatrice (et qui a dû me supporter du début jusqu'à la fin). Merci aussi à Ludo, David, Benjamin, Laurent, Adrian, JC, Éric, Boubou, Rémi, Pascal, Véronique, Samuel, Fabien, Bernard, David, Guillaume, J-B, Franck, Hugues ... Je remercie également les personnes du service I2C avec qui j'ai pu travailler, échanger, en toute simplicité sur ce projet : Nicolas, Manu, Alexandre, Chabane, Fred, Charline, Sandrine ...

Enfin merci à tous ceux qui m'ont permis de réaliser cette thèse dans d'excellentes conditions de travail et dans un cadre épanouissant. Merci Adrien de m'avoir supporté durant les trois ans dans le bureau F2 ou en dehors de notre antre. Merci Audrey pour tes conseils et les « souffrances » infligées lors des stages de remises en forme mais surtout pour ton investissement dans l'organisation de différents évènements : barbecues, festivités et journées ski. Merci Gautier (et son canapé) tu m'as permis de sortir et de me changer les idées pendant les moments de doutes grâce à diverses activités listées sur un ballon de volley. Merci Nico, le mec le plus stylé (tu connais la voie à suivre maintenant !) et à Julien son petit « stagiaire » fan des CS d'équipe. Merci Ahmet (et Rodolf) d'avoir optimisé la durée des repas et Nicolas pour les échanges scientifiques « plaisirieux » et les sorties piscines ! Merci Elena d'avoir organisé mes ordres de mission pour partir en vacances conférences. Merci Wenli pour tes gâteaux aux chocolats, ce sont les meilleurs ! Et finalement merci à mon voisin de bureau Jérôme, grand passionné de rugby et de poésie.

Merci à ceux que j'ai rencontré au LAAS pour diverses raisons : Brice, Ludo, Jonathan, Anatole, Sylvain, Kévin, Clément, Clara, Benjamin, Thierry, Christian, Bernard, Cécile, Carlos, Julie, Aurore, Amel, Sylvain, Camille, Vincent, Audrey, Jérôme, Julien, Cristina, Anaïs (tu vas enfin avoir des manips qui marchent !), Adem, Sylvain, Antoine, Loïc, Tanguy, Théo, Andrea, Anne, Marie, Nicolas, Rémi, Amani ... Que celles et ceux que j'oublie, veuillent bien m'excuser, je les remercie pour l'aide qu'ils ont pu me procurer durant ces années de thèse.

Enfin, je terminerai en adressant un immense merci à mes parents, mes sœurs, mon frère et à ma famille, pour leur soutien lors de ma thèse, mais aussi dans chaque étape de ma vie. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon amour et de ma gratitude.

Merci et bonne chance à tous !

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| TABLE DES MATIERES | 1 |
| INTRODUCTION GENERALE | 5 |
| CHAPITRE 1 - CAPTEURS DE GAZ : DEFINITIONS, CONTEXTE ET ENJEUX | 11 |
| 1.1 LES CAPTEURS DE GAZ | 11 |
| 1.1.1 <i>Qu'est-ce qu'un capteur ?</i> | 11 |
| 1.1.2 <i>Principales caractéristiques des capteurs de gaz</i> | 13 |
| 1.1.3 <i>Les principales technologies utilisées pour la détection de gaz</i> | 16 |
| 1.2 LES NANO-OBJETS ET NANOTECHNOLOGIE | 18 |
| 1.2.1 <i>Contexte</i> | 18 |
| 1.2.2 <i>Les nanofils</i> | 20 |
| 1.2.3 <i>La fabrication des nanofils</i> | 21 |
| 1.3 ETAT DE L'ART SUR LES CAPTEURS A BASE DE NANOFILS | 23 |
| 1.3.1 <i>Capteurs à base de nanofils : configurations et fonctionnements</i> | 24 |
| 1.3.2 <i>Les mécanismes de conduction électrique</i> | 32 |
| 1.3.3 <i>Dispositifs notables</i> | 37 |
| 1.4 ARCHITECTURE 3D A BASE DE NANOFILS..... | 40 |
| 1.4.1 <i>Avantages de l'architecture verticale ?</i> | 40 |
| 1.4.2 <i>Enjeux technologiques</i> | 42 |
| 1.4.3 <i>Objectifs</i> | 44 |
| CONCLUSION..... | 45 |
| CHAPITRE 2 - FABRICATION DES CAPTEURS 3D A NANOFILS..... | 47 |
| 2.1 REALISATION DES RESEAUX DE NANOFILS VERTICAUX | 47 |
| 2.1.1 <i>Masque de gravure</i> | 48 |
| 2.1.2 <i>Gravure des nanofils</i> | 61 |
| 2.1.3 <i>Réduction du diamètre des nanofils par oxydation sacrificielle</i> | 68 |
| 2.2 REALISATION DE L'ARCHITECTURE 3D SUR RESEAUX DE NANOFILS | 70 |
| 2.2.1 <i>Contact inférieur</i> | 70 |
| 2.2.2 <i>Contact supérieur - structure du pont à air</i> | 73 |
| 2.2.3 <i>Réalisation de contacts à faible hauteur de barrière Schottky</i> | 83 |
| 2.2.4 <i>Assemblage</i> | 86 |
| CONCLUSION..... | 87 |

| | |
|---|------------|
| CHAPITRE 3 – CARACTERISATION ELECTRIQUE, MORPHOLOGIQUE ET SOUS GAZ DU DISPOSITIF 3D A NANOFILS | 89 |
| 3.1 CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES DU DISPOSITIF 3D A NANOFILS | 89 |
| 3.1.1 <i>Résistance de contact</i> | 89 |
| 3.1.2 <i>Caractéristiques courant-tension du dispositif 3D à nanofils : courbes I(V)</i> | 98 |
| 3.1.3 <i>Spectroscopie d'impédance</i> | 104 |
| 3.2 CARACTERISATION SOUS GAZ..... | 108 |
| 3.2.1 <i>Présentation du banc de test</i> | 108 |
| 3.2.2 <i>Protocole de test sous gaz</i> | 111 |
| 3.2.3 <i>Utilisation de dispositifs 3D à nanofils pour la détection de gaz</i> | 113 |
| CONCLUSION..... | 129 |
| | |
| CHAPITRE 4 – MECANISMES DE FONCTIONNEMENT DU CAPTEUR 3D A NANOFILS | 131 |
| 4.1 MECANISMES – ETAT DE L'ART | 131 |
| 4.1.1 <i>Dioxyde d'azote</i> | 131 |
| 4.1.2 <i>Ammoniaque</i> | 133 |
| 4.1.3 <i>Humidité</i> | 134 |
| 4.2 FONCTIONNEMENT DES CAPTEURS 3D A NANOFILS | 135 |
| 4.2.1 <i>Mécanismes au niveau des nanofils de silicium</i> | 135 |
| 4.2.2 <i>Mécanismes au niveau des contacts Schottky</i> | 139 |
| 4.2.3 <i>Influence de l'humidité</i> | 144 |
| 4.2.4 <i>Influence du courant d'alimentation sur la réponse du capteur</i> | 147 |
| 4.2.5 <i>Dissymétrie des contacts</i> | 148 |
| 4.2.6 <i>Evolution de la fréquence de coupure du capteur 3D à nanofils</i> | 150 |
| 4.2.7 <i>Intégration du capteur dans un système embarqué</i> | 153 |
| CONCLUSION..... | 157 |
| | |
| CHAPITRE 5 – CONCLUSION ET PERSPECTIVES | 159 |
| 5.1 CONCLUSION..... | 159 |
| 5.2 PERSPECTIVES..... | 160 |
| 5.2.1 <i>Décoration avec des nanoparticules</i> | 161 |
| 5.2.2 <i>Structure cœur-coquille</i> | 164 |
| 5.2.3 <i>Plateforme de caractérisation multi-capteurs : vers le nez électronique</i> | 168 |
| | |
| BIBLIOGRAPHIE | 171 |
| | |
| ANNEXES..... | 189 |
| LISTE DES FIGURES..... | 189 |
| LISTE DES TABLEAUX | 195 |
| LISTE DES COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES | 196 |

Introduction générale

Soumise au brassage permanent des gaz, l'atmosphère n'est pas homogène, tant par sa composition que par ses caractéristiques physiques. La concentration des composants minoritaires, en particulier des polluants, est très hétérogène sur la surface du globe, car des sources d'émission très locales existent, soit liées à l'activité humaine (usines, air intérieur ou extérieur, ...) soit à des processus naturels (géothermie, décomposition de matières organiques, ...).

Du fait de la diversité des gaz présents dans notre environnement, produits par la nature ou par l'homme, il existe de nombreuses raisons de vouloir mesurer la concentration d'un gaz. La première étant de limiter le risque d'explosion. Dans le cas des gaz dits combustibles, il y a un risque de les voir s'enflammer ou exploser. Parmi les gaz concernés, on retrouve le dihydrogène ou les hydrocarbures. Ainsi pour chacun des gaz, des valeurs dites « limite inférieure d'explosivité » (ou LEL pour Lower Explosive Limit) et « limite supérieure d'explosivité » (UEL Upper Explosive Limit) sont fixées. Pour éviter les explosions, il faut se placer en dessous de la LEL car le gaz n'est pas assez concentré pour s'enflammer ou au-dessus de la UEL car la concentration en O₂ est trop faible. La problématique du risque d'explosivité concerne principalement les applications industrielles qui requièrent de fortes concentrations en gaz. Pour répondre à ce besoin, il existe de nombreux capteurs correspondant aux critères (seuil de détection élevé, implanté sur site).

Une deuxième motivation, proche de la première, est le suivi de fabrication. Dans de nombreux procédés industriels, des gaz interviennent comme réactifs et/ou comme produits : fabrication de solvants, prospection minière, microtechnologies, stockage agricole, ... La mesure de ces gaz permet donc de suivre l'avancement des processus, de détecter un éventuel dysfonctionnement et de garantir in-fine la sécurité des travailleurs impliqués.

La troisième raison est la détection de la présence de gaz toxiques. Certains gaz présentent des risques élevés pour les êtres vivants et cela même à faible concentration. Le danger peut survenir par inhalation du gaz ou simplement par voie cutanée. Ces gaz ont la capacité d'être corrosifs (chlorure d'hydrogène, HCl), vésicants (gaz moutarde), innervants (sarin, VX des gaz neurotropes), asphyxiants (arsine, monoxyde de carbone)... Les règles de sécurité dépendent de la toxicité du gaz, du temps d'action et sont établies au cas par cas. Cela requiert le plus souvent des capteurs sensibles, sélectifs, avec un seuil de détection très bas et transportable. Le catalogue de capteurs répondant à ces critères est beaucoup plus restreint que pour les deux cas précédents, le problème étant la miniaturisation des dispositifs et le côté mobile avec toutes les contraintes que cela impose.

La dernière raison, similaire à la précédente, est la mesure environnementale. Cela concerne les gaz qui présentent un risque pour l'environnement, comme le méthane responsable en partie de l'effet de serre ou les chlorofluorocarbures (CFC) pour la couche d'ozone. On y trouve aussi les estimations de la qualité de l'air, qui permettent de prendre des mesures appropriées en fonction du seuil de pollution. Ce genre d'application requiert aussi des capteurs sensibles, sélectifs, avec un seuil de détection très bas et transportable, avec les mêmes problèmes que précédemment.

Parmi les nombreux polluants présents dans l'atmosphère, les principaux gaz concernés par le suivi environnemental sont le dioxyde d'azote, l'ammoniaque, le monoxyde de carbone, le dioxyde de soufre, l'ozone et les VOCs (Volatile Organic Compounds). Seuls les trois premiers seront pris en considération, dans la suite de la thèse.

Le premier gaz ciblé sera le dioxyde d'azote (NO_2), un gaz brun-rouge toxique suffocant à l'odeur âcre et piquante caractéristique. C'est notamment l'une des odeurs que l'on perçoit dans les rues polluées par la circulation automobile ou dans les embouteillages. Le dioxyde d'azote se forme dans l'atmosphère à partir du monoxyde d'azote (NO) qui se dégage essentiellement lors de la combustion incomplète de combustibles fossiles. Les principales sources de NO_2 sont liées à l'activité humaine : transport, industries, centrales thermiques, chauffage... Le NO_2 est à l'origine des pics de pollution dans les grandes villes [1].

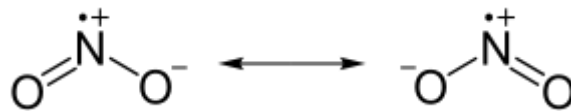


Figure 1 : Structure du dioxyde d'azote

Le dioxyde d'azote est un oxydant et un poison violent du fait de son électron non apparié (Figure 1). En présence d'eau, le NO_2 se transforme en acide nitrique. En cas d'inhalation, cela le rend particulièrement dangereux pour la santé humaine, à cause de la présence d'eau dans la muqueuse interne des poumons. Le seuil de détection olfactif se trouve autour de 300 ppb pour l'homme. Diverses agences environnementales, comme l'US Environmental Control Agency (agence de protection environnementale des Etats-Unis) ou Santé Canada, recommandent un seuil d'exposition annuel de 53 ppb ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) [2]. La ville de Montréal a fixé d'autres seuils : 106 ppb pour 24 heures et 213 ppb pour 1 heure. A l'échelle planétaire la concentration en NO_2 est inférieure à 1 ppb. Cependant, cette répartition n'est pas homogène et les zones présentant les plus fortes concentrations (Figure 2) sont aussi celles le plus densément peuplées (nord-est des Etats-Unis, nord-est de l'Asie et Europe). Le seuil de danger immédiat pour la vie et la santé est fixé à 20 ppm.

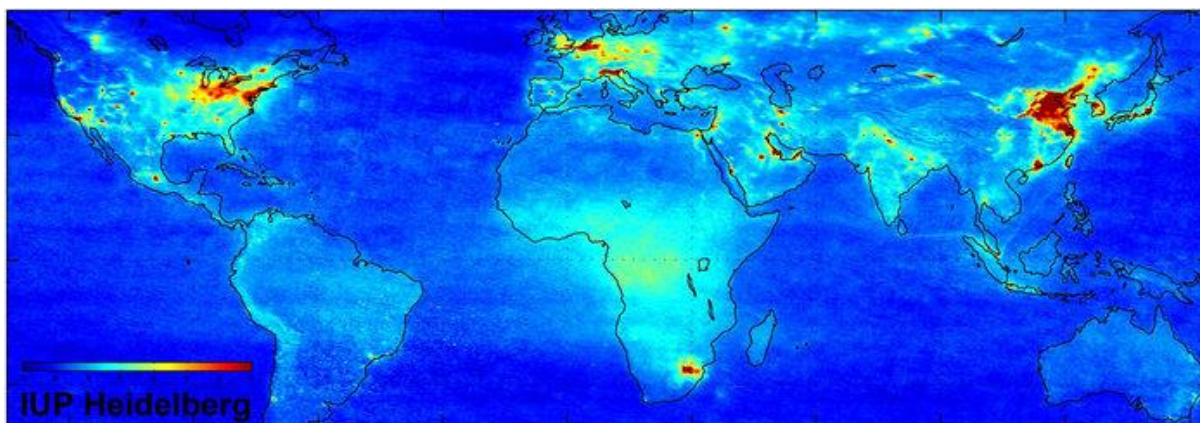


Figure 2: Pollution mondiale au NO_2 . Image réalisée par l'Université de Heidelberg. L'échelle est en 10^{15} molécules/cm³ [3]

Le second gaz analysé sera l'ammoniac (NH_3), un gaz incolore et irritant avec une forte odeur piquante. Le NH_3 est utilisé dans de nombreux domaines industriels, comme pour la fabrication d'engrais, du papier, de fibres, de plastiques, des produits d'entretien et d'explosifs, le traitement des métaux, la synthèse de composés organiques ou l'industrie du froid. L'ammoniac présente une forte solubilité dans l'eau, le transformant en ammoniaque qui est à la fois une base, un ligand et un réducteur. Ces propriétés le rendent très réactif et provoquent de sévères irritations et des brûlures lorsqu'il entre en contact avec les muqueuses. Le seuil olfactif de détection du NH_3 est très variable selon les personnes et se situe entre 50 ppm et 5 ppm pour les plus sensibles [4]. Le seuil de danger immédiat pour la vie et la santé est fixé à 300 ppm. La Figure 3 montre la répartition de la pollution à l'ammoniac en Europe.

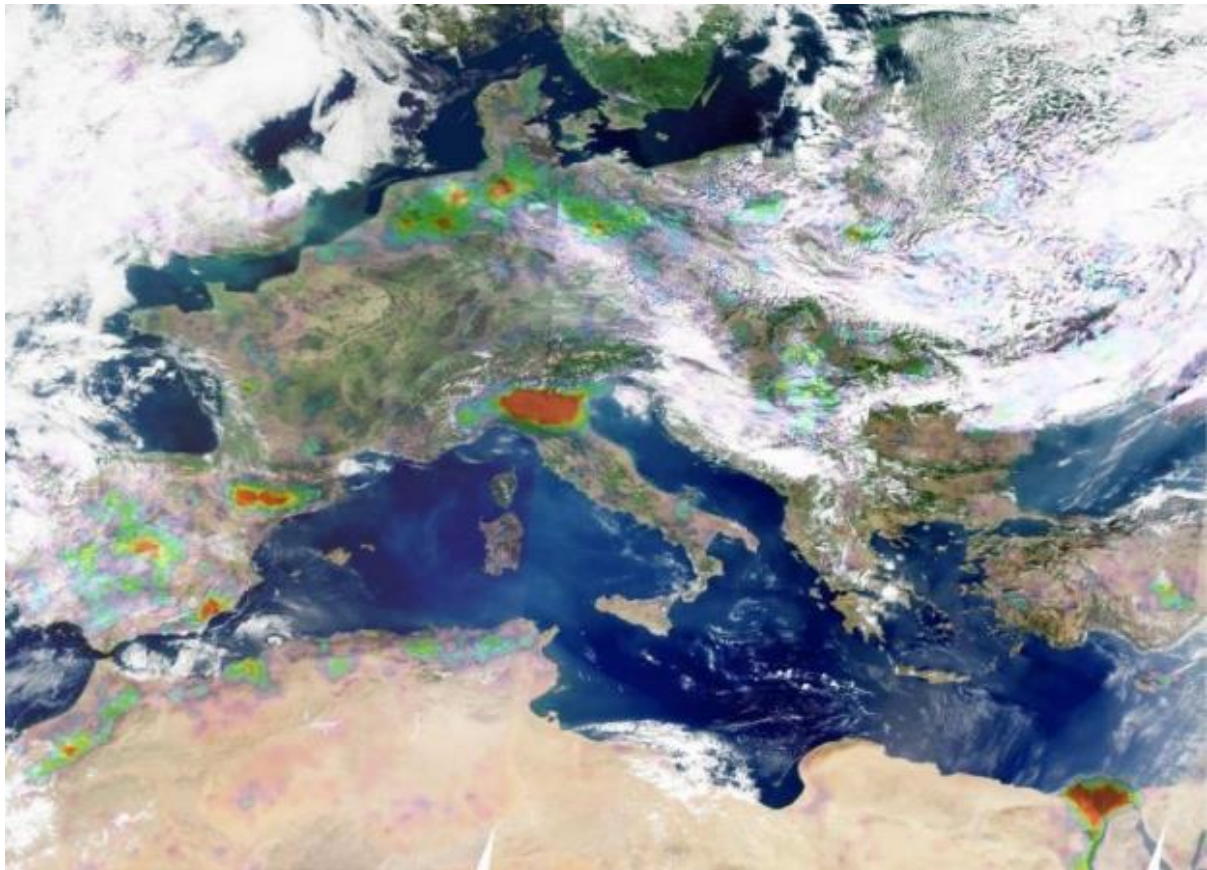


Figure 3 : Distribution d'ammoniac en 2008 mesurée par le sondeur IASI/MetOp au-dessus de l'Europe. Du jaune au rouge, les couleurs indiquent des concentrations d'ammoniac croissantes. Les structures blanches sont des nuages. [5]

Le dernier gaz traité est le monoxyde de carbone (CO), un gaz incolore, inodore et très toxique. L'absence d'odeur du monoxyde de carbone le rend impossible à identifier par l'odorat. De plus, il est particulièrement dangereux pour l'homme, car il se substitue à l'oxygène dans les poumons. Il est responsable de nombreux accidents domestiques. Le CO provient de la combustion incomplète de composés carbonés. Le seuil de danger immédiat pour la vie et la santé est fixé à 1 200 ppm.

Pour évaluer la mesure de risque toxique ou le suivi environnemental, de nombreux capteurs ont été développés. Cependant certains gaz, comme le dioxyde d'azote, requièrent des seuils de détections très faibles (inférieur à 53 ppb pour le NO₂). Ces seuils ne sont pas atteints par les capteurs commerciaux, à cause des limitations de ces approches (élément sensible présentant un faible ratio surface-volume). Dès lors, l'une des solutions pour améliorer les transducteurs consiste à intégrer des nanostructures afin d'augmenter le ratio surface-volume de la partie sensible et ainsi atteindre des niveaux de concentration très faibles, souvent en dessous du seuil olfactif humain. Ces applications requièrent des capteurs ultrasensibles avec un seuil de détection bas, tout en étant mobiles pour avoir une surveillance permanente mais indépendante de la position géographique. A l'heure actuelle, l'un des challenges est de réussir à proposer un nez électronique intégrable dans un objet du quotidien,

comme dans un smartphone, ce qui permettrait d'avoir un suivi en temps réel de l'exposition à différents polluants.

Les travaux exposés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein du LAAS-CNRS de Toulouse, afin de développer une nouvelle génération de nano-capteurs de gaz à base de nanofils semi-conducteurs pour la détection de faibles concentrations.

La première partie de cette étude sera consacrée à un état de l'art des capteurs de gaz à base de nanofils, afin d'effectuer les meilleurs choix au niveau de la structure et des matériaux sensibles. Les différentes techniques de transduction utilisées aujourd'hui pour la détection gazeuse seront présentées en soulignant les qualités et les faiblesses de chacun des dispositifs. La deuxième partie décrira la mise au point d'un procédé à grande échelle, reproductible, compatible avec les méthodes de fabrication de l'industrie actuelle des semi-conducteurs (CMOS), pour obtenir un capteur basé sur une architecture 3D à nanofils. La troisième partie développera une étude des performances électriques et sous gaz des composants, afin de déterminer les processus prépondérants à l'activité du capteur. La dernière partie introduira les mécanismes de fonctionnement du capteur, notamment centrés sur le rôle des contacts électriques et leur influence sur la détection. Cela sera complété par une analyse du comportement du système pour définir les paramètres pertinents de détection.

Chapitre 1 - Capteurs de gaz : définitions, contexte et enjeux

Apparus dans les années 60, les capteurs de gaz à base de semiconducteurs sont aujourd'hui largement présents dans notre quotidien à travers une gamme étendue de produits. La course à la miniaturisation en microélectronique et les progrès réalisés dans le domaine de la chimie et en science des matériaux, ont permis une amélioration significative des performances de ces dispositifs. Depuis les années 2000 et l'émergence des nanotechnologies, l'utilisation des nanomatériaux est l'une des stratégies mises en œuvre pour continuer d'optimiser les capteurs. Ce premier chapitre est destiné à donner une vue générale sur les capteurs de gaz ainsi que l'intérêt des nanotechnologies, avec une attention particulière sur les différentes techniques de détection basées sur l'utilisation de nanofils.

1.1 Les capteurs de gaz

1.1.1 Qu'est-ce qu'un capteur ?

Un capteur est un dispositif convertissant une grandeur physique, le mesurande m , en une grandeur exploitable, la grandeur de sortie [6]. Cette conversion, appelée une transduction, est effectuée par un transducteur. La grandeur de sortie ou réponse, désignée par R , se définit par l'équation suivante :

$$R = f(m, p_i, \dots) \quad (\text{EQ. 1})$$

La réponse R prend en compte la variation du mesurande (m), mais aussi la variation de grandeurs d'influence p_i , qui sont des paramètres indépendants du mesurande.



Figure 4: Représentation synoptique d'un transducteur

Pour notre application, le mesurande est la concentration en gaz alors que la transduction est la variation de la conductance électrique. La concentration en espèces chimiques interférentes, la température, la pression, l'humidité sont parmi les grandeurs perturbatrices les plus courantes. Les notions de transducteur et de capteur sont souvent confondues à tort. En effet le capteur est au moins constitué d'un élément sensible et d'un transducteur, mais aussi parfois d'un système électronique de traitement de l'information. Dans le domaine de la détection chimique (détection de molécules en

phase liquide ou gazeuse), il convient de distinguer les analyseurs (instrument d'analyses) des capteurs chimiques considérés comme des détecteurs.

Les analyseurs sont généralement des systèmes plus complexes associant différents éléments. Cela comporte une première « partie capteur » (Figure 5) constituée d'un ou plusieurs capteurs et d'une deuxième « partie intelligente » où l'information issue de la première partie est traitée. L'ensemble est souvent coûteux, encombrant, énergivore et peu mobile. Par ailleurs les temps d'analyses sont particulièrement longs, liés le plus souvent à la technique d'analyse. Cette catégorie d'instruments englobe notamment les chromatographes et les spectromètres. La plus-value des analyseurs est la possibilité d'avoir une analyse complète et précise de l'échantillon.

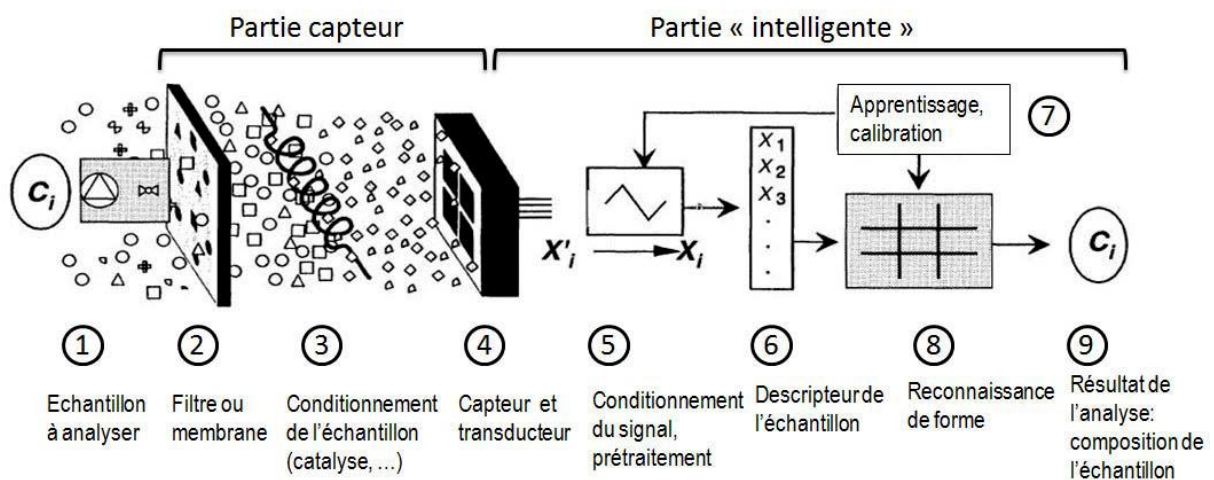


Figure 5: Décomposition d'un analyseur [7]

Les capteurs chimiques sont des systèmes relativement simples, constitués d'une partie sensible permettant une interaction avec la molécule cible et d'un système transducteur transformant l'interaction chimique en un signal de sortie. D'autres fonctions peuvent être implémentées, comme le transport ou le conditionnement de l'échantillon. Les capteurs ne sont pas des systèmes de mesure autonomes mais représentent les composantes essentielles d'un analyseur.

Les avantages des capteurs sont leur faible encombrement, consommation énergétique et coût, ainsi que des temps de réponses relativement courts. Cela justifie leurs utilisations massives sur site, notamment dans l'industrie. Cependant dans le cas de l'analyse de mélanges complexes, l'emploi d'un grand nombre de capteurs, ayant leur sélectivité propre est nécessaire. Avec l'ajout d'un traitement du signal adéquat, on obtient un « nez électronique ». Depuis quelques années, ce type de système fait l'objet d'une activité de recherche et de développement intenses [8]–[18].

1.1.2 Principales caractéristiques des capteurs de gaz

La mesure de grandeurs physiques est une discipline à part entière avec son propre vocabulaire. Les grandeurs quantifiées sont variées et s'appliquent à diverses applications comme la mesure de température, de pression ou de concentration en gaz/particules. Par la suite nous allons aborder les caractéristiques des capteurs de gaz. Leurs performances s'évaluent en termes de sensibilité, sélectivité, stabilité, réversibilité, seuil de détection, temps de réponse et recouvrement, durée de vie et reproductibilité. Les trois premières sont les plus importantes et sont appelées les 3 « S ».

Sensibilité

La sensibilité traduit l'évolution de la réponse du capteur en fonction de la variation du mesurande (concentration du gaz dans notre sujet d'étude). Elle se définit selon l'équation suivante :

$$S_i = \frac{\Delta R}{\Delta [C]_i} \quad (\text{EQ. 2})$$

Avec S_i la sensibilité au gaz i , R la réponse du capteur et $[C]_i$ la concentration du gaz i . Pour notre sujet d'étude, la réponse consiste à mesurer la variation de la conductance électrique du capteur. Plus une petite variation du mesurande engendre une grande variation de la réponse, meilleure sera la sensibilité du capteur. Dans la majorité des cas, la réponse des capteurs est fortement non-linéaire. Il est donc difficile de comparer la sensibilité de plusieurs capteurs différents. C'est pour cela que la « réponse relative », basée sur des calculs différentiels et relatifs, est introduite. Différentes équations sont utilisées pour la calculer :

- dans le cas du calcul différentiel relatif

$$r_{relative} = \frac{R_{référence} - R_{gaz}}{R_{référence}} \quad (\text{EQ. 3})$$

- dans le cas du calcul relatif

$$r_{relative} = \frac{R_{gaz}}{R_{référence}} \quad (\text{EQ. 4})$$

Avec $r_{relative}$ la réponse relative du capteur, $R_{référence}$ la réponse du capteur sous ambiance neutre ou servant de référence (dans notre cas il s'agira d'air synthétique), et R_{gaz} la réponse pour une concentration de gaz cible. Ces calculs permettent de quantifier l'impact d'un environnement sur un capteur. Par exemple, cela permet de comparer les performances de différents capteurs pour un même environnement. Dans la suite de la thèse, nous étudierons notamment la variation en pourcentage, de la résistance électrique.

Sélectivité

La sélectivité correspond à la capacité d'un capteur à être sensible à certain(s) gaz sans être impactée par d'autres. Elle se détermine selon l'équation suivante :

$$\text{Sélectivité} = \frac{S_i}{S_j} \quad (\text{EQ. 5})$$

Avec S_i et S_j , respectivement la sensibilité pour un gaz i et j . Un capteur sera dit sélectif si sa sensibilité pour un gaz cible est faiblement affectée par la présence d'autres gaz, dits interférents.

Stabilité

La stabilité se détermine par la capacité d'un capteur à conserver une ligne de base constante au cours du temps pour un environnement de référence. Pour qu'un capteur soit qualifié de stable, la mesure de la réponse pour une atmosphère fixée, ne doit pas dépendre du moment où la mesure a été prise. En cas d'absence de stabilité, la notion de dérive du capteur est employée. Plusieurs dérives existent, certaines liées à la variation de la réponse sous un flux de gaz fixé (appelée « dérive de l'offset »), d'autres couplées à la dérive de la sensibilité pour un gaz donné et enfin celles dues au capteur lui-même (défaut de réversibilité) ou à son environnement.

Seuil de détection

Le seuil de détection est la concentration limite en dessous de laquelle le capteur ne va pas répondre à une stimulation. En dessous de cette valeur, le bruit engendré par le capteur devient non négligeable par rapport au signal généré par le capteur.

Durée de vie

La durée de vie est la période pendant laquelle les caractéristiques du capteur permettent son utilisation avec un degré de précision suffisant. Généralement la limite d'utilisation est fixée par l'instant où le signal de mesure devient insuffisant par rapport au bruit pour un seuil de concentration donné.

Temps de réponse / Temps de recouvrement

Le temps de réponse coïncide avec la durée que met le capteur à répercuter une modification de son environnement. Traditionnellement, cette durée correspond au temps mis par le capteur pour atteindre 90% de la réponse maximale (Figure 6). Ce paramètre dépend notamment du volume de l'enceinte et du débit du flux de gaz. Il est donc difficile à estimer indépendamment du système de mesure. Le temps de recouvrement est l'opposé du temps de réponse et correspond à la durée mise

par le capteur pour revenir à son état d'origine après la fin d'une exposition à un environnement modifié (Figure 6).

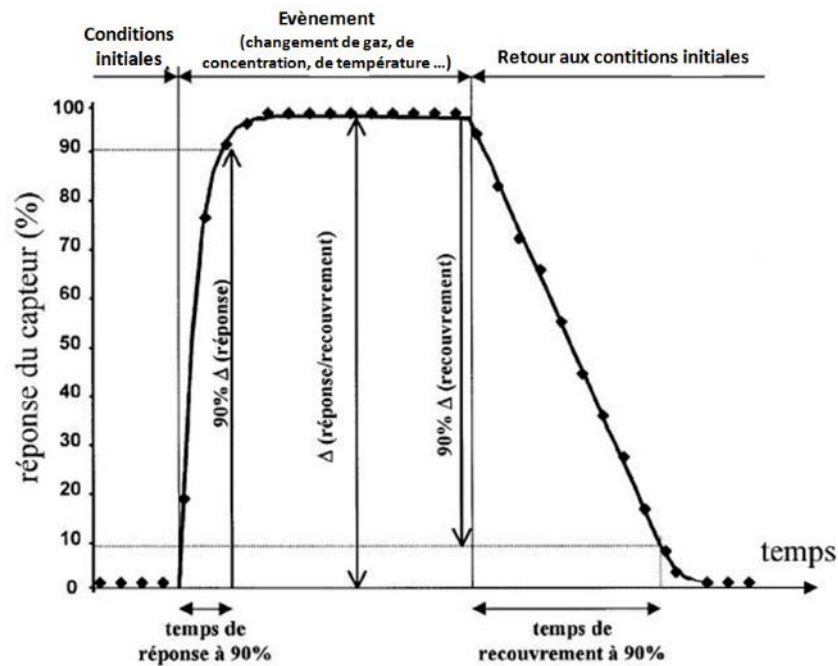


Figure 6: Temps de réponse et de recouvrement [19]

Reproductibilité

La reproductibilité traduit l'aptitude d'un capteur à reproduire une même réponse pour un environnement identique. Pour cela, la sensibilité, les temps de réponse et de recouvrement doivent être similaires et indépendants du moment de la mesure. Pour les capteurs chimiques, seule la reproductibilité de la réponse relative est recherchée.

D'autre part, la reproductibilité peut être aussi liée à la réalisation technologique des capteurs. En effet pendant le procédé de fabrication, les paramètres physiques, géométriques et électriques peuvent diverger, engendrant une variabilité dans le fonctionnement entre les capteurs. Le plus souvent, cela est lié à une fluctuation des caractéristiques et propriétés de la couche sensible pendant le processus d'intégration.

En conclusion, ces différents critères sont plus ou moins prépondérants en fonction des applications visées. Pour exemple dans l'automobile, des capteurs sont intégrés dans le circuit de ventilation pour suivre en temps réel la pollution entrant dans l'habitable [20], les critères privilégiés pour le choix du capteur sont le temps de réponse et la reproductibilité sur plusieurs années. Pour des applications médicales, comme la détection de certaines maladies grâce à l'analyse des gaz expirés [21], les critères importants seront le seuil de détection et la sensibilité. Le capteur générique n'est pour l'instant qu'un mirage, mais certains paramètres peuvent être favorisés en fonction du cahier des charges fourni.

1.1.3 Les principales technologies utilisées pour la détection de gaz

Dans le monde des capteurs, plusieurs technologies sont utilisées et commercialisées, en fonction des applications et des spécificités. Les plus répandues dans l'industrie sont les capteurs catalytiques (pellistors), les capteurs à semi-conducteurs, les dispositifs infrarouges et les capteurs électrochimiques. Cependant il faut faire la distinction entre la technologie et le mode de transduction. En effet, les technologies se différencient les unes des autres en fonction des différentes méthodes de mesure, du choix des matériaux sensibles, du conditionnement de l'échantillon (filtration, pré-concentration) et des conditions de mesures (température).

Les modes de transduction les plus exploités sont basés sur des principes physiques comme la modification des caractéristiques électriques (charges, impédance, permittivité), la masse (spectrométrie de masse), des mesures optiques comme l'indice de réfraction et d'absorbance (spectrophotométrie d'adsorption ultraviolet et infrarouge) [22]. Le tableau suivant récapitule les caractéristiques des différentes technologies commercialisées.

Tableau 1: Récapitulatif des caractéristiques des différents types de capteurs de gaz [23], [24]

| Caractéristiques | Familles des capteurs de gaz | | | | | | | |
|--|------------------------------|----------------------------------|--|---------------------------------|-----------------|--------------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| | Nez | Semi-conducteur (résistors, FET) | Combustion catalytique (Pellistors CC) | Piézoélectrique (SAW, BAW, QCM) | Electrochimique | Conduction thermique (Pellistors CT) | Absorption infrarouge (IR, NDIR) | Photo-ionisation (PID) |
| Sensibilité | ++ | ++ | + | +++ | + | -- | +++ | ++ |
| Sélectivité | +++ | - | -- | - | - | -- | ++ | - |
| Stabilité | +++ | - | - | + | -- | - | + | + |
| Réversibilité | ++ | + | - | + | - | - | + | |
| Seuil de détection | + | + | - | ++ | + | + | +++ | ++ |
| Temps de réponse et recouvrement | ++ | ++ | + | + | - | + | - | + |
| Durée de vie | +++ | + | + | - | -- | + | ++ | + |
| Reproductibilité | ++ | + | - | + | - | - | ++ | |
| Consommation énergétique | | ++ | - | - | - | - | -- | -- |
| Coût | | ++ | ++ | - | + | + | -- | - |
| Intégrabilité (pour un système portable) | | ++ | + | + | - | + | -- | ++ |

Performances : -- Très faible, - Faible, + Bonne, ++ Très bonne, +++ Excellente

Aucune des technologies ne répond totalement aux critères requis pour la détection de risque toxique ou environnemental, à savoir un seuil de détection faible tout en étant facilement intégrable dans des systèmes embarqués. Chaque technologie possède ses avantages et ses inconvénients, mais aucune ne permet de débloquent tous les verrous. Dans la plus part des cas la sélectivité, la stabilité et la consommation énergétique sont les points critiques. L'approche la plus performante du point de vue de la détection de gaz est l'absorption infrarouge, cependant ce système n'est absolument pas compatible avec une intégration dans des systèmes embarqués très miniaturisés.

Les capteurs les plus répandus sont ceux à base de semiconducteurs (principalement des oxydes métalliques), car même s'ils posent des problèmes du point de vue de la sélectivité et de la stabilité, ils présentent de nombreux avantages comme leur sensibilité, leur temps de réponse, leur prix et leur intégrabilité. Les premiers pas de cette approche ont eu lieu en 1952, avec les travaux de W.H. Brattain et J. Bardeen (Bell Laboratories), qui ont effectué la première démonstration de la modification de la résistance d'un matériau semiconducteur (Ge) en fonction de l'atmosphère [25]. En 1954, G. Heiland décrit la modification des propriétés d'un matériau comme le ZnO par la variation de la pression partielle en oxygène dans l'atmosphère [26]. En 1962, T. Seiyama présente un dispositif électrique simple, à base de couche mince de ZnO pour la détection de gaz (capteur chimique) [27]. La réponse au propane est 100 fois supérieure à l'état de l'art de l'époque, cependant la température de fonctionnement est de 485°C. Par la suite P.J. Shaver décrit en 1967, une amélioration significative de la sensibilité et sélectivité des capteurs à base de semiconducteurs en utilisant des oxydes métalliques « dopés » par l'ajout de métaux nobles (Pt, Pd, Ir, Rh) [28].

En 1971, le premier brevet est déposé par N. Taguchi pour la fabrication d'un capteur résistif à base de SnO₂ [29]. L'idée fondamentale de Taguchi a été d'imaginer qu'une couche poreuse d'un oxyde semiconducteur, déposée sur un substrat neutre (céramique), verrait ses propriétés conductrices affectées sensiblement en présence d'une faible concentration de gaz oxydant ou réducteur. Les gaz oxydants générant des états de surface accepteurs dans le semiconducteur et les gaz réducteurs provoquant à l'opposé des états donneurs. Il s'agit en fait d'exacerber les phénomènes de surface, qui dans les composants électroniques classiques, sont considérés comme parasites et indésirables. L'oxyde d'étain présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydes métalliques : haute sensibilité, faible température de fonctionnement, stabilité thermique. Ces oxydes ont été commercialisés par Figaro Inc dès 1968, pour la prévention des accidents domestiques et d'incendies, grâce au suivi de la quantité de gaz toxique et explosif. A partir des années 80, la demande pour des capteurs à haute performance augmente. Cela provoque le développement de nouveaux matériaux grâce aux améliorations de la chimie et des sciences des matériaux. Les couches sensibles, relativement épaisses dans les premiers temps, s'affinent pour devenir des couches minces (< 1 µm).

En parallèle, des travaux sont effectués pour augmenter la porosité des matériaux, tout cela dans le but d'obtenir des ratios surface volume élevés. L'atteinte des limites de cette approche a entraîné une réorientation de la recherche vers de nouvelles voies pour trouver des solutions, comprenant notamment l'introduction de nanostructures, qui sera développée dans la suite de la thèse.

1.2 Les nano-objets et nanotechnologie

Depuis le début du nouveau millénaire, les nanotechnologies ont offert de nouvelles opportunités dans les domaines de la recherche et pour les industries de haute technologie. Cela consiste à réaliser des objets à l'échelle atomique, c'est-à-dire de l'ordre du milliardième de mètre, dotés de propriétés particulières. Pour illustration, cela revient à entasser des milliards de composants dans une surface similaire à celle du point à la fin de la phrase.

1.2.1 Contexte

Les nanotechnologies regroupent l'ensemble des techniques de fabrication et caractérisation, les instruments et les applications exploitant les propriétés de la matière et les différents phénomènes qui se produisent à l'échelle nanométrique.

Un nanomatériau est un matériau possédant des propriétés particulières de par sa taille et/ou structure. Selon le type de matériau, les nano-objets peuvent avoir des formes très variées : plus ou moins sphériques (nanoparticules), plus ou moins plates (feuillets) ou avec un rapport de forme plus ou moins élevé (nanotubes, nanofils) (Figure 7).

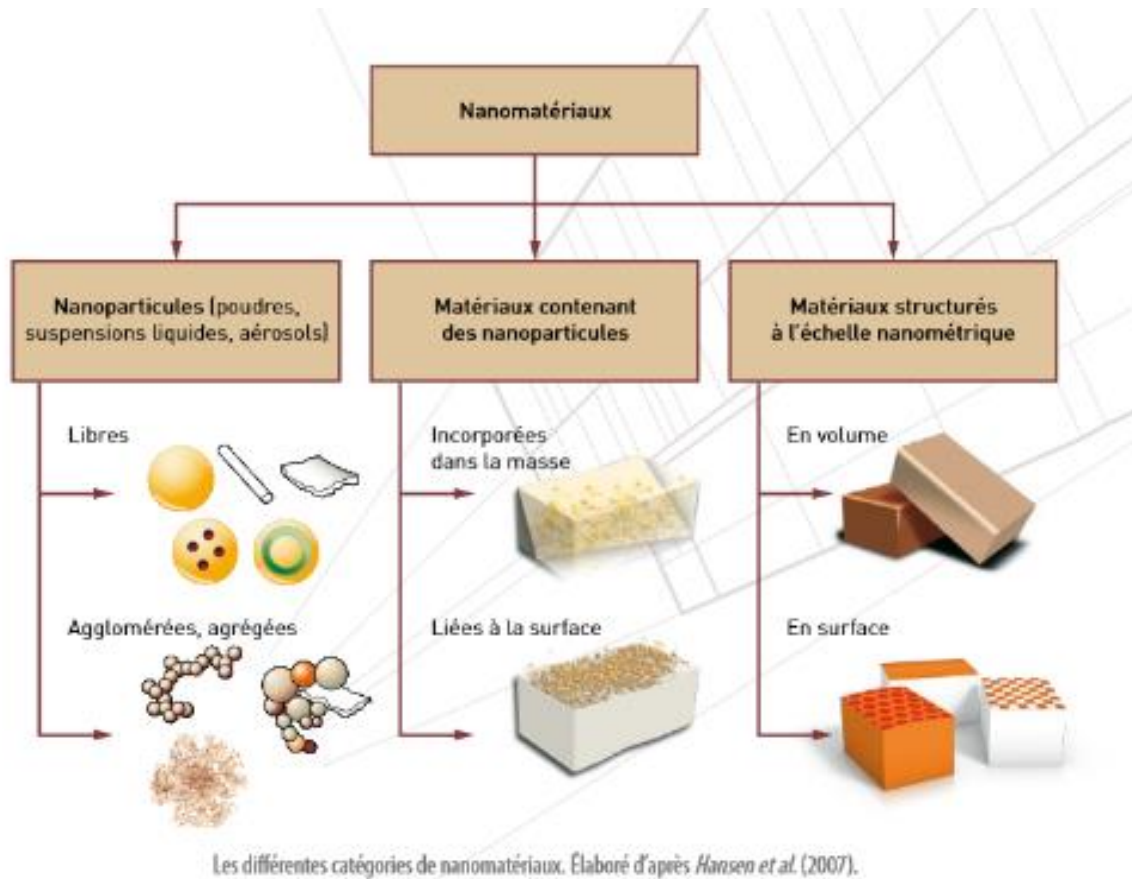


Figure 7: Les différentes catégories de nanomatériaux [30]

En plus de leurs caractéristiques structurelles, les nanomatériaux se distinguent par leur nature chimique et leurs propriétés. A cette échelle la matière possède des propriétés mécaniques, électriques, optiques, catalytiques particulières qui sont modifiées par rapport à celles de matériaux de même composition chimique mais constitués de particules de plus grandes tailles.

Selon la norme ISO TS 80004-1, un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique, c'est à dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Il existe deux grandes familles de nanomatériaux :

- *les nano-objets* qui sont des matériaux dont une, deux ou trois des dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique donc comprises entre 1 et 100 nm (ex : nanoparticule, nanofil, nanotube, nano-feuillet,...)
- *les matériaux nanostructurés* qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique (ex : matériaux nanoporeux, agrégats/agglomérats de nano-objets, ...)

1.2.2 Les nanofils

Les nanofils sont des structures unidimensionnelles dont le diamètre est mille fois plus petit que celui des cheveux [31]–[36]. Comme souvent, la découverte des nanofils a été accidentelle : en 1964 Wagner réussit la croissance, par dépôt chimique en phase vapeur à l'aide d'agrégats d'or, de « whiskers » (« poils » en français) de silicium de taille micrométrique. Les nanofils représentent des systèmes uniques pour explorer les phénomènes physiques à l'échelle nanométrique. En effet, ils montrent des propriétés remarquables en termes de relaxation, de transport et de confinement électronique et optique. Les nanofils sont des « objets » intéressants pour différentes applications dans plusieurs domaines comme la microélectronique, l'optoélectronique, la spintronique ou les capteurs.

Pour la microélectronique, les nanofils peuvent être utilisés comme des canaux de conduction dans des dispositifs (exemple : les transistors à effet de champ [37]–[40]). La petite section d'un nanofil (\approx quelques nm²) change les propriétés électroniques du matériau par rapport au matériau massif, notamment la structure de bande ou les phénomènes de transports balistiques ou quasi-balistiques.

En optoélectronique/photonique, les nanofils sont une solution pour la fabrication d'hétérostructures 1D qui peuvent former des boîtes quantiques. Cela permet de réaliser des sources de photons uniques [41] ou des cavités laser [42], [43]. De plus la synthèse des nanofils propose des solutions pour obtenir des matériaux avec une très haute qualité cristalline. En spintronique, les nanofils dopés ouvrent de nouvelles perspectives dans le domaine du nano-magnétisme. Des hétérostructures semi-conductrices avec des propriétés ferromagnétiques permettent de réaliser des mémoires permanentes et réinscriptibles [44]–[47].

Dans le domaine des capteurs, ces nouveaux types d'architectures présentent une variété de propriétés intéressantes et fascinantes notamment pour tout ce qui concerne la « nano-détection » [48]–[53]. Pour la détection de gaz, les nanofils sont d'excellents transducteurs et permettent d'améliorer les performances comme la sensibilité, le temps de réponse [54], la sélectivité, la stabilité [48], la consommation énergétique et le fonctionnement à température ambiante [55]. En raison de leur petite taille pour un rapport surface sur volume élevé, quelques molécules de gaz sont suffisantes pour modifier les propriétés du matériau. Ceci permet d'envisager la détection de très faible concentration de gaz dans un court laps de temps [54], [56]. Les capteurs de gaz à base de nanofils semblent être une configuration plus favorable que les capteurs traditionnels macroscopiques, pour la co-intégration de plusieurs capteurs distincts sur une même puce [32]–[34], [36], [48], [50], [51] et converger vers le nez électronique. Ainsi la sélectivité et la stabilité des dispositifs de détection de gaz peuvent être améliorées [48], [50], [51]. De plus, comme de très petites quantités de gaz seraient susceptibles de modifier les caractéristiques des nanofils à température ambiante, cela permettrait

aux capteurs de travailler à faible puissance [57], [58]. L'utilisation de nanostructure amènerait à un redimensionnement des capteurs. La taille se retrouverait réduite, engendrant une perte du poids du composant, mais aussi minimiserait la consommation énergétique, objectif recherché pour l'intégration dans des systèmes embarqués [55], [59].

En conclusion, l'utilisation de nanostructures pour développer des capteurs chimiques ou biologiques semble pertinente, puisque les nanofils amélioreraient grandement les performances en termes de détection (sensibilité, temps de réponse, ...) et de fonctionnement (consommation énergétique, stabilité, ...)

1.2.3 La fabrication des nanofils

Deux grandes approches existent pour la fabrication de nanostructures, présentant chacune des avantages et des inconvénients : l'approche top-down (descendante) et l'approche bottom-up (montante).

Top-down

Cette approche consiste à structurer un objet par gravure sélective d'une couche massive. Cette méthode est privilégiée dans l'industrie de la microélectronique, pour la fabrication de dispositifs fonctionnels. Les nanostructures sont réalisées par combinaison de lithographies, gravures et de dépôts de matériaux. La première étape consiste à dessiner des motifs puis de réduire leurs dimensions latérales. Les lithographies optiques, à base de rayons X, électroniques et ioniques sont les techniques les plus utilisées. Un avantage clé de cette approche est la maîtrise de la localisation des motifs, de sorte qu'aucune étape d'assemblage n'est nécessaire pour les adresser [60]. Le deuxième avantage est qu'il est plus facile d'obtenir des structures bien ordonnées, avec une grande homogénéité dans les dimensions des nanofils [61]. Le défi pour toutes les techniques descendantes est qu'avec une miniaturisation de plus en plus poussée, il devient de plus en plus difficile d'implémenter des motifs avec des dimensions nanométriques [62]. Par ailleurs cette approche requiert des techniques de micro/nano-fabrication planaires pour la mise en forme d'une succession de couches et donc limite la fabrication d'objets 3D. De plus, la gravure dégrade la qualité de la morphologie des matériaux initiaux, notamment la rugosité de surface. Bien que les techniques lithographiques soient commercialement viables et largement utilisées dans l'industrie, ces approches descendantes souffrent des coûts élevés de l'équipement, en particulier lors de la fabrication de structures à haute résolution [63].

Bottom-up

L'approche ascendante est la voie empruntée par la nature et notamment les systèmes biologiques [64]. Elle tire profit de l'auto-organisation des atomes et des molécules pour former des structures [61], [62], [65]. Il existe de nombreuses méthodes permettant de créer des nanostructures par voies ascendantes, comme la croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS), le dépôt en phase vapeur (CVD), l'épitaxie par jets moléculaires, le procédé sol-gel, la pulvérisation par plasma ou flamme, la pyrolyse laser, l'auto-assemblage moléculaire, l'ablation laser pulsé... Les dimensions des nanofils obtenues par cette approche peuvent aller de l'angström à plusieurs centaines de nanomètres [61], [62], [65]–[67]. L'intérêt de cette méthode est l'obtention de nanostructures présentant d'excellentes interfaces et une haute qualité cristalline [41], [68]–[75]. De plus, la croissance des nanofils peut se réaliser sur presque toutes les surfaces, y compris celles qui présentent un fort désaccord de maille [38], [76]–[79]. Un autre avantage étant que l'approche bottom-up est basée sur la croissance séquentielle. Cela permet dans certains procédés comme la croissance VLS de moduler la composition du nanofil en changeant le réactif pendant le processus de synthèse, pour obtenir des hétérostructures comme par exemple des structures de type cœur-coquille [80], [81] ou des nanofils 3D [82].

Ces deux approches sont complémentaires et présentent à la fois des avantages et des inconvénients. Pour certaines applications, la combinaison des deux méthodes peut être utilisée [61], [62]. Les approches descendantes sont adaptées pour la réalisation à grande échelle de motifs ordonnés mais sont limitées en résolution, alors que les approches montantes sont destinées à la fabrication de structures nanométriques de haute qualité cristalline (Figure 8). Dans les deux cas, les nanofils peuvent être assemblés sur presque toutes les surfaces, y compris celles qui ne sont généralement pas compatibles avec un traitement CMOS standard, tels que les substrats en matière plastique flexible [83]–[86]. A terme, la complémentarité de ces deux approches, doit fournir une boîte à outils pour la réalisation de tous types de dispositifs fonctionnels intégrant des nanostructures. Des travaux de recherche ont montré que cette association peut permettre le développement rapide d'applications avancées [63], [66], [87]–[90]. Une première démonstration de capteur tout-intégré a été faite par Fan *et al.* [91], combinant des capteurs de lumière avec une partie logique, basés sur différents réseaux de nanofils et différents matériaux cristallins obtenus par combinaison des techniques de photolithographie, impression, CVD et VLS.

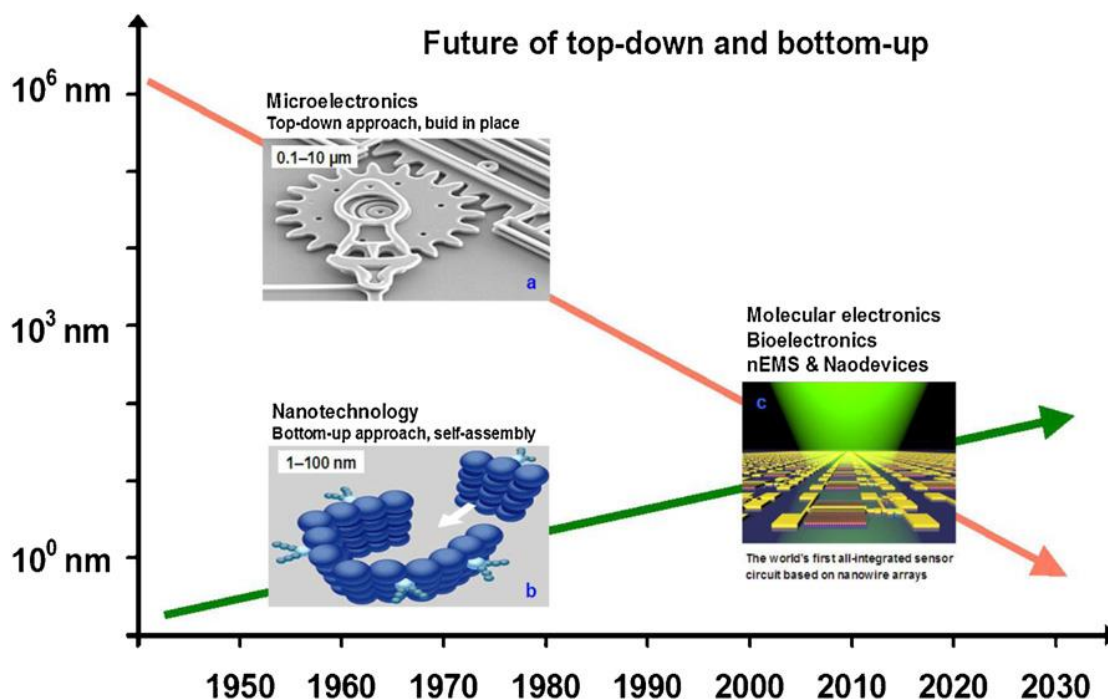


Figure 8: Complémentarité de l'approche top-down et bottom-up [92]

De nouvelles approches sont en permanence étudiées dans le but de repousser les limites. Par exemple le groupe de Bayindir en Turquie a développé une méthode pour produire des réseaux de nanofils organisés avec des rapports de formes très élevés [93]. Cette technique est basée sur l'étirement de plusieurs matériaux grâce à la réduction thermique. De nouvelles méthodes de synthèse sont aussi en cours d'étude comme la croissance électrochimique [94]–[96].

1.3 Etat de l'art sur les capteurs à base de nanofils

Les nanofils ont largement attiré l'attention pour des applications de détection de gaz où leur ratio surface sur volume élevé promettrait une ultra-sensibilité, leur faible consommation énergétique et temps de réponse. Il existe de nombreux travaux sur l'utilisation de telles nanostructures comme capteurs de gaz. Cela a permis de mettre en évidence que le fonctionnement du capteur est lié au choix du matériau pour les nanofils, mais aussi dépendant de la configuration sélectionnée.

1.3.1 Capteurs à base de nanofils : configurations et fonctionnements

Il existe six types principaux de capteurs où les nanofils peuvent être intégrés : résistor, transistor, optique, ionisation de molécules, acoustique et microbalance. Pour chaque cas, le fonctionnement est différent, et peut dépendre de la variation de certains paramètres comme la conductance, la concentration en ions, la masse, la fréquence de résonance ou les propriétés optiques.

1.3.1.a Détection optique

Récemment les capteurs de gaz optiques à base de nanostructures unidimensionnelles, comme les nanofils [54], [97]–[101] ou nanofibres [99], [102] ont attiré une attention considérable. Cette nouvelle technologie de détection présente de nombreux avantages par rapport aux capteurs planaires, comme une meilleure sensibilité et une réponse plus rapide, tout en conservant une immunité aux interférences électromagnétiques et un fonctionnement en toute sécurité dans une atmosphère explosive ou comburante et la possibilité de les contrôler à distance par des fibres optiques [54], [98], [99]. La plupart des capteurs de gaz optiques sont basés sur la détection de surface [99]. Quand une onde lumineuse est guidée le long d'un nanofil, la sortie de lumière aux extrémités est fortement et instantanément dépendante des produits chimiques entourant le nanofil (Figure 9.a). Le dispositif optique est chimiquement modifié pour avoir des récepteurs ou des sites de liaisons sur la surface du nanofil qui peuvent se lier sélectivement avec l'analyte cible. Cette approche est utilisée par exemple pour la détection d'hydrogène [103], [104]. Pour cela des nanofibres optiques sont recouvertes d'une couche ultra-mince de palladium. Les propriétés optiques de la couche de palladium changent lorsque celle-ci est exposée à l'hydrogène. La plage de détection est de 0,05-5% avec des temps d'environ 10 s qui permettent la détection rapide de l'hydrogène à faible concentration [103]. Des chercheurs de l'Université de Zhejiang en Chine ont utilisé des nanofils de polymères comme capteurs de gaz optiques pour détecter l'humidité, le NO₂ et le NH₃ [54], [97]. Un nanofil unique est déposé sur un substrat de fluorure de magnésium (MgF₂), scellé dans une chambre de verre et relié optiquement à la fibre qui se rétrécit à ses deux extrémités pour le couplage de la lumière (Figure 9.b). Le principe de fonctionnement est basé sur la diffusion des molécules de gaz dans les nanofils polymères qui modifient leur propriété d'absorption optique. En mesurant les changements d'absorption, il est possible de remonter jusqu'aux variations dans la composition du gaz à un niveau en dessous de la particule par million (Figure 9.c) [54], [99].

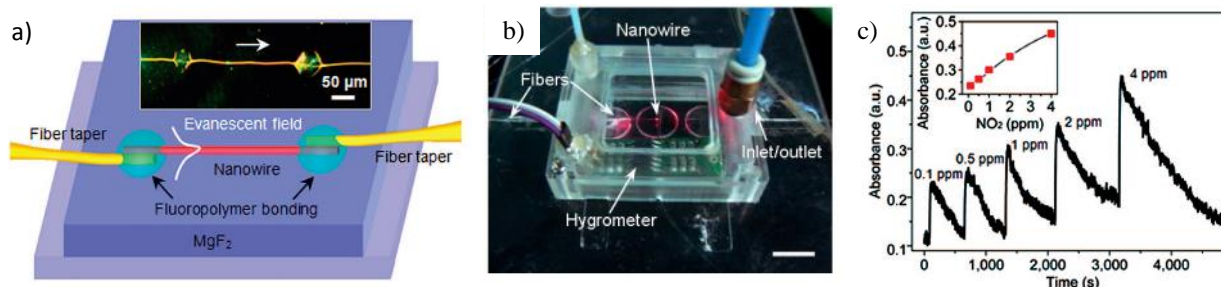


Figure 9: a) Schéma du capteur, b) Photo du dispositif fonctionnel, c) Réponse du capteur au NO₂ [54], [97]

Les capteurs peuvent être rendus sélectifs lorsqu'ils sont mélangés ou dopés avec d'autres matériaux fonctionnels. Par exemple les nanofils de polymères fonctionnalisés avec de la polyaniline/polystyrène ont été utilisés dans la détection de NO₂. Une dépendance linéaire de l'absorbance sur la concentration a été observée [54]. L'exposition au NO₂ augmente le degré d'oxydation de la polyaniline [105]–[107] et change les propriétés d'adsorption spectrale du matériau [108] qui sont liées à ce degré d'oxydation. Pour la détection du NH₃, Tong *et al.* utilisent des nanofils de PMMA (polyméthacrylate de méthyle) fonctionnalisés avec du bleu de bromothymol (BTB) [54]. Le BTB réagit avec NH₃ et passe de la forme acide à la forme basique, ce qui entraîne l'absorption de la lumière. Les oxydes métalliques peuvent être aussi utilisés : le ZnO, dans certaines conditions de fabrication, peut présenter des défauts de surface liés à l'oxygène. Cela se traduit par un faible pic d'émission bleue à 465 nm, qui peut être exploité avec des dispositifs optoélectroniques pour détecter des gaz oxydants [109]–[111], tel que le NO₂. En mesurant l'intensité de photoluminescence de ce pic, on peut en déduire la concentration de gaz.

En conclusion, les capteurs optiques à base de nanofils présentent des réponses rapides et une grande polyvalence pour correspondre à de nombreuses applications. Cependant le seuil de détection est limité et la technologie n'est pas adaptée à une future intégration dans des systèmes embarqués à cause de l'encombrement généré.

1.3.1.b Détection par ionisation de gaz

Les détecteurs à ionisation fonctionnent sur le principe d'ionisation de molécules gazeuses. Le gaz devient alors chargé électriquement, ce qui permet l'établissement d'un courant électrique. La quantité de courant électrique produite par les particules chargées est mesurée, puis traitée pour déterminer les gaz présents et leurs concentrations respectives. Les caractéristiques d'ionisation étant propres à chaque gaz, cela rend cette méthode très sélective. Ces capteurs sont principalement utilisés dans les analyseurs de gaz avancés tels que les chromatographes et spectromètres de masse [112]–

[115]. Cependant ce type de capteurs requiert une consommation d'énergie élevée et un fonctionnement à haute tension, les empêchant d'être utilisés dans des systèmes embarqués ou dans des environnements à risques [113]. Une première démonstration a mis en avant que l'utilisation de nanostructures, comme les nanofils de ZnO [113] ou d'Au [112], diminue la tension de fonctionnement tout en détectant de nombreux gaz comme par exemple He, NO₂, CO, H₂, NH₃, O₂ ou des mélanges de gaz [112]–[114], [116]–[119]. Contrairement à d'autres nanostructures comme les nanotubes de carbone, les nanofils de ZnO ou d'Au ne sont pas oxydés et donc pas altérés en présence d'oxygène. Un mécanisme a été proposé décomposant le phénomène en trois phases : (I) ionisation grâce aux extrémités des nanostructures, (II) ionisation par impacts d'électrons et (III) recombinaison des électrons (appelé processus γ) (Figure 10.c) [114]. Le courant de claquage est principalement généré par le processus I et amplifié grâce à la nano-structuration.

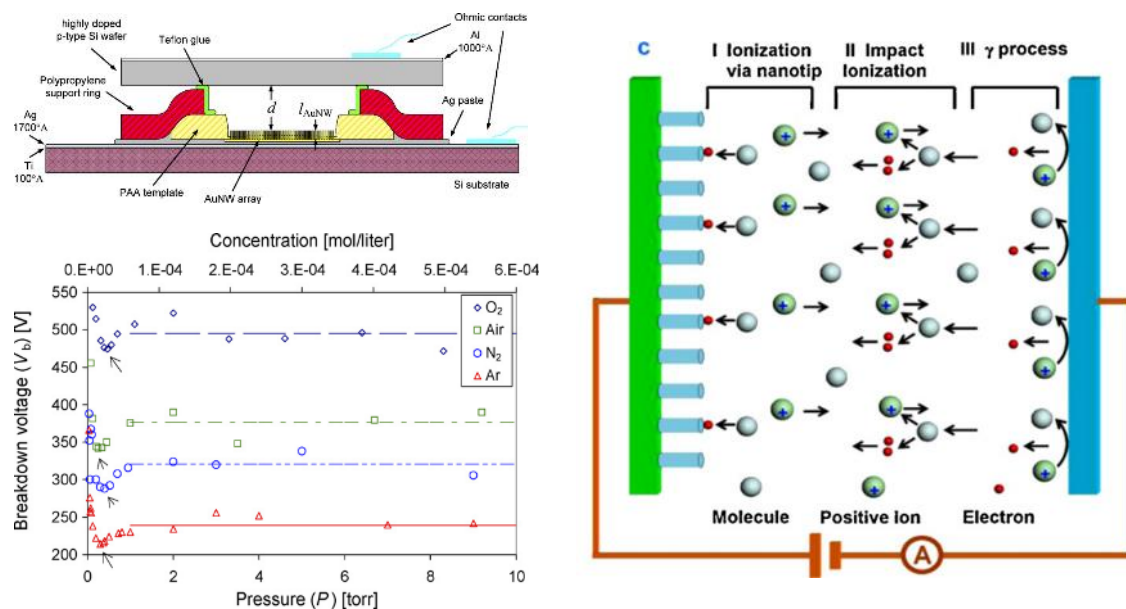


Figure 10: a) Vue en coupe du capteur, b) Réponse du capteur pour différents gaz [112], c) Mécanisme de décharge du capteur avec des nanostructures comme électrode positive [114]

Ainsi l'utilisation de nanofils pour la fabrication des électrodes permet d'améliorer la sensibilité et d'abaisser la tension de fonctionnement des capteurs à ionisation de gaz. Cependant ce sont des dispositifs peu adaptés aux systèmes embarqués à cause de leur consommation énergétique importante en plus de requérir un système de pompage sous vide.

1.3.1.c Détection à l'aide de microbalances

Les microbalances à cristal de quartz (QCM) ont été largement utilisées comme plates-formes de capteurs en raison de leurs nombreux avantages: une grande stabilité, un fonctionnement à température ambiante et un faible coût de fabrication [120]–[124]. Les QCM mesurent une variation de masse par unité de surface, en mesurant la variation de fréquence de résonance d'un cristal de

quartz. Une membrane vibrante déposée sur la surface du cristal de quartz est utilisée comme élément de détection. Lorsque le gaz est adsorbé par la membrane, il en résulte une variation de la masse totale, changeant alors la fréquence de résonance du dispositif. La masse et la fréquence sont reliées par l'équation de Sauerbrey [125].

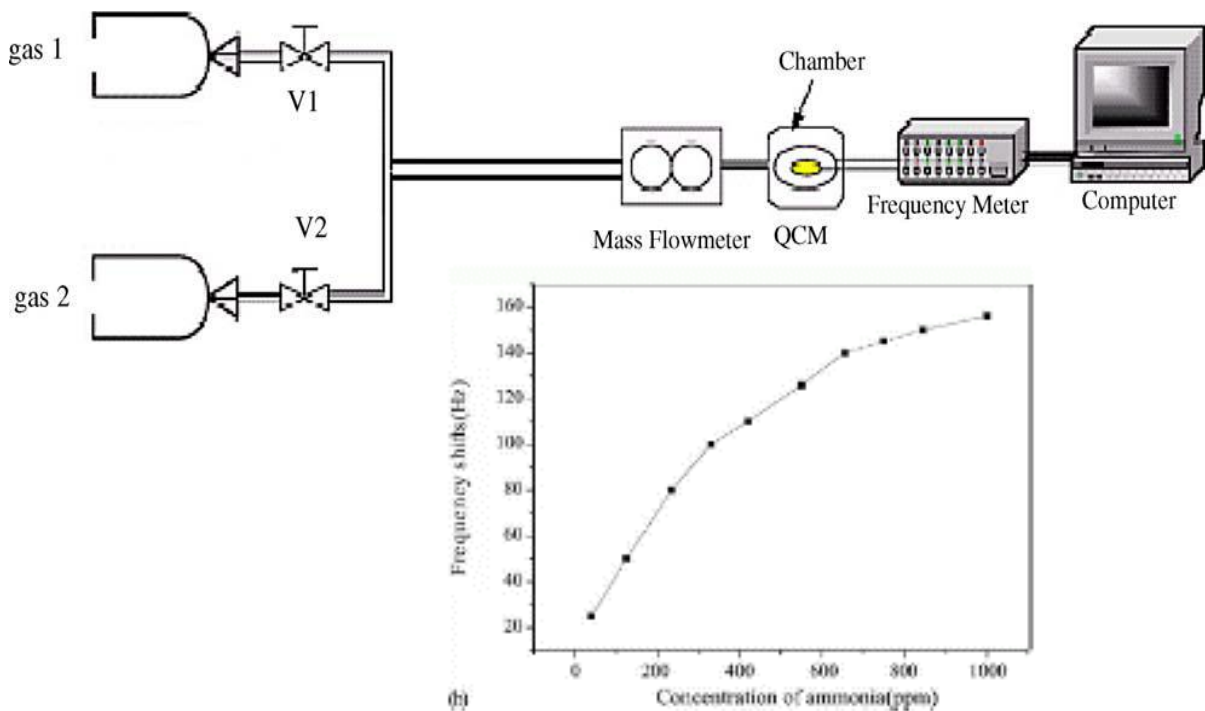


Figure 11: a) Schéma du banc de test, b) Variation de la fréquence du QCM en fonction de la concentration en gaz

La sensibilité des QCM peut être améliorée en augmentant la surface de la membrane grâce à une nano-structuration. Différents types de nanofils ont été étudiés, basés sur plusieurs matériaux comme le ZnO [121], [126], le CuO [127], l' Au [123], [128], [129] ou l' IrO₂ [130], pour la détection du NH₃ [121], de l' humidité [126], des vapeurs d' acétone [131] ou des vapeurs d' alcools [123]. Wang *et al.* ont étudié les propriétés de détection des nanofils de ZnO intégrés dans des QCM [121]. Ces dispositifs ont démontré une réponse proportionnelle à la concentration en gaz, une bonne stabilité de la fréquence et une reproductibilité à court terme, grâce à la stabilité des nanofils de ZnO et un ratio surface/volume élevé, propice à multiplier les réactions et impacter la variation de masse. Le principal point faible de cette approche est le seuil de détection, de l' ordre de la dizaine de ppm, restreint par la masse du gaz qui doit être significative pour générer une transduction.

1.3.1.d Capteurs à ondes acoustiques de surface

Les capteurs à ondes acoustiques de surface (Surface Acoustic Wave : SAW) sont une approche fiable et efficace pour la détection de très faibles niveaux de concentrations en gaz. La première démonstration de l'utilisation de SAW comme capteur de gaz a été réalisée par Wohltjen et Dessy en 1979 [132]. La conception standard pour un capteur de gaz SAW est basée sur un système de lignes de retard double, qui se compose de deux oscillateurs analogues (Figure 12) [133]–[135]. Un des deux oscillateurs est recouvert d'un revêtement nanostructuré sensible aux gaz alors que l'autre sert de référence [136]. L'adsorption et la désorption du gaz sur les éléments de détection vont moduler la propagation des ondes le long de la ligne de retard [137], [138]. Finalement, la fréquence du signal de la partie sensible est comparée à celle du signal de référence. Pour limiter les résonances parasites, un système de filtrage passe-bas est rajouté. Les matériaux nanostructurés, comme les nanofils [8], [139], [140], ont été choisis en tant que couche sensible pour les SAW en raison de leur rapport surface-volume élevé, leur profondeur de pénétration et leur taux de diffusion des charges [136].

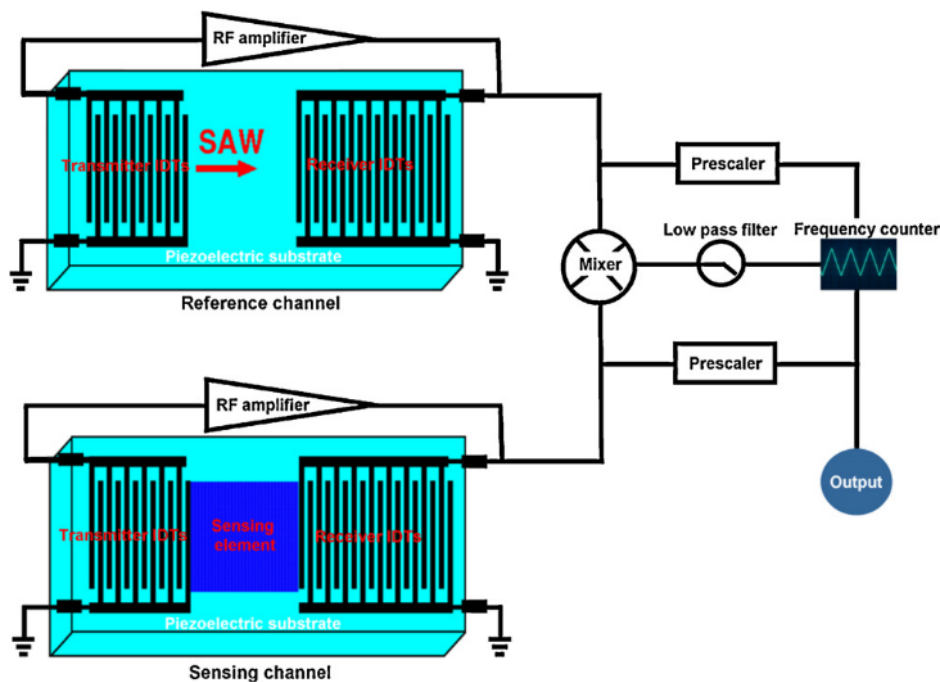


Figure 12: Représentation schématique d'un SAW [92]

1.3.1.e Configuration résistor

Le résistor est la configuration la plus simple et la plus courante pour les capteurs de gaz (Figure 13.a). Le nanofil ou l'ensemble de nanofils [141]–[144] sont placés entre deux électrodes et jouent le rôle de partie sensible du capteur. Le principe de fonctionnement dépend de l'adsorption des molécules de gaz à la surface du nanofil, ce qui modifie l'état de surface et donc la conductance [145], [146]. Un

avantage de cette configuration est sa polyvalence, car elle est adaptable à tous types de matériaux : oxyde métallique [141], [147]–[151], métal [152], [153] ou polymère [143], [144], [154]. Cette démarche peut être planaire (Figure 13.a) mais aussi en 3D (Figure 14.a).

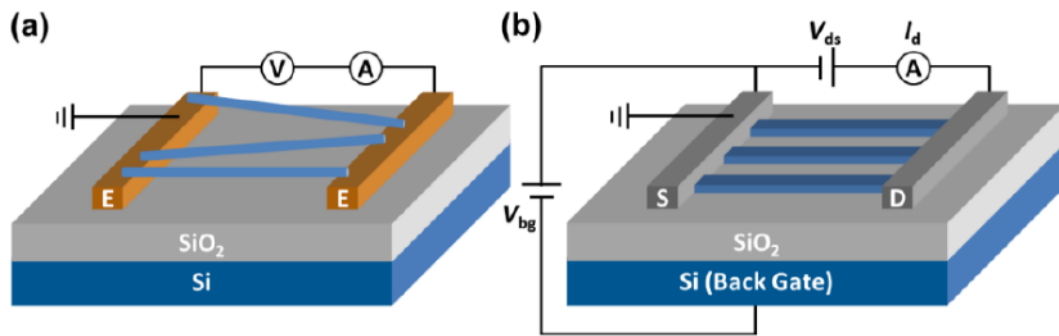


Figure 13: Configuration résistor (a) transistor (b) [155]

Par exemple Choi *et al.* ont développé une architecture basée sur une méthode de croissance de nanofils de SnO₂ formant un pont reliant les 2 électrodes [156]. Ce capteur démontre une meilleure sensibilité (dizaines de ppb), comparée aux autres morphologies étudiées, telles que les couches minces à base de poudre, les nanotubes de carbone recouverts de SnO₂ ou autres nanorubans. Cette sensibilité accrue a été attribuée à la modulation supplémentaire de la résistance du capteur en raison de la barrière de potentiel au niveau des jonctions nanofil/nanofil (Figure 14.c)) en plus de la modification de la zone de déplétion. Cette approche a été aussi utilisée pour le silicium [157].

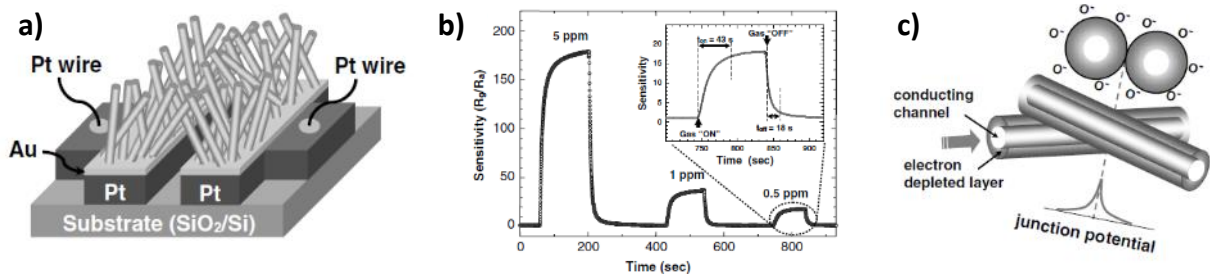


Figure 14: a) Représentation schématique du capteur, b) Réponse du capteur au NO₂, c) Illustration schématique du mécanisme de détection [156]

En conclusion, cette méthode est relativement simple à mettre en œuvre, puisque le principe repose simplement sur la mesure de la variation de conductance, adaptable à tous types de matériaux. Cependant la répétabilité de fonctionnement du capteur est très liée à la reproductibilité de fabrication et d'adressage des nanostructures.

1.3.1.f Configuration transistor

Les transistors sont une des autres alternatives aux résistors pour la fabrication de capteurs de gaz. Une architecture d'un transistor FET à base de nanofils est représentée Figure 13.b. Parmi les matériaux les plus utilisés on retrouve le silicium [48], [49], [158] ou les oxydes métalliques [159]. Par rapport à la configuration classique du FET, ici le nanofil joue le rôle de canal, contacté aux extrémités par la source et le drain. Dans la plupart des cas l'ensemble est réalisé sur une couche mince d'oxyde, qui repose elle-même sur un conducteur servant d'électrode de grille (Figure 13.b). Lorsque la surface des nanofils est exposée au gaz, une réaction spécifique conduit à un changement de conductance du nanofil. Dans les dispositifs FET, le signal électrique lié au phénomène de détection est amélioré en raison de l'effet d'amplificateur du transistor.

