



Mémoire de Master

Présenté par :

- M^{elle} Touati Malika
- M^{elle} Smaoun Mounira

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Thème :

Élaboration et Caractérisation de ZnO sur le silicium et le silicium poreux pour application comme capteur de gaz

Devant le jury composé de :

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} Makhloufi Houa	Génie des Procédés	Président
M ^{me} Touati Djahida	Chimie	Examineur
M ^{me} AIT AHMED Nadia	Chimie	Encadreur
Mr GABOUZE Noureddine	C.R.T.S.E	Co-Encadreur

REMERCIEMENTS

La réalisation de ce rapport de stage a été possible grâce à la participation de plusieurs personnes à qui nous voudrions témoigner toute notre reconnaissance.

Nous voudrions tout d'abord adresser toute notre gratitude à la directrice de ce mémoire qui est notre promotrice, Mme Ait Ahmed et Monsieur le directeur du centre CRTSE Mr Gabouze pour leur patience, leur disponibilité et surtout leurs judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion et à réussir la réalisation de nos manipulations. Nous désirons aussi remercier l'équipe du centre CRTSE qui nous a fourni les outils nécessaires à la réussite de notre stage, surtout pour Melle Malika Berouaken qui été avec nous au laboratoire et qui nous a montrée le fonctionnement des outils de laboratoire .

Nous tenons à remercier la directrice de la résidence universitaire Beb Ezzouar pour l'hébergement qu'elle nous a fourni pour pouvoir réaliser ce stage.

Nous voudrions exprimer notre reconnaissance envers les amis et collègues qui nous ont apporté un support moral et intellectuel tout au long de notre stage.

Liste des Figures

Figure I.1 : structure hexagonal de ZnO

Figure I.2 : la maille élémentaire de ZnO

Figure I.3 : transmission optique des films minces ZnO : Al recuits à 500°

Figure I.4 : coupe schématique d'une couche de silicium poreux

Figure I.5 : principe de l'attaque électrochimique

Figure I.6 : caractéristique J-V de l'interface Si/HF du silicium de type n⁺

Figure I.7 : influence de la densité de courant sur les régimes d'anodisation

Figure II.1 : schéma de la cellule utilisée pour la formation de silicium poreux

Figure II.2 : électrode de travail en silicium monté sur une tige de cuivre.

Figure II.3 : électrode de travail en silicium poreux monté sur une tige de cuivre.

Figure II.4 : Schéma du système utilisé pour l'électro-dépôt de ZnO.

Figure II.5: l'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

Figure II.6 : la courbe courant-temps correspondant à la formation des germes Tridimensionnels.

Figure II.7: vue générale d'un MEB

Figure II.8 : schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X.

Figure III.1: Voltampérométrie cyclique réalisée sur un substrat *en* silicium (100) de type n
En milieu [ZnO]=5* 10⁻³ M et [KNO₃] = 0.1M T=70°C et Vb= 0.02 V/s.

Figure III.2: Diffractogrammes des rayons X d'un dépôt de ZnO déposé sur Si(100) en milieu [Zn(NO₃)₂]= 0.005M et [KNO₃]=0.1M à différents potentiels: (a) -1.1V, (b) -1.2V et (c.) -1.3V durant 30 min.

Figure III.3: Images MEB des films minces de ZnO déposés sur Si (100) durant 30 min à différents potentiels (a) et (b) -1.1V , (c) et (d) -1.2V, (e) et (f) -1.3V, (g) spectre EDS de dépôt de -1.2V durant 30 min.

Figure III.4 : Spectre FTIR de la couche mince ZnO déposée à -1.2V durant 30 min sur silicium.

Figure III.5: Spectre de transmission de la couche de ZnO déposée à -1.2V durant 30 sur un substrat en verre-ITO.

Figure III.6:Détermination du gap optique par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$.

Figure III.7: Observations MEB du silicium poreux, vue de surface (a et b) et vue en section (c et d).

Figure III.8 : Spectre FTIR de silicium poreux.

Figure III.9: Observations MEB du ZnO sur le silicium poreux vue en section (a, b et c), (d) spectre EDS de dépôt.

Figure III.10: Diffractogrammes des rayons X d'un dépôt de ZnO déposé à -1.2V durant 30 min sur Si poreux.

Figure III.11: Schéma de la structure Al/ZnO/Si et la structure Al/ZnO/Sip.

Figure III.12: Schéma du capteur de gaz.

Figure III.13: Caractéristique $I=f(V)$ de la diode Al/ZnO/Si plat sous air et à différentes concentrations de vapeur de NH₃.

Figure III.14: La variation du courant en fonction de potentiel ($\Delta I-V$) à différentes concentrations en vapeurs de NH₃ sur la diode Al/ZnO/Si plat.

Figure III.15 : Variation du courant en fonction de la concentration de vapeur NH₃.

Figure III.16 : Variation de la sensibilité en fonction de potentiel à différentes concentrations de vapeurs de NH₃ sur la diode Al/ZnO/Si plat.

Figure III.17 : La variation de la densité de courant en fonction de potentiel à différentes concentrations de NH₃ sur la diode Al/ZnO/Si poreux.

Figure III. 18: La variation de la densité du courant en fonction de potentiel à différentes concentrations de NH₃ sur la diode Al/ZnO/Si poreux.

Figure III.19:Variation du courant du capteur pour différentes concentrations de vapeur NH₃.

Figure III.20: La sensibilité de la structure Al/ZnO/Si poreux pour différentes concentrations de NH₃.

Figure III.21 : Variation du courant en fonction de temps pour différentes concentrations de NH₃ injecté sur la diode Al/ZnO/Si.

Figure III.22 : Variation de courant en fonction de temps à différentes concentrations de NH₃ injecté sur la diode Al/ZnO/Sip.

Figure III.23 : Caractéristiques $I=f(V)$ de la diode Al/ZnO/Si plat sous vide, à l'air et sous différentes concentration de CO₂.

Figure III.24 : (a) Variation de la densité du courant en fonction de potentiel pour la diode Al/ZnO/Si plat sous vide et sous différentes concentration de CO₂. (b) Variation de la densité du courant en fonction de concentration de CO₂.

Figure III.25 : La variation de la sensibilité en fonction de la tension $\Delta I/I_0=f(V)$ à différentes pressions de CO₂.

Figure III.26 : Caractéristique $I=f(V)$ de la diode Al/ZnO/Sip à l'air, sous vide et sous différentes concentration de CO₂.

Figure III.27 : (a) Variation de la densité du courant en fonction de potentiel pour la diode Al/ZnO/Si poreux sous vide et sous différentes concentration de CO₂. (b) Variation de la densité du courant de la diode Al/ZnO/Sip en fonction de concentration de CO₂.

Figure III.28 : La variation de la sensibilité en fonction de la tension de la structure en présence de différentes pressions du gaz CO₂.

Figure III.29 : Variation de courant en fonction de temps en injectant des pressions de gaz CO₂ sur Al/ZnO/Si.

Figure III.30: Variation de courant en fonction de temps en injectant des pressions de gaz CO₂ sur Al/ZnO/Sip.

Liste des tableaux

Tableau III.1: Temps de réponse et de recouvrement pour les différentes concentrations de vapeur NH₃ sur *Al/ZnO/Sip*.

Tableau III.2: Temps de réponse et de recouvrement pour les différentes concentrations de vapeur NH₃ sur *Al/ZnO/Sip*.

Tableau III.3: Temps de réponse et de recouvrement pour les différentes concentrations de gaz CO₂ sur *Al/ZnO/Si* .

Tableau III.4: Temps de réponse et de recouvrement pour les différentes concentrations de gaz CO₂ sur *Al/ZnO/Si* .

Table des matières

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction générale	1
I.1. Introduction	3
I.2. Généralités sur l'oxyde de zinc	3
I.3. Propriétés de l'oxyde de zinc	3
I.3.1. Propriétés structurales de ZnO	3
I.3.2. Propriétés électrique de ZnO	4
I.3.3. Propriétés optiques de ZnO	4
I.4. Le dépôt de l'oxyde de zinc par voie électrochimique	5
I.4.1. Principe de la méthode	5
I.5. Applications de ZnO	6
I.5.1. Utilisation des poudres de ZnO	6
I.5.2. Utilisation de ZnO en couche mince	6
I.6. Les capteurs de gaz	6
I.7. Le substrat	7
I.7.1. Le silicium	7
I.7.2. Le silicium poreux	8
I.7.2.1. Fabrication du silicium poreux	8
I.7.2.2. Règles d'obtention des pores	9
I.7.2.3. Les paramètre influençant sur les pores.....	10
I.7.2.3.1. Nature du substrat	10
I.7.2.3.2. Densité du courant	10
I.7.2.3.3. Composition d'électrolyte	11
I.7.2.4. Les type de Si poreux	11
I.7.2.4.1. Le silicium nano-poreux	12
I.7.2.4.2. Le silicium macroporeux	12

I.7.2.4.3. Le silicium méso-poreux	12
I.7.2.5. Les caractéristiques de silicium poreux	12
I.7.2.5.1. La porosité	12
I.7.2.5.2. Surface spécifique	12
I.7.2.5.3. La morphologie	13
I.7.2.5.4. Epaisseur	13
I.8. Applications de silicium poreux	13
I.9. Bibliographie du chapitre I.....	14

CHAPITRE II :CONDITIONS ET METHODES EXPERIMENTALES

II.1. Introduction	16
II.2. Conditions expérimentales	16
II.2.1. Les conditions expérimentales utilisées dans le cas de la fabrication du silicium poreux	16
II.2.1.1. La cellule électrochimique	16
II.2.1.2. Les différentes électrodes	17
II.2.2. Les conditions expérimentales utilisées dans le cas de dépôt de ZnO sur le silicium et le silicium poreux	18
II.2.2.1. Cellule électrochimique	18
II.2.2.2. Les différents types d'électrodes	18
II.2.2.3. Solution électrolytique	20
II.3. Dispositifs de mesures électrochimiques	20
II.4. Méthodes électrochimiques utilisées	21
II.4.1. La voltampérométrie cyclique	21
II.4.1.1. Principe de la méthode	21
II.4.2. La chronoampérométrie	22
II.4.3. La chronopotentionmétrie.....	22
II.5. Méthodes de caractérisations	23

II.5.1. La microscopie à balayage électronique (MEB)	23
II.5.1.1. Principe de la méthode	23
II.5.2. La diffraction des rayons X	24
II.5.2.1. Principe de la méthode	24
II.5.3. La spectroscopie UV-visible	25
II.5.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	25
II.6. Bibliographie du chapitre II	26

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction	27
PARTIE III.1: Électrodéposition de ZnO sur Si(100): Influence du potentiel de dépôt.	
III.1.1. Comportement voltampérométrique	28
III.1.2. Caractérisation morphologique et structurale des films	29
III.1.2.1 Caractérisation structurale	29
III.1.2.2. Caractérisation morphologique	30
III.1.2.3. Caractérisation par spectroscopie IR (FTIR).....	32
III.1.2.4. Caractérisation par spectrophotomètre UV-Visible	32
PARTIE III.2 : Électrodéposition de ZnO sur Si poreux	
III.2.1. Formation du mésoporeux.....	34
III.2.2. Caractérisation morphologique de silicium poreux	34
III.2.3. Caractérisation de silicium poreux par spectroscopie IR (FTIR).....	35
III.2.4. Propagation du dépôt dans les pores	36
III.2.5. Caractérisation structurale de silicium poreux	37
PARTIE III.3: Détection des vapeurs de NH₃ et de gaz CO₂	
III.3.1. Elaboration de la structure Al/ZnO/Si et Al/ZnO/Sip.....	39
III.3.2. Détection de vapeur de NH ₃	40
III.3.2.1. Caractérisation de la diode Al/ZnO/Si en présence de vapeur de NH₃	40

1. Caractéristique courant-tension (I-V).....	40
2. Performance de la structure	41
a. Variation du courant	41
b. Sensibilité	42
III.3.2.2. Caractérisation de la diode Al/ZnO/Sip en présence de vapeur NH₃	43
1. Caractéristique courant-tension (I-V).....	43
2. Performance de la structure	43
a. Variation de courant	43
b. La sensibilité	44
III.3.2.3. Le temps de réponse	45
III.3.3. Détection de gaz CO₂	46
III.3.3.1. caractérisation de la diode Al/ZnO/Si en présence de gaz CO ₂	46
1. Caractéristique courant-tension (I-V).....	46
2. Performance de la structure	48
a. Variation du courant	48
b. Sensibilité	49
III.3.3.2. Caractérisation de la diode Al/ZnO/Sip en présence de gaz CO₂	49
1. Caractérisation courant-tension (I-V).....	50
2. Performance de la structure	50
a. Variation de courant	50
b. Sensibilité	51
III.3.3.3. Le temps de réponse	51
III.4. Bibliographie du chapitre III.....	53
IV. Conclusion	54

Introduction générale :

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur transparent, de structure wurtzite, présentant un gap de 3.37eV à température ambiante. Le ZnO est largement étudié depuis la fin du 20^{ème} siècle en tant que matériau semi-conducteur, c'est un matériau multi fonctionnel très connu par ses différentes propriétés intéressantes qui le placent parmi les matériaux les plus prometteurs dans différents domaines : tels que la récupération de l'énergie par effet piézoélectrique ou par effet photovoltaïque, l'optoélectronique, l'électronique, les détecteurs de gaz, etc.

Plusieurs méthodes d'élaboration des couches minces de ZnO se sont développées parmi lesquelles, nous pouvons citer les méthodes classiques tel que la PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition), mais ces techniques exigent des équipements sophistiqués et coûteux de par le vide très poussé et/ou la température élevée qu'elles nécessitent. L'électrodéposition a été choisie pour notre étude, car elle est peu onéreuse, simple à mettre en œuvre et conduit à la formation des couches minces de très bonne qualité.

L'objectif de notre travail est l'élaboration de couches minces de ZnO par voie électrochimique sur deux substrats le silicium et le silicium poreux, en vue de réaliser des capteurs de gaz pour la détection des vapeurs de NH₃ et le CO₂.

La détection de gaz représente aujourd'hui un enjeu majeur dans de nombreux domaines : l'environnement, l'automobile, le contrôle des procédés, l'agro-alimentaire, les industries chimiques et la microélectronique.... A côté des systèmes d'analyses classiques, encombrants et coûteux, il apparaît un fort besoin en dispositifs miniaturisés, simples et peu coûteux, permettant de multiplier les points de mesure.

Le développement des capteurs de gaz offre la possibilité de trouver des réponses satisfaisantes à certains problèmes, qui concernent autant le contrôle des procédés que la sécurité des personnes. L'ozone, l'ammoniac, les oxydes d'azote et de carbone, le sulfure d'hydrogène, font partie de ces gaz dont la détection et le contrôle à la source sont très importants [9, 12].

Notre travail sera présenté en trois chapitres :

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à la description du ZnO. Sa structure cristalline et ses principales propriétés physico-chimiques y seront rapportées, nous décrivons aussi les substrats utilisés (silicium et silicium poreux) et leur utilisation comme capteur de gaz.

Le deuxième chapitre présente les conditions expérimentales et décrit les principales méthodes utilisées pour l'élaboration des couches minces de ZnO (voltampérométrie, chronoampérométrie) ainsi que les techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation de ces couches minces ; la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie ultraviolet (UV-visible), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Le dernier chapitre présente les différents résultats obtenus lors de la synthèse des couches minces de ZnO, par la méthode d'électrodéposition, la détection des vapeurs NH₃ et le CO₂ par les capteurs réalisés.

Nous terminerons ce travail par une conclusion récapitulative des principaux résultats obtenus avec des perspectives de réalisation.

I.1.Introduction:

Notre travail s'inscrit dans le cadre de l'intégration et de la miniaturisation de nouvelles fonctionnalités sur des dispositifs élémentaires réalisés en micro-technologie sur silicium et ayant pour but des applications type capteur.

I.2. Généralités sur l'oxyde de zinc :

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur avec une grande bande interdite, qui nécessite une énergie de gap de (3,37 eV), il est déposé sous forme de couches minces il a été beaucoup étudié pour son importance dans l'industrie notamment dans la fabrication des capteurs de gaz.

Le ZnO est un matériau relativement facile à déposer, c'est l'un des matériaux les plus intéressants pour le développement de nouvelles applications surtout en piézoélectricité [1].

Grâce à ses propriétés, l'oxyde de zinc occupe une place importante dans l'industrie, il peut être utilisé comme détecteur de pression, ou dans des dispositifs électriques tels que les redresseurs[2].

I.3. Propriétés de l'oxyde de zinc :

I.3.1. Propriétés structurales de ZnO :

Le ZnO est connu sous trois structures cristallographiques : La structure hexagonale (Wurtzite), la structure cubique (blende) et la structure Rocksalt (NaCl), dans notre cas on s'intéresse uniquement à la structure hexagonale (Wurtzite) car c'est la structure la plus stable sur le plan thermodynamique à la température ambiante [3].

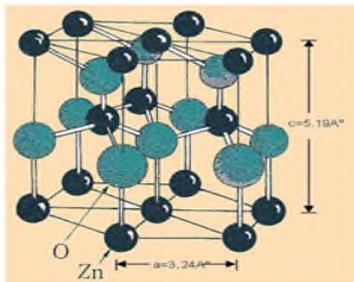


Figure I.1 : structure hexagonal de ZnO

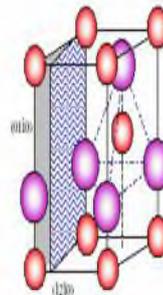


Figure I.2 : la maille élémentaire de ZnO



I.3.2. Propriétés électrique de ZnO:

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type n, il est très utilisé dans les applications optoélectroniques dans le domaine UV, notamment pour la réalisation de dispositifs électroluminescents (LED), cela grâce à sa forte liaison excitonique (60meV) et sa large bande interdite (3,37eV) à température ambiante[4].

