

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES ET METALLURGIE

ENSMM-Annaba-



DÉPARTEMENT SCIENCE ET GÉNIE DES MATÉRIAUX

Mémoire de fin d'études

INGENIEUR

**ÉLABORATION DES COUCHES
MINCES D'OXYDE DE NICKEL SUR
SILICIUM POREUX : APPLICATION
POUR L'ADSORPTION DE CO₂**

Présenté par : - Nadjib BOURENANE CHERIF

Encadré par : - N.GABOUZE

Directeur de Recherches (CRTSE-Alger)

Co encadré par : - T.TAHRAOUI

MCB (ENSMM-Annaba)

Membres du jury : - Mme. L.BENDJEDOU
- Mme. N.MATOUGUI

Présidente
Rapporteur

Juin 2016

Dédicaces

A ma mère et ma grand-mère

A mon père et mon grand père

A mes frères et sœurs :

Afaf et son mari Abdelatif,

Nadjet et son mari Saad,

Saloua, Naim et le petit Seif El-Islam.

A ma tante Nadia et mon oncle Saïd

A toute ma famille

A toute la promotion chacun par son nom

A tous mes amis

Nadjib

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire se sont déroulés au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE-Alger).

Je tiens d'abord à remercier Monsieur Noureddine GABOUZE, directeur-général du CRTSE, de m'avoir confié ce sujet et qui m'a fait l'honneur d'encadrer ce mémoire. Les nombreuses idées qu'il m'a proposées ont permis d'approfondir les interprétations et enrichir ce mémoire. Sa disponibilité, ses compétences scientifiques, ses conseils et ses corrections m'ont apporté une aide inestimable dans ce travail.

Je voudrais exprimer ma sincère gratitude à Mlle Kawther M'HAMMEDI, qui fut mon responsable direct et qui s'est vivement investie dans ce travail.

Ce mémoire a été Co-encadré par Monsieur Tarek TAHRAOUI, docteur (MCB) à l'école nationale supérieure des mines et métallurgie (ENSMM-Annaba). Je lui adresse mes vifs remerciements. Je souhaite également lui exprimer ma reconnaissance pour sa confiance durant cette période de stage.

Je tiens à remercier les membres du jury, Madame Louisa BENDJEDOU, et Madame Nedjoud MATOUGUI enseignantes au sein de l'école nationale supérieure des mines et métallurgie, Pour avoir examiné le présent document, et d'avoir eu l'honneur d'accepter de juger et de porter leurs suggestions sur ce modeste travail.

Je voudrais remercier aussi tous les membres de l'équipe CMSI pour avoir répondu à mes interminables questions : Malika (mimi), Chafiaa, Maha, Katia, Sabrina, Karima, Lamia, Saloua, etc.

Je tiens à remercier : Mr Hamid MENNARI, pour les mesures UV-VIS et la réalisation des dépôts d'aluminium, Mr MANSERI pour la caractérisation par microscopie électronique à balayage ; ainsi que Madame Maha AYAT et Madame Katia CHEBOUT pour la caractérisation FTIR.

Un très grand Merci aux thésards, aux stagiaires que j'ai croisés pendant ces trois mois pour la belle ambiance au sein du labo et pour avoir fait que ce travail se déroule dans l'amitié et la bonne humeur. Je pense ainsi à Mohammed Amine, Selma, Khaoula, Imene, Khadidja, Wissem, Malika, Mounira...

Enfin, je tiens à remercier l'ensemble de ma famille qui m'a soutenu pendant ce long chemin d'études, avec une pensée toute particulière à mes grands-parents, mon père, ma mère, mes sœurs et frères, ma tante et mes oncles.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Résumé	3

Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction	4
I-1. Les semi-conducteurs	4
I-1-1 Rappel sur les semi-conducteurs	4
I-1-2 Bandes d'énergie dans un semi-conducteur	5
I-2. Les procédés d'élaboration du silicium monocristallin	6
I-3. Formation du silicium poreux	6
I-3-1 Caractéristiques courant –tension.....	8
I-3-2 Formation des pores.....	9
I-3-3 Dissolution électrochimique	10
I-3-4 Effet des conditions d'anodisation	11
I-4. Caractéristiques du silicium poreux	11
I-4-1 Porosité	11
I-4-2 Epaisseur.....	12
I-4-3 Surface spécifique.....	12
I-4-4 Géométrie des pores	13
I-4-5 Morphologie des couches résultantes	13
I-5. La formation de silicium macroporeux	13
I-6. L'oxyde de Nickel (II), NiO	14
I-7. Les capteurs de gaz.....	15
I-7-1 Définition.....	15
I-7-2 Principe de base	15
I-7-3 Principaux paramètres d'un capteur de gaz	16
I-7-4 Les principales technologies de capteurs de Gaz	17
I-7-5 Capteur à base de semi-conducteur	18
I-7-6 Processus d'adsorption	18

a. Théorème de Irving Langmuir (1916)	18
b. Adsorption sur Solides Poreux	19
I-8. Structure proposée	19

Chapitre II : Partie expérimentale

II-1. Formation du silicium macroporeux.....	20
II-1-1. Préparation des échantillons.....	20
II-1-2. Anodisation électrochimique.....	20
II-2. Caractérisation du silicium poreux	22
II-2-1 Caractérisation par spectroscopie IR (FTIR)	22
II-2-2 Morphologie du silicium poreux par microscopie MEB.....	24
II-2-3 Mesure d'angle de contact de PSi	25
II-3. Dépôt de l'oxyde de nickel par la voie sol-gel.....	27
II-3-1 Préparation de la solution.....	27
II-3-2 Procédé de dépôt des couches NiO par voie sol-gel « dip-coating »	27
II-4. Caractérisation du dépôt d'oxyde de nickel	28
II-4-1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	28
II-4-2 Etude de la morphologie par Microscope électronique à balayage (MEB)	29
II-4-3 Caractérisation par spectroscopie IR (FTIR)	30
II-4-4 Caractérisation par Spectrophotométrie UV-VIS	30
II-4-5 Microscopie optique	32

Références II

Chapitre III : Etude du capteur en présence de gaz

III.1 Élaboration de la structure Al/NiO/PSi/Si	33
III.2 Interaction Gaz-Capteur.....	33
III.2.1 Caractérisation de la structure Al/PSi/Si en présence de CO₂	33
1. Caractéristique courant- tension	33
2. Performances de la structure.....	35

A. Variation du courant.....	35
B. Sensibilité.....	35
III.2.2 Caractérisation de la structure Al/NiO/PSi/Si en présence de CO₂.....	36
1. Caractéristique courant-tension	36
2. Performances de la structure.....	37
A. Variation du courant.....	37
B. Sensibilité.....	37
C. Temps de réponse.....	38
III.2.3 Analyses électriques par spectroscopie d'impédance électrique (SIE).....	39
1. Mesure D'impédance de la structure sous vide.....	39
Caractéristique capacité- tension	40
2. Mesure D'impédance de la structure sous une pression de 1mmHg CO ₂	42
Caractéristique capacité- tension	42
3. Détermination de circuit équivalent de la structure Al/NiO/PSi/Si	44
III.2.4 Caractérisation de la structure NiO/ITO en présence de CO₂	45
1. Caractéristique courant-tension	46
2. Performances de la structure.....	46
A. Variation du courant.....	46
B. Sensibilité.....	47

Références III

Conclusion et perspectives.....	48
--	-----------

Annexe

I. Interface semi-conducteur / électrolyte	A.1
II. La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier.....	A.4
III. Microscope électronique à balayage (MEB)	A.5
IV. La Spectrophotométrie UV-VIS	A.6
V. Dépôt Sol-Gel	A.8
VI. Evaporation sous vide.....	A.9
VII. Mesures d'impédance	A.9

Références A

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I-1 : Diagramme de bandes d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un isolant

Figure I-2 : Méthodes d'élaboration du silicium monocristallin : **(a)** Bridgman verticale -VB- ; **(b)** Bridgman horizontale -HB- ; **(c)** la méthode Czochralski -CZ-

Figure I-3 : Représentation schématique d'une cellule d'anodisation en téflon, vue en coupe.

Figure I-4 : Représentation schématique d'une cellule d'anodisation à simple réservoir, vue en coupe.