Un des pionniers de cette approche est le groupe de C.M. Lieber, qui a notamment démontré la réalisation de pH-mètres en milieu liquide, basés sur la fonctionnalisation de nanofils de silicium, et présentant une réponse linéaire pour une large gamme de pH [48]. Par la suite Liao *et al.* proposent des capteurs utilisant des nanofils de CuO comme canal de conduction dans des transistors à effet de champs (Figure 15.a) [160]. Ces capteurs ont démontrés une réponse élevée et rapide en comparaison des dispositifs planaires, lorsqu'ils sont mis en présence de CO principalement et d'éthanol dans une moindre mesure (Figure 15.b)

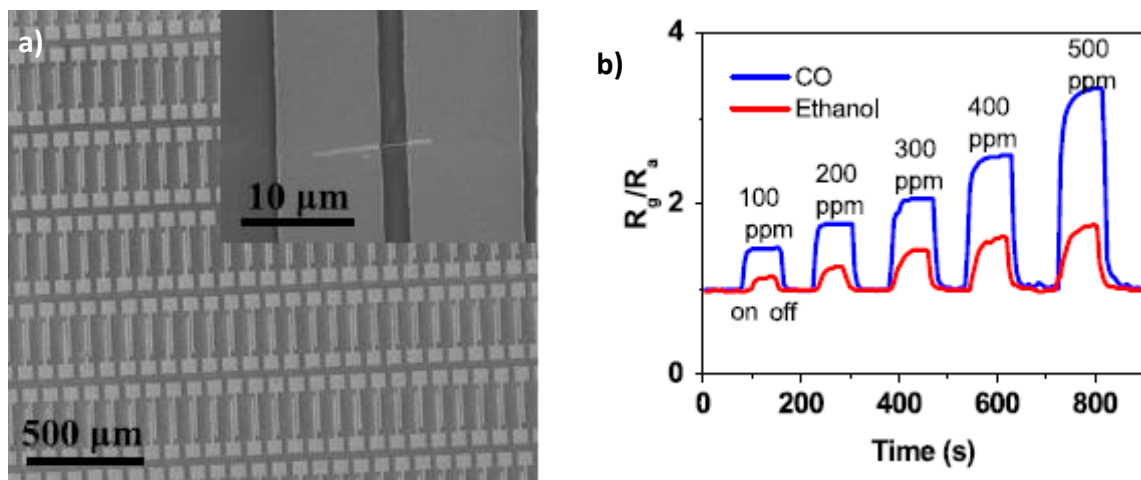


Figure 15 : a) Images MEB de réseaux de capteurs, en insert zoom sur un transistor à effet de champs basé sur un nanofil unique de CuO, b) Réponse des capteurs au CO et à l'éthanol [160]

La configuration FET est plus sensible que celles des résistors en raison de sa capacité à moduler la conductance du nanofil grâce à la grille. Cependant le procédé de fabrication est plus complexe notamment à cause de la fabrication et de la commande de la grille en face arrière. En conséquence cette méthode est moins flexible et réclame plus de précautions pour ne pas dégrader les performances des transistors (par exemple limiter les courants de fuite), tout en étant incompatible avec certains matériaux (contaminations).

En conclusion, il existe de nombreuses approches de dispositifs à base de nanofils pour la détection de gaz. La configuration résistor présente de multiples avantages (Tableau 2), comme être générique, adaptable à tous les types de matériaux et intégrable dans des dispositifs CMOS. De plus cette approche, propice à la miniaturisation, présente une faible consommation énergétique et la transduction est facilement mesurable (variation de la résistance électrique) donc adaptée aux systèmes embarqués. Par ailleurs sa simplicité de configuration est idéale pour isoler et comprendre les différents mécanismes, paramètres et enjeux clés afin d’optimiser par la suite la détection du capteur. Ainsi, nous avons fait le choix de privilégier la configuration résistor et donc dans la partie suivante seuls les mécanismes de conduction électrique seront développés.

Tableau 2 : Récapitulatif des avantages et inconvénients des différents types de capteurs de gaz à base de nanofils

| | Optique | Ionisation de gaz | Microbalances | SAW | Résistor | Transistor |
|---|---------|-------------------|---------------|-----|----------|------------|
| Seuil de détection | + | +++ | -- | - | ++ | ++ |
| Générique à différents matériaux | + | - | + | + | +++ | ++ |
| Approche grande échelle | - | - | + | - | +++ | +++ |
| Miniaturisable | - | -- | + | + | +++ | +++ |
| Intégrable avec des dispositifs CMOS | -- | -- | + | + | +++ | +++ |

Performances : -- Très faible, - Faible, + Bonne, ++ Très bonne, +++ Excellente

1.3.2 Les mécanismes de conduction électrique

En fonction de l'environnement gazeux, de nombreux matériaux démontrent un changement dans leur comportement électrique. Les matériaux concernés peuvent être aussi bien métalliques [152], [153], [161]–[163], que semi-conducteurs tels que les oxydes métalliques [147], [148], [159], le silicium [31], [48], [49] ou les polymères conducteurs [54], [164], [165].

1.3.2.a Les nanofils métalliques

Depuis quelques années, il a été démontré que l'adsorption de molécules à la surface de nanofils métalliques génère une modification de la conductivité électrique de ce dernier. Dans cette configuration particulière, le libre parcours moyen des porteurs de charges est plus petit que les dimensions du métal et les molécules adsorbées impactent le transport non balistique de ces porteurs. Persson grâce au concept de résistivité surfacique, détermine une relation pour expliquer ce changement de conductance en fonction de l'environnement gazeux dans le cas des couches minces [166]. Ensuite il a été mis en évidence que la sensibilité du capteur est inversement proportionnelle à l'épaisseur du film métallique. Au final cela a été appliqué au cas des nanofils, pour établir l'équation suivante qui confirme que la sensibilité dépend avant tout du facteur de forme de l'élément sensible [167].

$$\frac{\Delta G}{G} \propto \frac{S}{V} = \frac{\pi DL}{\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 L} = \frac{4}{D} \quad (\text{EQ. 6})$$

Où G est la conductance, D le diamètre et L la longueur du nanofil.

En réduisant le diamètre de ces structures, la conductance des nanofils métalliques peut être fortement affectée par le couplage électronique des adsorbats qui ne deviennent plus négligeables, ce qui induit un changement significatif de la résistance [166]. Plus tard, en étudiant ces phénomènes dans le cas de l'or, Sha et Tao prouvent que le changement dans la conductance peut être aussi attribué à la diffusion d'électrons de conduction par les adsorbats [168]. Alors il est démontré que les adsorbats affectent également la conductance en changeant les configurations atomiques des nanofils. Par la suite, d'autres matériaux furent étudiés, dont l'argent [152], [153] et le palladium [162], [163], aboutissant à la première démonstration de capteurs à base de nanofils métalliques [163]. Le capteur est composé d'une centaine de nanofils de Pd qui réagissent au dihydrogène (Figure 16). Ici le mécanisme de détection est basé sur le remplissage d'espaces nanoscopiques (ou jonctions de rupture) des nanofils, causé par la dilatation des grains de palladium subissant une absorption de H₂. En l'absence d'hydrogène, les trous se débouchent pour retrouver leur état d'équilibre initial. La même équipe démontra aussi la réactivité de nanofils d'Ag avec le NH₃ [152].

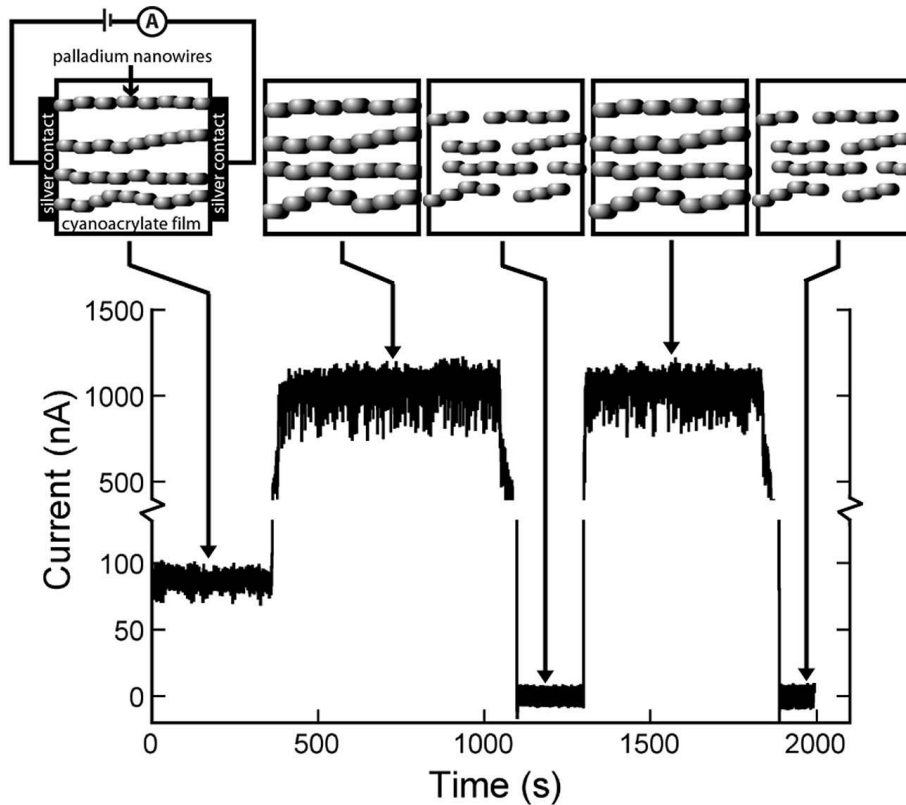


Figure 16: Capteur à base de nanofils de Pd réagissant au H_2 et son mécanisme lié à la dilatation de ses grains en présence de d'hydrogène [163]

Même si les nanofils métalliques démontrent une certaine sensibilité aux gaz, ils ont des limites comme une forte instabilité et dépendance à l'environnement extérieur. De plus le prix non négligeable des matériaux utilisés, n'est pas propice à leur utilisation à grande échelle.

1.3.2.b Les nanofils semiconducteurs

La conductance d'un nanofil semiconducteur à une température définie est donnée par l'équation suivante et dépend des paramètres physiques du matériau : n_0 la concentration initiale en porteurs, e la charge électronique et μ la mobilité des électrons, mais aussi de la géométrie de la nanostructure: D le diamètre et L la longueur.

$$G = \frac{n_0 e \mu \pi D^2}{4L} \quad (\text{EQ. 7})$$

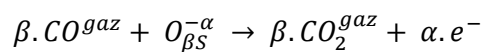
Au cours de l'exposition à un gaz la concentration en porteurs (Δn_s) change [159], [169], modifiant alors la conductance du nanofil. La sensibilité s'écrit alors :

$$\frac{\Delta G}{G} = \frac{\Delta n_s}{n_0} \quad (\text{EQ. 8})$$

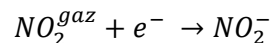
La sensibilité est alors proportionnelle à la variation des porteurs de charges [149]. Les performances du capteur peuvent être améliorées en modifiant par exemple la surface avec des particules de

catalyseur ou en modifiant les propriétés intrinsèques des nanofils semi-conducteurs par un traitement au plasma [148], [169].

Pour les capteurs à base d'oxydes métalliques, le mécanisme de détection est lié à l'adsorption d'ions à leurs surfaces. Dans l'air ambiant, les espèces les plus susceptibles d'être ionosorbées sont O₂ et H₂O. A titre d'exemple, prenons le cas du SnO₂ et de l'oxygène comme adsorbat pour des températures comprises entre 100 et 500°C. Dans ces conditions, les lacunes à la surface sont partiellement comblées par l'ionisation de l'oxygène sous sa forme générale O_{βS}^{-α} [170]. En fonction de la température, la forme dominante est O₂⁻ (< 200°C) ou O⁻ (> 200°C). Lors de l'adsorption d'un gaz réducteur tel que CO, la réaction de surface suivante a lieu avec l'ion oxygène adsorbé:



Cela engendre l'apparition de nouveaux porteurs de charges et donc entraîne une variation de leur concentration au sein du nanofil [159]. Il en découle une modification de la conductance proportionnelle à la concentration en CO : $\Delta G \approx \Delta n_{CO}$. Le SnO₂ étant de type n, la présence de CO augmente donc sa conductance. Dans le cas d'un gaz réducteur, tel que le NO₂, c'est la réaction suivante qui se produit :



Cette fois-ci un porteur est retiré du semi-conducteur et occasionne une diminution de la conductance.

Depuis plus de 30 ans, des capteurs basés sur des oxydes métalliques sont commercialisés. Les parties sensibles des capteurs étaient traditionnellement sous forme de couche épaisse ou mince. Il a fallu attendre 1991 et les travaux de Yamazoe, pour que soit mis en évidence l'impact des dimensions de l'oxyde métallique sur la sensibilité et la consommation énergétique [171]. De plus il fut démontré, que lorsque l'on se place dans la configuration où le diamètre du nanofil est inférieur ou égal à deux fois l'épaisseur de la zone de charges d'espace, les performances sous gaz en termes de sensibilité et temps de réponse se retrouvent fortement améliorées [147], [172].

Les dispositifs à base d'oxydes métalliques présentent plusieurs limites, dont principalement la stabilité du matériau, la sélectivité du capteur et la consommation énergétique. Même si le fait de passer de la configuration de couche mince à celle de nanofils diminue la consommation énergétique, celle-ci ne reste pas négligeable. L'adsorption et la désorption des molécules de gaz sont des processus thermiquement activés, qui nécessitent de travailler dans une gamme de températures comprises typiquement entre 200 et 500°C. De plus, la désorption des molécules de gaz nécessite généralement une énergie d'activation beaucoup plus élevée que l'adsorption, imposant l'ajout d'un élément

supplémentaire comme une plateforme-chauffante ou une source d'irradiation UV [173] pour assister la désorption.

Un autre enjeu est l'absence de stabilité des oxydes métalliques, qui engendre une dérive du fonctionnement du capteur. Sysoev *et al.* ont montré que l'utilisation de nanofils, à la place des couches minces traditionnelles, augmente la stabilité du capteur [174]. Cette meilleure stabilité a été expliquée par la propension des nanofils monocristallins à limiter le frittage. En effet, c'est une situation moins favorable à ce processus par rapport à la couche mince. Ainsi les chemins de percolations et les mécanismes de transductions s'en retrouvent moins perturbés. Par ailleurs Hernandez-Ramirez *et al.* ont mis en avant que l'absence de coins facilite l'adsorption et la désorption des molécules de gaz [175]. De plus les grains ne contribuent pas au fonctionnement du dispositif, ce qui améliore sa stabilité.

La dernière question cruciale concerne la sélectivité du capteur. En effet les oxydes métalliques ont le défaut de réagir à beaucoup de gaz (Tableau 3). L'une des solutions à ce problème est le nez électronique qui, en multipliant et diversifiant les réponses, permet de détecter la présence d'un gaz spécifique. Hagleitner *et al.* ont réalisé un dispositif capable de discriminer différents composés, en intégrant trois mécanismes de transductions basés sur différents principes : variation de masse, capacitif, calorimétrique [176]. Cette approche a été reprise par Sysoev *et al.*, qui ont utilisé différentes morphologies, densités pour des réseaux de nanofils de SnO₂ et températures de fonctionnement pour arriver à identifier les diverses espèces gazeuses présentes [17].

Tableau 3 : Récapitulatif de la sélectivité des principaux MOx [20]

| Gaz Matériaux | CO | NOx | CH ₄ | NH ₃ | H ₂ | SO ₂ | C ₂ H ₄ O | H ₂ S | C ₃ H ₈ | Alcools |
|--------------------------------|----|-----|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|---------------------------------|------------------|-------------------------------|---------|
| SnO ₂ | X | X | X | X | X | X | X | | X | |
| WO ₃ | | X | | | | X | | X | X | X |
| ZnO | X | X | X | X | X | | X | | | X |
| TiO ₂ | X | | | X | | X | | X | | |
| In ₂ O ₃ | X | X | X | X | | | | | | |
| Fe ₂ O ₃ | X | X | X | | | | | | | |
| CuO | X | | X | | | | X | | | |

En ce qui concerne les nanostructures à base de polymères semiconducteurs, les phénomènes de conduction électrique dépendent fortement des niveaux de dopage. Ces niveaux de dopage peuvent être facilement impactés par de nombreuses substances chimiques. Dans la plus part des cas, des réactions d'oxydo-réductions ou acido-basiques entrent en jeu en fonction de la nature du gaz. Le transfert de charges entre le polymère et la molécule de gaz engendre un changement de la

conductance du matériau. Par exemple dans le cas de la polyaniline en présence de NH_3 , une réaction acido-basique se produit entraînant la déprotonation du polymère (Figure 17), le faisant évoluer d'une forme conductrice à une forme isolante [107], [177].

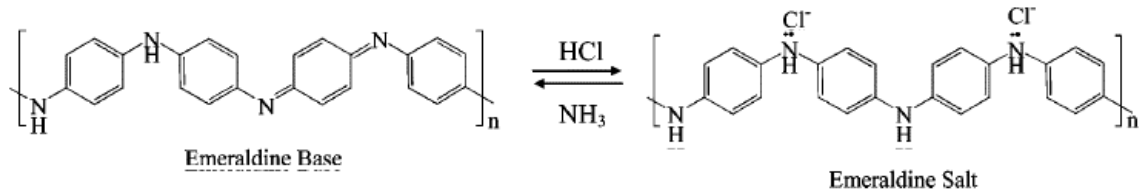


Figure 17: Evolution de la structure de la polyaniline en présence de NH_3 [177]

Par ailleurs, les polymères sont très prisés dans le domaine des capteurs pour leur grand nombre et leur diversité [105], [106], [138], [164], [165], [178], mais surtout parce que leurs propriétés physico-chimiques peuvent être facilement adaptées par l'ajout d'additifs ou de nouveaux monomères pour obtenir de nouveaux copolymères. Un autre avantage des polymères étant que les réactions avec les molécules de gaz se font à température ambiante [179], [180]. Les polymères se démarquent aussi grâce à leur flexibilité et leur faible consommation énergétique. En revanche leurs propriétés ne sont pas stables au cours du temps et donc les performances des capteurs se dégradent. Par ailleurs, les seuils de détection des polymères sont plutôt hauts (> 100 ppm) [181]–[183], les rendant inadaptés à de nombreuses applications. Cependant Craighead *et al.* ont développé un capteur sensible à base d'un nanofil unique de polyaniline (Figure 18.a) [184]. Les dispositifs ont montré une variation de résistance rapide et réversible lors de l'exposition au gaz de NH_3 pour des concentrations de 0,5 ppm (Figure 18.b).

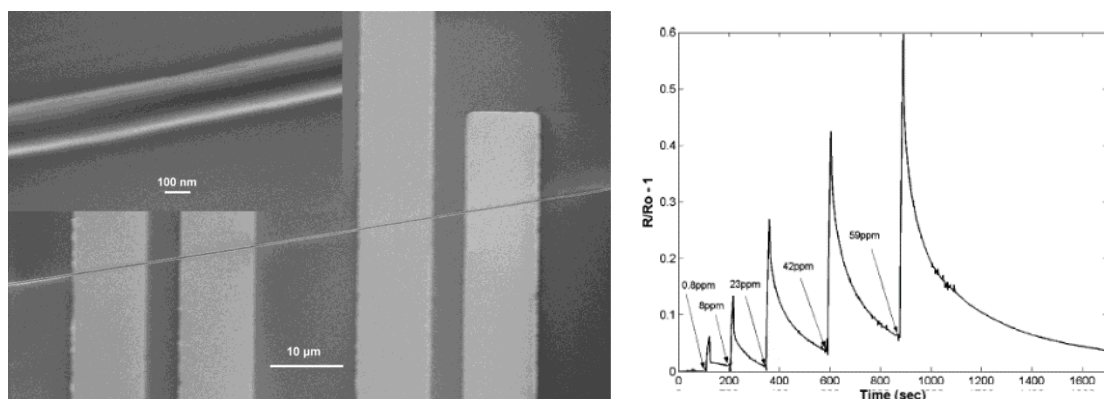


Figure 18: a) Image MEB du capteur basé sur un nanofil unique de polyaniline, b) réponse de ce capteur pour différentes concentrations en NH_3 [184]

En résumé les polymères semiconducteurs sont avantageux car ils fonctionnent à température ambiante et sont sélectifs, mais sont limités par leur stabilité dans le temps et leur seuil de détection.

L'intérêt pour les nanofils de silicium est plus récent que celui pour les oxydes métalliques, mais il s'est fortement intensifié depuis le début du siècle [31], [34], [185], [186], au point d'être attendu comme le bloc de base nécessaire à la réalisation de la nouvelle génération des systèmes de détection chimique ultra-rapide [165]. Le passage de dispositifs planaires intégrés sur un substrat massif, à des composants à base de nanofils améliore grandement la performance et ouvre de nouvelles opportunités pour les capteurs. La modulation des propriétés électroniques des nanofils de silicium fournit une nouvelle approche directe et exploitable avec juste une mesure électrique, idéale pour les applications de détections dans différents domaines comme la médecine, la biologie, la chimie, en plus de celle des gaz [49]. Détail non négligeable pour les industriels, les technologies à base de nanofils de silicium sont intégrables dans des circuits CMOS. Le silicium offre de nombreux avantages, notamment en termes de compatibilité avec les usines actuelles, mais propose aussi de nouvelles perspectives pour la fabrication de dispositifs ultrasensibles, portables, miniaturisés, voire même implantables.

En conclusion, les mécanismes de détection des nanofils semiconducteurs sont propres à chaque type de matériaux. Ainsi chaque matériau présente des avantages et des inconvénients, qui peuvent être exploités pour des applications spécifiques. Cependant les performances sous gaz dépendent aussi de la configuration des dispositifs dans laquelle ces nanostructures sont intégrées.

1.3.3 Dispositifs notables

Parmi les nombreuses approches proposées dans la littérature, trois se démarquent, soit par leurs performances, soit par une architecture particulière.

La première a été réalisée par Zhang *et al.*, qui ont développé des transistors basés sur des nanofils d' In_2O_3 capables de détecter des concentrations de NO_2 de l'ordre du ppb, à température ambiante [187]. Les capteurs à nanofil unique de In_2O_3 ont montré un seuil limite de détection d'environ 20 ppb, alors que la configuration avec de multiple nanofils a montré un seuil limite de détection encore plus faible (≈ 5 ppb) (Figure 19.c et d). Cependant la sensibilité du capteur reste indépendante du nombre de nanofils (0.5 à 20 ppb).

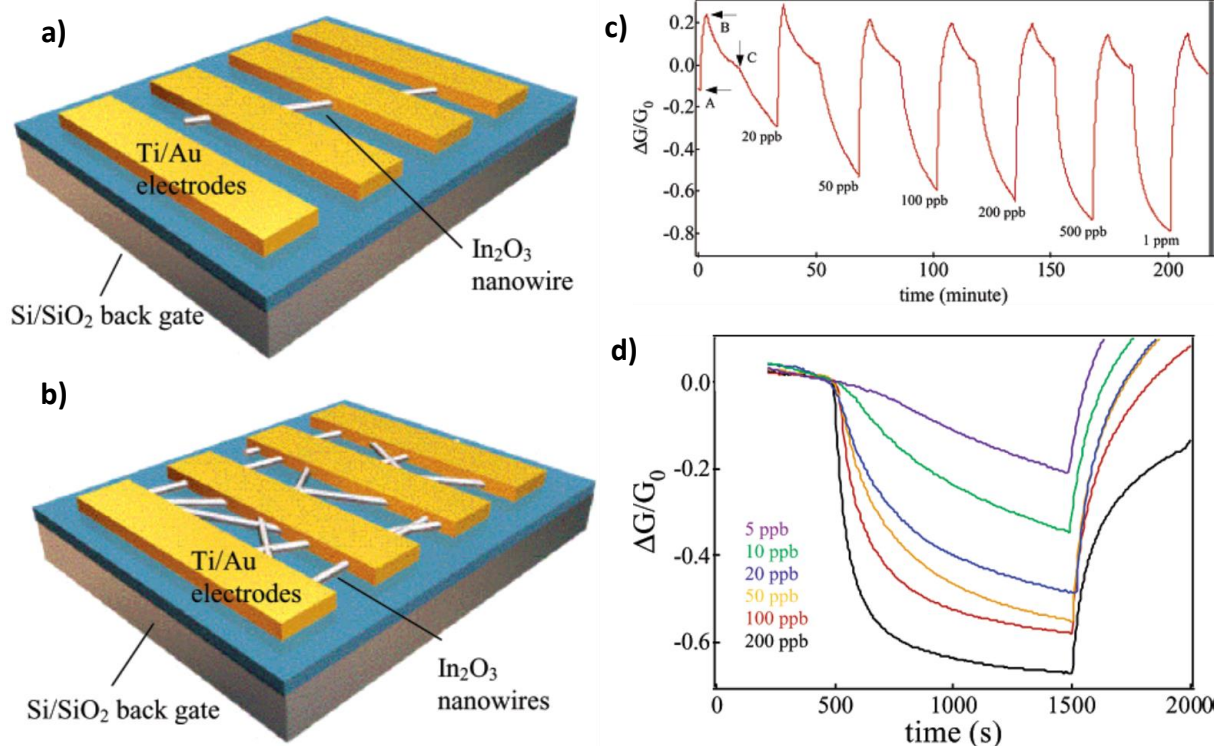


Figure 19 : Représentation du capteur dans la configuration avec nanofil unique a) ou multiple b), Réponse du capteur pour ces deux configurations respectivement c) et d) [187]

Un autre travail marquant est celui de Heath *et al.* [188], qui proposent un procédé pour transférer des centaines de nanofils pré-alignés sur un substrat plastique souple, pour produire des « films » de nanostructures ordonnées consommant une faible puissance et sensibles aux gaz (Figure 20.a). Dans ce cas-là les nanofils sont utilisés en configuration FET (Field-Effect Transistors) et démontrent une sensibilité pour de très faibles concentrations de NO_2 (de l'ordre de la particule par milliards) (Figure 20.b). Cependant la réponse obtenue est très faible, laissant penser que la limite de ce dispositif est atteinte. En revanche la réversibilité du capteur n'est pas naturelle et requiert des conditions particulières pour être obtenue (illumination UV). De plus, le même groupe a démontré que les nanofils de silicium peuvent être facilement fonctionnalisés pour discriminer différents environnements gazeux (Figure 20.c) [84], [188].

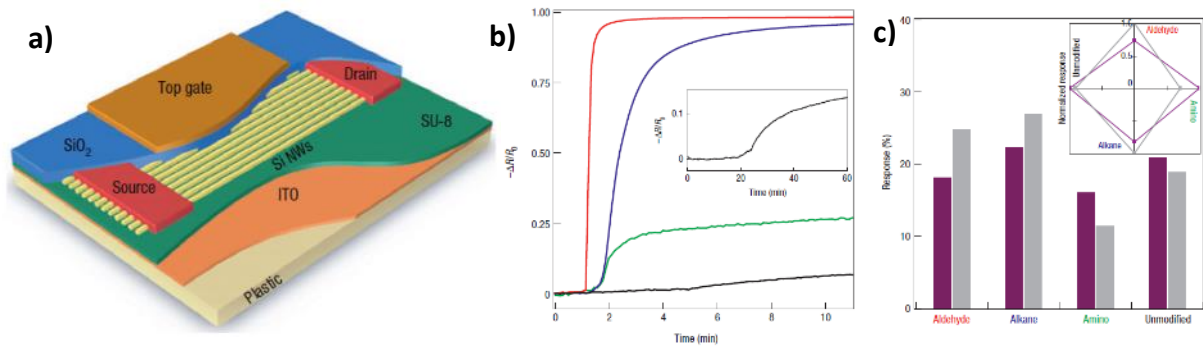


Figure 20: a) Représentation du capteur avec les réseaux de nanofils en configuration transistor, b) réponse du capteur pour différentes concentrations en NO_2 : 20 ppm (rouge), 2 ppm (bleu), 200 ppb (vert) et 20 ppb (noire), c) Variation de la réponse du capteur aux vapeurs d'acétone (pourpre) et d'hexane (gris) en fonction de la fonctionnalisation [188]

Offermans *et al.* se différencient, quant à eux, par une architecture verticale. En effet, ils ont réalisé l'une des rares démonstrations faite à l'aide de nanofils verticaux d'InAs [189]. Dans ce cas-là, les nanofils sont contactés ohmiquement à leur sommet par des ponts suspendus (Figure 21.a), laissant le reste de la surface des nanofils disponible pour réagir avec les gaz, où des seuils de détection voisins de la centaine de ppb ont été atteints (Figure 21.b). Le point limitant de cette approche est la répétabilité de fabrication du réseau de nanofils (Figure 21.a), liée à la technique de croissance.

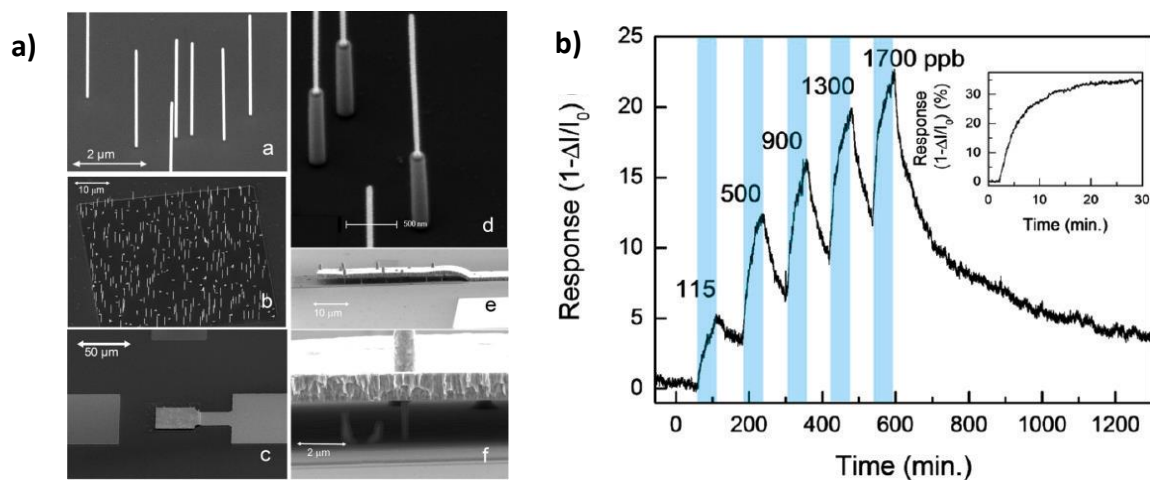


Figure 21: a) Images MEB des différentes étapes de fabrication du capteur, b) Réponse du capteur pour différentes concentrations en NO_2 [189]

En revanche, ces trois approches ont des inconvénients rédhibitoires aussi bien en matière de fabrication que de fonctionnement (Tableau 4). En effet, ces dispositifs ne sont pas réalisés par des approches grandes échelles et reproductibles. De plus, le recouvrement du capteur n'est pas naturel, mais requiert des dispositions spécifiques, incompatibles avec une utilisation en condition réelle. Par ailleurs, aucune étude n'a été communiquée à propos de l'impact d'interférents (humidité, mélange de gaz, ...) sur la mesure, deux problèmes récurrents dans le domaine des capteurs.

Tableau 4 : Récapitulatif des principaux résultats obtenus dans les travaux précédents

| | Zhang <i>et al.</i> [187] | Heath <i>et al.</i> [188] | Offermans <i>et al.</i> [189] |
|---|---|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Seuil de détection | ++ (20 ppb sous air, 5 ppb sous Ar) | ++ (20 ppb sous N ₂) | ++ (115 ppb sous N ₂) |
| Générique à différents matériaux | ++ | ++ | + |
| Réversibilité | -- | -- | - |
| Approche grande échelle | -- | - | - |
| Miniaturisable | ++ | ++ | ++ |
| Reproductibilité | -- | + | -- |
| Mesures en présence d'interférents (humidité, mélange de gaz) | / | / | / |

Performances : -- Très faible, - Faible, + Bonne, ++ Très bonne

1.4 Architecture 3D à base de nanofils

Le principal intérêt de l'utilisation des nanofils pour des applications comme capteurs est leur facteur de forme. En effet ces structures ont un diamètre qui peut varier de quelques dizaines de nanomètres jusqu'à quelques centaines de nanomètres pour des longueurs atteignant facilement plusieurs microns (et au-delà). Ainsi les dimensions entre la section et la longueur sont d'ordre de grandeur distinct et confèrent au nanofil leur structure unidimensionnelle.

1.4.1 Avantages de l'architecture verticale ?

Dans la littérature, très peu de travaux s'intéressent à l'approche verticale, la majorité préférant se consacrer à l'étude de dispositifs basés sur l'approche horizontale. Cette approche horizontale a la particularité de pouvoir produire des preuves de concepts relativement simplement, mais ne répond pas à tous les besoins (méthode de conception industrialisable, fonctionnement optimal, ...).

L'architecture verticale présente de nombreux avantages par rapport aux architectures planaires, aussi bien du point de vue du fonctionnement du capteur, que de sa fabrication.

Côté fabrication, l'approche verticale permet de lever un verrou majeur à l'utilisation des nanofils pour le développement industriel de dispositifs fonctionnels : à savoir leur intégration. La voie la plus répandue pour la synthèse de nanofils est l'approche bottom-up, car cela permet d'obtenir des nanostructures d'excellente qualité cristalline. Généralement la croissance se fait perpendiculairement (ou avec une orientation préférentielle) au substrat. Ainsi les nanofils obtenus ont une architecture « verticale ». Pour pouvoir intégrer ces nanofils dans des dispositifs planaires, il faut les désolidariser du substrat servant à la croissance, puis les intégrer sur le nouveau substrat servant cette fois-ci à la fabrication finale. Il existe différentes techniques permettant d'adresser des nanostructures telles que le dépôt Langmuir-Blodgett, l'impression douce, l'assemblage capillaire [190] ou la combinaison diélectrophorèse et l'assemblage capillaire [191]. Ces techniques prometteuses, même si elles sont chronophages, ne sont pas encore fiables à 100% et nécessitent encore certaines étapes de développement avant d'être adoptées par l'industrie. Cette succession d'étapes a en plus pour conséquence d'altérer les propriétés des nanofils : casse pendant le transfert, altération de la surface en contact de certains solvants par exemple. Dans le cas de l'approche verticale, les nanofils peuvent être directement exploités sans passer par une étape de transfert/intégration, même si cela ajoute certaines contraintes qui seront développées dans le paragraphe suivant (1.4.2 Enjeux technologiques). Il en va de même avec les nanofils obtenus par approche top-down.

La structure verticale a l'avantage d'être compatible aussi bien avec l'approche bottom-up et top-down. Cette double possibilité laisse donc un large choix pour la sélection des matériaux et des procédés. En effet presque l'intégralité des matériaux peut être mise sous forme de nanofils grâce à ces deux approches. Dans cette sélection de matériaux, il y a des semiconducteurs comme le silicium, germanium, des III-V tels que InAs, GaAs ou des oxydes métalliques, très prisés pour les capteurs de gaz, comme SnO_2 , ZnO , WO_3 , CuO , In_2O_3 .

Un autre atout de l'intégration verticale est de diminuer les dimensions des composants. Cela permet d'avoir de plus en plus de variétés et diversifications parmi les dispositifs miniaturisés, comme des MEMS, des capteurs, des composants RF ou de puissance et ainsi de suivre la tendance du « More than Moore ». Ainsi pour un nombre fixé de nanofils, la surface occupée par ces derniers sera bien moindre que pour l'approche planaire. L'objectif final restant d'intégrer ces capteurs dans des systèmes embarqués et donc de limiter leur encombrement. De plus, la densité des réseaux de nanofils est bien

mieux maîtrisée, car elle ne dépend pas de la variabilité du procédé d'intégration des nanofils. Cela ouvre ainsi la possibilité de réaliser des capteurs avec un nombre défini de nanofils (de 1 jusqu'à l'infini), tout en respectant la réduction d'échelle.

Du point de vue du fonctionnement, la première raison justifiant l'approche verticale est l'attente de meilleures performances du capteur. Dans cette configuration, les nanofils sont totalement libérés et ainsi toute la surface est exposée au gaz, contrairement aux approches planaires où la surface du nanofil est restreinte, puisqu'en contact avec le substrat [192]–[196]. Cela laisse présager une meilleure réponse aux gaz aussi bien en termes de sensibilité que de seuil de détection ou temps de réponse. L'objectif est par exemple, de répondre au cahier des charges de diverses agences de protection environnementale, ce qui nécessite des capteurs de plus en plus sensibles à de très faibles concentrations en gaz.

En conclusion, l'approche verticale permet de proposer un procédé résolvant certains problèmes propres à l'implémentation de nanostructures dans des dispositifs fonctionnels, comme leur intégration, tout en restant modulable pour quasiment l'ensemble des matériaux. De plus cela laisse présager une amélioration des performances du capteur, aussi bien en termes de sensibilité, que de sélectivité ou de seuil de détection. Finalement les composants obtenus sont miniaturisés donc propices à être intégrés dans des systèmes embarqués.

1.4.2 Enjeux technologiques

L'élément clé de l'architecture 3D proposée est le réseau de nanofils. Comme vu dans la partie précédente, ces nanostructures peuvent être réalisées aussi bien par l'approche top-down que bottom-up. Cependant il faut que le procédé reste cohérent avec les contraintes liées à une industrialisation, à savoir reproductible, développable à grande échelle, sans étape chronophage et CMOS compatible pour permettre une fabrication avec des procédés standards afin d'être intégré dans des circuits électroniques CMOS.

La première limite est la reproductibilité de la fabrication tout en proposant une approche grande échelle. En effet il est indispensable d'avoir un procédé rééritable pour obtenir des composants ayant un fonctionnement similaire. Comme les nanofils sont l'étape critique, il faut être en mesure de pouvoir reproduire ces réseaux avec les mêmes paramètres : nombre de nanofils, dimensions, espacements et positions.

Dans le cas de l'approche bottom-up, le dépôt du catalyseur doit être ainsi parfaitement maîtrisé et copiable, pour donner lieu après croissance à des réseaux identiques. Différentes alternatives existent pour répondre à ces critères. La plus simple consiste à utiliser un masque pour déposer localement le catalyseur. Cependant la réalisation de l'étape de masquage, avec les dimensions souhaitées (de l'ordre de la centaine de nanomètres), nécessite le plus souvent l'usage de la lithographie ultime. Cela ajoute une étape chronophage donc rallonge le temps et le coût global de fabrication. Une autre approche consiste à utiliser une membrane poreuse (exemple l'alumine dont la taille des pores est bien contrôlée) pour faire la croissance [197]. Ainsi l'approche bottom-up ne semble pas la plus appropriée en raison de la nécessité de contrôler la répartition du catalyseur.

Dans le cadre de l'approche top-down, l'étape clé est la délimitation des motifs avant la gravure. Dans ce cas-là, le problème des dimensions du masque se pose aussi, puisque l'objectif est d'obtenir des nanostructures. Cependant, contrairement à l'approche bottom-up, la lithographie ultime n'est pas indispensable ici, car elle peut être remplacée par la combinaison de la lithographie optique conventionnelle et d'une oxydation sacrificielle. Ainsi il est possible de réduire les dimensions latérales des motifs, jusqu'à la taille souhaitée. Cette stratégie n'est en revanche pas possible dans le cas précédent. En conclusion l'approche top-down est la plus intéressante car les réseaux de nanofils peuvent être définis de manière contrôlée sans utiliser la lithographie ultime.

En revanche la qualité du nanofil en termes de rugosité et de défauts de surface, est totalement différente selon la démarche. Pour l'approche montante le matériau est quasiment dénué de défauts, alors que pour la méthode descendante, la gravure génère un nombre important d'imperfections et de détériorations. Dans le cadre des capteurs de gaz, l'un des objectifs est d'obtenir des matériaux sensibles ayant le plus de défauts possibles, car ils sont potentiellement des sites de réaction. Donc les détériorations de la surface pendant l'étape de gravure représentent un avantage pour la fabrication de capteurs de gaz contrairement à de nombreuses autres applications.

Un autre enjeu est de limiter les étapes lentes donc coûteuses, comme celles de lithographies ultimes. Les phases de masquage rythmant la cadence de réalisation des composants, le fait de privilégier les étapes de lithographies optiques conventionnelles nettement plus rapides, au détriment de la lithographie ultime, permet de limiter le temps de fabrication et de multiplier la fabrication des capteurs tout en travaillant à l'échelle « nano ». Des alternatives, s'affranchissant de l'utilisation de la lithographie, comme la méthode MACE (Metal Assisted Chemical Etching) [196], [198]–[200] ont été développées pour réaliser des réseaux de nanofils. Cependant ces procédés introduisent des matériaux souvent contaminants [201] donc incompatibles avec les usines actuelles, en plus d'avoir une reproductibilité limitée.

Ainsi pour rentrer dans le cahier des charges de l'industrie des semi-conducteurs, le procédé doit être CMOS compatible. Cela a pour conséquence de limiter le nombre de procédés disponibles pour la fabrication des réseaux de nanofils. Cela est valable aussi bien pour l'approche top-down, comme avec la méthode MACE, que pour l'approche bottom-up. Dans ce cas-là c'est la nature du catalyseur qui est problématique. Les matériaux les plus utilisés, tel que l'or, posent un problème aux industriels à cause de leur caractère contaminant. Pendant la croissance, le catalyseur n'est pas éliminé donc reste présent à une des extrémités du nanofil. Pour corriger cela, d'autres matériaux CMOS compatibles sont en cours d'étude. Cette tendance est notamment suivie par l'Université de Lund en Suède, pour proposer d'autres alternatives.

A l'heure actuelle, l'approche top-down semble la plus à même à répondre aux critères fixés par l'industrie pour la réalisation de réseaux verticaux de nanofils. En effet le procédé est reproductible, CMOS compatible, à grande échelle, ne dépend pas d'étapes impliquant la lithographie ultime. L'approche bottom-up reste quant à elle limitée pour le moment, jusqu'au lever de certains verrous concernant principalement le catalyseur (matériau et localisation).

1.4.3 Objectifs

La littérature propose un nombre importants de dispositifs à base de nanofils, mais très peu démontrent des performances comparables ou supérieures aux systèmes olfactifs biologiques. Au cours de ces dernières années, les efforts de recherche et de développement pour les capteurs de gaz ont convergé vers l'utilisation de nanomatériaux afin d'optimiser la détection. Dans cette thèse, nous proposons d'utiliser des réseaux 3D de nanofils pour créer des dispositifs de détection de gaz hautement sensibles et sélectifs. La thèse portera sur la fabrication de capteurs basés sur une architecture 3D, ainsi que la fonctionnalisation de la surface des nanofils pour améliorer la sélectivité.

En conséquence, la ligne directrice de ces travaux va être de proposer un capteur:

- ultrasensible et disposant d'une faible limite de détection (de l'ordre du ppb)
- générique et adaptable à plusieurs types de matériaux pour discriminer différents gaz et se diriger vers le nez électronique
- réalisable par une approche grande échelle et reproductible
- compatible avec l'industrie actuelle des semiconducteurs (CMOS)
- intégrable dans des dispositifs CMOS

Conclusion

Ce premier chapitre a été dédié à un tour d'horizon des différents types de capteurs existants, avec un focus sur ceux intégrant des nanofils. Les capteurs miniaturisés les plus utilisés sont basés sur la technique de la micro-plateforme chauffante avec une couche sensible d'oxyde métallique. Cependant ils présentent plusieurs inconvénients dont une consommation énergétique non négligeable mais surtout un seuil de détection relativement élevé (de l'ordre du ppm). L'utilisation des nanofils permet de résoudre ces défauts : l'auto-échauffement du nanofil remplace l'élément chauffant et le ratio surface/volume élevé abaisse drastiquement le seuil de détection jusqu'au ppb. Cependant, il en ressort aussi que la performance du capteur est très liée au choix du matériau utilisé pour la fabrication des nanofils, mais aussi que le choix de la transduction est prépondérant.

Les dispositifs à base de nanofils font l'objet de nombreuses études, mais très peu de démonstrations montrent des seuils de détection faible. Par ailleurs les approches proposées dans la littérature sont rarement destinées à une future industrialisation. En effet le plus souvent, les nanofils sont obtenus par la voie bottom-up, puis sont ensuite transférés sur un autre substrat. Les procédés pour intégrer ce type de nanostructure sont rarement fiables et reproductibles. Cela engendre une variabilité dans la fabrication du capteur, qui se répercute par la suite dans le fonctionnement. Cette approche permet de réaliser des preuves de concept plutôt que des dispositifs reproductibles. De plus du point de vue du fonctionnement il reste des efforts à fournir pour améliorer significativement les performances. Malgré le fait d'avoir de fortes réponses pour des faibles concentrations, la réversibilité est rarement naturelle, mais requiert des conditions particulières (illumination UV ou cycles de pompage sous vide). Ces conditions ne sont pas compatibles avec la miniaturisation des capteurs pour des systèmes embarqués.

Pour répondre aux besoins de nombreuses et nouvelles applications, il devient nécessaire d'intégrer des capteurs très miniaturisés, présentant un seuil de détection de l'ordre du ppb dans des systèmes embarqués. Pour converger dans cette direction, nous avons choisi de développer un capteur basé sur une architecture 3D à nanofils, pour profiter pleinement des avantages de l'échelle nanométrique. L'approche verticale facilite l'intégration des nanofils dans le dispositif final, tout en proposant un large choix de matériaux. De plus le procédé utilisé est reproductible, grande échelle, CMOS compatible et sans étape de lithographie ultime. Les deux prochains chapitres sont consacrés à la conception et fabrication du dispositif, puis à la caractérisation et l'étude du fonctionnement du capteur. Le quatrième chapitre est dédié à la fonctionnalisation du composant.

Chapitre 2 - Fabrication des capteurs 3D à nanofils

L'architecture choisie pour le capteur est basée sur une intégration 3D de réseaux de nanofils, avec une configuration en mode résistor (Figure 22). La fabrication va se décomposer en deux étapes :

- la fabrication des réseaux verticaux de nanofils de silicium
- la réalisation de l'architecture 3D avec des contacts

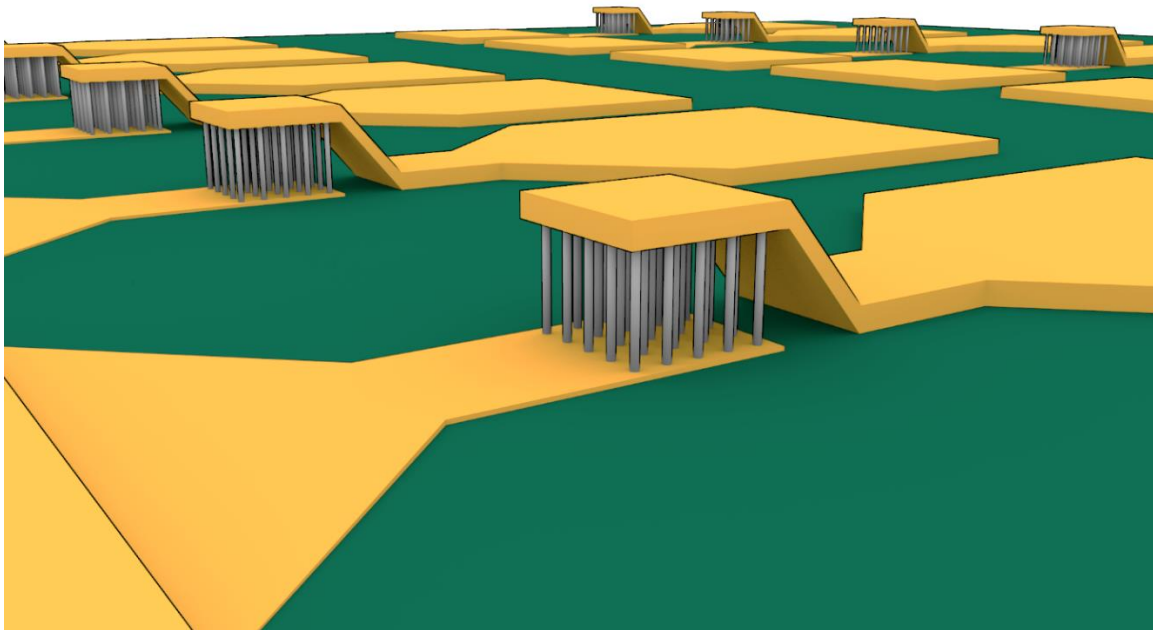


Figure 22 : Représentation schématique de l'architecture 3D du capteur

La suite de ce chapitre est consacrée à décrire le procédé de fabrication étape par étape du capteur. L'intégralité du procédé décrit dans cette partie a été réalisée dans la salle blanche du LAAS-CNRS. La première étape, la plus critique, consiste à fabriquer des réseaux de nanofils verticaux en silicium.

2.1 Réalisation des réseaux de nanofils verticaux

Les procédés de fabrication des nanofils sont nombreux et se décomposent, comme vu au chapitre 1, en deux philosophies : ascendante vs descendante. Le choix a été fait d'utiliser l'approche top-down, notamment pour proposer un procédé à grande échelle, reproductible et CMOS compatible. Le principe de cette méthode consiste, dans ce cas-là, à réaliser un masque pour dessiner un motif, puis à utiliser la gravure plasma pour le transférer dans le substrat. L'intérêt est aussi de pouvoir

parfaitement maîtriser le dessin du masque et ainsi concevoir différents réseaux de nanofils tout en contrôlant le nombre, la position et les dimensions de chacun des nanofils.

2.1.1 Masque de gravure

Le domaine de la microélectronique impose une réduction constante des dimensions des motifs, afin d'augmenter les performances des composants, leur densité d'intégration et de réduire *in-fine* les coûts de fabrication. Les étapes de masquage, qui définissent les dimensions des motifs, sont réalisées par un procédé de lithographie. Parmi tous les procédés disponibles, le choix a été fait d'utiliser la photolithographie, dont la résolution correspond à la gamme des dimensions recherchées [202], [203].

2.1.1.a Photolithographie par projection

La technique de lithographie la plus répandue dans l'industrie des semi-conducteurs est la lithographie optique par projection. Le principe de la lithographie consiste à exposer grâce à une radiation lumineuse, une résine photosensible préalablement déposée sur un substrat, pour dessiner une image [204], [205]. Pour cela, un film de résine est placé sur la surface d'un substrat (Figure 23.a). Ce film de résine est ensuite exposé de manière sélective, à l'aide d'un flux de photons à travers un masque ou réticule (Figure 23.b). Les photons interagissent avec la résine dans les zones exposées, ce qui modifie les propriétés de celle-ci, notamment la solubilité. Selon la polarité de la résine, les réactions chimiques sont totalement différentes : la résine est solubilisée (résine positive) ou au contraire durcie (résine négative). Finalement les motifs sont révélés par une attaque sélective acido-basique dans un bain de développeur. Pour les résines positives, la zone exposée est retirée au cours de cette étape (Figure 23.c) et inversement pour les résines négatives.

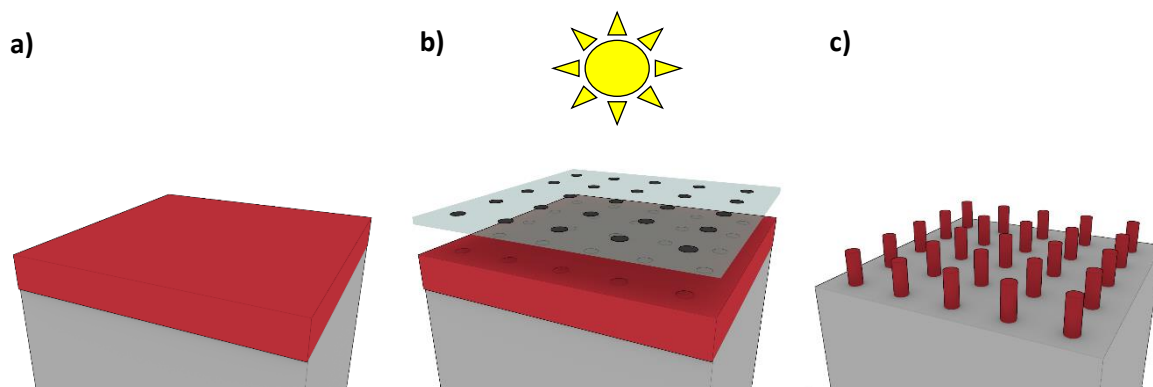


Figure 23 : Réalisation du masque par photolithographie (cas résine positive) : a) dépôt de la résine, b) insolation de la résine et c) révélation des motifs

Dans le cas de la lithographie optique par projection, contrairement à la lithographie optique par contact, le masque est éloigné du substrat (Figure 24) de plusieurs dizaines de centimètres et se retrouve séparé de celui-ci par un système optique complexe. Cela évite une pollution du masque, liée au contact avec la résine, permettant une utilisation continue de celui-ci. En revanche la taille des champs d'exposition est limitée en surface et ne couvre qu'une fraction de la surface du substrat. L'image du réticule est projetée sur l'échantillon, puis est déplacée par pas successifs afin de recouvrir toute la surface (Figure 24), d'où le nom de photo-répéteur (« stepper » en anglais).

La première démonstration de lithographie par projection a été faite en 1974 par Perkin-Elmer, mais sans utiliser de système de réduction d'image. Différentes évolutions ont ensuite permis d'abaisser la résolution de la lithographie par projection à $0.8 \mu\text{m}$ (Ultratech). Par la suite un système optique de réduction a été implémenté. Le principe reste le même, mais dans ce cas-là, un ensemble de lentilles réduit la dimension des motifs du masque avant de les focaliser sur l'échantillon. Cela permet de réduire les motifs sur le substrat d'un facteur dépendant des lentilles ou d'augmenter les dimensions sur le masque pour faciliter sa fabrication.

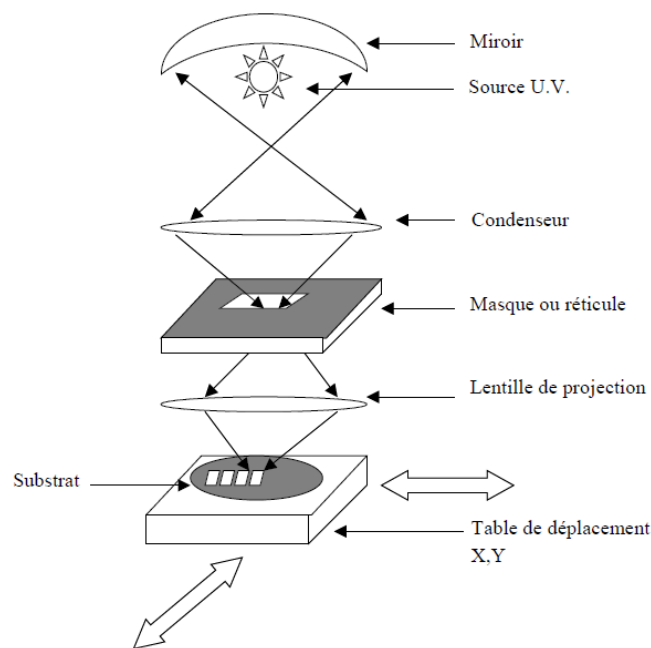


Figure 24 : Schéma de principe d'un photo-répéteur avec réduction [206]

Depuis 2004, la salle blanche du LAAS-CNRS accueille un stepper Canon FPA - 3000i4, fabriqué en 1995. Le photo-répéteur, possédant une optique de réduction d'un facteur 5, est compatible avec les substrats 4 et 6 pouces. La source UV est composée d'une lampe à vapeur de mercure et d'un filtre ne laissant passer que la longueur d'onde à 365 nm (i-line). La taille maximale d'un champ d'exposition est de $17 \times 26 \text{ mm}^2$. La résolution garantie est de $0,35 \mu\text{m}$ avec ce type de source.

2.1.1.b Les résines photosensibles

Les résines de lithographie optique sont généralement des matériaux organiques, composées d'une matrice polymère, de molécules photosensibles et de divers additifs, dilués dans un solvant. La matrice polymère joue le rôle de squelette de la résine, alors que le composé photosensible interagit spécifiquement avec le rayonnement à la longueur d'onde d'exposition, pour moduler la solubilité dans le développeur de la résine. Les additifs, minoritaires, améliorent les propriétés des films de résine, comme l'adhérence, l'homogénéité, la reproductibilité du dépôt, ... Le solvant permet l'étalement homogène sur le substrat de tous les éléments actifs contenus dans la résine. Il est éliminé pendant les étapes de recuit.

De nombreuses caractéristiques sont à considérer pour le choix de la résine. La première est sa faculté à être déposée de manière reproductible puis à adhérer sur un type de substrat. La deuxième est la photosensibilité, qui correspond à la facilité avec laquelle la résine se modifie sous l'effet d'un rayonnement. D'un point de vue industriel, cela permet de travailler avec des temps d'exposition les plus courts possibles, pour augmenter la productivité. La troisième est le contraste qui caractérise l'aptitude de la résine à donner des flancs verticaux. Le pouvoir résolvent de la résine est à prendre en considération afin d'obtenir des motifs de très petites dimensions, ainsi que sa transparence aux longueurs d'onde d'exposition pour se prémunir d'une inhomogénéité de la dose dans l'épaisseur du film. De plus la facilité de la résine à être dissoute après utilisation ou sa résistance thermique pour avoir un faible taux de contrainte, notamment lors des dépôts sous vide, ne sont pas à négliger. Enfin le dernier paramètre à évaluer est la propriété de résistance à divers agents chimiques (acides, bains d'attaques, plasmas, implantations,...) pour conserver la forme et les dimensions des motifs.

Dans la suite de la thèse, pour la fabrication des capteurs deux types de résines seront utilisés : une résine positive l'AZ[®] ECI 3012 et une résine négative l'AZ[®] nLOF 2035.

2.1.1.c Réalisation du masque de gravure

Le choix a été fait de réaliser les nanofils par une approche top-down, combinant photolithographie et gravure plasma. L'étape de masquage est obtenue grâce à l'aide du photo-répéteur décrit précédemment. L'objectif est de dessiner des réseaux de plots de résine présentant des flancs verticaux et un diamètre inférieur à 400 nm. Cette valeur est choisie car elle est au-dessus de la résolution garantie du photo-répéteur (350 nm) et permet d'obtenir de manière répétitive des réseaux

de plots avec le profil souhaité, sans être trop dépendant des défauts intrinsèques des substrats (pour exemple sa flèche).

La résine choisie pour réaliser les motifs servant à la fabrication des nanofils est l'AZ[®] ECI 3012, car elle permet d'obtenir des dimensions inférieures à 400 nm, avec un bon respect des dimensions initiales lorsqu'on se place au-dessus de 350 nm (Figure 25). Ce graphique représente l'évolution des dimensions d'un motif obtenu après l'étape de photolithographie, en fonction de sa cote sur le masque. Lorsque les motifs souhaités sont en dessous de 350 nm, la dimension finale présente une erreur supérieure à 10 %.

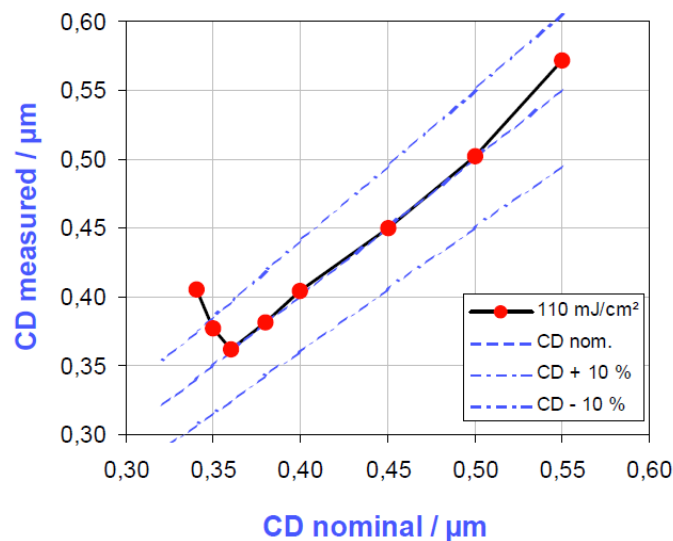


Figure 25 : Graphique montrant l'évolution de la dimension du motif obtenu après la photolithographie en fonction de la dimension initiale de celui-ci sur le masque afin de déterminer la résolution de l'AZ ECI 3012.

Le procédé utilisé est le même que celui représenté en Figure 23. Il consiste à déposer une couche de résine de 1,1 μm par un procédé d'enduction centrifuge (spin-coating), puis à insoler ce film et enfin à révéler les réseaux. Cette approche permet d'obtenir des plots de résine parfaitement anisotropes pour un diamètre de 400 nm et une hauteur de 1.1 μm. La verticalité des motifs est prépondérante pour l'étape suivante : la gravure plasma.

Le choix de l'épaisseur de résine déposée est un compromis entre la résolution et les besoins pour la gravure. En effet, plus l'épaisseur de résine sera fine, meilleure sera la résolution des motifs obtenus, mais pendant la gravure plasma le matériau du masque est consommé (2.1.2 Gravure des nanofils). Il faut donc que l'épaisseur soit suffisante pour graver aux profondeurs souhaitées.

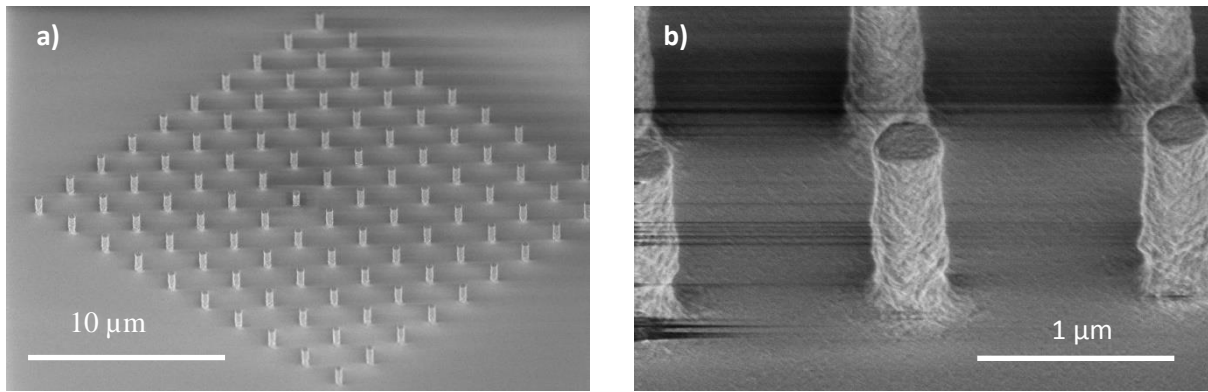


Figure 26 : Images MEB : a) réseau de plots de résine, b) zoom sur un plot

2.1.1.d Influence du focus sur le profil des plots

Afin d'obtenir les profils des plots représentés sur la Figure 26.b, il a fallu ajuster les paramètres de dose lumineuse et de focus. La dose correspond à la quantité de photons et se calcule en multipliant l'intensité de la lampe par le temps d'exposition. Elle s'exprime le plus souvent en joules par mètre carré (J/m^2). Le focus correspond à la profondeur de la résine où va se faire la focalisation. En effet, le faisceau lumineux n'est pas parallèle mais ressemble à un sablier (Figure 27.a).

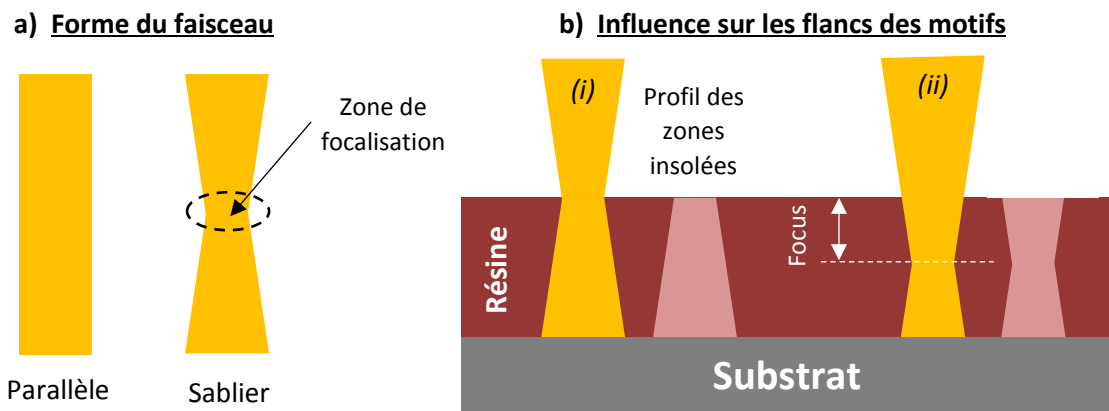


Figure 27 : Représentation schématique a) de deux types de faisceaux lumineux, b) du profil des motifs en fonction du focus : le faisceau est focalisé au niveau (i) de la surface de la résine générant des profils coniques, (ii) du milieu de la résine amenant des profils avec une meilleure anisotropie.

Comme représenté sur la Figure 27.b, en fonction de l'endroit où se fait la focalisation du faisceau, le profil des flancs de résine sera différent. Dans le cas de gauche, la focalisation se fait à la surface de la résine, ce qui engendre des profils coniques (zone claire de la résine). En revanche dans le cas de droite, où la focalisation se fait à la moitié de l'épaisseur de la résine, le profil n'est plus conique et a une forme se rapprochant d'un profil anisotrope. Le focus est un paramètre à prendre en considération

dans le but d'optimiser la verticalité des flancs des motifs, mais c'est à cet endroit-là que la dose est maximale.

Une étude a été faite pour déterminer le focus optimal. Un balayage entre - 1,5 et 0,3 μm avec un pas de 0,3 a été réalisé pour une dose de 700 J/m^2 . Une première remarque est que le focus ne joue que très peu sur la présence de pieds : cela s'explique avant tout par une dose trop faible qui n'insole pas suffisamment cette zone. Pour des valeurs de focus inférieures à - 0,9, les profils sont coniques (Figure 28). En augmentant le focus, les profils deviennent verticaux, pour atteindre un optimum autour de - 0,6 μm . Au-delà de cette valeur, la dose d'insolation est focalisée au niveau du pied du motif, ce qui augmente l'importance de la dose reçue et fragilise considérablement la structure (Figure 28 - focus + 0,3 μm). Faire varier le focus ne permet pas à lui seul d'obtenir des profils anisotropes, il faut prendre en considération la dose d'insolation.

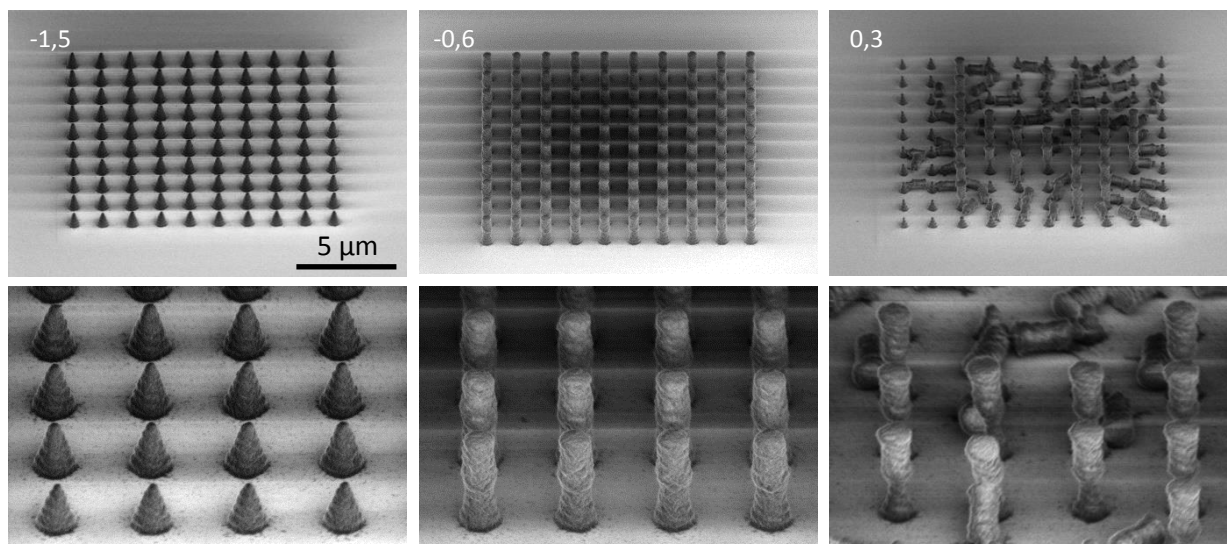


Figure 28 : Influence du focus (entre -1,5 et 0,3) sur le profil des réseaux obtenus pour une dose fixée, en dessous, zoom sur les plots de résine

2.1.1.e Influence de la dose sur le profil des plots

La dose lumineuse (produit du temps d'insolation par la puissance de la source lumineuse) influe sur le contraste de la résine. Une valeur de contraste élevée se matérialise par un comportement de seuil de la résine à l'exposition. Le seuil est déterminé en traçant l'évolution du ratio de l'épaisseur finale de résine après révélation sur l'épaisseur initiale, en fonction de la dose lumineuse. La Figure 29 illustre un exemple pour une résine positive. Les zones faiblement exposées (en dessous du seuil), notamment à cause de la diffraction non compensée par les lentilles, se comportent comme des zones non

exposées. Concrètement après le développement, l'épaisseur de résine de ces zones ne varie que très peu. Pour les zones fortement exposées (au-dessus de la dose seuil) c'est l'inverse, car la réaction doit se produire rapidement, pour limiter le temps d'exposition.

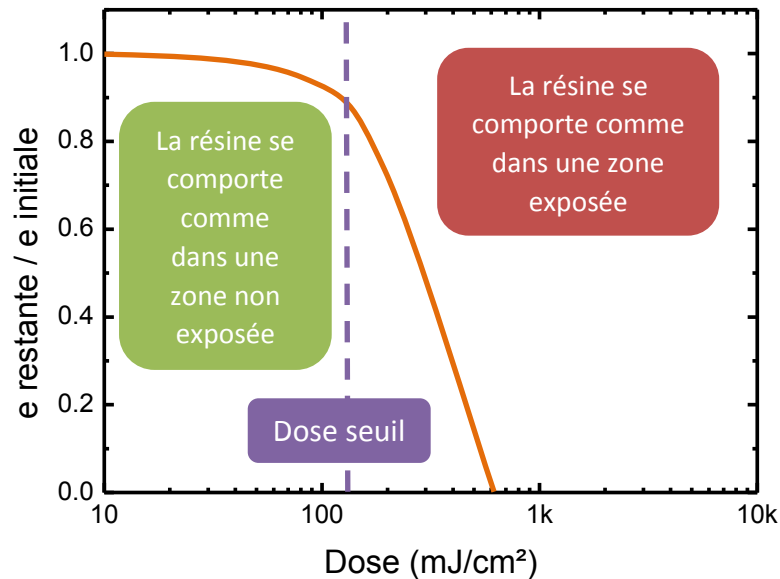


Figure 29 : Exemple de courbe représentant le contraste d'une résine positive

Pour obtenir des profils verticaux, il y a un compromis à trouver dans le choix de la dose. Elle doit être homogène et supérieure au seuil sur toute l'épaisseur de la résine, pour être sûr de pouvoir retirer toute la résine dans les zones exposées (Figure 30.b). Mais en même temps, elle ne doit pas être trop importante, pour que la partie du faisceau diffracté apporte une dose en dessous du seuil dans les zones non exposées (Figure 30.a). Cette configuration rend alors les profils coniques. Ainsi, l'utilisation de résine de faible épaisseur (< 10 μm) permet d'optimiser les profils en réduisant l'influence de la diffraction, tout en obtenant une meilleure résolution.

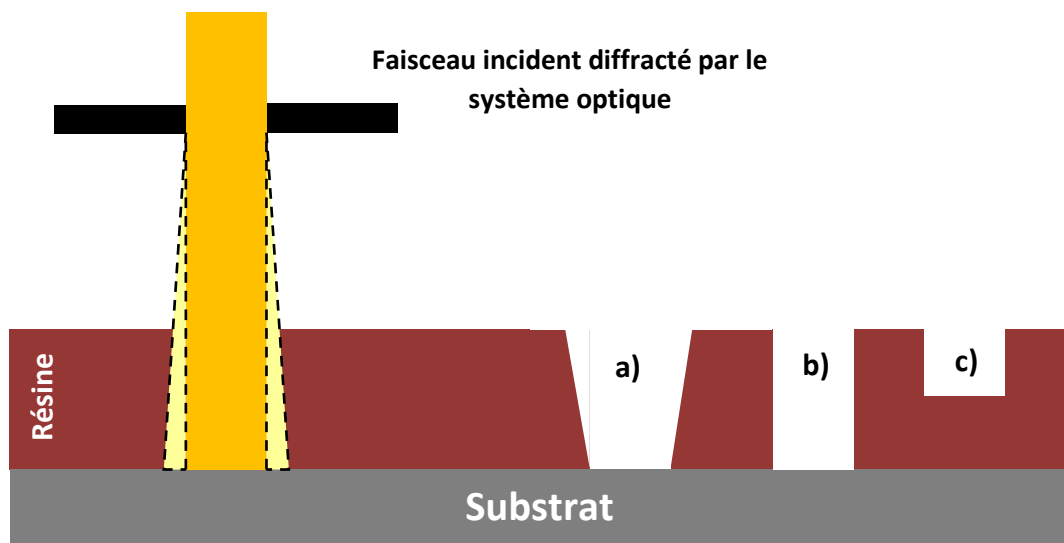


Figure 30 : Représentation schématique du faisceau lumineux et de l'impact de la dose sur le profil de résine : a) dose trop importante, b) dose idéale, c) dose trop faible

Une étude de l'impact de la dose sur les réseaux de nanofils a été réalisée pour un focus donné. Pour cela les réseaux sont insolés avec des doses variant de 400 à 1 000 J/m², avec un pas de 100, et un focus de -0,6 (milieu de la couche de résine). Lorsque les motifs sont très peu insolés (< 600 J/m²), seule la couche supérieure de la résine est exposée (Figure 31) ; cela correspond au cas représenté sur la Figure 30.c. En augmentant la dose, les réseaux de plots commencent à sortir avec le profil souhaité, cependant il reste un pied car cette zone n'est pas suffisamment exposée (Figure 31 - dose : 700 J/m²). En continuant d'augmenter la dose, le pied disparaît jusqu'à obtenir le profil conforme (Figure 30.b & Figure 31 - dose : 900 J/m²). En revanche après ce stade, le fait d'accroître la dose encore plus dégrade le profil des plots qui redeviennent coniques (Figure 30.a).

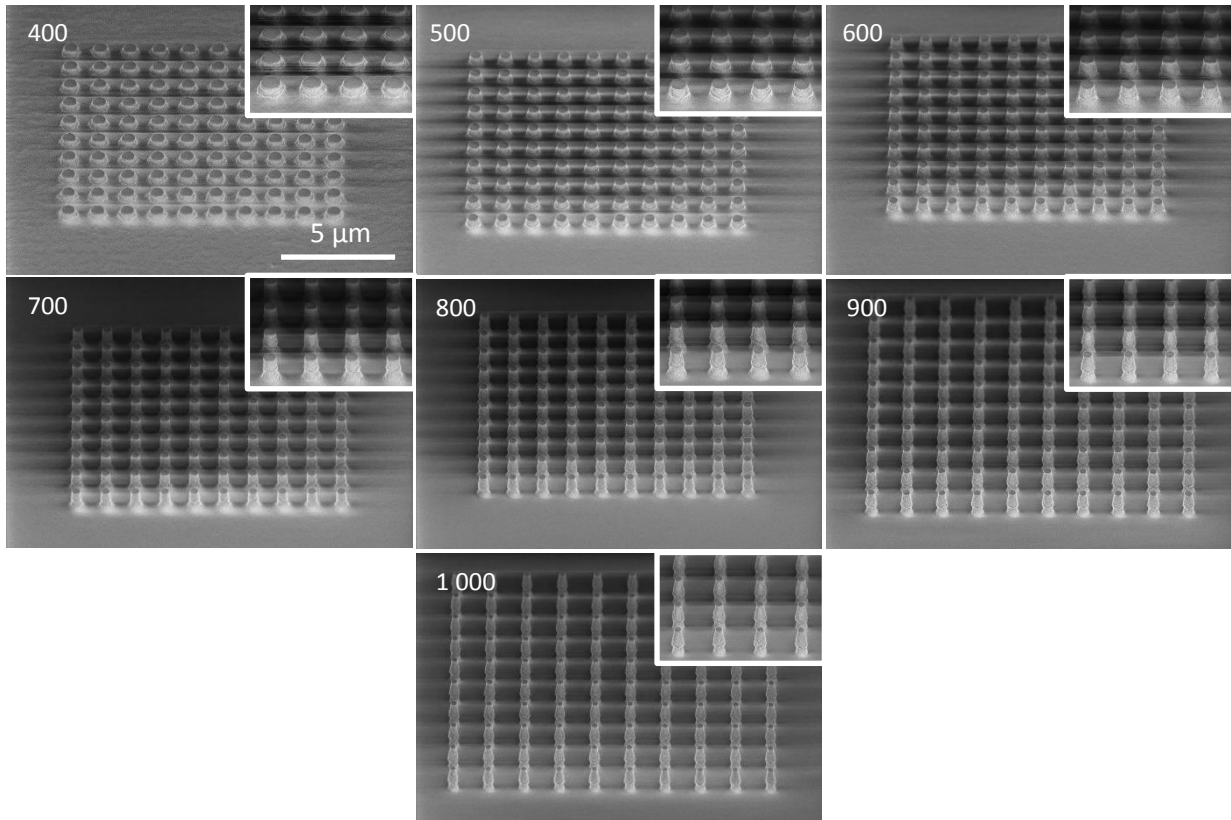


Figure 31 : Influence de la dose d'insolation (entre 400 et 1 000) sur le profil des réseaux obtenus pour une dose fixée, en insert zoom sur les plots de résine

La dose d'insolation et le focus ne sont pas des paramètres indépendants. Pour déterminer les paramètres optimums, l'étude a été faite pour chaque combinaison possible. Cela donne une gamme de paramètres pour lesquels les profils obtenus correspondent aux critères imposés par l'étape suivante de gravure.

2.1.1.f Influence de la densité des motifs

Cependant en plus de la dose et du focus, un dernier paramètre important est à considérer : la densité des motifs. Le fait d'avoir des motifs rapprochés ou éloignés change le profil des plots de résine. Les Figure 32.a-c illustrent l'importance de l'espacement entre les nanofils. Pour un espacement de 500 nm, le pied des plots de résine est suffisamment important pour créer une zone où la résine est encore présente dans les ouvertures (Figure 32.a). En revanche, ce phénomène n'est pas observé pour des ouvertures plus importantes (Figure 32.b-c).

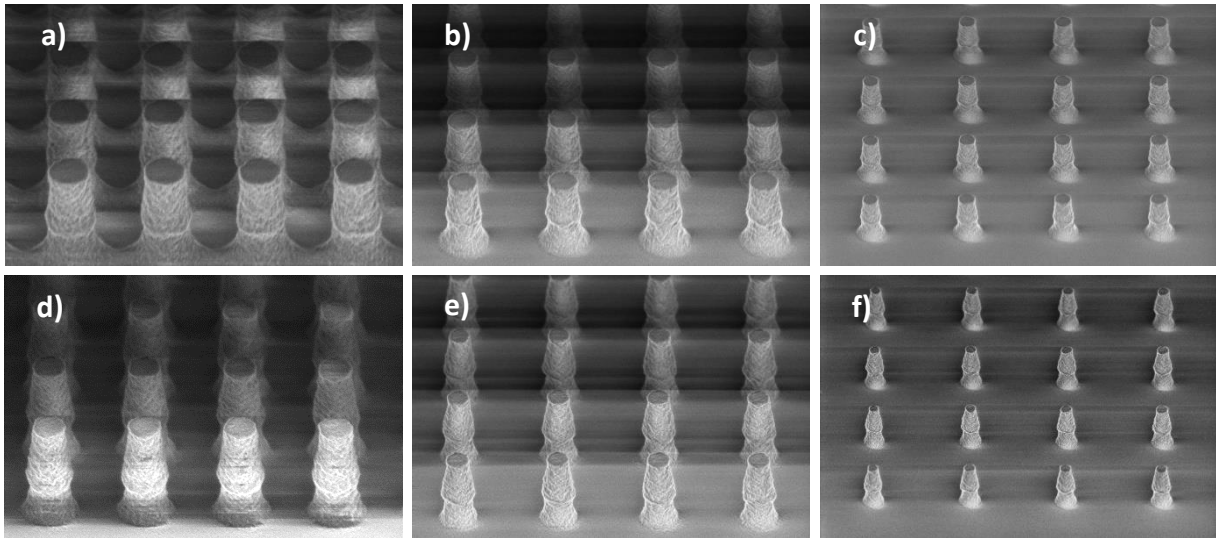


Figure 32 : Influence de la densité des motifs sur la lithographie : pour une dose de 800 J/m^2 espacement entre les plots de a) 500 nm , b) $1 \mu\text{m}$, c) $2 \mu\text{m}$. Pour une dose de 900 J/m^2 espacement de d) 500 nm , e) $1 \mu\text{m}$, f) $2 \mu\text{m}$

Une solution pour remédier à ce problème serait d'accroître la dose pour insoler toute la résine. Cependant cette approche ne fonctionne pas. En effet l'augmentation de la dose permet bien de supprimer la présence du pied pour les réseaux denses (Figure 32.d), mais affecte aussi l'allure des plots pour des réseaux plus espacés. Les profils deviennent alors coniques, non-conformes aux attentes pour la gravure (Figure 32.e-f). Cela a pour conséquence d'empêcher la réalisation simultanée de l'ensemble des motifs sur un même substrat en une seule insolation. Pour un espacement donné, une nouvelle étude d'optimisation de la dose serait à affiner.