L'énergie de gap de ZnO est caractérisée par un écart énergétique important entre la bande de valence et la bande de conduction. Le passage de l'électron de la bande de valence à la bande de conduction assure la conductivité électrique [5].



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur de ZnO[6].

I.3.3. Propriétés optiques de ZnO :

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau.

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le visible, grâce à la largeur de sa bande interdite, qui permet d'émettre du visible à l'ultraviolet.

A partir du spectre de la réflexion et de transmission de ZnO (**figure I.3**) ; on peut distinguer trois zones :

- **Dans l'ultraviolet** : Dans ce domaine il y'a une absorption totale de la lumière ce qui décroît rapidement la transmission jusqu'à ce qu'elle s'annule.
- **Dans le visible** : La transmission est élevée, ce qui signifie que l'absorption est très faible.
- **Dans l'infrarouge** : La transmission est faible à nulle cela indique que la réflexion est élevée[7].

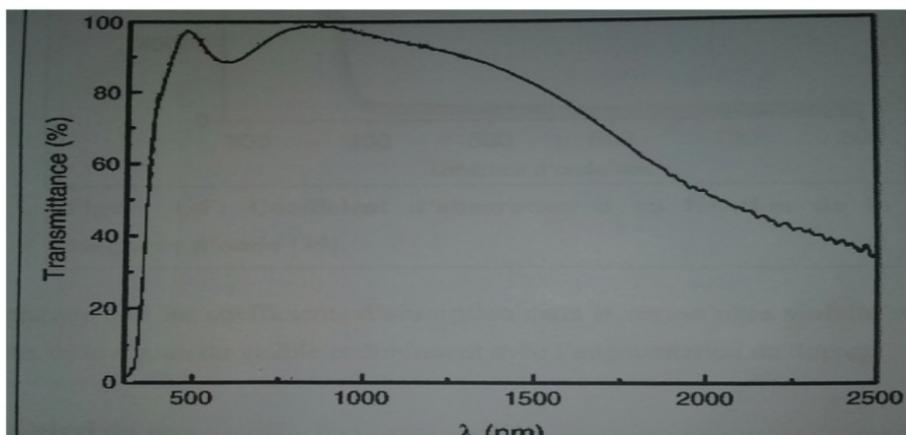


Figure I.3 : transmission optique des films minces ZnO : Al recuits à 500°C [7]

I.4. Le dépôt de l'oxyde de zinc par voie électrochimique:

La synthèse électrochimique est l'une des méthodes les plus répandues dans l'électrodéposition des métaux, elle se résume en la réduction des ions métalliques présents en solution, pour obtenir des dépôts.

I.4.1. Principe de la méthode :

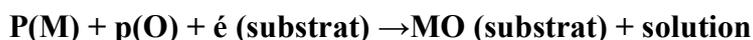
Le principe de cette méthode nécessite :

- Un substrat conducteur ou semi-conducteur (Cuivre, Or, Cobalt, Si,...) sur lequel va s'effectuer le dépôt, ce substrat constitue la cathode qui est l'électrode de travail.
- Electrolyte : qui est une solution contenant des ions métalliques M^{n+} .
- Electrode de référence : qui est en Ag / AgCl, il ya d'autres références
- La contre électrode : qui est en métal noble Pt ou en Or.

La polarisation des électrodes provoque une migration des ions métalliques vers la cathode (électrode de travail) ses derniers sont neutralisés par les électrons fournis par cette cathode selon la réaction suivante :



Mais le mécanisme de l'électrodéposition d'un oxyde diffère de celui d'un métal simple, la réaction totale de formation de l'oxyde peut se résumer comme suit :



P(M) : précurseur de métal.

P(O) : précurseur de l'oxygène.

Ces derniers doivent être dissous dans une solution, l'ensemble forme l'électrolyte [8].

I.5. Applications de ZnO :

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques et chimiques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications.

I.5.1. Utilisation des poudres de ZnO :

La poudre de l'oxyde de zinc est largement utilisée dans l'industrie, notamment dans la fabrication des caoutchoucs, l'ajout d'une quantité variable de ZnO permet d'activer le processus de vulcanisation, et améliore la conductibilité thermique et la résistance à l'usure ce qui ralentit le vieillissement du caoutchouc.

Il est aussi utilisé dans l'industrie de la peinture, ce qui donne une meilleure rétention de la couleur et une protection contre les rayons ultraviolets.

Il rentre également dans l'industrie des céramiques, comme la fabrication de verre et de la porcelaine car il permet de diminuer le coefficient de dilatation [9].

Et aussi dans la protection des dispositifs électriques notamment dans la fabrication des varistances [10].

I.5.2. Utilisation de ZnO en couche mince :

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc occupe une place importante dans l'industrie électronique.

Les films de ZnO en raison de leurs propriétés piézo-électriques peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres et dans les résonateurs pour les communications radio [11, 12].

Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz [13].

I.6. Les capteurs à gaz:

Le ZnO est un semi-conducteur à grand gap, dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnant [5].

Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince et la molécule adsorbée peut capturer un électron libre, ce qui conduit à la réduction de la conductivité électrique. Le gaz à détecter peut être adsorbé à la surface du capteur comme il peut venir perturber

les espèces oxygénées existantes à la surface de la couche ce qui perturbe la résistivité électrique [14].

Les capteurs à gaz sont caractérisés par :

- **La sensibilité** : Elle est le rapport entre les résistivités (ou courants) avant et après le contact avec le gaz.
- **La stabilité** : Elle est liée aux matériaux employés, notamment compositions, à leurs morphologies ou à leurs états de surface [15].
- **la sélectivité** : c'est la capacité du matériau sensible à pouvoir isoler l'action d'un gaz parmi certains autres gaz interférents.
- **La réversibilité** : caractérise le retour à l'état initial de la réponse après disparition du gaz détecté [16].

Des capteurs de gaz à base d'oxyde de zinc ont été utilisés pour la détection du dioxyde d'azote (NO_2), ou du monoxyde de carbone (CO) [14, 15].

I.7. Le substrat :

La nature du substrat influence les propriétés structurales de la couche à déposer.

La même molécule déposée sur deux substrats différents, nous permet d'obtenir des couches minces qui peuvent avoir des propriétés physiques sensiblement différentes.

Le substrat peut être isolant amorphe tel que le verre, un substrat monocristallin de silicium par exemple, ou il peut être conducteur comme ITO (Indium Thin Oxyde).

I.7.1. Le silicium :

Le silicium est utilisé depuis très longtemps sous forme d'oxyde de silicium amorphe comme composant essentiel du verre, du ciment ou des céramiques.

Le silicium pur est aujourd'hui utilisé pour ses propriétés semi-conductrices dans les circuits intégrés.

Il existe deux types de silicium dans la nature, le silicium organique et le silicium minéral qui est le principal constituant de l'écorce terrestre après l'oxygène. On le trouve sous forme amorphe ou cristalline dans de nombreuses roches.

Dans sa forme la plus simple, il est composé d'un atome de silicium et de deux atomes d'oxygène (SiO_2) [17].

Le silicium est un élément électropositif, tétravalent, métalloïde de masse atomique 28. A l'état naturel, on trouve toujours le silicium sous forme oxydée, il a une forte affinité pour l'oxygène, la forme oxydée est une forme pauvre en énergie et peu réactive [18].

La structure du silicium est la même que celle du diamant (cubique Fd3m), a une bande interdite de $\Delta E=1.12\text{eV}$, avec le dopage on obtient deux type de silicium le (n) et le(p).

La conduction dite type n (négative) est assurée par des électrons, la conduction de type p (positive) est assurée par des trous [19].

I.7.2. Le silicium poreux :

Le silicium poreux occupe une place intéressante dans l'électronique moderne, son champs d'application s'est fortement élargit.

Le silicium poreux se présente comme une structure spongieuse alternant cristallites (silicium) et pores (vide).

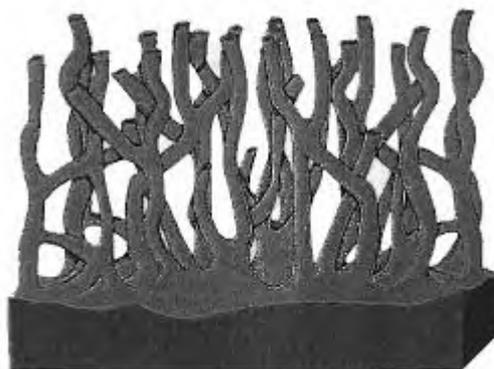


Figure I.4 : Coupeschématiqued'une couche de silicium poreux

I.7.2.1.Fabricationdu silicium poreux:

Il existe plusieurs méthodes de fabrication du silicium poreux, ou nanocristalline [20]. Parmi ces méthodes on s'intéresse à l'anodisation électrochimique car elle permet d'obtenir des couches de silicium poreux.

Le silicium poreux est produit par une gravure de silicium cristallin dans un électrolyte à base d'acide fluorhydrique (HF) dans une cellule électrochimique par l'anodisation électrochimique du silicium ou ce dernier est le substrat qui constitue l'anode et une électrode (en platine) qui est la cathode[21].

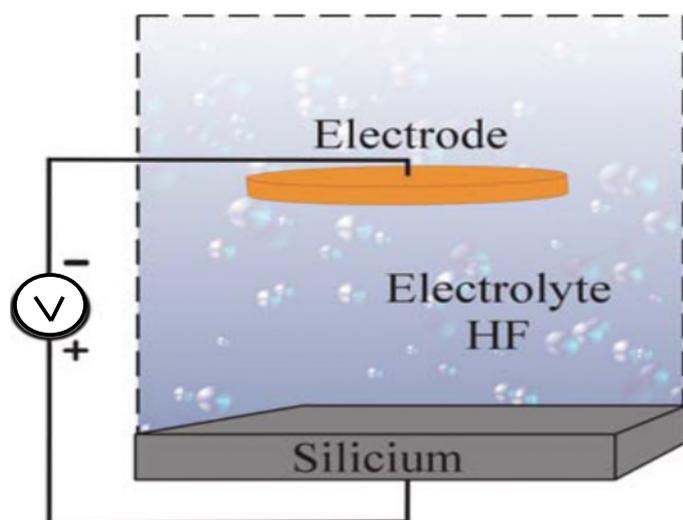


Figure I.5 : principe de l'attaque électrochimique

- Les charges électriques positives sont injectées par le générateur de courant.
- Les charges traversent le silicium, jusqu'à l'interface avec l'électrolyte.
- Les ions fluor migrent vers cette interface, sous l'effet du champ électrique.
- La combinaison des ions F^- avec les charges positives (+) provoque l'arrachement des atomes de silicium [22].

I.7.2.2. Règles d'obtention des pores :

Avant la polarisation du silicium et l'obtention du poreux, nous traçons d'abord la caractéristique densité de courant-potentiel (J-V) de Si dans l'acide fluorhydrique pour s'assurer des bonnes conditions opératoires.

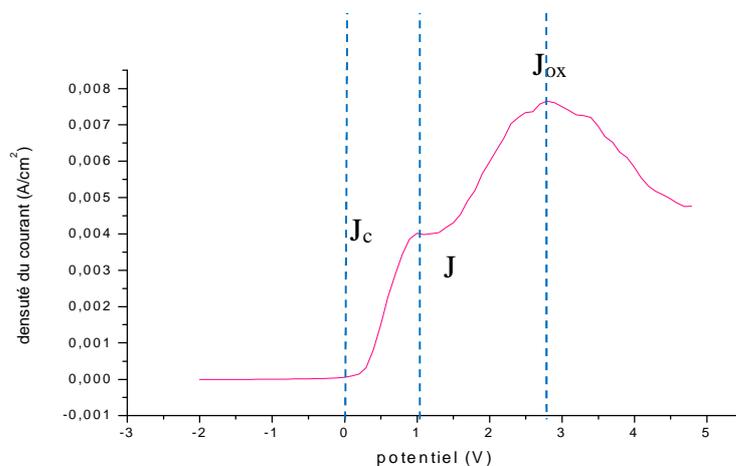


Figure I.6 : caractéristique J-V de l'interface Si/HF du silicium de type n⁺

La Figure I-6 montre la caractéristique densité de courant-potential (J-V) obtenue sur un substrat de silicium de type n dans un milieu HF, on observe trois zones :

Au niveau de la première zone il y a formation des pores qui est due à une dissolution localisée, pour des densités de courant inférieures à une valeur appelée densité de courant critique J_c .

Pour la formation des pores, la demi-réaction anodique peut être écrite comme suit :



Au niveau de la deuxième zone qui est une zone de transition J, on peut obtenir une porosité très intense et un début de polissage de la surface du substrat.

Au niveau de la troisième zone J_{oxc} est le polissage électrochimique, cette zone est due à la dissolution homogène [23].

Dans le cas de l'électro-polissage, la réaction proposée est :



I.7.2.3. Les paramètres influençant les pores:

I.7.2.3.1. Nature du substrat :

Les différents types de morphologies et la géométrie du silicium poreux sont contrôlés et classifiés selon :

- Type de substrats utilisés dopage (n,p) détermine le type de silicium poreux : nano, méso ou macroporeux [24].
- Niveau de dopage (résistivité).
- L'orientation cristallographique du substrat détermine également la direction de propagation des pores au sein du silicium poreux [25].

I.7.2.3.2. Densité du courant :

La densité du courant d'anodisation est un paramètre essentiel pour le contrôle de la morphologie du silicium poreux. Pour une concentration d'acide fluorhydrique donnée la vitesse de gravure et la porosité augmente avec la densité du courant. Comme le montre le modèle de Lehmann et Gösele [26].

Il existe deux principaux régimes de courant d'anodisation qui sont en fonction de la valeur de la densité de courant :

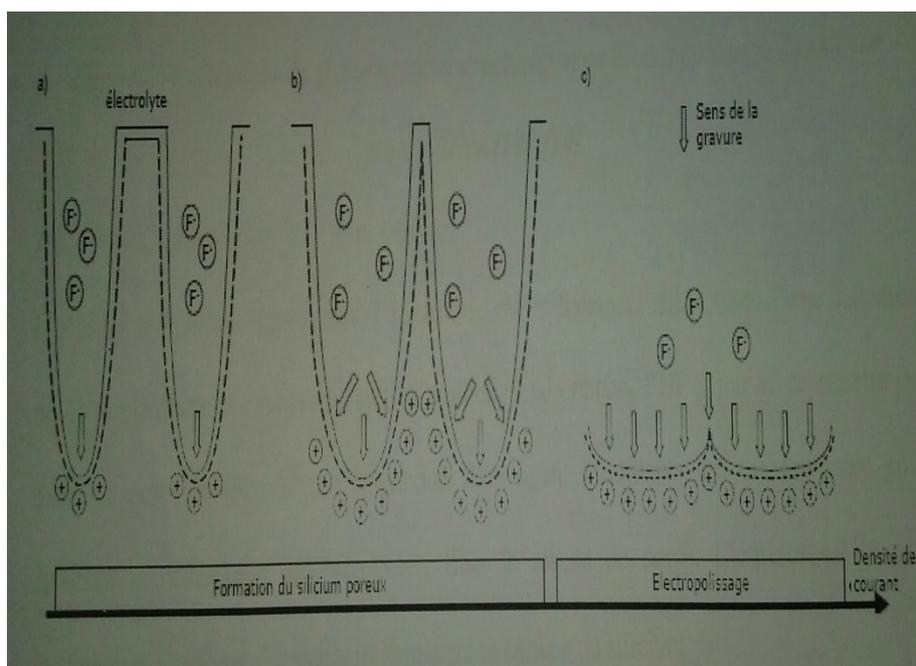


Figure I.7 : influence de la densité de courant sur les régimes d'anodisation

- a) Faible densité de courant : gravure localisée au fond des pores.
- b) Moyenne densité de courant : élargissement des pores.
- c) Forte densité de courant : régime d'électro-polissage.

I.7.2.3.3. Composition d'électrolyte :

L'acide fluorhydrique composant l'électrolyte est initialement en dilution dans l'eau à hauteur de 48% maximum, car le silicium est hydrophobe, le HF pur ne pénètre pas dans les pores initiés ; l'éthanol est le plus couramment utilisé, car il mouille parfaitement la surface du silicium.

Pour une même densité de courant et une concentration faible en HF, la quantité des ions fluor est faible, la gravure est lente ce qui favorise une propagation latérale, par contre pour une concentration forte en HF, la gravure est rapide et une croissance anisotrope des pores et une gravure au fond des pores [27].

I.7.2.4. Les types de Si poreux :

Selon le diamètre des pores on distingue trois types de silicium poreux.

I-7-2-4-1) Le silicium nano-poreux :

Le silicium nano-poreux est obtenu à partir d'un substrat de type p moyennement dopé, il peut également être obtenu à partir d'un substrat de type n faiblement dopé et éclairé.

Sa morphologie est spongieuse, homogène et isotrope [28]. Ces pores ont un diamètre compris entre 1 et 5 nm [29].

I.7.2.4.2. Le silicium macroporeux :

Ce type de pores est obtenu à partir d'un substrat de type n ou p faiblement dopé, pour ces deux types l'attaque est anisotropique les macrospores se propagent dans deux orientations privilégiées. Le type n nécessite l'obscurité et le type p nécessite un électrolyte non aqueux contenant d'HF. Ces pores ont un diamètre compris entre 0.1 et 10 μm [28, 29].

I.7.2.4.3. Le silicium méso-poreux :

Il est obtenu à partir du silicium de type p^+ ou n^+ (fortement dopé). La gravure s'effectue sans problèmes de fait de la forte concentration des porteurs dans le matériau. Ces pores ont un diamètre compris entre 10 et 100 nm [29].

I.7.2.5. Les caractéristiques du silicium poreux :

I.7.2.5.1. La porosité :

C'est le rapport entre le volume poreux et le volume total de la structure poreuse généralement exprimée en %.