Figure I-5 : Courbes I-V typiques du Si ; **(a)** type -p- **(b)** type -n-.

Figure I-6 : Mécanisme de dissolution du silicium dans HF selon Lehmann et Gösele.

Figure I-7 : a)Épaisseur en fonction du temps de gravure, b)Porosité en fonction du temps de gravure.

Figure I-8 : structure cubique simple de NiO.

Figure I-9 : Défauts à l'intérieur d'un cristal.

Figure I-10 : Schéma représentatif des différentes parties composant un détecteur de gaz.

Figure I-11 : Schéma de la structure proposée Al/NiO/SiP/Si.

Chapitre II : Partie expérimentale

Figure II-1 : Schéma d'une cellule d'anodisation «simple bain»

Figure II-2 : Image réelle de la cellule d'anodisation

Figure II-3 : Représentation schématique du system de mesure.

Figure II-4 : Spectre FTIR du silicium monocristallin non traité.

Figure II-5 : Spectre FTIR du Silicium poreux, attaqué pendant 10,20 et 30 minutes.

Figure II-6 : Micrographies MEB du silicium macroporeux formé à, **(a)** 10 min **(b)** 20 min et **(c)** 30min.

Figure II-7 : Image en coupe transversales des couches poreuses sur substrat si(n) obtenues à des durées d'anodisation de **(a)** 10mn, **(b)** 20mn et **(c)** 30mn.

Figure II-8 : Angle de contact de PSi gravé pendant : **(a)** 10 min **(b)** 20 min and **(c)** 30 min.

Figure II-9 : Equipement de déposition des couches minces par voie Sol-Gel « dip-Ccating ».

Figure II-10 : Diagramme de diffraction RX des couches NiO déposées sur un substrat de silicium traitées à 300°C.

Figure II-11 : Micrographie MEB de la couche d'oxyde de nickel (NiO/ Si).

Figure II-12 : Spectre FTIR de la couche mince NiO déposée sur silicium.

Figure II-13 : Spectre de transmission de la couche d'oxyde de nickel NiO déposée sur un substrat en verre.

Figure II-14 : *Détermination du gap optique par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$.*

Figure II-15 : Photos optiques de film de NiO (traité à 300 C pendant 90 mn) déposé sur PSi (gravé pendant 30 mn)

Chapitre III : Etude du capteur en présence de gaz

Figure III-1 : Schéma de la structure Al/NiO/SiP/Si proposée.

Figure III-2 : Caractéristiques I (V) de la structure Al/PSi/Si sous air et sous différentes pressions de CO₂, Diode I (J=4mA/cm², t=30min),

Figure III-3 : Variation du courant en fonction de la pression de CO₂.

Figure III-4 : La variation de la sensibilité en fonction de la tension de la structure avec différentes pressions de gaz CO₂.

Figure III-5 : Caractéristiques I (V) de la structure Al/NiO/Si sous air et sous différentes pression de CO₂.

Figure III-6 : Variation du courant du capteur en fonction de la pression de CO₂.

Figure III-7 : Variation de la sensibilité du capteur en fonction de la tension pour le gaz CO₂.

Figure III-8 : Variation de courant de la structure en fonction du temps (P_{CO2} = 1bar)

Figure III-9 : Variation du courant de la structure en fonction du temps pour différentes pressions de CO₂.

Figure III-10 : Résultats expérimentaux de mesures de l'impédance de la structure Al/NiO/PSi sous vide (tension -1,5V à 0,5V, fréquence de 100mHz à 700kHz).

Figure III-11 : Schéma du circuit équivalent de la structure Al/NiO/PSi/Si.

Figure III-12 : Représentation des résultats d'impédance en mode Mott-Schottky ($1/C^2 = f(E)$) pour une fréquence de 1,663 KHz

Figure III-13 : Variation de la capacité en fonction de la tension de polarisation sous vide à des fréquences de 8,047 et 10,469 KHz.

Figure III-14 : Mesures de l'impédance de la structure Al/NiO/SiP /Si(n) sous une pression de 1mmHg de gaz CO₂ (tension -1.5V à 0.5V, fréquence de 100mHz à 700kHz).