En conclusion, le profil des motifs dépend fortement des paramètres d'exposition tels que le focus et la dose lumineuse ou d'autres variables comme les temps de recuit et de révélation de la résine, mais aussi du dessin du masque. Pour obtenir des flancs verticaux, un compromis a été nécessaire pour trouver le meilleur équilibre entre tous ces paramètres et de privilégier certains motifs par rapport à d'autres.

2.1.1.g Ajustement des dimensions

La lithographie est l'étape qui définit la dimension des motifs. Dans notre cas la résolution est de 350 nm . Dans le but d'aller au-delà de cette résolution, une stratégie a été mise en place pour réduire davantage les dimensions.

Pour augmenter la reproductibilité de la photolithographie, une couche antireflet est utilisée. Ce film est déposé directement sur le substrat avant la photorésine. Le rôle de cette pellicule est d'absorber

le rayonnement pour limiter la réflexion de ce faisceau sur la face polie du substrat. Cette face se comporte comme un miroir et réfléchit le rayon lumineux, ayant pour conséquence d'insoler une partie non voulue de la résine. Le profil et les dimensions des motifs peuvent s'en retrouver impacter si la dose apportée par la réflexion dépasse la dose seuil.

Avec l'ajout de ce film antireflet, le rayonnement n'est plus réfléchi par le silicium, car il est absorbé par ce film. Cette réflexion pouvant avoir comme origine un défaut de planéité du substrat (déformation locale créant un miroir sphérique par exemple), ne perturbe plus l'étape d'insolation. Cela permet d'avoir des motifs plus reproductibles sur l'ensemble de l'échantillon et d'un substrat à l'autre, car les défauts intrinsèques de chacun sont atténués par cette couche.

Le défaut de ce film est son immunité aux procédés standards de développements utilisés en photolithographie. La seule méthode pour le retirer est la gravure plasma. Ce désavantage va pouvoir être détourné pour tirer profit de la gravure, dans le but de réduire les dimensions des motifs. Avant d'attaquer la gravure du silicium, il faut libérer l'accès au silicium en gravant d'abord la pellicule antireflet (Figure 33). Le procédé est très similaire à celui décrit dans la partie précédente. La première étape est le dépôt de la couche antireflet/promoteur d'adhérence sur le substrat, puis le film de photorésine par-dessus (Figure 33.a). La deuxième étape est l'insolation de cette résine (Figure 33.b). La troisième étape est la révélation, pour faire apparaître les motifs (Figure 33.c). La dernière étape est l'élimination de la couche antireflet aux endroits exposés par gravure plasma (Figure 33.d).

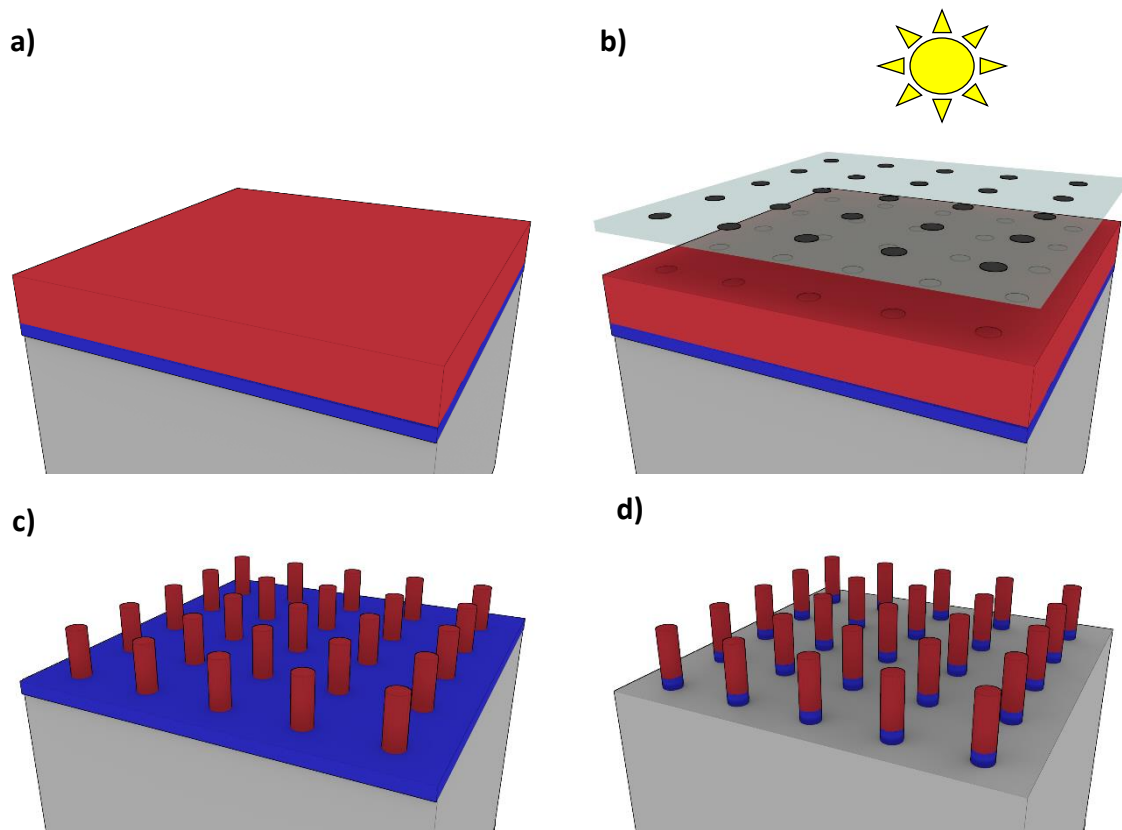


Figure 33 : Réalisation du masque par photolithographie : a) dépôt de la couche antireflet (bleu) et de la résine (rouge), b) insolation de la résine, c) révélation des motifs, d) gravure de la couche antireflet

Pour graver ce film organique, une gravure à base d'un plasma oxygène est employée. Cette gravure n'étant pas anisotrope, les dimensions latérales et l'épaisseur des motifs s'en retrouvent affectées (Figure 34.b). Pendant cette étape, la couche antireflet est bien attaquée comme recherché, mais les plots de résine aussi. Cette approche, très utilisée dans l'industrie des semiconducteurs, est connue comme étant le procédé de « Trim » [207]–[209], car elle permet de réduire les cotes du masque. Une calibration du temps de gravure est nécessaire pour déterminer le temps exact pour graver entièrement la couche antireflet (Figure 34.c). En général pour respecter les dimensions du masque, il faut dans un même temps limiter la surgravure du motif, comme représenté sur la Figure 34.d. La plus part du temps cela est anticipé en augmentant la taille des motifs lors du dimensionnement du masque. Dans notre cas, on cherche au contraire à réduire encore plus les dimensions et c'est donc cette surgravure qui est la clé de la diminution du diamètre des nanofils que l'on souhaite réaliser.

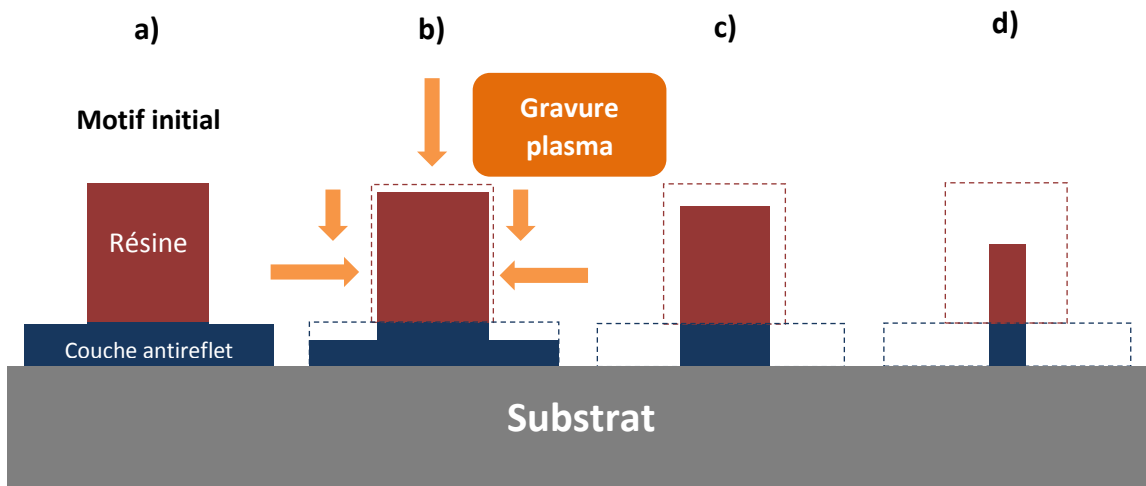


Figure 34 : Représentation schématique de l'évolution du profil du motif en fonction du temps de gravure : a) motif initial, b) début de la gravure : couche antireflet partiellement gravée (en pointillé le motif initial), c) couche antireflet totalement gravée, d) couche antireflet surgravée

Cette gravure plasma permet de graver le film antireflet tout en diminuant le diamètre du plot de résine, comme on peut l'observer sur les images MEB (Figure 35). En jouant sur le temps de gravure, on peut ajuster le diamètre des plots, mais aussi cela a un impact sur l'épaisseur de la résine restante (Figure 34.c-d). Ce dernier point est crucial pour la gravure et sera développé dans la partie 2.1.2 *Gravure des nanofils*. La jonction entre la résine et la couche antireflet devient visible, au niveau du pied du plot, comme sur la Figure 35.b. On constate également un effet de lissage du flanc de celui-ci, qui ne peut être que bénéfique pour la gravure suivante.

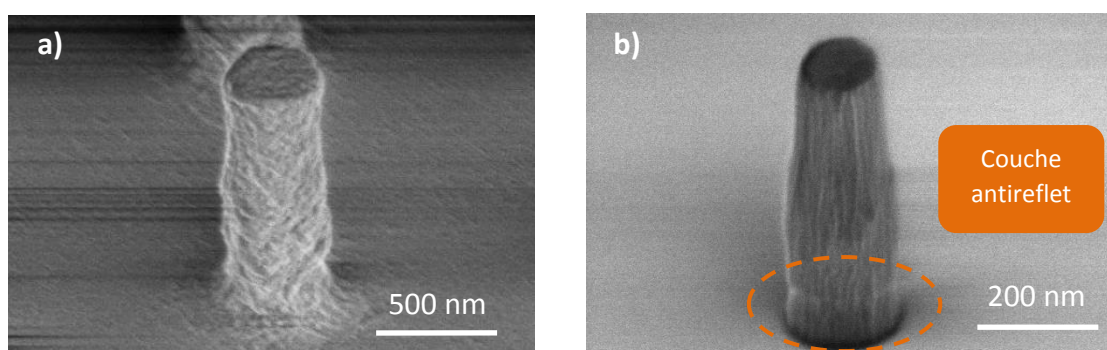


Figure 35 : Images MEB d'un plot de résine a) avant, b) après gravure de la couche antireflet par plasma O_2

En conclusion, cette approche se place dans la perspective de réaliser des réseaux de plots en résine, de manière reproductible et industrialisable. De plus, la mise en place d'une stratégie d'affinement permet de diviser par deux le diamètre des plots de résine (passant de 400 nm à 200 nm de diamètre). Après optimisation du procédé, le diamètre est réduit et les profils obtenus sont verticaux, ce qui est la configuration optimale en vue de leur transfert par gravure plasma.

2.1.2 Gravure des nanofils

La photolithographie a permis de définir un masque sur le substrat. Maintenant l'objectif est de transférer ces motifs dans le substrat pour réaliser les réseaux de nanofils. La technique utilisée pour cela est la gravure ionique réactive (Figure 36).

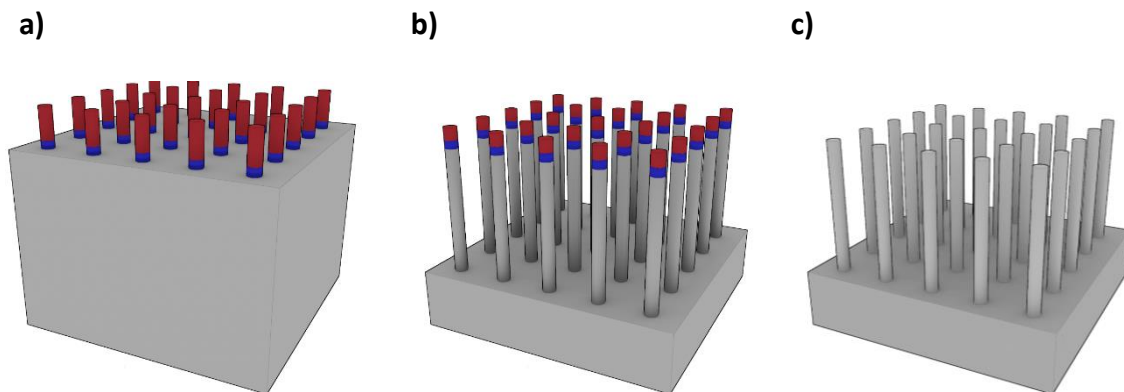


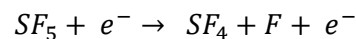
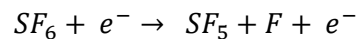
Figure 36 : Représentation schématique de la réalisation des réseaux verticaux de nanofils : a) masque de gravure, b) transfert du motif du masque dans le substrat par gravure plasma, c) nettoyage des réseaux

2.1.2.a Procédé de gravure plasma

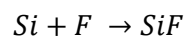
La gravure ionique réactive (RIE - Reactive Ion Etching) est une technique de gravure sèche anisotrope. Elle se réalise grâce à la formation d'un plasma ionique énergétique, qui permet de combiner attaque chimique réactive avec attaque mécanique par bombardement de la surface de l'échantillon. Ce type de gravure est réalisé sous vide à des pressions de l'ordre de 0.1 à 1 Torr, en utilisant un plasma contenant des gaz réactifs (typiquement halogénures) et des gaz neutres. Les ions de ces derniers assurant le bombardement ionique mécanique de la surface. La vitesse d'attaque et le profil de gravure dépendent de plusieurs paramètres dont la nature du substrat, les motifs du masque, mais aussi des gaz, de la pression dans l'enceinte, de la puissance RF utilisée pour le plasma, ... Dans cette technique, il y a la combinaison d'une composante mécanique avec un bombardement ionique, et d'une attaque chimique avec une réaction de la couche à graver avec les gaz du plasma, pour réaliser la gravure des structures. En fonction des motifs souhaités, l'une des deux composantes est privilégiée, pour obtenir une gravure plutôt physique (anisotrope) ou chimique (isotrope).

Lors de la gravure physique, les ions énergétiques produits dans le plasma sont propulsés en direction du substrat. En entrant en collision avec les atomes à la surface du matériau à graver, ces derniers sont pulvérisés lors de l'impact ionique. Le mécanisme est directionnel et conduit à des profils anisotropes.

Pour la gravure chimique, les espèces réactives du plasma interagissent avec la surface pour former des produits de gravure volatils, avant d'être éliminés de l'enceinte par pompage. Prenons l'exemple du silicium et du SF₆. Dans un premier temps, le SF₆ est dissocié dans le plasma pour créer des espèces réactives :



Par la suite les espèces réactives (F) sont adsorbées à la surface du silicium



Le composé formé à l'étape précédente (SiF), désorbe spontanément de la surface, pour devenir un produit de gravure volatil. Ces derniers sont éliminés par pompage du réacteur.

La gravure ionique réactive même si elle est hybride, est avant tout une gravure physique à laquelle on rajoute un aspect chimique. Le but est de cumuler les avantages des deux pour avoir des profils anisotropes tout en conservant des flancs réguliers (faible rugosité). Afin de rendre la gravure encore plus anisotrope, le plasma peut être densifié en utilisant une torche à plasma (ICP pour Inductively Coupled Plasma en anglais). Ce type de gravure, appelé RIE-ICP, sera utilisé dans la suite de la thèse.

2.1.2.b Gravure anisotrope du silicium

Dans l'optique de graver le silicium pour obtenir des réseaux verticaux de nanofils, plusieurs recettes ont été étudiées. Différents paramètres sont considérés, comme la nature du gaz, son débit, la pression de la chambre, la puissance RF, pour trouver le meilleur compromis.

Différents gaz sont employés pour graver le silicium, comme le Cl₂, SF₆ ou NF₃. La Figure 37 montre les profils obtenus en fonction de la chimie des gaz utilisés (chlorés ou fluorés). Dans les deux premiers cas, on constate que les profils ne sont pas idéaux. En effet les flancs ne sont pas verticaux et présentent une anisotropie de 90%.

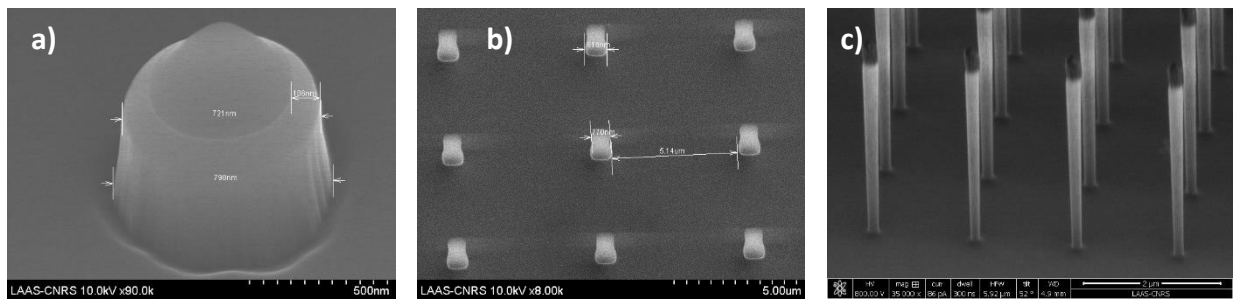


Figure 37 : Images MEB des profils des nanofils obtenus par différentes recettes de gravure : a) à base de Cl_2 , b) à base de SF_6 , c) à base de $SF_6/C_4F_8/O_2$

Un autre constat concerne le problème de la sélectivité de la gravure. Ce paramètre correspond au rapport entre l'épaisseur du matériau gravé (silicium) et l'épaisseur du masque gravé (résine) (Figure 38). On constate sur la Figure 37.a que quasiment toute la résine a été consommée, lorsque 1 μm de silicium est gravé. La sélectivité de la recette à base de Cl_2 est donc de 1 :1, c'est-à-dire que l'on grave autant le silicium que la résine du masque. Cette recette empêche de réaliser des structures nanométriques avec de grands rapports de forme.

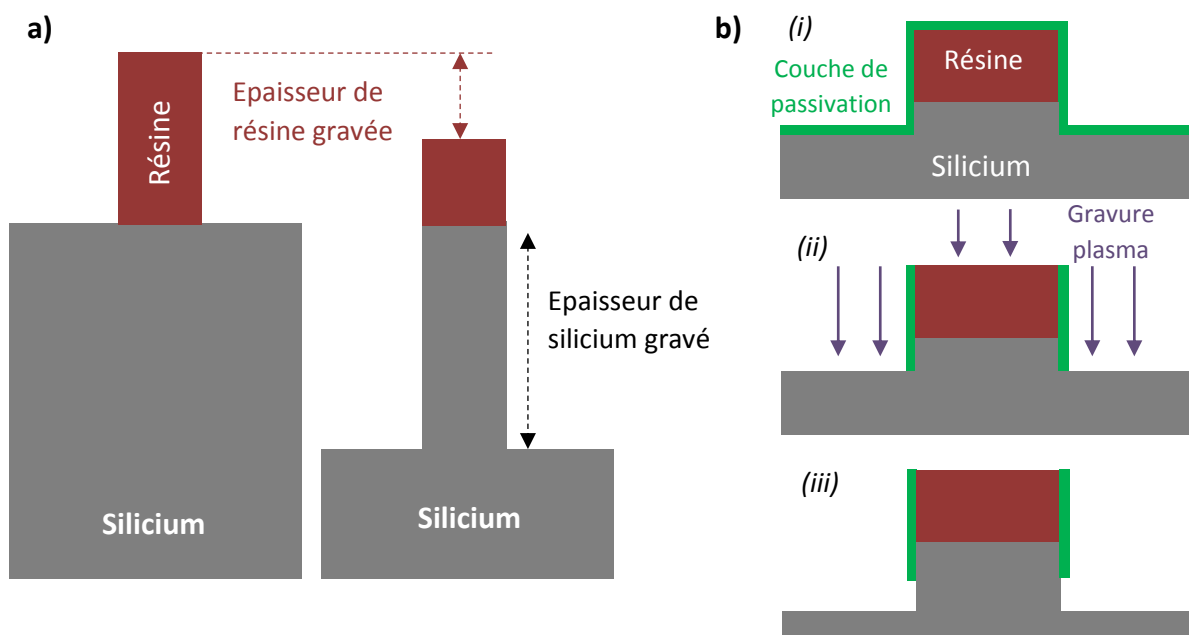


Figure 38 : a) Illustration schématique de la sélectivité de la gravure, b) Représentation de l'influence d'un gaz passivant sur la gravure : (i) dépôt de la couche inhibitrice (vert), (ii) gravure directionnelle de la couche passivante, (iii) gravure du silicium dans les zones ouvertes

La dernière recette, combinant 3 gaz (SF_6 , C_4F_8 et O_2), donne de meilleurs résultats : les flancs sont verticaux et la sélectivité améliorée (Figure 37.c). Le rôle du SF_6 est d'attaquer le silicium comme explicité précédemment, alors que le C_4F_8 forme une couche de passivation. Ce dernier gaz crée une couche inhibitrice qui diminue fortement la gravure latérale (Figure 38.b). La couche protectrice se forme en favorisant le dépôt de produits de réactions peu volatils. Cette combinaison à base de SF_6 et

de C_4F_8 améliore grandement l'anisotropie des nanofils, tout en permettant de graver, en continu, des profondeurs allant jusqu'à $5\ \mu\text{m}$, pour une épaisseur de masque de $1,1\ \mu\text{m}$ (sélectivité de 5). L'oxygène quant à lui permet de favoriser la gravure anisotrope de la couche de passivation. De plus le fond de gravure est propre (Figure 39) et ne présente pas de défauts qui pourraient impacter les étapes de fabrication suivantes.

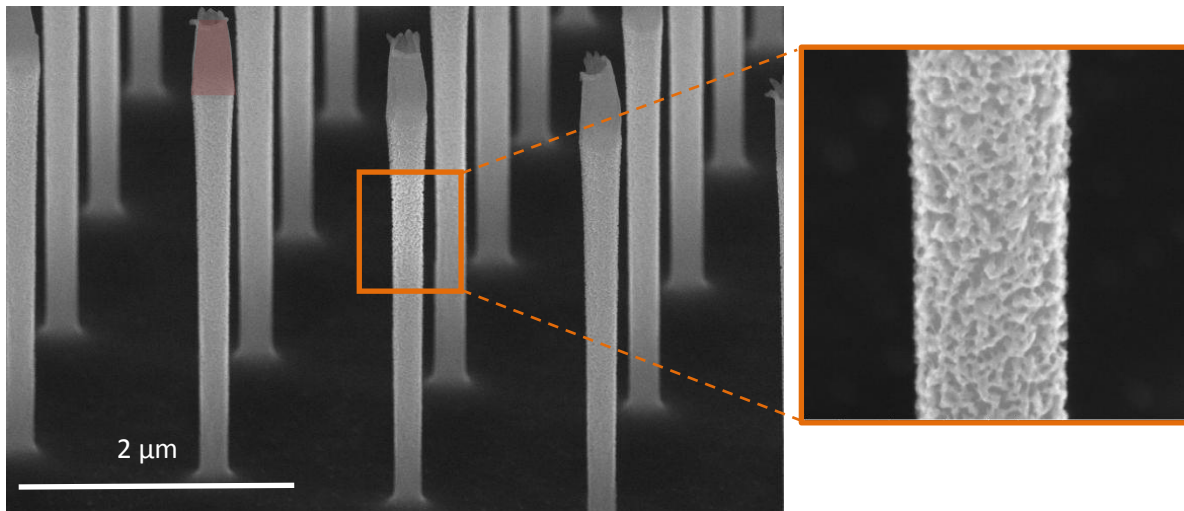


Figure 39 : Images MEB de nanofils obtenus par la recette combinant SF_6 et C_4F_8 et zoom sur la surface d'un nanofil

2.1.2.c Nettoyage des nanofils

A la fin de la gravure, les nanofils de silicium sont recouverts de déchets organiques. On y retrouve la résine servant au masquage (zone rouge de la Figure 39) et des résidus de gravure, puisque tout au long de la gravure un dépôt de polymères (C_4F_8) a lieu pour protéger la surface latérale. Ces derniers génèrent la rugosité observée sur le zoom de la Figure 39.

L'utilisation d'un plasma oxygène ne permet pas de retirer ces dépôts, on les retrouve toujours après 15 minutes de nettoyage par plasma oxygène (Figure 40.a). Pour pouvoir retirer l'intégralité des résidus organiques, une attaque « piranha » est utilisée. C'est une solution à base d'acide de Caro (acide peroxymonosulfurique H_2SO_5), résultat de la réaction de l'acide sulfurique (H_2SO_4) et de l'eau oxygénée (peroxyde d'oxygène H_2O_2). Ce mélange, fortement exothermique ($> 100^\circ\text{C}$), attaque rapidement les résidus organiques présents sur le substrat. Après celle-ci, tous les déchets organiques sont éliminés sur les réseaux organisés de nanofils de silicium verticaux.

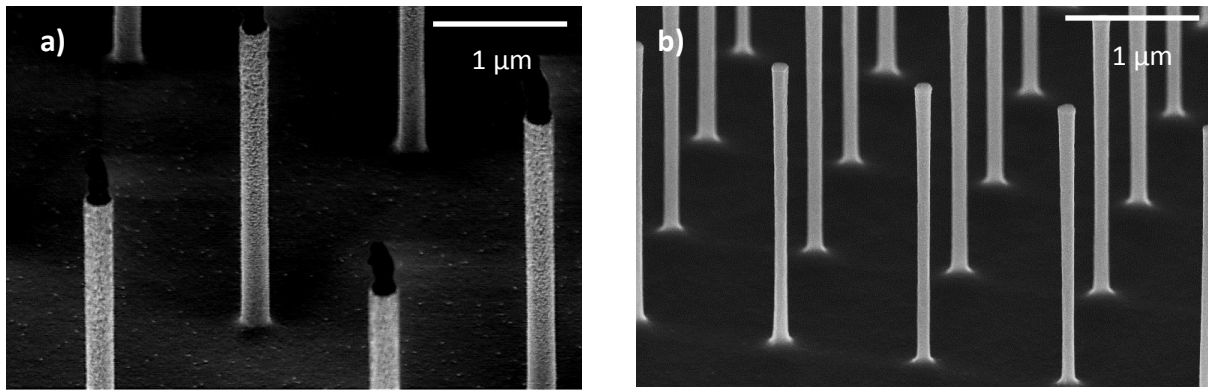


Figure 40 : Images MEB de réseaux de nanofils a) après nettoyage par plasma O_2 , b) après attaque piranha

2.1.2.d Conception des réseaux de nanofils

Différents motifs ont été testés dans la perspective d'étudier l'influence de différents paramètres, comme le nombre ou la répartition des nanofils sur la réponse au gaz. Selon les réseaux, le nombre de nanofils peut varier de 4 à 10 000 (Figure 41).

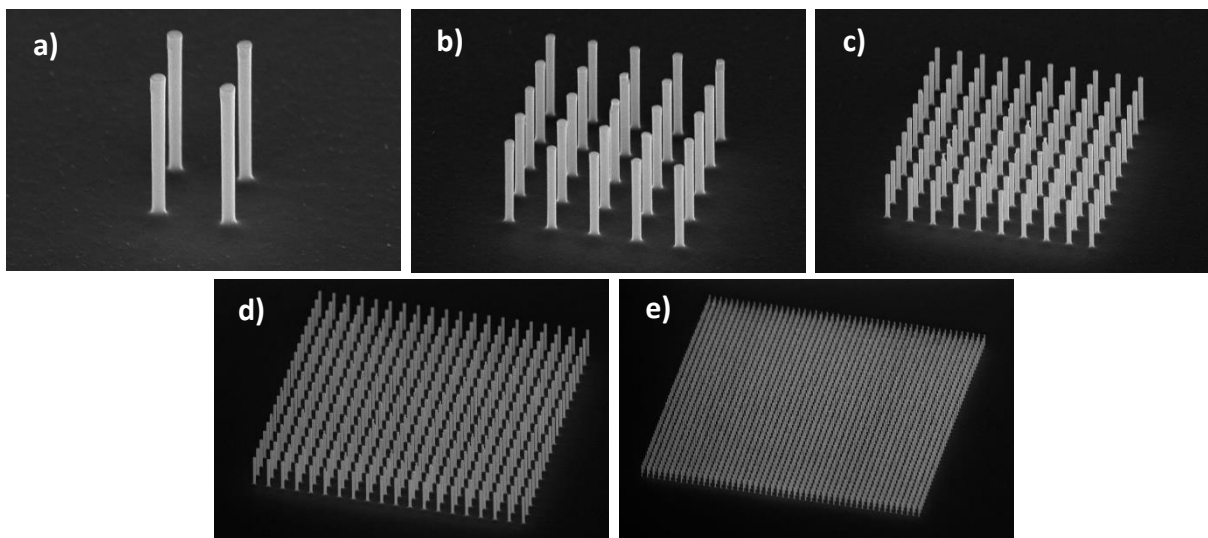


Figure 41 : Images MEB illustrant la variation du nombre de nanofils par réseaux : a) 4, b) 25, c) 100, d) 400, e) 2 500

La densité des nanofils a été aussi prise en considération. Des réseaux avec des pas variant de 500 nm à 10 μm ont été conçus (Figure 42). Conséquence de la variabilité de la photolithographie liée à la densité des motifs, certains plots présentent des profils non-verticaux ce qui se répercute après la gravure. Par exemple la Figure 42.a montre que le sommet des nanofils est endommagé, alors que ce n'est pas le cas pour les autres réseaux obtenus dans les mêmes conditions (Figure 42.b-c).

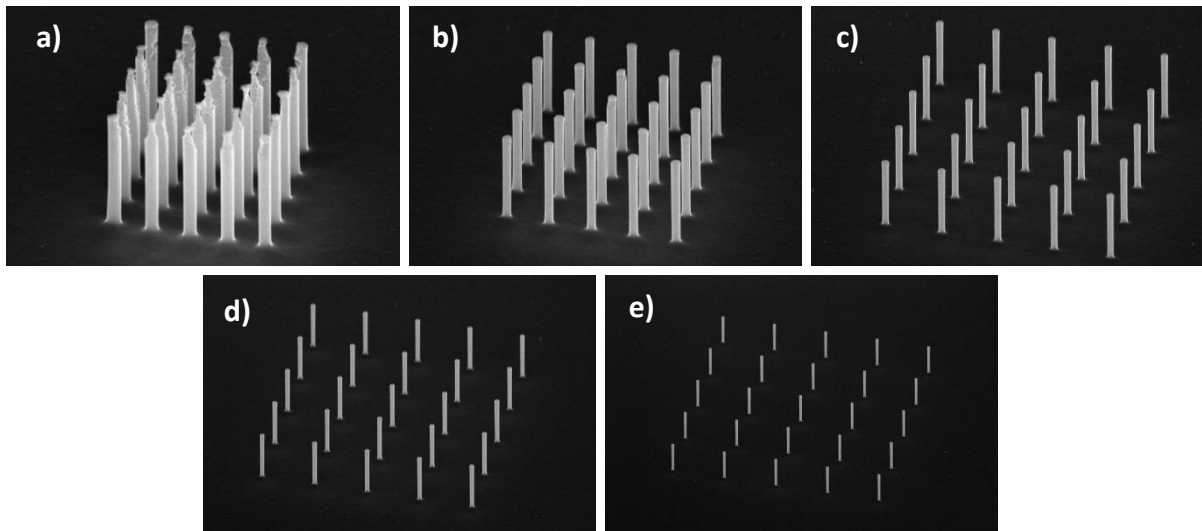


Figure 42 : Images MEB illustrant la variation de l'espace entre les nanofils a) 500 nm, b) 1 μm , c) 2 μm , d) 5 μm , e) 10 μm

En plus des géométries carrées déjà illustrées, on identifie des motifs circulaires comme ceux de la Figure 43. L'intérêt de ce genre de motifs est de s'affranchir des effets d'angle que l'on retrouve dans des réseaux rectangulaires. Cela peut être intéressant aussi bien pour des raisons technologiques que pour le fonctionnement du capteur en lui-même.

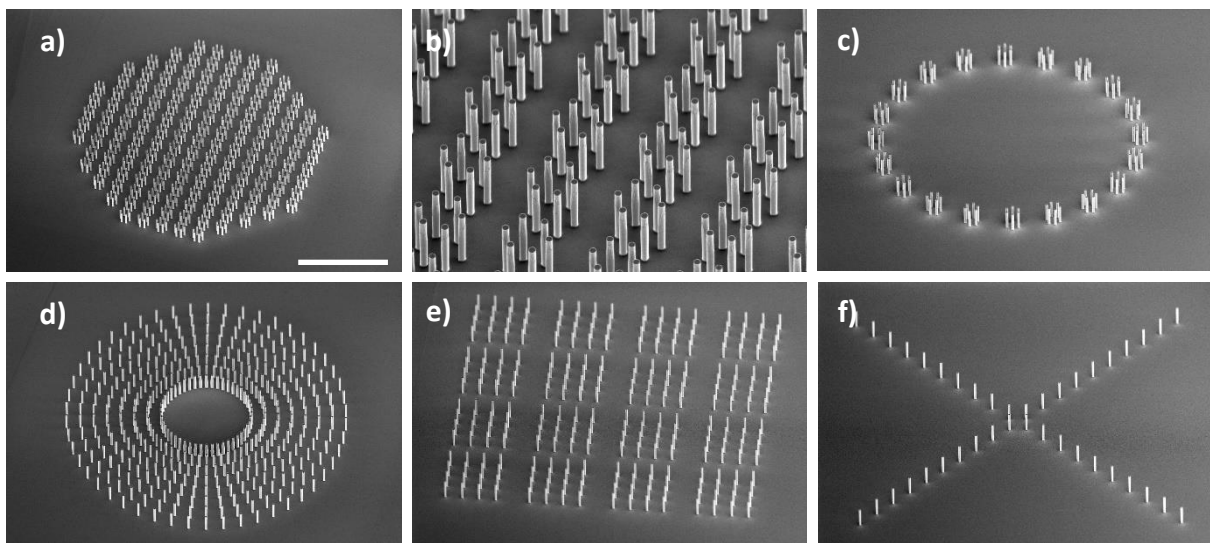


Figure 43 : Images MEB présentant différentes géométries de réseaux de nanofils : a) réseau en alvéole, b) zoom sur le motif en alvéole, c-d) réseaux circulaires, e) réseau organisé en bloc, f) réseau en forme de croix

2.1.2.e Influence du profil des motifs du masque sur la gravure

Dans la partie précédente, l'objectif était de définir un masque présentant des flancs de résine verticaux. Ce paramètre est primordial pour que la gravure soit anisotrope. En effet pendant la gravure le plot de résine est consommé. Si le plot de résine est de forme conique, ses cotes vont changer, ce

qui n'est pas le cas avec un profil vertical (Figure 44.a). Ainsi pendant la gravure une partie de la zone initialement protégée, se retrouve au fur à mesure exposée au plasma. Cela conduit à des nanofils présentant une structure plus ou moins conique. Cela endommage le nanofil, lui donnant la forme d'une aiguille (Figure 44.b)

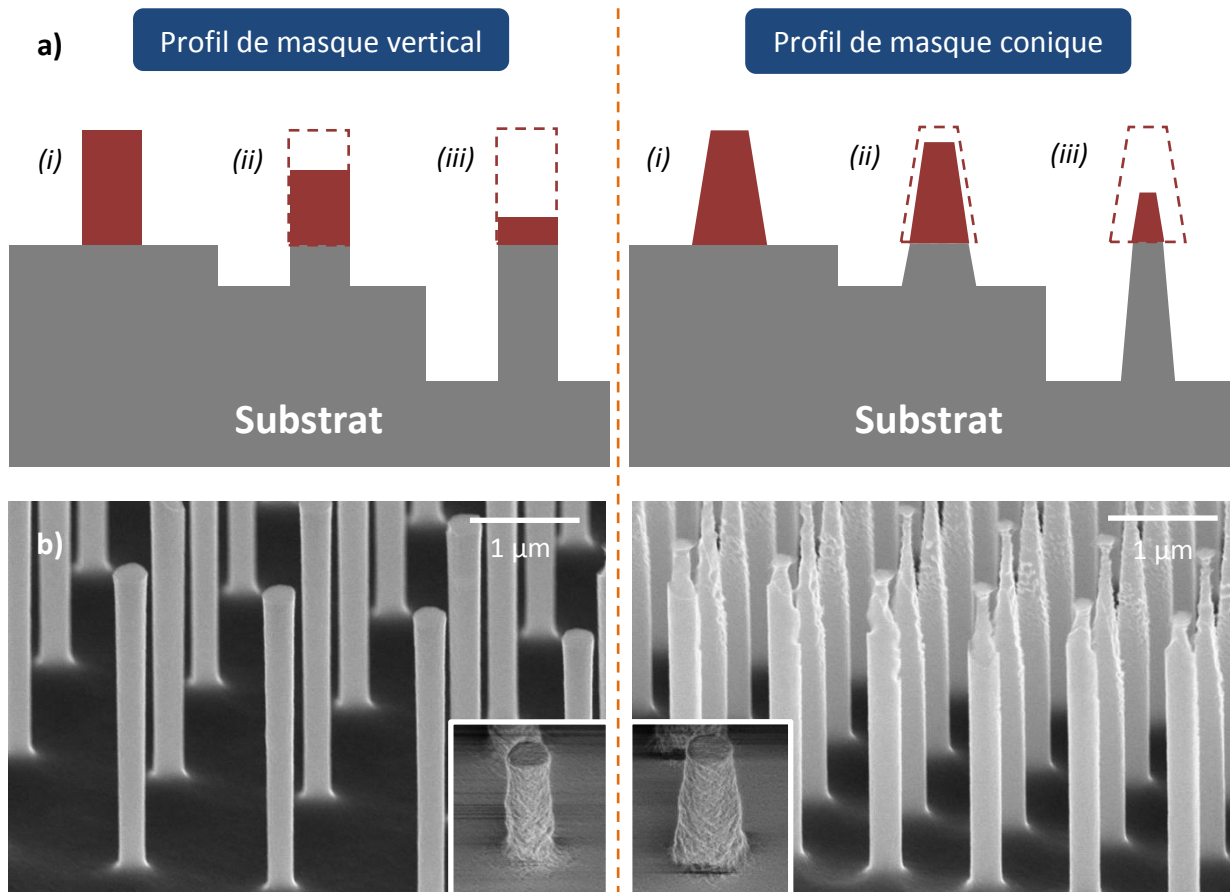


Figure 44 : Influence du profil du masque de résine sur la gravure des nanofils : a) illustration schématique de la gravure (i) état initial, (ii) en cours de gravure, (iii) fin de gravure, b) images MEB des réseaux de nanofils réalisés, en insert plot de résine avant gravure

2.1.2.f Approche alternative : procédé Bosch

Dans le but d'augmenter encore plus le ratio surface/volume, une approche utilisant un procédé Bosch [210] a été mise au point. Contrairement au procédé de gravure vu précédemment, celui-ci est une succession d'étapes de gravure en chimie fluorée (SF_6) très courtes, entrecoupées d'étapes de passivation à base de chimie fluorocarbonée (C_4F_8) (Figure 45.a). Cette alternance de gravure plutôt chimique et de passivation, génère une rugosité importante du flanc, appelée « scalloping » (Figure 45.b).

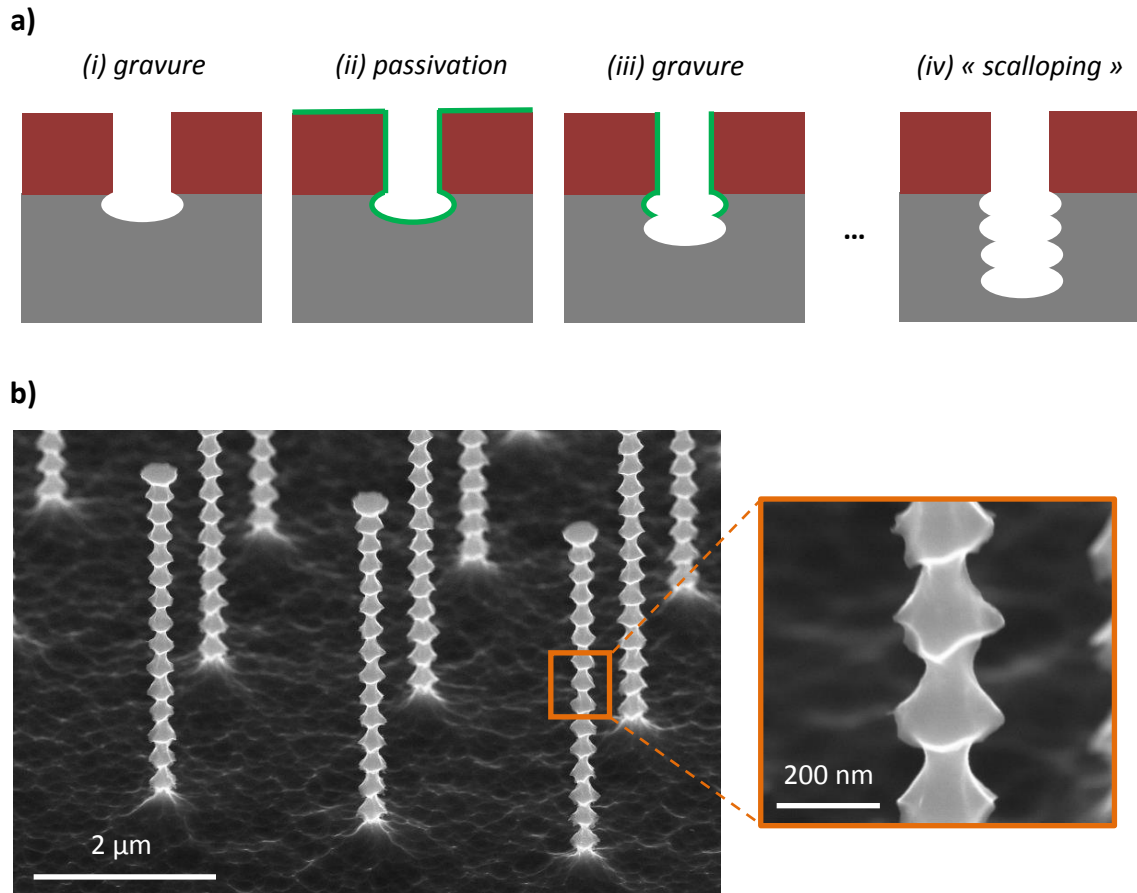


Figure 45 : a) Représentation schématique du principe de gravure du procédé Bosch, b) Images MEB de nanofils obtenus par ce procédé et zoom sur le « scalloping »

Cette approche est particulièrement utilisée pour les gravures profondes ($\approx 500 \mu\text{m}$), car elle présente une excellente sélectivité, tout en ayant des flancs verticaux (le « scalloping » étant négligeable par rapport aux autres dimensions). Cette rugosité devient problématique en cas de remplissage des cavités, puisqu'il subsiste des vides localisés. Dans notre cas, cet effet augmente la surface du nanofil tout en conservant un volume constant. Le gain en ratio surface/volume est estimé à 1,5 par rapport à l'autre recette de gravure.

2.1.3 Réduction du diamètre des nanofils par oxydation sacrificielle

En complément du procédé de « Trim » qui permet de réduire les cotes du masque en résine, il existe une autre approche pour encore réduire le diamètre des nanofils : il s'agit du procédé d'amincissement des nanofils par oxydation sacrificielle (Figure 46). La stratégie consiste à créer un oxyde sacrificiel qui consomme une quantité de silicium, augmentant le rapport de forme de la structure lors du retrait de l'oxyde.

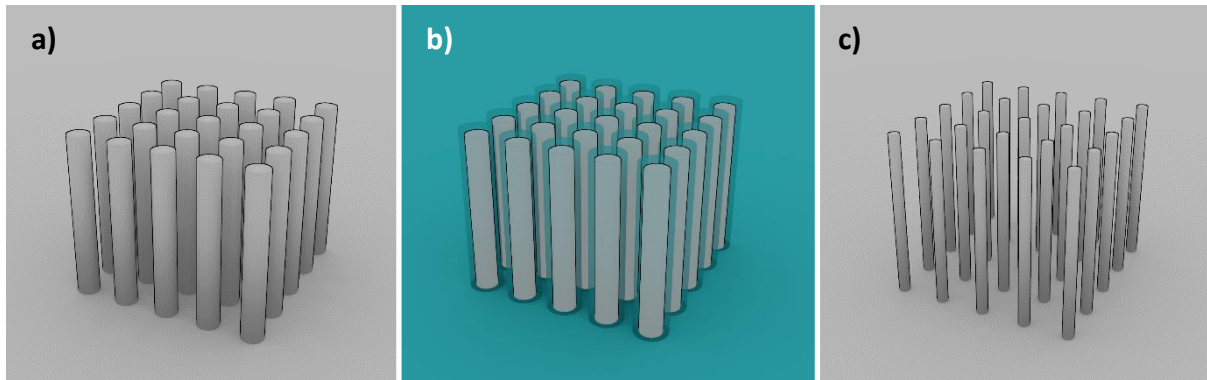
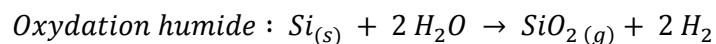
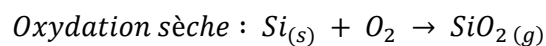


Figure 46 : Procédé d'amincissement des nanofils par oxydation sacrificielle : a) réseau de nanofils de silicium, b) oxydation thermique, c) désoxydation par gravure chimique

Après l'étape de nettoyage, les réseaux de nanofils subissent une étape d'oxydation thermique (Figure 46.b). Deux procédés sont possibles avec chacun leur mécanisme. Pour l'oxydation dite « sèche », les espèces oxydantes sont des molécules d'oxygène, alors que pour l'oxydation dite « humide » ce sont des molécules d'eau.



Les cinétiques d'oxydation sont différentes : l'oxydation humide est beaucoup plus rapide, mais présente de moins bonnes performances comme diélectrique [211]. Dans notre cas, cet oxyde étant sacrificiel, la qualité de l'interface Si/SiO₂ n'a aucune incidence sur notre choix de procédé. L'objectif est de transformer une épaisseur maximale de silicium le plus rapidement possible. Pour amincir les nanofils de 200 nm à 100 nm de diamètre, une épaisseur de 50 nm de silicium est consommée. L'oxydation humide répond mieux à nos attentes. Par ailleurs l'orientation cristalline du silicium du substrat est (100), donc les flancs des nanofils sont orientés (110). L'oxydation se retrouve accélérée à la fois par cette orientation préférentielle, mais aussi par la géométrie cylindrique [212]. Après oxydation, cet oxyde est retiré par gravure humide.

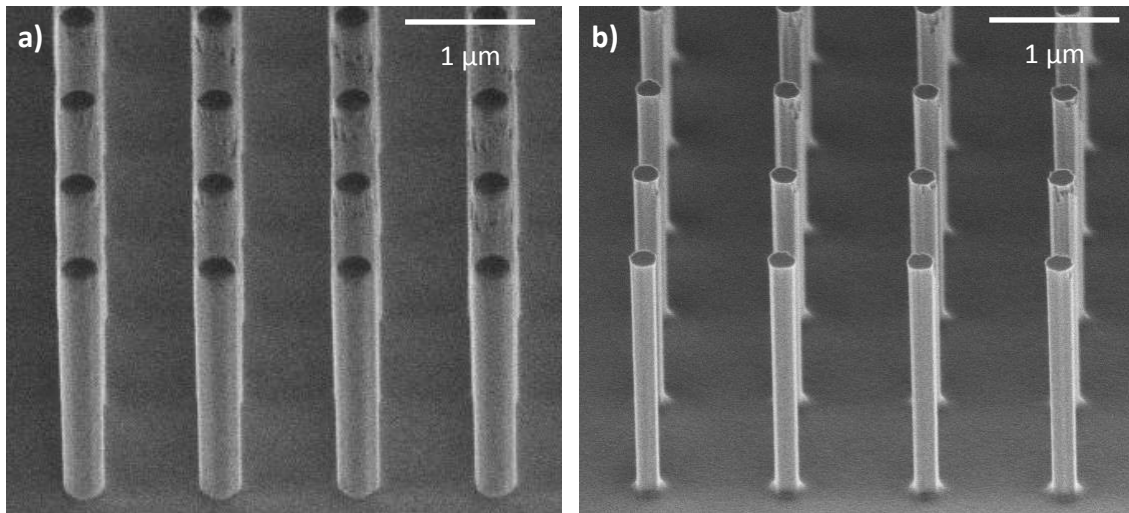


Figure 47 : Images MEB de nanofils a) après oxydation thermique, b) après désoxydation

En conclusion, une méthode pour réaliser de manière reproductible des réseaux de nanofils par une approche top-down a été développée. La première étape consiste à définir un masque de gravure par photolithographie. Ensuite, ces motifs sont transférés dans un substrat de silicium par gravure plasma. Par ailleurs, deux stratégies ont été mises au point pour réduire le diamètre des nanofils sans utiliser de lithographie ultime : une basée sur le procédé de « Trim » et l'autre sur l'oxydation sacrificielle. La suite est consacrée à l'intégration de ces réseaux de nanofils dans des dispositifs fonctionnels.

2.2 Réalisation de l'architecture 3D sur réseaux de nanofils

L'utilisation de réseaux verticaux de nanofils semble pertinente pour améliorer les performances des dispositifs pour la détection de gaz. Cependant cela nécessite une adaptation des procédés technologiques pour la réalisation des contacts électriques à chaque extrémité des nanofils.

2.2.1 Contact inférieur

Pour la réalisation du contact inférieur, un procédé dit « etch-back » est utilisé [213]. Après la gravure RIE pour former les nanofils, les réseaux sont oxydés pour diminuer les cotes (Figure 48.a-b). Cet oxyde est gravé selon la forme du contact électrique (Figure 48.c-e). Ensuite le métal est déposé, puis structuré par photolithographie pour obtenir le contact inférieur (Figure 48.f-h).

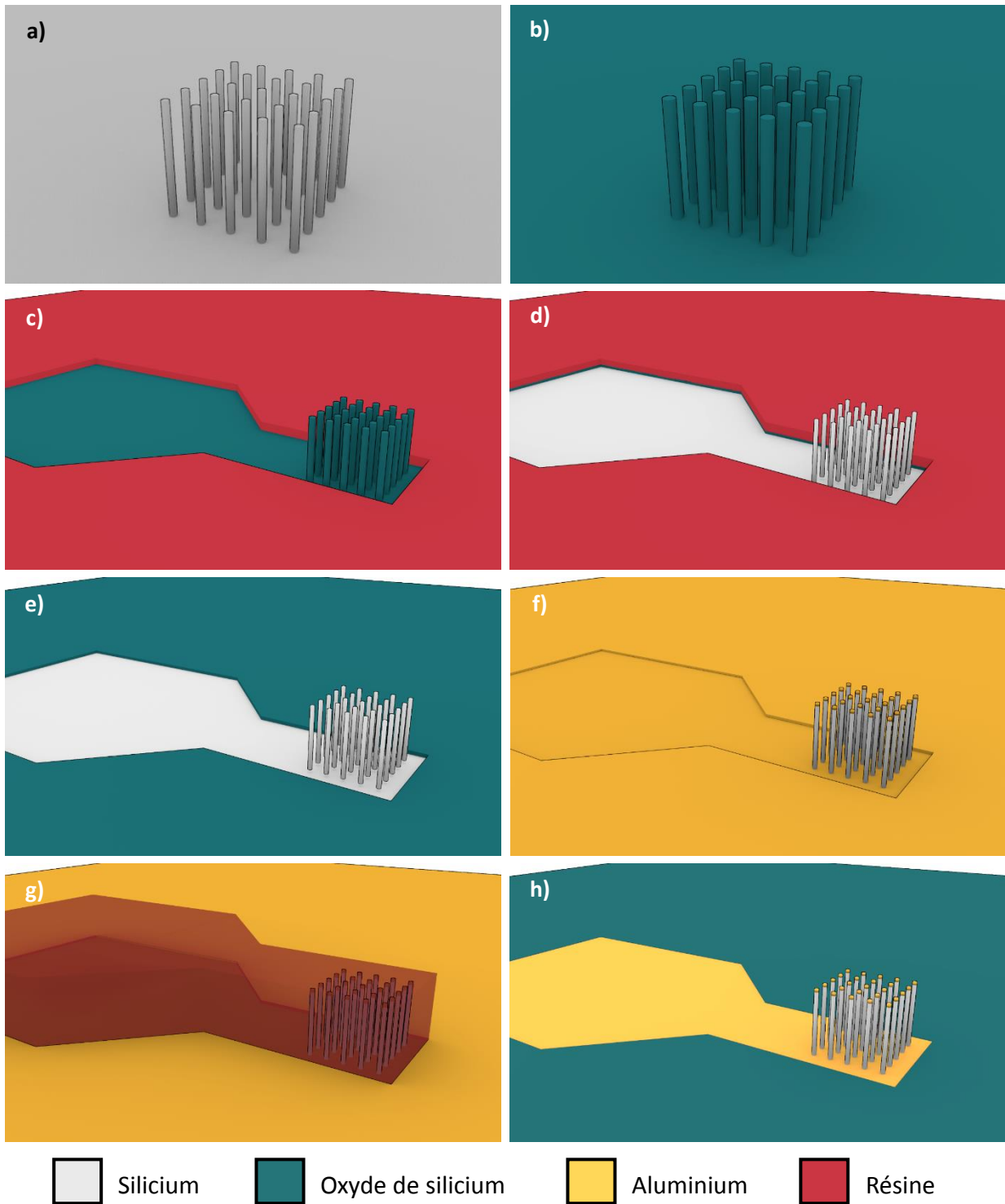


Figure 48 : Réalisation du contact électrique inférieure : a) réseau de nanofils, b) oxydation du réseau de nanofils, c)-e) gravure localisée de l'oxyde de silicium, f) dépôt d'aluminium, g)-h) gravure localisée de la couche d'aluminium

Le point clé pour la réalisation de ce contact est le dépôt anisotrope du métal. En effet, il est primordial de limiter le dépôt de particules de métal sur le flanc des nanofils pour ne pas créer des chemins de conduction parasites. Le métal choisi est l'aluminium pour avoir un procédé compatible CMOS et la technique de dépôt utilisée, l'évaporation thermique par canon à électrons. Pendant le dépôt, le substrat est positionné perpendiculairement au cône d'évaporation du métal. Ainsi au cours du dépôt,

le métal est déposé sur la surface du substrat et au sommet des nanofils, mais pas sur le flanc. L’empreinte du contact est obtenue par photolithographie. Les dimensions sont très importantes et ne nécessitent pas d’ajustement du procédé comme pour la fabrication des nanofils. La gravure de l’aluminium se fait par voie humide à l’aide d’un mélange d’acide phosphorique (HPO_4), d’acide nitrique (HNO_3) et d’eau. Après la gravure, la résine de masquage est retirée par plasma oxygène, pour obtenir le contact inférieur (Figure 49).

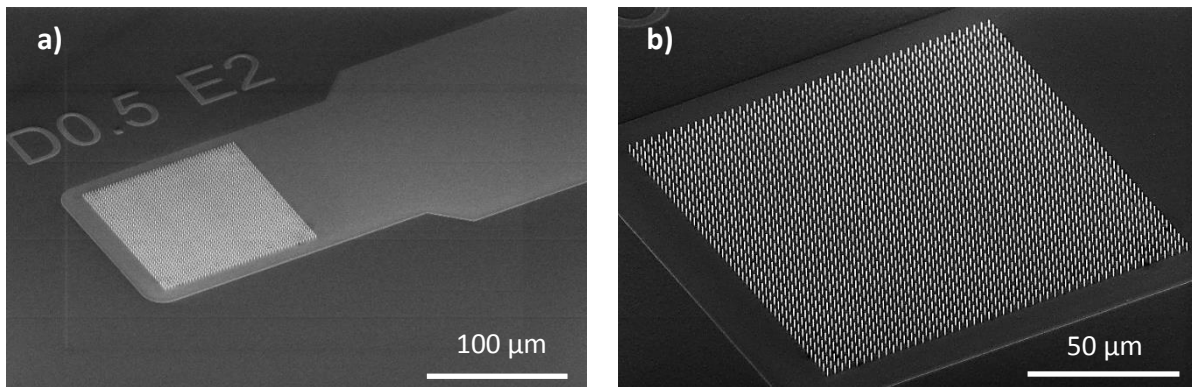


Figure 49 : Images MEB a) du contact et b) zoom sur le réseau de nanofils montrant la position du métal par rapport aux nanofils

Dans la réalité, il existe toujours un dépôt parasite (particulaire) sur le flanc des nanofils (Figure 50.a). La solution pour éliminer ces particules d’aluminium est de déposer une épaisseur plus importante de métal, puis de graver une partie de l’aluminium avant de faire la photogravure. En effet le dépôt se fait majoritairement à la surface du wafer et au sommet des nanofils, ainsi l’épaisseur d’aluminium sur le flanc des nanofils (< 20 nm) est négligeable par rapport à l’épaisseur du contact électrique (50 nm). L’idée est donc de déposer une couche plus importante d’aluminium (100 nm), puis d’en graver une partie (50 nm) pour être sûr de retirer tout l’aluminium sur le flanc des réseaux (Figure 50.b). La mise en forme de la couche restante se fait alors par photogravure (Figure 48.f-g). Le résultat obtenu est bien un contact électrique avec une épaisseur de 50 nm d’aluminium et sans conduction parasite au niveau des nanofils.

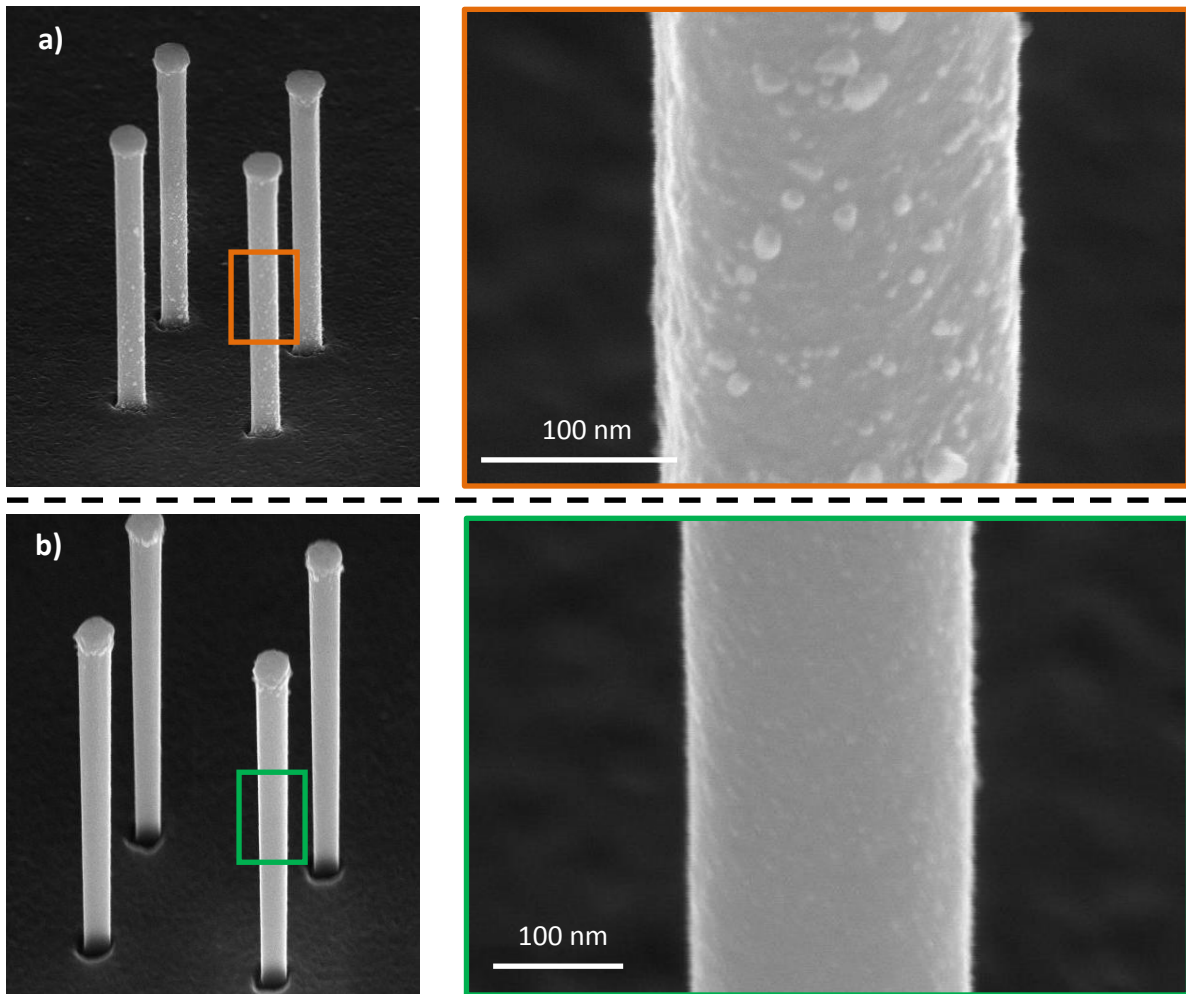


Figure 50 : Images MEB de nanofils a) après dépôt de 100 nm d'aluminium, b) après nettoyage des flancs (gravure de 50 nm d'aluminium)

2.2.2 Contact supérieur - structure du pont à air

Pour la réalisation du contact supérieur, une approche dite « pont à air » est employée [189], [214]. Le procédé est similaire à celui du contact inférieur, mais nécessite l'utilisation d'un matériau sacrificiel pour contacter uniquement le sommet des nanofils. Premièrement, le matériau sacrificiel est déposé localement à l'endroit où sont les réseaux de nanofils (Figure 51.a). Ensuite, il est mis en forme, de façon à d'une part obtenir des flancs inclinés et d'autre part laisser libre le sommet des nanofils (Figure 51.b). Puis une couche de métal est déposée et structurée par photogravure pour obtenir le contact supérieur (Figure 51.c-e). Finalement, le pont est libéré pour rendre le capteur fonctionnel (Figure 51.f).

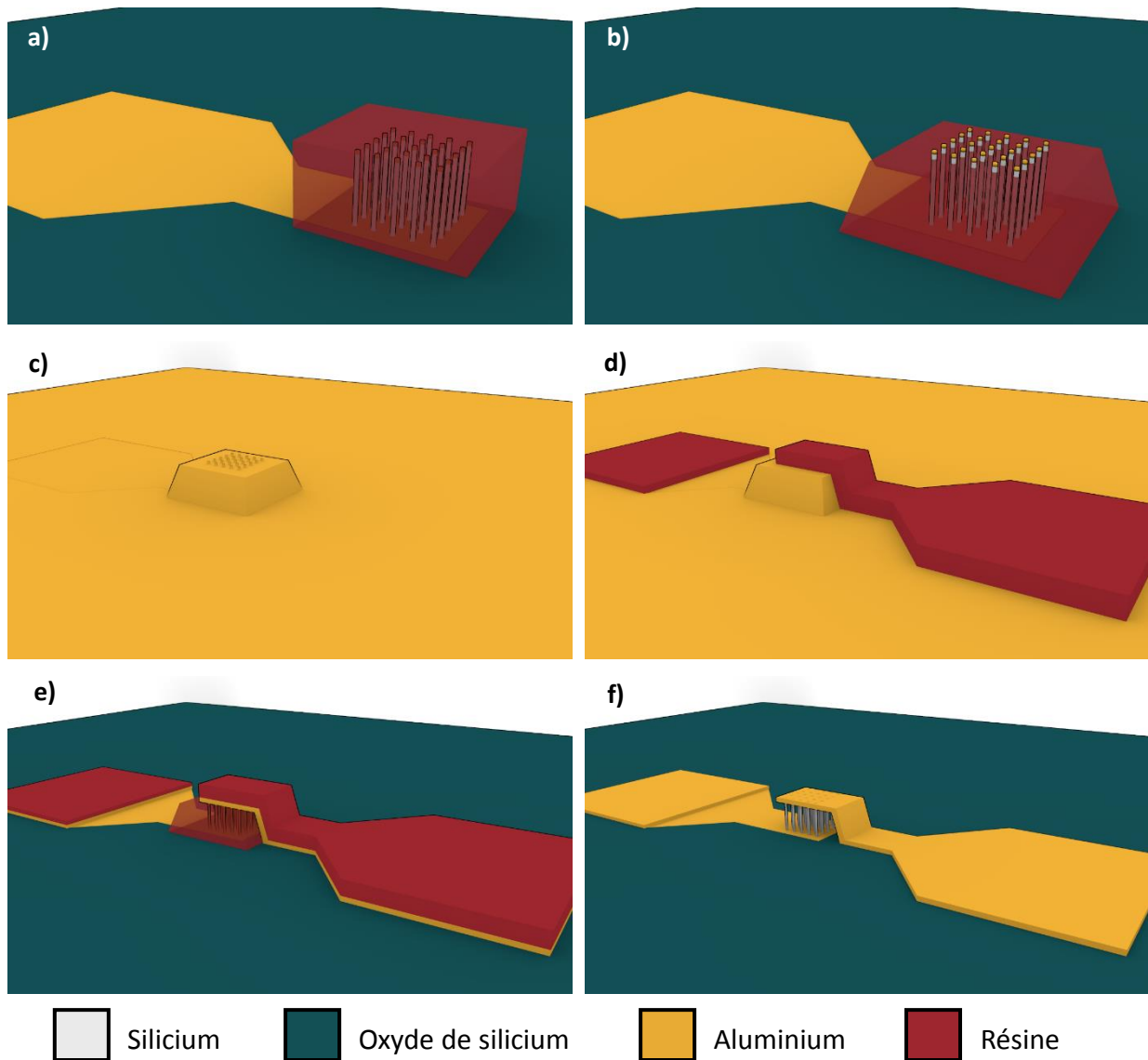


Figure 51 : Représentation schématique de la réalisation du contact supérieur par l'approche du pont à air : a) dépôt localisé d'un matériau sacrificiel, b) structuration du matériau sacrificiel, c) dépôt de métal, d)-e) gravure localisée du métal, f) libération du pont à air

2.2.2.a Structuration du matériau sacrificiel

Le matériau sacrificiel le plus utilisé pour la réalisation de structures suspendues est l'oxyde de silicium, grâce à la configuration des substrats de silicium sur isolant (ou SOI : Silicon On Insulator) [215]–[217]. Cependant cette approche ne peut pas être utilisée ici, car l'architecture est incompatible avec l'utilisation de SOI. Le choix s'est tourné alors vers l'utilisation de matériaux organiques et notamment des photorésines. L'avantage de ces matériaux est leur facilité à être déposés localement, grâce à un procédé de photolithographie conventionnel. L'inconvénient étant leur sensibilité à la température ce qui est problématique lors des dépôts sous vide.

Plusieurs enjeux sont à prendre en considération. Premièrement, il faut que les plots de matériau sacrificiel présentent des flancs inclinés pour avoir une continuité du métal. En effet les techniques de dépôts par pulvérisation sont incompatibles car trop physiques et seul le dépôt par évaporation est possible mais celui-ci est anisotrope. La solution est de réaliser des recuits pour que la résine flue (Figure 52.a). Cependant, si ces recuits sont effectués à trop haute température, cela endommage le matériau et sa forme initiale (Figure 52.b) en plus de rendre son retrait difficile.

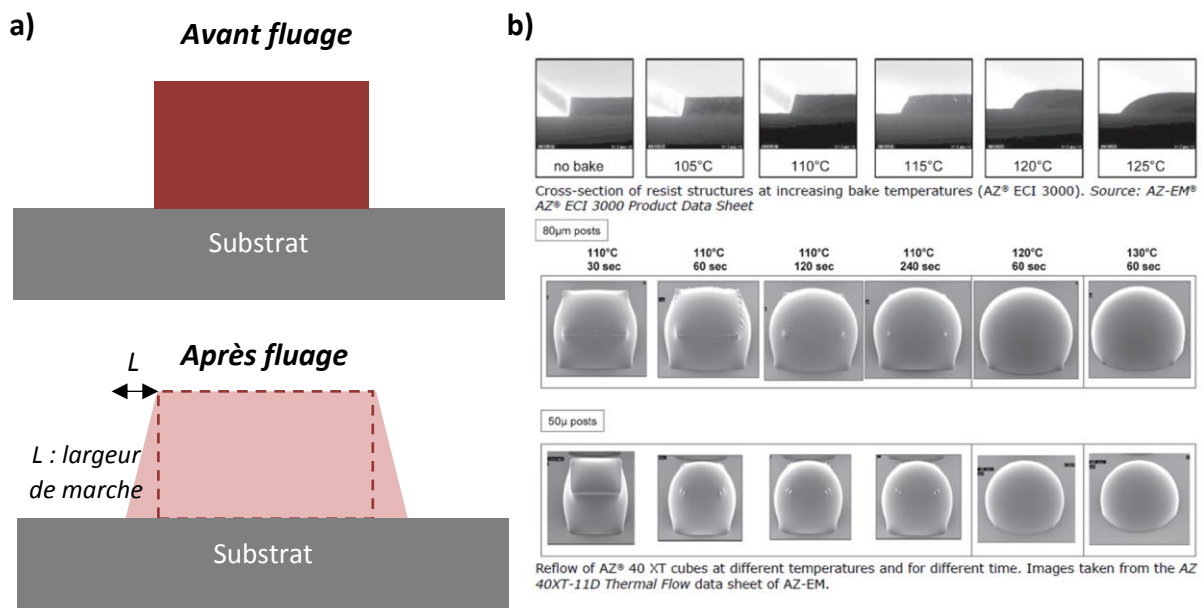


Figure 52 : a) représentation schématique du profil du plot de résine avant et après fluage, b) images MEB montrant l'évolution des flancs des motifs en fonction de la température, suivi de la modification de la forme des plots de résine pour différentes conditions de fluage [218].

Ainsi, différents temps de recuit et températures ont été étudiés pour plusieurs résines. Le premier constat est que parmi les résines présentant une résolution suffisante, seul l'AZ® ECI 3012 se déforme de manière significative avec la température pour donner des flancs verticaux tout en conservant une forme similaire à celle de départ. Avant 110°C cette résine ne se déforme pas car elle est en dessous de sa température de transition vitreuse, illustré Figure 52.b par Microchemicals [218] pour d'autres résines. Une étude de l'évolution de l'épaisseur de la marche (déformation liée au fluage) a été réalisée pour 120°C (Figure 53.a). L'observation MEB confirme le changement de profil des flancs (Figure 53.b-c). Une marche entre 1 et 2 μm est convenable, car c'est un bon compromis pour restreindre les contraintes dans la structure suspendue tout en limitant l'endommagement du plot de résine.

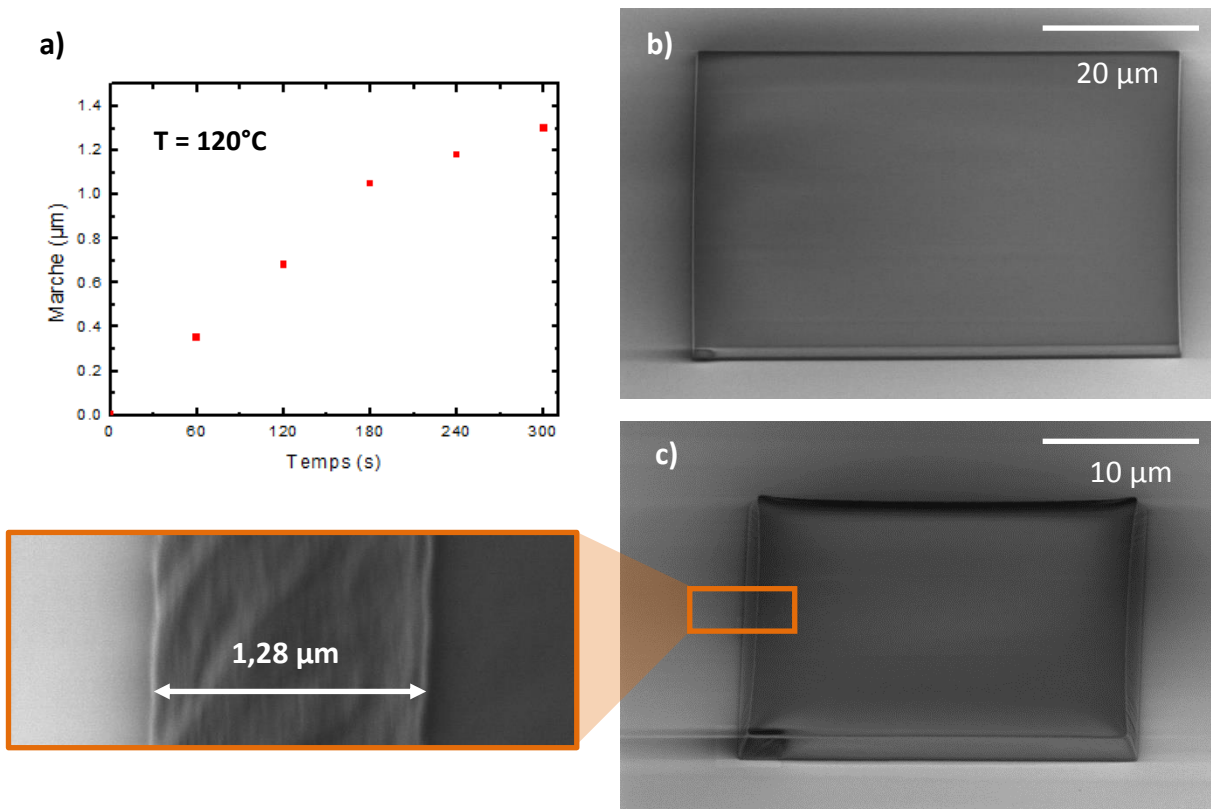


Figure 53 : a) Graphique montrant l'évolution de la longueur de la marche en fonction de la durée de recuit pour une température de 120°C , Images MEB d'un plot de résine b) avant fluage, c) après fluage (5 min à 120°C) et zoom sur son flanc

Par ailleurs cette étape de recuit est essentielle, car elle permet d'éliminer la majorité des solvants présents dans la résine. Sans cette étape la présence de ces derniers perturbe le dépôt de métal. Sous vide, ils s'évaporent plus facilement créant des cloques aux endroits où la résine est déposée. Ce phénomène est aussi observé lorsque le temps et/ou la température de fluage n'ont pas été suffisants (Figure 54.a), ce qui est le cas pour le recuit à 120°C . Le problème est résolu pour un recuit à 150°C (Figure 54.b).

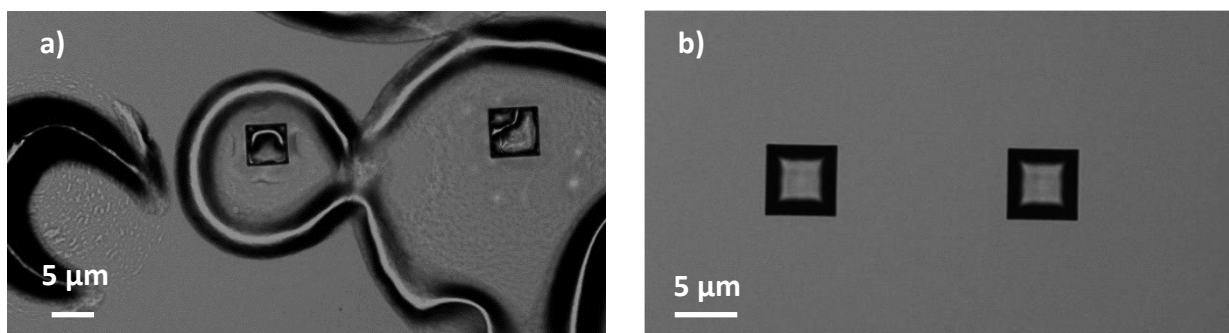


Figure 54 : Images MEB de plots de résine après un recuit de a) 5 min à 120°C , b) 3 min à 150°C

Ainsi, par la suite, le traitement thermique de la résine se fait à 150°C pour avoir à la fois une déformation suffisante des flancs tout en étant certain d'éliminer l'intégralité des solvants.

Le développement de cette étape a été réalisé dans un premier temps sans prendre en considération l'impact sur les nanofils, puisque l'objectif était de trouver un matériau sacrificiel adapté. Cependant ce matériau est déposé par spin-coating et la présence des nanofils 3D fait apparaître des effets de vagues tout en piégeant de la résine entre les nanofils. Ainsi aux emplacements des réseaux l'épaisseur de résine n'est pas conforme. Ce phénomène est très visible lorsque l'on dépose une épaisseur de résine (1,1 μm) inférieure à la hauteur des nanofils (3 μm) (Figure 55). A l'extérieur des réseaux, l'épaisseur de résine est conforme à l'attente (1,1 μm), alors que les nanofils se retrouvent « noyés » (épaisseur de 3 μm , Figure 55.b). L'effet de vagues au sommet est visible Figure 55.c.

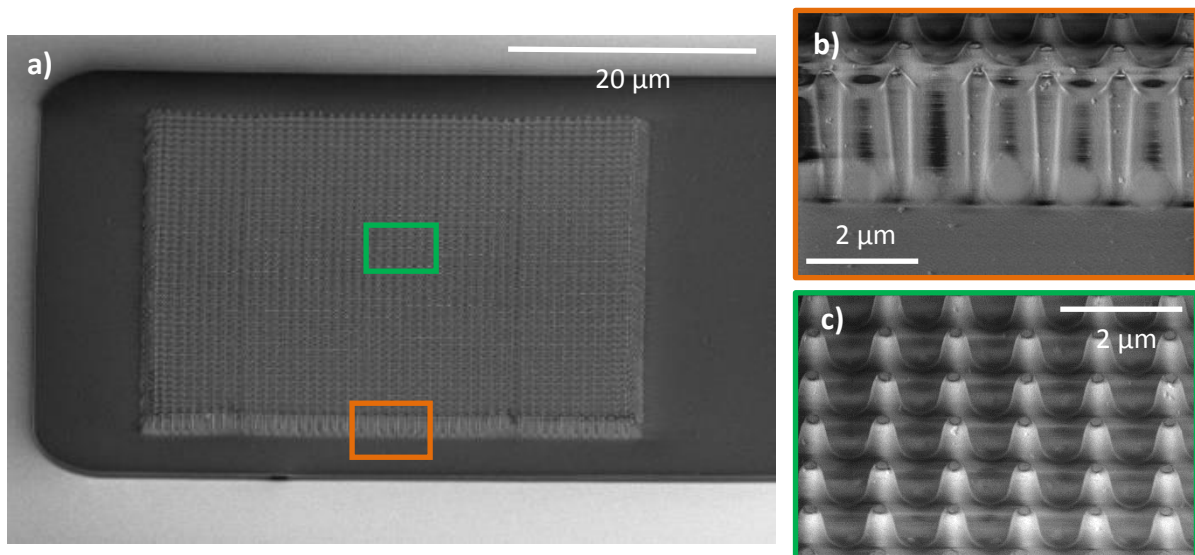


Figure 55 : Images MEB a) Dépôt d'une épaisseur de 1,1 μm de résine sur des réseaux de nanofils, b) zoom sur le bord d'un réseau, c) zoom sur le sommet des nanofils

Pour s'affranchir de ce problème une des stratégies consiste à déposer une épaisseur de résine supérieure à la hauteur des nanofils ($\approx 3 \mu\text{m}$) [193]. Ainsi les réseaux se retrouvent noyés à l'intérieur et la surface du matériau sacrificiel reste plane. Ensuite, l'extrémité supérieure des nanofils est libérée par gravure plasma contrôlée du matériau organique (Figure 56).