Cette caractéristique macroscopique peut être mesurée par gravimétrie. Il est important de noter que la porosité est une valeur moyenne et que pour la même porosité, différentes morphologies de matériau peuvent être obtenues [30].

I.7.2.5.2. Surface spécifique :

La surface spécifique est la surface de silicium accessible (appelé surface développée) par unité de volume de matière poreuse ; elle est définie comme étant le rapport entre la surface développée et le volume de la couche poreuse. Cette surface spécifique est généralement déterminée par mesure BET (méthode Brunauer, Emmett et Teller), qui consiste en l'adsorption d'un gaz sur toute la surface du matériau poreux [31]. La surface spécifique peut atteindre jusqu'à 800 m^2/cm^3 .

I.7.2.5.3. La morphologie :

La morphologie du silicium poreux, c'est-à-dire essentiellement la taille et la forme de ses pores, est assez compliquée et dépend principalement du type du substrat utilisé pour l'anodisation.

I.7.2.5.4.Épaisseur :

L'épaisseur des couches du silicium poreux croît linéairement avec le temps d'anodisation, et peut être déterminée soit par la pesée de l'échantillon si sa porosité et ses démentions latérales son connues, soit par observation en coupe par microscopie électronique à balayage MEB [32].

I.8.Applications du silicium poreux :

Grâce à ses propriétés, le silicium poreux permet de nombreuses applications dans des domaines très différents.

Parmi ces domaines on peut citer :

- La microélectronique.
- Le photovoltaïque.
- L'optoélectronique.
- La détection chimique :

La grande surface spécifique de silicium poreux et sa forte réactivité chimique font de lui un matériau propice pour l'analyse de gaz ou d'un liquide in situ.

L'introduction d'un gaz dans une structure de silicium poreux provoque un changement de ses propriétés électriques et optiques [33].

I.9. Bibliographie du chapitre I

- [1] X. Wang, J. Song, J. Liu, Z.L. Wang, Science, 316 (2007) 102.
- [2] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback and H. Shen, J.App.Phys., 85 (1999) 2595.
- [3] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.I. Gardette, Euro.polym.J, 38(2002) 1349.
- [4] Ü. Özgür et al, J. Appl. Phys, 98(2005)041301.
- [5] O. Lupan, T. Pauporté, V.V. Ursaki, I.M. Tiginyanu, Optical Materials, 33 (2011) 914.
- [6] K-I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin Solid Films, 1 (1986) 102.
- [7] Z. Ben Ayadi, L. El Mir, K. Djessas, S. Alaya. Thin Solid Films, 517(2009) 6305.
- [8] R. Nyffenegger, M. Graft, B. Shaaban, M. Gorer, Serley, G. Penner, chemistry of materials, 10(1998) 1120.
- [9] A.S. Perl, Am. Ceram. Soc. Bull, 73 (1994) 140.
- [10] K-C. Kim, E-K. Kim, Y-Skim, superlattices and Microstructures, 42(2007) 246.
- [11] T.J. Bukowski, F. McCarthy, G.T. Dawley, and B.J.J. Zelinski, Integrated Ferroelectrics, 17 (1997) 339.
- [12] C.R. Gorla, N.W.E. Manetoglu, S. liang, W.E. Mayo, Y.lu, M. Wraback, J. App. phys., 85(1999) 2595.
- [13] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevin, j.Am.chemistry, 57(1953) 2850.
- [14] J. X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, H. Huang, L. Vayssières, Nanotechnology, 17(2006) 4995.
- [15] X. Wang, J. Sang, J. Liu, Z. L. Wang, Science, 316 (2007) 120.
- [16] J. Garnie, Thèse de Doctorat, Ecole National Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).
- [17] H. Chenoufi : Optimisation du procédé technologique de réalisation d'une cellule solaire par technique de diffusion. Mémoire de magistère (2005).
- [18] B. Dridi Rezgui, Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale : Matériaux de Lyon (2010).
- [19] W. Lang, P. Steiner and F. Kozlowski, in: Porous Silicon Science and Technology, Eds. J.-C. Vialand J. Derrien (Springer, Berlin/Les Editions de Physique, France, 1995) p. 293.
- [20] D. Deresmes, V. Marissael, D. Stivenard, C. Ortega, Thin solid Films 255(1995) 258.
- [21] A. Halimaoui, in: Porous Silicon Science and Technology, Eds. J.-C. Vial and J. Derrien (Springer, Berlin/Les Editions de Physique, France, 1995) p.33.
- [22] S.K. Dutta, S.M. Hossin, S. Chakraborty, and H. Saha, Phys.Stat.Sol, 191(2002) 535.

- [23] J.-N. Chazalviel, in: Porous Silicon Science and Technology, Eds. J.-C. Vial and J. Derrien (Springer, Berlin/Les Editions de Physique, France, 1995) p. 17.
- [24] N. Ghellai, Z. Fekih, F-Z. Otmani, N-EChabane-Sari et N.Gabouze, Revue Synthèse, 17(2008).
- [25] K. Ait-Hamouda, N.Gabouze, T.Hadjersi, N.Benrekaa, R.Outemzabet, H.Cheraga, K. Beldjilali, Br.Mahmoudi, SolarenergyMaterials&solarcells 76 (2003)535.
- [26] L.A.Balagurov, S.C.Bayliss, V.S.Kasatochkin, E.A.Petrova, B.Unal, D.G.Yarkin, Journal of Applied physics 90, (2001)4543.
- [27] H.Kondoh, C.Kadama, H. Sumida, H.Nozoge.J.Chem.phys,111(1999)1175.
- [28] Z. Fekih, Thèse de doctorat, université Abou Baker Belkaid-Tlemcen (2013).
- [29] L. DeStefano, I. Rendina, L. Moretti, S. Tundo, A.M. Rossi, Applied Optics 43 (2004) 167.
- [30] H. Foll, Appl. Phys. A, 53(1991) 8.
- [31] R.L.Smith and S.D.Collins, J.Appl.Phys, 71(1992)8.
- [32] N.Zouadi, Thèse de Magistère, Université Houari Boumediene (2006).
- [33] G.Lerondel, thèse de Doctorat, l'Université Joseph Fourier - Grenoble I (1997).

II.1.Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons décrire la préparation de nos échantillons, le principe et les conditions expérimentales des techniques utilisées au cours de ce travail pour le dépôt de ZnO sur le silicium, la préparation du silicium poreux et le dépôt de ZnO sur ce dernier. Puis nous allons présenter les méthodes de caractérisation.

II.2. Conditions expérimentales:

Dans cette partie, les conditions de dépôt de l'oxyde de zinc et les conditions d'élaboration du silicium poreux seront présentées.

II.2.1. Les conditions expérimentales utilisées dans le cas de la fabrication du silicium poreux:

II.2.1.1.La cellule électrochimique :

La fabrication du silicium poreux s'effectue dans une cellule en polytrifluorochloréthylène munie d'un fond en cuivre qui assure le contact arrière du substrat. Ce dernier est fixé sur le disque en cuivre sur la surface arrière avec la laque d'argent. Le contact ohmique est réalisé avec l'indium gallium (InGa) eutectique, à cela s'ajoute un dispositif cylindrique disposant d'un orifice, par lequel le silicium apparent peut être en contact avec l'électrolyte par le joint qui détermine le diamètre de cette surface comme l'illustre le schéma dans la figure II.1 :

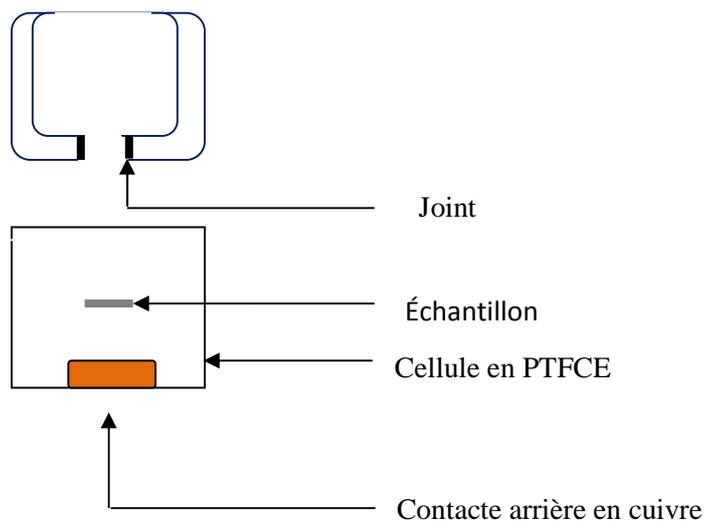


Figure II-1 : schéma de la cellule utilisée pour la formation de silicium poreux

II.2.1.2. Les différentes électrodes :

Dans ce présent travail nous avons utilisé un système à deux électrodes

✓ Electrode de travail :

Pour la réalisation de ce processus nous avons utilisé des échantillons de silicium de surface $1 \times 1 \text{ cm}^2$ découpés à partir d'une plaquette de silicium qui est de type n, d'orientation (100) et résistivité (0,1 à 0,01) $\Omega \cdot \text{cm}$ à l'aide d'un stylo diamanté; nous procédons à leur nettoyage d'abord avec de l'acétone puis, avec de l'éthanol et en fin rinçage à l'eau dés-ionisée. Nous mettons à chaque fois les échantillons dans une cuve à ultrason à 50°C pendant 15 mn et nous les séchons avec de l'azote.

Après le nettoyage, les échantillons de silicium sont fixés au fond de la cellule, sur le cuivre, pour qu'ils constituent ensemble l'électrode de travail ; à cette électrode de travail nous avons appliqué une densité de courant de 50 mA/cm^2 .

Le courant correspondant est calculé comme suit : $J=I/S$

I : courant appliqué

S : surface de l'électrode

J : la densité de courant appliquée

Avec $S=0.19 \text{ cm}^2$ et $J=50 \text{ mA/cm}^2$ on trouve $I=9.5 \text{ mA}$.

✓ La contre électrode :

La réalisation des pores sur le silicium nécessite une solution acide d'HF (acide fluorhydrique) qui nécessite l'utilisation d'électrodes en métaux nobles résistants à l'effet de cet acide, dans notre cas nous avons utilisé une électrode en Or.

Cette électrode joue au même temps le rôle d'électrode de référence car elle est reliée au câble de la contre électrode et à celui de l'électrode de référence émanant du potentiostat.

Nous avons utilisé une solution de concentration 10% en HF/Ethanol comme solution électrolytique.

II.2.2. Les conditions expérimentales utilisées dans le cas de dépôt de ZnO sur le silicium et le silicium poreux:

II.2.2.1. Cellule électrochimique :

Dans ce cas nous avons utilisé un bécher en verre pyrex car notre expérience se déroule dans des conditions de températures élevées.

II.2.2.2. Les différents types d'électrodes :

- ✓ **Electrode de référence** : toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode saturée en chlorure d'argent ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$; $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0.24 \text{ V/ENH}$ à 25°C).
- ✓ **Contre électrode** : Ce type d'électrode utilisée au cours des essais électrochimiques, est une plaque de platine de forme carrée d'une aire de 0.25cm^2 . La plaque de platine est maintenue parallèlement à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant.
- ✓ **Electrode de travail** : Dans notre travail nous avons utilisé deux types de substrats (silicium et le silicium poreux) comme électrode de travail. Chaque électrode de travail subit un traitement préalable avant d'être introduite dans la cellule électrochimique.
Ce type d'électrode est le siège de réaction électrochimique.

❖ Préparation de l'électrode de travail de silicium plan :

A partir d'une plaquette de silicium type nd'orientation (100) et la résistivité ($0.1 \text{ à } 0.01 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) ; on a découpé les plaquettes de silicium en échantillons de surface de $0,6 \text{ cm}^2$ à l'aide d'un stylo diamanté.

Nous avons nettoyé les échantillons obtenus d'abord avec de l'acétone puis, avec de l'éthanol et nous les avons mis à chaque fois dans l'ultra-son à 50°C pendant 15mn puis nous les avons séchés avec de l'azote.

Nous avons gratté la surface arrière de ces échantillons avec de l'indium-gallium (InGa) pour assurer le contact arrière, ensuite nous l'avons fixé sur une tige en cuivre avec la laque d'argent, l'ensemble est ensuite enrobé dans une colle isolante et inerte de façon à ne faire apparaître que la surface de silicium à attaquer. Pour obtenir enfin une électrode de travail :

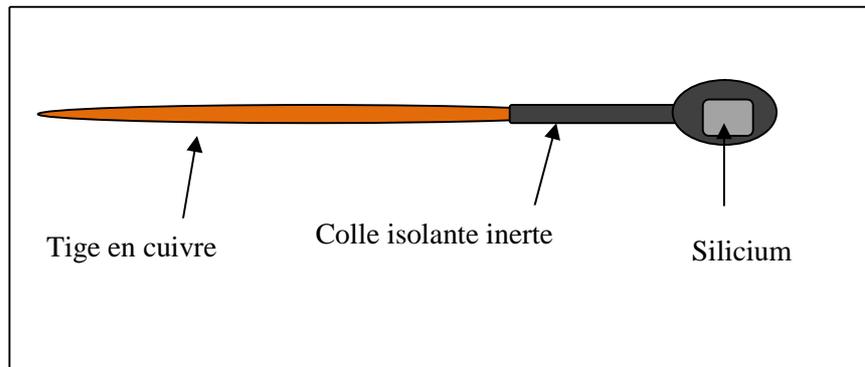


Figure II.2 : électrode de travail en silicium monté sur une tige de cuivre.

Cette électrode de travail est immergée dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) 5% pendant 10 secondes puis séchées à l'azote avant d'effectuer le dépôt, et cela dans le but d'éliminer toute trace d'oxyde qui affecte notre système électrochimique.

❖ **Préparation de l'électrode de travail de silicium poreux :**

Après avoir réalisé des substrats de silicium poreux à partir de plaquette de type n, d'orientation (100) et de résistivité (0.1 à 0.01) Ω .cm, nous les avons utilisé pour la réalisation des électrodes de travail. Nous avons laissé uniquement la partie poreuse comme surface active (Figure II-3).

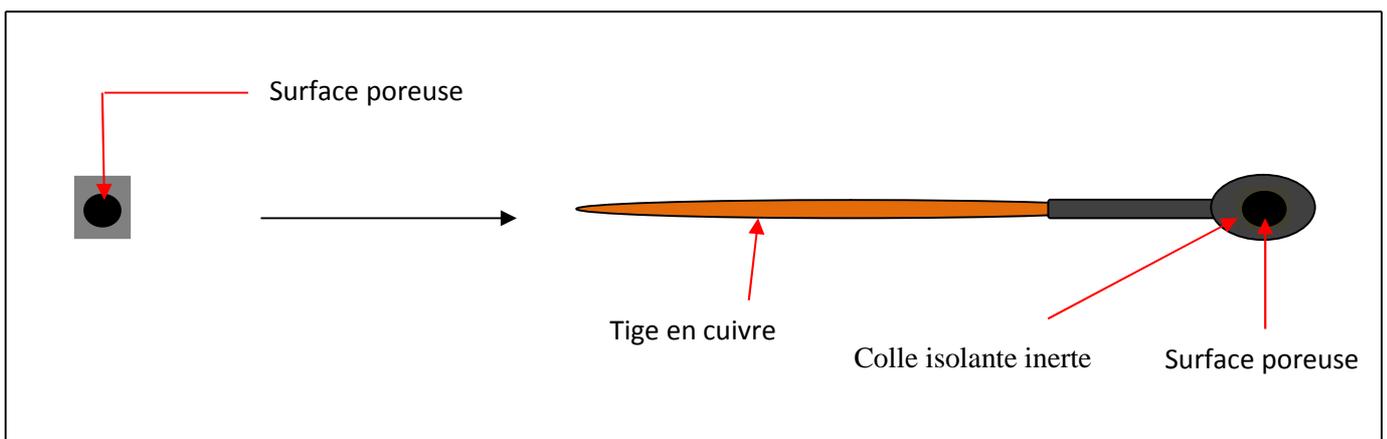


Figure II.3 : électrode de travail en silicium poreux monté sur une tige de cuivre.