Figure III-15 : Représentation des résultats d'impédance en mode Mott-Schottky ($1/C^2 = f(E)$).

Figure III-16 : Variation de la capacité de la jonction en fonction du potentiel.

Figure III-17 : EC-Lab. Z-fit, détermination du circuit équivalent ; (a) sous vide ; (b) 1mmHg CO₂

Figure III-18 : Schéma du circuit équivalent de la structure Al/NiO/PSi/Si.

Figure III-19 : Schéma de contacts ohmiques en Al.

Figure III-20 : Courbes I (V) de la structure NiO/ITO sous air et sous différentes pression de CO₂.

Figure III-21 : Variation du courant en fonction de la pression de CO₂.

Figure III-22 : La variation de la sensibilité en fonction de la tension de la structure avec différentes pressions de gaz CO₂.

Annexe

Figure A-1 : Représentation des différentes couches à l'interface SC/EL.

Figure A-2 : Représentation schématique de l'interface Si-n/électrolyte

Figure A-3 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

Figure A-4 : différente mode de vibration des liaisons chimiques

Figure A-5 : Schéma des processus mis en jeu par le microscope électronique à balayage

Figure A-6 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

Figure A-7 : Procédé de dépôt sol-gel : (a) dip-coating, (b) spin-coating.

Figure A-8 : Bâti de l'évaporateur sous vide.

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I-1 : Effet des paramètres d'anodisation sur la formation de silicium poreux.

Tableau I-2 : classification de la taille des pores selon IUPAC.

Tableau I-3 : comparaison des performances de différents types de capteurs de gaz.

Chapitre II : Partie expérimentale

Tableau II-1 : Tableau récapitulatif des résultats de mesure d'angle de contact.

Chapitre III : Etude du capteur en présence de gaz

Tableau III-1 : Temps de réponses et de recouvrement pour les différentes concentrations de gaz CO₂.

Tableau III-2 : Les valeurs des résistances et capacités de la structure grâce à la fonction Z-fit.

Introduction générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre des recherches menées au sein de l'équipe « CMSI » du Centre de Recherche en Technologies des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE -Alger). Notre présent travail porte sur l'étude d'un capteur de gaz à base de silicium poreux. Bien que ce dernier soit utilisé dans la détection de gaz depuis peu de temps, ses propriétés utiles en détection sont sa grande surface spécifique et son coût très concurrentiel.

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.

Les capteurs de gaz conditionnent la saisie de l'information, ils doivent être sensibles, stables et très souvent sélectifs. D'autre part, leur multiplication dans des réseaux de mesure et leur utilisation en grand nombre exige leur fabrication à très faible coût. Ces exigences sont connues sous le nom de la règle des «Six S» (6S), Sensibilité (Sensitivity), Sélectivité (Selectivity), réponse rapide (Speed of response), Stabilité (Stability), la taille/la forme (Size/Shape) et le coût (\$/cost).

Dans ce travail, nous avons exploité le capteur de gaz de structure $\text{Al}/\text{NiO}/\text{PSi}/\text{Si}(\text{n})$. Nous avons étudiés ensuite le phénomène d'adsorption à la surface NiO/PSi par la mesure de variation de courant.

Le mémoire a été scindé en trois (03) chapitres.

Le premier chapitre constitue une synthèse bibliographique, concernant les semi-conducteurs, le silicium, le silicium poreux, l'oxyde de nickel et les capteurs de gaz.

Dans la première partie du chapitre II, nous présentons la procédure d'élaboration du silicium poreux, dans la deuxième, la procédure de dépôt de couches minces NiO par la voie sol-gel « dip-coating ». Ainsi que les résultats des caractérisations.

Dans le chapitre III, nous montrons l'évolution des caractéristiques électriques lors d'injection de gaz, et nous étudions par la suite les performances de notre structure.

Avant terminer ce travail par une conclusion générale et les perspectives.

Enfin, nous présentons en annexes, un rappel sur l'interface semi-conducteur / électrolyte, ainsi que les différentes techniques de dépôts et de caractérisations utilisées dans notre travail.