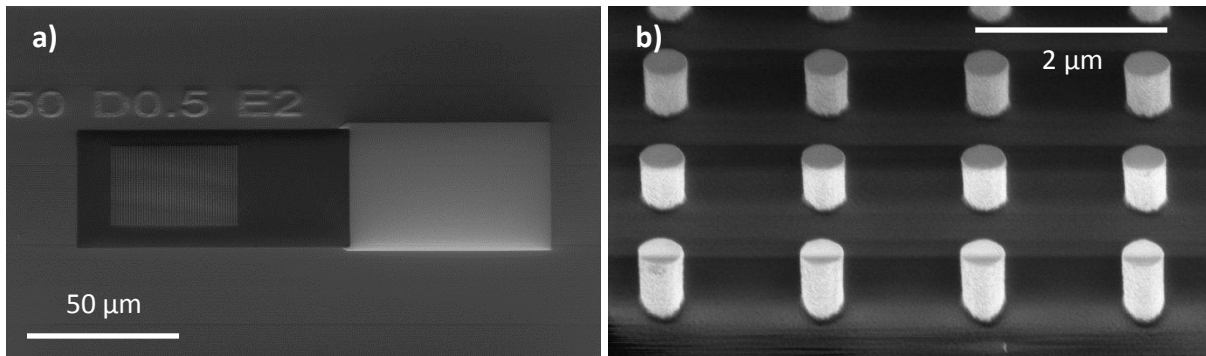


Figure 56 : a) Images MEB du plot de résine après la gravure plasma, b) zoom sur le sommet des nanofils libérés (approximativement 300 nm)

2.2.2.b Pont à air

Après structuration du matériau sacrificiel, une couche d'aluminium de 1 µm d'épaisseur est déposée par évaporation (Figure 57.a). Grâce aux traitements thermiques préalables, les plots de résine ne s'endommagent pas pendant le dépôt sous vide. De plus le métal est déposé sur l'intégralité de la surface et retranscrit le relief généré par le sommet des nanofils (Figure 57.b)

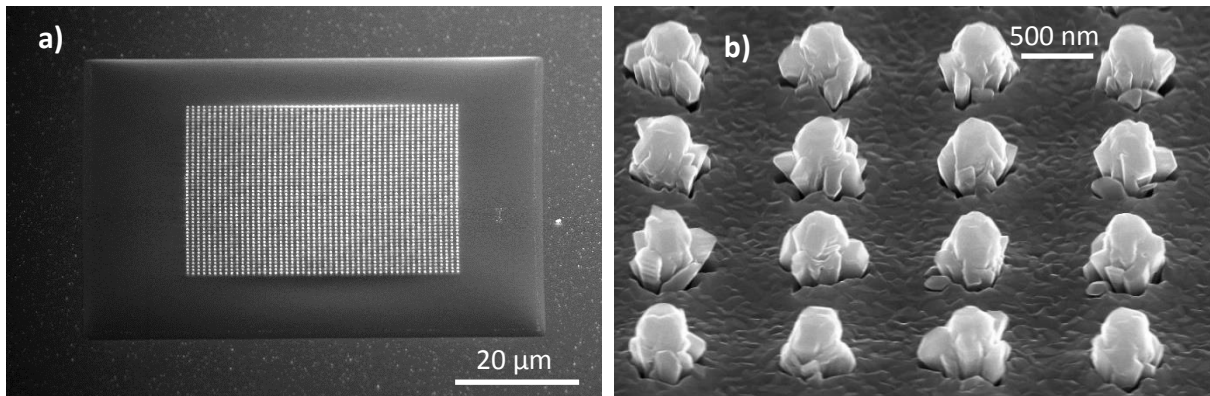


Figure 57 : a) Images MEB d'un plot de résine après métallisation, b) zoom sur le sommet des nanofils

Cette couche de métal est mise en forme par photogravure pour délimiter le contact supérieur. L'empreinte de la structure suspendue est réalisée par photolithographie (Figure 58.a). A cause du relief généré par la présence du matériau sacrificiel, une épaisseur de résine importante est nécessaire pour avoir l'intégralité du motif. Ensuite la couche d'aluminium est gravée chimiquement dans un mélange de $\text{HNO}_3/\text{HPO}_4/\text{H}_2\text{O}$, comme pour le contact inférieur. A la fin de la gravure, le pont suspendu est pris en « sandwich » entre le matériau sacrificiel et le masque de gravure (Figure 58.b).

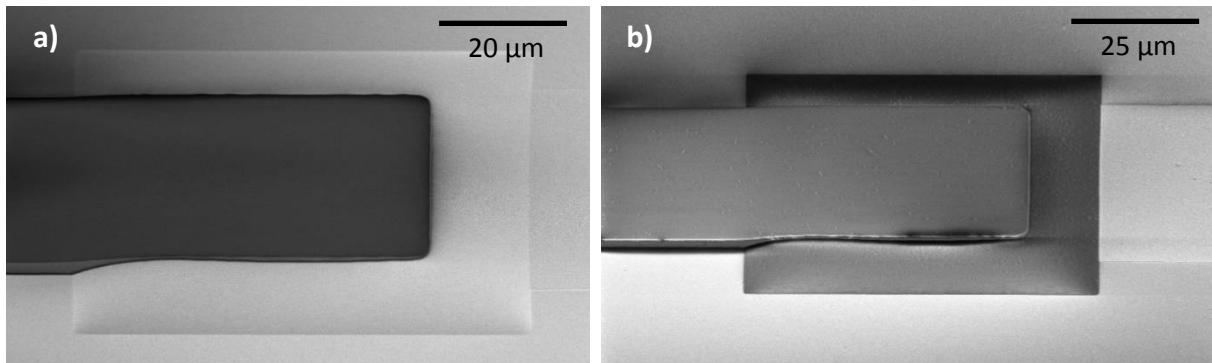


Figure 58 : Images MEB du motif réalisé par photolithographie pour délimiter le contact supérieur au niveau du matériau sacrificiel a) avant la gravure de l'aluminium, b) après la gravure de l'aluminium

La dernière étape consiste à retirer tous les matériaux organiques : matériau sacrificiel et masque de gravure. C'est aussi l'une des plus critiques car de nombreux paramètres entrent en jeu. Avec le choix d'utiliser une photorésine comme matériau sacrificiel, tout en la préservant de l'endommagement thermique, il est possible de dissoudre l'ensemble à l'aide de solvants et de plasma oxygène, ce qui n'aurait pas été possible avec l'utilisation d'autres matériaux comme le SiO_2 . Avec cette option-là, le recours à l'acide fluorhydrique aurait attaqué en même temps l'oxyde servant à l'isolation entre les deux contacts. Ainsi, après la libération du pont, le composant est fonctionnel.

Pour aboutir à la libération du pont à air, différentes recettes ont été testées à base d'acétone, éthanol et diméthylsulfoxyde (DMSO). Parmi celles-ci, seules celles utilisant le DMSO ont montré des résultats probants. Cependant à cause de la structure en « sandwich » mais aussi du traitement thermique subit par la résine, cette dernière est délicate à éliminer entièrement. Les recuits et l'étape de dépôt sous vide supportés par le matériau organique changent ses propriétés. Cela a pour conséquence d'empêcher sa dissolution en présence de solvants. Ce phénomène, visible Figure 59, se matérialise par la formation d'une fine pellicule organique à la surface des plots de matériau sacrificiel. Malgré une exposition prolongée dans du DMSO, ce film n'est pas attaqué alors que le reste du plot l'est. L'unique solution trouvée pour son retrait se base sur une gravure plasma à base d'oxygène.

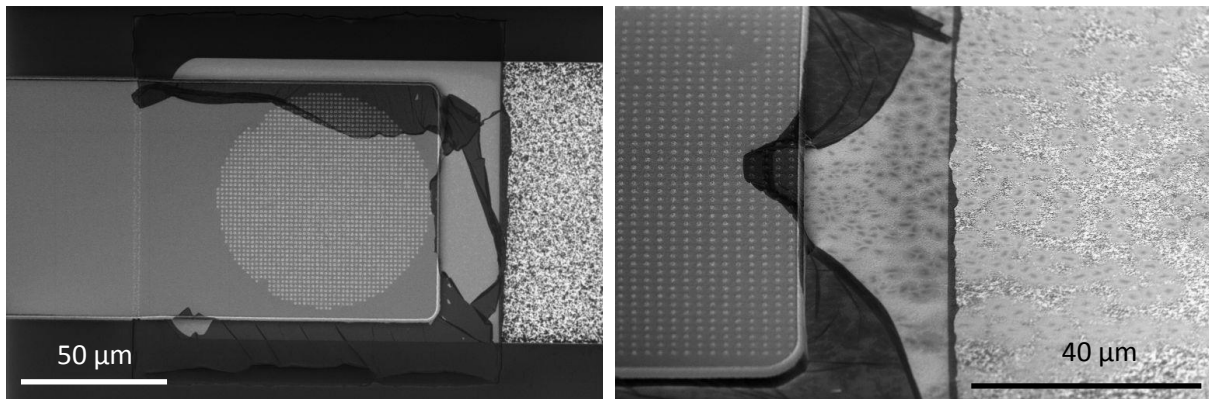


Figure 59 : Images MEB montrant la formation d'une pellicule d'un matériau indéfini

Une autre problématique est l'évacuation de l'intégralité des matériaux organiques. La Figure 60 illustre la difficulté à retirer toutes les traces de résine emprisonnées sous le pont à air. Cette zone, confinée par le contact supérieur, n'est pas propice au renouvellement du solvant. Ainsi, si le temps n'est pas suffisant de nombreux résidus restent présents entre les nanofils et sous le contact supérieur.

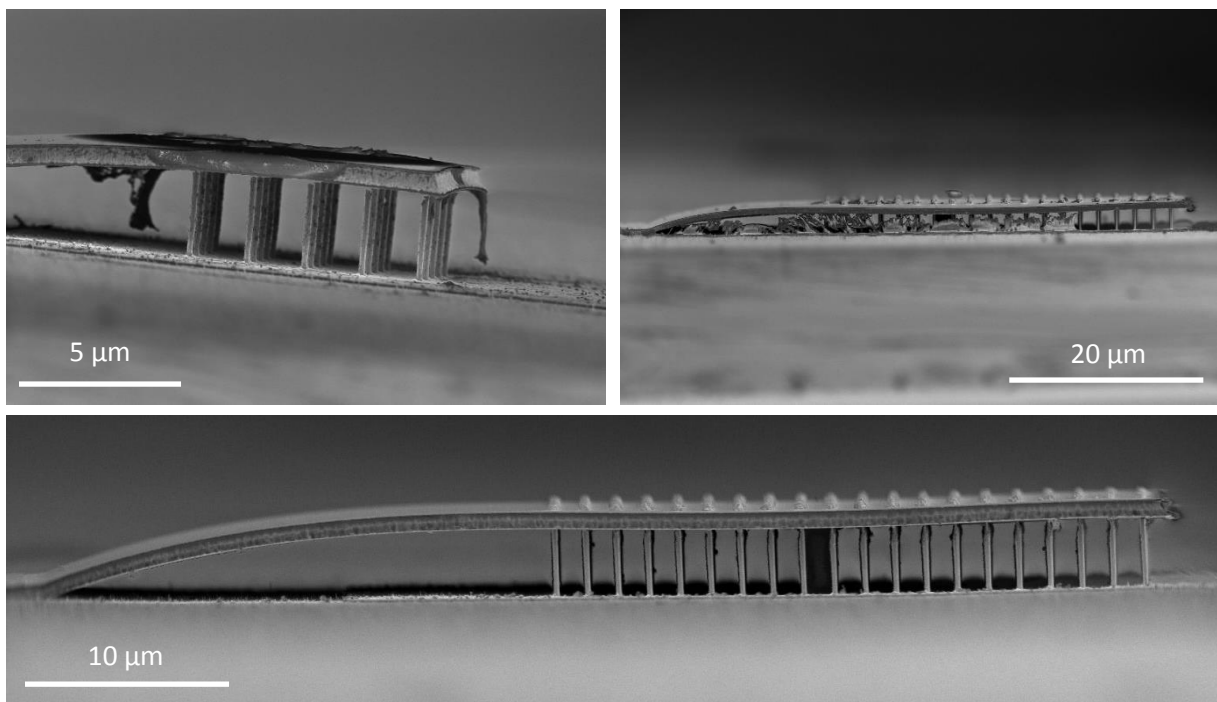


Figure 60 : Images MEB de capteurs pendant l'étape de libération

Dans l'optique de favoriser le renouvellement du solvant, le bain peut être placé sous agitation. Cependant, ceci crée des contraintes supplémentaires qui peuvent endommager les réseaux de nanofils (Figure 61). Dans de telles conditions, une partie des nanofils peut être cassée tout en restant contactée (Figure 61.a), voir même être arrachée du substrat (Figure 61.b). De plus en fonction de la taille des réseaux, la quantité de matériau sacrificiel et l'accessibilité de celui-ci génèrent une variation

de la période nécessaire à son retrait intégral. La libération du pont à air requiert un compromis entre agitation et temps d'attaque, pour préserver l'intégrité des composants. La solution choisie a été d'augmenter le temps d'attaque dans le DMSO pour aboutir à une libération optimale.

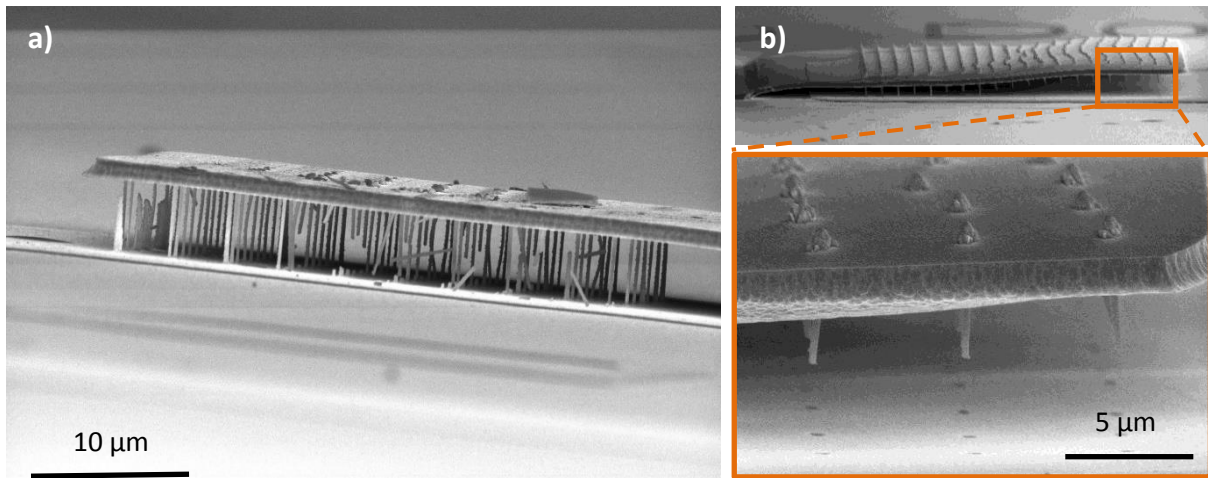


Figure 61 : Images MEB illustrant a) la casse des nanofils, b) l'arrachement des nanofils pendant l'étape de libération du pont à air

Par ailleurs, c'est à ce moment-là que la structuration du plot sacrificiel prend toute son importance. Si la hauteur gravée n'est pas assez significative, le contact électrique ne se produit pas laissant un espace entre le sommet des nanofils et le dépôt métallique (Figure 62.a-b). La configuration opposée, lorsque le matériau sacrificiel a été trop gravé (Figure 62.c), est tout autant désastreuse. Dans ce cas-là, l'accroche au sommet du nanofil n'est pas assez résistante ce qui entraîne un affaissement du pont à air. Ce phénomène est engendré notamment par les forces de capillarité lors de l'opération de séchage.

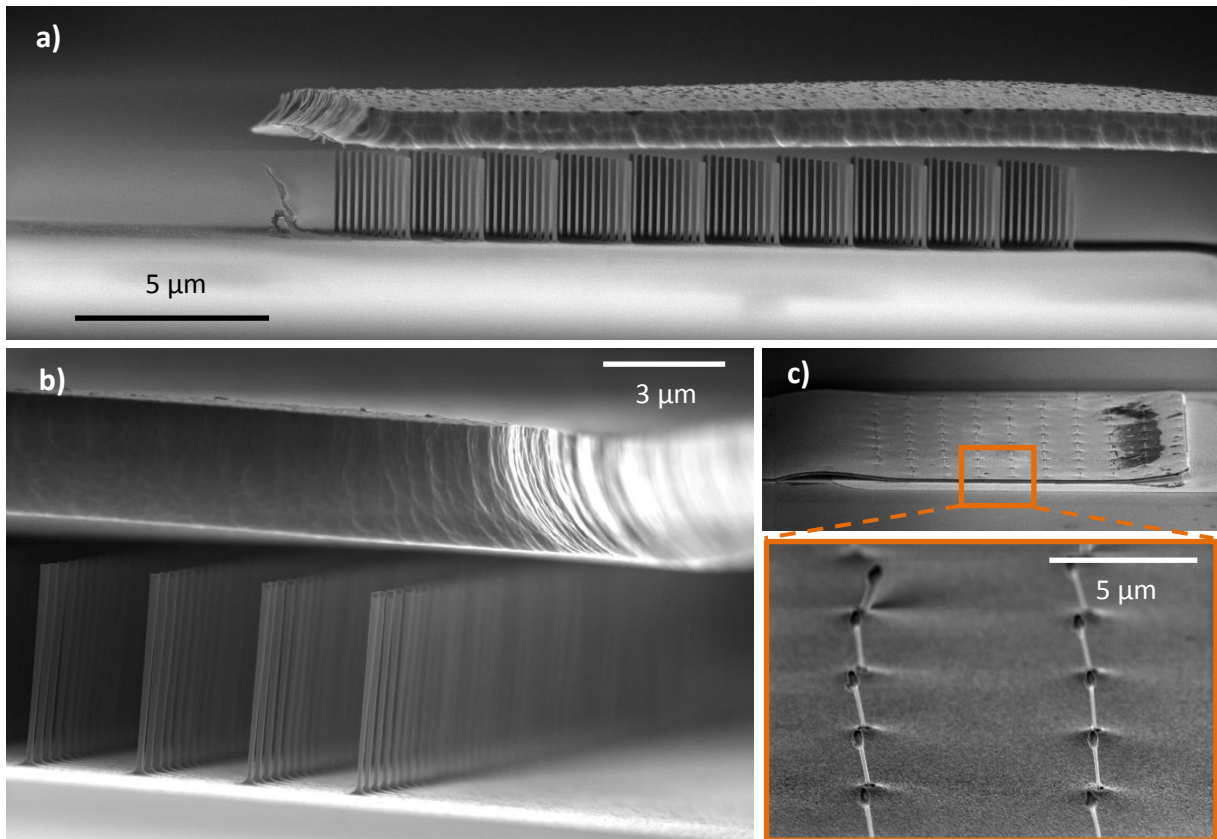


Figure 62 : Images MEB d'un capteur montrant a-b) la surévaluation, c) l'affaissement du contact supérieur

Au final, le capteur est composé d'un réseau 3D de nanofils contacté électriquement à leurs deux extrémités (Figure 63). La structuration du matériau sacrificiel permet d'avoir un angle relativement doux pour limiter les contraintes dans le pont à air (vue en coupe). De plus, l'intégralité des résidus organiques est éliminée y compris ceux dans les réseaux de nanofils.

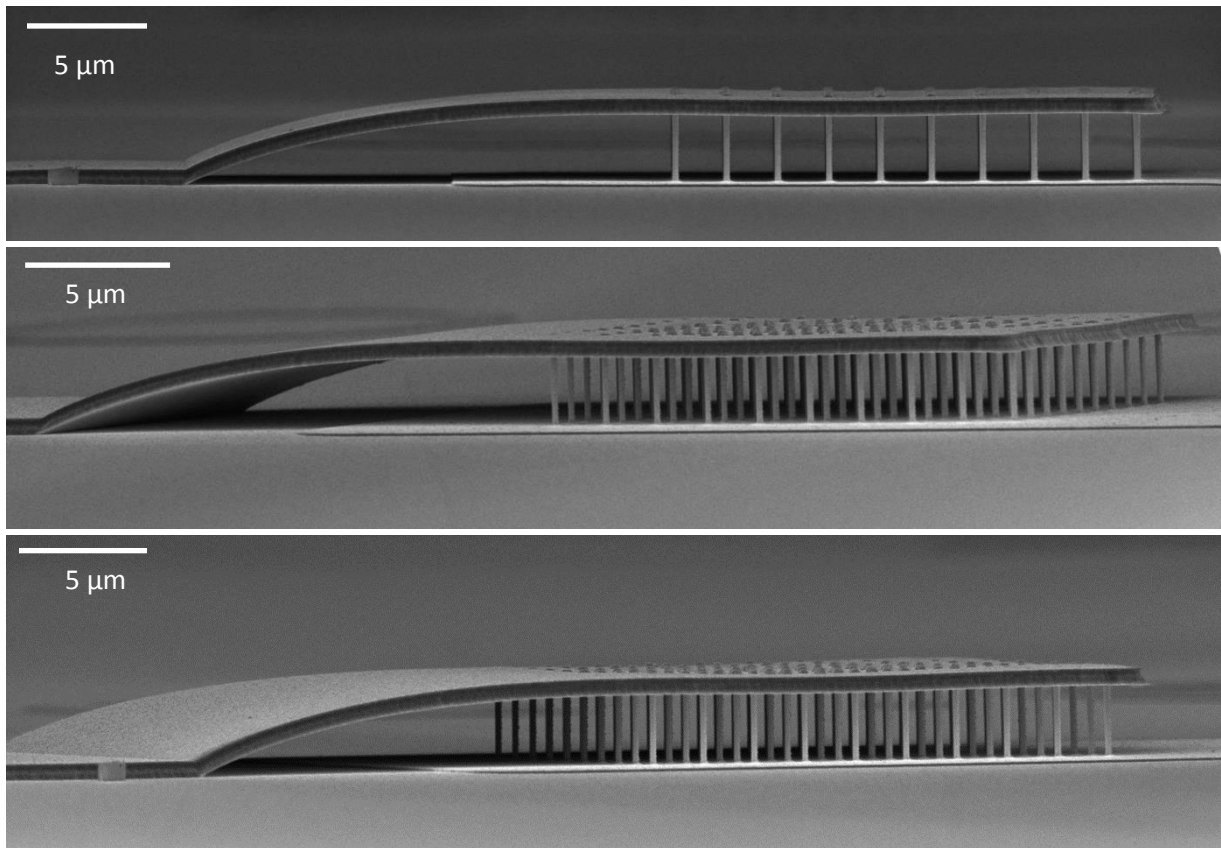


Figure 63 : Images MEB de différentes vues en coupe d'un capteur montrant que l'intégralité des résidus organiques a été éliminée sans endommager les réseaux de nanofils

2.2.3 Réalisation de contacts à faible hauteur de barrière Schottky

Dans le but d'optimiser la réalisation des contacts, une approche alternative à base de contacts faiblement résistifs a été développée. L'objectif est de moduler la hauteur de barrière du contact (ϕ_b) en changeant le matériau à l'interface semiconducteur/métal. Cela a pour conséquence de moduler le passage des porteurs de charges à travers la bande interdite et d'influer sur le travail d'extraction du métal. Cette problématique sera développée dans le chapitre 3.

Une des solutions pour obtenir de manière reproductible des contacts avec des propriétés électriques stables se base sur l'utilisation de siliciure [219], [220]. Un siliciure est un alliage de silicium. C'est donc une variété d'intermétallique, obtenue par activation thermique d'une couche de métal sur du silicium.

La technique de saliciure (de l'anglais « salicide » contraction de « self-aligned silicide » pour « siliciure autoaligné ») est la plus utilisée en microélectronique [221], [222]. Cette approche permet de ne pas

avoir recours aux procédés de photolithographie pour localiser la présence du silicium. Ce phénomène d'auto-alignement est très intéressant, notamment pour les approches 3D où l'extrémité supérieure des nanofils est difficile d'accès. La réaction de siliciuration est très sensible aux impuretés à la surface du silicium comme l'oxyde natif. En présence d'oxyde la réaction n'a pas lieu. Ainsi le métal peut être retiré par gravure sélective. Le métal choisi est le nickel [223], qui remplace le cobalt dans les transistors CMOS depuis le nœud technologique 65 nm. Les mécanismes de formation de ces siliciures de nickel ont été largement étudiés aussi bien dans la configuration de couche mince [223] que pour des nanostructures (Figure 64) [224].

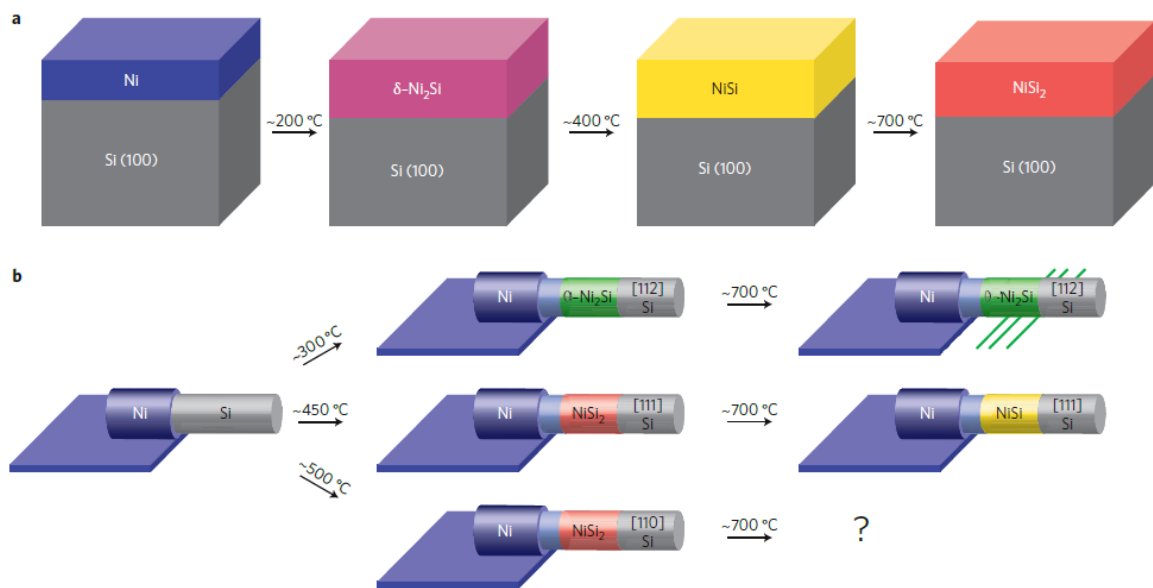


Figure 64 : Formation des différentes phases de siliciure de nickel dans le cas a) des couches minces et b) des nanofils

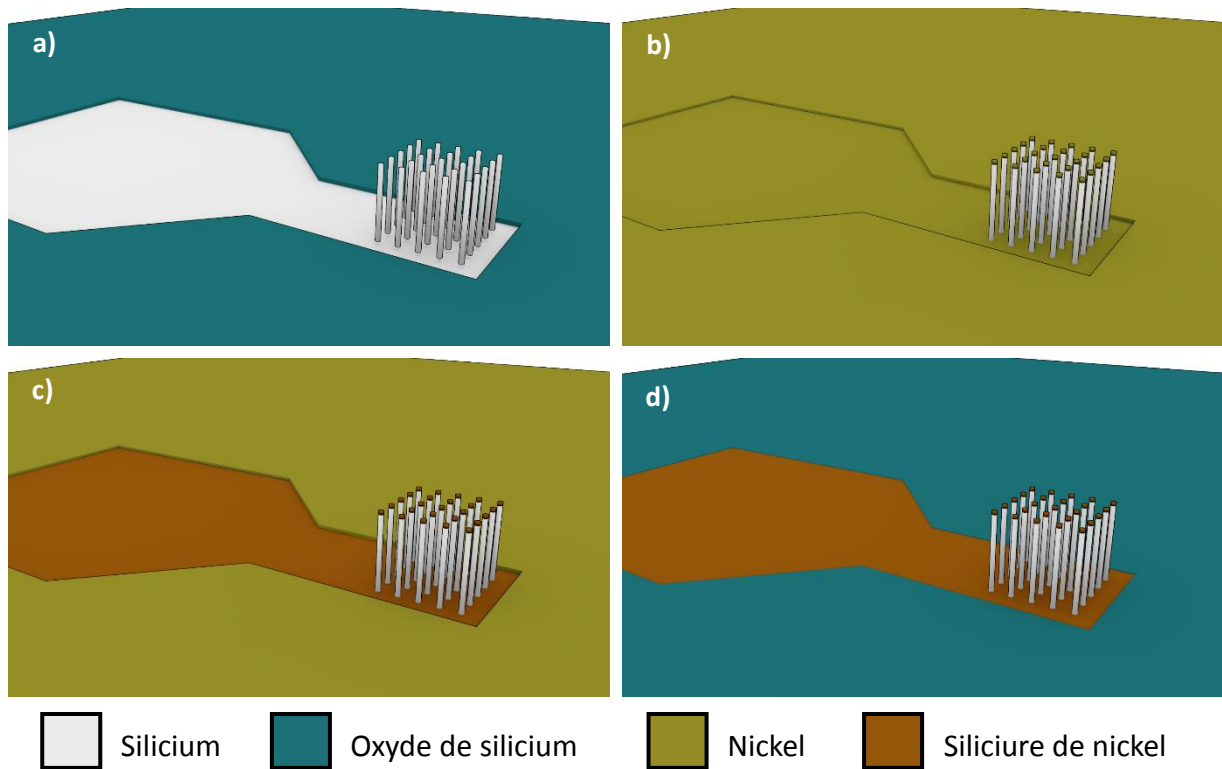


Figure 65 : Réalisation des contacts en siliciure de nickel : a) réseau de nanofils, b) dépôt de nickel (jaune), c) recuit de diffusion pour former le siliciure de nickel (marron), d) retrait du nickel

Une alternative pour réaliser simultanément des siliciures de nickel aux deux extrémités du nanofil a été développée. La première étape consiste à déposer une couche de nickel par évaporation (Figure 65.b). Ensuite la réaction de siliciuration est provoquée par un recuit thermique (Figure 66.c). Grâce à la présence de l'oxyde, cette réaction n'a lieu qu'aux emplacements des contacts. Finalement, le nickel non transformé est retiré par gravure humide à l'aide d'une solution d'attaque « piranha » (Figure 65.d) pour obtenir des nanofils siliciurés aux deux extrémités (Figure 66.b)

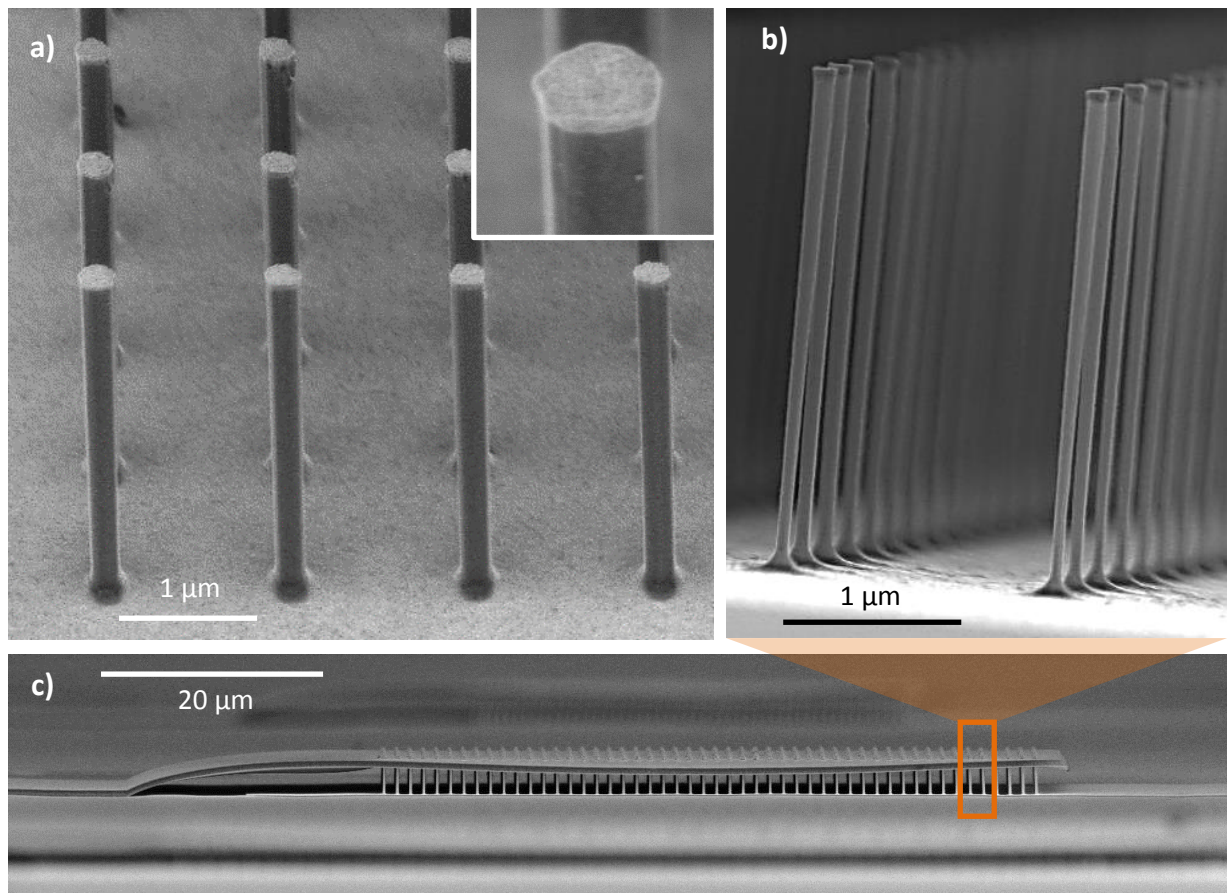


Figure 66 : a) images MEB du réseau de nanofils après le dépôt de nickel avec en insert le sommet du nanofil, b) nanofils siliciurés aux deux extrémités, c) nanofils intégrés dans un dispositif fonctionnel

2.2.4 Assemblage

Pour pouvoir être testés sous gaz, les capteurs doivent être montés en boîtier. La configuration du banc de test est compatible avec les boîtiers TO-5 et TO-8. L'avantage des TO-8 est de disposer de 16 broches pour contacter un maximum de capteurs ainsi que d'une plus grande surface d'accueil pour le composant.

Après la dernière étape de fabrication, le wafer est découpé par clivage en carrés de 5 mm². Ensuite, ces puces sont reportées sur le boîtier grâce à une colle époxy. L'étape finale de l'assemblage consiste à réaliser les contacts entre le boîtier et la puce par câblage par fil (wire bonding) à l'aide d'une microsouduse. Pour diminuer les résistances de contacts, le fil est en aluminium ce qui permet d'avoir un contact aluminium/aluminium. Finalement les capteurs sont prêts à être testés (Figure 67).

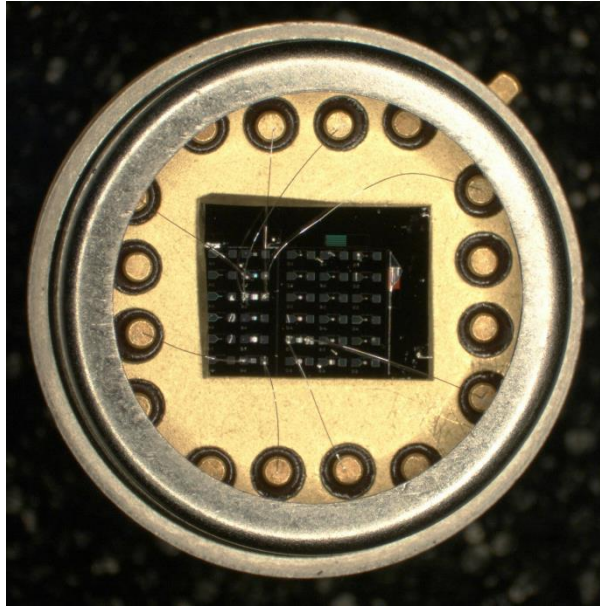


Figure 67 : Capteurs montés en boîtier : les fils en aluminium de 25 μm de diamètre font la connexion entre les contacts du composant et le boîtier

Conclusion

Ce deuxième chapitre a été consacré au développement d'un procédé à grande échelle, compatible CMOS pour obtenir un capteur basé sur une architecture 3D à nanofils (Figure 68). Dans un premier temps un procédé top-down a été mis au point pour réaliser des réseaux de nanofils verticaux de silicium avec une approche grande échelle et reproductible. La première étape consiste à réaliser un masque par photolithographie optique. Le profil des motifs obtenu est primordial pour la suite du procédé. La deuxième étape consiste à transférer le dessin du masque dans le substrat par gravure plasma. Différentes recettes ont été développées pour obtenir des nanofils verticaux : une recette continue et une autre basée sur le procédé Bosch qui augmente significativement le ratio surface sur volume par rapport à la première. La troisième étape est l'amincissement des nanofils par oxydation sacrificielle, qui permet au final d'obtenir des nanofils d'un diamètre de l'ordre de 100 nm et d'une hauteur de 3 μm . L'association de ces trois étapes permet un parfait contrôle de tous les paramètres du réseau de nanofils : hauteur, diamètre, position, espacement entre nanofils, nombre de nanofils...

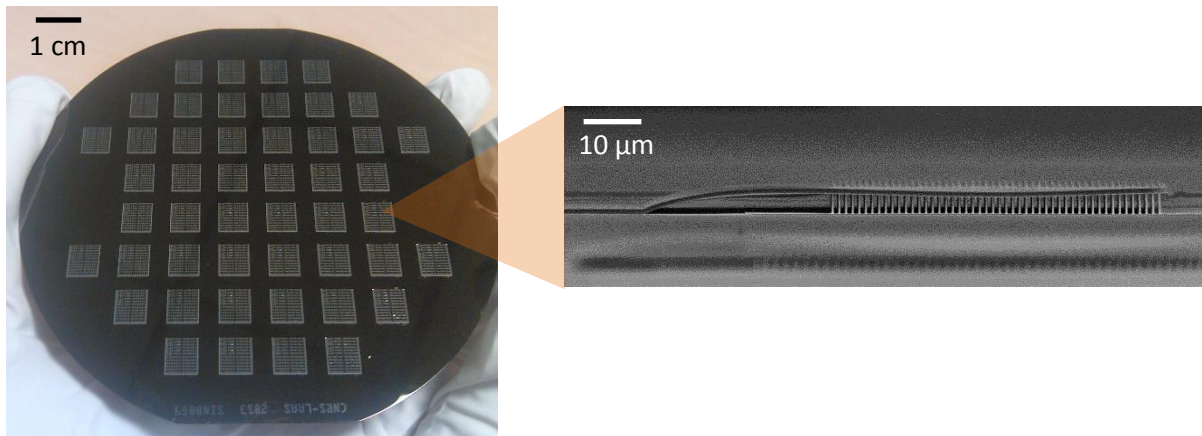


Figure 68 : Photo d'un substrat 4 pouces à la fin du procédé de fabrication des capteurs et image MEB d'un capteur

La deuxième partie de ce chapitre concerne la réalisation de contacts pour finaliser l'architecture 3D. Une approche générique à tous types de matériaux est présentée en premier. Elle se base sur un procédé dit « etch-back » pour mettre en forme le contact inférieur. Dans la continuité, une méthode fondée sur la technique du pont à air est mise en œuvre pour réaliser le contact supérieur. Cette démarche est similaire à la précédente, mais repose sur l'utilisation d'un matériau sacrificiel. En parallèle, un procédé est proposé pour la fabrication de contacts à base de siliciure de nickel, tout en s'affranchissant des problèmes liés à la diffusion de celui-ci dans le silicium.

Pour conclure, le procédé développé a permis la fabrication de composants 3D à base de nanofils de silicium. Ces dispositifs ont été réalisés par une approche grande échelle, CMOS, avec peu d'étapes technologiques et modulable selon les besoins comme diminuer les résistances de contacts. A la suite de la validation des propriétés structurelles de cette architecture 3D (Figure 68), le prochain chapitre est dédié à la caractérisation électrique et sous gaz des dispositifs 3D à nanofils pour évaluer les potentialités en tant que capteur de gaz et entériner cette approche.

Chapitre 3 – Caractérisation électrique, morphologique et sous gaz du dispositif 3D à nanofils

Ce troisième chapitre est dédié à la caractérisation des dispositifs 3D à nanofils réalisés par l'approche décrite au Chapitre 2. Dans la première partie, l'accent sera mis sur la compréhension des mécanismes de fonctionnement du dispositif, à l'aide de diverses mesures électriques corrélées à la problématique du contact électrique sur les semi-conducteurs. Puis dans la deuxième partie les capteurs seront testés sous diverses atmosphères gazeuses pour extraire les performances comme la sensibilité, la sélectivité ou encore le seuil de détection.

3.1 Caractéristiques électriques du dispositif 3D à nanofils

La réalisation de dispositifs fonctionnels à base de nanofils pose de nombreux verrous technologiques, comme l'adressage à grande échelle, ordonnés et reproductibles de réseaux de nanostructures (cf. Chapitre 1 & 2). Un autre enjeu consiste à réaliser des contacts faiblement résistifs. Ce point est d'autant plus crucial compte tenu du côté unidimensionnel des nanostructures. En général, pour un fonctionnement optimal des composants, le courant traversant les nanofils est maximisé grâce à une réduction de la chute de tension au niveau du contact.

3.1.1 Résistance de contact

Pour débiter ce chapitre, un état des lieux synthétique sera proposé, centré sur la problématique du contact électrique sur des nanostructures semi-conductrices. Dans cette étude, nous évoquerons les contacts Schottky et leurs mécanismes de fonctionnement, ainsi que l'influence des paramètres géométriques. Finalement, cette analyse permettra de converger vers un modèle équivalent du dispositif.

3.1.1.a Problématique du contact électrique sur semi-conducteur

Le contact électrique entre un semi-conducteur et un métal est défini par une succession de résistances placées en série. Par exemple, dans le cas d'un transistor planaire, on retrouve la résistance

de défocalisation, de diffusion, d'accumulation et de contact (Figure 69.a). En fonction du degré de miniaturisation du composant, ces résistances sont plus ou moins prépondérantes (Figure 69.b). Une ingénierie des contacts devient dès lors indispensable pour maîtriser le fonctionnement des composants semiconducteurs.

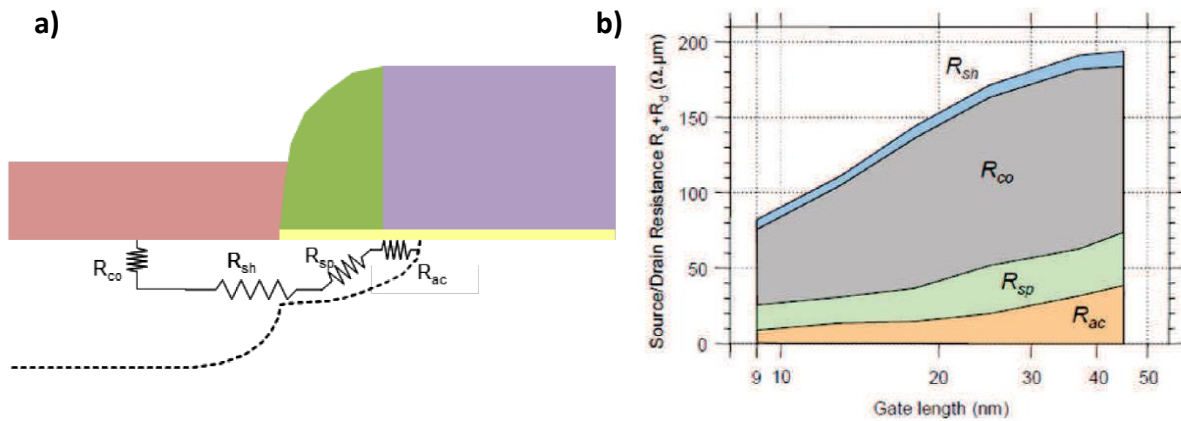


Figure 69 : a) Représentation schématique des contributions des résistances associées à l'architecture S / D d'un MOSFET: résistance de contact (R_{co}), résistance de diffusion (R_{sh}), résistance de défocalisation (R_{sp}) et résistance d'accumulation (R_{ac}) [225], b) évolution de l'importance des résistances séries en fonction du degré de miniaturisation [226]

L'objectif est alors de réduire au maximum ces résistances. En effet dans le cas des capteurs, une résistance d'accès élevée engendre un bruit de mesure important et donc une chute de la sensibilité aux perturbations extérieures.

3.1.1.b Les contacts Schottky

Du point de vue électronique, le comportement d'un semi-conducteur ou d'un métal est gouverné par la théorie des bandes. Pour un matériau semi-conducteur massif non dopé, la bande de valence est pleine et celle de conduction est vide. Elles sont séparées par la bande interdite de largeur E_g , appelée aussi « gap » (Figure 70.a-b). Associée à un métal, une interaction se produit entraînant un équilibre thermodynamique du système, se traduisant par l'alignement des niveaux de Fermi des deux matériaux [224]. Cependant, une barrière énergétique notée ϕ_{SB} ou ϕ_b , appelée barrière Schottky apparaît à l'interface (Figure 70.c-d). Cela s'explique par la différence des travaux de sortie (ou travaux d'extraction) entre les deux matériaux [227]–[232]. Le travail de sortie, noté ϕ_m , se définit comme l'énergie minimale qu'il faut fournir pour arracher un électron au métal.

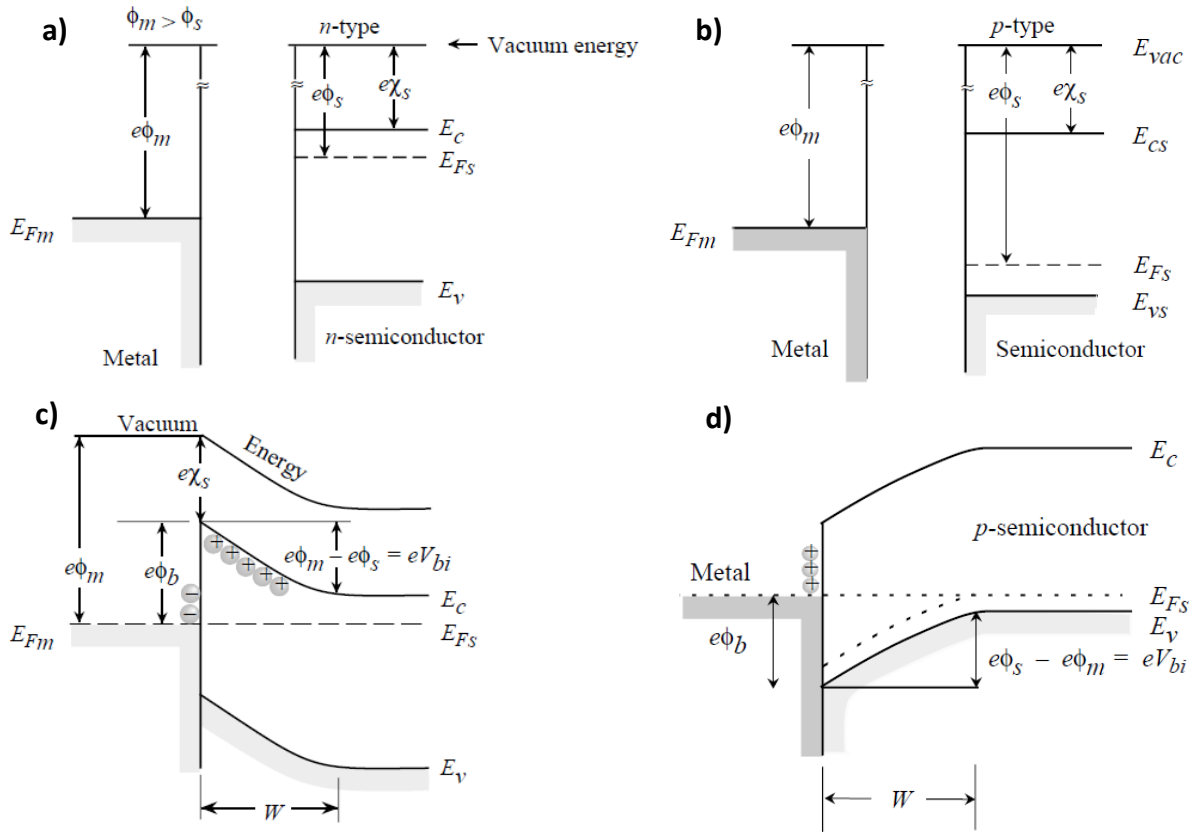


Figure 70 : Diagramme de bande d'un semiconducteur et d'un métal séparé : a) cas d'un semiconducteur de type n, b) de type p. Formation d'un contact Schottky pour un semiconducteur de c) type n et d) de type p [233]

La présence de cette barrière a été expliquée par Walter Schottky. Elle est causée par la zone de charge d'espace au niveau de l'interface. En effet, l'injection d'un courant dans de tels contacts est liée à la capacité des porteurs de charges à franchir une barrière dont la valeur est égale à la différence entre le travail de sortie de chacun des matériaux. Cette barrière est propre à chaque couple de matériaux et s'oppose au passage des porteurs électroniques. Elle est régie par les équations suivantes, respectivement pour un type n (EQ.9) et p (EQ.10) :

$$e\phi_{bn} = e(\phi_m - \chi) \quad (\text{EQ. 9})$$

$$e\phi_{bp} = E_G - e(\phi_m - \chi) \quad (\text{EQ. 10})$$

Avec e la valeur absolue de la charge de l'électron, ϕ_b la barrière de potentiel, E_G la largeur de la Bande Interdite, ϕ_m le travail de sortie du métal et χ l'affinité électronique du semi-conducteur. Dans le cas du silicium $E_G = 1,12$ eV et $\chi = 4,05$ eV. Dans le cas où la hauteur de barrière est nulle ou négative, il y a formation d'un contact transparent. Dans cette configuration, l'interface métal/semi-conducteur devient invisible pendant la mesure de la résistance globale.

Dans la réalité, d'autres phénomènes sont à prendre en considération, mais complexifient grandement le modèle. Par exemple, l'oxyde natif sépare le métal du semi-conducteur et influe sur les hauteurs de barrières. De plus, les états d'interface ne sont pas négligeables et piègent certains porteurs au niveau de l'interface.

Le franchissement de cette barrière Schottky par les porteurs peut être réalisé selon trois mécanismes. Le premier est l'émission thermo-ionique (TE) : dans ce cas-là, les porteurs électriques sautent par-dessus la barrière d'énergie (Figure 71 – flèche bleue) grâce à une température ou une polarisation externe suffisante [234]. Ce mécanisme tend à dominer dans le cas des semi-conducteurs faiblement dopés. Par ailleurs, ce phénomène est directement utilisé dans les microscopes électroniques à balayage au niveau de la source électronique (les filaments de tungstène et les cristaux de LaB₆). La caractéristique courant-tension résultante est redressée.

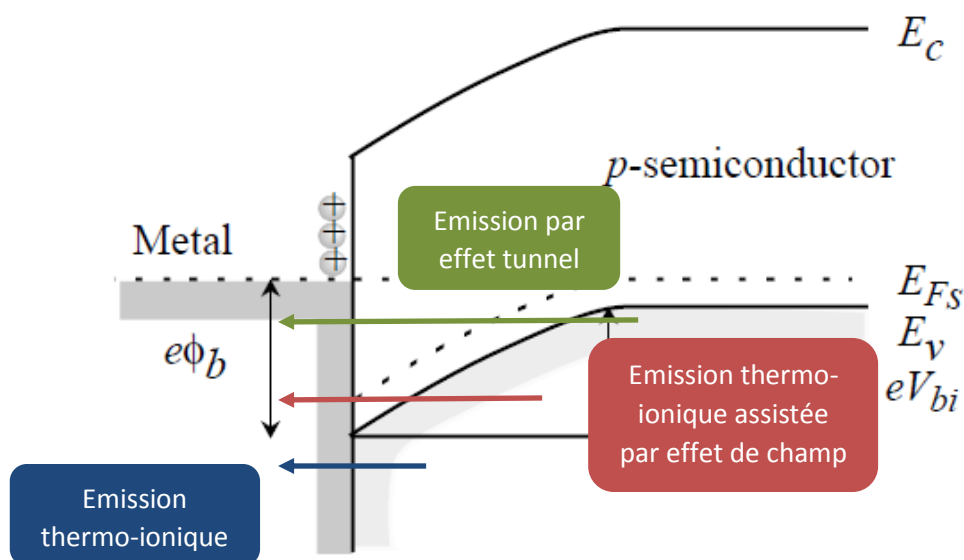


Figure 71 : Mécanismes de conduction des porteurs à travers une barrière d'énergie à l'interface métal/semi-conducteur : émission thermo-ionique (bleu), thermo-ionique assistée par effet de champ (rouge) et l'effet tunnel (vert)

Le deuxième mécanisme est le transport par effet tunnel (ou émission de champ – FE). Cela correspond à la capacité d'un porteur à franchir une barrière alors que son énergie est inférieure à l'énergie minimale requise pour sauter cette barrière (Figure 71 – flèche verte). Ce type de transport est fortement dépendant de l'épaisseur et de la hauteur de la barrière, mais permet le franchissement de celle-ci sans consommation d'énergie. On le retrouve principalement pour des gammes de dopage élevées. Cela a pour conséquence de générer une caractéristique courant-tension linéaire et d'être le mécanisme de conduction principal d'un contact ohmique.

Le troisième mécanisme résulte de la combinaison des deux premiers pour donner l'émission thermo-ionique assistée par champ électrique (TFE) (Figure 71 – flèche rouge). Dans ce cas-là, les porteurs sont excités thermiquement pour atteindre un niveau d'énergie où la barrière est plus étroite [235]. Ainsi, l'émission de champs se retrouve favorisée, notamment pour des niveaux de dopage intermédiaires. C'est la configuration la plus favorable pour minimiser les résistances de contacts. De ce fait, la résistivité du contact peut se mettre en équation sous la forme [226], [236] :

$$\rho_c \approx \exp\left(\frac{4\pi\sqrt{\varepsilon}m^*}{h} \times \frac{\phi_b}{\sqrt{N_D}}\right) \quad (\text{EQ. 11})$$

Avec ε la permittivité du semi-conducteur, m^* la masse effective des porteurs, h la constante de Planck et N_d le dopage de l'interface. La hauteur de barrière et le dopage agissent exponentiellement sur la résistivité spécifique de contact ρ_c .

3.1.1.c Approches pour réduire la résistance de contact

L'objectif est de favoriser le passage des porteurs, que ce soit par effet tunnel ou émission thermoélectronique. D'après l'équation précédente deux paramètres entrent en jeu pour diminuer la résistance de contact entre le métal et le semi-conducteur : la hauteur de barrière et le dopage.

En augmentant le dopage du semi-conducteur au niveau de l'interface, le mécanisme de transport par effet tunnel se retrouve favorisé. Cette solution a été mise en place dans l'industrie des semi-conducteurs grâce à la technique d'implantation ionique. Cependant même si cette approche a fait ses preuves pour le cas de matériaux massifs, elle semble peu adaptée aux nanostructures. En effet, l'enjeu est d'arriver à doper les extrémités des nanofils sans modifier les propriétés du milieu. Différentes méthodes ont été investiguées, mais elles sont basées sur des croissances complexes ou un dopage localisé [229], [230] difficile à mettre en place d'un point de vue industriel.

L'autre solution pour favoriser le passage des porteurs est de réduire la hauteur de barrière. Dans ce cas, le choix du métal devient crucial dans le but d'ajouter le travail d'extraction. De nombreuses expériences sur silicium ont permis d'extraire les hauteurs de barrière Schottky expérimentales et de les comparer avec la théorie (Figure 72) [237]. Un premier constat est l'écart significatif entre les données théoriques et expérimentales. L'explication provient du verrouillage du niveau de Fermi au centre de la bande interdite, qui entraîne une quasi-indépendance entre le travail d'extraction du métal et la hauteur de la barrière. Cependant, malgré de nombreuses recherches sur le sujet, l'origine de ce phénomène n'est pas encore déterminée et reste ouverte au débat [225]. Pour s'approcher des

valeurs théoriques plusieurs pistes sont considérées, comme l'ajout d'une fine couche d'oxyde à l'interface ou la passivation des liaisons pendantes [238].

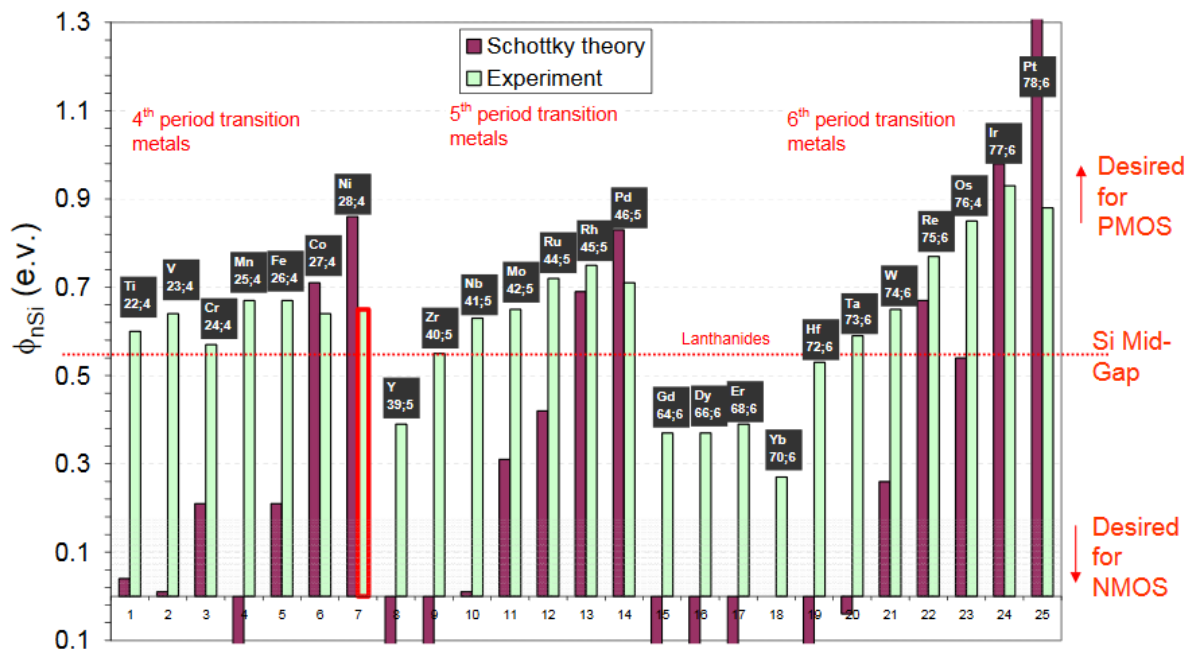


Figure 72 : Hauteurs de barrière de Schottky théoriques (bordeaux) et expérimentales (vert) pour différents métaux de transition dans le cas du silicium de type n [237]

Parmi les nombreux métaux étudiés, on retrouve les siliciures qui sont des alliages entre métal et silicium : NiSi, PtSi, CoSi₂, TiSi₂,... Les siliciures sont très prisés pour la fabrication de contacts source/drain faiblement résistifs pour les transistors. En effet parmi leurs avantages, on retrouve le caractère volumique du contact. Pendant l'étape d'activation thermique, une partie du métal diffuse dans le silicium pour former un composé stœchiométrique : M_xSi_y (avec M le métal choisi) [223], [224], [239], [240]. Cette configuration métal/siliciure permet de s'affranchir des défauts de surface pouvant augmenter la hauteur de barrière, contrairement à l'interface métal/silicium. La hauteur de barrière Schottky des couples de matériaux utilisés dans la thèse est donnée par le Tableau 5.

Tableau 5 : Hauteurs de barrières Schottky pour différents couples métal/semiconducteur [241], [242]

| | <i>n</i> Si | <i>p</i> Si |
|-------------------------|-------------|-------------|
| <i>Aluminium</i> | 0,2 eV | 0,92 eV |
| <i>Nickel</i> | 1,1 eV | 0,02 eV |
| <i>NiSi₂</i> | 0,67 eV | 0,43 eV |

3.1.1.d Influence de la géométrie des contacts

Par rapport au cas des matériaux massifs, un autre paramètre est à prendre en considération : la géométrie du contact. Dans notre configuration, les contacts sont constitués de matériaux identiques, mais ont des géométries distinctes. Cela a une importance notable sur la surface du contact (Figure 73). Pour le contact supérieur, les lignes de courants sont distribuées de manière tridimensionnelle, perpendiculairement à l'interface nanofil/contact. De plus, le contact englobe l'extrémité du nanofil ce qui diminue la résistance du contact qui est inversement proportionnelle à son aire. En revanche, le contact inférieur est planaire, ce qui entraîne une diminution de la surface métal/semiconducteur et une augmentation de la résistance électrique du contact.

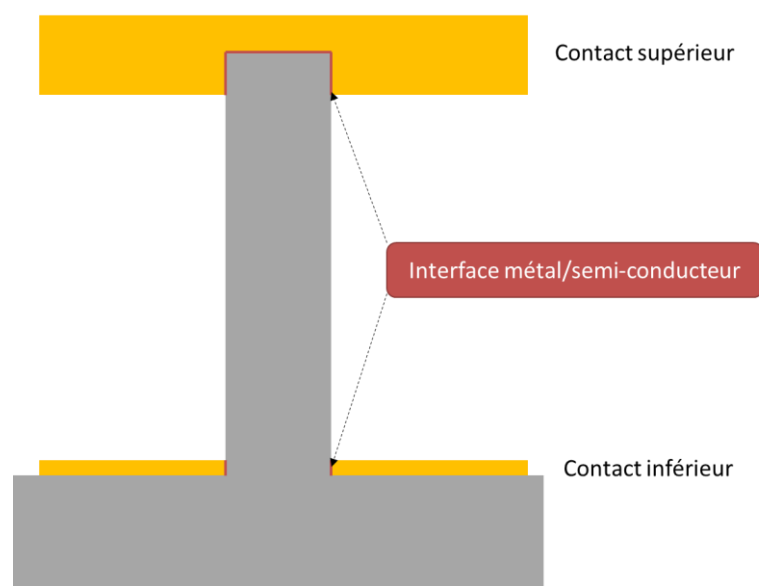


Figure 73 : Différence de la configuration géométrique entre le contact inférieur et supérieur pour le dispositif 3D à nanofils. L'interface métal/semi-conducteur est matérialisée en rouge.

Différentes études ont montré que la géométrie du contact a une influence sur la densité de courant. Hu *et al.* ont comparé plusieurs configurations de contacts : contact 3D, 2D et 1D (Figure 74.a) [243]. Le contact 3D représente le cas où le dépôt du métal est fait directement sur le volume du nanofil. Le 2D correspond au cas où le contact est planaire. La configuration 1D incarne le cas des siliciures, à savoir lorsque le contact est dans le volume du nanofil.

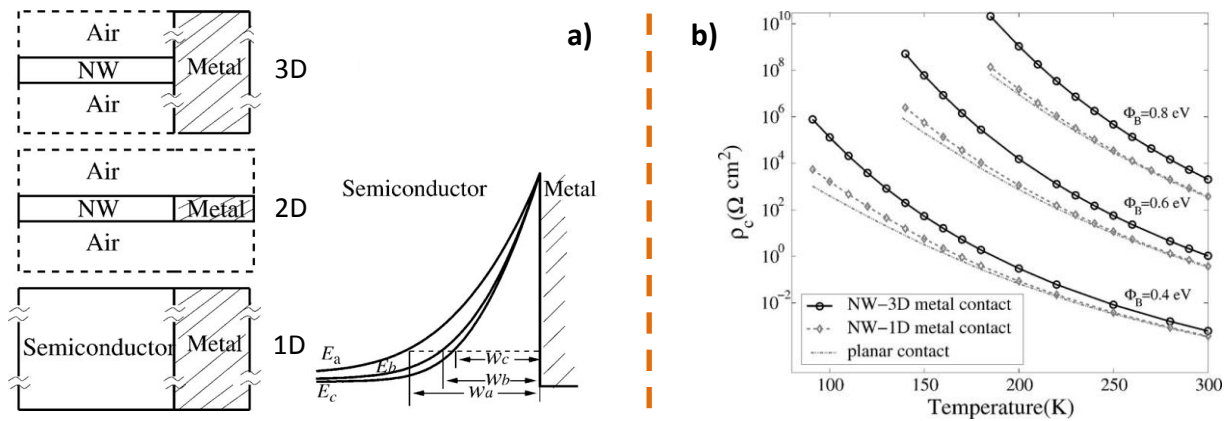


Figure 74 : a) Configuration des contacts 3D, 2D et 1D et simulation de l'évolution de l'épaisseur de la zone de déplétion pour les trois configurations précédentes (respectivement w_a , w_b , w_c) b) Résistivité des contacts pour chaque configuration pour différentes températures et hauteurs de barrières [243]

Cette étude met en avant le fait que la résistivité du contact dépend aussi bien du diamètre du nanofil que de la configuration du contact (1D, 2D, 3D). Lorsque le rayon du nanofil diminue, la résistivité du contact augmente puisque la surface totale du contact est réduite. Cet effet est encore plus amplifié dans le cas des contacts 3D où la variation de la surface est manifeste. La configuration optimale pour réduire la résistance spécifique est le contact 1D, car la barrière Schottky est plus fine par rapport aux contacts 3D (Figure 74.b). De plus, cette configuration est moins dépendante du diamètre des nanofils, paramètre lui-même lié à la hauteur de barrière. Ainsi, la configuration est plus fiable pour étudier les changements qui se produisent au niveau du nanofil car la résistance de contact est moins dépendante des dimensions des nanofils. La configuration 3D, quant à elle, est plus sensible aux variations des propriétés du nanofil (dimension, zone de déplétion) [243].

3.1.1.e Modèle électrique du dispositif 3D à nanofils

Le modèle électrique équivalent d'un nanofil contacté électriquement est représenté Figure 75 [244]. Il s'agit d'une résistance (R_{Si}) intercalée entre deux diodes placées tête-bêche (D_A et D_B) [239]. La résistance représente la contribution du nanofil traversé, alors que les diodes représentent celle des contacts.

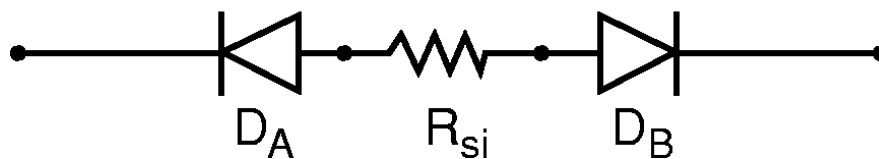


Figure 75 : Modélisation électrique d'un nanofil adressé électriquement à ses extrémités [239]

Selon la configuration choisie, le poids relatif de chacun des éléments sur la contribution électrique globale va varier. Conséquence de l'orientation opposée de chacune des diodes, une seule des deux va s'exprimer pour une polarisation donnée.

Dans le cas des siliciures de platine, des mesures en température ont permis de faire apparaître deux régimes de fonctionnement [245]. En fonction de la gamme de températures, la résistance de la diode en inverse ($R_{Schottky}$) ou celle du nanofil semi-conducteur (R_{Si}) devient prépondérante. Pour les températures ambiantes, c'est la résistance du semi-conducteur qui gouverne la conduction.

$$R_{Si}(T) = R_{Si}(300) \times \left(\frac{T}{300}\right)^\alpha \quad (\text{EQ. 12})$$

Avec α ($\approx 1,5$ pour le silicium) une constante propre au matériau et $R_{Si}(300)$ la résistance du silicium à 300 K [245]. Pour des températures plus faibles, c'est la diode en inverse qui prédomine. Les mécanismes mis en jeu sont les mêmes que ceux décrits pour les contacts Schottky : émission thermo-ionique et effet tunnel. La résistance peut être approchée par :

$$R_{Schottky}(T) = \frac{k}{S q A^* T} \times \exp\left(\frac{q \phi_b}{k T}\right) \quad (\text{EQ. 13})$$

Avec S la surface de la jonction et A^* la constante effective de Richardson [245].

Le composant réalisé est composé d'un réseau 3D de nanofils contactés électriquement à chaque extrémité. Son modèle électrique équivalent est alors une association en parallèle du modèle électrique d'un nanofil (Figure 76) [244].

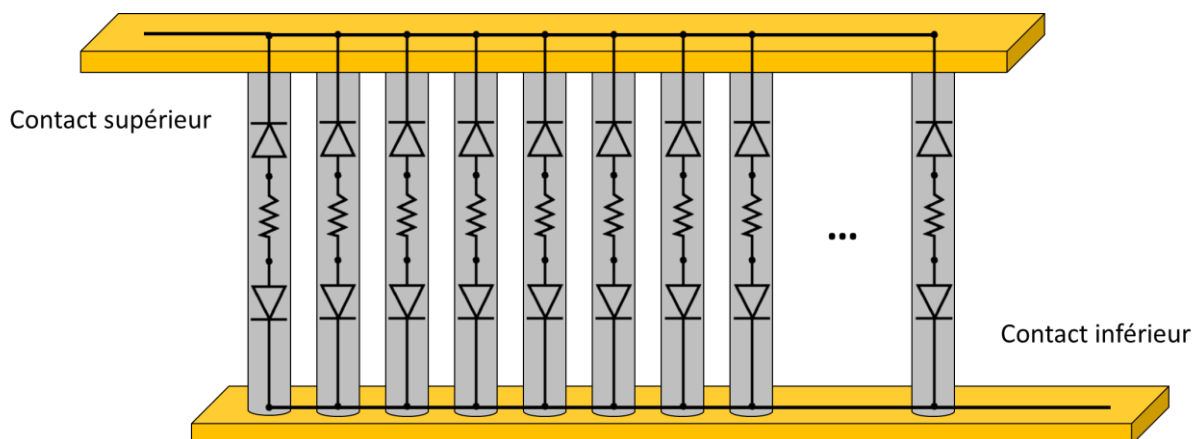


Figure 76 : Modélisation électrique du capteur réalisé

3.1.2 Caractéristiques courant-tension du dispositif 3D à nanofils : courbes I(V)

L'objectif est de déterminer si le fonctionnement à température ambiante du dispositif est gouverné par la résistance de contact nanofil/métal ou par la résistance série du nanofil. Pour cela, une station « quatre-pointes » équipée d'un plateau chauffant est utilisée. Un testeur paramétrique (Keysight 4156C Precision Semiconductor Parameter Analyzer) adapté aux bas courants est relié à cette station, permettant de mesurer des courants de l'ordre du femtoampère.

3.1.2.a Cas contact Alu/Silicium

Dans un premier temps, les dispositifs réalisés avec des nanofils de silicium dopés p et contactés par un dépôt d'aluminium sont investigués. Une première étude sur l'influence du nombre de nanofils sur le comportement électrique du capteur a été menée à température ambiante (25°C). La Figure 77.a présente les caractéristiques électriques en sortie des capteurs pour différentes tailles de réseaux : 25, 100, 400, 2 500 et 10 000 nanofils. La plage de tension balayée est comprise entre -1 et +1 V et le courant mesuré varie entre 100 et 500 pA. Afin de caractériser les fuites au sein des composants, la réponse en courant est tracée, ainsi que le retour de ce courant vu par l'autre pointe sur un même graphique. Par conséquent, deux courbes de signes opposés sont obtenues. Le premier constat met en évidence que les capteurs n'ont pas un comportement ohmique quel que soit le nombre de nanofils. En effet, le courant ne varie pas linéairement avec la tension appliquée. Cela était attendu, la barrière de potentiel à l'interface étant relativement élevée pour ce couple semi-conducteur/métal.

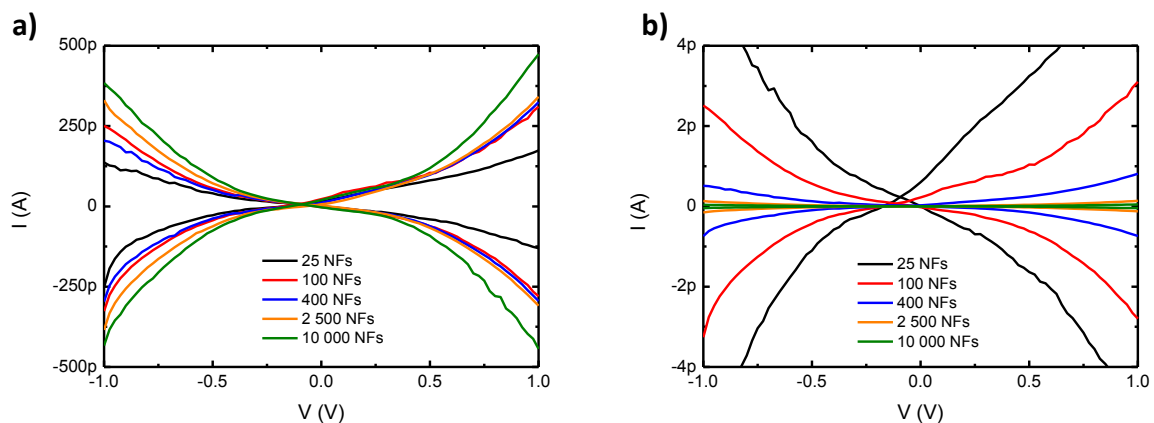


Figure 77 : Caractéristiques électriques de sortie pour différents nombres de nanofils a) par capteur, b) par nanofil

Un deuxième constat montre que le nombre de nanofils a une influence sur le niveau de courant de sortie. Il semble évident que la multiplication des chemins de conduction soit une configuration plus favorable au passage du courant. Pour un réseau de 25 nanofils, le courant de sortie est voisin de 200

pA, alors que pour 10 000 nanofils, il est proche de 500 pA. Le fait de multiplier le nombre de nanofils par 400 permet à peine de doubler le courant total de sortie.

Lorsque le niveau de courant est ramené à un nanofil unique, la conduction au sein du nanofil est différente selon la taille du réseau (Figure 77.b). L'explication provient de la variabilité induite par le procédé de fabrication du dispositif 3D à nanofils, alors que la hauteur de barrière du contact est fortement dépendante de la morphologie de l'interface [244]. Pour un capteur avec 25 nanofils, le courant traversant un nanofil est proche de 10 pA, alors que pour un réseau de 10 000, il est inférieur à 100 fA.

Par ailleurs, les caractéristiques électriques sont similaires, malgré une différence morphologique des contacts : un des contacts est planaire alors que l'autre est tridimensionnel [243]. Une coupe FIB permet de visualiser la différence de configuration entre les deux contacts (Figure 78). Pour le contact supérieur la conduction est perpendiculaire à l'interface entre le nanofil et le métal, alors que pour le contact inférieur elle se fait par le matériau massif.

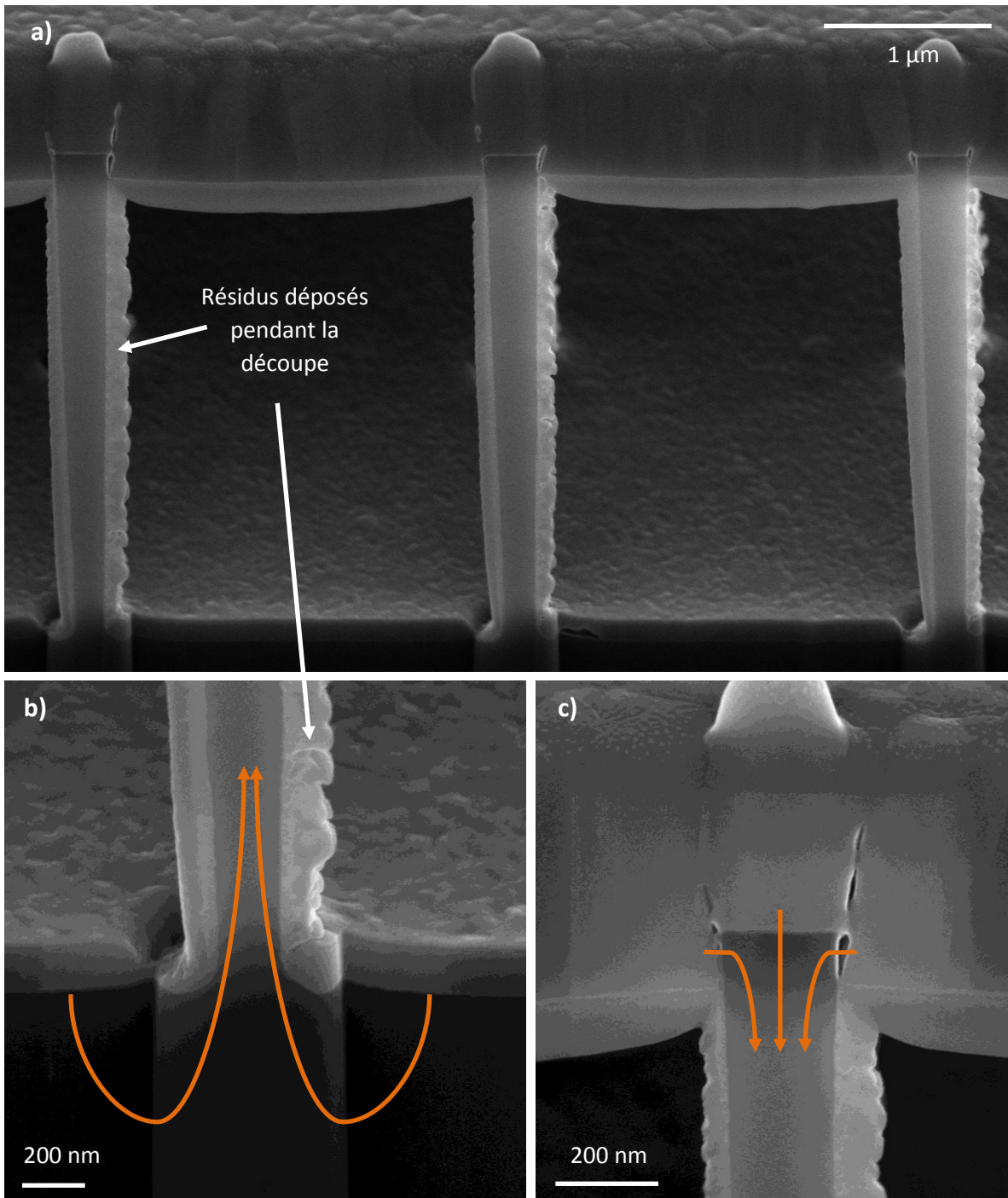


Figure 78 : Images MEB du dispositif 3D à nanofils vu en coupe mettant en évidence la différence de morphologie entre le contact supérieur et inférieur : zoom sur a) le nanofil, b) le contact inférieur, c) le contact supérieur. Représentation des lignes de courant en orange

Pour confirmer que la caractéristique courant-tension est bien gouvernée par la résistance de contact, une étude en température est menée. Les mesures sont faites sur la plage 25°C – 200°C. Les caractéristiques normalisées pour un nanofil pour des réseaux de 25 et 10 000 nanofils sont représentées Figure 79, de manière à considérer les deux cas extrêmes de nos échantillons.

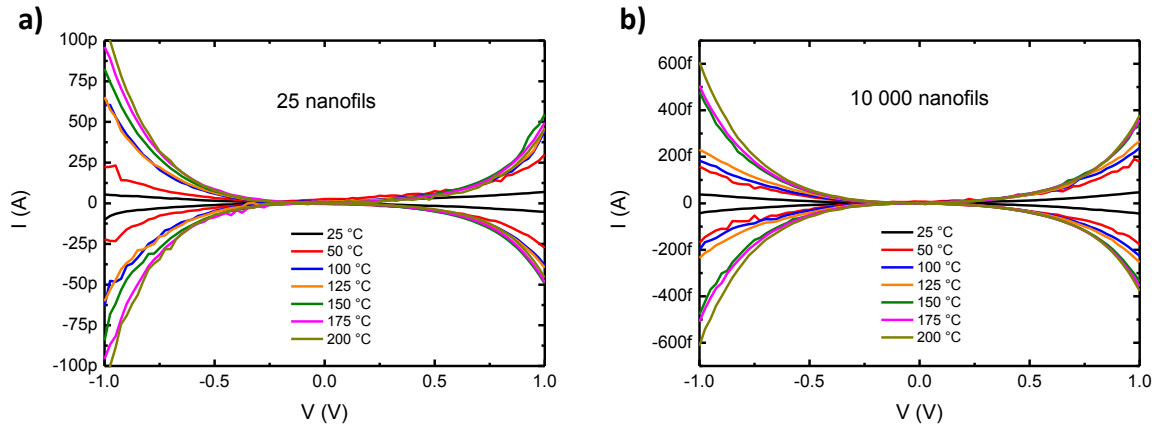


Figure 79 : Caractéristiques courant-tension obtenues pour différentes températures rapportées à un nanofil unique pour des réseaux de a) 25 nanofils et b) 10 000 nanofils

Analytiquement, l'évolution du courant est régit par l'équation [245] :

$$R_{Schottky}(T) = \frac{k}{S q A^* T} \times \exp\left(\frac{q \phi_b}{k T}\right) \quad (\text{EQ. 14})$$

Ainsi, l'augmentation de la température entraîne une diminution exponentielle de la résistance du contact. De plus, l'asymétrie du contact est amplifiée. Par rapport au modèle électrique équivalent proposé précédemment (Figure 75), l'absence d'influence de la diode en direct se confirme. En conséquence, la diode en inverse joue un rôle prépondérant sur le comportement du nanofil, écrasant considérablement l'impact de la résistance du semi-conducteur. Dans cette configuration, le schéma équivalent se résume à une diode en inverse.