II .2.2.3. Solution électrolytique :

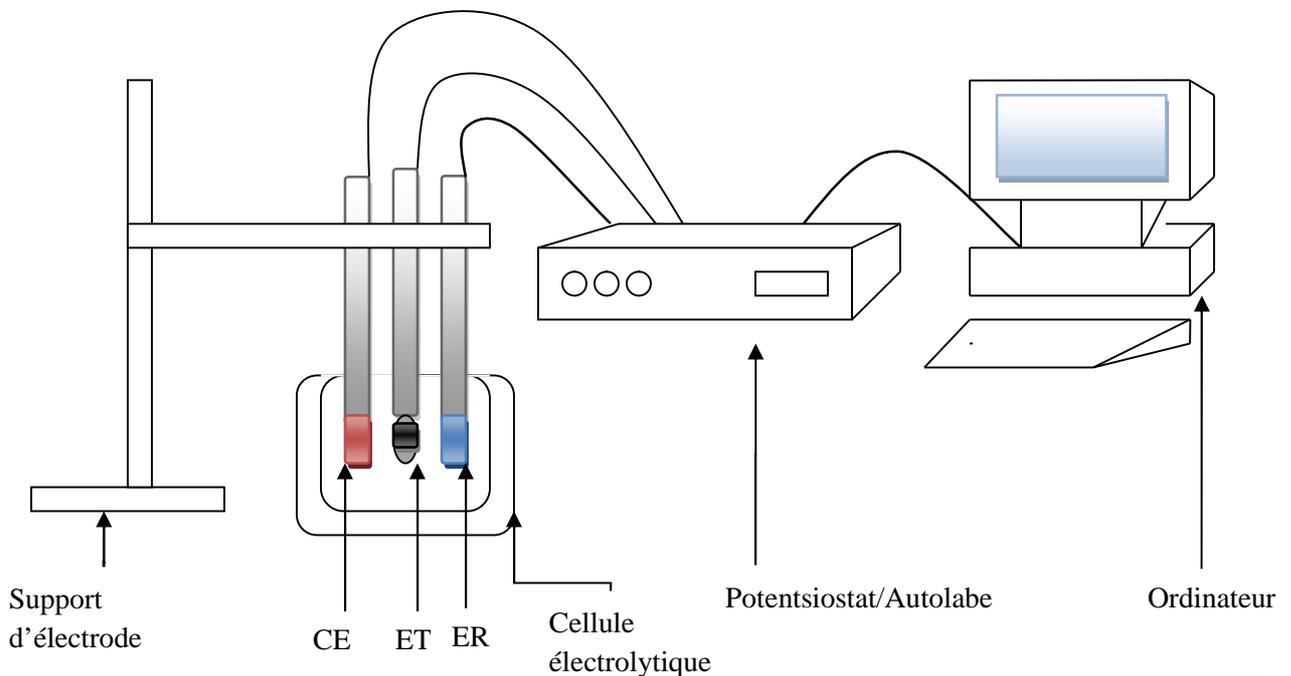
L'oxyde de zinc est déposé par électro-réduction à partir d'une solution obtenue par la dissolution d'une quantité de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ avec une quantité de KNO_3 dans le but d'obtenir une concentration de $5 \cdot 10^{-3} mol/l$ de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et une concentration de $0,1 mol/l$ de KNO_3 dans 100ml d'eau dés-ionisée. A cet effet, nous avons calculé les masses de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et de KNO_3 qu'il faut dissoudre, ainsi nous avons obtenu :

La masse de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: $m_1 = 0,148 g$

La masse de KNO_3 : $m_2 = 1,011 g$

Nous avons mélangé ces deux quantités avec 100ml d'eau dés-ionisée dans un bécher, nous avons ensuite agité la solution grâce à un agitateur magnétique, après que les deux poudres soient bien dissoutes nous avons obtenu une solution homogène qui a été utilisée comme électrolyte.

II.3. Dispositifs de mesures électrochimiques :



CE : contre électrode, **ET** : électrode de travail, **ER** : électrode de référence.

Figure II.4: Schéma du système utilisé pour l'électro-dépôt de ZnO.

II.4.Méthode électrochimiques utilisées :

II.4.1. La voltampérométrie cyclique :

Cette méthode consiste à imposer à l'électrode de travail un balayage en potentiel en fonction du temps et à mesurer l'intensité du courant résultant des réactions électrochimiques. La courbe présentant la variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel est appelée : voltampérogramme.

Par convention, lorsqu'un courant négatif traverse la solution on parle de courant cathodique et de courant anodique lorsque celui-ci est positif [1].

II.4.1.1.Principe de la méthode :

La voltampérométrie cyclique est une technique de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert d'électrons puisque l'on trace la même courbe voltampérogramme les courbes d'oxydations et de réduction, le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode. Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'électrolyte, puis chute lorsque la concentration de l'électrolyte est en baisse autour de la surface de l'électrode. Lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel qui réoxydera le produit formé lors de la première réaction de réduction, et produit un courant de polarité inversée lors du balayage suivant. Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la Figure II -5.

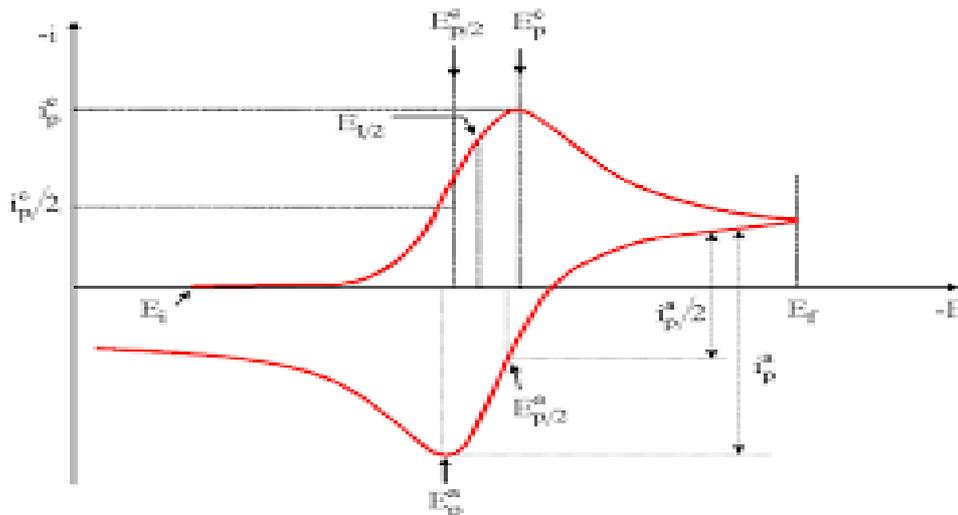


Figure II.5: L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

- I_{pa} , I_{pc} : Courant de pic anodique et cathodique.
- E_{pa} , E_{pc} : potentiel de pic anodique et cathodique.
- $E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.
- ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

II.4.2. La chronoampérométrie :

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer une tension constante à l'électrode de travail et enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps. Cette méthode présente surtout un intérêt principal dans le cas des processus avec formation des phases nouvelles sur l'électrode; elle permet alors de mettre clairement en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline du dépôt [2].

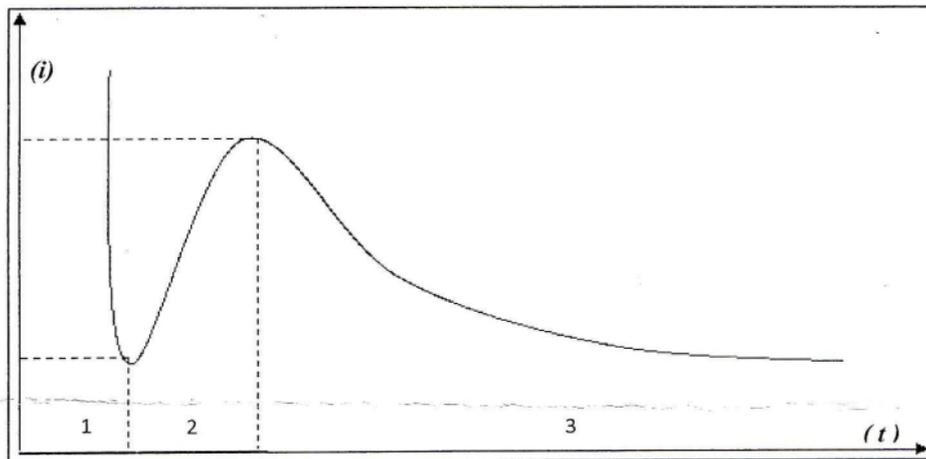


Figure II-6 : la courbe courant-temps correspondant à la formation des germes tridimensionnels.

- Zone 1 : Correspond à la décharge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des germes.
- Zone 2 : Correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.
- Zone 3 : Correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction.

II.4.3. La chronopotentionmétrie:

La chronopotentionmétrie consiste à mesurer la variation du potentiel en fonction du temps pour un courant constant imposé à l'électrode de travail dans un circuit fermé. Le passage d'un courant anodique entraîne l'oxydation des espèces électro-actives se situant à la surface de l'électrode.

II.5.Méthodes de caractérisations :

Pour caractériser les dépôts réalisés nous avons utilisé les méthodes suivantes :

II.5.1. La microscopie à balayage électronique (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une méthode à haute résolution qui est utilisée pour visualiser l'image d'une surface film à l'échelle micrométrique ou nanométrique elle peut aussi nous renseigner sur la taille des grains [3].

II.5.1.1. Principe de la méthode :

Cette analyse est basée sur l'exploration de la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet [3].

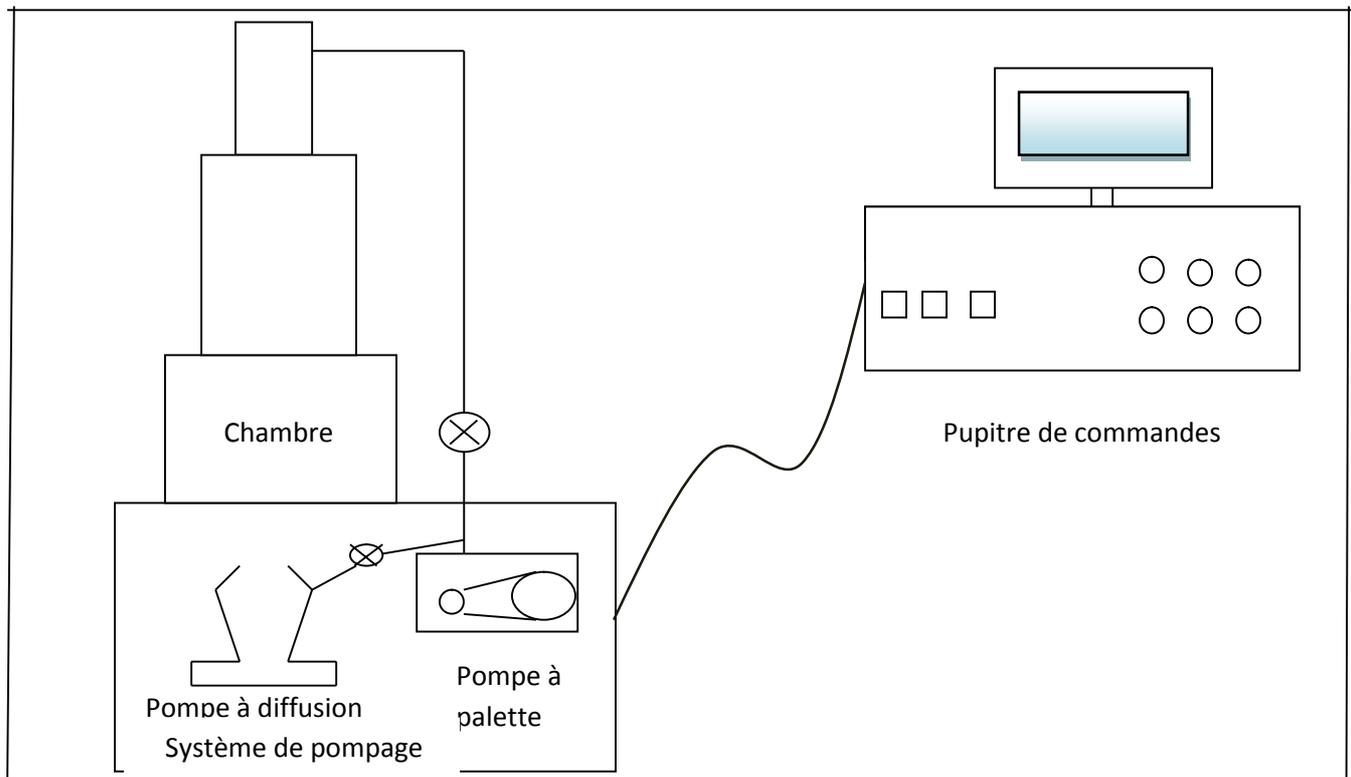


Figure II.7: Vue générale d'un MEB

II.5.2. La diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale indispensable dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins). Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, et aussi de déterminer les contraintes résiduelles, la forme et la taille des grains.

II.5.2.1. Principe de la méthode :

Le principe de cette méthode repose sur la diffraction des rayons X monochromatique par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié. Comme est représenté dans la Figure II-8 :

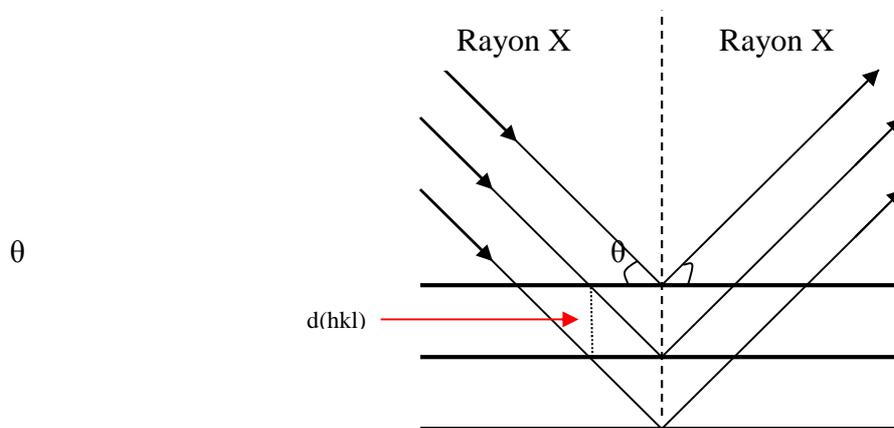


Figure II.8 : schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X.

La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée [4] :

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n \lambda \dots\dots\dots(1)$$

Avec

$d_{(hkl)}$: Distance inter-réticulaire, c'est-à-dire les plans séparant les plans d'indice (hkl) .

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la réflexion.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayon X en (Å).

II.5.3. La spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le principe de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence et enfin un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [5].

II.5.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(FTIR):

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise [6].

II.6. Bibliographie du chapitre II

- [1]P. Allongue, F. Maroun, J. Phys. : Condens. Matter 18, S97 (2006).
- [2]W. Plieth, “Electrochemistry for Materials Science”, Elsevier, Oxford(2008).
- [3]D. Samake, Thèse de doctorat, Université de Bamako (2009).
- [4]P. Zhang, P.S. Kim and T.K. Sham, J. Appl. Phys. 91 (2002) 6038.
- [5]Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, Edit. Frank A. Settle, Edit. Prentice Hall, U.S.A, (1997).
- [6]B. Boudine, Thèse de doctorat d'état Université Mentouri de Constantine (2005).

Introduction

La déposition des couches minces sur des substrats semi-conducteurs a suscité beaucoup d'attention tant du point de vue fondamental qu'appliqué. Récemment, l'électrodéposition a été utilisée comme méthode alternative pour l'obtention de ces structures. Les propriétés de ces couches minces dépendent des conditions d'élaboration.

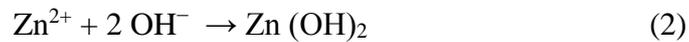
Ce chapitre sera donc consacré à l'élaboration des couches minces de ZnO par la méthode d'électrodéposition. L'effet des conditions opératoires sur la nature des dépôts de ZnO en milieu nitrates, sur deux substrats différents (Si et Si poreux) est étudié et les dépôts obtenus sont systématiquement caractérisés par la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie UV-visible.

Ce chapitre est subdivisé en trois parties. La première partie sera consacrée à l'élaboration des couches minces de ZnO sur du silicium Si (100) de type n en milieu nitrate de zinc. La deuxième partie sera consacrée à l'électrodéposition des couches minces de ZnO sur Si poreux. La troisième partie sera quant à elle dédiée à l'application de couches minces de ZnO obtenue sur Si et Si poreux comme capteurs de gaz des vapeurs de NH₃ et de CO₂.

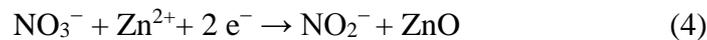
Partie III.1

Électrodéposition de ZnO sur Si(100): Influence du potentiel de dépôt.

Le mécanisme de formation de ZnO par voie électrochimique en milieu nitrate est bien connu [1-8] pour être initié par la réduction des ions nitrate, qui produit des ions hydroxyde, suivie de la précipitation de Zn (OH)₂. La conversion de Zn (OH)₂ en ZnO se produit dans une étape ultime due à l'effet de température [6, 9]. La séquence du dépôt de ZnO peut être résumée par les équations suivantes:



La réaction globale correspondante est:



III.1.1 Comportement voltampérométrique

Avant l'élaboration de ZnO par chronopotentiométrie, nous avons jugé utile de considérer le comportement voltampérométrique du dépôt de ZnO. La **figure III. 1** présente un voltampérogramme obtenu à partir du potentiel en circuit ouvert de l'électrode, en balayant dans le sens des potentiels plus négatifs.

Au balayage aller dans le sens 1, on constate que le courant reste nul sur une large gamme de potentiel comprise entre -0.5V et -1.1V. A partir de -1.1V une brusque augmentation du courant cathodique avec le potentiel est observée correspondant à la formation de ZnO.

Au balayage retour dans le sens 2, aucun pic anodique n'est observé, ce qui indique que l'électrodéposition de ZnO est une réaction irréversible et que le ZnO formé est stable.

A la lumière de ces résultats, nous avons choisi ces trois potentiels (-1.1V, -1.2V et -1.3 V/ ECS) pour réaliser le dépôt de ZnO.

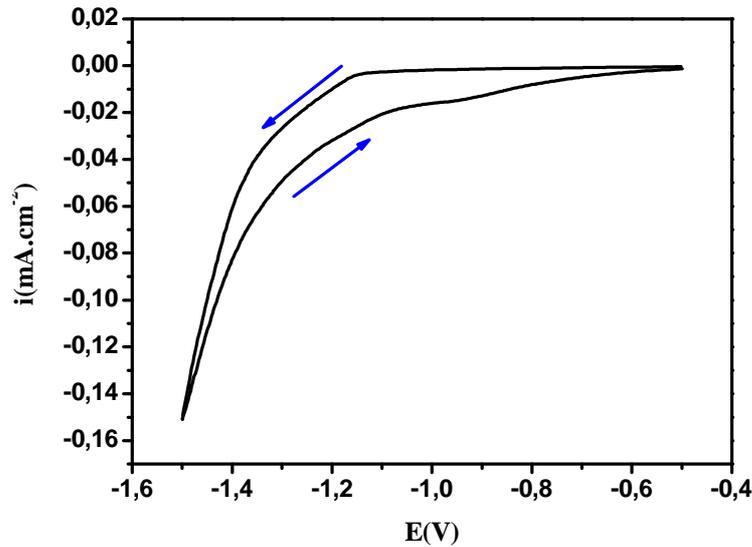


Figure III.1: Voltampérométrie cyclique réalisée sur un substrat en silicium (100) de type n en milieu $[ZnO]=5 \cdot 10^{-3} M$ et $[KNO_3] = 0.1M$ $T=70^{\circ}C$ et $V_b= 0.02 V/s$.