Résumé

Naturellement présent à faible dose dans l'atmosphère (entre 400 et 500 ppm), le dioxyde de carbone (CO_2) ou gaz carbonique peut être émis en grande quantité lors des combustions aussi bien naturelles (éruptions volcaniques, incendies) qu'anthropiques (combustion interne dans les moteurs, transformations chimiques dans les industries). Il est donc présent dans un très grand nombre de secteurs d'activités.

Incolore, inodore et plus lourd que l'oxygène, le dioxyde de carbone présente un risque important dans les milieux mal ventilés et les espaces confinés comme les tunnels, vides sanitaires, réservoirs, cuves ou les égouts. Toute personne y est également confronté dans des secteurs d'activités comme les brasseries, les abattoirs, les industries agroalimentaires, les serres, les caves de vinification ou d'affinage. La détection et la mesure de la quantité de dioxyde de carbone ont toujours été un véritable challenge.

Ainsi dans ce travail, nous nous proposons de fabriquer des structures à base de NiO et de silicium poreux de type Al/NiO/PSi/Si(n) pour la détection de différents gaz tels que l'éthanol, l'hydrogène et le dioxyde de carbone.

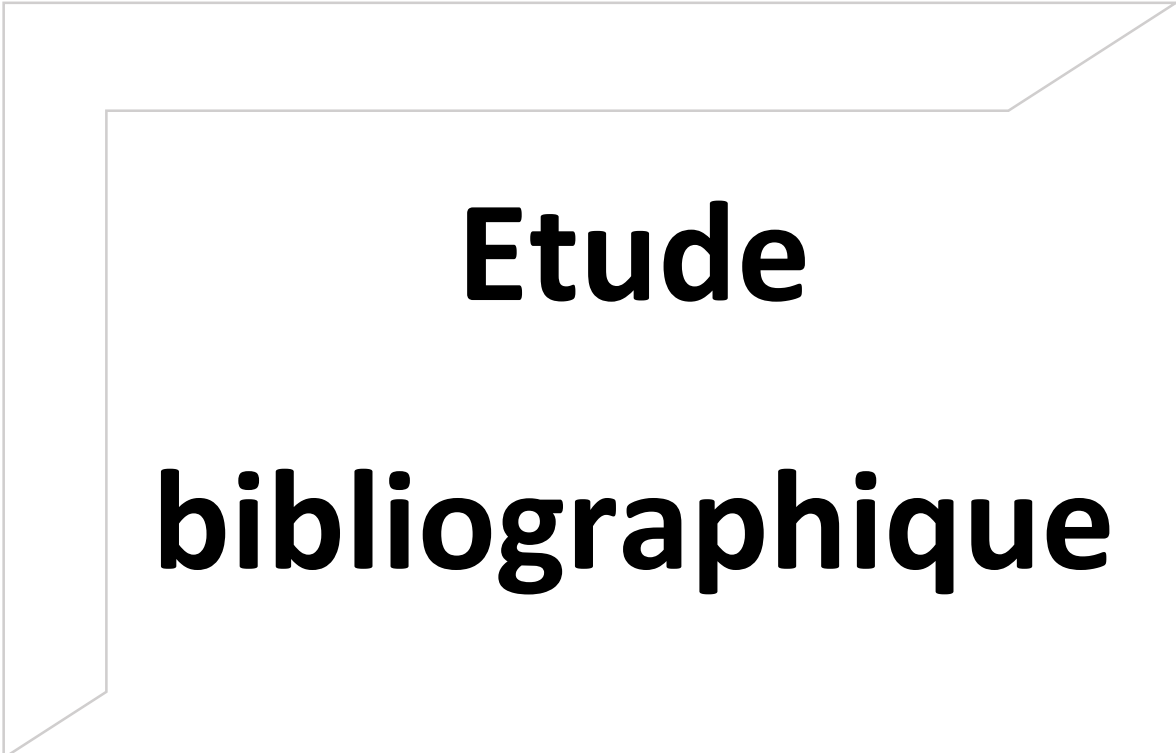
Le silicium poreux est élaboré par voie électrochimique du silicium Si de type (n) et d'orientation (100), par la suite des couches d'oxyde de nickel (NiO) seront déposées par la méthode sol-gel (Dip-coating), sur des substrats de silicium monocristallin, silicium poreux et sur du verre. Les couches minces de NiO ont été par la suite caractérisées par diffraction de rayon X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), dispersion d'énergie des rayons X (EDS) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

D'autres paramètres de cette structure tels que la sensibilité au gaz, la réponse courant-tension $I(V)$, impédance...) ont été étudiés.