En conclusion, ces mesures en températures confirment la domination du contact Schottky sur la conduction globale du capteur lorsque le contact s'effectue entre le silicium et l'aluminium.

3.1.2.b Cas du contact siliciure de nickel/silicium

Une étude similaire a été menée avec des contacts à base de siliciure de nickel afin d'améliorer la reproductibilité [219], [221], [240]. Le comportement du dispositif est toujours contrôlé par les contacts Schottky (Figure 80). Cependant, des différences notables sont observables. Tout d'abord, le courant traversant les dispositifs est bien plus élevé que pour les contacts Al/Si : la gamme de courant est de l'ordre du nanoampère alors qu'elle était précédemment inférieure à 500 pA. En effet, comme la barrière de potentiel a été réduite, davantage de porteurs peuvent la traverser. Par ailleurs, cela confirme la prépondérance du contact dans la conduction électrique du composant.

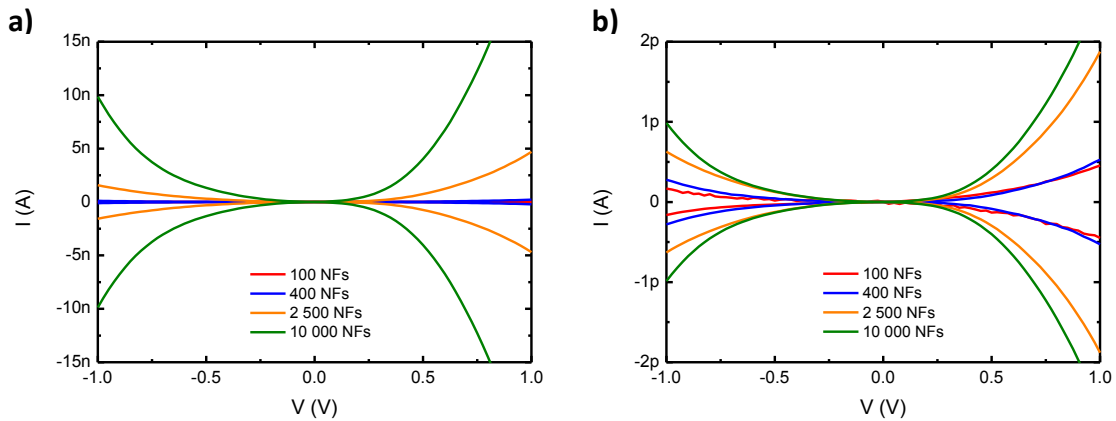


Figure 80 : Caractéristiques électriques de sortie pour différents nombres de nanofils a) par capteur, b) par nanofil

Comme précédemment, la configuration présentant la plus faible résistance électrique globale est celle avec le plus grand nombre de nanofils. En revanche quand le courant est ramené à un nanofil il y a une inversion de la tendance. Dans le cas des siliciures, plus le nombre de nanofils par réseau est élevé et plus le courant les traversant est important. La formation d'un siliciure limite les problèmes d'interfaces qui peuvent introduire une variabilité fil à fil. De plus, l'adressage d'un grand nombre de nanofils en parallèle permet de limiter, entre autres, l'influence de la non homogénéité de la formation des siliciures au niveau des contacts, en augmentant la surface totale du contact [244].

De la même manière, une étude en températures a été réalisée, montrant des résultats similaires. Les contacts Schottky continuent de gouverner la conduction du capteur, cependant le niveau de courant par nanofil est bien plus élevé.

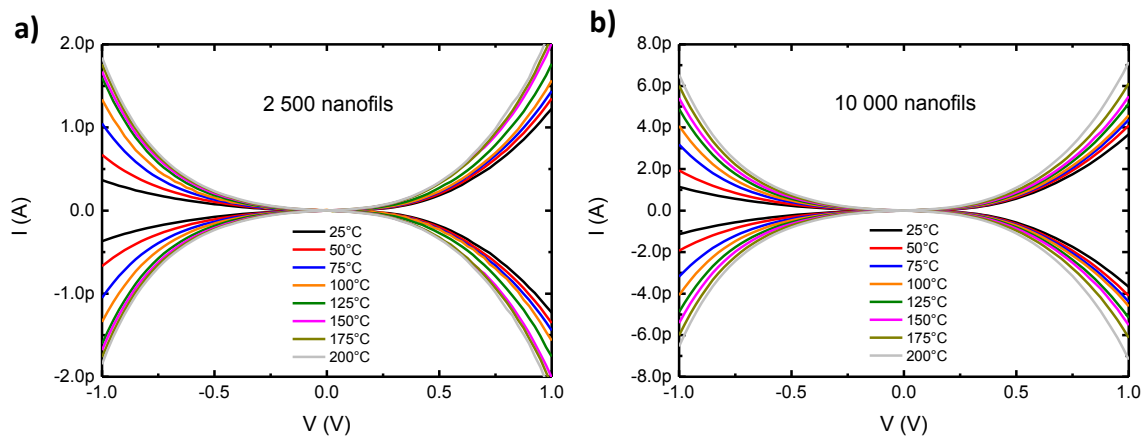


Figure 81 : Caractéristiques courant-tension obtenues pour différentes températures rapportées à un nanofil unique pour des réseaux de a) 2 500 nanofils et b) 10 000 nanofils

Par ailleurs, la dissymétrie entre inférieurs et supérieurs s'en retrouve atténuée par l'utilisation de contacts siliciurés. En effet la conduction ne se fait que par le siliciure, qui dans le cas du contact

supérieur ne recouvre pas la totalité de la surface du contact contrairement au cas où seulement l'aluminium est utilisé (Figure 82.c).

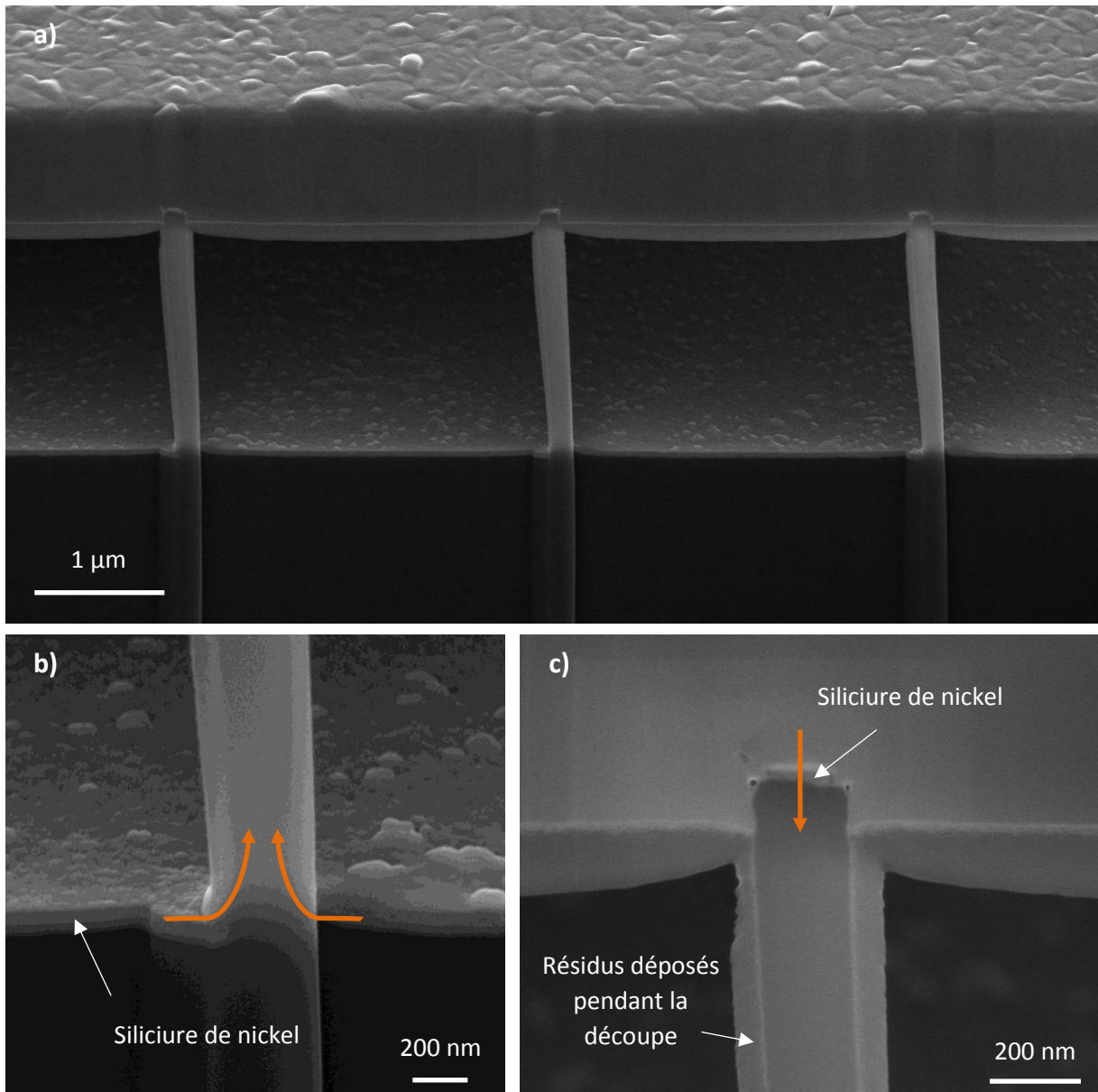


Figure 82 : Images MEB du dispositif 3D à nanofils vu en coupe : a) le nanofil de silicium contacté électriquement aux deux extrémités, b) zoom sur le contact inférieur réalisé grâce à une couche mince de siliciure de nickel, c) zoom sur le contact supérieur mettant en évidence la couche de siliciure de nickel au sommet du nanofil. Représentation des lignes de courant en orange

3.1.3 Spectroscopie d'impédance

Pour compléter les courbes $I(V)$, des mesures d'impédances ont été réalisées à l'aide de la méthode de spectroscopie d'impédance. L'équipement utilisé pour cette étude est l'analyseur d'impédance Hioki IM3570.

3.1.3.a Principe de la spectroscopie d'impédance

La méthode de la spectroscopie d'impédance consiste à appliquer une tension alternative sinusoïdale (V) aux bornes d'un échantillon pour une gamme de fréquences donnée [246]. Les premières utilisations de cette technique ont été effectuées dans le domaine de l'électrochimie par Sluyters [247], Bauerle [248] et Schouler [249]. En mesurant le courant de sortie (I), on peut déterminer l'impédance de l'échantillon.

$$\bar{V}(j\omega) = V_0 \exp(j\omega t) \quad (\text{EQ. 15})$$

$$\bar{I}(j\omega) = I_0 \exp(j(\omega t - \varphi)) \quad (\text{EQ. 16})$$

Avec la pulsation $\omega = 2\pi f$, f la fréquence et φ le déphasage. On en déduit l'impédance Z :

$$\bar{Z}(j\omega) = \frac{\bar{V}(j\omega)}{\bar{I}(j\omega)} = \frac{V_0}{I_0} \exp(j\varphi) = |\bar{Z}| \exp(j\varphi) \quad (\text{EQ. 17})$$

De nombreuses modélisations sont possibles pour représenter graphiquement l'impédance. Du point de vue de l'électrochimie, le diagramme de Nyquist est le plus utilisé et consiste à tracer la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle. Pour des composants électroniques, il est d'usage d'étudier la variation de l'impédance et du déphasage en fonction de la fréquence. L'interprétation des courbes obtenues a suscité de nombreuses modélisations afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu, dont celui de Bauerle [248] ainsi que celui Casiola et Bianchi [246].

3.1.3.b Résultats expérimentaux

Les tests de spectroscopie d'impédance ont été réalisés après le montage en boîtier du composant. La configuration de l'équipement permet de limiter les résistances au niveau de la prise de contact, en séparant la partie imposant la tension alternative de celle mesurant le courant. Pour atteindre des niveaux de courants mesurables, le potentiel appliqué est centré autour de 1V. La plage de fréquences

balayée est comprise entre 4 Hz et 5 MHz. Seuls les capteurs sans siliciures ont été testés avec cette méthode. Le résultat obtenu est présenté Figure 83. Le dispositif utilisé pour les tests suivants comprend 2 500 nanofils de silicium dopés p (5 10¹⁵ atomes/cm³), contactés exclusivement avec de l'aluminium.

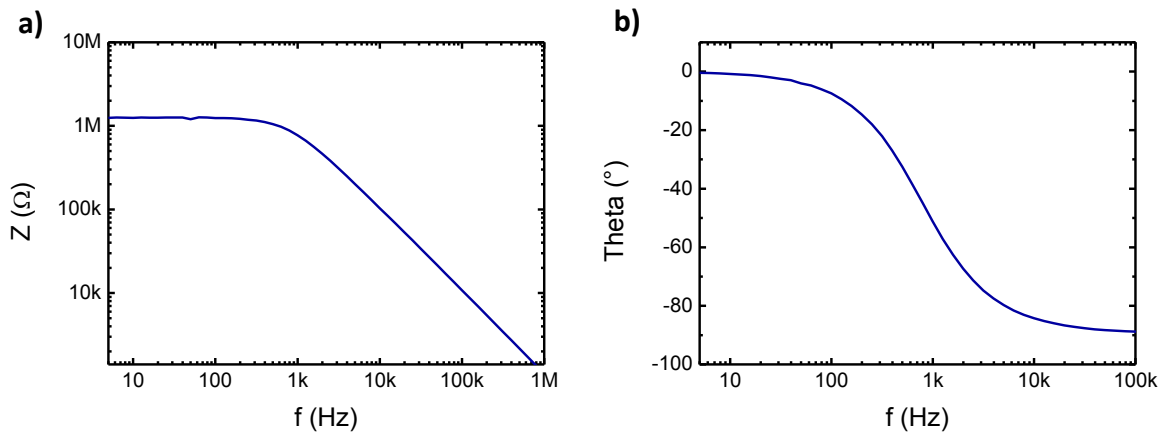


Figure 83 : Représentation a) de l'impédance (Z) d'un dispositif 3D à nanofils à base de contact silicium/aluminium, b) de son déphasage (theta) en fonction de la fréquence afin de déterminer le modèle équivalent du composant

Le suivi de l'impédance en fonction de la fréquence permet de déduire la présence de deux régimes de fonctionnement pour le dispositif : un régime résistif à basse fréquence et un autre capacitif pour les hautes fréquences (Figure 83.a). En effet, la variation de pente autour de 1 kHz montre bien le changement de mode de conduction du dispositif.

Traditionnellement, ce type de contact est modélisé par une résistance en parallèle avec une capacité [233] dont l'allure ressemble à celle que l'on peut obtenir pour un modèle RC parallèle. Dans ce cas-là, l'impédance équivalente (Z_{eq}) se décrit par l'équation :

$$Z_{eq} = \frac{1}{\frac{1}{R} + jC\omega} \quad (\text{EQ. 18})$$

A l'aide de cette équation, il est possible de remonter à un couple de valeur, qui permet de superposer courbe expérimentale et modèle théorique (Figure 84.a). Dans ce cas, R est proche de 1,25 MΩ et C est voisin de 160 pF. Ceci permet d'affiner la compréhension électrique du dispositif, qui ne se comporte pas comme un système purement résistif, mais comme un circuit RC parallèle suivi d'une résistance série r (Figure 84.b). Cette dernière résistance r est associée à la résistance des nanofils de silicium, alors que le circuit RC parallèle représente la contribution du contact Schottky.

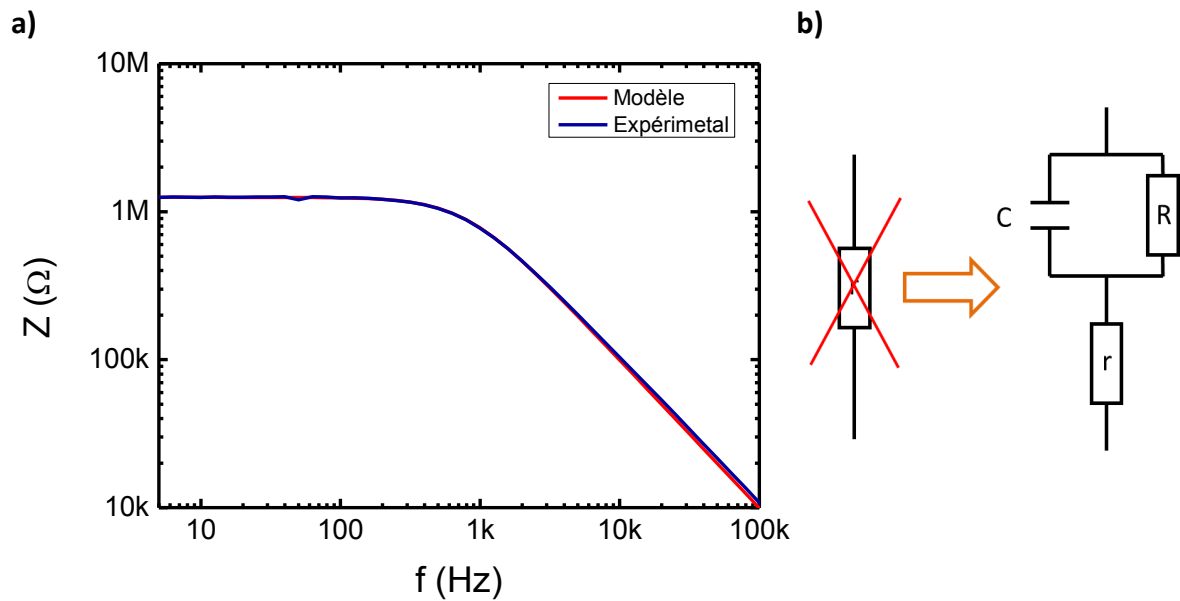


Figure 84 : a) Comparaison de la courbe théorique et expérimentale de l'évolution de l'impédance en fonction de la fréquence, b) Représentation de l'évolution d'un modèle purement résistif à un modèle RC parallèle

A basse fréquence l'impédance équivalente du circuit est égale à R . Ainsi, elle ne varie pas en fonction de la fréquence (un plateau sur le graphique). En revanche à haute fréquence Z_{eq} est comparable à $\frac{1}{jC\omega}$. Dans cette plage de fréquences, le module de l'impédance varie en $1/f$. La mesure du déphasage confirme aussi ces hypothèses (Figure 83.b). A basse fréquence le déphasage est proche de zéro, synonyme d'un comportement résistif, alors que pour les hautes fréquences, il atteint -90° , ce qui équivaut à un comportement capacitif.

Par ailleurs, la spectroscopie permet de bien mettre en évidence la dissymétrie du contact. Les mêmes mesures ont été réalisées en polarisant le composant en direct puis en inverse (Figure 85). La courbe en direct (bleue) correspond concrètement à la contribution du contact inférieur alors que la courbe rouge représente celle du contact supérieur.

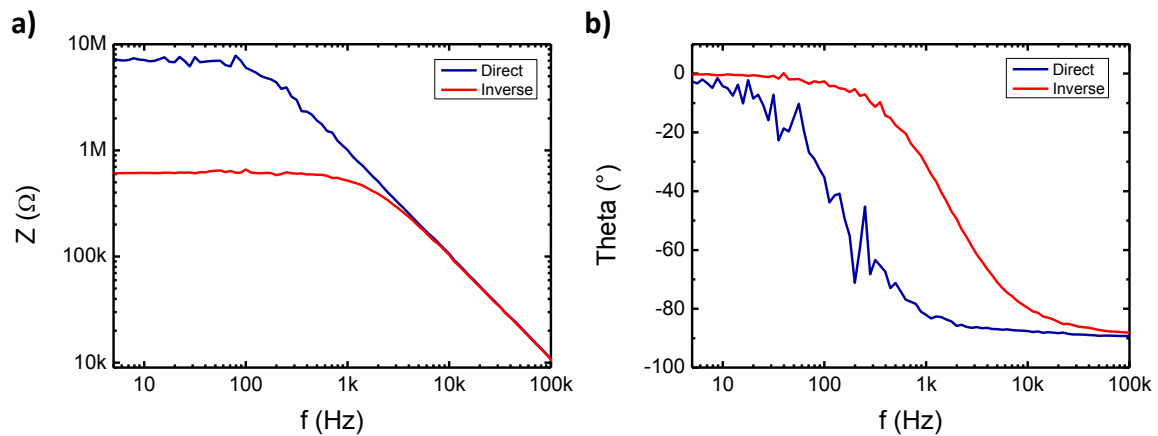


Figure 85 : Comparaison de l'évolution a) de l'impédance, b) du déphasage d'un dispositif 3D à nanofils en fonction du sens de polarisation.

L'allure générale de la courbe ne change pas selon la polarisation. Cela montre que le schéma équivalent est comparable pour les deux contacts. Cependant, les valeurs des composants de ce modèle changent. Dans un cas, la résistance R (correspondant à la contribution du contact) est proche de $1\text{ M}\Omega$ alors que l'autre est voisine de $10\text{ M}\Omega$. Cette différence se justifie par la structure du contact. En effet, le contact supérieur est 3D avec une large surface d'échange entre le nanofil et le métal, ce qui est plus favorable à la conduction électrique (Figure 73). En revanche au-delà de 1 kHz , les deux pentes sont superposées ce qui atteste de l'invariabilité de la capacité.

Le bruit observé sur les courbes bleues s'explique par les limites de l'équipement utilisé. Le fait de travailler à 1 V et l'augmentation de la résistance amènent à la frontière de la gamme des courants mesurés par l'analyseur d'impédance, qui n'est pas adapté aux bas courants. Ainsi une première limite du capteur apparaît : il faut un nombre suffisant de nanofils pour abaisser la résistance électrique du dispositif afin de pouvoir l'utiliser avec des équipements conventionnels.

En conclusion, ces différentes mesures électriques ont permis de mettre en évidence le comportement électrique global du dispositif où la conduction est gouvernée par les contacts Schottky présents aux deux extrémités du nanofil et non par la résistance intrinsèque des nanofils semi-conducteurs. Une dissymétrie des contacts a été constatée, résultant de la différence de géométrie de ces derniers. De plus, l'utilisation de siliciure de nickel abaisse la hauteur de la barrière de potentiel, mais ne permet pas d'obtenir des contacts ohmiques. Le modèle équivalent du capteur peut être représenté par une diode en inverse ou un circuit RC parallèle.

3.2 Caractérisation sous gaz

L'étape suivante dans le cheminement de la compréhension du fonctionnement du dispositif est sa caractérisation pour différentes atmosphères gazeuses. Pour cela, un banc de dilution automatisé permet de contrôler de manière précise l'environnement du capteur. Notre objectif est d'évaluer la sensibilité de nos capteurs à différents gaz (NO_2 , CO , NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$,...).

3.2.1 Présentation du banc de test

Un banc de test pour capteurs de gaz résistifs a été conçu et réalisé au LAAS-CNRS depuis une dizaine d'années, notamment dans le cadre de la thèse de C. Tropis [250]. Les paramètres maîtrisables sont le débit des gaz, la concentration de chaque gaz, l'humidité relative et la température de l'enceinte. Il est possible de caractériser jusqu'à quatre capteurs simultanément. Le banc se décompose en une partie matérielle et une autre logicielle.

3.2.1.a Partie matérielle

Cette partie est constituée de cinq éléments principaux en lien avec le circuit fluide du banc. L'ensemble est illustré Figure 86. Il dispose de 4 lignes de gaz dilués, d'une ligne d'air synthétique pur qui alimente aussi la ligne d'air humidifié par barbotage dans de l'eau thermostatée. Toutes ces lignes sont en inox et sont reliées à des bouteilles de 50 litres. Sur ces lignes de gaz des débitmètres massiques (MFC : Mass Flow Controller) sont installés, permettant de réguler le débit de chaque voie et donc la concentration en gaz par dilution. De plus des vannes pneumatiques commandables sont placées en série des débitmètres pour piloter l'ouverture et la fermeture des voies. L'ensemble des lignes de gaz est relié à une enceinte en verre de 250 mL, où sont placés les capteurs. Le dernier élément est un débitmètre en sortie, qui permet de vérifier le flux total et de détecter d'éventuelles fuites.

En parallèle, un module électronique fait le lien entre les capteurs et le poste informatique. Le choix a été fait de sélectionner des Unités de Source et de Mesure (SMU : Source Measurement Units) pour répondre aux fonctions demandées. Son rôle principal est d'imposer un courant tout en mesurant la tension qui traverse les dispositifs. Cependant dans sa configuration première, le banc était dédié à l'étude de la technologie des capteurs basés sur des micro-plateformes chauffantes recouvertes d'une couche

sensible d'oxyde métallique. Ainsi, nous avons 2 SMU pour chacun de ces capteurs (une pour la résistance chauffante, l'autre pour la mesure de la résistance sensible). De ce fait, grâce aux 8 SMU présents, il est possible d'étudier jusqu'à quatre capteurs MOx en parallèle ou huit pour des capteurs basés sur des réseaux de nanofils. Cet équipement peut imposer un courant compris entre la dizaine de nanoampères et la centaine de milliampères avec une période d'échantillonnage fixée entre 100 ms et 1 s.

Le dernier élément est le poste informatique qui permet de communiquer avec tous les composants du banc de test, aussi bien avec le volet fluïdique qu'électrique.

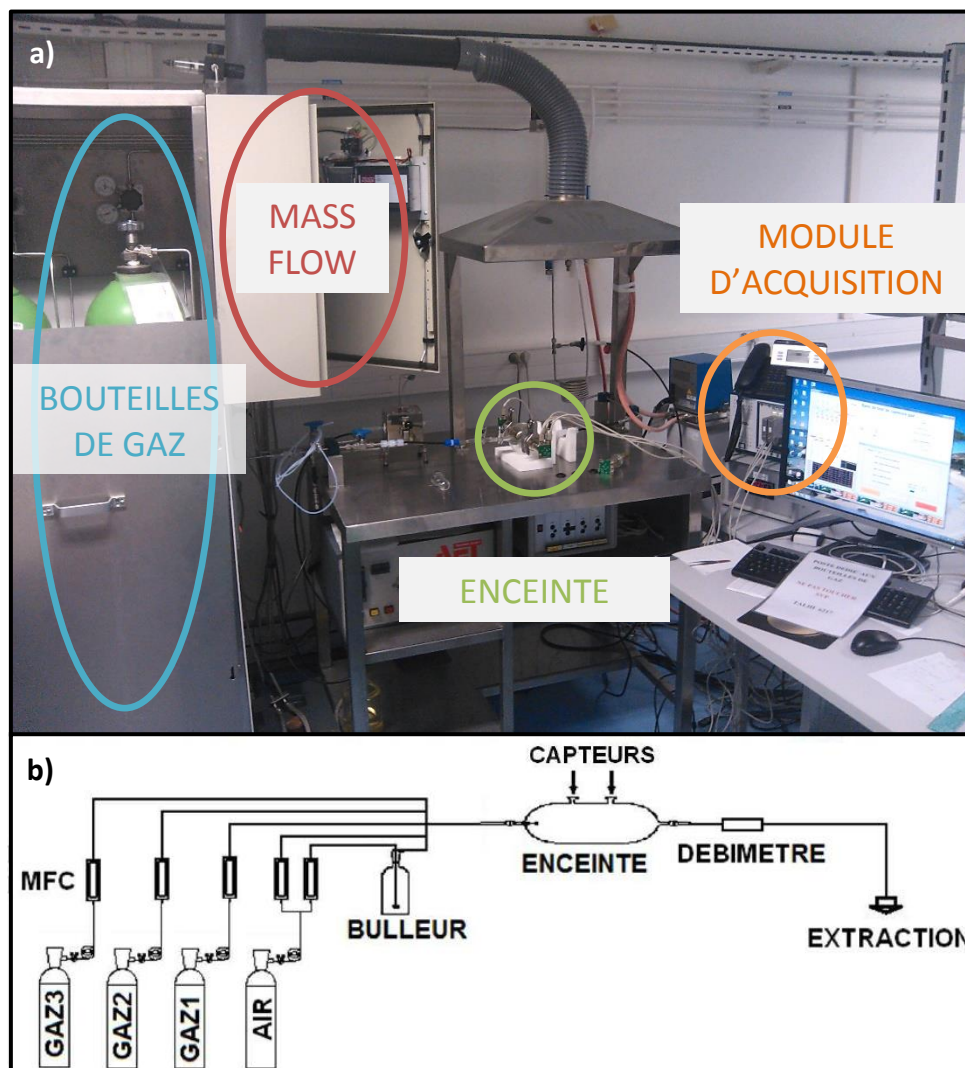


Figure 86 : a) Photo du banc de test sous gaz et de ses éléments principaux : bouteilles de gaz, débitmètres massiques (Mass Flow Controller), enceinte de test et du module d'acquisition, b) représentation schématique du banc

Différents gaz sont disponibles sur le banc de test (Tableau 6). Parmi eux, on retrouve le dioxyde d'azote, l'ammoniaque, le monoxyde et dioxyde de carbone, l'acétaldéhyde et le propane. Les débitmètres massiques installés permettent d'injecter une concentration variant entre 5 et 100 % de

la concentration de base des bouteilles dans le cas où un seul gaz est testé. Pour des tests sous humidité ou avec des mélanges de gaz, la gamme des concentrations accessibles diminue.

Tableau 6 : Liste des bouteilles de gaz et les gammes de concentrations testables

| Gaz | Concentration de la bouteille | Gamme de concentration testable (sous air sec) |
|------------------------------------|--------------------------------------|---|
| NO₂ | 100 ppm | 5 – 100 ppm |
| NO₂ | 1 ppm | 50 ppb – 1 ppm |
| NH₃ | 10 ppm | 0,5 – 10 ppm |
| CO | 2 000 ppm | 100 – 2 000 ppm |
| C₂H₄O | 10 ppm | 0,5 – 10 ppm |

3.2.1.b Partie logicielle

Un outil informatique a été développé par le service électronique et instrumentation (I2C) du laboratoire, pour piloter l'ensemble des éléments du banc de test [251], [252]. Ce logiciel permet de prendre le contrôle du banc de manière manuelle ou automatique. Les paramètres directement maîtrisables sont visibles à travers cette interface graphique (Figure 87). Le coin supérieur gauche est occupé par un synopsis du banc de dilution. A partir de cette interface, il est possible de piloter les débitmètres massiques et les vannes pneumatiques et ainsi de maîtriser la concentration en gaz injecté dans l'enceinte de test et le taux d'humidité. La configuration manuelle du banc est pratique pour faire des mesures utilisant d'autres équipements que le module d'acquisition dédié au banc sans avoir besoin de développer un nouveau logiciel.

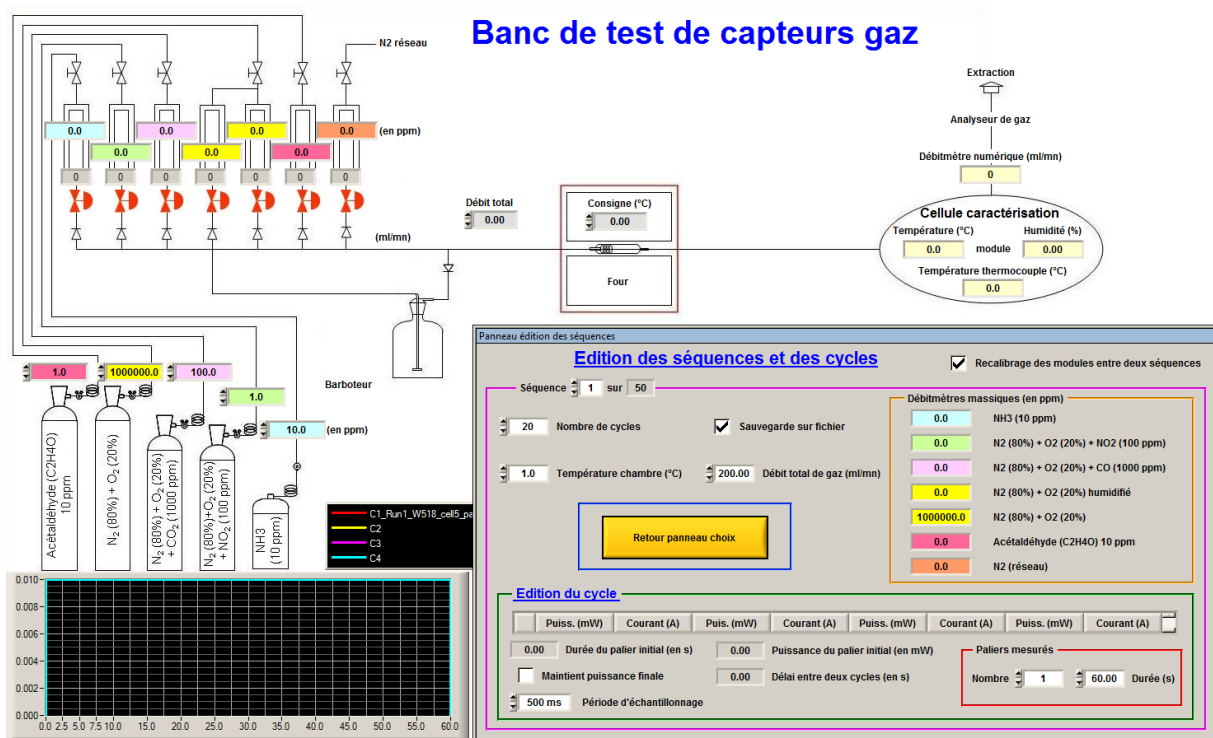


Figure 87 : Interface graphique du logiciel permettant le contrôle du banc de test. À gauche représentation synoptique du volet fluïdique et à droite la partie commande associée.

L'automatisation des mesures est primordiale car les tests effectués peuvent s'étaler sur plusieurs heures. De ce fait, les paramètres programmables sont la durée du test, les concentrations en gaz pour des périodes de temps déterminées, l'alimentation électrique du dispositif et l'humidité de l'enceinte. Chaque capteur est contrôlable individuellement. Compte tenu de la configuration du logiciel, il n'est possible que d'imposer un courant et de mesurer une tension, mais pas l'inverse.

3.2.2 Protocole de test sous gaz

L'utilisation du banc de test nécessite une connaissance globale de toutes les variables mises en jeu lors d'un test et de leurs conséquences sur les mesures. Dans les faits, un test automatisé se décompose en une série de séquences. Chaque séquence est composée d'une seule ambiance gazeuse, ainsi pour changer de gaz, il faut changer de séquence. Pour les besoins des capteurs à plateforme chauffante, une séquence peut se décomposer en plusieurs cycles, qui eux-mêmes contiennent un profil de courant imposé correspondant à des températures choisies.

En conséquence pour réaliser un test dans la configuration automatique, de nombreux paramètres sont à définir comme :

- Le nombre et la durée d'une séquence, ce qui va correspondre à la durée totale du test
- Le débit total de gaz pour chaque séquence
- La concentration en gaz pour chaque séquence
- Le nombre de cycles par séquence
- Le nombre de paliers par cycle et leur durée
- Le courant imposé aux bornes de la partie sensible du capteur pour chaque palier

Afin d'expliquer le fonctionnement d'un test sous gaz, un exemple théorique de protocole de test est représenté Figure 88. Le profil d'injection de gaz se décompose en plusieurs parties (Figure 88.a). Au début, une période de stabilisation sous air synthétique est nécessaire pour purger l'enceinte après son ouverture, suite à l'introduction d'un capteur (jusqu'à 20 minutes). Cela permet d'éliminer les différents gaz présents ainsi que de stabiliser l'humidité afin de toujours débiter les tests dans les mêmes conditions. Ensuite, une première injection de gaz N°1 (courbe bleue – entre les 20^{ème} et 30^{ème} minutes) est effectuée pendant un certain nombre de séquences. Après cette phase, de l'air synthétique est injecté à la place du gaz pour purger l'enceinte des gaz réactifs. Cela permet aussi de se replacer dans les conditions initiales précédant la première injection. Ultérieurement, d'autres injections du gaz N°2 (courbe rouge) sont effectuées pour différentes concentrations, entrecoupées de période d'air synthétique. L'injection simultanée de plusieurs gaz est possible, mais non représentée ici.

La Figure 88 illustre un exemple théorique de réponse du capteur à un profil de gaz. Cette réponse est généralement normalisée et exprimée en % par rapport à une valeur de référence sous air pur.

$$Réponse (\%) = \frac{R_{gaz} - R_{référence}}{R_{référence}} \times 100 \quad (EQ. 19)$$

Le but est de pouvoir comparer les différents capteurs pour des niveaux de résistances très différents. En présence d'air synthétique, la réponse du capteur n'évolue pas. Mais au contact de gaz réactifs celle-ci va fortement fluctuer. Au contact du gaz N°1 la réponse augmente alors qu'elle diminue pour le gaz N°2. Dans ce dernier cas la réponse est de plus proportionnelle à la concentration de gaz injecté.

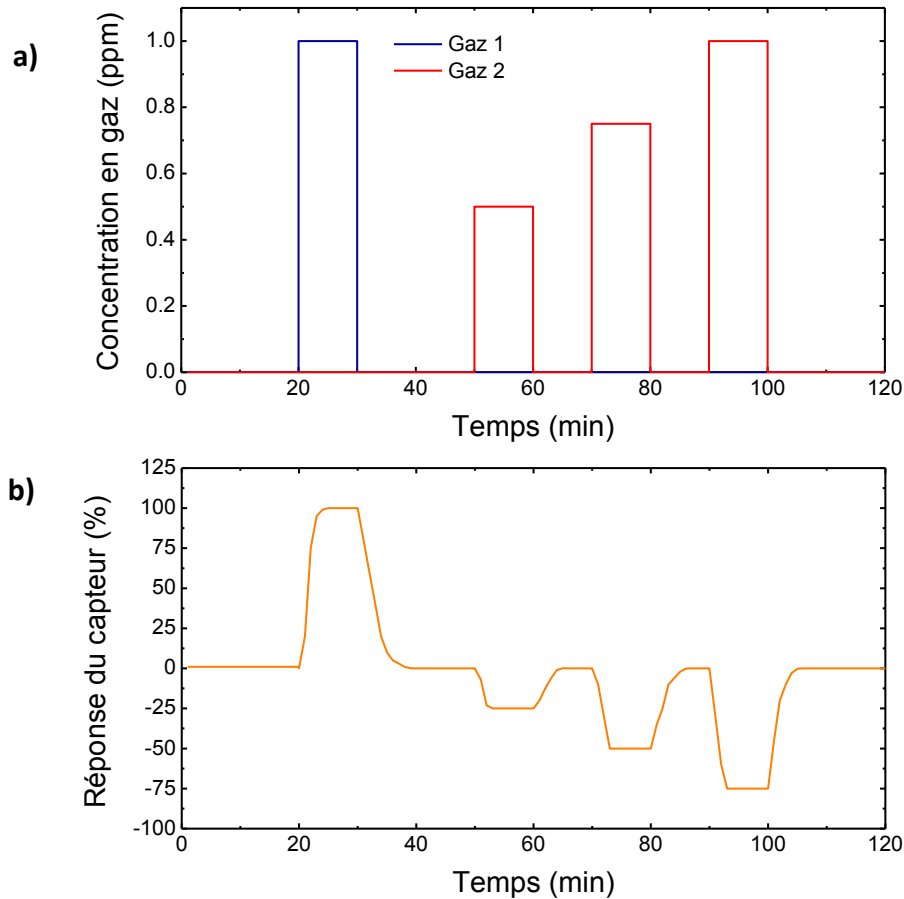


Figure 88 : Exemple théorique a) d'un profil de gaz injecté dans l'enceinte, b) réponse du capteur associé au profil de gaz précédent

3.2.3 Utilisation de dispositifs 3D à nanofils pour la détection de gaz

Cette partie est dédiée à l'évaluation des capacités de détection du dispositif 3D à nanofils. L'objectif est de déterminer les performances sous gaz notamment en matière de sensibilité, sélectivité, reproductibilité dans un environnement idéal. Ensuite, les capteurs 3D à nanofils seront testés en présence d'éléments interférents sur la mesure comme l'humidité ou des mélanges de gaz. L'ensemble des tests est effectué à température ambiante (approximativement 20°C).

Le dispositif utilisé pour les tests suivants comprend 2 500 nanofils de silicium dopés p ($5 \cdot 10^{15}$ atomes/cm³), contactés exclusivement avec de l'aluminium. Un courant de 200 nA est appliqué afin d'avoir une tension mesurable par le module d'acquisition (de l'ordre de 1 V). La réponse du capteur est alors une mesure de tension, immédiatement transformée en mesure de résistance.

3.2.3.a Influence du débit

L'une des premières interrogations dans le domaine des capteurs est de savoir à quoi il réagit. Dans le but d'éliminer une inconnue, l'influence d'un flux de gaz inerte, le dispositif a été testé pour différentes valeurs de débits d'air synthétique. Après la stabilisation sous air synthétique, la réponse du capteur est mesurée pour des débits variant entre 50 mL/min et 1 L/min (Figure 89). Le profil de débit de gaz est représenté par la courbe orange et la variation de la réponse par la courbe bleue. L'ordre de grandeur de la résistance mesurée est entre 1 et 10 M Ω .

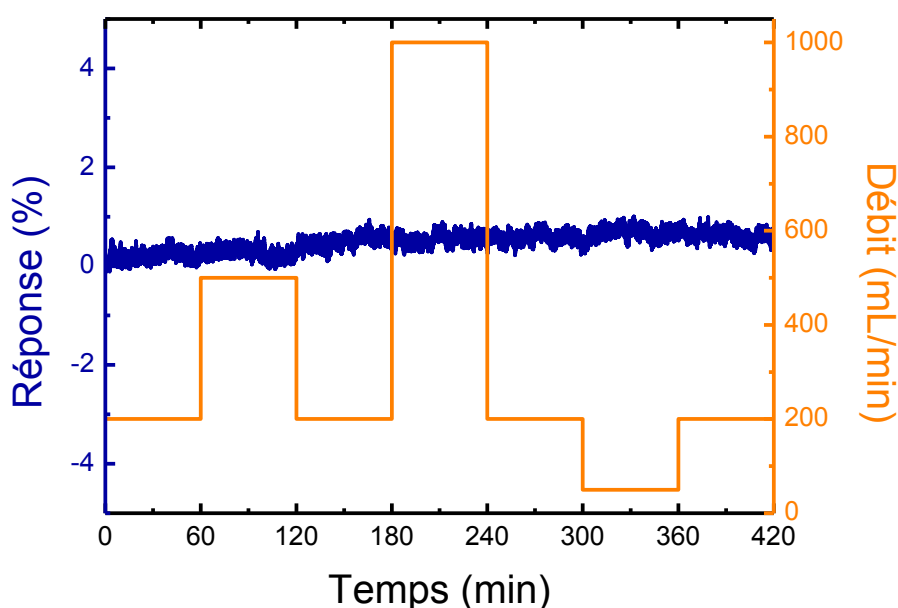


Figure 89 : Réponse du capteur (courbe bleue) pour différents débits d'air synthétique (courbe rouge)

Cette courbe dévoile qu'il n'y a aucune variation du capteur à un quelconque changement de débit, puisqu'il n'y a aucune variation de la résistance électrique. La seule chose observable est le bruit de mesure, mais qui se trouve être inférieur à 1 % de la réponse. Un autre enseignement est l'absence de réponse à l'oxygène présent dans l'air, ce qui permet d'envisager une utilisation de ce capteur dans un environnement réel.

En conclusion, cela exclut le débit de gaz ou la présence d'oxygène comme variables influentes sur la réponse du capteur. Pour la suite des expériences, le débit sera fixé à 200 mL/min, correspondant à un compromis entre renouvellement rapide de l'encainte de test (environ 5 min) et consommation de gaz.

3.2.3.b Sensibilité et sélectivité

La suite des tests est consacrée à la mesure de variation de résistance de nos dispositifs, exposés à différentes atmosphères gazeuses. Les résultats obtenus sont présentés Figure 90. Dans ce test, les capteurs sont successivement mis en présence de NO_2 à 0,5 ppm, NH_3 à 5 ppm et CO à 100 ppm. Par ailleurs, chaque injection est répétée trois fois comme représenté sur le profil de gaz (Figure 90.b).

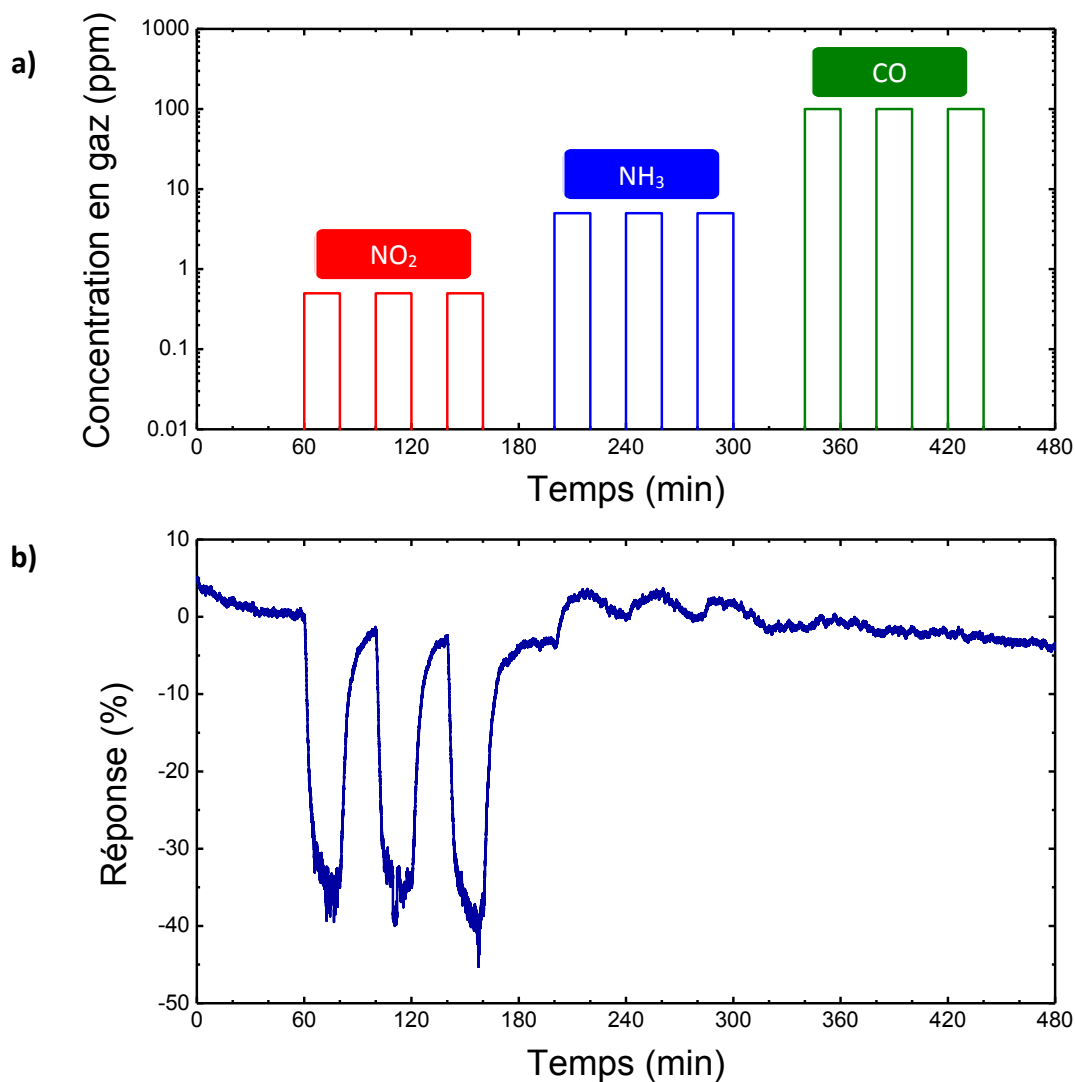


Figure 90 : a) Profil des séquences de gaz injectés, b) Réponse du capteur pour différents environnements gazeux

Il apparaît clairement que le capteur réagit énormément au contact du NO_2 et plus faiblement au NH_3 , mais pas du tout avec le CO (en forte concentration), connu comme étant particulièrement réactif [253], [254]. D'autres travaux ont démontré la sensibilité des nanofils de silicium pour ces deux gaz [155], [255] mais pour des concentrations bien plus élevées (supérieures à 150 ppm) [157], [256]–[259]. Les mécanismes de détection pour ces gaz seront développés dans le chapitre 4. Par exemple, Qu *et al.* ont mis en avant la détection de NO_2 à 250 ppm et de NH_3 à 250 ppm, avec des nanofils de

silicium de type p [258], en utilisant la variation de résistance électrique des nanofils de silicium selon le caractère donneur ou accepteur d'électrons du gaz. En plus des trois gaz inorganiques précédents, deux gaz carbonés, le propane et l'acétaldéhyde ont démontré ne pas engendrer une réponse du capteur.

Par ailleurs, la réponse du capteur est nettement plus importante pour le NO_2 que pour le NH_3 . Malgré un facteur 10 entre ces deux concentrations, la sensibilité au NO_2 est proche de 40 % pour 0,5 ppm alors qu'elle est inférieure à 10 % pour le NH_3 à 5 ppm. De plus, les réponses sont opposées : la présence du NH_3 a pour conséquence d'augmenter la résistance électrique du capteur alors que le NO_2 la fait diminuer. Cela met en évidence la nature différente de ces deux mécanismes de détection. Ce résultat est tout à fait cohérent avec la littérature puisqu'avec un semi-conducteur de type p, un gaz oxydant (NO_2) fait chuter sa résistance, tandis qu'un gaz réducteur (NH_3) la fait augmenter [155]. Un autre enseignement est que la réversibilité du capteur est naturelle et ne nécessite pas de conditions spécifiques, contradictoire à la stratégie de miniaturisation des capteurs. Par exemple l'utilisation de sources d'illuminations spécifiques [187] ou des cycles de pompages sous vide [260] sont des contraintes rédhibitoires à une utilisation en conditions réelles de tels capteurs.

En conclusion, cette étude montre la sensibilité du capteur au NO_2 et NH_3 , tout en étant capable de les discriminer, en plus de sa réversibilité naturelle et de son fonctionnement à température ambiante. Par ailleurs, le composant ne montre pas de réponse aux autres gaz polluants testés (comme le CO), ce qui indique son pouvoir de sélectivité intrinsèque. La suite est consacrée à déterminer le seuil de sensibilité du capteur notamment au NO_2 qui semble être détecté à l'échelle de traces.

3.2.3.c Seuil de détection

L'objectif est de déterminer la concentration minimale pour laquelle le capteur répond dans des conditions données. Pour cela, la concentration en gaz est balayée sur une large gamme jusqu'à obtenir un pic de détection. Différentes valeurs de concentrations sont injectées dans la chambre, allant de la limite de dilution du banc de test (50 ppb) jusqu'à la concentration utilisée pour le test précédent (500 ppb). La Figure 91 montre la réponse du capteur dans cet intervalle de concentration.

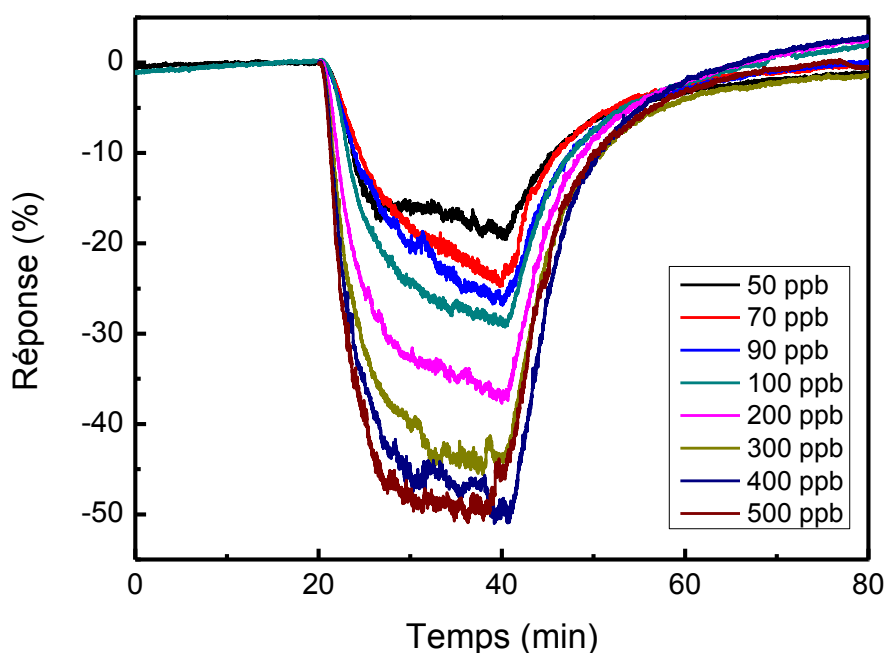


Figure 91 : Réponse du dispositif 3D à nanofils en fonction de la concentration en NO₂

Ainsi, le seuil de détection se situe bien en dessous de 50 ppb, puisque le dispositif réagit à toutes les concentrations. De plus, la réponse obtenue à 50 ppb est significative (15 %), laissant entrevoir une limite de détection de l'ordre du ppb. D'autre part, la réponse est proportionnelle à la concentration en gaz. Elle varie entre quasiment 50 % pour 500 ppb et 15 % pour 50 ppb. Ainsi, le capteur n'est pas seulement capable de détecter la présence d'un gaz, il permet aussi d'en évaluer la concentration sur cette large gamme.

L'autre enseignement, déjà observé Figure 90, est la réversibilité naturelle du capteur. En effet lorsque le gaz est injecté dans la chambre (t = 20 min sur la Figure 91), la résistance du capteur diminue en présence de NO₂, jusqu'à se stabiliser. Cependant au moment où l'introduction du gaz s'arrête, la résistance retourne à son état initial. Le recouvrement se fait à débit constant et sans « flushing » (rinçage). Cela donne une indication de la réaction à la surface du capteur. Etant donné que le recouvrement ne nécessite pas un apport important d'énergie (UV ou thermique) mais au contraire se produit à température ambiante, le mécanisme met un jeu des phénomènes de physisorption et non de chimisorption entre le gaz et la partie sensible du capteur.

A l'aide des données obtenues, nous avons tenté d'extrapoler le seuil de détection du capteur. La tendance de l'évolution de la réponse en fonction de la concentration ressemble au modèle isotherme de Langmuir [261]–[264]. Selon ce modèle, la réponse doit respecter l'équation suivante [265] :

$$R \propto \frac{kC}{1+kC} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{R} \propto \frac{1}{kC} \quad (\text{EQ. 20})$$

Avec R la réponse du capteur, k une constante dépendante de l'ensemble du système et C la concentration en gaz. Afin de vérifier la concordance du modèle, l'inverse de la réponse est tracé en fonction de l'inverse de la concentration (Figure 92.a). L'alignement des données expérimentales montre que l'adsorption est bien régit par le modèle isotherme de Langmuir. L'équation de la droite donne la valeur du coefficient k ($\approx 0,4$). En conséquence, le seuil de détection du dispositif 3D à nanofils peut être extrapolé par ce modèle (Figure 92.b). De plus, la saturation de la réponse lorsque la concentration en gaz augmente confirme la concordance avec le modèle de Langmuir et non avec celui de Freundlich [266], [267] qui prédit une augmentation permanente de la réponse en fonction de la concentration. Pour 1 ppb, la réponse prévue est de l'ordre de 10 %. Une réponse conséquente, même pour de très faibles concentrations, laisse envisager un seuil de détection du capteur 3D à nanofils en dessous du seuil du ppb.

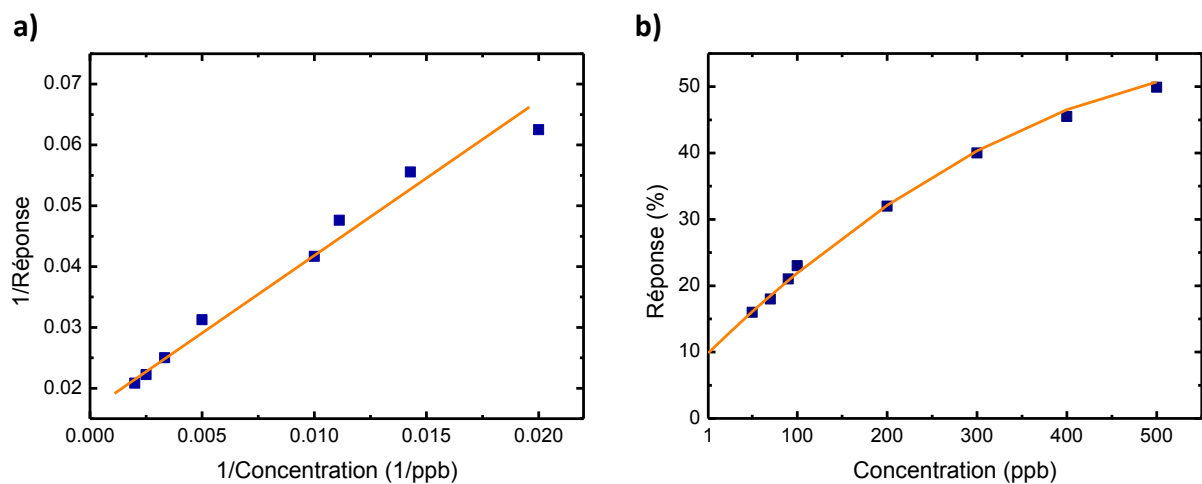


Figure 92 : a) Courbe représentant l'inverse de la réponse en fonction de l'inverse de la concentration afin de vérifier le modèle isotherme de Langmuir, b) Extrapolation de la limite de détection du capteur 3D à nanofils

Un autre modèle expérimental, utilisé notamment pour les capteurs à oxydes métalliques, permet d'estimer la limite de détection du capteur. Dans ce cas, la conductance dépend de la pression partielle en gaz (ou de sa concentration) [170], [268] en suivant l'équation

$$G_{gaz} = G_0 + \gamma (P_{gaz})^m \quad (\text{EQ. 21})$$

Avec γ et m des constantes dépendantes du gaz et du capteur et G_0 la conductance pour l'atmosphère de référence. Cette équation peut aussi s'écrire sous la forme

$$\log\left(\frac{G_{gaz}}{G_0}\right) = \log\left(\frac{\gamma}{G_0}\right) + m \times \log(P_{gaz}) \quad (\text{EQ. 22})$$

Tracé en échelle logarithmique, le rapport $\frac{G_{gaz}}{G_0}$ évolue linéairement par rapport à la concentration en gaz, lorsque le fonctionnement du capteur respecte ce modèle. La Figure 93 montre l'évolution du rapport $\frac{R_{gaz}}{R_0}$ appliqué à notre capteur.

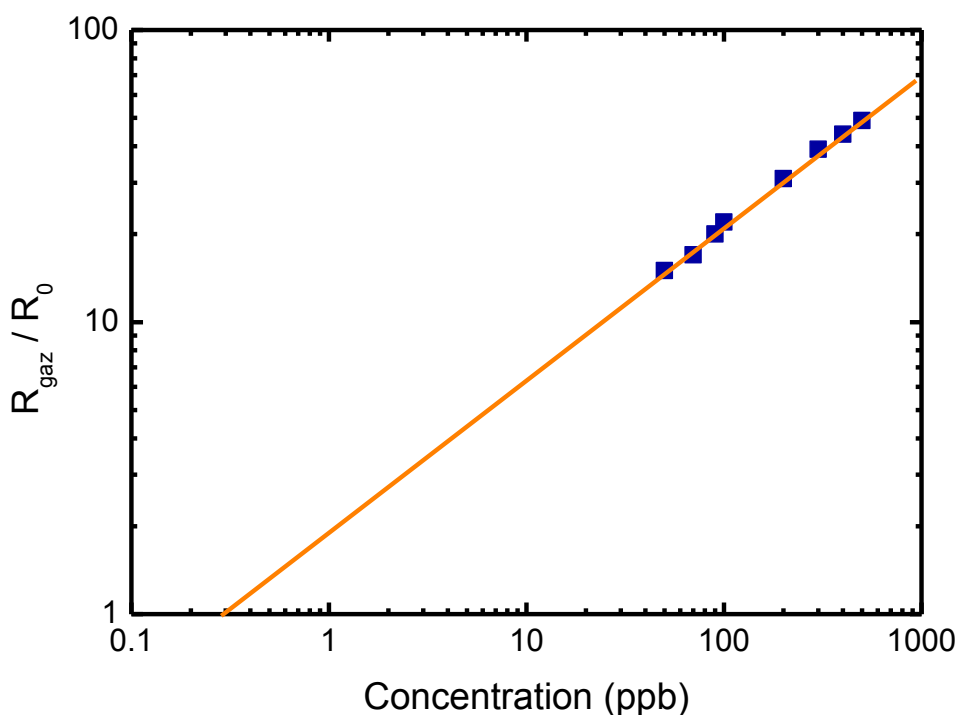


Figure 93 : Courbe représentant l'évolution du rapport R_{gaz}/R_0 en fonction de la concentration en gaz tracée en échelle logarithmique, afin d'extrapoler la limite de détection du capteur

Ce modèle confirme que la limite de détection (ici 0,3 ppb) est clairement en dessous du ppb. Cependant, cette limite reste théorique et ne garantit l'obtention d'une réponse du capteur pour des concentrations de l'ordre du ppb. De plus, les deux modèles utilisés ici concordent avec la réponse du capteur, mais il semble difficile de déterminer quel est celui qui est le plus fiable et représentatif. La situation la plus probable étant que la réponse du capteur soit en réalité un mélange entre ces deux modélisations.

3.2.3.d Temps de réponse et recouvrement

Ensuite, une étude pour estimer la cinétique de réponse et de recouvrement a été réalisée pour différentes concentrations en dioxyde d'azote. La Figure 94 montre la réponse du capteur pour des concentrations en NO₂ variant entre 50 et 500 ppb, mais avec une échelle de temps plus dilatée par rapport à la Figure 91. Le gaz cible est injecté pour t = 20 min. Après 5 min d'exposition au gaz (t = 25 min), la réponse du capteur est supérieure à 10 % pour toutes les concentrations. Pour une concentration de 500 ppb, la réponse atteint 40 %. Au bout de 10 min d'injection du gaz, la réponse du capteur est supérieure à 90 % de la réponse maximale. De ce fait, le temps de réponse du capteur est inférieur à 10 minutes.

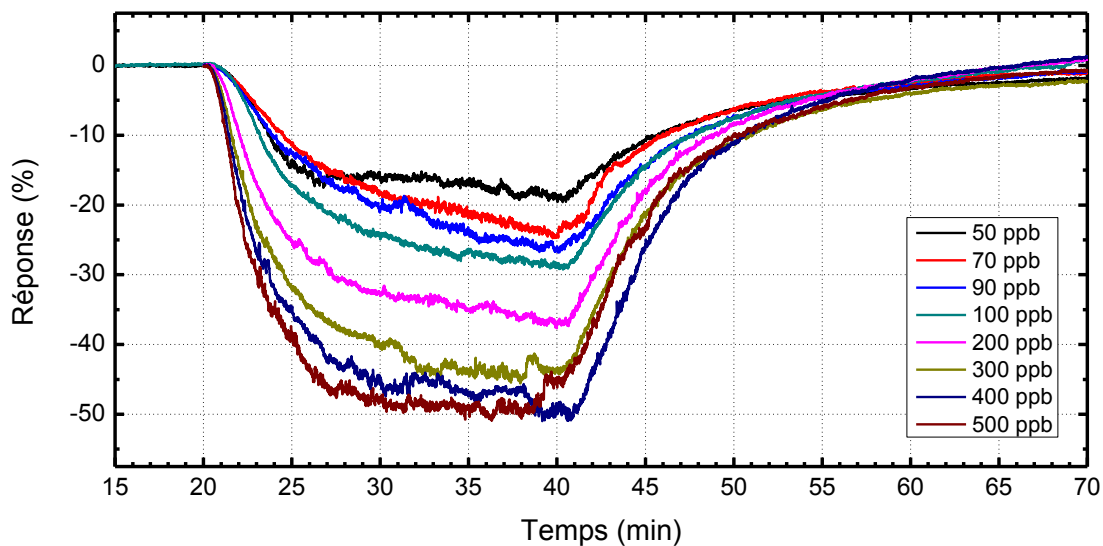


Figure 94 : Réponse du capteur pour différentes concentrations en NO₂ afin de déterminer les temps de réponse et recouvrement

En revanche, le temps de recouvrement est plus long que celui de réponse comme le montre la Figure 94. L'injection de gaz s'arrête pour t = 40 min. Après 5 minutes sous air (t = 45 min), la réponse du capteur est comprise entre 10 et 25 %. Au bout de 10 minutes (t = 50 min), la réponse est sous les 15 %. Après 25 minutes d'attente, la réponse du capteur devient inférieure à 5 %.

En conclusion, le capteur possède un temps de réponse inférieur à 10 minutes, cependant le recouvrement, plus long, est de l'ordre de 25 minutes.

3.2.3.e Reproductibilité de la réponse

Par la suite, la répétabilité de la réponse du capteur a été estimée. Ce n'est pas suffisant de disposer d'un capteur présentant un seuil de détection de l'ordre du ppb, il faut aussi que son comportement soit reproductible. Pour cela, différentes ambiances gazeuses ont été introduites de manière répétée dans la chambre de test. La courbe orange de la Figure 95 montre le profil typique des séquences gazeuses : deux séries d'injections à 50 ppb, suivies de deux autres à respectivement 70 et 90 ppb. La réponse du capteur (courbe bleue) met en évidence la répétabilité de la mesure.

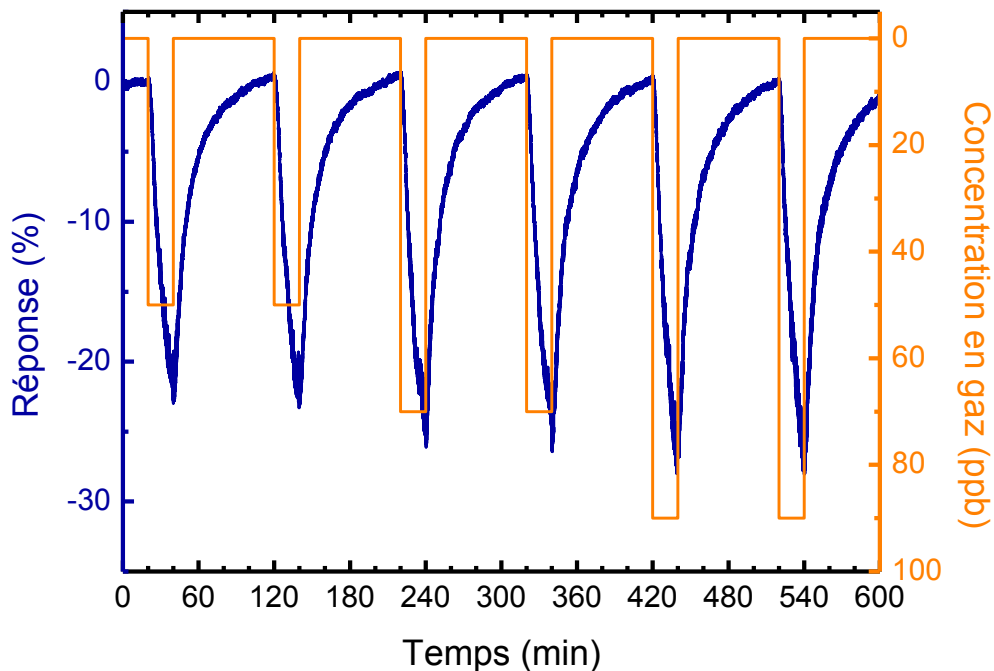


Figure 95 : Reproductibilité de la mesure pour différentes concentrations en NO_2 : réponse du capteur (courbe bleue) et profil des séquences gazeuses (courbe orange)

A chaque fois, lors de deux injections identiques, la réponse du capteur est similaire (Tableau 7). La différence entre le premier et le deuxième pic est inférieure à 1,3 %, donc négligeable par rapport à celle engendrée par la différence de concentration. En comparaison, l'écart de réponse entre 50 ppb et 70 ppb de NO_2 est de 13 % et entre 50 ppb et 90 ppb, il est de 22 %. De la sorte, il est possible d'estimer avec certitude la concentration en dioxyde d'azote grâce à la valeur de la réponse.

Tableau 7 : Comparaison de la réponse entre la première et la deuxième injection pour des concentrations en NO₂ de 50, 70 et 90 ppb

| Concentration en NO ₂ | | 50 ppb | 70 ppb | 90 ppb |
|---|----------------------------|--------|--------|--------|
| Réponse maximale (%) (en valeur absolue) | 1 ^{ère} injection | 23,0 | 26,1 | 28,0 |
| | 2 ^{ème} injection | 23,3 | 26,4 | 28,1 |
| Ecart entre les 2 injections | | 1,3 % | 1,1 % | 0.4 % |
| Différence de réponse par rapport à 50 ppb | | | 13 % | 22 % |

En plus de la réponse au gaz, le recouvrement est lui aussi reproductible. Dans tous les cas, pour une même période, la réponse du capteur revient à la ligne de base, permettant d'enchaîner les mesures. Cela s'explique avant tout par le mécanisme de réaction lié à la physisorption et non à la chimisorption.

3.2.3.f Durée de vie du capteur 3D à nanofils

Les dispositifs 3D à nanofils développés dans cette thèse ont été utilisés pendant 18 mois. Pendant cette période, les capteurs n'ont pas pu être testés en continu à cause de la configuration permettant de caractériser au maximum 4 capteurs et de l'activité régulière sur le banc de test. Ainsi les composants ont été caractérisés sous différentes atmosphères gazeuses de manière épisodique pendant 1 an et demi. Aucune précaution particulière n'a été prise pour le stockage des capteurs entre les tests.

3.2.3.g Impact d'interférents sur la mesure

Après avoir testé les capteurs dans des conditions optimales, une étude complémentaire a été réalisée pour faire ressortir leurs comportements face aux éléments interférents comme la présence d'autres gaz ou l'humidité.

Mélange de gaz

Les résultats précédents ont mis en évidence les bonnes performances du capteur, notamment pour de très faibles concentrations en NO₂. Maintenant, la question est de savoir comment la présence d'autres gaz peut perturber la mesure.

Le cas le plus simple est le mélange du NO₂ avec un autre gaz qui n'est pas détecté par le capteur dans des conditions optimales. Pour exemple, le CO n'a aucune incidence sur la réponse du capteur, même à de fortes concentrations (2 000 fois plus concentré que le NO₂). Un test, présenté Figure 96, a été réalisé en injectant du CO à 100 ppm, suivi du NO₂ à 50 ppb et pour finir un mélange NO₂ 50ppb et CO 100 ppm. La présence de CO n'affecte aucunement la réponse du capteur au NO₂. Cela semble intuitif de considérer qu'un gaz qui seul, n'a pas d'impact sur le dispositif, n'en a pas non plus lorsqu'il est contenu dans un mélange. Lorsque le CO a été remplacé par d'autres gaz comme le propane et l'acétaldéhyde, un résultat similaire a été obtenu.

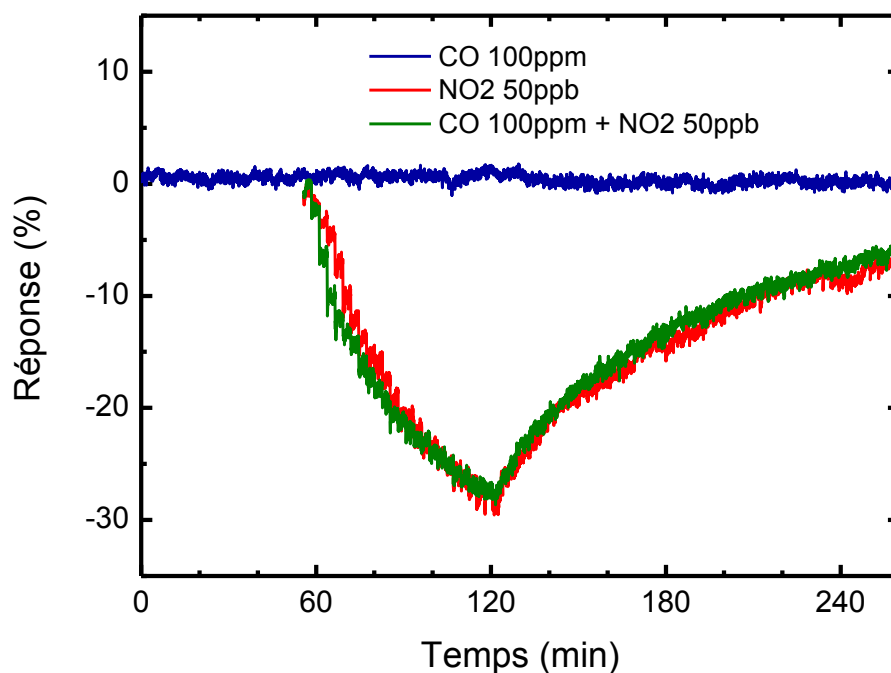


Figure 96 : Réponse du capteur pour le CO 100 ppm (courbe bleue), le NO₂ 50 ppb (courbe rouge), mélange CO 100 ppm et NO₂ 50 ppb (courbe verte)

L'autre cas est plus complexe : lorsque le capteur est mis en présence de plusieurs gaz avec lesquels il réagit comme par exemple le NO₂ et le NH₃. De la même manière qu'avec le CO, un test a été effectué avec le NO₂ à 50 ppb, différentes concentrations de NH₃ à 5 ppm et finalement plusieurs combinaisons de mélange de ces deux gaz (Figure 97). Comme attendu le résultat est différent du cas précédent. En effet pris séparément les deux gaz injectés engendrent leur réponse propre : le NO₂ -30 % et le NH₃ entre +3 et +8 % selon la concentration. Identiquement à la Figure 90, les deux réponses sont opposées. Cependant quand les deux gaz sont mis simultanément au contact du capteur, la réponse enregistrée semble bien correspondre à la somme des deux précédentes réponses.

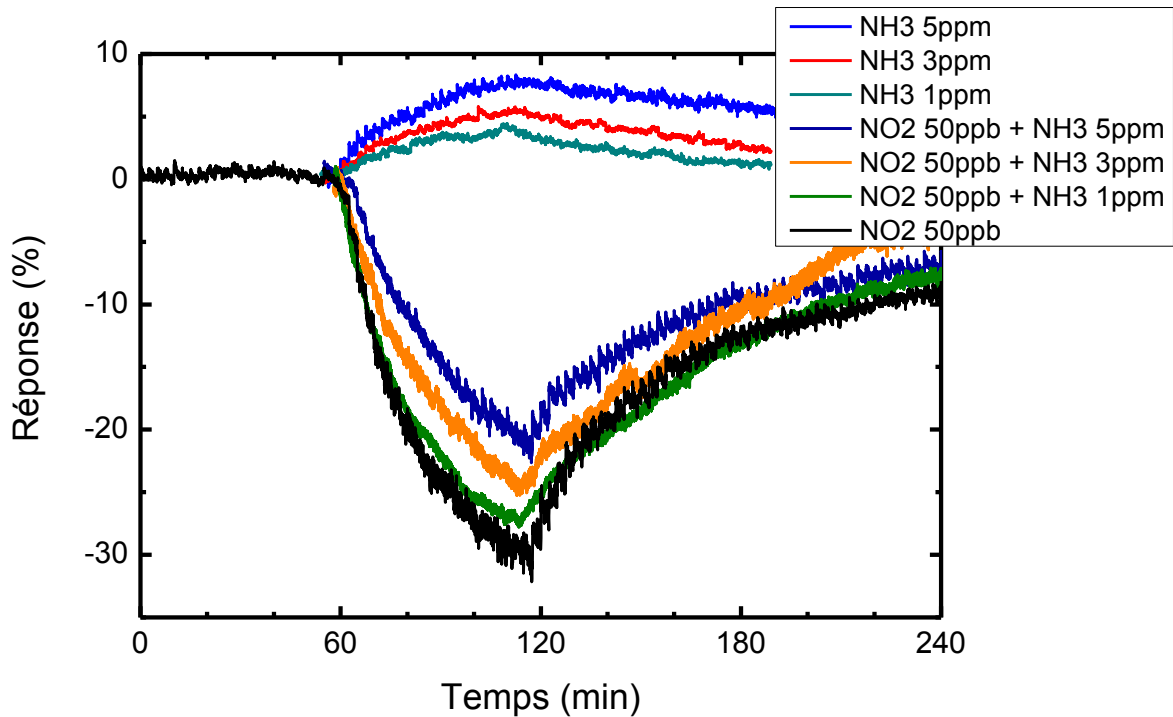


Figure 97 : Réponse du capteur pour le NO₂ à 50 ppb le NH₃ à 1,3 et 5 ppm et des mélanges pour différentes concentrations de ces deux gaz

Pour des mélanges, la réponse est atténuée par rapport au gaz seul, passant par exemple d'environ -31 % à -22 % lorsque l'on injecte du NO₂ à 50 ppb et du NH₃ à 5 ppm (Tableau 8). Malgré une concentration en NH₃ 100 fois supérieure à celle en NO₂, la réponse du capteur semble être dominée par le NO₂. Par ailleurs, la réponse obtenue dans le cas d'un mélange de gaz coïncide avec la somme de la réponse du capteur pour ces deux mêmes gaz mesurée séparément (Tableau 8). Par exemple, la réponse est de -25 % pour le mélange NO₂ 50 ppb avec NH₃ 3 ppm, ce qui correspond à la somme de la contribution du NH₃ à 3 ppm seul (+6 %) avec celle du NO₂ à 50 ppb (-31 %). Cela confirme la prépondérance naturelle, sans avoir besoin de recourir à une quelconque fonctionnalisation, du mécanisme de réponse au NO₂ du capteur 3D à nanofils, même s'il peut être écranté par la présence de NH₃, dont le processus de détection s'additionne à celui du NO₂.

Tableau 8 : Récapitulatif de la réponse du dispositif 3D à nanofils pour différents environnements gazeux. La colonne de droite montre la réponse théorique attendue pour un mélange de gaz, lorsque l'on se contente d'additionner la réponse des gaz pris individuellement

| Gaz | Réponse du capteur (%) | Calcul théorique de la somme des deux réponses pour les mélanges de gaz |
|---|------------------------|---|
| NO₂ 50 ppb | -31 | / |
| NH₃ 1 ppm | +4 | / |
| NH₃ 3 ppm | +6 | / |
| NH₃ 5 ppm | +8 | / |
| NO₂ 50 ppb + NH₃ 1 ppm | -27 | -27 |
| NO₂ 50 ppb + NH₃ 3 ppm | -25 | -25 |
| NO₂ 50 ppb + NH₃ 5 ppm | -22 | -23 |

Ce résultat est particulièrement intéressant, car il permet d'envisager l'utilisation d'un tel capteur dans des conditions réelles. En effet, certains gaz présents en grande quantité dans l'atmosphère comme le CO ou d'autres plus minoritaires tels que le propane ou l'acétaldéhyde ne perturbent pas la réponse du capteur au NO₂. Par ailleurs, d'autres gaz peuvent atténuer la réponse du NO₂, même si cette dernière reste prédominante.

Effet de l'humidité

L'autre élément perturbateur étudié est la présence de l'humidité. Dans des conditions réelles, il y a toujours un taux d'humidité variable selon le lieu et la période. Ainsi, c'est un paramètre à considérer car il peut avoir de fortes conséquences sur la réponse, même s'il est rarement traité dans la littérature pour des capteurs à base de nanofils. Cette problématique est récurrente dans le domaine des capteurs de gaz [269]–[273]. Dans de nombreuses publications, la présence d'eau annihile la réponse du capteur. Par exemple, les dispositifs à base de nanofils de CuO y sont très sensibles, ce qui se traduit par une chute de la réponse du capteur, passant de 15 % à 2 % [274]. Ce problème est particulièrement contraignant pour des applications dans des conditions réelles, où pour exploiter les mesures obtenues, il faut être capable de décorrélérer l'influence du gaz de celle de l'humidité.

Dans un premier temps, le capteur a été exposé à un flux d'air sec, puis à un taux d'humidité relative variable afin d'évaluer les conséquences sur celui-ci. La Figure 98 montre la réponse du capteur pour un taux d'humidité relative de 0 %, 20 %, 50 %, 70 % et 0 %.