III.1.2. Caractérisation morphologique et structurale des films

III.1.2.1. Caractérisation structurale

Pour déterminer la cristallinité et l'orientation des couches élaborées, nous avons utilisé la diffraction des rayons X.

Les diffractogrammes des rayons X (**figure III.2**) obtenus à différents potentiels d'électrodéposition sur Si(100), montrent tous une structure polycristalline. Sur la figure, on observe des pics situés à $2\theta = 31.77^{\circ}$, 34.44° , 36.32° , 47.8° , correspondant aux plans réticulaires (100), (002), (101), (102). Ces résultats montrent que les nanostructures de ZnO exhibent une structure wurtzite (JCPDS N°. 36-1451).

Nous constatons que sur le spectre (**figure III.2(b)**) l'intensité du pic correspondant à (002) est très intense par rapport aux autres pics, ce qui correspond à une orientation préférentielle (002) selon l'axe c de la structure hexagonale de ZnO. Cela indique une bonne cristallinité de ZnO obtenue à -1.2V durant 30 min.

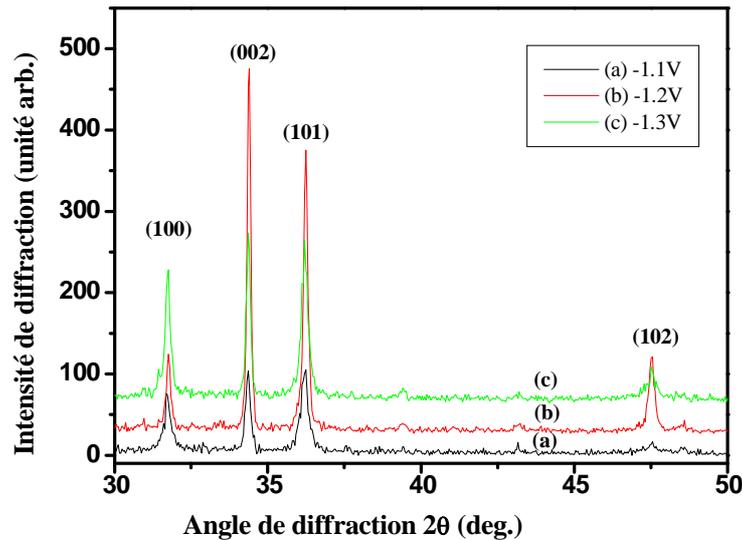


Figure III.2: Diffractogrammes des rayons X d'un dépôt de ZnO déposé sur Si(100) en milieu $[Zn(NO_3)_2] = 0.005M$ et $[KNO_3] = 0.1M$ à différents potentiels: (a) -1.1V, (b) -1.2V et (c) -1.3V durant 30 min.

III.1.2.2. Caractérisation morphologique

Les films de ZnO obtenus précédemment sur Si(100) à différents potentiels -1.1V, -1.2V et -1.3V/ECS durant 30 min sont caractérisés par microscopie électronique à balayage. Nous constatons que, les dépôts réalisés à ces potentiels présentent des microstructures assez différentes ce qui met en évidence l'effet du potentiel.

Les **figures III.3** montrent les images MEB des films de ZnO déposés sur Si(100) à différents potentiels. Pour un potentiel de -1.1V (**figures III.3 (a et b)**), on obtient des nanotiges qui sont éparpillées sous forme d'agglomérat sur la surface du substrat de Si. En augmentant le potentiel à -1.2V et -1.3V (**figures III.3 (c - f)**), le dépôt est plus dense et les nanotiges tendent à se transformer en fleurs. Chaque fleur contient une multitude de nanotiges uniformes avec des extrémités hexagonales pointées dans des directions différentes, on observe clairement les six arrêtes de l'hexagone (**figure III.3 (d et f)**). On peut noter que les fleurs obtenues à -1.2V sont bien définies et ont une bonne qualité cristalline, ce qui confirme les résultats obtenus par analyse DRX.

L'analyse élémentaire faite par EDS pour le dépôt de -1.2V prouve que ces nanotiges contiennent seulement du zinc et de l'oxygène, signe de l'obtention du ZnO pur.

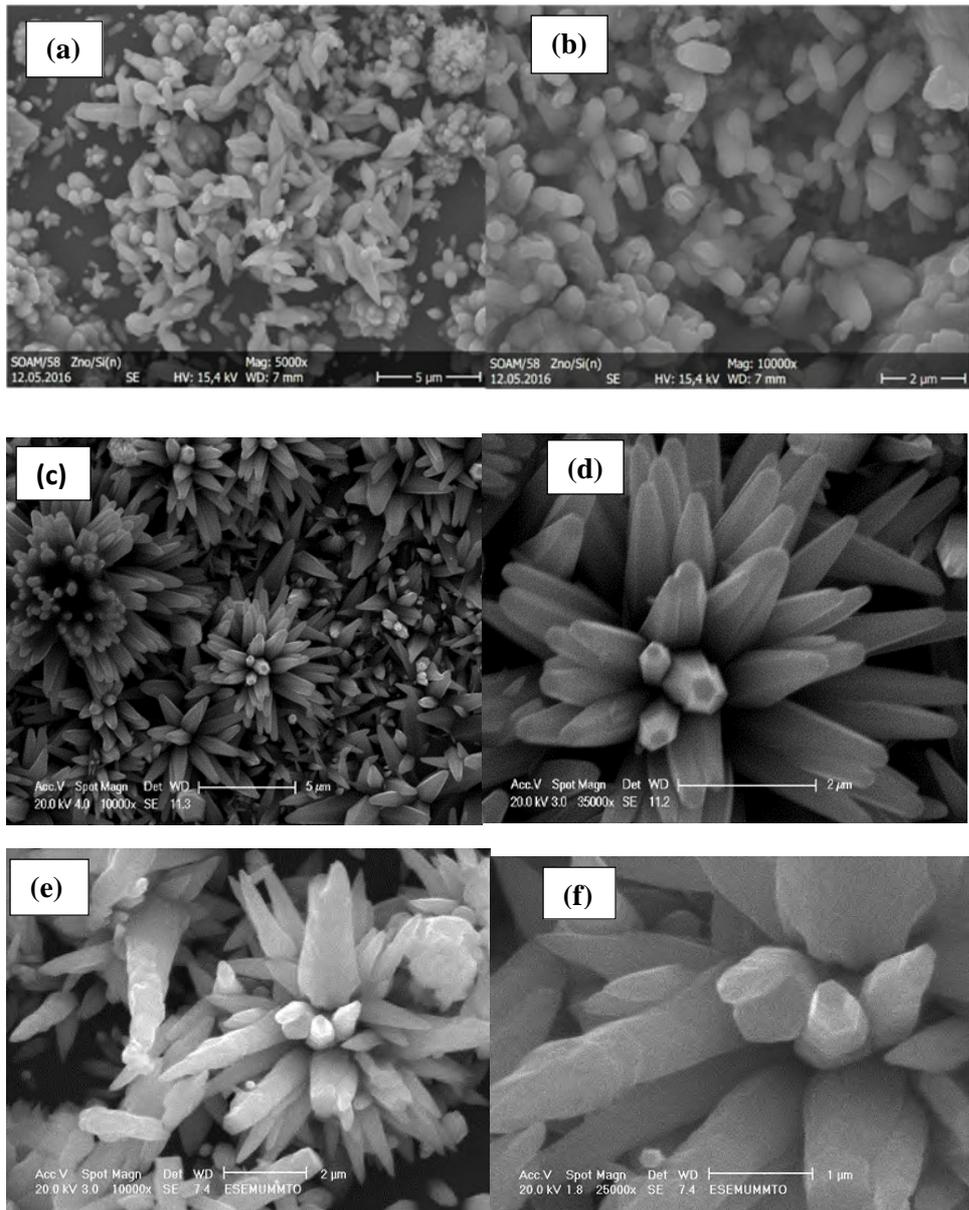


Figure III.3: Images MEB des films minces de ZnO déposés sur Si (100) durant 30 min à différents potentiels (a) et (b) -1.1V, (c) et (d) -1.2V, (e) et (f) -1.3V, (g) spectre EDS de dépôt de -1.2V durant 30 min.

III.1.2.3. Caractérisation par spectroscopie IR (FTIR)

La pureté et la composition des couches minces de ZnO élaborées à -1.2V durant 30 min ont été caractérisées par FTIR et représentées sur la **figure III.4**. Le spectre FTIR observé présente quelques bandes d'absorption bien définies à 505, 1775, 2319 et 3608 cm⁻¹. Le pic d'absorption à 505 cm⁻¹ est un pic significatif pour le métal-oxygène (Zn-O) ce qui confirme que le produit synthétisé est ZnO[10]. Pour les autres pics à 1775 et 3608 cm⁻¹ sont dus aux bandes de vibration de l'eau adsorbée, au groupe hydroxyle sur la surface [11]. La bande à 2319 cm⁻¹ correspond au groupement C-O du CO₂ (contamination par l'air).

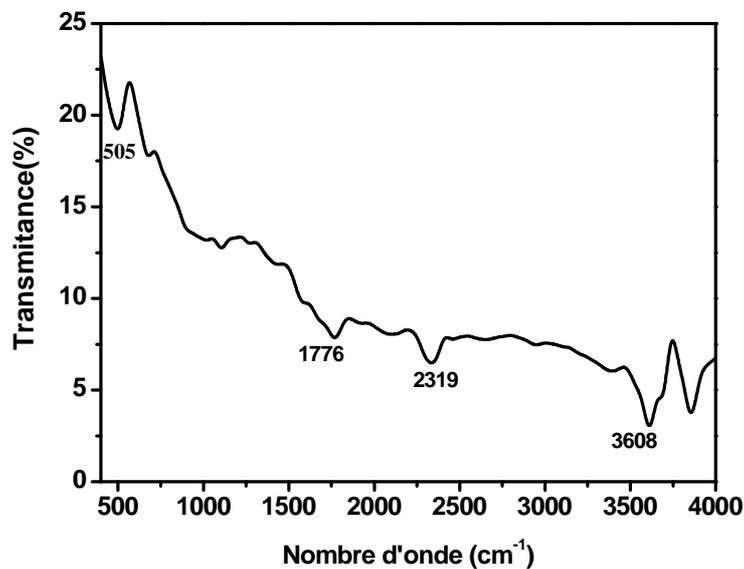


Figure III.4 : Spectre FTIR de la couche mince ZnO déposée à -1.2V durant 30 min sur silicium.

III.1.2.4. Caractérisation par spectrophotomètre UV-Visible

- **Transmission du ZnO : calcul du gap optique**

L'utilisation de la transmission optique permet de déterminer les paramètres et les propriétés optiques des couches minces déposées essentiellement sur un substrat en verre-ITO. Le coefficient d'absorption (α) est lié à la transmittance (T) par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln\left(\frac{T_0(\lambda)}{T(\lambda)}\right) \dots \dots \dots (1)$$

Où : T et T₀ sont des transmittances mesurées avec et sans couche, respectivement.

e : épaisseur de la couche

La figure III.5 présente le spectre de transmission mesuré sur une couche d'oxyde de zinc déposée sur un substrat en verre-ITO.

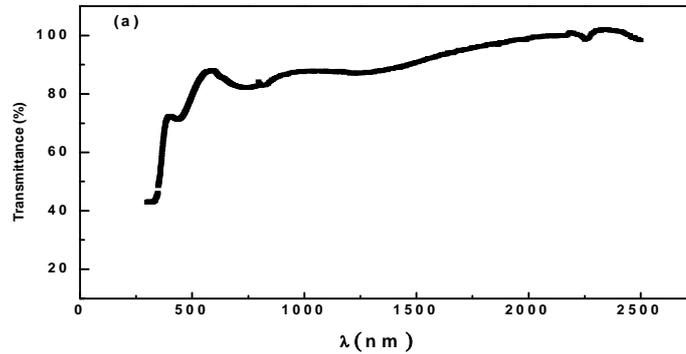


Figure III.5: Spectre de transmission de la couche de ZnO déposée à -1.2V durant 30 sur un substrat en verre-ITO.

La détermination du gap optique E_g est basée sur le modèle proposé par Tauc, où E_g est relié au coefficient d'absorption par :

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \dots\dots\dots(2)$$

A est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe, E_g est exprimé en eV, $h\nu$ est l'énergie du photon en eV ($h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$).

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, on peut déterminer par extrapolation jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$, la valeur du gap optique E_g [12].

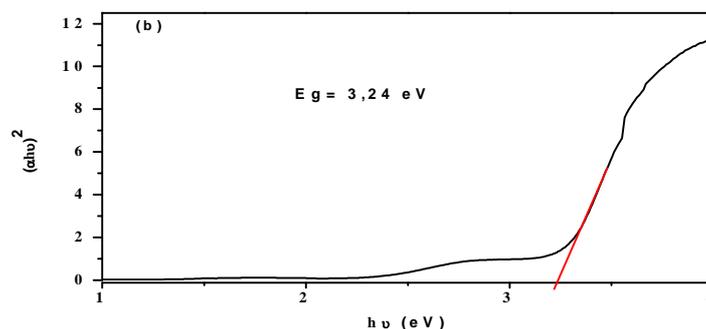


Figure III.6: Détermination du gap optique par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$.

L'extrapolation nous a permis de mesurer la largeur de la bande interdite $E_g = 3,24$ eV (figure III.6). Ce qui est bien en accord avec la valeur de ZnOpure [12].

Partie III.2

Électrodéposition de ZnO sur Si poreux

Dans cette partie, nous présentons la méthode d'élaboration du méso poreux à partir du même substrat (Si-n) puis l'électrodéposition de ZnO sur le silicium poreux, le dépôt obtenu a été caractérisée par DRX, MEB et IR.

III.2.1 Formation du mésoporeux

Pour l'élaboration de notre silicium poreux nous avons utilisé la méthode d'anodisation électrochimique qui consiste à faire varier un paramètre électrique au sein d'un système silicium-électrolyte. On peut travailler soit à une tension constante et un temps variable, soit à un temps constant et tension variable.

Plusieurs études déjà faites sur la morphologie des pores dans le SiP confirment que celle-ci dépend des caractéristiques propres au substrat (le type du substrat, l'orientation cristalline et la concentration du dopant). Elle dépend également des paramètres électrochimiques d'anodisation (la concentration de la solution, en HF, la densité de courant et le temps d'anodisation).

Dans ce travail, nous avons utilisé un substrat de Si de type n, d'orientation (100) et de résistivité (0.1 à 0.01 Ω .cm) ; nous avons fixé les conditions utilisées dans des travaux antérieurs pour réaliser le silicium mésoporeux [13].

III.2.2 Caractérisation morphologique de silicium poreux

La **figure III.7** montre la morphologie obtenue du silicium poreux élaboré, nous remarquons, en vue de face (**figure III.7(a et b)**), la présence de pores de diamètre d'environ 28 nm sur toute la surface. La structure est spongieuse. En coupe on obtient la présence des canaux sur une épaisseur de l'ordre de 50 μ m (**figure III.7(c et d)**).

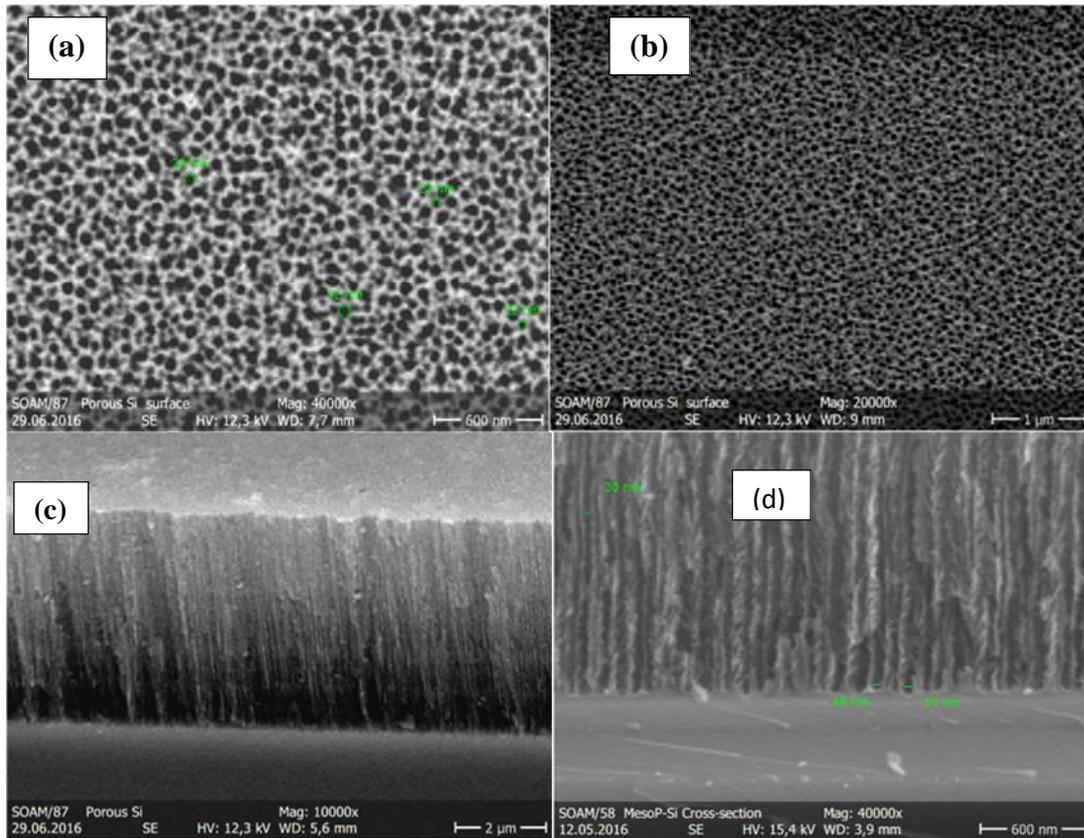


Figure III.7: Observations MEB du silicium poreux, vue de surface (a et b) et vue en section (c et d).

III.1.2.3. Caractérisation de silicium poreux par spectroscopie IR (FTIR)

Afin de suivre l'évolution de la surface de silicium durant les différentes phases de l'attaque chimique, nous avons utilisé le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Tous les spectres ont été collectés en mode de transmission dans la région du moyen infrarouge $4000-400\text{ cm}^{-1}$, à une résolution de 4 cm^{-1} . Les mesures de spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier après la formation du Sip (**figure III.8**) montrent ainsi, que la surface est couverte d'hydrogène.

Le silicium poreux est mis en évidence par les vibrations d'élongation des liaisons Si-Hx, situées à 2092 cm^{-1} [14-17].

Le signal intense situé vers 615 cm^{-1} est assigné au mode de vibration de déformation des liaisons Si-H (mode de balancement)[18]. Les bandes de faible intensité observées autour de 891 et 744 cm^{-1} sont également attribuées à des vibrations de déformation des liaisons Si-H[19]. Une bande située à 1113 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongations des liaisons Si-

O-Si confirmant ainsi la formation d'un oxyde sur la surface [20]. La bande à 2375 cm^{-1} est attribuée à CO_2 .

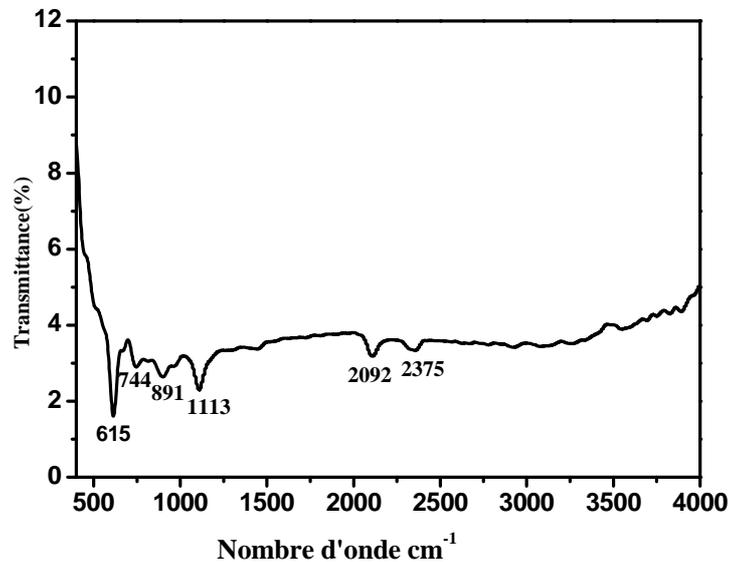


Figure III.8 : Spectre FTIR de silicium poreux

III.2.3. Propagation du dépôt dans les pores

L'imprégnation du silicium poreux par les couches minces de ZnO déposés à -1.2V durant 30 min est validée par une observation directe des échantillons au microscope électronique à balayage et est confirmée par une analyse élémentaire de la composition chimique. Les premiers résultats obtenus du dépôt sur le silicium poreux sont représentés sur la figure III.9.

On remarque que la croissance du dépôt de ZnO s'est faite selon une forme de nanotiges perpendiculaires à la surface du substrat, cela indique que celui-ci a pris la forme des pores, la croissance s'est faite donc selon la structure poreuse c.- à- d. Qu'elle a été guidée (figure III.9 (a, b et c)).

L'analyse élémentaire de cette couche montre l'existence du zinc et de l'oxygène, le pic de silicium correspond au substrat.

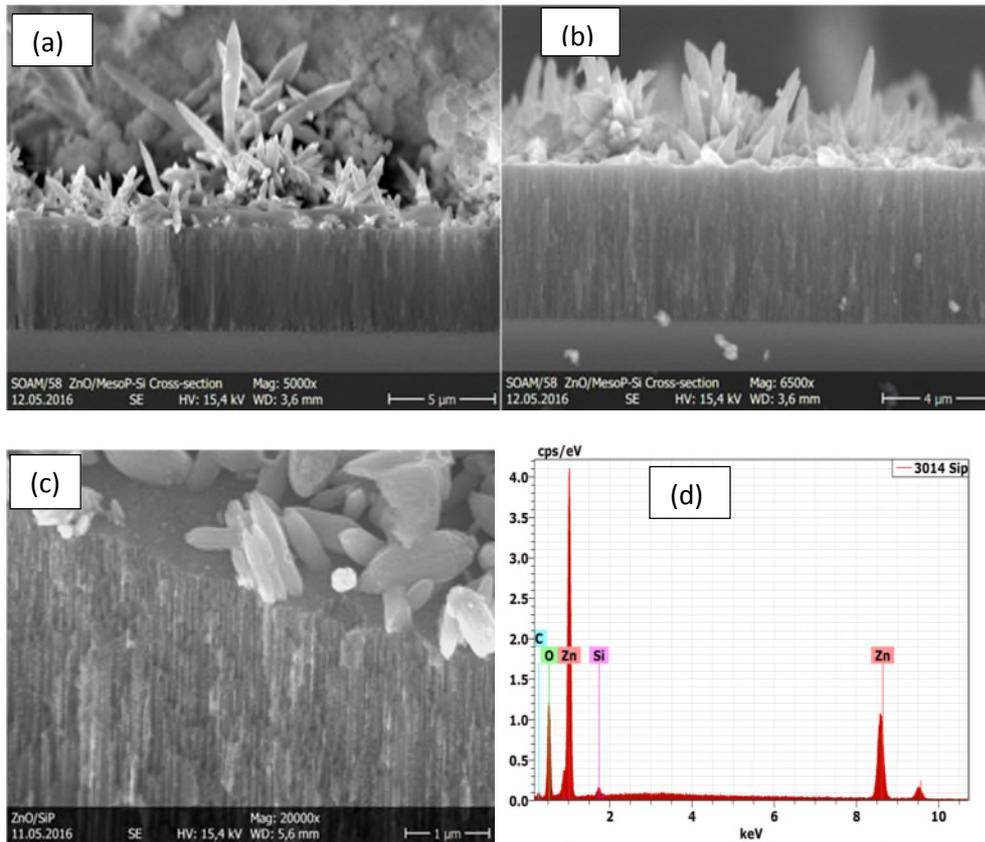


Figure III.9: Observations MEB du ZnO sur le silicium poreux vue en section (a, b et c), (d) spectre EDS de dépôt.

III.2.4 Caractérisation structurale de silicium poreux

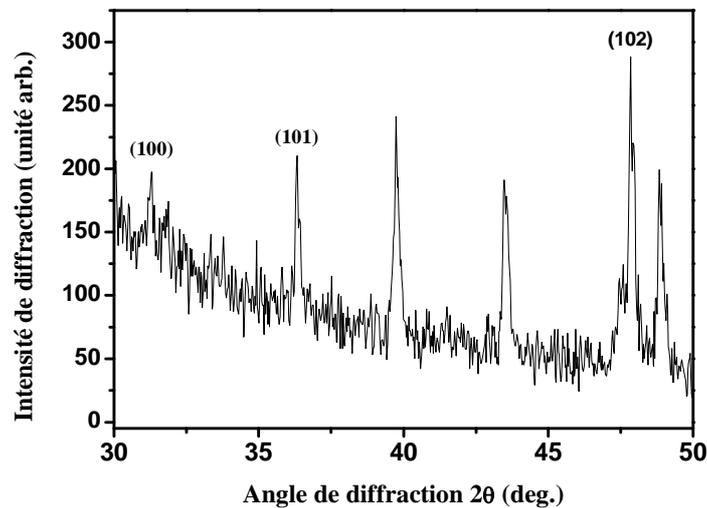


Figure III.10: Diffractogrammes des rayons X d'un dépôt de ZnO déposé à -1.2V durant 30 min sur Si poreux.

Le diffractogramme des rayons X (**figure III.10**) des films de ZnO déposés à -1.2V durant 30 min sur Si méso poreux, montre une structure polycristalline. Sur la figure, on observe des pics situés à $2\theta = 31.77^\circ$, 36.32° , 47.8° correspondant aux plans réticulaires

(100), (101), (102) de ZnO. Nous constatons aussi, en plus des pics de ZnO, la présence d'autres pics qui correspondent au substrat, signe que le ZnO est imprégné dans le silicium.

Partie III. 3

Détection des vapeurs de NH_3 et de gaz CO_2

Dans cette partie nous allons présenter les résultats expérimentaux obtenus sur les échantillons ZnO/Si et ZnO/Sip, en présence de vapeurs de NH_3 et de gaz CO_2 .

Avant d'entamer la détection et d'étudier la réponse des échantillons vis-à-vis des gaz utilisés nous avons jugé utile de décrire la méthode de réalisation des structures (diodes).

III.3.1. Elaboration de la structure Al/ZnO/Si et Al/ZnO/Sip :

Après avoir déposé le ZnO sur le silicium (ZnO/Si) et sur le silicium poreux (ZnO/Sip) par électrodéposition; le contact ohmique est assuré par le dépôt d'une bande fine d'aluminium sur les parois de l'échantillon et ce dépôt est réalisé par évaporation sous vide, comme est schématisé dans la figure suivante :



Figure III.11: Schéma de la structure Al/ZnO/Si et la structure Al/ZnO/Sip.

Les structures Al/ZnO/Si et Al/ZnO/Sip sont ensuite fixés sur des supports à l'aide de la laque d'argent sur la surface arrière pour réaliser le capteur. Le contact ohmique face avant et face arrière de la structure sont assurés par des fils en cuivre fixés par la laque d'argent (Ag).

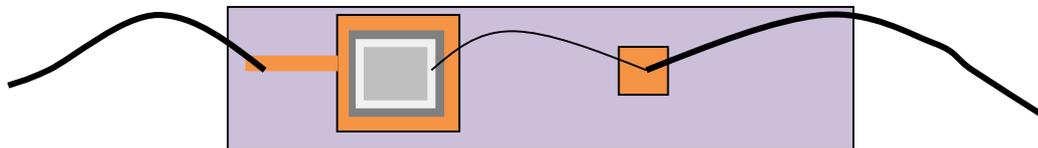


Figure III.12: Schéma du capteur de gaz.

III.3.2. Détection de vapeur de NH_3 :

Le principe de la détection de gaz sur un matériau semi-conducteur est basé sur des réactions d'oxydation et de réduction entre les molécules d'oxygène et de gaz conduisant à la variation de la résistance électrique du matériau. Les gaz à détecter peuvent être l'hydrogène (H_2), l'oxyde de carbone (CO_2), l'ammoniac (NH_3),... etc.

III.3.2.1. Caractérisation de la diode Al/ZnO/Si en présence de vapeur de NH_3 :

1. Caractéristique courant-tension (I-V) :

Pour cette étape nous avons réalisé le montage suivant :

Nous avons mis la diode dans une cellule de mesure étanche en plexiglas, cette cellule est munie d'un trou par lequel on injecte les vapeurs de NH_3 ; ensuite nous avons relié le contact arrière de la diode à l'électrode de travail du potentiostat et le contact avant est relié à l'électrode de référence et la contre électrode en même temps.

Nous avons tracé la densité du courant en fonction du potentiel (I-V) de la diode d'abord à l'air puis on injecte des vapeurs de NH_3 à différentes concentrations. Nous avons tracé ensuite les courbes (I-V) pour chaque concentration ; les courbes obtenues sont représentées sur la figure III.13;

Figure III.13: Caractéristique $I=f(V)$ de la diode Al/ZnO/Si plat sous air et à différentes concentrations de vapeur de NH_3 .

Nous remarquons que l'injection d'une concentration de vapeur de NH_3 entraîne une diminution du courant par rapport à celui relevé à l'air. De même que le courant augmente en augmentant la concentration de vapeur de NH_3 jusqu'à une concentration de 3ml. Cette variation montre clairement que la structure élaborée est sensible à la présence de NH_3 , ce phénomène s'explique par l'accumulation d'électrons à la surface de ZnO , due à la réaction suivante :



On remarque aussi que l'écart entre le courant tracé en injectant 1ml de vapeur et 3ml de vapeur NH_3 devient plus petit ce qui indique que la saturation est atteinte.

2. Performance de la structure :

a. Variation du courant :

Nous présentons sur la (Figure III-14) la variation du courant (ΔI) en fonction du potentiel (V).

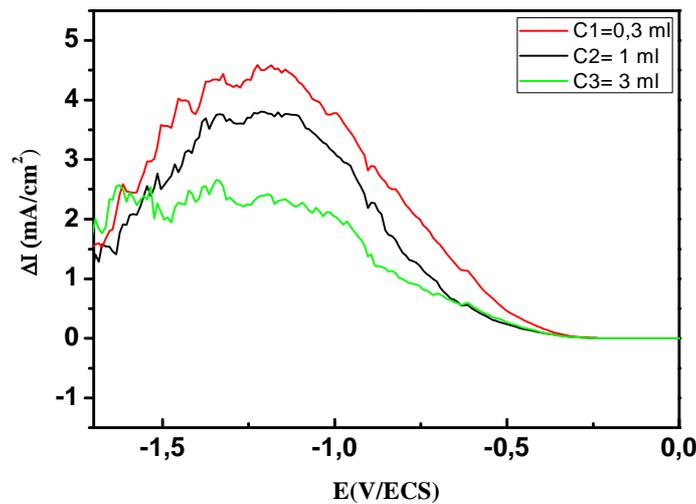


Figure III.14: La variation du courant en fonction du potentiel (ΔI -V) à différentes concentrations en vapeurs de NH_3 sur la diode $\text{Al}/\text{ZnO}/\text{Si}$ plat.

Pour évaluer la variation du courant nous traçons ΔI , au potentiel ($V=-1,286\text{V}$) pour quelques concentrations de vapeur de NH_3 , comme montré sur la figure III.15 :

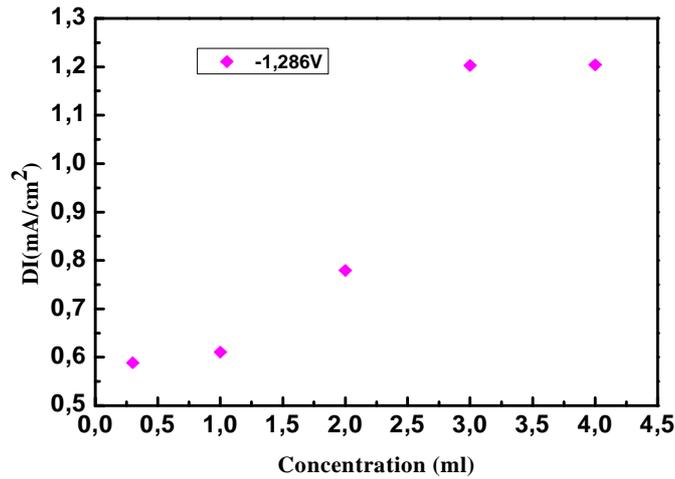


Figure III.15 : Variation du courant en fonction de la concentration de vapeur NH_3 .

Nous observons que la variation du courant augmente avec l'augmentation de la concentration de vapeur de NH_3 injectée, cependant à partir d'une certaine concentration (4ml) la variation du courant devient constante ce qui signifie que la saturation est atteinte, qui est la limite d'adsorption des molécules de vapeur en surface du capteur.

b.Sensibilité :

La Figure III.16 montre la variation de la sensibilité en fonction de potentiel de la diode Al/ZnO/Si plat à différentes concentrations de vapeurs de NH_3 .

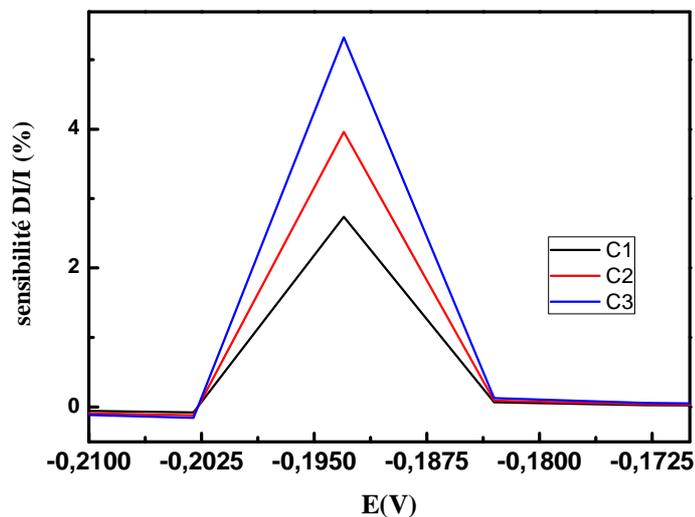


Figure III.16 : Variation de la sensibilité en fonction de potentiel à différentes concentrations de vapeurs de NH_3 sur la diode Al/ZnO/Si plat.

Nous observons que la sensibilité augmente en augmentant la concentration de vapeur de NH_3 injectée, et pour les différentes concentrations de vapeur de NH_3 . Le maximum de sensibilité est atteint pour un même potentiel ($V = -0,193\text{V}$).

III.3.2.2. Caractérisation de la diode Al/ZnO/Sip en présence de vapeur NH_3 :

1. Caractéristique courant-tension (I-V):

En comparant le courant tracé pour la diode à l'air à celui relevé en présence de vapeurs de NH_3 on remarque que ce dernier diminue (figure III.17).

Et nous remarquons aussi que le courant diminue en augmentant la concentration de vapeur de NH_3 injectée, et l'écart entre le courant relevé en injectant 1ml de vapeur à celui pour 3ml de vapeur de NH_3 est plus petit, ce qui signifie que la saturation est atteinte.