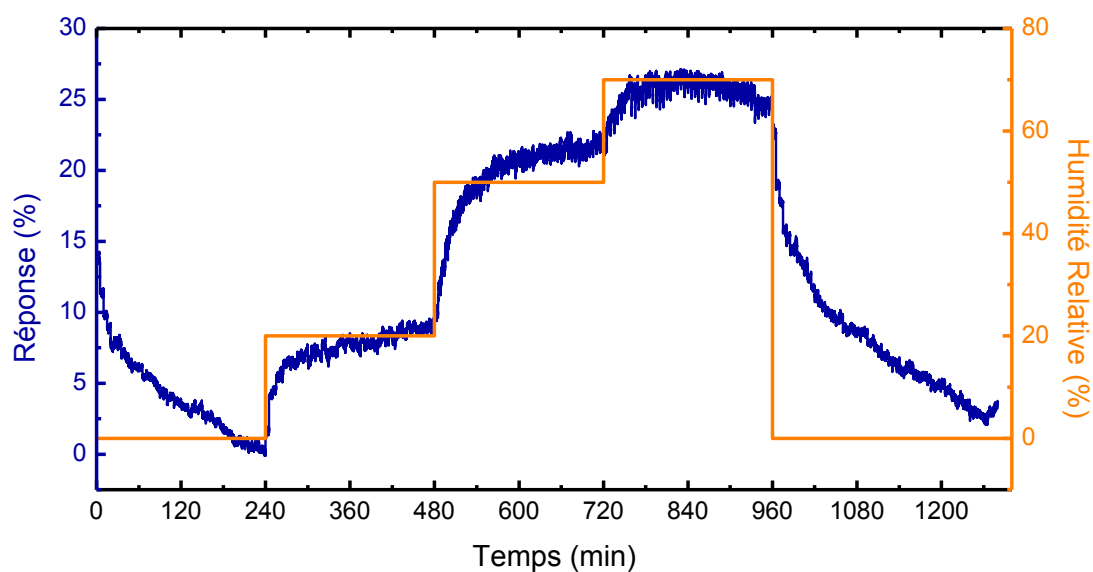


Figure 98 : Réponse du capteur (courbe bleue) pour différents taux d'humidité (courbe orange)

L'humidité a une forte influence sur la réponse du capteur. Avant chaque test, une période de stabilisation est effectuée pour purger l'humidité ou les autres gaz présents dans l'enceinte. Pour ce test, cette étape n'a pas été faite, pour montrer que c'est bien l'humidité qui est éliminée pendant cette étape préliminaire. Ainsi pour le premier et le dernier palier à 0 %, la réponse tend vers une asymptote identique. De plus, la réponse du capteur est dépendante du taux d'humidité puisqu'elle en suit le profil. En effet, la tendance de la réponse (courbe bleue) accompagne le motif en escalier représentant le taux d'humidité de l'enceinte (courbe orange). Par ailleurs, la réponse revient à sa valeur initiale montrant l'absence d'empoisonnement du composant.

Afin d'évaluer l'impact de l'humidité sur le fonctionnement du capteur, un test a été réalisé combinant à la fois humidité et NO_2 (Figure 99). Le principe consiste à se positionner à un taux d'humidité, attendre la stabilisation du capteur, injecter du NO_2 , puis recommencer, mais pour un autre taux d'humidité. Cet enchaînement permet de décorrélérer l'influence de l'humidité de celle du gaz. Les profils d'injection sont représentés Figure 99 : l'humidité passe de 0, puis 20, 50, 70 et 0 % et la concentration en NO_2 est fixée à 50 ppb.

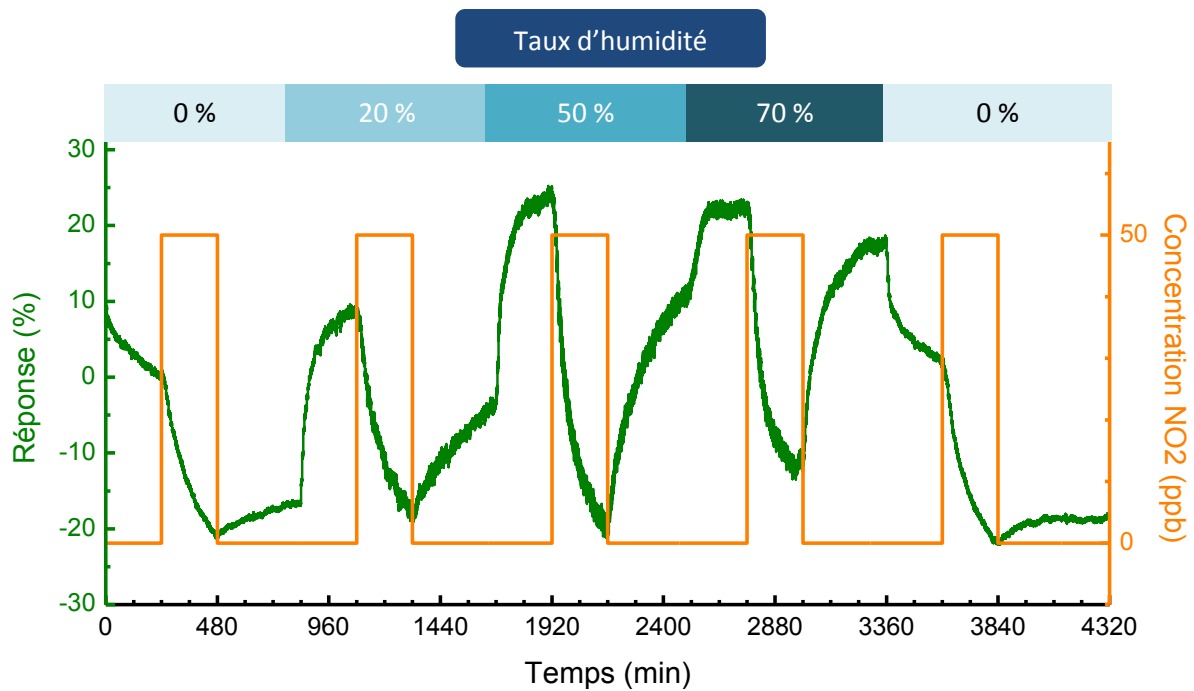


Figure 99 : Réponse du capteur (courbe verte) en fonction du profil d'injection du gaz (courbe orange) et du taux d'humidité relative (haut)

Alors que de nombreux travaux mettent en avant l'effet néfaste de l'humidité [274], notre capteur répond très bien au NO_2 , même pour de faibles concentrations. En prenant la référence sous air sec, la réponse obtenue pour 50 ppb de NO_2 atteint -20 % quel que soit le taux d'humidité (sauf pour 70 % HR). Autrement dit, le capteur a une réponse constante au NO_2 pour des taux d'humidité inférieurs à 70 %. En revanche, si la référence est prise sous air humide (juste avant l'injection de NO_2), la réponse est amplifiée par la présence de la vapeur d'eau, alors que traditionnellement les performances des capteurs sont dégradées. Le fait d'être en mesure de détecter des faibles concentrations (50 ppb) malgré un fort taux d'humidité (70 %) indique que deux mécanismes différents sont mis en jeu et que le dominant correspond à la détection du NO_2 . Ce résultat est essentiel car il permet de lever un verrou majeur des capteurs de gaz et ainsi d'envisager leur utilisation dans des conditions réelles.

3.2.3.h Comparaison des performances par rapport à l'état de l'art

Le tableau suivant récapitule les principaux résultats obtenus dans cette étude en comparaison avec des travaux issus de différentes équipes de recherche.

Tableau 9 : Comparaison des performances de notre capteur avec les résultats obtenus dans des travaux précédents

| | Zhang et al. [187] | Heath et al. [260] | Offermans et al. [189] | Cette étude |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|---|
| Type de nanofils | In ₂ O ₃ | Si | InAs | Si |
| Seuil de détection | 20 ppb sous air, 5 ppb sous Ar | 20 ppb sous N ₂ | 115 ppb sous N ₂ | ≈ 0,3 ppb sous air |
| Sensibilité (pour le NO₂) | 50 % pour 50 ppb | 25 % pour 200 ppb | 5 % pour 115 ppb | 35 % pour 50 ppb |
| Temps de réponse | 15 min | > 3 min | > 60 min | < 10 min |
| Temps de recouvrement | Assisté (par illumination UV) | Assisté (cycle répété de pompage) | > 60 min | 25 min |
| Mesures en présence d'interférents | / | / | / | Humidité (jusqu'à 70 %), NH ₃ , CO |
| Durée de vie | Non communiqué | Non communiqué | Non communiqué | 18 mois |

Le capteur à base de nanofils de silicium développé dans cette étude est le premier à combiner un faible seuil de détection (< 50 ppb) et une forte réponse (35%), tout en conservant un fonctionnement cohérent (recouvrement naturel) pour les faibles concentrations. De plus, ce dispositif a confirmé ses propriétés en présence d'éléments interférents (humidité et mélange de gaz).

Conclusion

Ce troisième chapitre décrit le comportement électrique d'une part et le fonctionnement sous gaz d'autre part des capteurs développés dans cette thèse. Dans un premier temps, les caractérisations électriques ont mis en évidence les processus prépondérants à l'activité du capteur. En effet, la conduction électrique du composant n'est pas gouvernée par la résistance du nanofil, mais par celle du contact entre le semi-conducteur et le métal. Le modèle équivalent du capteur peut donc être représenté par une diode en inverse ou un circuit RC parallèle.

Ensuite, les expériences sous gaz ont dévoilé d'excellentes performances en matière de détection sous gaz, spécialement pour le dioxyde d'azote. Les capteurs ont démontré une faible limite de détection au dioxyde d'azote (inférieure au ppb), avec une sensibilité élevée (réponse de 30 % pour 50 ppb) et une sélectivité à certains gaz (NO_2 , NH_3) sans être perturbé par d'autres gaz (CO , C_3H_8 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$). De plus, le dispositif a prouvé une réversibilité naturelle à température ambiante sans recourir à des conditions spécifiques, une faible consommation énergétique ($> 50 \text{ nW}$) et une absence d'empoisonnement y compris en présence d'humidité.

Nous allons tenter, dans le chapitre suivant, d'expliquer ces tous premiers résultats extrêmement encourageants.

Chapitre 4 – Mécanismes de fonctionnement du capteur 3D à nanofils

Cette dernière partie sera centrée sur l'explication du fonctionnement du capteur 3D à nanofils. La différence entre les réponses du NO_2 , NH_3 et de l'humidité laisse penser qu'il y a différents mécanismes mis en jeu pendant la détection. L'objectif est d'identifier les phénomènes impliqués en fonction de chaque situation (taux d'humidité, mélange de gaz). Dans un premier temps, les principaux mécanismes recensés dans la littérature et impliquant des nanofils seront présentés. Dans un second temps, une étude sera menée afin de comprendre le fonctionnement de notre capteur en identifiant ses particularités et leurs apports en matière de détection.

4.1 Mécanismes – état de l'art

Dans la littérature de nombreux articles présentent des concepts pour détecter des gaz en utilisant des nanofils de silicium. Cependant très peu explicitent vraiment les phénomènes mis en jeu au cours de la détection du NO_2 , NH_3 avec ou sans humidité.

4.1.1 Dioxyde d'azote

En 2007, Mc Alpine *et al.* publient une étude sur un capteur à base de nanofils de silicium pré-alignés, reportés sur un substrat flexible [260]. Cet article met en avant la détection de faibles concentrations en NO_2 (20 ppb). Le mécanisme proposé pour expliquer la détection se base sur des réactions de surface et implique le caractère accepteur d'électrons du NO_2 ainsi que celui de donneur du silicium dopé p. Cela provoque une accumulation de trous, porteurs majoritaires dans le nanofil, qui a pour conséquence d'augmenter la conductance de celui-ci. Cette publication met aussi en avant qu'une fonctionnalisation à l'aide de différentes fonctions chimiques de l'oxyde de silicium servant de grille, influe sur la sélectivité du capteur. Les mécanismes mis en jeu résulteraient d'une interaction dipôle-dipôle entre les vapeurs de gaz et le nanofil, mais aussi de la déshydratation de la surface, le déplacement des molécules oxygène adsorbées et de la variation des états de surface.

Par la suite, Xin-Ping Qu *et al.* exploitent cette tendance en expliquant la détection par des interactions similaires entre les gaz et les nanofils de silicium [256]–[258]. Après avoir démontré le comportement ohmique du dispositif, ces travaux mettent en avant l'importance de l'état de surface de la partie

sensible. En effet les nanofils obtenus par RIE présentent une meilleure sensibilité par rapport à ceux fabriqués par gravure humide. Cela serait dû à l'épuisement de la concentration initiale en trous au voisinage de la surface, combiné à une augmentation de la surface effective conséquence des défauts induits par la gravure plasma, alors que la gravure humide à base de TMAH produit l'effet inverse et tend à lisser la surface des nanofils [257]. De plus, les auteurs montrent que la réduction du diamètre augmente la sensibilité à cause de l'accroissement du rapport surface sur volume [258].

Dans cette lignée, Martelli *et al.* démontrent un gain en sensibilité grâce à une fonctionnalisation de surface [275]. Dans ce cas-là, l'oxyde natif des nanofils de silicium, développés directement sur des électrodes interdigitées par une approche bottom-up, est retiré puis remplacé par des groupements amines grâce à un plasma. Une fois exposés au gaz, les capteurs ayant subi le traitement de surface démontrent une meilleure sensibilité au NO₂. Par ailleurs, c'est l'une des rares publications à évoquer l'influence de l'humidité sur la détection du NO₂. Les résultats présentés montrent que la sensibilité du capteur est fortement dépendante de ce paramètre. Ainsi pour un taux d'humidité relative de 50 %, le seuil de détection est de l'ordre de la dizaine de ppb, alors que pour des conditions sèches, il est de 1 ppm. Le mécanisme expliquant cette amélioration des performances serait lié à la réaction entre l'eau et le dioxyde d'azote, produisant de l'acide nitrique. Cet acide (fort) interagirait avec les groupements amines (base forte), permettant une meilleure détection. L'inconvénient de cette fonctionnalisation se manifeste lorsque les concentrations en gaz sont trop élevées ce qui produit un sel sur la surface du nanofil, entraînant un empoisonnement et donc une dérive du capteur.

Pehrsson *et al.* proposent une approche basée sur la réalisation d'un contact troué [192], [193]. Selon eux, cela offrirait une nouvelle voie d'accès aux gaz et expliquerait les meilleures performances du capteur. Par rapport aux travaux précédents, aucun nouveau mécanisme n'est explicité pour justifier la détection de faibles concentrations de NO₂ ou NH₃, alors que les diamètres des nanofils sont bien supérieurs, de l'ordre de 200 nm. Cette unique explication semble tout de même discutable puisque les gaz ont tendance à occuper tout le volume disponible. De plus, le rôle de l'humidité est éludé alors qu'il semble prépondérant dans les résultats obtenus.

4.1.2 Ammoniaque

Les premiers travaux justifiant l'utilisation de nanofils de silicium pour la détection de NH_3 ont été réalisés par Lee *et al.* [259]. Cette publication met en avant le rôle de l'oxyde de silicium, en comparant celui qui se forme pendant les étapes de croissances à haute température, à l'oxyde natif, plus fin. De meilleures performances sous gaz sont obtenues après gravure de cet oxyde. La différence de réponse se justifie par la présence d'une couche d'oxyde d'épaisseur distincte, jouant le rôle de barrière de protection pour limiter les interactions avec le gaz. La sensibilité s'explique aussi par l'adsorption de molécules qui peuvent moduler la résistance des nanofils ou la hauteur de barrière, liée au contact entre deux nanofils. L'ammoniaque peut décaler les niveaux de Fermi et faire varier la résistance des nanofils [228], [276], [277].

Ce mécanisme est aussi rapporté par Pichon *et al.* [157], [255] et Wang *et al.* [278] qui mettent en avant le caractère donneur d'électrons des molécules de NH_3 pour expliquer ce phénomène. Une accumulation de molécules chargées à la surface du nanofil, peut affecter sa conductance électrique en modifiant sa zone de déplétion. Ainsi, l'ammoniaque joue le rôle de grille chimique qui déplace le niveau de Fermi des nanofils de silicium de type p dans la partie supérieure de la bande interdite et réduit ainsi la résistance.

L'influence de la polarité des molécules détectées est aussi mise en évidence par Straznický *et al.* [279]. Cet article suit le comportement de deux molécules, l'une chargée positivement ($\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$) et l'autre négativement ($\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}^-$). Pour des nanofils dopés p, une diminution du courant correspond à l'adsorption d'une espèce chargée positivement sur les nanofils, diminuant ainsi la densité des porteurs de charges (trous). Inversement, un accroissement correspond à la présence d'une charge négative sur les nanofils, ce qui accentue la densité des trous. En conséquence, la résistance du nanofil augmente lorsqu'il est mis en contact avec une molécule chargée positivement ou diminue quand c'est une charge négative. C'est l'opposé pour des nanofils de type n [280]. De ce fait, la détection est liée au nombre de porteurs de charges.

De la même manière que pour le NO_2 , une fonctionnalisation de surface peut exacerber les phénomènes mis en jeu et améliorer les performances des capteurs. McAlpine *et al.* rapportent le développement de nanofils fonctionnalisés grâce à des peptides, pour la détection sélective de vapeurs d'ammoniaque ou d'acide acétique [281]. Une autre approche basée sur le dépôt de nanoparticules de tellurium est proposée par Shao *et al.* [282]. Dans ce cas, les capteurs deviennent sélectifs à l'ammoniaque et la polyaniline.

4.1.3 Humidité

L'humidité est le plus souvent un obstacle au bon fonctionnement des capteurs, mais pour certaines applications, il est parfois nécessaire de la mesurer. Jie *et al.* ont étudié le comportement de nanofils de silicium en présence d'humidité [201]. Cette publication décrit le changement de comportement des nanofils de type n en type p en présence d'humidité. Les mécanismes engendrant ce phénomène seraient essentiellement liés à la diffusion de porteurs à la surface des nanostructures. A cause des nombreuses liaisons pendantes et des défauts de surface, surtout lorsque les nanofils sont développés par gravure plasma, les molécules d'eau sont facilement adsorbées. Cela piège des électrons, entraînant la formation d'ions OH^- [283] qui engendre une accumulation de trous dans la bande de valence. Pour des nanofils de type p cela améliore la conductance, alors que pour le type n, l'excès de trous en surface change localement le type de porteurs majoritaires, qui se comportent dès lors comme des nanofils de type p.

Par la suite Zhang *et al.* mettent en relation les différents groupes fonctionnels à la surface d'un nanofil de silicium et le type de liaisons créées [284]. Certains sont hydrophobes comme les ponts siloxanes ($=\text{Si}-\text{O}-\text{Si}=\text{}$), alors que d'autres sont hydrophiles, tels que les groupes hydroxyles ($-\text{OH}$) ou les atomes insaturés de silicium. A basse température les molécules d'eau sont adsorbées à la surface par physisorption, alors que pour une haute température, elles sont chimisorbées grâce aux siloxanes.

Par ailleurs, des solutions ont été proposées pour moduler l'impact de l'humidité sur la détection. Passi *et al.* proposent de réduire l'adsorption des molécules d'eau en utilisant différentes approches pour modifier les liaisons chimiques à la surface des nanofils de silicium [271].

En conclusion, plusieurs mécanismes sont évoqués dans la littérature pour expliquer la réaction des nanofils de silicium. De manière générale, les phénomènes mis en jeu tournent autour de la réaction à la surface du nanofil, causée par ses liaisons pendantes ou les défauts de surface. Cependant, chaque étude est réalisée dans des conditions différentes. Cela est problématique, car il faut arriver à extraire ce qui est spécifique du capteur présenté, de ce qui est générique à l'ensemble des capteurs à base de nanofils. Par ailleurs, le manque de développement pour expérimenter les réactions se produisant à la surface des matériaux, complexifie l'obtention de preuves montrant l'ensemble du mécanisme de détection.

4.2 Fonctionnement des capteurs 3D à nanofils

Cette partie est destinée à expliciter le mécanisme du fonctionnement de nos capteurs. Dans un premier temps, les points communs et les différences entre les travaux précédents et nos capteurs seront étudiés. Dans un deuxième temps, nous regarderons les particularités de notre dispositif et leurs apports en matière de détection.

4.2.1 Mécanismes au niveau des nanofils de silicium

Les nombreux travaux cités précédemment ont mis en avant la capacité des nanofils de silicium à réagir avec certains gaz. L'adsorption ou la désorption de molécules engendrent une modulation des charges à la surface. L'influence de ce transfert d'électrons sur la conductance du nanofil est représentée Figure 100, dans le cas d'un nanofil semi-conducteur de type p (notre cas).

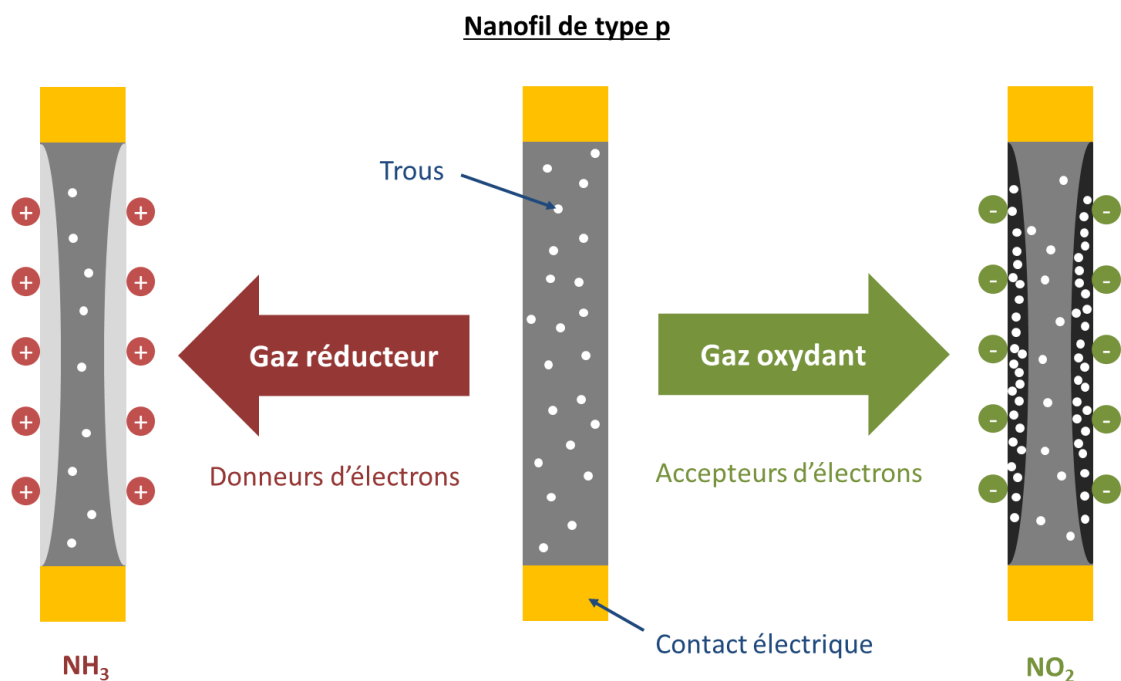


Figure 100 : Représentation schématique du mécanisme de réaction à la surface de nanofils de silicium de type p en fonction du caractère oxydant ou réducteur du gaz. Les points blancs représentent les porteurs majoritaires (trous) et les points rouges et verts les molécules de gaz adsorbées à la surface. (Inspiré de [196])

Ainsi, pour un nanofil de type p, l'adsorption de molécules de gaz réducteurs (donneur d'électrons) tel que l'ammoniaque, engendre la déplétion des porteurs majoritaires (trous). Cela provoque une augmentation de la résistance du nanofil. Inversement, pour des gaz oxydants (accepteur d'électrons) comme le dioxyde d'azote, une zone d'accumulation de trous se crée, ce qui a pour conséquence de diminuer la résistance du nanofil [196].

Cependant, dans la réalité, la couche extérieure du nanofil n'est pas en silicium, mais en oxyde de silicium. Les travaux de Lee avaient d'ailleurs mis en avant l'influence de cette couche, en comparant la détection avec un oxyde natif et un autre thermique [259]. Dans notre cas, le nanofil de silicium est recouvert d'un oxyde natif et la détection se fait à température ambiante. Puisqu'il est bien connu que la détection à de telles températures, n'est pas réalisable avec des oxydes métalliques à cause des processus de chimisorption et de transferts électroniques thermiquement contrôlés [285], [286], la question est de savoir quel est le mécanisme en jeu.

La détection des gaz cibles est possible via la formation de liaisons temporaires avec la surface du nanofil, dues à des lacunes arbitraires en oxygène laissant de nombreuses liaisons pendantes ou incomplètes [287], [288]. Ces liaisons agissent comme des passerelles pour permettre le transfert de porteurs de charges entre la surface du nanofil et le gaz. Ceci s'explique par une concentration arbitraire en oxygène dans l'oxyde natif (SiO_x avec x compris entre 1 et 2) créant des défauts à la surface de cet oxyde. En conséquence, cette couche superficielle est non-stœchiométrique, ce qui l'autorise à interagir avec des éléments extérieurs. En l'absence de gaz, les pièges sont remplis par des électrons provenant du nanofil de silicium. Ce transfert d'électrons provoque un appauvrissement ou un enrichissement en porteurs majoritaires dans la zone de déplétion du nanofil.

Du point de vue des liaisons chimiques, la Figure 101 illustre le mécanisme de réaction entre l'ammoniaque et des nanofils de type p proposé par Wang *et al.* [278]. Deux effets contribuent à la réduction de la conductance. D'une part, les molécules de NH_3 réagissent avec les groupes hydroxyles à la surface du nanofil. Cela casse la liaison O-H au profit de la formation d'un groupement NH_4^+ thermodynamiquement plus stable. D'autre part, cette situation laisse une paire d'électrons sur l'atome d'oxygène. Lorsque deux atomes contigus se retrouvent avec chacun une paire, ils forment une liaison O-O tout en libérant deux électrons supplémentaires dans le nanofil.

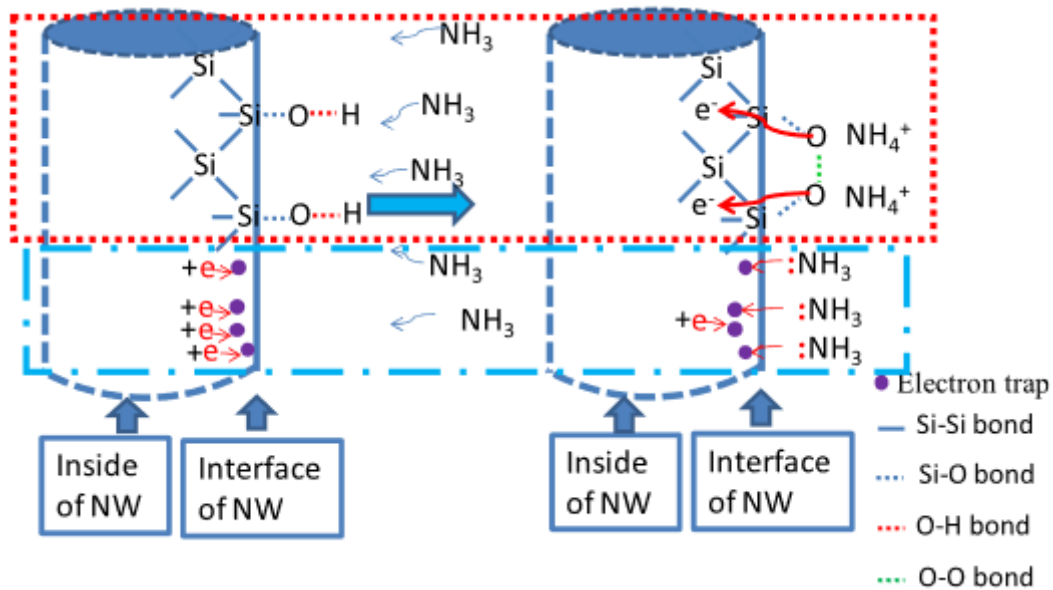


Figure 101 : Mécanisme de réaction entre l'ammoniaque et des nanofils de silicium de type p [278]

Dans le cas où le gaz est réducteur (ex : ammoniaque), les électrons donnés par la molécule se retrouvent piégés à la surface du nanofil [278]. En suppléant ceux venant du nanofil, cet apport d'électrons réduit ou augmente l'épaisseur de la zone de déplétion selon le dopage du nanofil. Pour des nanofils de type p, l'épaisseur de la couche de déplétion à l'interface Si/SiO₂ s'en retrouve réduite. En effet, la concentration en porteurs majoritaires (trous) décroît, ce qui se traduit par une diminution de la conductance et du courant traversant le nanofil. Pour les nanofils de type n, le phénomène inverse est observé puisqu'il y a un accroissement de la concentration en électrons [289]. Cette variation de la concentration en porteurs majoritaires a un impact sur le diagramme de bande du nanofil comme démontré par le groupe de Qiming Wang dans la même publication. La présence de gaz réactifs engendre une variation de la courbure de bande. En présence de NH₃, les nanofils se retrouvent appauvris ou enrichis en porteurs majoritaires selon leur dopage, ce qui a pour conséquence de modifier la structure de bandes à cause des effets de charge d'espace (Figure 102). Pour le type p, cet appauvrissement en trous provoque une augmentation de la résistance, alors que pour le type n, il s'agit d'un enrichissement en électrons favorisant la conductance. Jusqu'à présent, ces aspects ont été principalement étudiés pour des oxydes métalliques [170], [290]–[295].

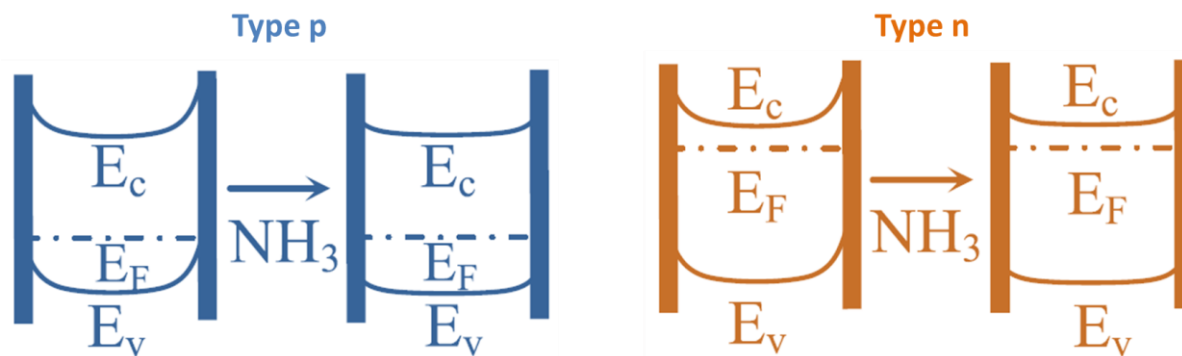


Figure 102 : Diagrammes de bandes d'un nanofil de silicium avant et après exposition à l'ammoniac [289]

Pour des nanofils présentant des diamètres de l'ordre de la centaine de nanomètres, comme c'est le cas dans cette étude, la réaction avec le gaz se manifeste par une modification de la courbure de bande au niveau de l'interface Si/SiO₂. Cependant en réduisant les dimensions des nanofils (dizaine de nanomètres), d'autres phénomènes apparaissent. Dans ce cas, l'exposition à un gaz peut déplacer les différents niveaux d'énergies composant la structure de bande du nanofil, favorisant la conduction électrique selon le type de dopant.

En conclusion, les réactions se produisant à l'interface des nanofils de silicium avec les gaz, entraînent une modification de la courbure de bande conséquence de l'apport ou l'appauvrissement en porteurs majoritaires par ces derniers. D'un point de vue électrique, la zone de déplétion s'en retrouve alors impactée et se répercute dès lors sur la conduction électrique du nanofil. En présence d'ammoniac (réducteur) la résistance du type n diminue alors qu'elle augmente pour le type p. Pour le dioxyde d'azote (oxydant), c'est l'opposé. Cette tendance est obtenue pour notre capteur à base de nanofils de silicium dopés p : en présence de NO₂, la résistance électrique diminue, alors qu'elle augmente en présence de NH₃. Cependant, les caractérisations électriques ont montré que ce qui est mesuré correspond à la contribution des contacts et non à celle des nanofils, puisque les contacts obtenus ne sont pas ohmiques. De plus, les phénomènes mis en jeu impliquent la modulation de la zone de déplétion. Hors, les nanofils étudiés (> 80 nm) sont relativement larges par rapport à ceux que l'on trouve dans la littérature et qui mettent en avant la réduction de taille pour améliorer les phénomènes de détection. Dans notre cas, le ratio surface/volume n'est pas favorable à une détection ultrasensible, il faut donc rechercher ailleurs l'origine de cette sensibilité.

4.2.2 Mécanismes au niveau des contacts Schottky

Contrairement à de nombreuses approches qui cherchent à optimiser les contacts électriques avec les nanostructures dans le but d'observer une transduction de ces dernières, d'autres travaux ont mis en avant l'intérêt des contacts Schottky pour la détection. Wang et son groupe de l'Université de Georgia Tech ont démontré la nette amélioration de la sensibilité et du temps de réponse grâce à ce type de contact [296]. L'idée essentielle est d'utiliser le fait que le courant passant à travers ce type de contact, est principalement contrôlé par la caractéristique de la barrière Schottky. Cette barrière est, en revanche, très sensible à l'environnement extérieur. Ainsi l'adsorption de peu de molécules peut significativement changer sa hauteur. De ce fait, les dispositifs à base de ZnO ont démontré d'excellentes performances à être utilisés comme photo-détecteurs, capteurs de gaz ou de molécules biologiques. Diverses études se sont intéressées aux phénomènes mis en jeu dans le ZnO [297], mais aussi pour d'autres matériaux comme le MoO₃ [298], GaN et AlGaIn [299].

Comme montré précédemment dans ce chapitre, l'ensemble du dispositif peut être considéré comme un nanofil placé en série avec une diode. Du point de vue du transport de charge, le contact Schottky se comporte comme un goulot d'étranglement. Sous une polarisation directe, le courant passant à travers cette barrière peut être décrit par la théorie de l'émission thermoionique (TE) comme [300] :

$$I_{TE} = S A^* T^2 \exp\left(-\frac{q \phi_{SB}}{k T}\right) \left[\exp\left(\frac{q V}{k T}\right) - 1\right] \quad (\text{EQ. 23})$$

Avec S la surface du contact, A* la constante effective de Richardson, T la température, k la constante de Boltzmann, V la tension appliquée, q la charge d'un électron. Sous polarisation inverse, le courant peut être décrit par la théorie de la diffusion-émission-thermoionique (TED) [300] :

$$I_{TED} = S A^{**} T^2 \exp\left(-\frac{q \phi_{SB}}{k T}\right) \times \exp\left(\frac{\sqrt[4]{q^7 N_D (V + V_{bi} - \frac{k T}{q}) / 8 \pi^2 \epsilon_s^3}}{k T}\right) \quad (\text{EQ. 24})$$

Avec $V_{bi} = \phi_{SB} - (E_c - E_F)$, A** la constante effective de Richardson, N_D la densité d'impuretés donneuses, V_{bi} le potentiel interne (built-in) et ε_s la permittivité du semi-conducteur. De ce fait, ces travaux montrent que le passage du courant à travers le contact de Schottky est très sensible à la hauteur, mais aussi à la largeur de la barrière Schottky, en particulier dans les conditions de polarisation inverse.

L'interaction avec certains gaz modifie la courbure des bandes de conduction et valence du nanofil de silicium. Du point de vue de la structure des bandes, cette variation des caractéristiques du semi-conducteur se répercute sur la hauteur de barrière (Figure 103).

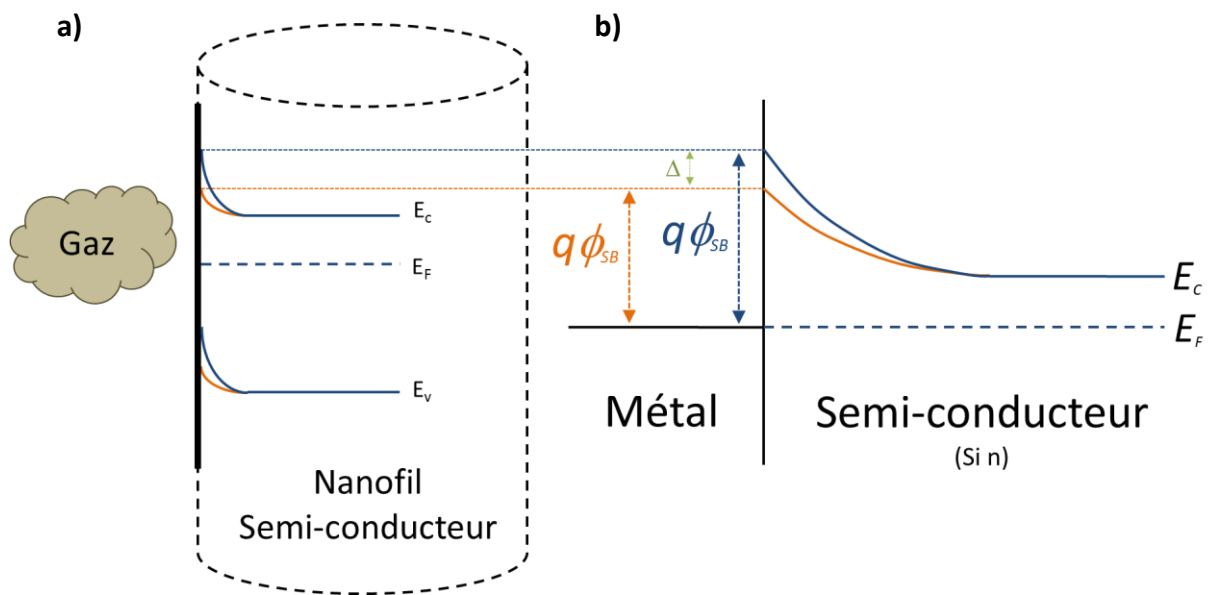


Figure 103 : Représentation schématique de l'impact d'un gaz sur la résistance du contact Schottky : a) structure de bandes du matériau semiconducteur avant (bleu) et après exposition au gaz (orange), b) répercussion de ce changement sur la hauteur de barrière Schottky au niveau du contact nanofil/métal (inspiré de [296])

L'intérêt de l'utilisation de contacts Schottky réside dans le fait que la hauteur de barrière évolue de manière exponentielle. De ce fait, même de faibles changements peuvent devenir perceptibles à cause de ce phénomène d'amplification. Ainsi, la conduction globale du dispositif varie exponentiellement selon la concentration en gaz. En revanche, dans le cas de contacts ohmiques, le levier de la modulation de la conductance électrique du composant dépend de la variation de la largeur de déplétion dans le nanofil.

Pour valider cette interprétation, une étude qualitative a été faite pour le cas où le nanofil est de type p et lorsqu'il est mis en présence d'ammoniaque ou de dioxyde d'azote (Figure 104).

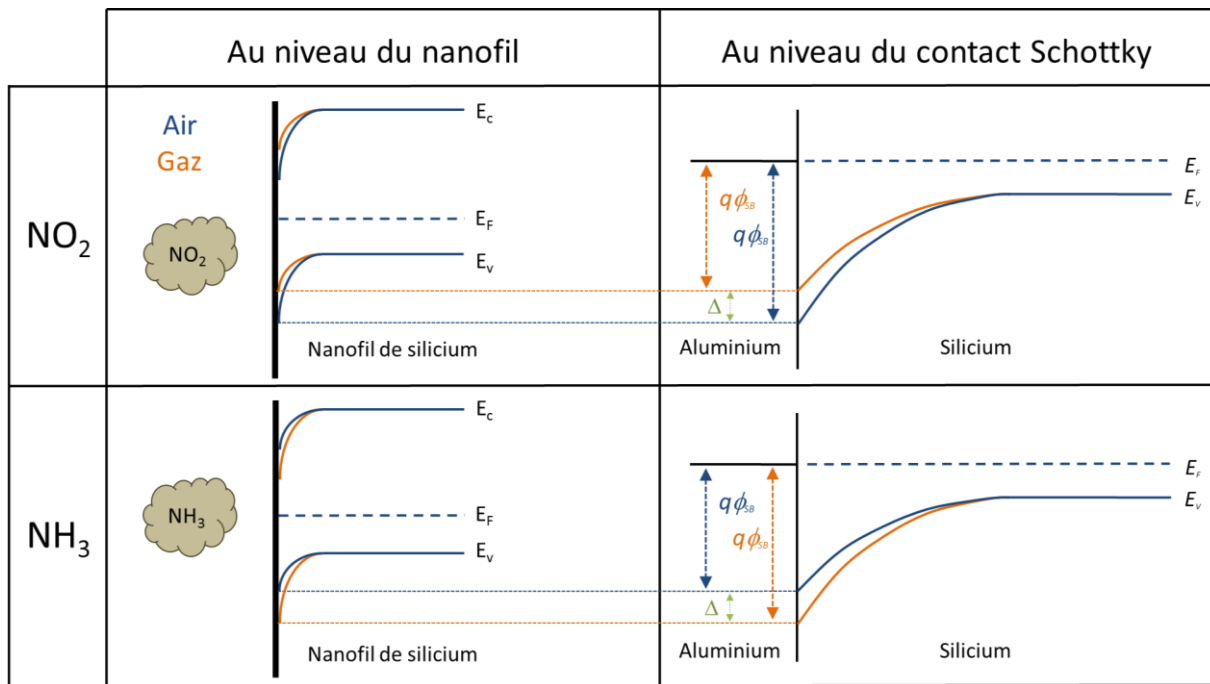


Figure 104 : Représentation des mécanismes mis en jeu pendant la détection du capteur : la colonne de gauche montre les changements se produisant au niveau de la structure électronique des nanofils de type p et la colonne de droite l'amplification de ces modifications grâce au contact Schottky. En bleu les caractéristiques en présence d'air et en orange après exposition aux gaz

Par rapport aux résultats expérimentaux obtenus précédemment, les tendances sont similaires. En présence de dioxyde d'azote, la hauteur de barrière diminue donc la conduction s'en retrouve facilitée, et confirme la diminution de la résistance du capteur observée expérimentalement. Pour l'ammoniaque, la hauteur de barrière augmente, ce qui explique l'accroissement de la résistance électrique. Une étude similaire montre l'inversion des phénomènes dans le cas où le nanofil est dopé n (Figure 105).

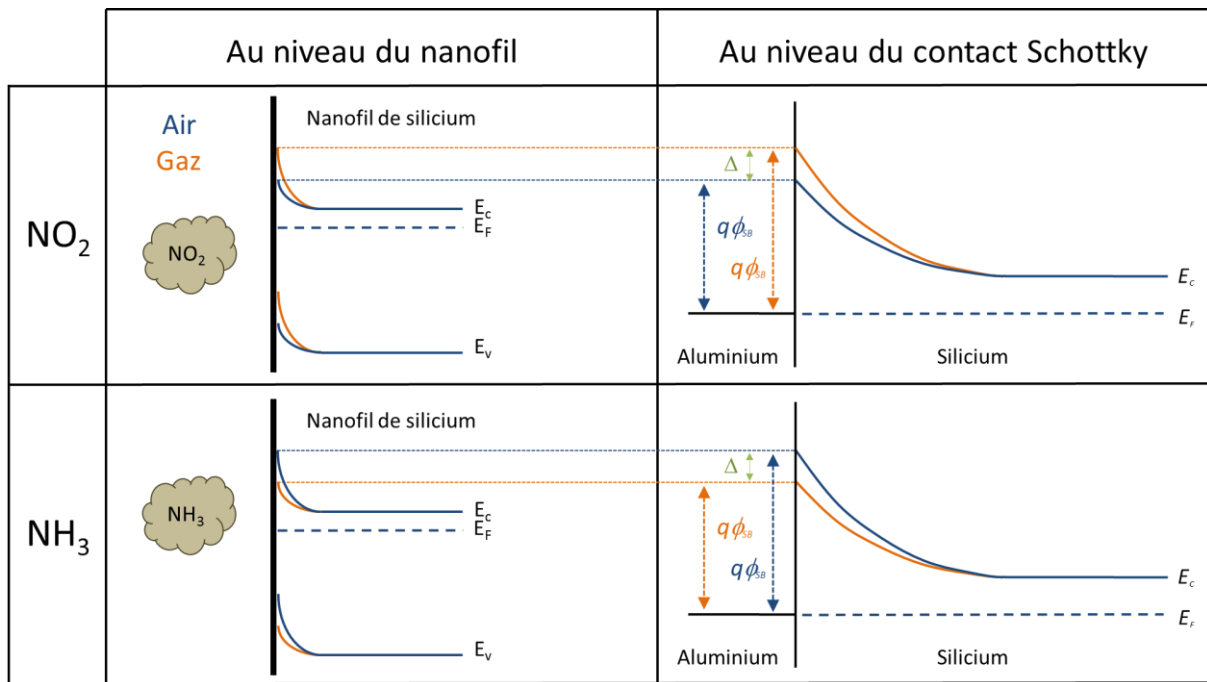


Figure 105 : Représentation des mécanismes mis en jeu pendant la détection du capteur lorsque les nanofils sont de type n

Pour confirmer que la hauteur de barrière est la grandeur prépondérante dans le processus de détection, des capteurs ont été réalisés avec des contacts à base de siliciures de nickel. Dans cette nouvelle configuration ϕ_{sb} se retrouve réduite. Ces nouveaux composants ont ensuite été testés sous gaz dans les mêmes conditions que précédemment (courant appliqué, humidité,...). En présence de dioxyde d'azote, une réponse avec la même allure est obtenue (Figure 106). Cependant, les performances en termes de détection sont amoindries. En effet, la sensibilité à 50 ppb de NO₂ est inférieure à 10 % après 60 min alors qu'elle était de 15 % après 20 min pour les capteurs sans siliciure (Figure 91). La confrontation de ces deux configurations de contacts valide toute l'importance du fonctionnement de cette partie du composant.

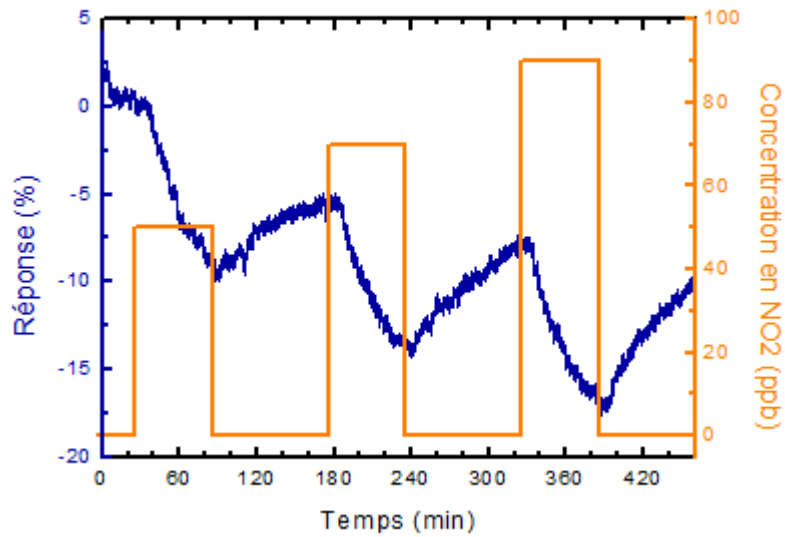


Figure 106 : Réponse au NO₂ d'un capteur utilisant des contacts siliciurés

En fonction du type de contact, différents types de dispositifs sont possibles pour être utilisés comme capteurs. Chaque configuration agit sur le transport des charges au sein de la nanostructure (Figure 107). Dans le cas des transistors à effet de champs, la grille permet de contrôler la conduction du nanofil de manière significative. Le plus souvent dans le cas des résistors cette modulation de la conduction est beaucoup moins marquée, car elle est dépendante de la zone de déplétion et ne profite pas du phénomène d'amplification des transistors. Le contact Schottky est un hybride entre le résistor et le transistor. En effet, une légère variation de la conduction dans le nanofil se retrouve amplifiée par le contact. De ce fait, ce type de contact agit comme une « grille Schottky » (Schottky gate [296], [301]) maîtrisant la conduction du dispositif.

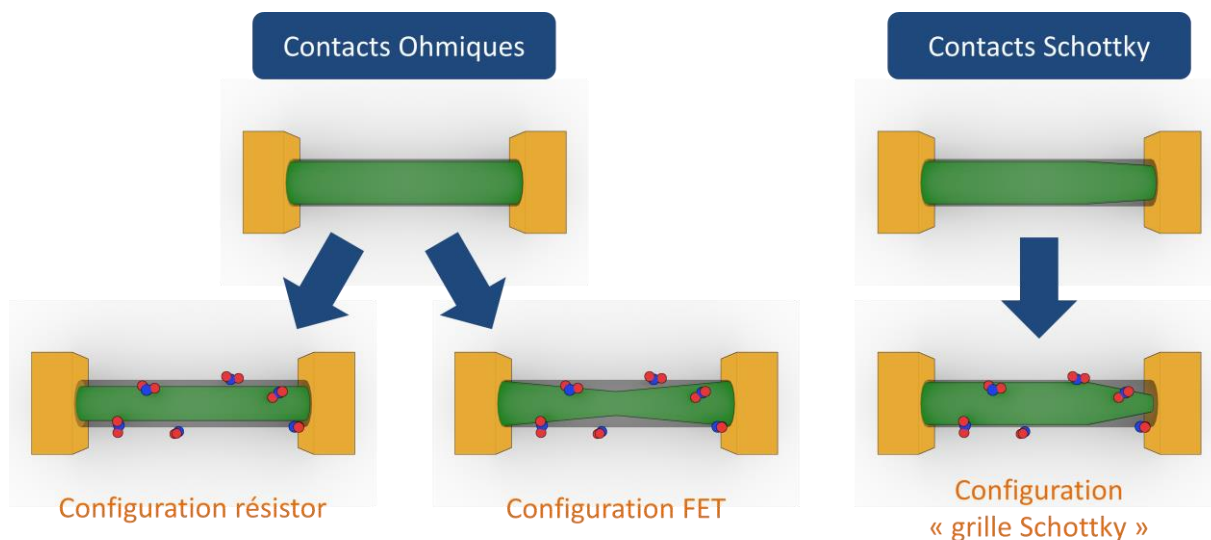


Figure 107 : Différentes configurations de dispositifs selon le type de contact. La modulation de la conductance est matérialisée par la zone verte

Pour résumer, la détection de notre capteur se produit grâce à des interactions entre le nanofil et le gaz, qui engendrent des transferts de charges. Ces échanges modifient la structure électronique du nanofil. Ces bouleversements se retrouvent amplifiés par l'utilisation d'un contact Schottky puisque la hauteur de barrière est très sensible aux perturbations, entraînant une évolution exponentielle du courant traversant le contact. De ce fait, la réponse du capteur aux gaz est liée à la modulation de ce contact. Cependant, l'utilisation de nanofils dans de tels dispositifs est nécessaire pour atteindre une sensibilité maximale. En utilisant un nanofil, la zone de contact entre le nanofil et l'électrode est assez faible, de sorte que le rapport de la circonférence de contact sur la surface de contact est important, ce qui amplifie l'influence des molécules adsorbées sur la hauteur de barrière Schottky [296]. Grâce à l'utilisation de tels contacts la détection de concentration de l'ordre du ppb devient possible même en utilisant des nanofils ayant un diamètre de 200 nm.

4.2.3 Influence de l'humidité

Maintenant que les mécanismes pour détecter le dioxyde d'azote et l'ammoniaque sont éclaircis, il est intéressant de comprendre l'impact de l'humidité. Les nanofils gravés ont tendance à avoir des surfaces plus rugueuses que ceux obtenus par les procédés CVD classiques [201]. De ce fait, les effets d'adsorption sont non négligeables dans les nanostructures gravées. Ainsi, les molécules d'eau

présentes dans l'air peuvent être facilement adsorbées à la surface des nanofils de silicium, en raison du nombre important de liaisons pendantes et de défauts. Cela engendre la formation de dipôles $\text{Si}^+ - \text{OH}^-$ à la surface puisque les molécules adsorbées piègent les électrons du silicium, ce qui forme des ions OH^- [201], [283]. La présence de ces charges à la surface entraîne une modification de la courbure de bandes. Dans notre cas, ces dipôles augmentent l'affinité électronique χ en raison de l'orientation du champ électrique dipolaire, qui s'oppose aux départs des électrons provenant du matériau [295]. Cette modification de χ dans le semi-conducteur se répercute au niveau du contact Schottky. Pour des nanofils de type p, l'accroissement de l'affinité électronique se matérialise par une augmentation de la hauteur de barrière Schottky (Figure 108). Cela concorde avec la variation de la résistance électrique observée lorsque le dispositif est mis en présence d'humidité.

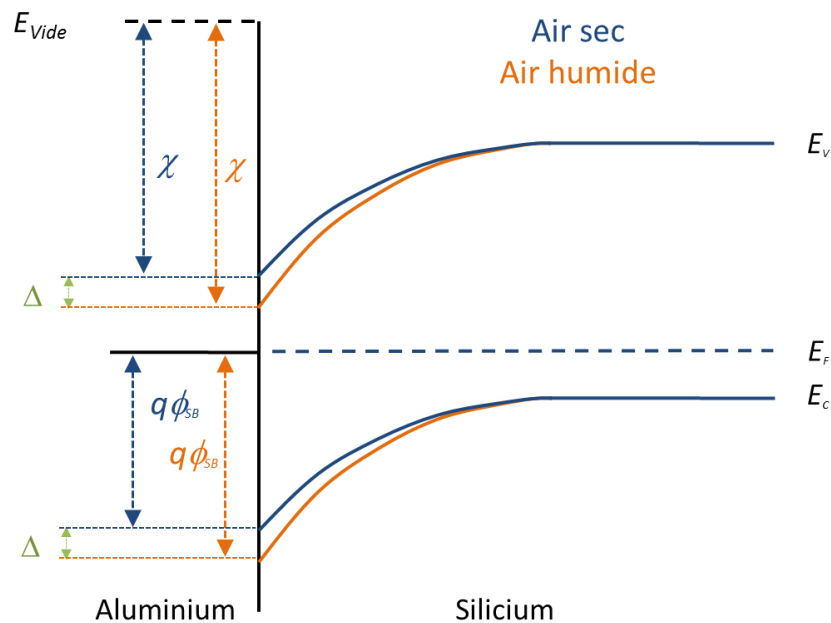


Figure 108 : Représentation schématique du diagramme de bande montrant l'impact du changement de l'affinité électronique du semi-conducteur au niveau du contact Schottky pour des nanofils de type p

Le mécanisme de sensibilité à humidité est différent de celui proposé pour détecter l'ammoniaque et le dioxyde d'azote. Cela était attendu puisque les tests sous gaz avaient mis en évidence la dualité de deux mécanismes. En effet, le changement lié à la présence de molécules d'eau n'empêchait pas la détection du dioxyde d'azote. Lorsque ces différents mécanismes sont mis les uns à côté des autres, il en ressort qu'ils n'agissent pas de la même façon comme le montre la Figure 109. Le passage d'une atmosphère sèche à humide modifie l'affinité électronique du semi-conducteur. En revanche, l'exposition au dioxyde d'azote fait varier la hauteur de la barrière Schottky du contact. Cela justifie la réponse plus marquée du dioxyde d'azote pour des atmosphères présentant un fort taux d'humidité.

En effet, l'humidité et le dioxyde d'azote ne modifient pas les mêmes paramètres du capteur : l'un joue sur les propriétés du métal, alors que l'autre impacte celle du semiconducteur. Ainsi, l'effet cumulatif de ces deux phénomènes permet de se placer dans une situation plus favorable à la détection du dioxyde d'azote en amplifiant la réponse. La présence d'humidité donne l'impression d'avoir une réponse plus importante par rapport à des conditions sans humidité. Concrètement, l'affinité électronique est augmentée par l'humidité, ce qui se matérialise par un accroissement de la résistance électrique du composant. En revanche, la présence de dioxyde d'azote diminue la hauteur de barrière. La combinaison de ces deux phénomènes crée une situation où la variation de la hauteur de barrière est plus conséquente que sous atmosphère sèche. Cependant cela n'est pas le cas pour tous les autres gaz. Pour le cas de l'ammoniaque, les effets de l'humidité et du gaz se compensent, ce qui annihile la réponse du gaz.

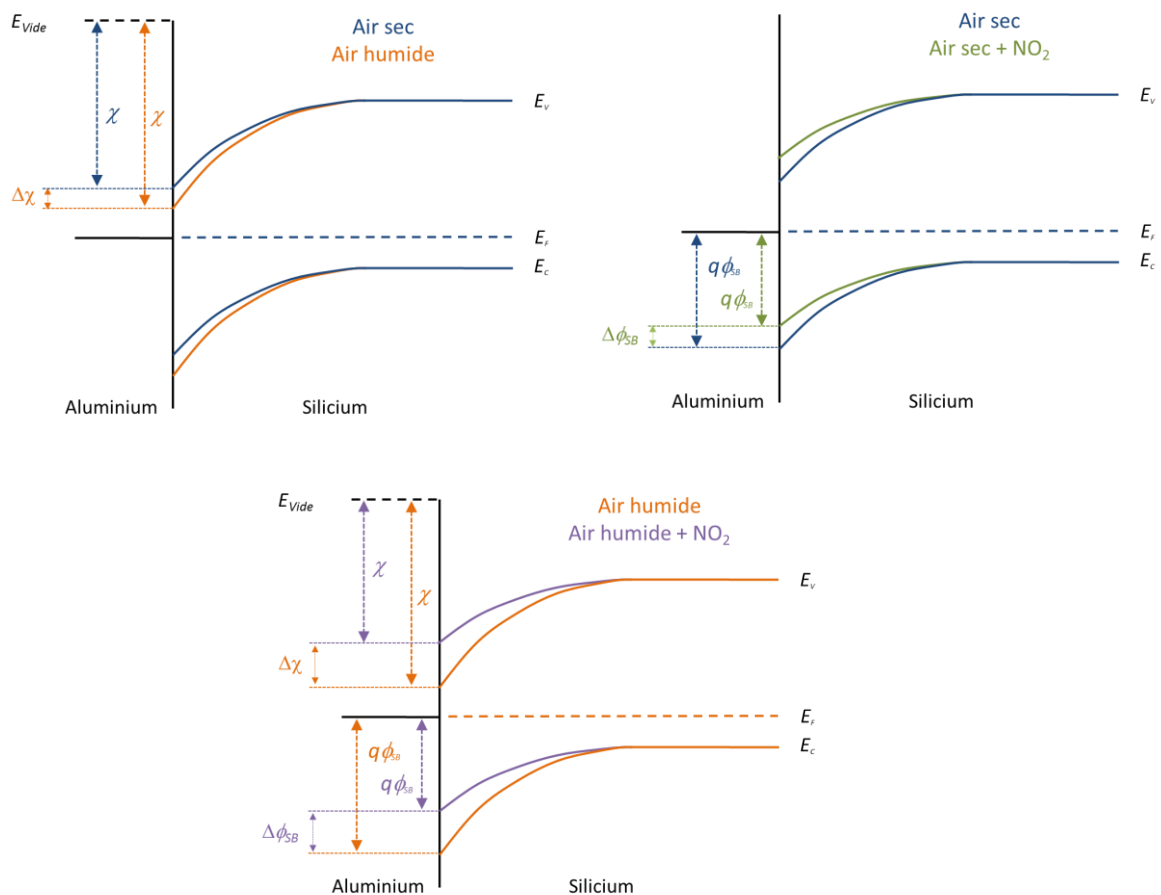


Figure 109 : Représentation schématique de l'évolution du diagramme de bande au niveau du contact Schottky entre des nanofils de type p et de l'aluminium, pour différentes atmosphères gazeuses: air sec (bleu), air humide (orange), air humide et dioxyde d'azote (violet), air sec et dioxyde d'azote (vert)

En conclusion, le mécanisme lié à la réponse du capteur en fonction de l'humidité est bien distinct de ceux associés à la détection des gaz. La présence des molécules d'eau joue sur l'affinité électronique du semi-conducteur. Dans des conditions favorables, cela peut même amplifier la réponse du capteur pour certains gaz comme nous l'avons constaté avec le dioxyde d'azote.

4.2.4 Influence du courant d'alimentation sur la réponse du capteur

Des tests sous gaz pour différents courants électriques ont mis en évidence la dépendance de la réponse à cette grandeur. La Figure 110 montre que la réponse du capteur est nettement améliorée lorsque le courant diminue. Pour un courant de 500 nA, la réponse est voisine de 5 %, alors que pour 50 nA, elle est proche de 35 %.

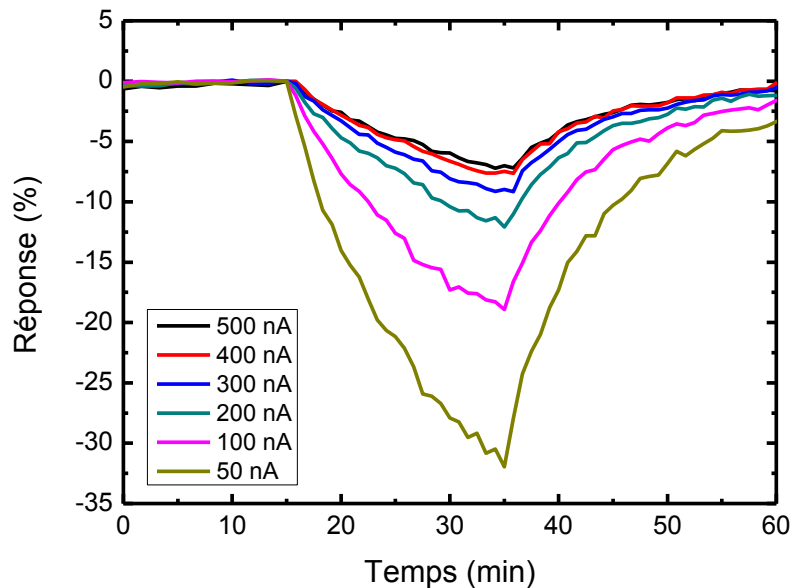


Figure 110 : Influence du courant sur la réponse du capteur pour 50 ppb de NO_2

Une explication plus quantitative à cela serait la compétition entre deux termes de l'équation de la théorie de la diffusion-émission-thermoionique [300] :

$$I_{TED} = S A^{**} T^2 \exp\left(-\frac{q \phi_{SB}}{k T}\right) \times \exp\left(\frac{\sqrt[4]{q^7 N_D \left(V + V_{bi} - \frac{k T}{q}\right) / 8 \pi^2 \epsilon_s^3}}{k T}\right) \quad (\text{EQ. 25})$$

La première fonction exponentielle varie selon la hauteur de barrière Schottky (ϕ_{SB}) alors que la deuxième dépend de la polarisation appliquée (V) mais aussi de ϕ_{SB} caché dans V_{bi} . Le fait de travailler à des tensions V plus élevées entraînerait une atténuation de l'influence de la hauteur de barrière sur la conduction globale du contact. En d'autres termes, la deuxième exponentielle deviendrait prépondérante par rapport à la première. Cela aurait pour conséquence d'avoir des contacts moins sensibles aux modifications subies par les nanofils et donc des dispositifs moins propices à la détection. Cependant, en dessous de 50 nA les limites de l'appareillage commencent à être visibles sur les mesures, engendrant un bruit non négligeable.

Du point de vue de la puissance consommée, pour un courant appliqué de 100 nA, la tension mesurée est inférieure à 0.5 V ce qui donne une puissance de l'ordre de 50 nW. Cette faible consommation rend favorable l'utilisation de tels capteurs pour des systèmes embarqués. Cette grandeur peut être encore diminuée, mais cela nécessite alors des équipements spécifiques adaptés aux faibles tensions et faibles courants.

En conclusion, les performances des capteurs seraient dépendantes de la polarisation appliquée. Plus elle serait faible, plus les effets de la barrière Schottky seraient exacerbés.

4.2.5 Dissymétrie des contacts

Une autre caractéristique de nos capteurs est la dissymétrie structurale et de fonctionnement des contacts. La problématique est donc de savoir si l'une des deux configurations est plus favorable pour la détection. La configuration du banc de dilution automatisé ne permet pas de faire des mesures en polarisation directe et indirecte, pour un même capteur durant un même test. Pour pallier ce problème, nous avons utilisé un analyseur d'impédance, décrit dans le chapitre 3 (partie 3.1.3 Spectroscopie d'impédance). L'appareil étant dissocié de la partie automatisée cela laisse plus de liberté pour les expérimentations. Ainsi, il est possible d'observer le comportement des deux contacts pendant le même test. Pour cette expérience, le gaz considéré est le dioxyde d'azote. Une valeur de concentration de 1 ppm est choisie pour avoir des tendances significatives, à cause des limitations de l'équipement, malgré des conditions moins propices à la détection. En effet cet équipement permet d'imposer une tension maximale de 1 V et de mesurer des courants au-dessus de 1 μ A. Les résultats obtenus sont représentés Figure 111.

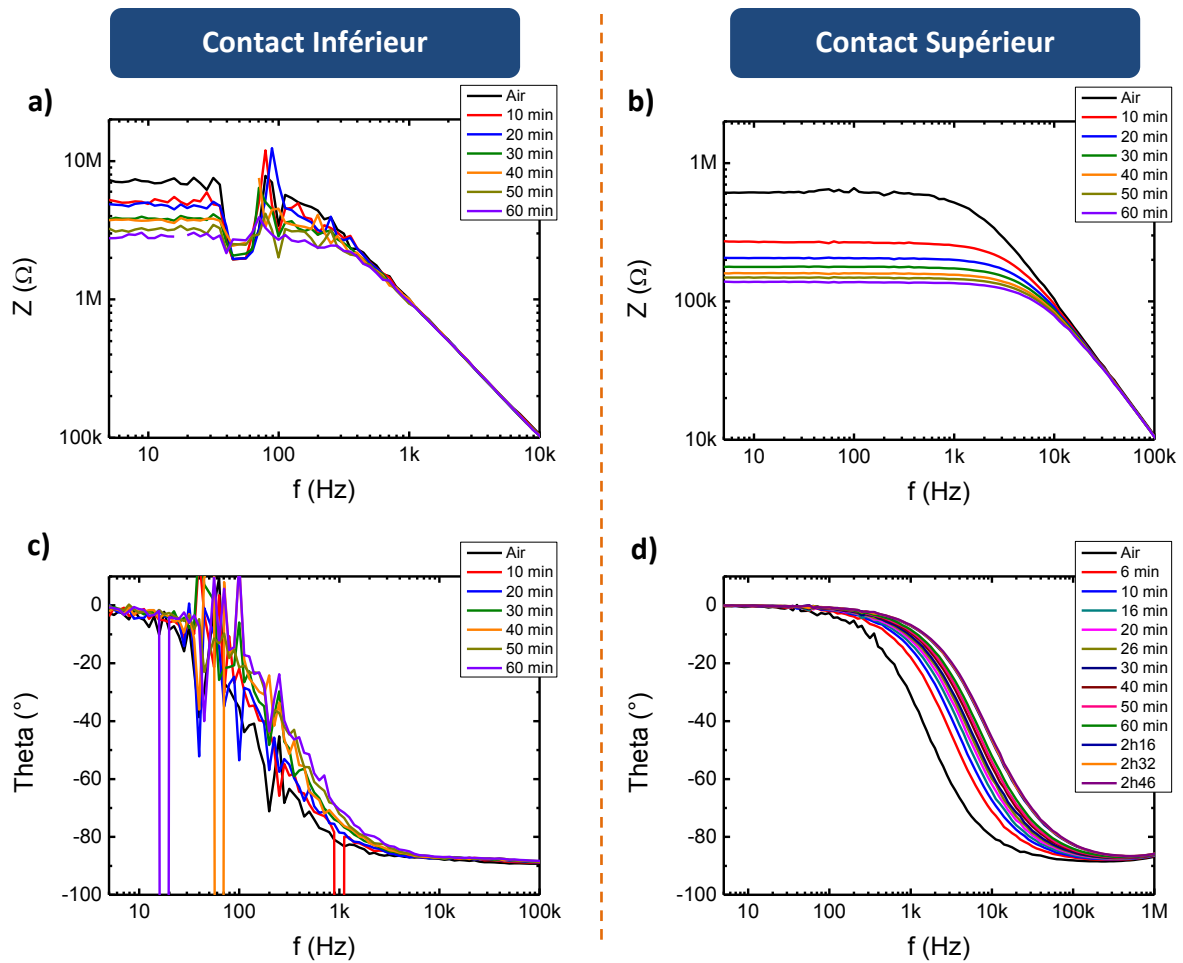


Figure 111 : Suivi de l'impédance (a-b) et du déphasage (c-d) au niveau du contact inférieur (gauche) et supérieur (droite) lorsque le capteur est exposé à 1 ppm de NO_2

Comme cela avait déjà été observé, les mesures concernant la contribution du contact inférieur sont très perturbées en raison des limitations de l'analyseur d'impédance. A la suite de cela, la courbe montrant l'évolution du déphasage lorsque le capteur est exposé au gaz n'est pas exploitable (Figure 111.c). En revanche, celle révélant le suivi de l'impédance permet de comparer les performances des deux contacts. Pour cela, la partie basse fréquence est exploitée. L'impédance est mesurée pour les deux configurations à 10 Hz. A cette fréquence, l'impédance correspond uniquement à la contribution de la résistance R (Figure 84.b).

La courbe comparant la variation des deux résistances est représentée Figure 112, après normalisation. Ce graphique met en évidence que lorsque le contact supérieur est sollicité, le capteur est plus sensible et plus rapide. Après 10 minutes, la réponse du capteur avec le contact inférieur est de 30 % alors qu'elle est proche de 60 % avec le supérieur. Ainsi, les performances du capteur sont dépendantes du sens de polarisation. Cela valide l'effet prépondérant du contact supérieur pendant le processus de détection.

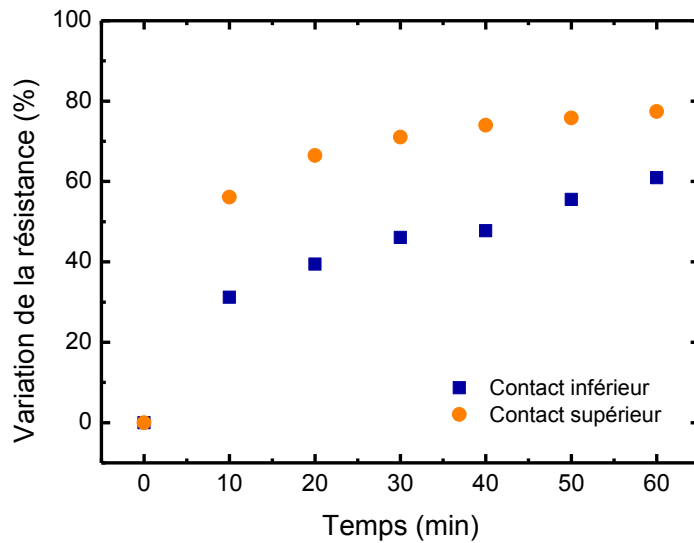


Figure 112 : Comparaison de la réponse du capteur en fonction de la contribution du contact inférieur (bleu) ou supérieur (orange)

4.2.6 Evolution de la fréquence de coupure du capteur 3D à nanofils

Depuis le début, le paramètre mesuré pendant les tests sous gaz est la résistance électrique du capteur. Cependant, le schéma équivalent du dispositif n'est pas une résistance unique. En conséquence, il y a peut-être d'autres grandeurs à mesurer pour optimiser la détection du capteur. Le contact électrique, élément dominant du mécanisme, peut être représenté par l'association en parallèle d'une résistance et d'une capacité. Cette résistance fluctue lors de l'exposition aux gaz, mais qu'en est-il de la capacité ? Son comportement est observable à hautes fréquences. Dans ces conditions, l'impédance équivalente du circuit s'écrit :

$$Z_{eq} = \frac{1}{jC\omega} \quad (\text{EQ. 26})$$

La Figure 113 montre l'évolution de l'impédance entre 100 Hz et 5 MHz. Le changement entre le comportement résistif et capacitif se fait autour de 2 kHz. Au-delà de cette valeur, c'est la contribution de la capacité sur la détection qui est observée. Cependant elle ne semble pas varier en présence du gaz. Cela se confirme lorsque la droite en $1/f$ est tracée. En effet, l'impédance équivalente suit cette courbe montrant bien que C reste constante et que la seule variable contribuant à la variation de l'impédance est la pulsation ω .

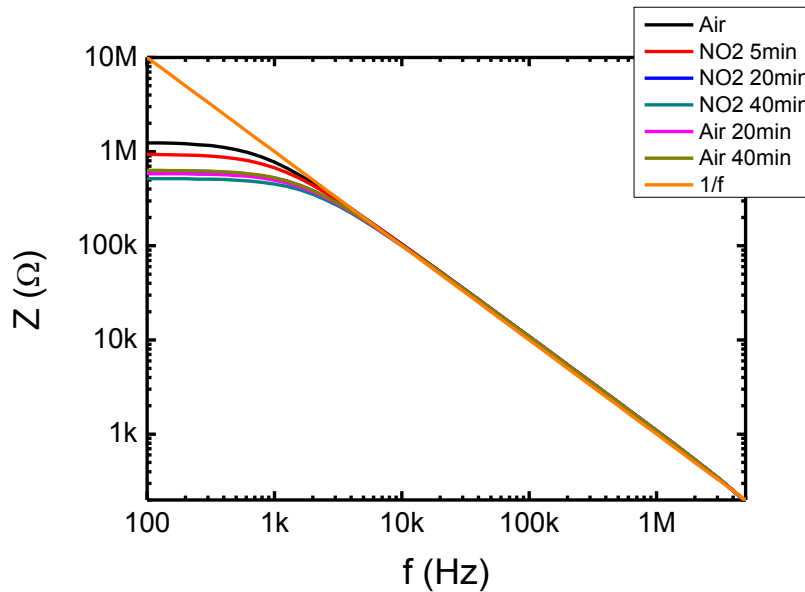


Figure 113 : Evolution de l'impédance du capteur en présence de NO_2 à 1 ppm

Ainsi, la mesure de la capacité n'apporte directement aucune information sur la détection puisqu'elle ne varie pas. Cependant, sa présence peut être exploitée indirectement. Le fait d'avoir une association RC parallèle entraîne l'apparition d'une fréquence de coupure f_c dans le circuit, où f_c correspond à la fréquence pour laquelle le déphasage est égal à -45° . La Figure 114 montre le fort impact du dioxyde d'azote sur f_c . Dans l'air, la fréquence de coupure est inférieure à 2 kHz alors qu'après 1 heure d'exposition au NO_2 , elle est proche de 8 kHz, ce qui correspond à une variation de $\frac{\Delta f_c}{f_{c \text{ref}}} = 400\%$ à comparer à $\frac{\Delta R}{R_{\text{ref}}} = 80\%$.

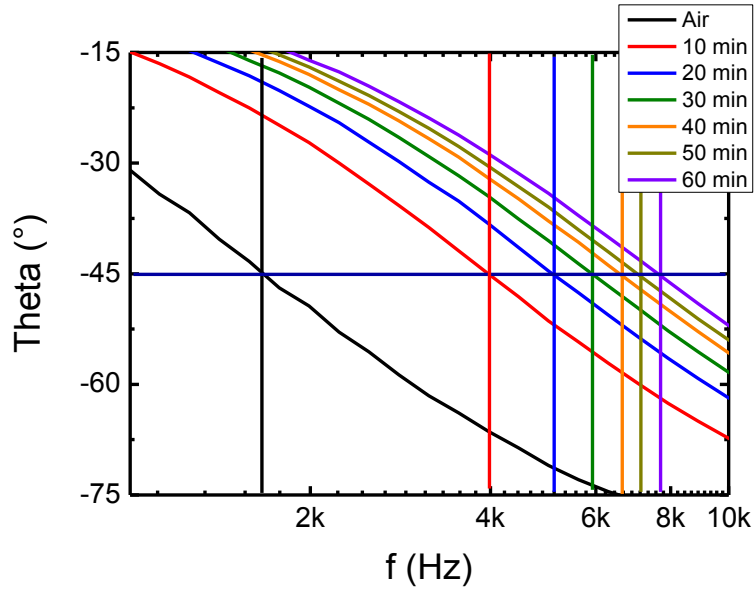


Figure 114 : Evolution de la fréquence de coupure du capteur en présence de dioxyde d'azote à 1 ppm

Dans un circuit RC parallèle, cette fréquence de coupure se définit par l'équation suivante :

$$f_c = \frac{1}{2\pi RC} \quad (\text{EQ. 27})$$

Précédemment, nous avons montré que C reste constant, de ce fait seul R influence sur f_c . Cela autorise l'écriture de la sensibilité du capteur en termes de fréquence de coupure :

$$\frac{\Delta f_c}{f_{c \text{ ref}}} = \frac{f_{c \text{ ref}} - f_{c \text{ gaz}}}{f_{c \text{ ref}}} = \frac{\frac{1}{2\pi R_{\text{ref}} C} - \frac{1}{2\pi R_{\text{gaz}} C}}{\frac{1}{2\pi R_{\text{ref}} C}} = \frac{R_{\text{gaz}} - R_{\text{ref}}}{R_{\text{gaz}}} = \frac{-\Delta R}{R_{\text{gaz}}} \quad (\text{EQ. 28})$$

A ne pas confondre avec $\frac{\Delta R}{R_{\text{ref}}}$ qui correspond à la sensibilité de la résistance électrique. Ainsi le rapport $\frac{\Delta f_c}{f_{c \text{ ref}}}$ peut-être déterminé grâce au suivi de la variation de la résistance électrique sans avoir besoin de recourir à un analyseur d'impédance.

Finalement, comparons la sensibilité entre la réponse en résistance et celle en fréquence de coupure, pour savoir laquelle apporte une meilleure précision. La Figure 115 montre l'évolution de ces deux paramètres, en valeur absolue, lorsque les capteurs sont exposés au dioxyde d'azote. L'ordre de grandeur entre les deux est totalement différent. La variation de la résistance atteint sa limite autour de 80 %, alors que la variation de la fréquence de coupure dépasse les 350 %. Ainsi le suivi de l'évolution de la fréquence de coupure permet d'améliorer la sensibilité du capteur d'un facteur supérieur à quatre, par rapport à la simple mesure de la variation de la résistance électrique.

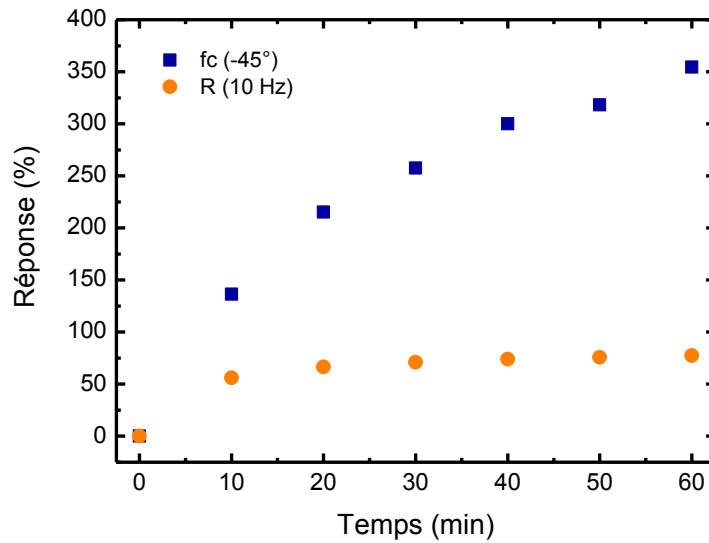


Figure 115 : Evolution de la réponse en valeur absolue de la fréquence de coupure (bleu) et de la résistance électrique (orange) du capteur en fonction du temps d'exposition au dioxyde d'azote à 1 ppm

En conclusion, ce résultat donne un nouvel outil inédit afin d'améliorer la sensibilité du dispositif 3D à nanofils. L'analyse du système offre le moyen de comprendre son fonctionnement afin d'optimiser ses performances de détection. Ainsi, pour notre capteur, cette étude apporte une énorme plus-value en mettant en évidence qu'un autre paramètre (f_c) a une sensibilité jusqu'à 4 fois supérieure à celle mesurée jusqu'à présent (R). De cette façon, la mesure de la résistance électrique permet de suivre l'évolution de la fréquence de coupure du capteur, nettement plus sensible aux gaz. De plus, la fréquence de coupure peut être mesurée sans avoir besoin de faire appel à la spectroscopie d'impédance mais juste avec le suivi de la variation de la conduction du dispositif, paramètre étudié depuis le début de cette étude.