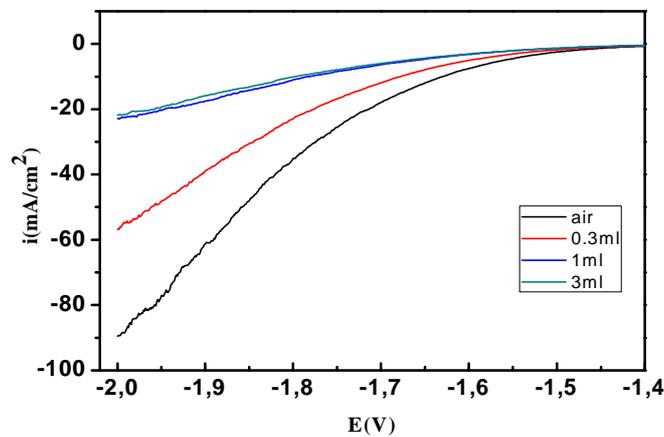


Figure III.17: La variation de la densité de courant en fonction de potentiel à différentes concentrations de NH_3 sur la diode Al/ZnO/Si poreux.

2. Performance de la structure :

a. Variation de courant :

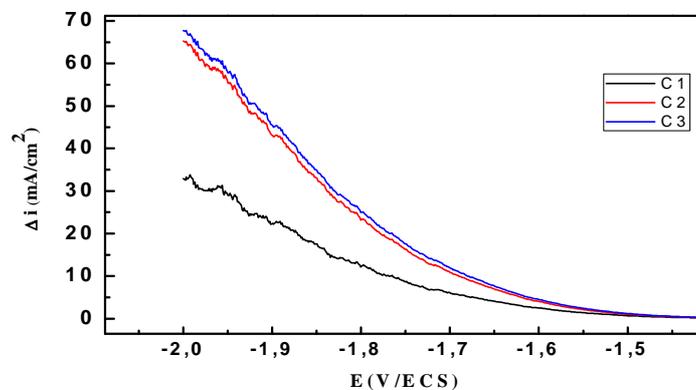


Figure III. 18: La variation de la densité du courant en fonction de potentiel à différentes concentrations de NH_3 sur la diode Al/ZnO/Si poreux.

Pour voir la variation du courant nous traçons ΔI , au potentiel ($V=-1,92169V$) pour quelques concentrations de vapeur NH_3 comme il est montré dans la figure III.19 :

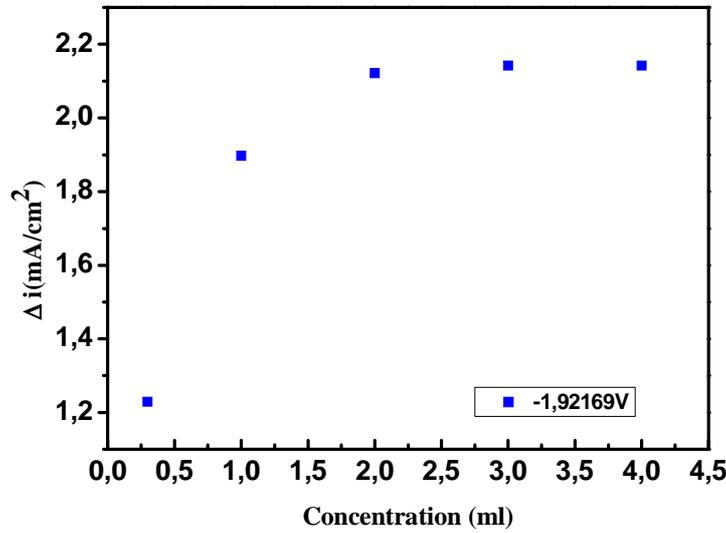


Figure III.19: Variation du courant du capteur pour différentes concentrations de vapeur NH_3 .

Nous observons que la variation du courant augmente avec l'augmentation de la concentration de vapeur de NH_3 injectée, cependant à partir d'une certaine concentration (3ml) la variation du courant devient constante ce qui indique que la saturation est atteinte, qui est la limite d'adsorption des molécules de vapeur en surface du capteur.

a. La sensibilité :

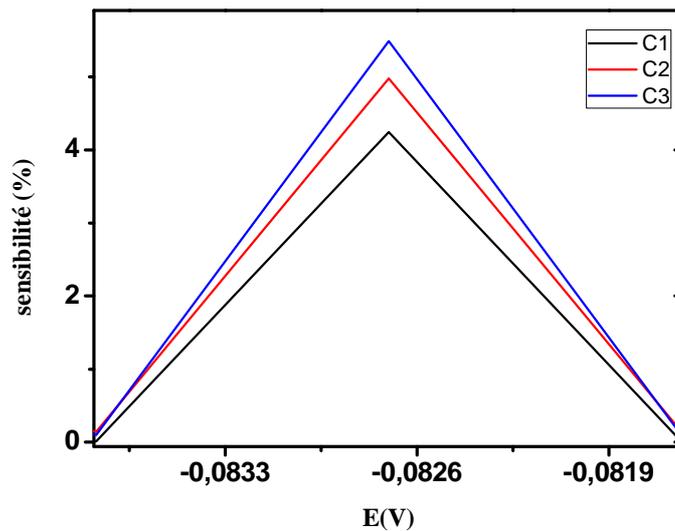


Figure III.20: La sensibilité de la structure $Al/ZnO/Si$ poreux pour différentes concentrations de NH_3 .

Nous observons que la sensibilité augmente en augmentant la concentration de vapeur de NH₃ injectée, et que pour les différentes concentrations de vapeur de NH₃ les courbes atteignent leur maximum au même potentiel ($V = -0,082V$) (figure III.20).

III.3.2.3. Le temps de réponse :

Le temps de réponse est le temps nécessaire pour que le courant atteigne 90% de sa valeur totale.

Après avoir tracé les courbes (I-V) des deux structures Al/ZnO/Si et Al/ZnO/Sipnous avons appliqué un potentiel constant pour tracer le courant en fonction du temps (I-t) et déterminer ainsi les temps de réponse et de recouvrement des capteurs réalisés. Les courbes I-t obtenues pour différentes concentrations de vapeurs de NH₃ sont les suivantes:

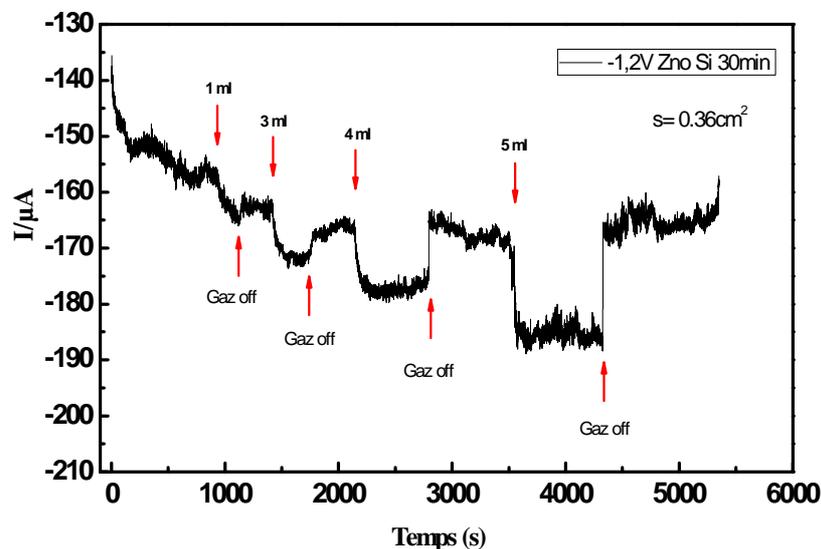


Figure III.21 : Variation du courant en fonction de temps pour différentes concentrations de NH₃ injectées sur la diode Al/ZnO/Si.

Tableau III.1: Temps de réponse et de recouvrement pour les différentes concentrations de vapeur NH₃ sur Al/ZnO/Si.

Concentration	1ml	3ml	4ml	5ml
Temps de réponse (s)	170	137	100	76
Temps de recouvrement (s)	35	39	4	2

On remarque que le temps de réponse et le temps de recouvrement diminuent avec l'augmentation de la concentration de vapeur NH₃, ce qu'explique que les molécules de gaz ont le même taux d'adsorption et de désorption.

La Figure III.22, montre la variation de courant en fonction de temps à différentes concentration de vapeur NH_3 injectées sur la diode Al/ZnO/Sip, on remarque que le temps de réponse augmente avec l'augmentation de la concentration de vapeur NH_3 (Tableau III.2), ce qui explique que les molécules de gaz restent piégées à l'intérieures des pores.

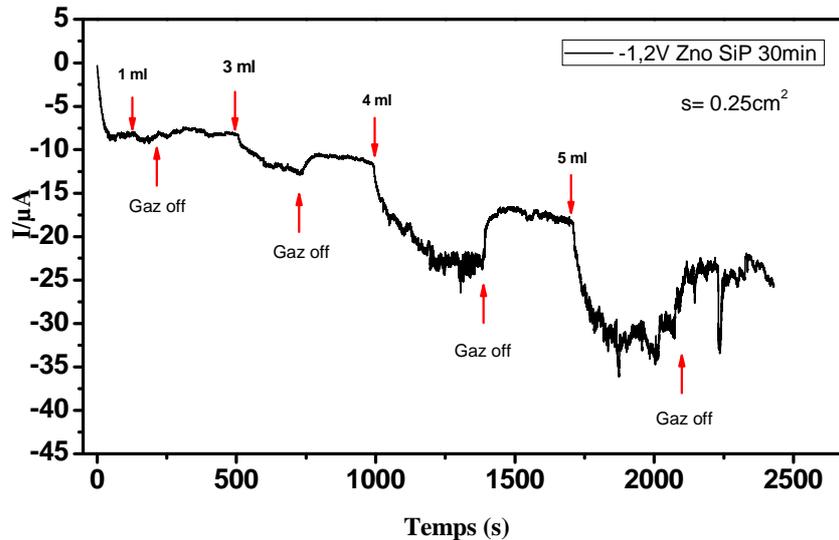


Figure III.22 : Variation de courant en fonction de temps à différentes concentrations de NH_3 injectés sur la diode Al/ZnO/Sip.

Tableau III.2: Temps de réponse et de recouvrement pour les différentes concentrations de vapeur NH_3 sur Al/ZnO/Sip.

Concentration	1ml	3ml	4ml	5ml
Temps de réponse (s)	38	170	214	615
Temps de recouvrement (s)	32	38	12	38

III.3.3. Détection de gaz CO_2 :

III.3.3.1. caractérisation de la diode Al/ZnO/Si en présence de gaz CO_2 :

1. Caractéristique courant-tension (I-V) :

Nous remarquons que le courant du capteur augmente à partir d'une tension de (0,4V), nous remarquons aussi qu'un potentiel constant le courant diminue avec l'augmentation de la

concentration de gaz CO₂ injecté. Pour la partie positive c'est les charges de l'oxyde qui modifie la conduction du silicium.

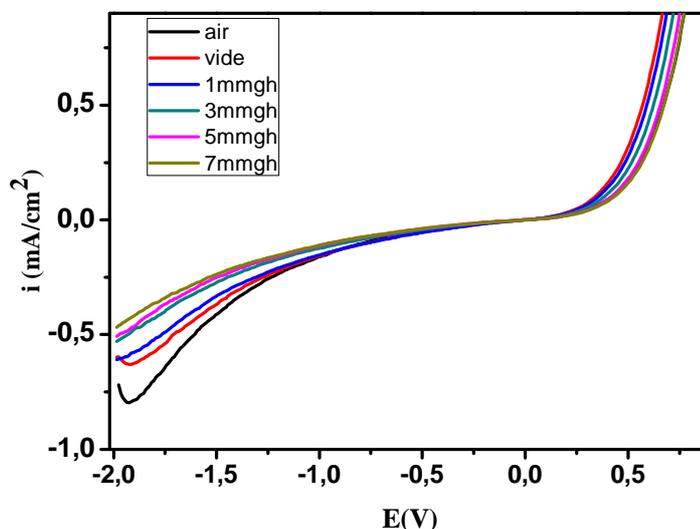


Figure III.23 : Caractéristiques $I=f(V)$ de la diode Al/ZnO/Si plat sous vide, à l'air et sous différentes concentration de CO₂.

Il est connu que le CO₂ gaz produit des carbonates en surface qui pourraient avoir une influence sur la résistance en surface du capteur [21].

Dans ce contexte, le rôle du système carbonate-CO₂ a été démontré à basse température par Ostrick et Al [21] Ainsi la réaction chimique suivante a été proposée:



Ces deux réactions exigent des groupements (OH⁻) en surface, la présence des groupements hydroxyle (OH⁻) en surface a été montrée par l'analyse (FTIR). Comme nous pouvons l'observer, comme résultat des réactions (1) et (2) une charge négative en surface; se déplace de la surface vers le volume diminuant ainsi la concentration de charge négative en surface. Ainsi le mécanisme de détection de CO₂ a été justifié par nombreuses études expérimentales, et il a été conclu que le mécanisme à T ambiante est différent de celui proposé à T=300°C ou T=100°C, qui invoque la présence de différentes espèces comme : O₂⁻, O²⁻, O⁻, provenant de l'adsorption d'oxygène moléculaire à la surface du capteur. Le CO₂ peut s'oxyder avec ces espèces formant des carbonates, ces dernières disparaissent quand il sera exposé à des conditions oxydantes.



L'eau peut être adsorbée selon deux états : (H₂O) moléculaire et groupement hydroxyle (OH⁻). L'adsorption des vapeurs d'eau produit toujours une grande augmentation de la conductivité de certains oxydes semi-conducteurs tels que le SiO₂. Les (OH⁻) isolés en surface montrent un grand effet sur la conductivité que le (H₂O) moléculaire.

Ainsi il est évident que lorsque le gaz est introduit dans une atmosphère ambiante, sa réactivité dépendra des espèces ioniques adsorbées. Si par exemple, le groupement (OH⁻) ou une certaine espèce d'oxygène ionique est adsorbée, il y aura de sites actifs.

Il est évident que la détection de gaz avec des capteurs à base de semi-conducteurs ne peut pas être totalement expliquée seulement par la prise en compte du transfert de charge qui se produit à la surface du semi-conducteur.

Le transfert de charge explique seulement la situation d'équilibre et les réactions de surface doivent être considérées pour une compréhension détaillée de la réponse à différents gaz.

1. Performance de la structure :
a. Variation du courant :

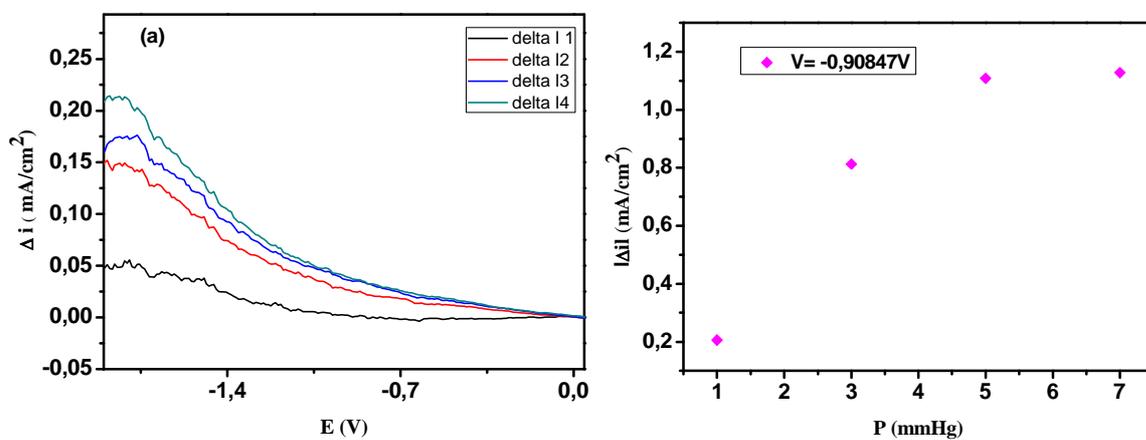


Figure III.24: (a) Variation de la densité du courant en fonction de potentiel pour la diode Al/ZnO/Si plat sous vide et sous différentes concentration de CO₂. (b) Variation de la densité du courant en fonction de concentration de CO₂.

Nous remarquons que la variation de la densité de courant augmente avec l'augmentation de la pression de CO₂ injecté, et à partir de la pression (5mmHg) la variation

de courant devient constante ce que signifie que la saturation est atteinte, indiquant aussi la limite d'adsorption des molécules de gaz en surface de capteur.

b.Sensibilité :

Nous observons que la sensibilité de capteur augmente avec l'augmentation de la pression de CO₂ injecté et que sa sensibilité atteint son maximum au potentiel V= 0,017V.

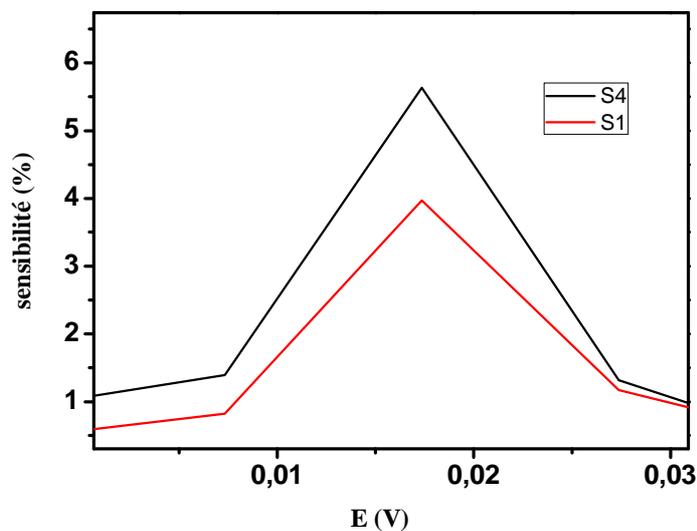


Figure III.25 : La variation de la sensibilité en fonction de la tension $\Delta I/I_0=f(V)$ à différentes pressions de CO₂.