4.2.7 Intégration du capteur dans un système embarqué

Le but de cette dernière partie est de prouver que le capteur développé dans cette thèse peut parfaitement s'intégrer dans un système réel, sans avoir besoin d'une instrumentation complexe. Pendant l'intégralité des étapes de caractérisation, le dispositif 3D à nanofils a été testé à l'aide d'équipements et de bancs de tests présents au laboratoire. Par exemple, les mesures sous gaz ont été réalisées à l'aide d'un SMU et les mesures d'impédance grâce à un analyseur d'impédance. Cependant,

ces équipements sont encombrants, peu mobiles et souvent coûteux donc inadaptés pour les systèmes embarqués. Ces étapes ont été nécessaires pour comprendre le fonctionnement du composant, mais afin de l'exploiter dans des conditions réelles, il devient nécessaire d'intégrer le capteur dans des circuits électroniques simples.

Le circuit choisi est représenté Figure 116 et se base sur un amplificateur non-inverseur. Il comprend une résistance fixée (R) et d'une autre variable (R_{capteur}). Un des avantages de ce montage est de pouvoir travailler uniquement avec des tensions (imposées et mesurées), afin de simplifier l'instrumentation, mais aussi de limiter l'influence de résistances séries parasites (comme en sortie du montage). De plus, la sortie ne nécessite qu'une carte d'acquisition type CAN (convertisseur analogique numérique, par exemple Arduino). La tension d'entrée peut être assurée par un CNA (convertisseur numérique analogique) afin de fournir plusieurs paliers de tension pour obtenir plusieurs points de fonctionnement du capteur et discriminer différentes atmosphères gazeuses.

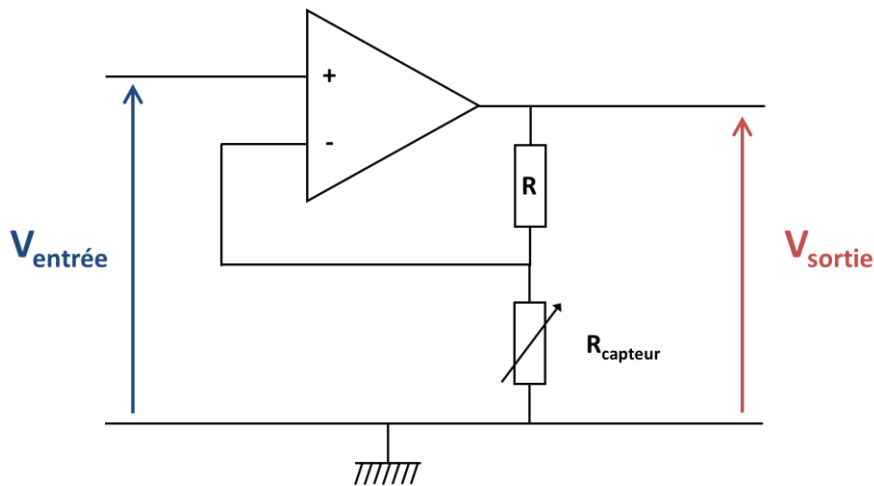


Figure 116 : Représentation schématique d'un circuit électrique permettant d'exploiter le dispositif 3D à nanofils avec une instrumentation simplifiée

Dans cette configuration, le gain du circuit est contrôlé par le rapport

$$G = 1 + \frac{R}{R_{\text{capteur}}} \quad (\text{EQ. 29})$$

Selon la valeur choisie pour R il est possible de moduler le gain du circuit. Un maximum de gain peut être déterminé. La Figure 117 montre l'évolution de la tension en sortie du circuit selon la variation (en pourcent) de la résistance du capteur (fixée à $1 \text{ M}\Omega$) pour différentes valeurs de R . Pour cette étude paramétrique, R fluctue entre $100 \text{ k}\Omega$ et $1 \text{ G}\Omega$. La réponse en sortie augmente avec l'amplification de R notamment lorsque R_{capteur} diminue. Ainsi, ce circuit est optimal pour détecter le dioxyde d'azote

puisque la variation du gain est maximale lorsque R_{capteur} chute (Figure 117). En revanche, c'est l'inverse dans le cas de l'ammoniaque, puisque une augmentation de R_{capteur} a une faible incidence sur la modulation du gain du circuit. Pour des valeurs de R supérieures à $10\text{ M}\Omega$, la différence entre les réponses est minime notamment pour les faibles variations de R_{capteur} . Cependant, à cause de l'amplification du gain, lorsque R atteint plusieurs dizaines de méga ohms, la tension de sortie dépasse la centaine de volts.

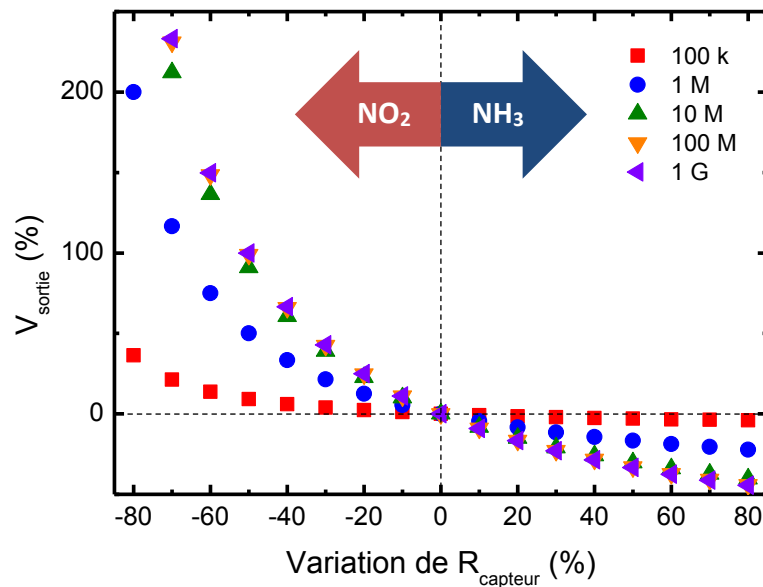


Figure 117 : Evolution de la variation de la tension de sortie en fonction de la variation de la résistance du capteur pour différentes valeurs de R

Pour la suite R est fixé à $10\text{ M}\Omega$ et la tension en sortie est de l'ordre de 10 V lorsque la tension imposée est de 1 V . Cela permet de rester avec des tensions facilement mesurables et propices à l'intégration dans des systèmes embarqués. La courbe suivante (Figure 118) représente le gain et la variation de la tension de sortie en fonction de la variation (en pourcent) de la résistance du capteur (fixée à $1\text{ M}\Omega$). Ainsi, une variation de -30% de la résistance du capteur de gaz entraîne une variation de 38% de la variation de la tension de sortie. Concrètement, il s'agit simplement de mesurer la fluctuation de la tension de sortie, qui passe de 11 V à $15,3\text{ V}$ dans le cas présenté ici.

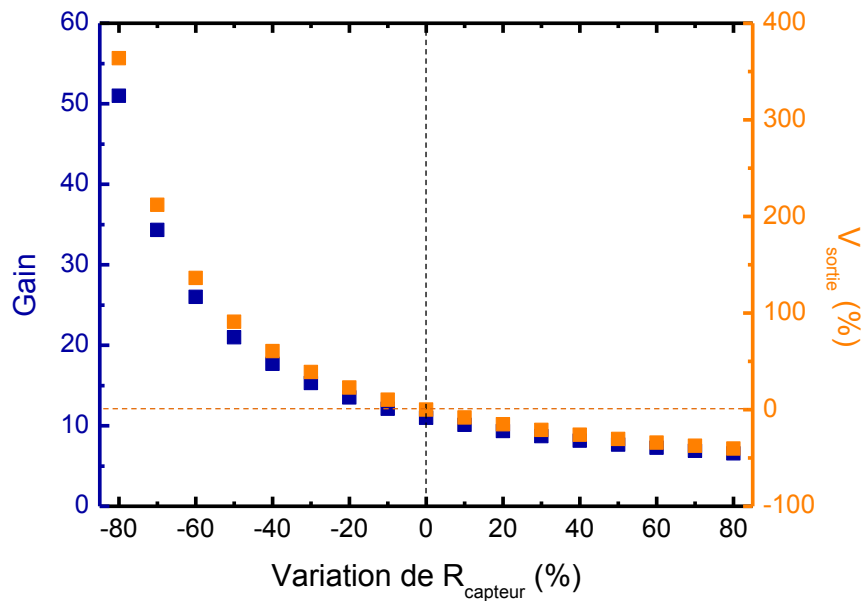


Figure 118 : Evolution du gain et de la tension de sortie en fonction de la variation de la résistance du capteur. R_{capteur} et R sont fixées respectivement à $1\text{ M}\Omega$ et $10\text{ M}\Omega$.

La tension en sortie étant liée à la valeur de la résistance du capteur, il est possible d'extraire simplement ce dernier paramètre :

$$V_{\text{sortie}} = \left(1 + \frac{R}{R_{\text{capteur}}}\right) V_{\text{entrée}} \leftrightarrow R_{\text{capteur}} = \frac{R}{\frac{V_{\text{sortie}}}{V_{\text{entrée}}} - 1} \quad (\text{EQ. 30})$$

Ainsi, le résultat concernant la variation de la fréquence de coupure est exploitable sans avoir besoin d'utiliser un analyseur d'impédance, mais en calculant le rapport $\frac{|\Delta R|}{R_{\text{capteur}}} = \frac{\Delta f_c}{f_{c \text{ ref}}}$ (cf. 4.2.6 Evolution de la fréquence de coupure du capteur 3D à nanofils).

De cette manière, nous obtenons un capteur permettant de mesurer des concentrations en dioxyde d'azote de l'ordre du ppb avec une sensibilité élevée. De plus, les excellentes performances du capteur peuvent être exploitées tout en s'affranchissant d'une instrumentation complexe, coûteuse et peu adaptée aux systèmes embarqués. Le suivi de la variation de la fréquence de coupure permet de multiplier la sensibilité d'un facteur 4, par rapport au suivi de la résistance électrique.

Conclusion

Ce quatrième chapitre explicite les mécanismes impliqués dans les phénomènes de détection, en s'appuyant sur ceux présents dans la littérature. La présence de gaz induit le transfert de charges entre les molécules réactives et le nanofil. Ces échanges modifient la structure électronique du nanofil. Cette variation des propriétés électriques se retrouve amplifiée par le contact Schottky, puisque la hauteur de barrière est très sensible aux infimes perturbations. Ainsi, la réponse du capteur aux gaz correspond à la modulation de la hauteur de la barrière Schottky qui favorise ou s'oppose au passage du courant selon la nature du gaz. Les performances de détection s'expliquent aussi par la géométrie tridimensionnelle du contact plus favorable que le simple contact planaire. Par ailleurs, une étude globale sur le fonctionnement du capteur 3D à nanofils a mis en avant une amélioration de la sensibilité du capteur grâce au suivi de la variation de la fréquence de coupure, permettant d'envisager de bien meilleures performances en matière de détection pour des concentrations en dioxyde d'azote de l'ordre du ppb. Finalement, un circuit simple a été proposé afin d'exploiter le capteur sans avoir besoin de faire appel à une instrumentation complexe. Ce travail d'investigation a permis de comprendre les mécanismes invoqués pendant le processus de détection du gaz. Par la suite, les conclusions obtenues permettront d'améliorer les performances en explorant d'autres configurations de capteurs, notamment en modifiant les liaisons à la surface des nanofils pour détecter de nouveaux gaz.

Chapitre 5 – Conclusion et perspectives

5.1 Conclusion

Au cours de ces dernières années, les efforts de recherche se sont amplifiés pour le développement de micro-capteurs de gaz présentant des performances comparables ou supérieures aux systèmes olfactifs biologiques. L'une des voies privilégiées consiste à utiliser des nanomatériaux, afin d'optimiser la détection en augmentant significativement le rapport surface/volume de l'élément sensible. L'objectif de cette thèse est de proposer une nouvelle approche pour réaliser un capteur miniaturisé ultrasensible avec une limite de détection en deçà des technologies à oxydes métalliques (de l'ordre du ppb), tout en restant générique et adaptable à plusieurs types de matériaux pour discriminer plusieurs gaz et s'orienter vers le nez électronique. De plus, le procédé est compatible avec l'industrie actuelle des semi-conducteurs (CMOS) ce qui permettrait au capteur d'être intégrable dans des circuits CMOS.

Le premier chapitre expose les différentes techniques de transduction utilisées actuellement pour la détection gazeuse, avec un éclairage particulier sur celles intégrant des nanofils. La littérature propose un nombre important de dispositifs à base de nanofils, mais très peu démontrent un comportement cohérent pour de très faibles concentrations. Nous avons choisi de développer un capteur basé sur une architecture 3D à nanofils, pour profiter pleinement du ratio surface/volume important. De plus, l'approche verticale facilite l'intégration contrôlée et reproductible des nanofils dans le dispositif final, tout en proposant un large choix de matériaux.

Le deuxième chapitre présente le développement de notre procédé CMOS à grande échelle, avec peu d'étapes technologiques pour obtenir un capteur basé sur une architecture 3D à nanofils. Pour parfaitement contrôler les réseaux de nanofils (diamètre, hauteur, espacement, position, nombre de nanofils...), une approche top-down a été développée, associant photolithographie, gravure plasma, et oxydation sacrificielle. Le dispositif est composé de deux contacts à chaque extrémité des nanofils, dont l'un est obtenu par l'approche du « pont à air », permettant la définition d'un contact tridimensionnel au sommet du nanofil. Dans le but d'optimiser la réalisation des contacts, une approche alternative a été développée à base de contacts faiblement résistifs en utilisant des siliciures de nickel.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude du comportement électrique et sous gaz des composants. La conduction du dispositif est gouvernée par les contacts Schottky présents aux deux extrémités du nanofil et non par la résistance intrinsèque des nanofils semi-conducteurs. Une dissymétrie des contacts a été constatée, résultant de la différence structurale de ces derniers. Sous atmosphère contrôlée, le capteur a démontré d'excellentes performances en matière de détection du dioxyde d'azote. Cette approche autorise la mesure de très faibles concentrations de ce gaz (< 1 ppb) de manière sélective, dans des conditions proches des conditions réelles : humidité et mélange avec d'autres gaz plus concentrés (CO, C₃H₈, C₂H₄O). De plus, la réversibilité du capteur est naturelle et se fait à température ambiante sans nécessiter des conditions particulières.

Le quatrième chapitre explicite les mécanismes impliqués dans la réponse du capteur. La détection de notre capteur se produit grâce à des interactions entre le nanofil et le gaz. Cela engendre des transferts de charges qui modifient la structure électronique du nanofil. Ces changements se retrouvent amplifiés exponentiellement par l'utilisation de contacts Schottky dont la hauteur de barrière est très sensible aux perturbations. De ce fait, la réponse du capteur aux gaz est liée à la modulation de ce contact. Par ailleurs, la géométrie tridimensionnelle du contact, plus favorable que le simple contact planaire, améliore encore les performances de détection. Finalement, une analyse du comportement du système a permis de mettre en évidence que la fréquence de coupure est un paramètre 10 fois plus sensible aux gaz que la simple mesure de résistance électrique.

En conclusion, nous avons proposé une approche pour la réalisation d'un capteur combinant à la fois une forte sensibilité, sélectivité, réversibilité naturelle, faible consommation énergétique, miniaturisation, fabrication à grande échelle et un procédé à faible coût. De plus, nous avons démontré que des améliorations significatives peuvent être implémentées par l'intégration de nanostructures unidimensionnelles, associées à une ingénierie de contact, pour des capteurs embarqués ultrasensibles.

5.2 Perspectives

Cette dernière partie est consacrée à la proposition d'alternatives pour moduler la sélectivité du capteur et aboutir au nez électronique. Une première approche consiste à rajouter de nouvelles liaisons pendantes à la surface du nanofil, par exemple avec le dépôt de nanoparticules et ainsi de permettre de produire d'autres réactions à la surface du nanofil. Une deuxième solution repose sur l'utilisation du nanofil comme support sur lequel une couche de matériau sensible est déposée, pour

former une structure cœur-coquille. Dans ce cas-là, c'est tout le fonctionnement du composant qui s'en trouve affecté.

5.2.1 Décoration avec des nanoparticules

L'une des approches les plus répandues pour fonctionnaliser les nanofils ou les couches minces consiste à déposer des nanoparticules. L'ajout de matériaux dans de telles structures permet de greffer de nouveaux sites de catalyse et favoriser la réaction avec certains gaz [302]. Les nanoparticules présentes à la surface du nanofil créent elles-mêmes des barrières Schottky. Cela entraîne la formation de régions d'appauvrissement/enrichissement en porteurs de charges à l'intérieur du nanofil, qui induisent une modulation du canal de conduction et de la conductance de la nanostructure. Dans la littérature, on retrouve de nombreux exemples de nanofils décorés par des nanoparticules métalliques ou d'oxydes métalliques dans le but d'augmenter les performances sous gaz, notamment en matière de sélectivité (Tableau 10).

Tableau 10 : Aperçu des capteurs à base de nanofils fonctionnalisés à l'aide de nanoparticules pour favoriser la détection spécifique

| Matériau | Nanofil | Gaz cible | Méthode de dépôt des nanoparticules | Référence |
|------------------------------------|--------------------------------|---|-------------------------------------|-----------|
| Ag | SnO ₂ | C ₂ H ₅ OH | Evaporation | [303] |
| Ag | SnO ₂ | H ₂ , CO | Evaporation | [18] |
| Au | In ₂ O ₃ | CO | Auto-assemblage | [304] |
| Au | Polyaniline | H ₂ S | Electrochimie | [305] |
| Au | GaN | Ar, N ₂ , méthane | PECVD | [306] |
| Au | ZnO | Benzène, toluène | Electroless | [307] |
| Au | ZnO | Ethanol | Auto-assemblage | [308] |
| Au | ZnO | Acétone | Electroless | [309] |
| Au | ZnS | NO ₂ | Pulvérisation | [310] |
| CuO | SnO ₂ | H ₂ S | Electroless | [311] |
| Cr₂O₃ | SnO ₂ | | | [312] |
| La₂O₃ | SnO ₂ | C ₂ H ₅ OH, CH ₃ COCH ₃ , C ₃ H ₈ , CO et H ₂ | Electroless | [313] |
| Ni/NiO | SnO ₂ | | | [314] |
| NiO | SnO ₂ | CO, CH ₄ | Pulvérisation | [315] |

| | | | | |
|--------------|--------------------------------|---|------------------------------|-------|
| Pd | CuO | H ₂ S | Electroless | [316] |
| Pd | SnO ₂ | O ₂ , H ₂ | CVD | [302] |
| Pd | SnO ₂ | H ₂ , C ₂ H ₄ | Evaporation | [18] |
| Pd | Si | H ₂ | Electroless | [317] |
| Pd | VO ₂ | H ₂ | Evaporation | [318] |
| Pd | ZnO | CO | Radiolyse par rayon γ | [319] |
| Pd/Pt | SnO ₂ | NO ₂ | Radiolyse par rayon γ | [320] |
| Pt | CeO ₂ | CO | Electroless | [321] |
| Pt | GaN | H ₂ | Pulvérisation | [322] |
| Pt | In ₂ O ₃ | O ₂ | Pulvérisation | [323] |
| Pt | WO ₃ | Ethanol | Electroless | [324] |
| Te | Si | NH ₃ , C ₃ H ₇ NH ₂ | Electroless | [282] |
| ZnO | SnO ₂ | H ₂ S | Pulvérisation | [315] |

De nombreux matériaux peuvent être déposés sous forme de nanoparticules sur différents types de nanofils. Cependant, les plus utilisés restent les métaux nobles comme le palladium, le platine ou l'or ; par exemple, le palladium peut être déposé sur du silicium ou des oxydes métalliques comme CuO, SnO₂, VO₂, ZnO. Les méthodes de dépôt sont aussi variées, allant de la PVD (évaporation ou pulvérisation) à l'electroless en passant par la radiolyse par rayon γ (décomposition de la matière par des rayonnements ionisants) ou la CVD.

L'electroless ou dépôt électrolytique est l'une des approches choisies pour fonctionnaliser les nanofils par des nanoparticules. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir recouvrir de manière uniforme des structures tridimensionnelles puisque les nanoparticules sont mises en solution [325]. De plus, cette technique est applicable à plusieurs matériaux (Tableau 10). Par ailleurs, la mise en place est simple. L'étape préliminaire consiste à libérer les liaisons à la surface du silicium pour favoriser les réactions chimiques avec le matériau à déposer. Pour cela, l'oxyde natif est éliminé par gravure chimique avec de l'acide fluorhydrique. Sans cette étape, aucun dépôt ne se produit, même pour des temps importants. Ensuite, les substrats sont immergés dans une solution contenant des « sels métalliques » (PdCl₂ ou Cu(NO₃)₂). Le matériau se dépose sur les nanostructures, mais l'épaisseur est fonction du temps d'immersion, comme illustré Figure 119 dans le cas du cuivre. Lorsque le temps est trop long, le nanofil se retrouve recouvert d'une couche de matériau (Figure 119.b-d). Cette configuration ne convient pas à l'objectif recherché qui consiste à rajouter de nouveaux sites de

catalyse à la surface du nanofil, mais pas de changer intégralement sa composition chimique en surface. En revanche pour des temps courts seules quelques nanoparticules restent sur les nanofils (Figure 119.a). Afin de réduire encore le nombre de nanoparticules à la surface, deux stratégies sont envisageables : réduire les temps de dépôts ou diluer la solution.

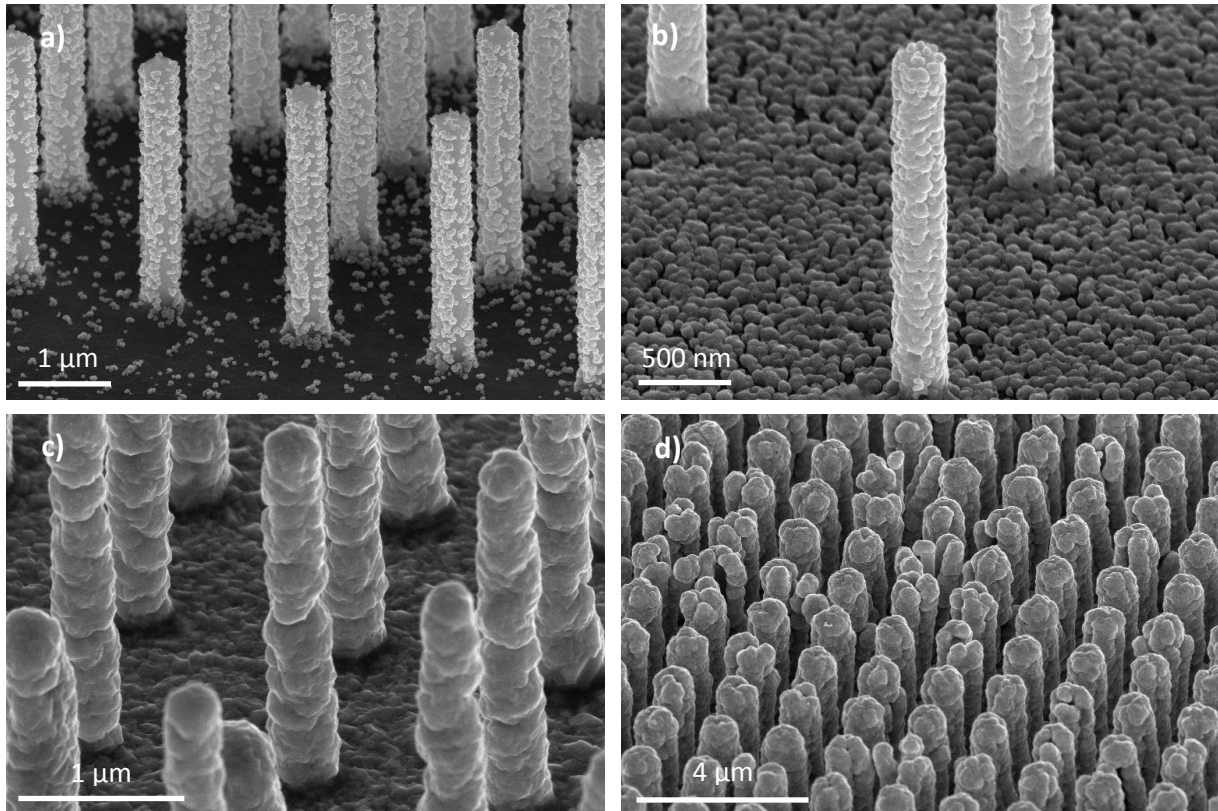


Figure 119 : Images MEB illustrant l'évolution de la quantité de cuivre déposée en fonction du temps d'immersion dans la solution : a) 2 min, b) 3 min, c) 5 min, d) 10 min

Le même procédé a été utilisé avec le palladium. La Figure 120 montre un réseau de nanofils de silicium fonctionnalisé avec des nanoparticules de palladium. Notre objectif ici était de montrer la faisabilité de cette étape de fonctionnalisation. Les travaux à venir pourront alors se focaliser sur l'optimisation des procédés de décoration des nanofils et sur l'analyse des performances des capteurs associés.

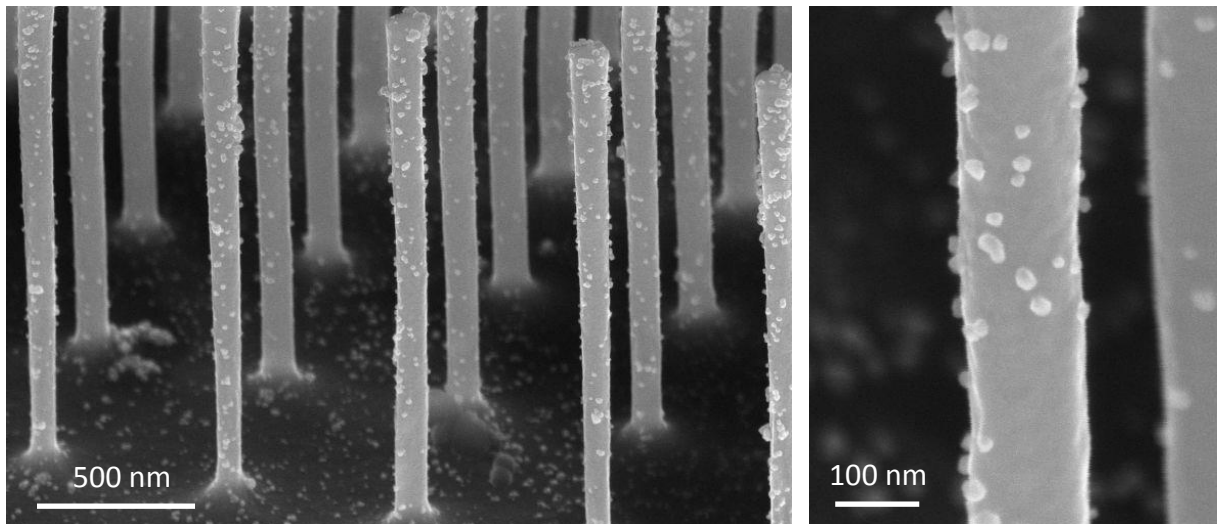


Figure 120 : Images MEB de nanofils de silicium recouverts de nanoparticules de palladium

5.2.2 Structure cœur-coquille

Une autre approche pour moduler la sélectivité des capteurs consiste à utiliser des structures cœur-coquille. Dans cette configuration, les nanofils jouent le rôle du cœur et sont recouverts par une couche sensible. Cette alternative consiste à utiliser les nanofils comme « tuteurs » pour des films minces de couches sensibles. Dans ce cas-là, les nanofils servent uniquement de support mécanique et n'ont aucune contribution sur la conduction du dispositif. Ils aident juste à créer du relief à la surface du substrat. Par-dessus, une couche de matériau sensible est déposée de manière à recouvrir les flancs des nanofils (Figure 121).

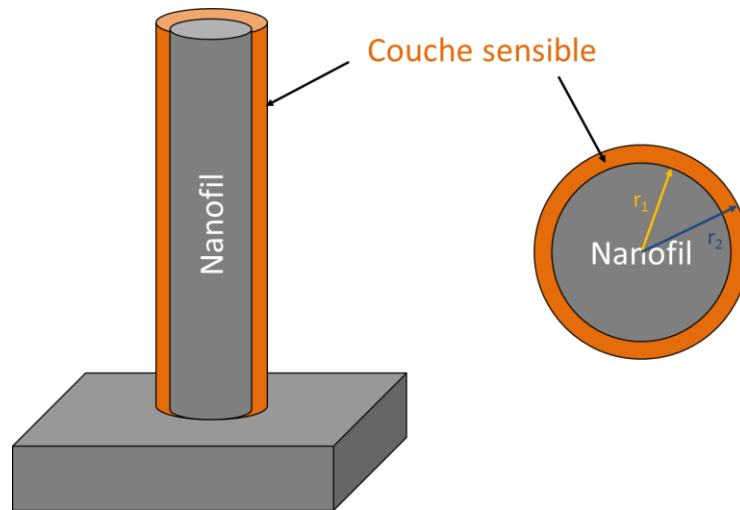


Figure 121 : Vue en coupe de la structure cœur-coquille formée à partir du nanofil (gris) et du matériau sensible (orange)

L'intérêt de cette approche est d'une part de contrôler la réalisation des nanofils verticaux pour divers matériaux et d'autre part d'optimiser le rapport surface/volume de la partie sensible. Dans cette configuration, seule la gaine extérieure du nanofil, colorée en orange sur la Figure 121, interagit avec les gaz. Ainsi, la partie active possède un faible ratio surface/volume puisque toute la partie centrale est soustraite pendant le calcul. La Figure 122 montre l'évolution du rapport surface/volume pour différents diamètres. Les calculs théoriques sont réalisés en considérant les matériaux comme denses afin de simplifier au maximum le modèle mais ne tiennent absolument pas compte de la rugosité ou de la porosité des matériaux. La courbe noire suit l'évolution de ce rapport en fonction du rayon du nanofil. Les autres courbes représentent ce même ratio, mais pour différentes épaisseurs de coquille variant entre 10 et 50 nm. Dans le cas du nanofil, le rapport surface/volume décroît rapidement dès que le rayon du nanofil augmente, en revanche dans le cas de la structure cœur-coquille, celui-ci est relativement peu dépendant du rayon du nanofil, mais est davantage contrôlé par l'épaisseur de la couche sensible ($= r_2 - r_1$). En conséquence, il est possible d'obtenir des rapports surface/volume élevés (similaires à ceux obtenus avec des nanofils de 40 nm de diamètre) en déposant une couche de 10 nm sur des nanofils d'un diamètre quelconque. Ainsi, la problématique évolue, puisque l'enjeu n'est plus de faire des nanostructures inférieures à 50 nm de manière reproductible, mais réside dès lors dans le fait de déposer une couche de quelques nanomètres sur un nanofil plus large.

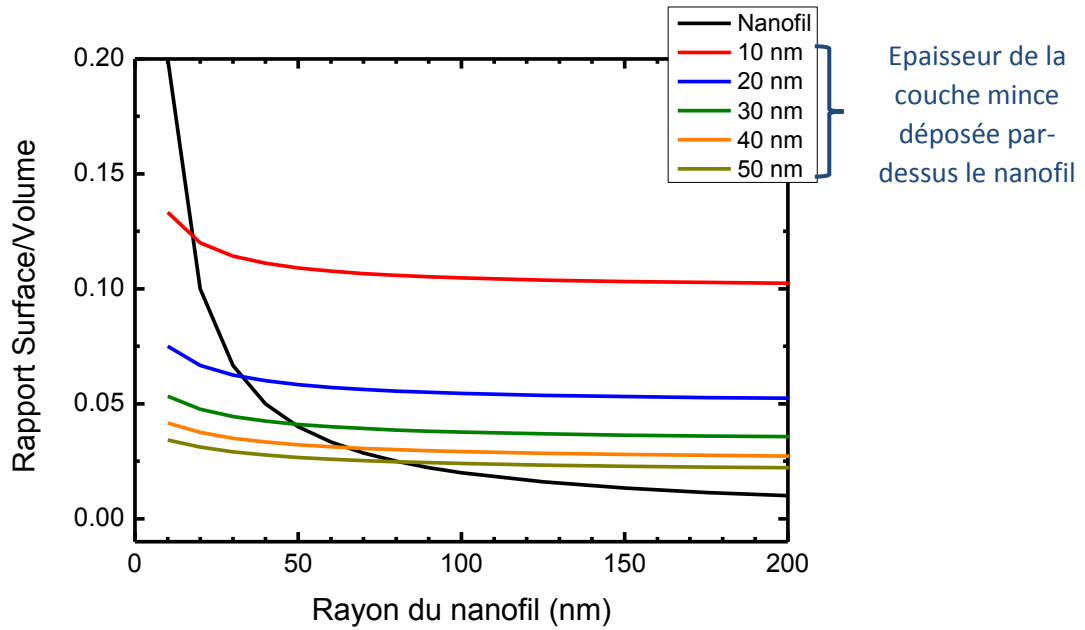


Figure 122 : Représentation graphique de l'évolution du rapport surface/volume pour un nanofil (courbe noire) et pour une coquille présentant une épaisseur de 10 nm (rouge), 20 nm (bleue), 30 nm (verte), 40 nm (orange) et 50 nm (beige)

Dans l'optique de converger vers le nez électronique, cette approche a l'avantage de permettre l'intégration de différents matériaux sur des capteurs voisins. En effet pendant le dépôt du matériau N°1, il suffit de protéger le réseau de nanofils sur lequel va être déposé le matériau N°2 et inversement pendant le dépôt du matériau N°2. Ainsi, la possibilité de réaliser un multi-capteur est réelle par cette méthode puisqu'il ne s'agit pas d'intégrer plusieurs types de nanofils sur une même puce, mais juste de structurer des couches minces.

La fabrication des structures cœur-coquille s'appuie sur le même procédé que celui décrit au Chapitre 2 pour la réalisation des nanofils de silicium. Après la gravure des réseaux de nanofils, ces derniers sont oxydés afin d'obtenir des structures isolantes (Figure 123.b). Par-dessus cet oxyde, une couche sensible peut être déposée de manière isotrope afin de recouvrir le flanc des nanostructures (Figure 123.c). Ensuite, cette couche peut être structurée par gravure de façon à épouser la forme souhaitée (Figure 123.d).

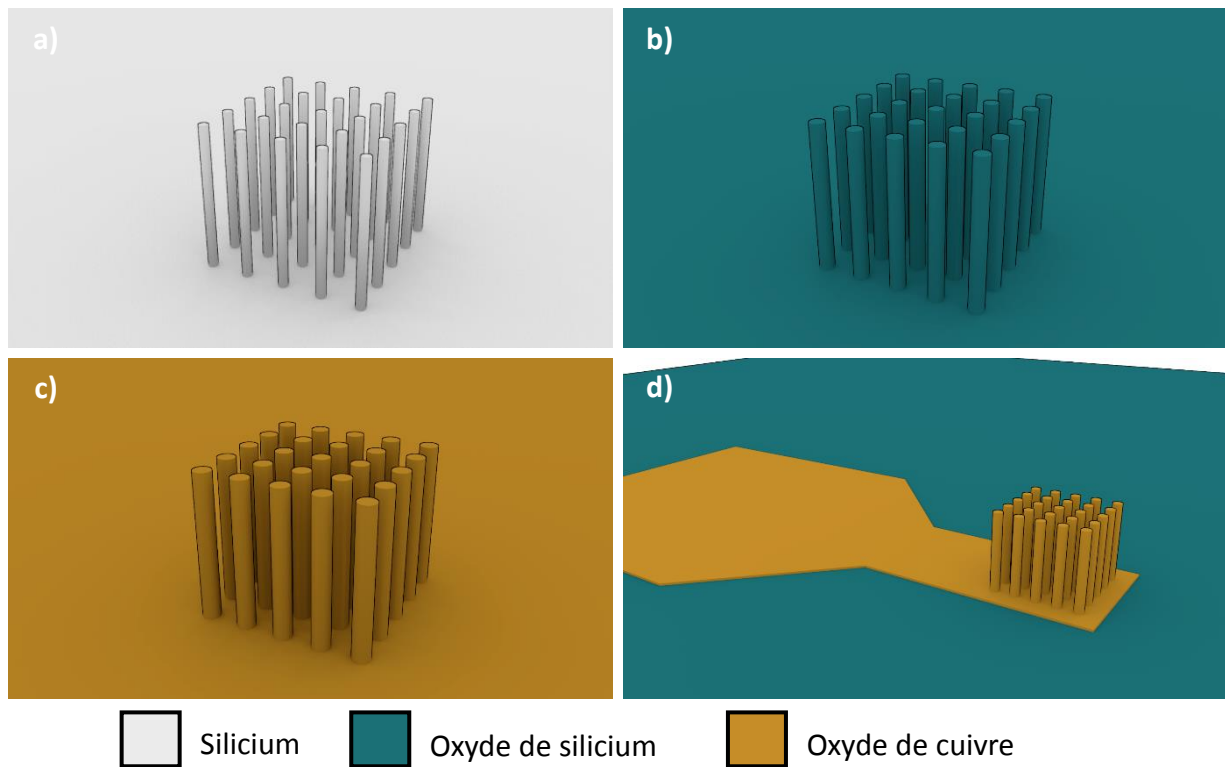


Figure 123 : Procédé d'intégration de la couche sensible a) réseau de nanofils, b) oxydation du réseau, c) dépôt isotrope de la couche sensible, d) structuration de la couche sensible par photo-gravure

Conséquence de ce relief, il faut que la méthode de dépôt soit isotrope afin de recouvrir l'intégralité de la surface du nanofil, y compris le flanc. Le matériau choisi pour cette démonstration est le CuO, un oxyde métallique de type p. Il est connu pour être sensible au monoxyde de carbone, à l'acétaldéhyde ou au propane, trois gaz non détectés par les capteurs dont la partie active sont en silicium. La méthode sélectionnée pour ce dépôt est la pulvérisation cathodique qui recouvre des marches. D'autres méthodes peuvent être employées comme le dépôt par couche atomique ou ALD (pour Atomic Layer Deposition). Une épaisseur de 25 nm est déposée par pulvérisation sur les réseaux de nanofils oxydés. Comme attendu, la Figure 124 montre que l'intégralité de la surface des nanostructures est recouverte de l'oxyde métallique.

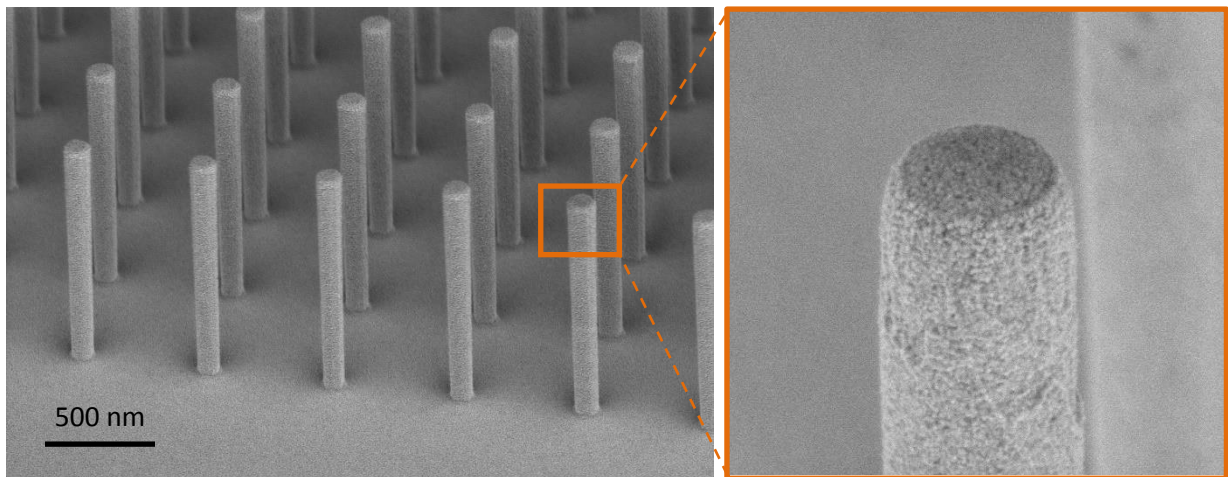


Figure 124 : Images MEB de nanofils de silicium oxydés recouverts intégralement de CuO

Cependant, certains ajustements sont nécessaires. Par exemple, la réalisation du contact inférieur ne peut se faire de la même manière que celle décrite au Chapitre 2. En effet contrairement au silicium, certains matériaux, comme les oxydes métalliques, sont sensibles aux solutions employées pour graver le métal. En conséquence, le métal ne peut pas être structuré par gravure humide qui risque d'endommager la fonctionnalisation. Pour contourner ce problème, le procédé de lift-off peut être utilisé. Dans le cas du CuO et de l'aluminium, la solution de gravure d'aluminium contient de l'acide phosphorique qui attaque aussi l'oxyde de cuivre. En revanche pour le contact supérieur, le procédé développé précédemment est compatible. Pendant cette étape, les nanofils sont recouverts de résine, ce qui protège la couche de CuO pendant l'intégralité de l'étape de gravure.

5.2.3 Plateforme de caractérisation multi-capteurs : vers le nez électronique

En tirant parti des nombreuses possibilités pour fonctionnaliser les nanofils, nous pouvons envisager d'associer plusieurs matériaux sur une même puce. Cela permettra de disposer d'une plateforme de multi-capteurs, chacun possédant leur sélectivité propre. La Figure 125 représente une matrice de dispositifs, où l'ensemble des réseaux de nanofils est fonctionnalisé distinctement. La miniaturisation des composants, l'architecture générique et adaptable à tous types de matériaux proposent une situation très favorable à l'association de nombreux capteurs.

Ainsi en envisageant la discrimination des divers gaz présents dans l'atmosphère, cette intégration multi-matériaux converge vers le nez électronique. Une mise en réseau des capteurs combinée à un

traitement des données internalisé adéquat permet de multiplier la versatilité et la sélectivité du système, de rendre l'information exploitable, de corriger les erreurs de mesures ou les défaillances ponctuelles et de compenser l'influence de facteurs perturbateurs.

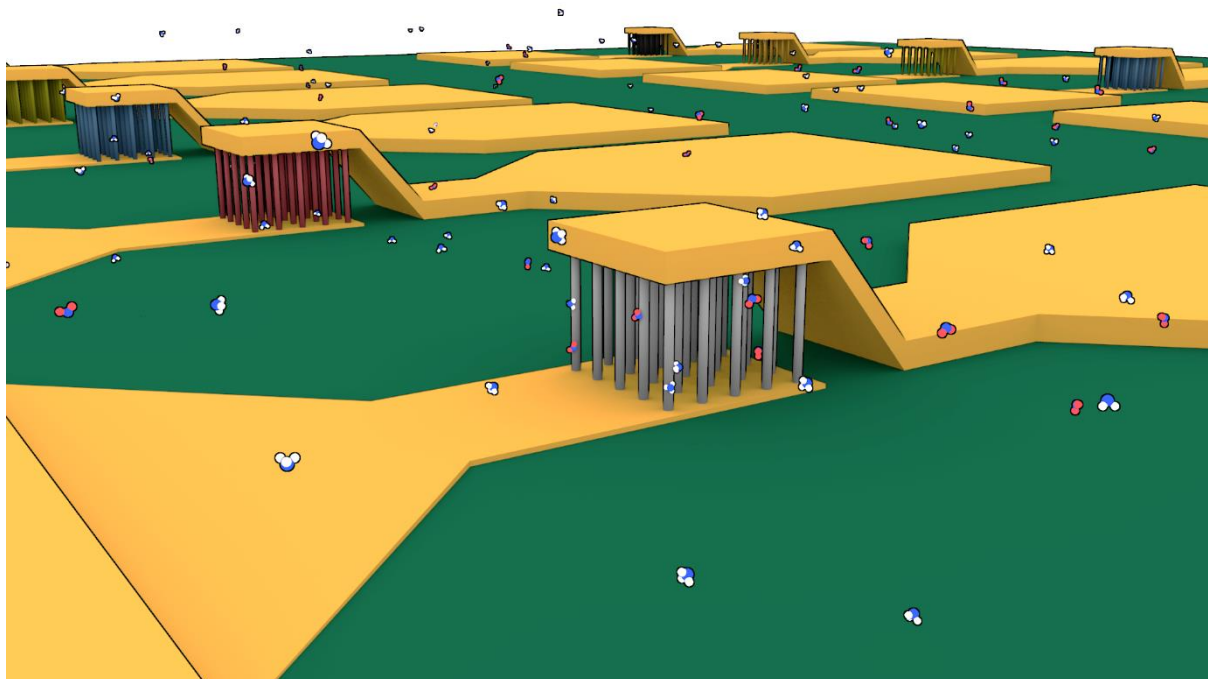


Figure 125 : Plateforme multi-captureurs. La fonctionnalisation des réseaux de nanofils est matérialisée par différentes couleurs

Bibliographie

- [1] R. Alary, J. Donati, and H. Viellard, "La pollution automobile à Paris," *Pollut. Atmos.*, pp. 55–65, 1994.
- [2] "Our Nation's Air." [Online]. Available: <http://www3.epa.gov/airtrends/2011/report/fullreport.pdf>.
- [3] S. Beirle, U. Platt, and T. Wagner, "Global air pollution map produced by Envisat's SCIAMACHY," *European Space Agency*. [Online]. Available: http://www.esa.int/spaceinimages/Images/2004/10/Global_air_pollution_map_produced_by_Envisat_s_SCIAMACHY.
- [4] S. Tissot and A. Pichard, "Seuils de Toxicité Aiguë Ammoniac (NH₃)," INERIS, INERIS-DRC-03-47021-ETSC- STi - 03DR035, 2003.
- [5] C. Clerbaux, "La première carte globale des sources d'ammoniac mesurées depuis l'espace (sondeur IASI)," *CNRS - Institut National des Sciences de l'Univers*, juin-2009. [Online]. Available: <http://www.insu.cnrs.fr/environnement/atmosphere/la-premiere-carte-globale-des-sources-d-ammoniac-mesurees-depuis-l-espace-s>.
- [6] G. Asch, P. Desgoutte, J. Beaufront, L. Blum, G. Charnay, R. Collay, B. Crégniton, J. Fouletier, N. Jaffrezic, C. Jouvenot, P. Livrozet, A. Mazeran, J. Mérigoux, P. P. de Fontenay, A. Piquet, J.-C. Prigent, J.-P. Schon, M. Sunyach, J. Tacussel, and U. Zelbstein, *Les capteurs en instrumentation industrielle*. Paris: Dunod, 1983.
- [7] W. Gopel, "Nanostructured sensors for molecular recognition," *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 353, no. 1703, pp. 333–354, 1995.
- [8] Po-Chiang Chen, Guozhen Shen, and Chongwu Zhou, "Chemical Sensors and Electronic Noses Based on 1-D Metal Oxide Nanostructures," *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 6, pp. 668–682, Nov. 2008.
- [9] F. Röck, N. Barsan, and U. Weimar, "Electronic Nose: Current Status and Future Trends," *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 2, pp. 705–725, Feb. 2008.
- [10] P. Montuschi, M. Santonico, C. Mondino, G. Pennazza, G. Mantini, E. Martinelli, R. Capuano, G. Ciabattini, R. Paolesse, C. Di Natale, and others, "Diagnostic performance of an electronic nose, fractional exhaled nitric oxide, and lung function testing in asthma," *CHEST J.*, vol. 137, no. 4, pp. 790–796, 2010.
- [11] C. Wongchoosuk, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, and T. Kerdcharoen, "Portable electronic nose based on carbon nanotube-SnO₂ gas sensors and its application for detection of methanol contamination in whiskeys," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 147, no. 2, pp. 392–399, Jun. 2010.
- [12] A. D. Wilson and M. Baietto, "Advances in Electronic-Nose Technologies Developed for Biomedical Applications," *Sensors*, vol. 11, no. 12, pp. 1105–1176, Jan. 2011.
- [13] P. Montuschi, N. Mores, A. Trové, C. Mondino, and P. J. Barnes, "The Electronic Nose in Respiratory Medicine," *Respiration*, vol. 85, no. 1, pp. 72–84, 2013.
- [14] S. Ampuero and J. O. Bosset, "The electronic nose applied to dairy products: a review," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 94, no. 1, pp. 1–12, Aug. 2003.
- [15] T. C. Pearce, J. W. Gardner, S. Friel, P. N. Bartlett, and N. Blair, "Electronic nose for monitoring the flavour of beers," *Analyst*, vol. 118, no. 4, pp. 371–377, 1993.
- [16] K. Arshak, E. Moore, G. M. Lyons, J. Harris, and S. Clifford, "A review of gas sensors employed in electronic nose applications," *Sens. Rev.*, vol. 24, no. 2, pp. 181–198, Jun. 2004.
- [17] V. V. Sysoev, J. Goschnick, T. Schneider, E. Strelcov, and A. Kolmakov, "A gradient microarray electronic nose based on percolating SnO₂ nanowire sensing elements," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 10, pp. 3182–3188, 2007.
- [18] J. M. Baik, M. Zielke, M. H. Kim, K. L. Turner, A. M. Wodtke, and M. Moskovits, "Tin-Oxide-Nanowire-Based Electronic Nose Using Heterogeneous Catalysis as a Functionalization Strategy," *ACS Nano*, vol. 4, no. 6, pp. 3117–3122, Jun. 2010.

- [19] F. Ménéil, "Modélisation des temps de réponse des capteurs chimiques," *Comptes Rendus Académie Sci.-Sér. IIC-Chem.*, vol. 4, no. 12, pp. 899–904, 2001.
- [20] N. Dufour, "Conception et réalisation d'un multicapteur de gaz intégré à base de plateformes chauffantes sur silicium et de couches sensibles à oxyde métallique pour le contrôle de la qualité de l'air habitacle," Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2013.
- [21] G. Konvalina and H. Haick, "Sensors for Breath Testing: From Nanomaterials to Comprehensive Disease Detection," *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, no. 1, pp. 66–76, Jan. 2014.
- [22] A. Hulanicki, S. Glab, and F. Ingman, "Chemical sensors definitions and classification," *Pure Appl Chem*, vol. 63, no. 8, pp. 1247–1250, 1991.
- [23] P. Menini, "Du capteur de gaz à oxydes métalliques vers les nez électroniques sans fil," Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2011.
- [24] G. Korotcenkov, "Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 139, no. 1, pp. 1–23, Apr. 2007.
- [25] W. H. Brattain and J. Bardeen, "Surface properties of germanium," *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 32, pp. 1–41, 1952.
- [26] G. Heiland, "Zum einfluss von wasserstoff auf die elektrische leitfähigkeit von ZnO-kristallen," *Z Phys*, vol. 138, pp. 459–464, 1954.
- [27] T. Seiyama and A. Kato, "A new detector for gaseous components using semiconductor thin film," *Anal Chem*, vol. 34, pp. 1502–1503, 1962.
- [28] P. J. Shaver, "Activated tungsten oxide gas detectors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 11, pp. 225–227, 1967.
- [29] N. Taguchi, "Gas Detecting Devices," U.S. Patent 3,631,436, 28-Dec-1971.
- [30] "LES NANOMATERIAUX Bilan et Perspective en santé et sécurité au travail," INRS.
- [31] Y. Cui and C. M. Lieber, "Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks," *Science*, vol. 80, no. 291, pp. 851–853, 2001.
- [32] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K.-H. Kim, and C. M. Lieber, "Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks," *Science*, vol. 294, no. 5545, pp. 1313–1317, Nov. 2001.
- [33] S. Jin, D. Whang, M. C. McAlpine, R. S. Friedman, Y. Wu, and C. M. Lieber, "Scalable Interconnection and Integration of Nanowire Devices without Registration," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 5, pp. 915–919, May 2004.
- [34] A. M. Morales and C. M. Lieber, "A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires," *Science*, vol. 279, no. 5348, pp. 208–211, 1998.
- [35] M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, and C. M. Lieber, "Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics," *Nature*, vol. 415, pp. 617–620, Feb. 2002.
- [36] Z. Zhong, D. Wang, Y. Cui, M. W. Bockrath, and C. M. Lieber, "Nanowire Crossbar Arrays as Address Decoders for Integrated Nanosystems," *Science*, vol. 302, no. 5649, pp. 1377–1379, Nov. 2003.
- [37] S. A. Dayeh, D. P. R. Aplin, X. Zhou, P. K. L. Yu, E. T. Yu, and D. Wang, "High Electron Mobility InAs Nanowire Field-Effect Transistors," *Small*, vol. 3, no. 2, pp. 326–332, 2007.
- [38] J. Svensson, A. W. Dey, D. Jacobsson, and L.-E. Wernersson, "III–V Nanowire Complementary Metal–Oxide Semiconductor Transistors Monolithically Integrated on Si," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 12, pp. 7898–7904, Dec. 2015.
- [39] G. Larrieu and X.-L. Han, "Vertical nanowire array-based field effect transistors for ultimate scaling," *Nanoscale*, vol. 5, no. 6, p. 2437, 2013.
- [40] B.-H. Lee, M.-H. Kang, D.-C. Ahn, J.-Y. Park, T. Bang, S.-B. Jeon, J. Hur, D. Lee, and Y.-K. Choi, "Vertically Integrated Multiple Nanowire Field Effect Transistor," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 12, pp. 8056–8061, Dec. 2015.
- [41] E. D. Minot, F. Kelkensberg, M. van Kouwen, J. A. van Dam, L. P. Kouwenhoven, V. Zwiller, M. T. Borgström, O. Wunnicke, M. A. Verheijen, and E. P. A. M. Bakkers, "Single Quantum Dot Nanowire LEDs," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 2, pp. 367–371, Feb. 2007.

- [42] M. A. Zimmler, J. Bao, F. Capasso, S. Müller, and C. Ronning, "Laser action in nanowires: Observation of the transition from amplified spontaneous emission to laser oscillation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 051101.
- [43] M. A. Zimmler, F. Capasso, S. Müller, and C. Ronning, "Optically pumped nanowire lasers: invited review," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 2, p. 024001, Feb. 2010.
- [44] G. Hrkac, J. Dean, and D. A. Allwood, "Nanowire spintronics for storage class memories and logic," *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 369, no. 1948, pp. 3214–3228, Aug. 2011.
- [45] S. J. Pearton, D. P. Norton, Y. W. Heo, L. C. Tien, M. P. Ivill, Y. Li, B. S. Kang, F. Ren, J. Kelly, and A. F. Hebard, "ZnO spintronics and nanowire devices," *J. Electron. Mater.*, vol. 35, no. 5, pp. 862–868, 2006.
- [46] Y. Tian, S. R. Bakaul, and T. Wu, "Oxide nanowires for spintronics: materials and devices," *Nanoscale*, vol. 4, no. 5, p. 1529, 2012.
- [47] S. S. P. Parkin, M. Hayashi, and L. Thomas, "Magnetic Domain-Wall Racetrack Memory," *Science*, vol. 320, no. 5873, pp. 190–194, Apr. 2008.
- [48] Y. Cui, "Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species," *Science*, vol. 293, no. 5533, pp. 1289–1292, Aug. 2001.
- [49] F. Patolsky and C. M. Lieber, "Nanowire nanosensors," *Mater. Today*, vol. 8, no. 4, pp. 20–28, 2005.
- [50] S. Banerjee, A. Dan, and D. Chakravorty, "Review synthesis of conducting nanowires," *J. Mater. Sci.*, vol. 37, no. 20, pp. 4261–4271, 2002.
- [51] M. T. Björk, C. Thelander, A. E. Hansen, L. E. Jensen, M. W. Larsson, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson, "Few-Electron Quantum Dots in Nanowires," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 9, pp. 1621–1625, Sep. 2004.
- [52] A. B. Greytak, L. J. Lauhon, M. S. Gudixsen, and C. M. Lieber, "Growth and transport properties of complementary germanium nanowire field-effect transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 21, p. 4176, 2004.
- [53] Y. Wu, J. Xiang, C. Yang, W. Lu, and C. M. Lieber, "Single-crystal metallic nanowires and metal/semiconductor nanowire heterostructures," *Nature*, vol. 430, pp. 61–65, 2004.
- [54] F. Gu, L. Zhang, X. Yin, and L. Tong, "Polymer Single-Nanowire Optical Sensors," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 9, pp. 2757–2761, Sep. 2008.
- [55] S. Xu, Y. Qin, C. Xu, Y. Wei, R. Yang, and Z. L. Wang, "Self-powered nanowire devices," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, pp. 366–373, 2010.
- [56] X. Y. Xue, Y. J. Chen, Y. G. Liu, S. L. Shi, Y. G. Wang, and T. H. Wang, "Synthesis and ethanol sensing properties of indium-doped tin oxide nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 201907, 2006.
- [57] L. C. Tien, H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, P. W. Sadik, D. P. Norton, S. J. Pearton, and J. Lin, "Room-Temperature Hydrogen-Selective Sensing Using Single Pt-Coated ZnO Nanowires at Microwatt Power Levels," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 8, no. 9, p. G230, 2005.
- [58] H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, S. J. Pearton, and J. Lin, "Hydrogen-selective sensing at room temperature with ZnO nanorods," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 243503, 2005.
- [59] D. Reefman and E. Cantatore, "Power management options for AMI applications," in *AMIware Hardware Technology Drivers of Ambient Intelligence*, Dordrecht: Springer, 2006, pp. 285–313.
- [60] J. Osuwa and P. Anusionwu, "Some Advances and Prospects in Nanotechnology - A Review," *Asian J. Inf. Technol.*, vol. 10, pp. 96–100, 2011.
- [61] A. Wolfsteller, N. Geyer, T.-K. Nguyen-Duc, P. Das Kanungo, N. D. Zakharov, M. Reiche, W. Erfurth, H. Blumtritt, S. Kalem, P. Werner, and U. Gösele, "Comparison of the top-down and bottom-up approach to fabricate nanowire-based silicon/germanium heterostructures," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 9, pp. 2555–2561, Feb. 2010.
- [62] P. Yang, R. Yan, and M. Fardy, "Semiconductor Nanowire: What's Next?," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 5, pp. 1529–1536, May 2010.

- [63] J. H. Kim, M. Seo, and S. Y. Kim, "Lithographically Patterned Breath Figure of Photoresponsive Small Molecules: Dual-Patterned Honeycomb Lines from a Combination of Bottom-Up and Top-Down Lithography," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 41, pp. 4130–4133, Nov. 2009.
- [64] M. C. Wang and B. D. Gates, "Directed assembly of nanowires," *Mater. Today*, vol. 12, no. 5, pp. 34–43, 2009.
- [65] G. Shen, P.-C. Chen, K. Ryu, and C. Zhou, "Devices and chemical sensing applications of metal oxide nanowires," *J Mater Chem*, vol. 19, no. 7, pp. 828–839, 2009.
- [66] D. Mijatovic, J. C. T. Eijkel, and A. van den Berg, "Technologies for nanofluidic systems: top-down vs. bottom-up—a review," *Lab. Chip*, vol. 5, no. 5, p. 492, 2005.
- [67] C. G. Levins and C. E. Schafmeister, "The Synthesis of Curved and Linear Structures from a Minimal Set of Monomers," *J. Org. Chem.*, vol. 70, no. 22, pp. 9002–9008, Oct. 2005.
- [68] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, and C. M. Lieber, "Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices," *Nature*, vol. 409, pp. 66–69, Oct. 2000.
- [69] V. A. Shchukin, N. N. Ledentsov, and D. Bimberg, *Epitaxy of Nanostructures*. Berlin: Springer, 2004.
- [70] K. A. Dick, "A review of nanowire growth promoted by alloys and non-alloying elements with emphasis on Au-assisted III–V nanowires," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 54, no. 3–4, pp. 138–173, Sep. 2008.
- [71] I. V. Markov, *Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy*. Singapore: World Scientific Press, 1995.
- [72] X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, and C. M. Lieber, "Single-nanowire electrically driven lasers," *Nature*, vol. 421, pp. 241–245, Jan. 2003.
- [73] L. K. van Vugt, S. Rühle, and D. Vanmaekelbergh, "Phase-Correlated Nondirectional Laser Emission from the End Facets of a ZnO Nanowire," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 12, pp. 2707–2711, Dec. 2006.
- [74] J. Bao, M. A. Zimmler, F. Capasso, X. Wang, and Z. F. Ren, "Broadband ZnO Single-Nanowire Light-Emitting Diode," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 8, pp. 1719–1722, Aug. 2006.
- [75] F. Qian, S. Gradečak, Y. Li, C.-Y. Wen, and C. M. Lieber, "Core/Multishell Nanowire Heterostructures as Multicolor, High-Efficiency Light-Emitting Diodes," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 11, pp. 2287–2291, Nov. 2005.
- [76] W.-N. Du, X.-G. Yang, X.-Y. Wang, H.-Y. Pan, H.-M. Ji, S. Luo, T. Yang, and Z.-G. Wang, "The self-seeded growth of InAsSb nanowires on silicon by metal-organic vapor phase epitaxy," *J. Cryst. Growth*, vol. 396, pp. 33–37, Jun. 2014.
- [77] M. Mattila, T. Hakkarainen, H. Lipsanen, H. Jiang, and E. I. Kauppinen, "Catalyst-free growth of In(As)P nanowires on silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 6, p. 063119, 2006.
- [78] K. A. Dick, K. Deppert, T. Mårtensson, B. Mandl, L. Samuelson, and W. Seifert, "Failure of the Vapor–Liquid–Solid Mechanism in Au-Assisted MOVPE Growth of InAs Nanowires," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 4, pp. 761–764, 2005.
- [79] S. Conesa-Boj, D. Kriegner, X.-L. Han, S. Plissard, X. Wallart, J. Stangl, A. Fontcuberta i Morral, and P. Caroff, "Gold-Free Ternary III–V Antimonide Nanowire Arrays on Silicon: Twin-Free down to the First Bilayer," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 1, pp. 326–332, Jan. 2014.
- [80] L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, D. Wang, and C. M. Lieber, "Epitaxial core–shell and core–multishell nanowire heterostructures," *Nature*, vol. 420, no. 6911, pp. 57–61, 2002.
- [81] J. Liu, J. Jiang, C. Cheng, H. Li, J. Zhang, H. Gong, and H. J. Fan, "Co₃O₄ Nanowire@MnO₂ Ultrathin Nanosheet Core/Shell Arrays: A New Class of High-Performance Pseudocapacitive Materials," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 18, pp. 2076–2081, May 2011.
- [82] A. Ponzoni, E. Comini, G. Sberveglieri, J. Zhou, S. Z. Deng, N. S. Xu, Y. Ding, and Z. L. Wang, "Ultrasensitive and highly selective gas sensors using three-dimensional tungsten oxide nanowire networks," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 20, p. 203101, 2006.

- [83] A. Javey, Nam, R. S. Friedman, H. Yan, and C. M. Lieber, "Layer-by-Layer Assembly of Nanowires for Three-Dimensional, Multifunctional Electronics," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 3, pp. 773–777, Mar. 2007.
- [84] M. C. McAlpine, R. S. Friedman, S. Jin, K. Lin, W. U. Wang, and C. M. Lieber, "High-Performance Nanowire Electronics and Photonics on Glass and Plastic Substrates," *Nano Lett.*, vol. 3, no. 11, pp. 1531–1535, Nov. 2003.
- [85] B. P. Timko, T. Cohen-Karni, G. Yu, Q. Qing, B. Tian, and C. M. Lieber, "Electrical Recording from Hearts with Flexible Nanowire Device Arrays," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 2, pp. 914–918, Feb. 2009.
- [86] J. Nah, H. Fang, C. Wang, K. Takei, M. H. Lee, E. Plis, S. Krishna, and A. Javey, "III–V Complementary Metal–Oxide–Semiconductor Electronics on Silicon Substrates," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 7, pp. 3592–3595, Jul. 2012.
- [87] K. H. Smith, H. Tejeda-Montes, M. Poch, and A. Mata, "Integrating top-down and self-assembly in the fabrication of peptide and protein-based biomedical materials," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, pp. 4563–4577, 2011.
- [88] P. Maury, D. Reinhoudt, and J. Huskens, "Assembly of nanoparticles on patterned surfaces by noncovalent interactions," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 13, no. 1–2, pp. 74–80, Feb. 2008.
- [89] Y. Cui, M. T. Björk, J. A. Liddle, C. Sönnichsen, B. Boussert, and A. P. Alivisatos, "Integration of Colloidal Nanocrystals into Lithographically Patterned Devices," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 6, pp. 1093–1098, Jun. 2004.
- [90] J. Huskens, "Patterned 2D and 3D Assemblies of Nanoparticles on Molecular Printboards," *Adv. Sci. Technol.*, vol. 51, pp. 105–114, 2006.
- [91] Z. Fan, J. C. Ho, Z. A. Jacobson, H. Razavi, and A. Javey, "Large-scale, heterogeneous integration of nanowire arrays for image sensor circuitry," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 105, no. 32, pp. 11066–11070, 2008.
- [92] X. Chen, C. K. Y. Wong, C. A. Yuan, and G. Zhang, "Nanowire-based gas sensors," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 177, pp. 178–195, Feb. 2013.
- [93] M. Yaman, T. Khudiyev, E. Ozgur, M. Kanik, O. Aktas, E. O. Ozgur, H. Deniz, E. Korkut, and M. Bayindir, "Arrays of indefinitely long uniform nanowires and nanotubes," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 7, pp. 494–501, Jun. 2011.
- [94] B. Ozturk, B. N. Flanders, D. R. Grischkowsky, and T. D. Mishima, "Single-step growth and low resistance interconnecting of gold nanowires," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 17, p. 175707, May 2007.
- [95] B. Ozturk, I. Talukdar, and B. N. Flanders, "Directed growth of diameter-tunable nanowires," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 36, p. 365302, Sep. 2007.
- [96] J. K. Kawasaki and C. B. Arnold, "Synthesis of Platinum Dendrites and Nanowires Via Directed Electrochemical Nanowire Assembly," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 2, pp. 781–785, Feb. 2011.
- [97] F. Gu, X. Yin, H. Yu, P. Wang, and L. Tong, "Polyaniline/polystyrene single-nanowire devices for highly selective optical detection of gas mixtures," *Opt. Express*, vol. 17, no. 13, pp. 11230–11235, 2009.
- [98] K. A. Sablon, "Polymer Single-Nanowire Optical Sensor," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 4, no. 1, pp. 94–95, Jan. 2009.
- [99] G. Brambilla, F. Xu, P. Horak, Y. Jung, F. Koizumi, N. P. Sessions, E. Koukharenko, X. Feng, G. S. Murugan, and J. S. Wilkinson, "Optical fiber nanowires and microwires: fabrication and applications," *Adv. Opt. Photonics*, vol. 1, no. 1, pp. 107–161, 2009.
- [100] J. Wang, M. S. Gudiksen, X. Duan, Y. Cui, and C. M. Lieber, "Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires," *Science*, vol. 293, no. 5534, pp. 1455–1457, 2001.
- [101] R. Yan, D. Gargas, and P. Yang, "Nanowire photonics," *Nat. Photonics*, vol. 3, pp. 569–576, 2009.

- [102] R. M. López, V. V. Spirin, M. G. Shlyagin, S. V. Miridonov, G. Beltrán, E. A. Kuzin, and A. Márquez Lucero, "Coherent optical frequency domain reflectometry for interrogation of bend-based fiber optic hydrocarbon sensors," *Opt. Fiber Technol.*, vol. 10, no. 1, pp. 79–90, Jan. 2004.
- [103] J. Villatoro and D. Monzón-Hernández, "Fast detection of hydrogen with nano fiber tapers coated with ultra thin palladium layers," *Opt. Express*, vol. 13, no. 13, pp. 5087–5092, 2005.
- [104] X. Bevenot, A. Trouillet, C. Veillas, H. Gagnaire, and M. Clement, "Hydrogen leak detection using an optical fibre sensor for aerospace applications," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 67, no. 1, pp. 57–67, 2000.
- [105] X. P. Chen, C. A. Yuan, C. K. . Wong, S. W. Koh, and G. Q. Zhang, "Validation of forcefields in predicting the physical and thermophysical properties of emeraldine base polyaniline," *Mol. Simul.*, vol. 37, no. 12, pp. 990–996, 2011.
- [106] X. Chen, C. Yuan, C. K. Y. Wong, and G. Zhang, "Molecular modeling of temperature dependence of solubility parameters for amorphous polymers," *J. Mol. Model.*, vol. 18, no. 6, pp. 2333–2341, Jun. 2012.
- [107] S. H. Hosseini, S. H. A. Oskooei, and A. A. Entezami, "Toxic gas and vapour detection by polyaniline gas sensors," *Iran. Polym.*, vol. 14, pp. 333–344, 2005.
- [108] J. Elizalde-Torres, "NO₂-induced optical absorbance changes in semiconductor polyaniline thin films," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 98, no. 2–3, pp. 218–226, Mar. 2004.
- [109] C.-L. Xu, D.-H. Qin, H. Li, Y. Guo, T. Xu, and H.-L. Li, "Low-temperature growth and optical properties of radial ZnO nanowires," *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 30, pp. 3976–3979, Dec. 2004.
- [110] F. Xu, V. Pruneri, V. Finazzi, and G. Brambilla, "An embedded optical nanowire loop resonator refractometric sensor," *Opt. Express*, vol. 16, no. 2, pp. 1062–1067, 2008.
- [111] M.-W. Ahn, K.-S. Park, J.-H. Heo, J.-G. Park, D.-W. Kim, K. J. Choi, J.-H. Lee, and S.-H. Hong, "Gas sensing properties of defect-controlled ZnO-nanowire gas sensor," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 26, p. 263103, 2008.
- [112] R. B. Sadeghian and M. Kahrizi, "A novel miniature gas ionization sensor based on freestanding gold nanowires," *Sens. Actuators Phys.*, vol. 137, no. 2, pp. 248–255, Jul. 2007.
- [113] L. Liao, H. B. Lu, M. Shuai, J. C. Li, Y. L. Liu, C. Liu, Z. X. Shen, and T. Yu, "A novel gas sensor based on field ionization from ZnO nanowires: moderate working voltage and high stability," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 17, p. 175501, Apr. 2008.
- [114] J. Huang, J. Wang, C. Gu, K. Yu, F. Meng, and J. Liu, "A novel highly sensitive gas ionization sensor for ammonia detection," *Sens. Actuators Phys.*, vol. 150, no. 2, pp. 218–223, Mar. 2009.
- [115] X. P. Chen, M. F. Huang, and B. Wang, "Flavin-dependent tryptophan halogenases and their use in formation of novel tryptophan derived compounds," *Chin. J. Chem.*, vol. 26, no. 8, pp. 1486–1492, Aug. 2008.
- [116] A. Modi, N. Koratkar, E. Lass, B. Wei, and P. M. Ajayan, "Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes," *Nature*, vol. 424, pp. 171–174, Jul. 2003.
- [117] Z. Hou, B. Cai, and D. Xu, "Ionization gas sensing of the ion flow current in a microtripolar electrode system with carbon nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 22, p. 223505, 2008.
- [118] D. J. Riley, M. Mann, D. A. MacLaren, P. C. Dastoor, W. Allison, K. B. K. Teo, G. A. J. Amaratunga, and W. Milne, "Helium Detection via Field Ionization from Carbon Nanotubes," *Nano Lett.*, vol. 3, no. 10, pp. 1455–1458, Oct. 2003.
- [119] S. Kim, "CNT sensors for detecting gases with low adsorption energy by ionization," *Sensors*, vol. 6, no. 5, pp. 503–513, 2006.
- [120] Y.-C. Liu, C.-M. Wang, K.-P. Hsiung, and C. Huang, "Evaluation and application of conducting polymer entrapment on quartz crystal microbalance in flow injection immunoassay," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 18, no. 7, pp. 937–942, 2003.
- [121] X. Wang, J. Zhang, and Z. Zhu, "Ammonia sensing characteristics of ZnO nanowires studied by quartz crystal microbalance," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 6, pp. 2404–2411, Jan. 2006.
- [122] D. Lee, M. Yoo, H. Seo, Y. Tak, W.-G. Kim, K. Yong, S.-W. Rhee, and S. Jeon, "Enhanced mass sensitivity of ZnO nanorod-grown quartz crystal microbalances," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 135, no. 2, pp. 444–448, Jan. 2009.

- [123] N. G. Patel, J. S. Huebner, B. E. Stadelmaier, and J. J. Saredy, "Quartz crystal microbalance with nanocrystalline oxide semiconductor thin films and method of detecting vapors and odors including alcoholic beverages, explosive materials and volatilized chemical compounds," US 7930923 B2, avr-2011.
- [124] X. Wang, B. Ding, J. Yu, M. Wang, and F. Pan, "A highly sensitive humidity sensor based on a nanofibrous membrane coated quartz crystal microbalance," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 5, p. 055502, Feb. 2010.
- [125] G. Sauerbrey, "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung," *Z. Für Phys.*, vol. 155, no. 2, pp. 206–222, 1959.
- [126] Y. Zhang, K. Yu, S. Ouyang, L. Luo, H. Hu, Q. Zhang, and Z. Zhu, "Detection of humidity based on quartz crystal microbalance coated with ZnO nanostructure films," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 368, no. 1–4, pp. 94–99, Nov. 2005.
- [127] M. Yang, J. He, X. Hu, C. Yan, and Z. Cheng, "CuO Nanostructures As Quartz Crystal Microbalance Sensing Layers for Detection of Trace Hydrogen Cyanide Gas," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 14, pp. 6088–6094, Jul. 2011.
- [128] L. Pang, J. Li, J. Jiang, G. Shen, and R. Yu, "DNA point mutation detection based on DNA ligase reaction and nano-Au amplification: A piezoelectric approach," *Anal. Biochem.*, vol. 358, no. 1, pp. 99–103, Nov. 2006.
- [129] X. Chu, Z.-L. Zhao, G.-L. Shen, and R.-Q. Yu, "Quartz crystal microbalance immunoassay with dendritic amplification using colloidal gold immunocomplex," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 114, no. 2, pp. 696–704, Apr. 2006.
- [130] T. W. Chao, C. J. Liu, A. H. Hsieh, H. M. Chang, Y. S. Huang, and D. S. Tsai, "Quartz crystal microbalance sensor based on nanostructured IrO₂," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 122, no. 1, pp. 95–100, Mar. 2007.
- [131] H. Huang, J. Zhou, S. Chen, L. Zeng, and Y. Huang, "A highly sensitive QCM sensor coated with Ag+ZSM-5 film for medical diagnosis," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 101, no. 3, pp. 316–321, Jul. 2004.
- [132] H. Wohltjen and R. Dessy, "Surface acoustic wave probe for chemical analysis. I. Introduction and instrument description," *Anal. Chem.*, vol. 51, no. 9, pp. 1458–1464, 1979.
- [133] M. Penza and G. Cassano, "Relative humidity sensing by PVA-coated dual resonator SAW oscillator," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 68, pp. 300–306, 2000.
- [134] A. Z. Sadek, W. Wlodarski, K. Shin, R. B. Kaner, and K. Kalantar-zadeh, "A layered surface acoustic wave gas sensor based on a polyaniline/In₂O₃ nanofibre composite," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 17, pp. 4488–4492, Sep. 2006.
- [135] Y.-Y. Chen, T.-T. Wu, T.-H. Chou, and F.-C. Huang, "SAW Gas Sensor with Nanostructured Sensing Materials," in *IUTAM Symposium on Recent Advances of Acoustic Waves in Solids*, vol. 26, T.-T. Wu and C.-C. Ma, Eds. Dordrecht: Springer Netherlands, 2010, pp. 397–402.
- [136] F.-C. Huang, Y.-Y. Chen, and T.-T. Wu, "A room temperature surface acoustic wave hydrogen sensor with Pt coated ZnO nanorods," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 6, p. 065501, Feb. 2009.
- [137] S.-M. Chang, H. Muramatsu, C. Nakamura, and J. Miyake, "The principle and applications of piezoelectric crystal sensors," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 12, no. 1, pp. 111–123, 2000.
- [138] H. Bai and G. Shi, "Gas sensors based on conducting polymers," *Sensors*, vol. 7, no. 3, pp. 267–307, 2007.
- [139] M. Penza, P. Aversa, D. Suriano, G. Cassano, E. Serra, E. Comini, G. Faglia, and G. Sberveglieri, "Surface acoustic wave 915 MHz resonator oscillator gas sensors using SnO₂ nanowires-based nanocomposite layer," in *Sensors, 2008 IEEE*, 2008, pp. 204–207.
- [140] L. Mazeina, F. K. Perkins, V. M. Bermudez, S. P. Arnold, and S. M. Prokes, "Functionalized Ga₂O₃ Nanowires as Active Material in Room Temperature Capacitance-Based Gas Sensors," *Langmuir*, vol. 26, no. 16, pp. 13722–13726, Aug. 2010.
- [141] F. Hernandezramirez, A. Tarancon, O. Casals, J. Arbiol, A. Romanorodriguez, and J. Morante, "High response and stability in CO and humidity measures using a single SnO₂ nanowire," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 121, no. 1, pp. 3–17, Jan. 2007.

- [142] M. F. Yu, M. Z. Atashbar, and X. Chen, "Mechanical and electrical characterization of β -Ga₂O₃ nanostructures for sensing applications," *IEEE Sens. J.*, vol. 5, pp. 20–25, 2005.
- [143] M.-W. Ahn, K.-S. Park, J.-H. Heo, D.-W. Kim, K. J. Choi, and J.-G. Park, "On-chip fabrication of ZnO-nanowire gas sensor with high gas sensitivity," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 138, no. 1, pp. 168–173, Apr. 2009.
- [144] Y. S. Jung, W. Jung, H. L. Tuller, and C. A. Ross, "Nanowire Conductive Polymer Gas Sensor Patterned Using Self-Assembled Block Copolymer Lithography," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 11, pp. 3776–3780, Nov. 2008.
- [145] B. Ding, M. Wang, J. Yu, and G. Sun, "Gas Sensors Based on Electrospun Nanofibers," *Sensors*, vol. 9, no. 3, pp. 1609–1624, Mar. 2009.
- [146] T. Zhang, S. Mubeen, N. V. Myung, and M. A. Deshusses, "Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 33, p. 332001, Aug. 2008.
- [147] Y.-F. Sun, S.-B. Liu, F.-L. Meng, J.-Y. Liu, Z. Jin, L.-T. Kong, and J.-H. Liu, "Metal Oxide Nanostructures and Their Gas Sensing Properties: A Review," *Sensors*, vol. 12, no. 12, pp. 2610–2631, Feb. 2012.
- [148] E. Comini and G. Sberveglieri, "Metal oxide nanowires as chemical sensors," *Mater. Today*, vol. 13, no. 7, pp. 36–44, 2010.
- [149] E. Comini, "Metal oxide nano-crystals for gas sensing," *Anal. Chim. Acta*, vol. 568, no. 1–2, pp. 28–40, May 2006.
- [150] M. Kaur, S. Bhattacharya, M. Roy, S. K. Deshpande, P. Sharma, S. K. Gupta, and J. V. Yakhmi, "Growth of nanostructures of Zn/ZnO by thermal evaporation and their application for room-temperature sensing of H₂S gas," *Appl. Phys. A*, vol. 87, no. 1, pp. 91–96, Feb. 2007.
- [151] A. Vomiero, S. Bianchi, E. Comini, G. Faglia, M. Ferroni, and G. Sberveglieri, "Controlled Growth and Sensing Properties of In₂O₃ Nanowires," *Cryst. Growth Des.*, vol. 7, no. 12, pp. 2500–2504, Dec. 2007.
- [152] B. J. Murray, E. C. Walter, and R. M. Penner, "Amine Vapor Sensing with Silver Mesowires," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 4, pp. 665–670, Apr. 2004.
- [153] Z. Liu and P. C. Searson, "Single Nanoporous Gold Nanowire Sensors," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 9, pp. 4318–4322, Mar. 2006.
- [154] J. Janata and M. Josowicz, "Conducting polymers in electronic chemical sensors," *Nat. Mater.*, vol. 2, pp. 19–24, 2003.
- [155] A. Cao, E. Sudhölter, and L. de Smet, "Silicon Nanowire-Based Devices for Gas-Phase Sensing," *Sensors*, vol. 14, no. 1, pp. 245–271, Dec. 2013.
- [156] Y.-J. Choi, I.-S. Hwang, J.-G. Park, K. J. Choi, J.-H. Park, and J.-H. Lee, "Novel fabrication of an SnO₂ nanowire gas sensor with high sensitivity," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 9, p. 095508, Mar. 2008.
- [157] L. Ni, E. Jacques, R. Rogel, A. C. Salaün, L. Pichon, and G. Wenga, "VLS Silicon Nanowires based Resistors for Chemical Sensor Applications," *Procedia Eng.*, vol. 47, pp. 240–243, 2012.
- [158] Y. Engel, R. Elnathan, A. Pevzner, G. Davidi, E. Flaxer, and F. Patolsky, "Supersensitive Detection of Explosives by Silicon Nanowire Arrays," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, no. 38, pp. 6830–6835, Sep. 2010.
- [159] A. Kolmakov and M. Moskovits, "CHEMICAL SENSING AND CATALYSIS BY ONE-DIMENSIONAL METAL-OXIDE NANOSTRUCTURES," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 34, no. 1, pp. 151–180, Aug. 2004.
- [160] L. Liao, Z. Zhang, B. Yan, Z. Zheng, Q. L. Bao, T. Wu, C. M. Li, Z. X. Shen, J. X. Zhang, H. Gong, J. C. Li, and T. Yu, "Multifunctional CuO nanowire devices: p-type field effect transistors and CO gas sensors," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 8, p. 085203, Feb. 2009.
- [161] Y. Im, C. Lee, R. P. Vasquez, M. A. Bangar, N. V. Myung, E. J. Menke, R. M. Penner, and M. Yun, "Investigation of a Single Pd Nanowire for Use as a Hydrogen Sensor," *Small*, vol. 2, no. 3, pp. 356–358, Mar. 2006.