III.3.3.2. Caractérisation de la diode Al/ZnO/Sip en présence de gaz CO₂ :

1- Caractérisation courant-tension (I-V) :

- 2- La Figure III.26 montre les caractéristiques $I=f(V)$ de la diode Al/ZnO/Sip à l'air, sous vide et sous différentes concentrations de CO₂.
- 3- On remarque que la densité de courant diminue avec l'augmentation de la pression de CO₂, à partir de -0.68V jusqu'à 0.5 V le courant devient nul, au-delà de 0.5V, on observe une augmentation de courant.

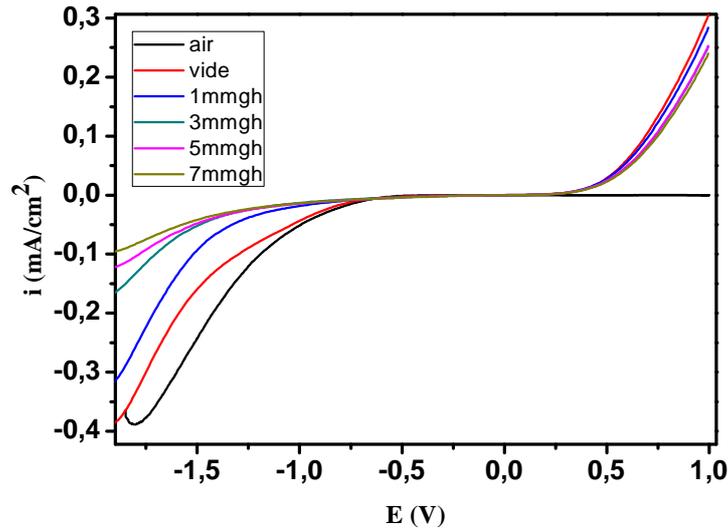


Figure III.26: Caractéristique $i=f(E)$ de la diode Al/ZnO/Sip à l'air, sous vide et sous différentes concentration de CO_2 .

Nous remarquons que le courant du capteur augmente à partir d'une tension de (0,5V). Nous remarquons aussi qu'à un potentiel constant le courant diminue avec l'augmentation de la concentration de gaz CO_2 injecté.

2. Performance de la structure :
a. Variation de courant :

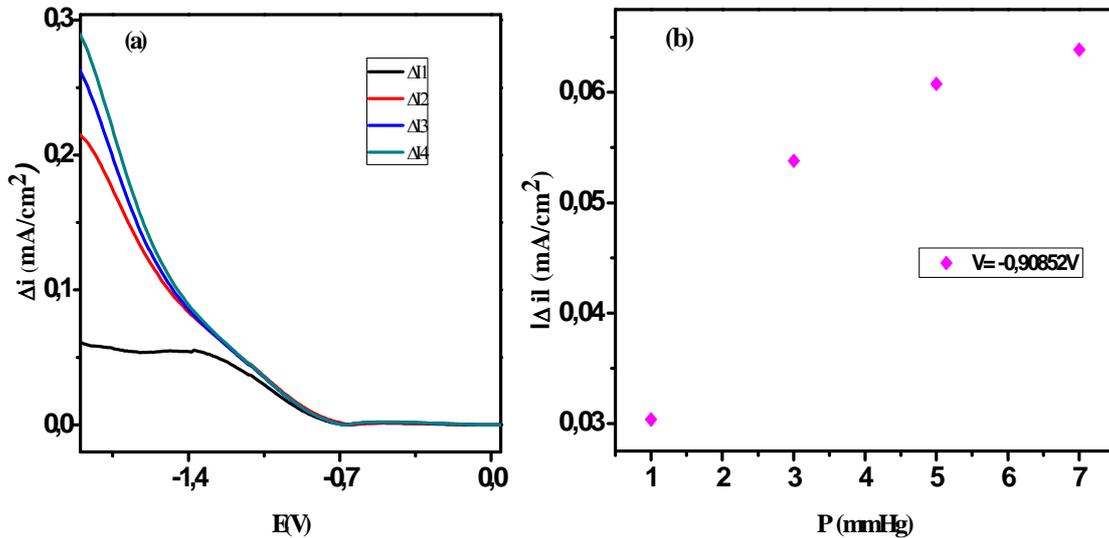


Figure III.27 :(a)Variation de la densité du courant en fonction de potentiel pour la diode Al/ZnO/Si poreux sous vide et sous différentes concentration de CO_2 .(b)Variation de la densité du courant de la diode Al/ZnO/Sip en fonction de concentration de CO_2 .

Nous observons que la variation de la densité de courant augmente avec l'augmentation de la pression de CO₂ injecté, mais dans ce cas nous remarquons que la saturation n'est pas atteinte malgré que nous ayons dépassé de la pression (5mmHg), ce qui signifie que les performances ont été améliorées avec cette structure sur le silicium poreux en la comparant avec le silicium plat.

b.Sensibilité :

Nous traçons sur la (Figure III.28) la variation de la sensibilité en fonction de la tension de polarisation pour différentes concentrations du dioxyde de carbone (CO₂).

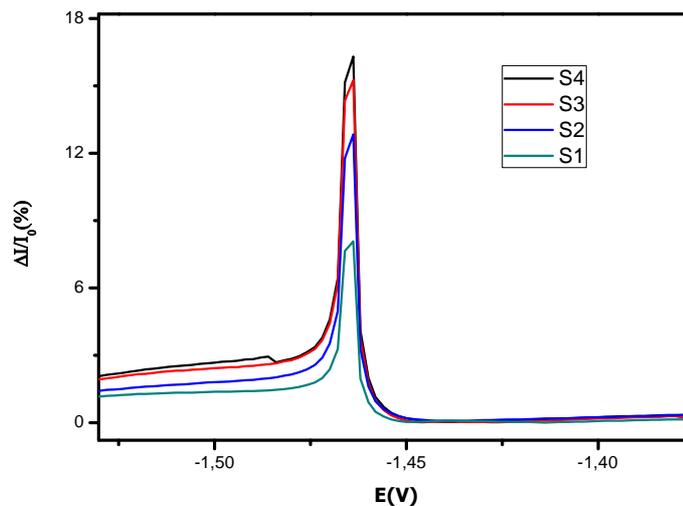


Figure III.28 : La variation de la sensibilité en fonction de la tension de la structure en présence de différentes pressions du gaz CO₂.

Nous observons que la sensibilité de capteur augmente avec l'augmentation de la pression de CO₂ injecté et que sa sensibilité atteint son maximum au potentiel V=-1.46V.

III-3-3-3) -Le temps de réponse :

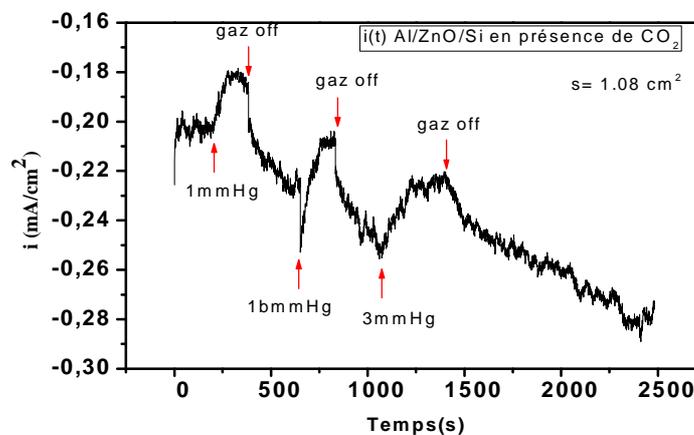


Figure III.29 : Variation de courant en fonction de temps en injectant des pressions de gaz CO₂ sur Al/ZnO/Si.

Tableau III.3: Temps de réponse et de recouvrement pour les différentes concentrations de gaz CO₂ sur Al/ZnO/Si.

Concentration	1mmHg	2mmHg	3mmHg
Temps de réponse (s)	68	94	140
Temps de recouvrement (s)	3	4	83

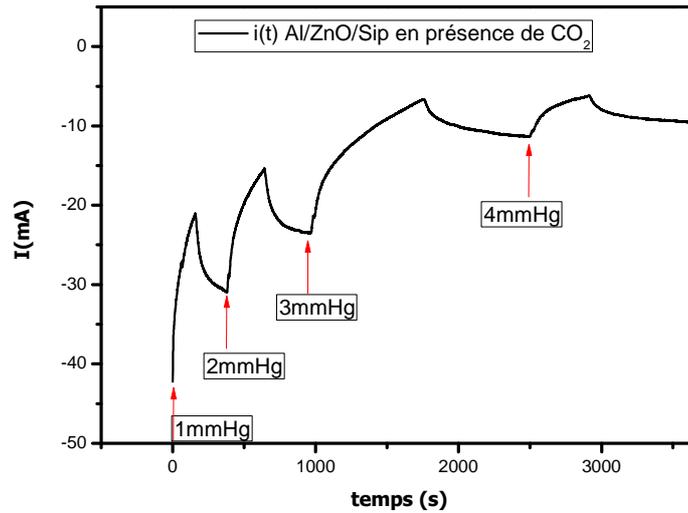


Figure III.30 : Variation de courant en fonction de temps en injectant des pressions de gaz CO₂ sur Al/ZnO/Sip.

Tableau III.4: Temps de réponse et de recouvrement pour les différentes concentrations de gaz CO₂ sur Al/ZnO/Sip.

concentration	1mmHg	2mmHg	3mmHg	4mmHg
Temps de réponse (s)	103	203	268	297
Temps de recouvrement (s)	123	164	490	497

Le temps de réponse augmente lorsque la concentration de gaz augmente, ces résultats peuvent être expliqués par l'effet stérique (encombrement) des molécules de gaz à la surface de capteur où les molécules de gaz vont prendre un peu plus de temps pour qu'elles soient adsorbées (Tableau III.4).

1.4. Bibliographie du chapitre III

- [1]. T. Yoshida, M. Tochimoto, D. Schlettwein, D. Wöhrle, T. Sugiura, H. Minoura, *Chemistry Materials*, 11 (1999) 2657.
- [2]. T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, H. Minoura, *Thin Solid Films*, 451 (2004) 166.
- [3]. G. H. A. Therese, P.V. Kamath, *Chemical Materials*, 12 (2000) 1195.
- [4]. M. Eyraud, G. Jimenez-Cadena, C. Chassigneux, F. Vacandio, E. Comini, G. Sberveglieri, T. Djenizian, *International Journal of Nanotechnology*, 9 (2012) 295.
- [5]. T. Mahalingam, V. S. John, M. Raja, Y. K. Su, P. J. Sebastian, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 88 (2005) 227.
- [6]. I. Enculescu, M. Sima, M. Enculescu, M. Enache, V. Vasile, R. Neumann, *Optical Materials*, 30 (2007) 72.
- [7]. T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, H. Minoura, *Thin Solid Films* 45 (2004) 166.
- [8]. M. R. Khajavi, D.J. Blackwood, G. Cabanero, R. Tena-Zaera, *Electrochimica Acta*, 69 (2012) 181.
- [9]. M. Izaki, T. Omi, *Applied Physics Letters*, 68 (1996) 2439.
- [10] R. Wahab, Y.S. Kim, D.S. Lee, J.M. Seo, H.S. Shin, *Sci. Adv. Mater.* 2 (2010) 35.
- [11]. R. Wahab, A. Umar, S. Dwivedi, K.J. Tomar, H. Shin, I.H. Hwang, *Sci. Adv. Mater.* 5 (2013) 1571 – 1580.
- [12] M.C. Baykul, N. Orhan. *Thin Solid Films*, 518(2010) 1925–8.
- [13] A. Kermad, S. Sam, N. Ghellai, K. Khaldi, N. Gabouze, *Materials Science and Engineering B* 178 (2013) 1159.
- [14] P. Gupta, V. B. Colvin, S. M. George. *Phys. Rev. B.* 37(1988) 8234.
- [15] V. A. Burrows, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari, S. B. Christman. *Appl. Phys. Lett.* 53(1988) 998.
- [16] R. A. Venkateswara, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel. *J. Electrochem. Soc.* 138(1991) 153.
- [17] R. Dietrich, J. Grobe, H. Feld. *J. Molec. Struct.* 349(1995) 109.
- [18] J.-N. Chazalviel, F. Ozanam. In *EMIS Data Rev. Ser. 18 (Properties of Porous Silicon)*. 1997.
- [19] W. J. Salcedo, F. J. Ramirez Fernandez, E. Galeazzo. *Brazilian J. Phys.* 27(1997) 158.
- [20] C. da Fonseca, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel. *Surf. Sci.* 365(1995) 1.
- [21] B. Ostrick, M. Fleischer, H. Meixner, C.-D. Kohl, *Sensors and Actuators B Chemical*, 68 (2000) 197.

Référence bibliographique

- [1]. T. Yoshida, M. Tochimoto, D. Schlettwein, D. Wöhrle, T. Sugiura, H. Minoura, *Chemistry Materials*, 11 (1999) 2657.
- [2]. T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, H. Minoura, *Thin Solid Films*, 451 (2004) 166.
- [3]. G. H. A. Therese, P.V. Kamath, *Chemical Materials*, 12 (2000) 1195.
- [4]. M. Eyraud, G. Jimenez-Cadena, C. Chassigneux, F. Vacandio, E. Comini, G. Sberveglieri, T. Djenizian, *International Journal of Nanotechnology*, 9 (2012) 295.
- [5]. T. Mahalingam, V. S. John, M. Raja, Y. K. Su, P. J. Sebastian, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 88 (2005) 227.
- [6]. I. Enculescu, M. Sima, M. Enculescu, M. Enache, V. Vasile, R. Neumann, *Optical Materials*, 30 (2007) 72.
- [7]. T. Yoshida, D. Komatsu, N. Shimokawa, H. Minoura, *Thin Solid Films* 45 (2004) 166.
- [8]. M. R. Khajavi, D.J. Blackwood, G. Cabanero, R. Tena-Zaera, *Electrochimica Acta*, 69 (2012) 181.
- [9]. M. Izaki, T. Omi, *Applied Physics Letters*, 68 (1996) 2439.
- [10] R. Wahab, Y.S. Kim, D.S. Lee, J.M. Seo, H.S. Shin, *Sci. Adv. Mater.* 2 (2010) 35.
- [11]. R. Wahab, A. Umar, S. Dwivedi, K.J. Tomar, H. Shin, I.H. Hwang, *Sci. Adv.Mater.* 5 (2013) 1571 – 1580.
- [12] M.C. Baykul, N. Orhan. *Thin Solid Films*, 518(2010) 1925–8.
- [13] A. Kermad, S. Sam, N. Ghellai, K. Khaldi, N. Gabouze, *Materials Science and Engineering B* 178 (2013) 1159.
- [14] P. Gupta, V. B. Colvin, S. M. George. *Phys. Rev. B.* 37(1988) 8234.
- [15] V. A. Burrows, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari, S. B. Christman. *Appl. Phys. Lett.* 53(1988) 998.
- [16] R. A. Venkateswara, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel. *J. Electrochem. Soc.* 138(1991) 153.
- [17] R. Dietrich, J. Grobe, H.Feld. *J. Molec. Struc.* 349(1995)109.
- [18] J.-N. Chazalviel, F. Ozanam. In *EMIS Datarev. Ser. 18 (Properties of Porous Silicon)*. 1997.
- [19] W. J. Salcedo, F. J. Ramirez Fernandez, E. Galeazzo. *Brazilian J. Phys.* 27(1997) 158.
- [20] C. da Fonseca, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel. *Surf. Sci.* 365(1995) 1.

Conclusion Générale et Perspectives

Dans le cadre de ce mémoire de Master II, nous avons élaboré des couches minces de ZnO par voie électrochimique. Les films de ZnO élaborés ont été caractérisés du point de vue structural et morphologique.

Nous avons adopté le processus électrochimique car c'est une technique très commode pour la production de films et alliages métalliques. Cette technique est moins coûteuse et facile à mettre en œuvre.

Nous avons réalisé des dépôts de ZnO sur le silicium de type n et sur le silicium poreux obtenu à partir du même substrat.

Nous avons caractérisé les couches obtenues sur les substrats par différentes techniques : Microscopie électronique à balayage (MEB), Diffraction des Rayons X (DRX), Spectroscopie UV-visible et la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).

Nous avons étudié l'influence de la polarisation sur la morphologie et la microstructure du dépôt de ZnO. A partir des images MEB nous avons montré l'évolution de la morphologie en fonction du potentiel de dépôt appliqué. Ainsi, nous avons montré qu'au potentiel $V = -1.1$ V, les couches de ZnO obtenues ont des formes de nanotiges éparpillées formant un agglomérat sur la surface du substrat (silicium plat) et qu'à potentiel $V = -1.2$ V, le dépôt est plus dense et les nanotiges tendent à se transformer en une forme de fleurs où l'on observe clairement les six (06) arêtes de l'hexagone. La présence de ZnO sur les couches a été confirmée par EDS, FTIR et DRX.

Les couches minces de ZnO déposées sur n-Si et Psi ont été utilisées comme capteur de gaz pour la détection de CO_2 et NH_3 .

Les résultats montrent clairement que les capteurs réalisés à base de ZnO étaient sensibles au gaz et vapeur utilisés. Il a été montré que la structure ZnO/Psi était sensible au CO_2 pour les deux polarisations directe et inverse. Aussi, nous avons proposé deux mécanismes pour expliquer les réponses observées pour les deux polarisations appliquées. Nous avons observé une bonne sensibilité pour les vapeurs de NH_3 . Un mécanisme de détection a été proposé.

Une comparaison des résultats pour les deux substances utilisées (CO_2 et NH_3) a été effectuée. En perspectives, nous estimons que des résultats très intéressants ont été obtenus mais que d'autres travaux doivent être effectués tels que les mesures d'impédance et d'analyse de surface avant et après injection de gaz afin de mieux comprendre le processus d'adsorption en surface du capteur.