- [162] E. C. Walter, F. Favier, and R. M. Penner, "Palladium Mesowire Arrays for Fast Hydrogen Sensors and Hydrogen-Actuated Switches," *Anal. Chem.*, vol. 74, no. 7, pp. 1546–1553, Apr. 2002.
- [163] F. Favier, E. C. Walter, M. P. Zach, T. Benter, and R. M. Penner, "Hydrogen sensors and switches from electrodeposited palladium mesowire arrays."
- [164] X. Chen, C. A. Yuan, C. K. Y. Wong, H. Ye, S. Y. Y. Leung, and G. Zhang, "Molecular modeling of protonic acid doping of emeraldine base polyaniline for chemical sensors," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 174, pp. 210–216, Nov. 2012.
- [165] X. Chen, C. K. Y. Wong, C. A. Yuan, and G. Zhang, "Impact of the functional group on the working range of polyaniline as carbon dioxide sensors," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 175, pp. 15–21, Dec. 2012.
- [166] B. Persson, "Applications of surface resistivity to atomic scale friction, to the migration of 'hot' adatoms, and to electrochemistry," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, p. 1659, 1993.
- [167] A. Bogozzi, O. Lam, He, Li, N. J. Tao, L. A. Nagahara, I. Amlani, and R. Tsui, "Molecular Adsorption onto Metallic Quantum Wires," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 19, pp. 4585–4590, May 2001.
- [168] C. Z. Li, H. Sha, and N. J. Tao, "Adsorbate effect on conductance quantization in metallic nanowires," *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 11, p. 6775, 1998.
- [169] N. S. Ramgir, Y. Yang, and M. Zacharias, "Nanowire-Based Sensors," *Small*, vol. 6, no. 16, pp. 1705–1722, 2010.
- [170] N. Barsan and U. Weimar, "Conduction model of metal oxide gas sensors," *J. Electroceramics*, vol. 7, no. 3, pp. 143–167, 2001.
- [171] N. Yamazoe, "New approaches for improving semiconductor gas sensors," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 5, no. 1–4, pp. 7–19, 1991.
- [172] Y. Dan, S. Evoy, and A. T. Johnson, "Chemical gas sensors based on nanowires," *ArXiv Prepr. ArXiv08044828*, 2008.
- [173] M. Law, H. Kind, B. Messer, F. Kim, and P. D. Yang, "Photochemical Sensing of NO₂ with SnO₂ Nanoribbon Nanosensors at Room Temperature," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 114, no. 13, pp. 2511–2514, Jul. 2002.
- [174] V. V. Sysoev, T. Schneider, J. Goschnick, I. Kiselev, W. Habicht, H. Hahn, E. Strelcov, and A. Kolmakov, "Percolating SnO₂ nanowire network as a stable gas sensor: Direct comparison of long-term performance versus SnO₂ nanoparticle films," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 139, no. 2, pp. 699–703, Jun. 2009.
- [175] F. Hernandez-Ramirez, J. D. Prades, R. Jimenez-Diaz, T. Fischer, A. Romano-Rodriguez, S. Mathur, and J. R. Morante, "On the role of individual metal oxide nanowires in the scaling down of chemical sensors," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 33, p. 7105, 2009.
- [176] C. Hagleitner, A. Hierlemann, D. Lange, A. Kummer, N. Kerness, O. Brand, and H. Baltes, "Smart single-chip gas sensor microsystem," *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 293–296, 2001.
- [177] S. Virji, J. Huang, R. B. Kaner, and B. H. Weiller, "Polyaniline Nanofiber Gas Sensors: Examination of Response Mechanisms," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 3, pp. 491–496, Mar. 2004.
- [178] A. F. Diaz, J. F. Rubinson, and H. B. Mark Jr, "Electrochemistry and electrode applications of electroactive/conductive polymers," in *Electronic Applications*, Springer, 1988, pp. 113–139.
- [179] P. N. Bartlett and S. K. Ling-Chung, "Conducting polymer gas sensors Part III: Results for four different polymers and five different vapours," *Sens. Actuators*, vol. 20, pp. 287–292, 1989.
- [180] P. N. Bartlett and S. K. Ling-Chung, "Conducting polymer gas sensors part II: response of polypyrrole to methanol vapour," *Sens. Actuators*, vol. 19, pp. 141–150, 1989.
- [181] J. Huang, S. Virji, B. H. Weiller, and R. B. Kaner, "Polyaniline Nanofibers: Facile Synthesis and Chemical Sensors," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 2, pp. 314–315, Jan. 2003.
- [182] Q. Fang, D. Chetwynd, J. Covington, C. S. Toh, and J. Gardner, "Micro-gas-sensor with conducting polymers," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 84, pp. 66–71, 2002.

- [183] G. Prasad, J. Radhakrishnan, D. S. Kumar, and M. G. Krishna, "Ammonia sensing characteristics of thin film based on polyelectrolyte templated polyaniline," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 106, no. 2, pp. 626–631, May 2005.
- [184] H. Liu, J. Kameoka, D. A. Czaplewski, and H. G. Craighead, "Polymeric Nanowire Chemical Sensor," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 4, pp. 671–675, Apr. 2004.
- [185] S. Zafar, C. D'Emic, A. Afzali, B. Fletcher, Y. Zhu, and T. Ning, "Optimization of pH sensing using silicon nanowire field effect transistors with HfO₂ as the sensing surface," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 40, p. 405501, Oct. 2011.
- [186] B. Tian, X. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, and C. M. Lieber, "Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources," *Nature*, vol. 449, pp. 885–889, 2007.
- [187] D. Zhang, Z. Liu, C. Li, T. Tang, X. Liu, S. Han, B. Lei, and C. Zhou, "Detection of NO₂ down to ppb Levels Using Individual and Multiple In₂O₃ Nanowire Devices," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 10, pp. 1919–1924, Oct. 2004.
- [188] M. C. McAlpine, H. Ahmad, D. Wang, and J. R. Heath, "Highly ordered nanowire arrays on plastic substrates for ultrasensitive flexible chemical sensors," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 5, pp. 379–384, May 2007.
- [189] P. Offermans, M. Crego-Calama, and S. H. Brongersma, "Gas Detection with Vertical InAs Nanowire Arrays," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 7, pp. 2412–2415, Jul. 2010.
- [190] J. K. Lim, B. Y. Lee, M. L. Pedano, A. J. Senesi, J.-W. Jang, W. Shim, S. Hong, and C. A. Mirkin, "Alignment Strategies for the Assembly of Nanowires with Submicron Diameters," *Small*, vol. 6, no. 16, pp. 1736–1740, Aug. 2010.
- [191] M. Collet, S. Salomon, N. Y. Klein, F. Seichepine, C. Vieu, L. Nicu, and G. Larrieu, "Large-Scale Assembly of Single Nanowires through Capillary-Assisted Dielectrophoresis," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 7, pp. 1268–1273, Feb. 2015.
- [192] C. R. Field, H. J. In, N. J. Begue, and P. E. Pehrsson, "Vapor Detection Performance of Vertically Aligned, Ordered Arrays of Silicon Nanowires with a Porous Electrode," *Anal. Chem.*, vol. 83, no. 12, pp. 4724–4728, Jun. 2011.
- [193] H. J. In, C. R. Field, and P. E. Pehrsson, "Periodically porous top electrodes on vertical nanowire arrays for highly sensitive gas detection," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 35, p. 355501, Sep. 2011.
- [194] J. Chen, "Highly Sensitive and Selective Gas Sensors Based on Vertically Aligned Metal Oxide Nanowire Arrays," University of New Orleans, New Orleans, 2010.
- [195] J. Chen, K. Wang, L. Hartman, and W. Zhou, "H₂S Detection by Vertically Aligned CuO Nanowire Array Sensors," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 41, pp. 16017–16021, Oct. 2008.
- [196] H. Zhao, "Vertical silicon nanowire arrays for gas sensing," Massachusetts Institute of Technology, 2013.
- [197] M. J. Zheng, L. D. Zhang, G. H. Li, and W. Z. Shen, "Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 363, no. 1, pp. 123–128, 2002.
- [198] S. Li, W. Ma, Y. Zhou, X. Chen, Y. Xiao, M. Ma, W. Zhu, and F. Wei, "Fabrication of porous silicon nanowires by MACE method in HF/H₂O₂/AgNO₃ system at room temperature," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–8, 2014.
- [199] M. K. Dawood, H. Zheng, N. A. Kurniawan, K. C. Leong, Y. L. Foo, R. Rajagopalan, S. A. Khan, and W. K. Choi, "Modulation of surface wettability of superhydrophobic substrates using Si nanowire arrays and capillary-force-induced nanocoherence," *Soft Matter*, vol. 8, no. 13, p. 3549, 2012.
- [200] X. Li, Y. Xiao, J. H. Bang, D. Laush, S. Meyer, P.-T. Miclea, J.-Y. Jung, S. L. Schweizer, J.-H. Lee, and R. B. Wehrspohn, "Upgraded Silicon Nanowires by Metal-Assisted Etching of Metallurgical Silicon - A New Route to Nanostructured Solar-Grade Silicon," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 23, pp. 3187–3191, Jun. 2013.
- [201] J. Jie, W. Zhang, K. Peng, G. Yuan, C. S. Lee, and S.-T. Lee, "Surface-Dominated Transport Properties of Silicon Nanowires," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 20, pp. 3251–3257, Oct. 2008.

- [202] M. Neisser and S. Wurm, "ITRS lithography roadmap: status and challenges," *Adv. Opt. Technol.*, vol. 1, no. 4, Jan. 2012.
- [203] M. Neisser and S. Wurm, "ITRS lithography roadmap: 2015 challenges," *Adv. Opt. Technol.*, vol. 4, no. 4, Jan. 2015.
- [204] H. J. Levinson, *Principles of Lithography*. SPIE Press, 2011.
- [205] B. J. Lin, *Optical Lithography : Here is Why*. SPIE Press, 2010.
- [206] N. Fabre and V. Conedera, "Les techniques de photolithographie," in *Structures et microsystèmes électromécaniques en couches minces 1. Techniques de fabrication des microsystèmes*, Hermes Science., 2004, pp. 39–67.
- [207] O. Joubert, E. Pargon, X. Detter, T. Chevolleau, G. Cunge, and L. Vallier, "Critical issues in plasma etching processes involved in the gate etch fabrication of CMOS devices," *2003 8th Int. Symp.*, pp. 12–15, Apr. 2003.
- [208] C.-Y. Sin, B.-H. Chen, W. L. Loh, J. Yu, P. Yelehanka, and L. Chan, "Resist trimming technique in CF₄/O₂ high-density plasmas for sub-0.1 μm MOSFET fabrication using 248-nm lithography," *Microelectron. Eng.*, vol. 65, pp. 394–405, 2003.
- [209] T.-F. Yen, C. M. Chiu, and K.-F. Chiu, "Photo-resist trimming for sub 0.1 μm generation integrated circuit devices by Cl₂/O₂ transform coupled plasma," *Microelectron. Eng.*, vol. 75, pp. 201–209, 2004.
- [210] A. Zeniou, K. Ellinas, A. Olziersky, and E. Gogolides, "Ultra-high aspect ratio Si nanowires fabricated with plasma etching: plasma processing, mechanical stability analysis against adhesion and capillary forces and oleophobicity," *Nanotechnology*, vol. 25, no. 3, p. 035302, Jan. 2014.
- [211] B. E. Deal and A. S. Grove, "General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 12, p. 3770, 1965.
- [212] X.-L. Han, G. Larrieu, and C. Krzeminski, "Modelling and engineering of stress based controlled oxidation effects for silicon nanostructure patterning," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 49, p. 495301, Dec. 2013.
- [213] M. Lerner, "Etch-back process," US3808071 A, 30-Apr-1974.
- [214] H. Han, J. Kim, H. S. Shin, J. Y. Song, and W. Lee, "Air-Bridged Ohmic Contact on Vertically Aligned Si Nanowire Arrays: Application to Molecule Sensors," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 17, pp. 2284–2288, May 2012.
- [215] T. Leichlé, D. Saya, J.-B. Pourciel, F. Mathieu, L. Nicu, and C. Bergaud, "Liquid loading of silicon-based cantilevers using electrowetting actuation for microspotting applications," *Sens. Actuators Phys.*, vol. 132, pp. 590–596, 2006.
- [216] D. Saya, P. Belaubre, F. Mathieu, D. Lagrange, J.-B. Pourciel, and C. Bergaud, "Si-piezoresistive microcantilevers for highly integrated parallel force detection applications," *Sens. Actuators Phys.*, vol. 123–124, pp. 23–29, Sep. 2005.
- [217] C. Fuinel, K. Daffé, A. Laborde, O. Thomas, L. Mazon, L. Nicu, T. Leichlé, and B. Legrand, "HIGH-K THIN FILMS AS DIELECTRIC TRANSDUCERS FOR FLEXURAL M/NEMS RESONATORS," in *MEMS 2016*, 2016.
- [218] "Photolithography : Theory and Applications of Photoresists, Etchants and Solvents," Microchemicals, Ulm, 2012.
- [219] J. P. Gambino and E. G. Colgan, "Silicides and ohmic contacts," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 52, pp. 99–146, 1998.
- [220] P. Gas and F. M. d'Heurle, "Formation of silicide thin films by solid state reaction," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 73, pp. 153–161, Nov. 1993.
- [221] Z.-L. Zhang and U. Smith, "Self-aligned silicides for Ohmic contacts in complementary metal–oxide–semiconductor technology: TiSi₂, CoSi₂, and NiSi," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 22, no. 1361, 2004.
- [222] S. P. Murarka, "Self-aligned silicides or metals for very large scale integrated circuit applications," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 4, no. 1325, 1986.

- [223] B. Imbert, "Etude de la formation du siliciure de nickel-platine intégré dans la fabrication de transistors CMOS pour les technologies 65 et 45 nm," Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2009.
- [224] F. Léonard and A. A. Talin, "Electrical contacts to one- and two-dimensional nanomaterials," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 12, pp. 773–783, Nov. 2011.
- [225] G. Larrieu, "De l'ingénierie de contacts métalliques aux transistors 3D à grille entourante: Architectures alternatives pour MOS nanométriques," Université Toulouse III Paul Sabatier, 2016.
- [226] F. Balestra, Ed., "Chapter 5 : Introduction of Schottky-Barrier MOS Architectures: Concept, Challenges, Material Engineering and Device Integration," in *Nanoscale CMOS: Innovative Materials, Modeling and Characterization*, ISTE & Wiley.
- [227] Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W. U. Wang, and C. M. Lieber, "High Performance Silicon Nanowire Field Effect Transistors," *Nano Lett.*, vol. 3, no. 2, pp. 149–152, Feb. 2003.
- [228] Y. Cui, X. Duan, J. Hu, and C. M. Lieber, "Doping and electrical transport in silicon nanowires," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 22, pp. 5213–5216, 2000.
- [229] K. Byon, D. Tham, J. E. Fischer, and A. T. Johnson, "Synthesis and postgrowth doping of silicon nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 19, p. 193104, 2005.
- [230] K. Byon, D. Tham, J. E. Fischer, and A. T. Johnson, "Systematic study of contact annealing: Ambipolar silicon nanowire transistor with improved performance," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 14, p. 143513, 2007.
- [231] P. G. Slide, *Electrical Contacts : Principles and Applications, Second Edition*. CRC Press, 2013.
- [232] L. Lassabatere, "Formation et propriétés de l'interface métal-semiconducteur et de la barrière de Schottky," *Rev. Phys. Appliquée*, vol. 22, no. 11, pp. 1469–1484, 1987.
- [233] J. Singh, "Chapter 7 - Metal-semiconductor junctions," in *Semiconductor devices: basic principles*, John Wiley & Sons., 2007.
- [234] M. WOLFERS, "L'émission thermo-électronique," 1919.
- [235] F. A. Padovani and R. Stratton, "Field and thermionic-field emission in Schottky barriers," *Solid-State Electron.*, vol. 9, no. 7, pp. 695–707, 1966.
- [236] K. Varahramyan and E. J. Verret, "A model for specific contact resistance applicable for titanium silicide-silicon contacts," *Solid-State Electron.*, vol. 39, no. 11, pp. 1601–1607.
- [237] M. J. Kuhn and N. Mukherjee, "22 nm device architecture and performance elements," presented at the IEDM, 2008.
- [238] M. Tao, S. Agarwal, D. Udeshi, N. Basit, E. Maldonado, and P. W. Kirk, "Low Schottky barriers on n-type silicon (001)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 13, pp. 2593–2595, Sep. 2003.
- [239] G. Larrieu, E. Dubois, X. Wallart, X. Baie, and J. Katcki, "Formation of platinum-based silicide contacts: Kinetics, stoichiometry, and current drive capabilities," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 12, p. 7801, 2003.
- [240] W. M. Weber, L. Geelhaar, A. P. Graham, E. Unger, G. S. Duesberg, M. Liebau, W. Pamler, C. Chèze, H. Riechert, P. Lugli, and F. Kreupl, "Silicon-Nanowire Transistors with Intruded Nickel-Silicide Contacts," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 12, pp. 2660–2666, Dec. 2006.
- [241] H. B. Michaelson, "The work function of the elements and its periodicity," *J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 11, p. 4729, 1977.
- [242] "Metal-Semiconductor Ohmic and Schottky Contacts," *Brigham Young University*. [Online]. Available: <http://www.cleanroom.byu.edu/ohmic-schottky.phtml>.
- [243] J. Hu, Y. Liu, C. Z. Ning, R. Dutton, and S.-M. Kang, "Fringing field effects on electrical resistivity of semiconductor nanowire-metal contacts," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 8, p. 083503, 2008.
- [244] X.-L. Han, G. Larrieu, E. Dubois, and F. Cristiano, "Carrier injection at silicide/silicon interfaces in nanowire based-nanocontacts," *Surf. Sci.*, vol. 606, no. 9–10, pp. 836–839, May 2012.
- [245] E. Dubois and G. Larrieu, "Measurement of low Schottky barrier heights applied to metallic source/drain metal-oxide-semiconductor field effect transistors," *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 1, p. 729, 2004.

- [246] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, Eds., *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, 2nd ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2005.
- [247] J. H. Sluyters, "On the impedance of galvanic cells: I. Theory," *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, vol. 79, no. 10, pp. 1092–1100, 1960.
- [248] J. E. Bauerle, "Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method," *J Phys Chem Solids*, vol. 30, pp. 2657–2670, 1969.
- [249] E. J. L. Schouler, G. Giroud, and M. Kleitz, "Application selon Bauerle du Tracé des Diagrammes d'Admittance Complexe en Électrochimie des Solides," *J. Chim. Phys.*, vol. 70, no. 6, 1973.
- [250] C. Tropis, "Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire: Application à la détection de CO et CO₂," Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2009.
- [251] F. Blanc, "Banc de test de capteurs de gaz innovant au LAAS," LAAS-CNRS, 13546, Nov. 2013.
- [252] C. Tahli, N. Dufour, F. Blanc, and P. Menini, "Description technique d'utilisation du banc de mesure capteurs de gaz," LAAS-CNRS, 11696, Dec. 2011.
- [253] S. T. Omaye, "Metabolic modulation of carbon monoxide toxicity," *Toxicology*, vol. 180, no. 2, pp. 139–150, 2002.
- [254] A. Ernst and J. D. Zibrak, "Carbon monoxide poisoning," *N. Engl. J. Med.*, vol. 339, no. 22, pp. 1603–1608, 1998.
- [255] F. Demami, L. Ni, R. Rogel, A. C. Salaun, and L. Pichon, "Silicon nanowires based resistors as gas sensors," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 170, pp. 158–162, Jul. 2012.
- [256] C. Gao, S.-R. Deng, J. Wan, B.-R. Lu, R. Liu, E. Huq, X.-P. Qu, and Y. Chen, "22nm silicon nanowire gas sensor fabricated by trilayer nanoimprint and wet etching," *Microelectron. Eng.*, vol. 87, no. 5–8, pp. 927–930, May 2010.
- [257] C. Gao, Z.-C. Xu, S.-R. Deng, J. Wan, Y. Chen, R. Liu, E. Huq, and X.-P. Qu, "Silicon nanowires by combined nanoimprint and angle deposition for gas sensing applications," *Microelectron. Eng.*, vol. 88, no. 8, pp. 2100–2104, Aug. 2011.
- [258] J. Wan, S.-R. Deng, R. Yang, Z. Shu, B.-R. Lu, S.-Q. Xie, Y. Chen, E. Huq, R. Liu, and X.-P. Qu, "Silicon nanowire sensor for gas detection fabricated by nanoimprint on SU8/SiO₂/PMMA trilayer," *Microelectron. Eng.*, vol. 86, no. 4–6, pp. 1238–1242, Apr. 2009.
- [259] X. T. Zhou, J. Q. Hu, C. P. Li, D. D. D. Ma, C. S. Lee, and S. T. Lee, "Silicon nanowires as chemical sensors," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 369, no. 1–2, pp. 220–224, Feb. 2003.
- [260] M. C. McAlpine, H. Ahmad, D. Wang, and J. R. Heath, "Highly ordered nanowire arrays on plastic substrates for ultrasensitive flexible chemical sensors," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 5, pp. 379–384, May 2007.
- [261] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- [262] I. Langmuir, "THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 38, no. 11, pp. 2221–2295, 1916.
- [263] D. A. H. Hanaor, M. Ghadiri, W. Chrzanowski, and Y. Gan, "Scalable Surface Area Characterization by Electrokinetic Analysis of Complex Anion Adsorption," *Langmuir*, vol. 30, no. 50, pp. 15143–15152, Dec. 2014.
- [264] M. Qazi, G. Koley, S. Park, and T. Vogt, "NO₂ detection by adsorption induced work function changes in In₂O₃ thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 4, p. 043113, 2007.
- [265] R. I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. Wiley-Blackwell, 1996.
- [266] H. Freundlich, *Die adsorption in lösungen*. Leipzig: Wilhelm Engelmann, 1906.
- [267] M. Jaroniec, "Adsorption on heterogeneous surfaces: The exponential equation for the overall adsorption isotherm," *Surf. Sci.*, vol. 50, no. 2, pp. 553–564, Jun. 1975.
- [268] G. Sberveglieri, "Recent developments in semiconducting thin-film gas sensors," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 23, pp. 103–109, 1995.

- [269] H. Taghinejad, M. Taghinejad, M. Abdolahad, A. Saeidi, and S. Mohajerzadeh, "Fabrication and modeling of high sensitivity humidity sensors based on doped silicon nanowires," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 176, pp. 413–419, Jan. 2013.
- [270] H. Li, J. Zhang, B. Tao, L. Wan, and W. Gong, "Investigation of capacitive humidity sensing behavior of silicon nanowires," *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 41, no. 4, pp. 600–604, Feb. 2009.
- [271] V. Passi, E. Dubois, C. Celle, S. Clavaguera, J.-P. Simonato, and J.-P. Raskin, "Functionalization of silicon nanowires for specific sensing," presented at the ECS Meeting, 2011.
- [272] H. T. Hsueh, T. J. Hsueh, S. J. Chang, F. Y. Hung, W. Y. Weng, C. L. Hsu, and B. T. Dai, "Si Nanowire-Based Humidity Sensors Prepared on Glass Substrate," *IEEE Sens. J.*, vol. 11, no. 11, pp. 3036–3041, Nov. 2011.
- [273] X. Chen, J. Zhang, Z. Wang, Q. Yan, and S. Hui, "Humidity sensing behavior of silicon nanowires with hexamethyldisilazane modification," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 156, no. 2, pp. 631–636, Aug. 2011.
- [274] S. Steinhauer, A. Chappelle, P. Menini, and M. Sowwan, "Local CuO Nanowire Growth on Microhotplates: In Situ Electrical Measurements and Gas Sensing Application," *ACS Sens.*, vol. 1, no. 5, pp. 503–507, May 2016.
- [275] M. Cuscunà, A. Convertino, E. Zampetti, A. Macagnano, A. Pecora, G. Fortunato, L. Felisari, G. Nicotra, C. Spinella, and F. Martelli, "On-chip fabrication of ultrasensitive NO₂ sensors based on silicon nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 10, p. 103101, 2012.
- [276] J.-Y. Yu, S.-W. Chung, and J. R. Heath, "Silicon Nanowires: Preparation, Device Fabrication, and Transport Properties," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 50, pp. 11864–11870, Dec. 2000.
- [277] S.-W. Chung, J.-Y. Yu, and J. R. Heath, "Silicon nanowire devices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 15, pp. 2068–2070, 2000.
- [278] C. Li, C. Zhang, K. Fobelets, J. Zheng, C. Xue, Y. Zuo, B. Cheng, and Q. Wang, "Impact of ammonia on the electrical properties of p-type Si nanowire arrays," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 173702, 2013.
- [279] T. I. Kamins, S. Sharma, A. A. Yasserli, Z. Li, and J. Straznicki, "Metal-catalysed, bridging nanowires as vapour sensors and concept for their use in a sensor system," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 11, pp. S291–S297, Jun. 2006.
- [280] Z. Li, Y. Chen, X. Li, T. I. Kamins, K. Nauka, and R. S. Williams, "Sequence-Specific Label-Free DNA Sensors Based on Silicon Nanowires," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 2, pp. 245–247, Feb. 2004.
- [281] M. C. McAlpine, H. D. Agnew, R. D. Rohde, M. Blanco, H. Ahmad, A. D. Stuparu, W. A. Goddard, and J. R. Heath, "Peptide–Nanowire Hybrid Materials for Selective Sensing of Small Molecules," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 29, pp. 9583–9589, Jul. 2008.
- [282] L. Yang, H. Lin, Z. Zhang, L. Cheng, S. Ye, and M. Shao, "Gas sensing of tellurium-modified silicon nanowires to ammonia and propylamine," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 177, pp. 260–264, Feb. 2013.
- [283] K. Kiriwara, K. Kawaguchi, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki, K. Soga, and K. Kimura, "Dependence of photocurrent in single-crystalline boron nanobelts on atmosphere," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 243121, pp. 3251–3257, 2006.
- [284] H. Li, J. Zhang, B. Tao, L. Wan, and W. Gong, "Investigation of capacitive humidity sensing behavior of silicon nanowires," *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 41, no. 4, pp. 600–604, Feb. 2009.
- [285] M. Tiemann, "Porous Metal Oxides as Gas Sensors," *Chem. - Eur. J.*, vol. 13, no. 30, pp. 8376–8388, Oct. 2007.
- [286] K. J. Choi and H. W. Jang, "One-Dimensional Oxide Nanostructures as Gas-Sensing Materials: Review and Issues," *Sensors*, vol. 10, no. 4, pp. 4083–4099, Apr. 2010.
- [287] N. K. Ali, M. R. Hashim, and A. A. Aziz, "Effects of surface passivation in porous silicon as H₂ gas sensor," *Solid-State Electron.*, vol. 52, no. 7, pp. 1071–1074, Jul. 2008.
- [288] R. K. Joshi and A. Kumar, "Room temperature gas detection using silicon nanowires," *Mater. Today*, vol. 14, no. 1–2, p. 52, Feb. 2011.

- [289] C. Li, E. Krali, K. Fobelets, B. Cheng, and Q. Wang, "Conductance modulation of Si nanowire arrays," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 22, p. 222101, 2012.
- [290] N. Barsan, C. Simion, T. Heine, S. Pokhrel, and U. Weimar, "Modeling of sensing and transduction for p-type semiconducting metal oxide based gas sensors," *J. Electroceramics*, vol. 25, no. 1, pp. 11–19, Aug. 2010.
- [291] S. Pokhrel, C. E. Simion, V. Quemener, N. Bârsan, and U. Weimar, "Investigations of conduction mechanism in Cr₂O₃ gas sensing thick films by ac impedance spectroscopy and work function changes measurements," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 133, no. 1, pp. 78–83, Jul. 2008.
- [292] M. Hübner, C. E. Simion, A. Tomescu-Stănoiu, S. Pokhrel, N. Bârsan, and U. Weimar, "Influence of humidity on CO sensing with p-type CuO thick film gas sensors," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 153, no. 2, pp. 347–353, Apr. 2011.
- [293] D. Kohl, "Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices," *Sens. Actuators*, vol. 18, no. 1, pp. 71–113, 1989.
- [294] M. Z. SASSI, "CARACTERISATION DE COUCHES EPAISSES DE SEMI CONDUCTEURS WO₃ ET WO₃/TiO₂ POUR LA REALISATION DE CAPTEURS A NO₂," Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2002.
- [295] N. Barsan and U. Weimar, "Understanding the fundamental principles of metal oxidebased gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, no. 20, pp. 813–839, May 2003.
- [296] Y. Hu, J. Zhou, P.-H. Yeh, Z. Li, T.-Y. Wei, and Z. L. Wang, "Supersensitive, Fast-Response Nanowire Sensors by Using Schottky Contacts," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 30, pp. 3327–3332, Aug. 2010.
- [297] S. Ranwa, M. Kumar, J. Singh, M. Fanetti, and M. Kumar, "Schottky-contacted vertically self-aligned ZnO nanorods for hydrogen gas nanosensor applications," *J. Appl. Phys.*, vol. 118, no. 3, p. 034509, Jul. 2015.
- [298] J. Yu, J. Liu, M. Breedon, M. Shafiei, H. Wen, Y. X. Li, W. Wlodarski, G. Zhang, and K. Kalantar-zadeh, "The correlation between electric field emission phenomenon and Schottky contact reverse bias characteristics in nanostructured systems," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 11, p. 114316, 2011.
- [299] H. Hasegawa and M. Akazawa, "Mechanism and control of current transport in GaN and AlGaN Schottky barriers for chemical sensor applications," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 12, pp. 3653–3666, Apr. 2008.
- [300] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, 3rd ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2007.
- [301] P.-H. Yeh, Z. Li, and Z. L. Wang, "Schottky-Gated Probe-Free ZnO Nanowire Biosensor," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 48, pp. 4975–4978, Dec. 2009.
- [302] A. Kolmakov, D. O. Klenov, Y. Lilach, S. Stemmer, and M. Moskovits, "Enhanced Gas Sensing by Individual SnO₂ Nanowires and Nanobelts Functionalized with Pd Catalyst Particles," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 4, pp. 667–673, Apr. 2005.
- [303] I.-S. Hwang, J.-K. Choi, H.-S. Woo, S.-J. Kim, S.-Y. Jung, T.-Y. Seong, I.-D. Kim, and J.-H. Lee, "Facile Control of C₂H₅OH Sensing Characteristics by Decorating Discrete Ag Nanoclusters on SnO₂ Nanowire Networks," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 8, pp. 3140–3145, Aug. 2011.
- [304] N. Singh, R. K. Gupta, and P. S. Lee, "Gold-Nanoparticle-Functionalized In₂O₃ Nanowires as CO Gas Sensors with a Significant Enhancement in Response," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 7, pp. 2246–2252, Jul. 2011.
- [305] M. D. Shirsat, M. A. Bangar, M. A. Deshusses, N. V. Myung, and A. Mulchandani, "Polyaniline nanowires-gold nanoparticles hybrid network based chemiresistive hydrogen sulfide sensor," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 8, p. 083502, 2009.
- [306] V. Dobrokhotov, D. N. McIlroy, M. G. Norton, A. Abuzir, W. J. Yeh, I. Stevenson, R. Pouy, J. Bochenek, M. Cartwright, L. Wang, J. Dawson, M. Beaux, and C. Berven, "Principles and mechanisms of gas sensing by GaN nanowires functionalized with gold nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 10, p. 104302, 2006.

- [307] L. Wang, S. Wang, M. Xu, X. Hu, H. Zhang, Y. Wang, and W. Huang, "A Au-functionalized ZnO nanowire gas sensor for detection of benzene and toluene," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 40, p. 17179, 2013.
- [308] J. Guo, J. Zhang, M. Zhu, D. Ju, H. Xu, and B. Cao, "High-performance gas sensor based on ZnO nanowires functionalized by Au nanoparticles," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 199, pp. 339–345, Aug. 2014.
- [309] X. Wang, W. Wang, and Y.-L. Liu, "Enhanced acetone sensing performance of Au nanoparticles functionalized flower-like ZnO," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 168, pp. 39–45, Jun. 2012.
- [310] S. Park, S. An, H. Ko, S. Lee, and C. Lee, "Synthesis, structure, and UV-enhanced gas sensing properties of Au-functionalized ZnS nanowires," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 188, pp. 1270–1276, Nov. 2013.
- [311] I.-S. Hwang, J.-K. Choi, S.-J. Kim, K.-Y. Dong, J.-H. Kwon, B.-K. Ju, and J.-H. Lee, "Enhanced H₂S sensing characteristics of SnO₂ nanowires functionalized with CuO," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 142, no. 1, pp. 105–110, Oct. 2009.
- [312] S.-W. Choi, A. Katoch, J.-H. Kim, and S. S. Kim, "Prominent Reducing Gas-Sensing Performances of *n*-SnO₂ Nanowires by Local Creation of *p*–*n* Heterojunctions by Functionalization with *p*-Cr₂O₃ Nanoparticles," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 20, pp. 17723–17729, Oct. 2014.
- [313] N. Van Hieu, H.-R. Kim, B.-K. Ju, and J.-H. Lee, "Enhanced performance of SnO₂ nanowires ethanol sensor by functionalizing with La₂O₃," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 133, no. 1, pp. 228–234, Jul. 2008.
- [314] A. Kolmakov, "The effect of morphology and surface doping on sensitization of quasi-1D metal oxide nanowire gas sensors," in *Optics East 2006*, 2006, p. 63700X–63700X.
- [315] Q. Kuang, C.-S. Lao, Z. Li, Y.-Z. Liu, Z.-X. Xie, L.-S. Zheng, and Z. L. Wang, "Enhancing the Photon- and Gas-Sensing Properties of a Single SnO₂ Nanowire Based Nanodevice by Nanoparticle Surface Functionalization," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 30, pp. 11539–11544, Jul. 2008.
- [316] H. Kim, C. Jin, S. Park, S. Kim, and C. Lee, "H₂S gas sensing properties of bare and Pd-functionalized CuO nanorods," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 161, no. 1, pp. 594–599, Jan. 2012.
- [317] Z. H. Chen, J. S. Jie, L. B. Luo, H. Wang, C. S. Lee, and S. T. Lee, "Applications of silicon nanowires functionalized with palladium nanoparticles in hydrogen sensors," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 34, p. 345502, Aug. 2007.
- [318] J. M. Baik, M. H. Kim, C. Larson, C. T. Yavuz, G. D. Stucky, A. M. Wodtke, and M. Moskovits, "Pd-Sensitized Single Vanadium Oxide Nanowires: Highly Responsive Hydrogen Sensing Based on the Metal–Insulator Transition," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 12, pp. 3980–3984, 2009.
- [319] S.-W. Choi and S. S. Kim, "Room temperature CO sensing of selectively grown networked ZnO nanowires by Pd nanodot functionalization," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 168, pp. 8–13, Jun. 2012.
- [320] S.-W. Choi, A. Katoch, G.-J. Sun, and S. S. Kim, "Bimetallic Pd/Pt nanoparticle-functionalized SnO₂ nanowires for fast response and recovery to NO₂," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 181, pp. 446–453, May 2013.
- [321] L. Liao, H. X. Mai, Q. Yuan, H. B. Lu, J. C. Li, C. Liu, C. H. Yan, Z. X. Shen, and T. Yu, "Single CeO₂ Nanowire Gas Sensor Supported with Pt Nanocrystals: Gas Sensitivity, Surface Bond States, and Chemical Mechanism," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 24, pp. 9061–9065, Jun. 2008.
- [322] J. S. Wright, W. Lim, B. P. Gila, S. J. Pearton, J. L. Johnson, A. Ural, and F. Ren, "Hydrogen sensing with Pt-functionalized GaN nanowires," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 140, no. 1, pp. 196–199, Jun. 2009.
- [323] S. S. Kim, J. Y. Park, S.-W. Choi, H. S. Kim, H. G. Na, J. C. Yang, and H. W. Kim, "Significant enhancement of the sensing characteristics of In₂O₃ nanowires by functionalization with Pt nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 41, p. 415502, Oct. 2010.

- [324] X. Liu, J. Zhang, T. Yang, X. Guo, S. Wu, and S. Wang, "Synthesis of Pt nanoparticles functionalized WO₃ nanorods and their gas sensing properties," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 156, no. 2, pp. 918–923, Aug. 2011.
- [325] S. S. Djokic and P. L. Cavallotti, Eds., "Electroless Deposition: Theory and Applications," in *Electrodeposition: Theory and Practice*, vol. 48, New York, NY: Springer New York, 2010.

Annexes

Liste des figures

| | |
|---|----|
| FIGURE 1 : STRUCTURE DU DIOXYDE D'AZOTE..... | 6 |
| FIGURE 2: POLLUTION MONDIALE AU NO ₂ . IMAGE REALISEE PAR L'UNIVERSITE DE HEIDELBERG. L'EHELLE EST EN 10 ¹⁵ MOLECULES/CM ³ [3] | 7 |
| FIGURE 3 : DISTRIBUTION D'AMMONIAC EN 2008 MESUREE PAR LE SONDEUR IASI/METOP AU-DESSUS DE L'EUROPE. DU JAUNE AU ROUGE, LES COULEURS INDIQUENT DES CONCENTRATIONS D'AMMONIAC CROISSANTES. LES STRUCTURES BLANCHES SONT DES NUAGES. [5] | 8 |
| FIGURE 4: REPRESENTATION SYNOPTIQUE D'UN TRANSDUCTEUR..... | 11 |
| FIGURE 5: DECOMPOSITION D'UN ANALYSEUR [7] | 12 |
| FIGURE 6: TEMPS DE REPONSE ET DE RECOUVREMENT [19] | 15 |
| FIGURE 7: LES DIFFERENTES CATEGORIES DE NANOMATERIAUX [30] | 19 |
| FIGURE 8: COMPLEMENTARITE DE L'APPROCHE TOP-DOWN ET BOTTOM-UP [92] | 23 |
| FIGURE 9: A) SCHEMA DU CAPTEUR, B) PHOTO DU DISPOSITIF FONCTIONNEL, C) REPONSE DU CAPTEUR AU NO ₂ [54], [97] | 25 |
| FIGURE 10: A) VUE EN COUPE DU CAPTEUR, B) REPONSE DU CAPTEUR POUR DIFFERENTS GAZ [112], C) MECANISME DE DECHARGE DU CAPTEUR AVEC DES NANOSTRUCTURES COMME ELECTRODE POSITIVE [114] | 26 |
| FIGURE 11: A) SCHEMA DU BANC DE TEST, B) VARIATION DE LA FREQUENCE DU QCM EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN GAZ | 27 |
| FIGURE 12: REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN SAW [92] | 28 |
| FIGURE 13: CONFIGURATION RESISTOR (A) TRANSISTOR (B) [155] | 29 |
| FIGURE 14: A) REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU CAPTEUR, B) REPONSE DU CAPTEUR AU NO ₂ , C) ILLUSTRATION SCHEMATIQUE DU MECANISME DE DETECTION [156] | 29 |
| FIGURE 15 : A) IMAGES MEB DE RESEAUX DE CAPTEURS, EN INSERT ZOOM SUR UN TRANSISTOR A EFFET DE CHAMPS BASE SUR UN NANOFIL UNIQUE DE CUO, B) REPONSE DES CAPTEURS AU CO ET A L'ETHANOL [160] | 30 |
| FIGURE 16: CAPTEUR A BASE DE NANOFILS DE Pd REAGISSANT AU H ₂ ET SON MECANISME LIE A LA DILATATION DE SES GRAINS EN PRESENCE DE D'HYDROGENE [163] | 33 |
| FIGURE 17: ÉVOLUTION DE LA STRUCTURE DE LA POLYANILINE EN PRESENCE DE NH ₃ [177] | 36 |
| FIGURE 18: A) IMAGE MEB DU CAPTEUR BASE SUR UN NANOFIL UNIQUE DE POLYANILINE, B) REPONSE DE CE CAPTEUR POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS EN NH ₃ [184]..... | 36 |
| FIGURE 19 : REPRESENTATION DU CAPTEUR DANS LA CONFIGURATION AVEC NANOFIL UNIQUE A) OU MULTIPLE B), REPONSE DU CAPTEUR POUR CES DEUX CONFIGURATIONS RESPECTIVEMENT C) ET D) [187]..... | 38 |
| FIGURE 20: A) REPRESENTATION DU CAPTEUR AVEC LES RESEAUX DE NANOFILS EN CONFIGURATION TRANSISTOR, B) REPONSE DU CAPTEUR POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS EN NO ₂ : 20 PPM (ROUGE), 2 PPM (BLEU), 200 PPB (VERT) ET 20 PPB (NOIRE), C) VARIATION DE LA REPONSE DU CAPTEUR AUX VAPEURS D'ACETONE (POURPRE) ET D'HEXANE (GRIS) EN FONCTION DE LA FONCTIONNALISATION [188]..... | 39 |
| FIGURE 21: A) IMAGES MEB DES DIFFERENTES ETAPES DE FABRICATION DU CAPTEUR, B) REPONSE DU CAPTEUR POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS EN NO ₂ [189]..... | 39 |
| FIGURE 22 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'ARCHITECTURE 3D DU CAPTEUR | 47 |
| FIGURE 23 : REALISATION DU MASQUE PAR PHOTOLITHOGRAPHIE (CAS RESINE POSITIVE) : A) DEPOT DE LA RESINE, B) INSOLATION DE LA RESINE ET C) REVELATION DES MOTIFS | 48 |
| FIGURE 24 : SCHEMA DE PRINCIPE D'UN PHOTO-REPETEUR AVEC REDUCTION [206] | 49 |

| | |
|---|----|
| FIGURE 25 : GRAPHIQUE MONTRANT L'ÉVOLUTION DE LA DIMENSION DU MOTIF OBTENU APRES LA PHOTOLITHOGRAPHIE EN FONCTION DE LA DIMENSION INITIALE DE CELUI-CI SUR LE MASQUE AFIN DE DETERMINER LA RESOLUTION DE L'AZ ECI 3012..... | 51 |
| FIGURE 26 : IMAGES MEB : A) RESEAU DE PLOTS DE RESINE, B) ZOOM SUR UN PLOT..... | 52 |
| FIGURE 27 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE A) DE DEUX TYPES DE FAISCEAUX LUMINEUX, B) DU PROFIL DES MOTIFS EN FONCTION DU FOCUS : LE FAISCEAU EST FOCALISE AU NIVEAU (i) DE LA SURFACE DE LA RESINE GENERANT DES PROFILS CONIQUES, (ii) DU MILIEU DE LA RESINE AMENANT DES PROFILS AVEC UNE MEILLEURE ANISOTROPIE. | 52 |
| FIGURE 28 : INFLUENCE DU FOCUS (ENTRE -1,5 ET 0,3) SUR LE PROFIL DES RESEAUX OBTENUS POUR UNE DOSE FIXEE, EN DESSOUS, ZOOM SUR LES PLOTS DE RESINE | 53 |
| FIGURE 29 : EXEMPLE DE COURBE REPRESENTANT LE CONTRASTE D'UNE RESINE POSITIVE | 54 |
| FIGURE 30 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU FAISCEAU LUMINEUX ET DE L'IMPACT DE LA DOSE SUR LE PROFIL DE RESINE : A) DOSE TROP IMPORTANTE, B) DOSE IDEALE, C) DOSE TROP FAIBLE | 55 |
| FIGURE 31 : INFLUENCE DE LA DOSE D'INSOLATION (ENTRE 400 ET 1 000) SUR LE PROFIL DES RESEAUX OBTENUS POUR UNE DOSE FIXEE, EN INSERT ZOOM SUR LES PLOTS DE RESINE..... | 56 |
| FIGURE 32 : INFLUENCE DE LA DENSITE DES MOTIFS SUR LA LITHOGRAPHIE : POUR UNE DOSE DE 800 J/M ² ESPACEMENT ENTRE LES PLOTS DE A) 500 NM, B) 1 μM, C) 2 μM. POUR UNE DOSE DE 900 J/M ² ESPACEMENT DE D) 500 NM, E) 1 μM, F) 2 μM..... | 57 |
| FIGURE 33 : REALISATION DU MASQUE PAR PHOTOLITHOGRAPHIE : A) DEPOT DE LA COUCHE ANTIREFLET (BLEU) ET DE LA RESINE (ROUGE), B) INSOLATION DE LA RESINE, C) REVELATION DES MOTIFS, D) GRAVURE DE LA COUCHE ANTIREFLET | 59 |
| FIGURE 34 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'ÉVOLUTION DU PROFIL DU MOTIF EN FONCTION DU TEMPS DE GRAVURE : A) MOTIF INITIAL, B) DEBUT DE LA GRAVURE : COUCHE ANTIREFLET PARTIELLEMENT GRAVEE (EN POINTILLE LE MOTIF INITIAL), C) COUCHE ANTIREFLET TOTALEMENT GRAVEE, D) COUCHE ANTIREFLET SURGRAVEE | 60 |
| FIGURE 35 : IMAGES MEB D'UN PLOT DE RESINE A) AVANT, B) APRES GRAVURE DE LA COUCHE ANTIREFLET PAR PLASMA O ₂ | 60 |
| FIGURE 36 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA REALISATION DES RESEAUX VERTICAUX DE NANOFILS : A) MASQUE DE GRAVURE, B) TRANSFERT DU MOTIF DU MASQUE DANS LE SUBSTRAT PAR GRAVURE PLASMA, C) NETTOYAGE DES RESEAUX..... | 61 |
| FIGURE 37 : IMAGES MEB DES PROFILS DES NANOFILS OBTENUS PAR DIFFERENTES RECETTES DE GRAVURE : A) A BASE DE Cl ₂ , B) A BASE DE SF ₆ , C) A BASE DE SF ₆ /C ₄ F ₈ /O ₂ | 63 |
| FIGURE 38 : A) ILLUSTRATION SCHEMATIQUE DE LA SELECTIVITE DE LA GRAVURE, B) REPRESENTATION DE L'INFLUENCE D'UN GAZ PASSIVANT SUR LA GRAVURE : (i) DEPOT DE LA COUCHE INHIBITRICE (VERT), (ii) GRAVURE DIRECTIONNELLE DE LA COUCHE PASSIVANTE, (iii) GRAVURE DU SILICIUM DANS LES ZONES OUVERTES..... | 63 |
| FIGURE 39 : IMAGES MEB DE NANOFILS OBTENUS PAR LA RECETTE COMBINANT SF ₆ ET C ₄ F ₈ ET ZOOM SUR LA SURFACE D'UN NANOFIL | 64 |
| FIGURE 40 : IMAGES MEB DE RESEAUX DE NANOFILS A) APRES NETTOYAGE PAR PLASMA O ₂ , B) APRES ATTAQUE PIRANHA..... | 65 |
| FIGURE 41 : IMAGES MEB ILLUSTRANT LA VARIATION DU NOMBRE DE NANOFILS PAR RESEAUX : A) 4, B) 25, C) 100, D) 400, E) 2 500..... | 65 |
| FIGURE 42 : IMAGES MEB ILLUSTRANT LA VARIATION DE L'ESPACEMENT ENTRE LES NANOFILS A) 500 NM, B) 1 μM, C) 2 μM, D) 5 μM, E) 10 μM..... | 66 |
| FIGURE 43 : IMAGES MEB PRESENTANT DIFFERENTES GEOMETRIES DE RESEAUX DE NANOFILS : A) RESEAU EN ALVEOLE, B) ZOOM SUR LE MOTIF EN ALVEOLE, C-D) RESEAUX CIRCULAIRES, E) RESEAU ORGANISE EN BLOC, F) RESEAU EN FORME DE CROIX..... | 66 |
| FIGURE 44 : INFLUENCE DU PROFIL DU MASQUE DE RESINE SUR LA GRAVURE DES NANOFILS : A) ILLUSTRATION SCHEMATIQUE DE LA GRAVURE (i) ETAT INITIAL, (ii) EN COURS DE GRAVURE, (iii) FIN DE GRAVURE, B) IMAGES MEB DES RESEAUX DE NANOFILS REALISES, EN INSERT PLOT DE RESINE AVANT GRAVURE | 67 |

| | |
|--|----|
| FIGURE 45 : A) REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU PRINCIPE DE GRAVURE DU PROCEDE BOSCH, B) IMAGES MEB DE NANOFILS OBTENUS PAR CE PROCEDE ET ZOOM SUR LE « SCALLOPING » | 68 |
| FIGURE 46 : PROCEDE D'AMINCISSEMENT DES NANOFILS PAR OXYDATION SACRIFICIELLE : A) RESEAU DE NANOFILS DE SILICIUM, B) OXYDATION THERMIQUE, C) DESOXYDATION PAR GRAVURE CHIMIQUE | 69 |
| FIGURE 47 : IMAGES MEB DE NANOFILS A) APRES OXYDATION THERMIQUE, B) APRES DESOXYDATION | 70 |
| FIGURE 48 : REALISATION DU CONTACT ELECTRIQUE INFERIEUR : A) RESEAU DE NANOFILS, B) OXYDATION DU RESEAU DE NANOFILS, C)-E) GRAVURE LOCALISEE DE L'OXYDE DE SILICIUM, F) DEPOT D'ALUMINIUM, G)-H) GRAVURE LOCALISEE DE LA COUCHE D'ALUMINIUM | 71 |
| FIGURE 49 : IMAGES MEB A) DU CONTACT ET B) ZOOM SUR LE RESEAU DE NANOFILS MONTRANT LA POSITION DU METAL PAR RAPPORT AUX NANOFILS..... | 72 |
| FIGURE 50 : IMAGES MEB DE NANOFILS A) APRES DEPOT DE 100 NM D'ALUMINIUM, B) APRES NETTOYAGE DES FLANCS (GRAVURE DE 50 NM D'ALUMINIUM) | 73 |
| FIGURE 51 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA REALISATION DU CONTACT SUPERIEUR PAR L'APPROCHE DU PONT A AIR : A) DEPOT LOCALISE D'UN MATERIAU SACRIFICIEL, B) STRUCTURATION DU MATERIAU SACRIFICIEL, C) DEPOT DE METAL, D)-E) GRAVURE LOCALISEE DU METAL, F) LIBERATION DU PONT A AIR | 74 |
| FIGURE 52 : A) REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU PROFIL DU PLOT DE RESINE AVANT ET APRES FLUAGE, B) IMAGES MEB MONTRANT L'EVOLUTION DES FLANCS DES MOTIFS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, SUIVI DE LA MODIFICATION DE LA FORME DES PLOTS DE RESINE POUR DIFFERENTES CONDITIONS DE FLUAGE [218]. | 75 |
| FIGURE 53 : A) GRAPHIQUE MONTRANT L'EVOLUTION DE LA LONGUEUR DE LA MARCHE EN FONCTION DE LA DUREE DE RECUIR POUR UNE TEMPERATURE DE 120°C, IMAGES MEB D'UN PLOT DE RESINE B) AVANT FLUAGE, C) APRES FLUAGE (5 MIN A 120°C) ET ZOOM SUR SON FLANC | 76 |
| FIGURE 54 : IMAGES MEB DE PLOTS DE RESINE APRES UN RECUIR DE A) 5 MIN A 120°C, B) 3 MIN A 150°C..... | 76 |
| FIGURE 55 : IMAGES MEB A) DEPOT D'UNE EPAISSEUR DE 1,1µM DE RESINE SUR DES RESEAUX DE NANOFILS, B) ZOOM SUR LE BORD D'UN RESEAU, C) ZOOM SUR LE SOMMET DES NANOFILS | 77 |
| FIGURE 56 : A) IMAGES MEB DU PLOT DE RESINE APRES LA GRAVURE PLASMA, B) ZOOM SUR LE SOMMET DES NANOFILS LIBERES (APPROXIMATIVEMENT 300 NM)..... | 78 |
| FIGURE 57 : A) IMAGES MEB D'UN PLOT DE RESINE APRES METALLISATION, B) ZOOM SUR LE SOMMET DES NANOFILS | 78 |
| FIGURE 58 : IMAGES MEB DU MOTIF REALISE PAR PHOTOLITHOGRAPHIE POUR DELIMITER LE CONTACT SUPERIEUR AU NIVEAU DU MATERIAU SACRIFICIEL A) AVANT LA GRAVURE DE L'ALUMINIUM, B) APRES LA GRAVURE DE L'ALUMINIUM..... | 79 |
| FIGURE 59 : IMAGES MEB MONTRANT LA FORMATION D'UNE PELLICULE D'UN MATERIAU INDEFINI..... | 80 |
| FIGURE 60 : IMAGES MEB DE CAPTEURS PENDANT L'ETAPE DE LIBERATION | 80 |
| FIGURE 61 : IMAGES MEB ILLUSTRANT A) LA CASSE DES NANOFILS, B) L'ARRACHEMENT DES NANOFILS PENDANT L'ETAPE DE LIBERATION DU PONT A AIR..... | 81 |
| FIGURE 62 : IMAGES MEB D'UN CAPTEUR MONTRANT A-B) LA SUREVALUATION, C) L'AFFAISSEMENT DU CONTACT SUPERIEUR | 82 |
| FIGURE 63 : IMAGES MEB DE DIFFERENTES VUES EN COUPE D'UN CAPTEUR MONTRANT QUE L'INTEGRALITE DES RESIDUS ORGANIQUES A ETE ELIMINEE SANS ENDOMMAGER LES RESEAUX DE NANOFILS | 83 |
| FIGURE 64 : FORMATION DES DIFFERENTES PHASES DE SILICIURE DE NICKEL DANS LE CAS A) DES COUCHES MINCES ET B) DES NANOFILS..... | 84 |
| FIGURE 65 : REALISATION DES CONTACTS EN SILICIURE DE NICKEL : A) RESEAU DE NANOFILS, B) DEPOT DE NICKEL (JAUNE), C) RECUIR DE DIFFUSION POUR FORMER LE SILICIURE DE NICKEL (MARRON), D) RETRAIT DU NICKEL..... | 85 |
| FIGURE 66 : A) IMAGES MEB DU RESEAU DE NANOFILS APRES LE DEPOT DE NICKEL AVEC EN INSERT LE SOMMET DU NANOFIL, B) NANOFILS SILICIURES AUX DEUX EXTREMITES, C) NANOFILS INTEGRES DANS UN DISPOSITIF FONCTIONNEL..... | 86 |
| FIGURE 67 : CAPTEURS MONTES EN BOITIER : LES FILS EN ALUMINIUM DE 25 µM DE DIAMETRE FONT LA CONNEXION ENTRE LES CONTACTS DU COMPOSANT ET LE BOITIER | 87 |

| | |
|---|-----|
| FIGURE 68 : PHOTO D'UN SUBSTRAT 4 POUCES A LA FIN DU PROCEDE DE FABRICATION DES CAPTEURS ET IMAGE MEB D'UN CAPTEUR..... | 88 |
| FIGURE 69 : A) REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES CONTRIBUTIONS DES RESISTANCES ASSOCIEES A L'ARCHITECTURE S / D D'UN MOSFET: RESISTANCE DE CONTACT (R_{co}), RESISTANCE DE DIFFUSION (R_{sh}), RESISTANCE DE DEFOCALISATION (R_{sp}) ET RESISTANCE D'ACCUMULATION (R_{ac}) [225], B) EVOLUTION DE L'IMPORTANCE DES RESISTANCES SERIES EN FONCTION DU DEGRE DE MINIATURISATION [226]..... | 90 |
| FIGURE 70 : DIAGRAMME DE BANDE D'UN SEMICONDUCTEUR ET D'UN METAL SEPRE : A) CAS D'UN SEMICONDUCTEUR DE TYPE N, B) DE TYPE P. FORMATION D'UN CONTACT SCHOTTKY POUR UN SEMICONDUCTEUR DE C) TYPE N ET D) DE TYPE P [233] | 91 |
| FIGURE 71 : MECANISMES DE CONDUCTION DES PORTEURS A TRAVERS UNE BARRIERE D'ENERGIE A L'INTERFACE METAL/SEMICONDUCTEUR : EMISSION THERMO-IONIQUE (BLEU), THERMO-IONIQUE ASSISTEE PAR EFFET DE CHAMP (ROUGE) ET L'EFFET TUNNEL (VERT)..... | 92 |
| FIGURE 72 : HAUTEURS DE BARRIERE DE SCHOTTKY THEORIQUES (BORDEAUX) ET EXPERIMENTALES (VERT) POUR DIFFERENTS METAUX DE TRANSITION DANS LE CAS DU SILICIUM DE TYPE N [237] | 94 |
| FIGURE 73 : DIFFERENCE DE LA CONFIGURATION GEOMETRIQUE ENTRE LE CONTACT INFERIEUR ET SUPERIEUR POUR LE DISPOSITIF 3D A NANOFILS. L'INTERFACE METAL/SEMI-CONDUCTEUR EST MATERIALISEE EN ROUGE. | 95 |
| FIGURE 74 : A) CONFIGURATION DES CONTACTS 3D, 2D ET 1D ET SIMULATION DE L'EVOLUTION DE L'EPAISSEUR DE LA ZONE DE DEPLETION POUR LES TROIS CONFIGURATIONS PRECEDENTES (RESPECTIVEMENT w_a , w_b , w_c) B) RESISTIVITE DES CONTACTS POUR CHAQUE CONFIGURATION POUR DIFFERENTES TEMPERATURES ET HAUTEURS DE BARRIERES [243] | 96 |
| FIGURE 75 : MODELISATION ELECTRIQUE D'UN NANOFIL ADRESSE ELECTRIQUEMENT A SES EXTREMITES [239] | 96 |
| FIGURE 76 : MODELISATION ELECTRIQUE DU CAPTEUR REALISE..... | 97 |
| FIGURE 77 : CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES DE SORTIE POUR DIFFERENTS NOMBRES DE NANOFILS A) PAR CAPTEUR, B) PAR NANOFIL..... | 98 |
| FIGURE 78 : IMAGES MEB DU DISPOSITIF 3D A NANOFILS VU EN COUPE METTANT EN EVIDENCE LA DIFFERENCE DE MORPHOLOGIE ENTRE LE CONTACT SUPERIEUR ET INFERIEUR : ZOOM SUR A) LE NANOFIL, B) LE CONTACT INFERIEUR, C) LE CONTACT SUPERIEUR. REPRESENTATION DES LIGNES DE COURANT EN ORANGE | 100 |
| FIGURE 79 : CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION OBTENUES POUR DIFFERENTES TEMPERATURES RAPPORTEES A UN NANOFIL UNIQUE POUR DES RESEAUX DE A) 25 NANOFILS ET B) 10 000 NANOFILS | 101 |
| FIGURE 80 : CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES DE SORTIE POUR DIFFERENTS NOMBRES DE NANOFILS A) PAR CAPTEUR, B) PAR NANOFIL..... | 102 |
| FIGURE 81 : CARACTERISTIQUES COURANT-TENSION OBTENUES POUR DIFFERENTES TEMPERATURES RAPPORTEES A UN NANOFIL UNIQUE POUR DES RESEAUX DE A) 2 500 NANOFILS ET B) 10 000 NANOFILS..... | 102 |
| FIGURE 82 : IMAGES MEB DU DISPOSITIF 3D A NANOFILS VU EN COUPE : A) LE NANOFIL DE SILICIUM CONTACTE ELECTRIQUEMENT AUX DEUX EXTREMITES, B) ZOOM SUR LE CONTACT INFERIEUR REALISE GRACE A UNE COUCHE MINCE DE SILICIURE DE NICKEL, C) ZOOM SUR LE CONTACT SUPERIEUR METTANT EN EVIDENCE LA COUCHE DE SILICIURE DE NICKEL AU SOMMET DU NANOFIL. REPRESENTATION DES LIGNES DE COURANT EN ORANGE..... | 103 |
| FIGURE 83 : REPRESENTATION A) DE L'IMPEDANCE (Z) D'UN DISPOSITIF 3D A NANOFILS A BASE DE CONTACT SILICIUM/ALUMINIUM, B) DE SON DEPHASAGE (θ) EN FONCTION DE LA FREQUENCE AFIN DE DETERMINER LE MODELE EQUIVALENT DU COMPOSANT | 105 |
| FIGURE 84 : A) COMPARAISON DE LA COURBE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE L'EVOLUTION DE L'IMPEDANCE EN FONCTION DE LA FREQUENCE, B) REPRESENTATION DE L'EVOLUTION D'UN MODELE PUREMENT RESISTIF A UN MODELE RC PARALLELE | 106 |
| FIGURE 85 : COMPARAISON DE L'EVOLUTION A) DE L'IMPEDANCE, B) DU DEPHASAGE D'UN DISPOSITIF 3D A NANOFILS EN FONCTION DU SENS DE POLARISATION. | 107 |
| FIGURE 86 : A) PHOTO DU BANC DE TEST SOUS GAZ ET DE SES ELEMENTS PRINCIPAUX : BOUTEILLES DE GAZ, DEBITMETRES MASSIQUES (MASS FLOW CONTROLLER), ENCEINTE DE TEST ET DU MODULE D'ACQUISITION, B) REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU BANC..... | 109 |

| | |
|--|-----|
| FIGURE 87 : INTERFACE GRAPHIQUE DU LOGICIEL PERMETTANT LE CONTROLE DU BANC DE TEST. A GAUCHE REPRESENTATION SYNOPTIQUE DU VOLET FLUIDIQUE ET A DROITE LA PARTIE COMMANDE ASSOCIEE. | 111 |
| FIGURE 88 : EXEMPLE THEORIQUE A) D'UN PROFIL DE GAZ INJECTE DANS L'ENCEINTE, B) REPONSE DU CAPTEUR ASSOCIE AU PROFIL DE GAZ PRECEDENT | 113 |
| FIGURE 89 : REPONSE DU CAPTEUR (COURBE BLEUE) POUR DIFFERENTS DEBITS D'AIR SYNTHETIQUE (COURBE ROUGE) | 114 |
| FIGURE 90 : A) PROFIL DES SEQUENCES DE GAZ INJECTES, B) REPONSE DU CAPTEUR POUR DIFFERENTS ENVIRONNEMENTS GAZEUX..... | 115 |
| FIGURE 91 : REPONSE DU DISPOSITIF 3D A NANOFILS EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN NO ₂ | 117 |
| FIGURE 92 : A) COURBE REPRESENTANT L'INVERSE DE LA REPONSE EN FONCTION DE L'INVERSE DE LA CONCENTRATION AFIN DE VERIFIER LE MODELE ISOTHERME DE LANGMUIR, B) EXTRAPOLATION DE LA LIMITE DE DETECTION DU CAPTEUR 3D A NANOFILS..... | 118 |
| FIGURE 93 : COURBE REPRESENTANT L'EVOLUTION DU RAPPORT R _{GAZ} /R ₀ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN GAZ TRACEE EN ECHELLE LOGARITHMIQUE, AFIN D'EXTRAPOLER LA LIMITE DE DETECTION DU CAPTEUR..... | 119 |
| FIGURE 94 : REPONSE DU CAPTEUR POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS EN NO ₂ AFIN DE DETERMINER LES TEMPS DE REPONSE ET RECOUVREMENT | 120 |
| FIGURE 95 : REPRODUCTIBILITE DE LA MESURE POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS EN NO ₂ : REPONSE DU CAPTEUR (COURBE BLEUE) ET PROFIL DES SEQUENCES GAZEUSES (COURBE ORANGE)..... | 121 |
| FIGURE 96 : REPONSE DU CAPTEUR POUR LE CO 100 PPM (COURBE BLEUE), LE NO ₂ 50 PPB (COURBE ROUGE), MELANGE CO 100 PPM ET NO ₂ 50 PPB (COURBE VERTE) | 123 |
| FIGURE 97 : REPONSE DU CAPTEUR POUR LE NO ₂ A 50 PPB LE NH ₃ A 1,3 ET 5 PPM ET DES MELANGES POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE CES DEUX GAZ..... | 124 |
| FIGURE 98 : REPONSE DU CAPTEUR (COURBE BLEUE) POUR DIFFERENTS TAUX D'HUMIDITE (COURBE ORANGE) | 126 |
| FIGURE 99 : REPONSE DU CAPTEUR (COURBE VERTE) EN FONCTION DU PROFIL D'INJECTION DU GAZ (COURBE ORANGE) ET DU TAUX D'HUMIDITE RELATIVE (HAUT)..... | 127 |
| FIGURE 100 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU MECANISME DE REACTION A LA SURFACE DE NANOFILS DE SILICIUM DE TYPE P EN FONCTION DU CARACTERE OXYDANT OU REDUCTEUR DU GAZ. LES POINTS BLANCS REPRESENTENT LES PORTEURS MAJORITAIRES (TROUS) ET LES POINTS ROUGES ET VERTS LES MOLECULES DE GAZ ADSORBEES A LA SURFACE. (INSPIRE DE [196])..... | 135 |
| FIGURE 101 : MECANISME DE REACTION ENTRE L'AMMONIAQUE ET DES NANOFILS DE SILICIUM DE TYPE P [278] | 137 |
| FIGURE 102 : DIAGRAMMES DE BANDES D'UN NANOFIL DE SILICIUM AVANT ET APRES EXPOSITION A L'AMMONIAC [289] | 138 |
| FIGURE 103 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'IMPACT D'UN GAZ SUR LA RESISTANCE DU CONTACT SCHOTTKY : A) STRUCTURE DE BANDES DU MATERIAU SEMICONDUCTEUR AVANT (BLEU) ET APRES EXPOSITION AU GAZ (ORANGE), B) REPERCUSSION DE CE CHANGEMENT SUR LA HAUTEUR DE BARRIERE SCHOTTKY AU NIVEAU DU CONTACT NANOFIL/METAL (INSPIRE DE [296]) | 140 |
| FIGURE 104 : REPRESENTATION DES MECANISMES MIS EN JEU PENDANT LA DETECTION DU CAPTEUR : LA COLONNE DE GAUCHE MONTRE LES CHANGEMENTS SE PRODUISANT AU NIVEAU DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DES NANOFILS DE TYPE P ET LA COLONNE DE DROITE L'AMPLIFICATION DE CES MODIFICATIONS GRACE AU CONTACT SCHOTTKY. EN BLEU LES CARACTERISTIQUES EN PRESENCE D'AIR ET EN ORANGE APRES EXPOSITION AUX GAZ..... | 141 |
| FIGURE 105 : REPRESENTATION DES MECANISMES MIS EN JEU PENDANT LA DETECTION DU CAPTEUR LORSQUE LES NANOFILS SONT DE TYPE N | 142 |
| FIGURE 106 : REPONSE AU NO ₂ D'UN CAPTEUR UTILISANT DES CONTACTS SILICIURES..... | 143 |
| FIGURE 107 : DIFFERENTES CONFIGURATIONS DE DISPOSITIFS SELON LE TYPE DE CONTACT. LA MODULATION DE LA CONDUCTANCE EST MATERIALISEE PAR LA ZONE VERTE | 144 |
| FIGURE 108 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU DIAGRAMME DE BONDE MONTRANT L'IMPACT DU CHANGEMENT DE L'AFFINITE ELECTRONIQUE DU SEMICONDUCTEUR AU NIVEAU DU CONTACT SCHOTTKY POUR DES NANOFILS DE TYPE P | 145 |

| | |
|---|-----|
| FIGURE 109 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'EVOLUTION DU DIAGRAMME DE BANDE AU NIVEAU DU CONTACT SCHOTTKY ENTRE DES NANOFILS DE TYPE P ET DE L'ALUMINIUM, POUR DIFFERENTES ATMOSPHERES GAZEUSES: AIR SEC (BLEU), AIR HUMIDE (ORANGE), AIR HUMIDE ET DIOXYDE D'AZOTE (VIOLET), AIR SEC ET DIOXYDE D'AZOTE (VERT)..... | 146 |
| FIGURE 110 : INFLUENCE DU COURANT SUR LA REPONSE DU CAPTEUR POUR 50 PPB DE NO ₂ | 147 |
| FIGURE 111 : SUIVI DE L'IMPEDANCE (A-B) ET DU DEPHASAGE (C-D) AU NIVEAU DU CONTACT INFERIEUR (GAUCHE) ET SUPERIEUR (DROITE) LORSQUE LE CAPTEUR EST EXPOSE A 1 PPM DE NO ₂ | 149 |
| FIGURE 112 : COMPARAISON DE LA REPONSE DU CAPTEUR EN FONCTION DE LA CONTRIBUTION DU CONTACT INFERIEUR (BLEU) OU SUPERIEUR (ORANGE) | 150 |
| FIGURE 113 : EVOLUTION DE L'IMPEDANCE DU CAPTEUR EN PRESENCE DE NO ₂ A 1 PPM | 151 |
| FIGURE 114 : EVOLUTION DE LA FREQUENCE DE COUPURE DU CAPTEUR EN PRESENCE DE DIOXYDE D'AZOTE A 1 PPM | 152 |
| FIGURE 115 : EVOLUTION DE LA REPONSE EN VALEUR ABSOLUE DE LA FREQUENCE DE COUPURE (BLEU) ET DE LA RESISTANCE ELECTRIQUE (ORANGE) DU CAPTEUR EN FONCTION DU TEMPS D'EXPOSITION AU DIOXYDE D'AZOTE A 1 PPM..... | 153 |
| FIGURE 116 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN CIRCUIT ELECTRIQUE PERMETTANT D'EXPLOITER LE DISPOSITIF 3D A NANOFILS AVEC UNE INSTRUMENTATION SIMPLIFIEE..... | 154 |
| FIGURE 117 : EVOLUTION DE LA VARIATION DE LA TENSION DE SORTIE EN FONCTION DE LA VARIATION DE LA RESISTANCE DU CAPTEUR POUR DIFFERENTES VALEURS DE R..... | 155 |
| FIGURE 118 : EVOLUTION DU GAIN ET DE LA TENSION DE SORTIE EN FONCTION DE LA VARIATION DE LA RESISTANCE DU CAPTEUR. R _{CAPTEUR} ET R SONT FIXEES RESPECTIVEMENT A 1 MΩ ET 10 MΩ. | 156 |
| FIGURE 119 : IMAGES MEB ILLUSTRANT L'EVOLUTION DE LA QUANTITE DE CUIVRE DEPOSEE EN FONCTION DU TEMPS D'IMMERSION DANS LA SOLUTION : A) 2 MIN, B) 3 MIN, C) 5 MIN, D) 10 MIN | 163 |
| FIGURE 120 : IMAGES MEB DE NANOFILS DE SILICIUM RECOUVERTS DE NANOPARTICULES DE PALLADIUM | 164 |
| FIGURE 121 : VUE EN COUPE DE LA STRUCTURE CŒUR-COQUILLE FORMEE A PARTIR DU NANOFIL (GRIS) ET DU MATERIAU SENSIBLE (ORANGE) | 165 |
| FIGURE 122 : REPRESENTATION GRAPHIQUE DE L'EVOLUTION DU RAPPORT SURFACE/VOLUME POUR UN NANOFIL (COURBE NOIRE) ET POUR UNE COQUILLE PRESENTANT UNE EPAISSEUR DE 10 NM (ROUGE), 20 NM (BLEUE), 30 NM (VERTE), 40 NM (ORANGE) ET 50 NM (BEIGE) | 166 |
| FIGURE 123 : PROCEDE D'INTEGRATION DE LA COUCHE SENSIBLE A) RESEAU DE NANOFILS, B) OXYDATION DU RESEAU, C) DEPOT ISOTROPE DE LA COUCHE SENSIBLE, D) STRUCTURATION DE LA COUCHE SENSIBLE PAR PHOTO-GRAVURE | 167 |
| FIGURE 124 : IMAGES MEB DE NANOFILS DE SILICIUM OXYDES RECOUVERTS INTEGRALEMENT DE CuO..... | 168 |
| FIGURE 125 : PLATEFORME MULTI-CAPTEURS. LA FONCTIONNALISATION DES RESEAUX DE NANOFILS EST MATERIALISEE PAR DIFFERENTES COULEURS | 169 |

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| TABLEAU 1: RECAPITULATIF DES CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS TYPES DE CAPTEURS DE GAZ [23], [24] | 16 |
| TABLEAU 2 : RECAPITULATIF DES AVANTAGES ET INCONVENIENTS DES DIFFERENTS TYPES DE CAPTEURS DE GAZ A BASE DE NANOFILS | 31 |
| TABLEAU 3 : RECAPITULATIF DE LA SELECTIVITE DES PRINCIPAUX MOx [20] | 35 |
| TABLEAU 4 : RECAPITULATIF DES PRINCIPAUX RESULTATS OBTENUS DANS LES TRAVAUX PRECEDENTS | 40 |
| TABLEAU 5 : HAUTEURS DE BARRIERES SCHOTTKY POUR DIFFERENTS COUPLES METAL/SEMICONDUCTEUR [241], [242] | 94 |
| TABLEAU 6 : LISTE DES BOUTEILLES DE GAZ ET LES GAMMES DE CONCENTRATIONS TESTABLES | 110 |
| TABLEAU 7 : COMPARAISON DE LA REPONSE ENTRE LA PREMIERE ET LA DEUXIEME INJECTION POUR DES CONCENTRATIONS EN NO ₂ DE 50, 70 ET 90 PPB | 122 |
| TABLEAU 8 : RECAPITULATIF DE LA REPONSE DU DISPOSITIF 3D A NANOFILS POUR DIFFERENTS ENVIRONNEMENTS GAZEUX. LA COLONNE DE DROITE MONTRE LA REPONSE THEORIQUE ATTENDUE POUR UN MELANGE DE GAZ, LORSQUE L'ON SE CONTENTE D'ADDITIONNER LA REPONSE DES GAZ PRIS INDIVIDUELLEMENT | 125 |
| TABLEAU 9 : COMPARAISON DES PERFORMANCES DE NOTRE CAPTEUR AVEC LES RESULTATS OBTENUS DANS DES TRAVAUX PRECEDENTS | 128 |
| TABLEAU 10 : APERÇU DES CAPTEURS A BASE DE NANOFILS FONCTIONNALISES A L'AIDE DE NANOPARTICULES POUR FAVORISER LA DETECTION SPECIFIQUE | 161 |

Liste des communications scientifiques

Revue internationale

Multiplexed functional devices based on single assembly of multi-materials nanowires
B.DURAND, N.KLEIN, M.COLLET, Y.VEYRAC, P.MENINI, G.LARRIEU
(en cours de soumission)

Congrès internationaux

Miniaturized 3D gas sensors based on silicon nanowires for ppb range detection
B.DURAND, A.LECESTRE, P.MENINI, G.LARRIEU
Oral : IEEE NMDC 2016, Toulouse (France), Octobre 2016

3D silicon nanowire sensors for NO₂ detection down to ppb levels
B.DURAND, A.LECESTRE, L.MAZENQ, P.MENINI, G.LARRIEU
Oral : MRS Fall Meeting 2015, Boston (USA), Novembre 2015

Highly sensitive 3D silicon nanowire sensors for ppb levels detection of NO₂
B.DURAND, A.LECESTRE, L.MAZENQ, P.MENINI, G.LARRIEU
Poster : Nanowires Workshop 2015, Barcelone (Espagne), Octobre 2015

Vertical silicon nanowire arrays for gas sensing applications
B.DURAND, A.LECESTRE, L.MAZENQ, P.MENINI, G.LARRIEU
Poster : NAMIS International Summer School 2015, Montreal (Canada), Juin 2015

Congrès nationaux

Capteurs à base d'architecture 3D à nanofils pour la détection de faible concentration de gaz
B.DURAND, A.LECESTRE, L.MAZENQ, P.MENINI, G.LARRIEU
Oral : Workshop Nanofils Semiconducteurs 2016, Meudon (France), Juin 2016

Capteurs de gaz à base de nanofils verticaux et hiérarchisés de silicium
B.DURAND, A.LECESTRE, L.MAZENQ, P.MENINI, G.LARRIEU
Oral : Réunion de printemps du club CMC2 2015, Bordeaux (France), Mai 2015

Capteurs de gaz à base de nanofils verticaux et ordonnés de silicium
B.DURAND, A.LECESTRE, L.MAZENQ, P.MENINI, G.LARRIEU
Oral : Journées Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique (JNRDM) 2015, Bordeaux (France), Mai 2015

Résumé

Au cours des dernières années, les efforts de recherche et de développement pour les capteurs de gaz se sont orientés vers l'intégration de nanomatériaux afin d'améliorer les performances des dispositifs. Ces nouvelles générations promettent de nombreux avantages notamment en matière de miniaturisation et de réduction de la consommation énergétique. Par ailleurs, la détection sous gaz (sensibilité, seuil de détection, temps de réponse, ...) s'en retrouve améliorée à cause de l'augmentation du ratio surface/volume de la partie sensible. Ainsi, de tels capteurs peuvent être intégrés dans des systèmes de détections ultrasensibles, autonomes, compactes et transportables.

Dans cette thèse, nous proposons d'utiliser des réseaux verticaux de nanofils semi-conducteurs pour créer des dispositifs de détection de gaz hautement sensibles, sélectifs, avec une faible limite de détection (de l'ordre du ppb) et intégrable dans des technologies CMOS, tout en étant générique et adaptable à plusieurs types de matériaux afin de discriminer plusieurs gaz. Une première partie expose la mise au point d'un procédé grande échelle, reproductible, compatible avec l'industrie actuelle des semi-conducteurs (CMOS), pour obtenir un capteur basé sur une architecture 3D à nanofils. Le dispositif est composé de deux contacts symétriques en aluminium à chaque extrémité des nanofils, dont l'un est obtenu par l'approche dite du « pont à air », permettant la définition d'un contact tridimensionnel au sommet du nanofil. La seconde partie présente les performances sous gaz des dispositifs développés et les mécanismes de fonctionnement. Le capteur démontre des performances record en matière de détection du dioxyde d'azote (30% à 50 ppb) en comparaison à l'état de l'art (25% à 200 ppb). De plus, cette approche permet de mesurer de très faibles concentrations de ce gaz (< 1 ppb) de manière sélective, dans des conditions proches des conditions réelles : humidité (testé jusqu'à 70% d'humidité) et mélange avec d'autres gaz plus concentrés et la réversibilité du capteur est naturelle et se fait à température ambiante sans nécessité des conditions particulières.

Mots clés : nanofils semiconducteurs, capteur de gaz, architecture 3D, CMOS, détection de faibles concentrations (ppb), dioxyde d'azote (NO₂), contact Schottky

Abstract

In recent years, efforts of research and development for gas sensors converged to use nanomaterials to optimize performance. This new generation promises many advantages especially in miniaturization and reduction of energy consumption. Furthermore, the gas detection parameters (sensitivity, detection limit, response time ...) are improved due to the high surface/volume ratio of the sensitive part. Thus, this sensors can be integrated in ultrasensitive detection systems, autonomous, compact and transportable.

In this thesis, we propose to use 3D semiconductor nanowires networks to create highly sensitive and selective gas sensors. The objective of this work is to provide a highly sensitive sensor, featuring a low detection limit (in the ppb range) and embeddable in CMOS devices. In addition process is generic and adaptable to many types of materials to discriminate several gas and converge to electronic nose. The first part of the dissertation is based on development of a large scale, reproducible, compatible with Si processing industry and conventional tools (CMOS), to obtain a sensor based on a 3D nanowire architecture. The device is composed by two symmetrical aluminum contacts at each extremity of the nanowires, including a top contact done by air bridge approach. The second part of this work presents the gas performances of components and working mechanisms associated. A very high response (30%) is obtained at 50 ppb of NO₂, compare to the state of the art, 25% reached for 200 ppb. This approach can measure selectively very low concentrations of gas (<1 ppb) in real working conditions: moisture (tested up to 70% moisture) and mixing with other more concentrated gas (interfering gas). In addition, the reversibility of the sensor is natural and occurs at room temperature without requiring specific conditions.

Keywords: semiconductor nanowires, gas sensors, 3D architecture, CMOS, low concentration detection (ppb), nitrogen dioxide (NO₂), Schottky contact