Finalement, une analyse des résultats obtenus a été effectuée.

Mots clés : Couche Mince, Oxyde de Nickel, Silicium Poreux, Sol-Gel, Adsorption, dioxyde de carbone.

Chapitre I :



Etude bibliographique

Introduction

La formation de pores au cours de l'anodisation du silicium en milieu fluorhydrique fut découverte de manière fortuite par Uhler en 1956 [1]. Le récit de cette découverte par l'auteur est édifiant : voulant polir électro-chimiquement un monocristal de silicium de type P afin d'en éliminer des défauts de sciage, il obtint une surface brune et mate, et non pas lisse et brillante comme prévu. De plus, immergé dans de l'eau distillée, ce nouveau matériau dégageait des bulles d'hydrogène [2].

En 1958, Turner décrivit, lui aussi, le changement de couleur d'une plaquette de silicium anodisé. Ce n'est que bien plus tard que la microscopie électronique put fournir des images des pores de taille nanométrique constituant ce nouveau matériau. La très grande surface spécifique ($200\text{-}600\text{ m}^2/\text{cm}^3$) de ce matériau le rend très réactif vis-à-vis des agents extérieurs tels que l'oxygène ou bien l'eau par exemple. La petite dimension de ses pores le rend très vulnérable, par condensation capillaire, à la contamination par les aérosols présents dans le milieu ambiant. Enfin, il a été montré, par des modifications du spectre de fluorescence, que la nanostructure composée de cristallites évoluait aussi par recristallisation au cours du temps. Du fait de ce manque de stabilité aussi bien physique que chimique, le silicium poreux est resté longtemps une curiosité de laboratoire, sans applications. En 1990, la découverte de ses surprenantes propriétés de photoluminescence intense à température ambiante dans le visible a relancé l'intérêt pour ce matériau [3].

Le silicium poreux peut être fabriqué par trois méthodes : la dissolution chimique (stain etching), la structuration de surface par gravure plasma (spark etching) et l'anodisation électrochimique. Toutefois, la méthode la plus utilisée est l'anodisation électrochimique qui permet l'obtention de couches épaisses de silicium poreux et l'accès à un large éventail de morphologies [4]. Cette méthode a été utilisée pour ce travail.

I-1. Les semi-conducteurs

I-1-1 Rappel sur les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau dont la conductivité électrique est intermédiaire entre celle des métaux (conducteurs) et celle des isolants. Elle change en modifiant certains paramètres physiques comme la température ou en introduisant au sein de ces corps des impuretés ou en effectuant une irradiation. Les semi-conducteurs sont principalement les éléments de la colonne IV du tableau périodique (comme le silicium) mais aussi des composés de III-V ou II-VI groupes [4].

I-1-2 Bandes d'énergie dans un semi-conducteur

Les semi-conducteurs sont utilisés sous forme de monocristaux composés d'atomes très proches les uns des autres et régulièrement espacés. Le but de la théorie des bandes est de donner une description du comportement de la population totale des électrons du monocristal, considéré comme parfait et infini dans toutes les directions sans chercher de quel atome les électrons sont issus. Les valeurs d'énergie que peuvent prendre ces derniers forment des ensembles continus de bandes permises, celles-ci étant séparées les unes des autres par des bandes interdites.

Le diagramme de bandes est défini par :

- La bande de valence (E_v) : dans laquelle se trouvent les électrons de la couche périphérique des atomes (électrons qui participent aux liaisons de valence du solide)
- La bande de conduction (E_c) : qui se situe au-dessus de la bande de valence dans laquelle se trouvent les électrons qui participent à la conduction électrique
- La bande interdite (E_g) : qui sépare les deux bandes, elle s'appelle aussi la bande vide d'énergie (ou gap), elle est habituellement de l'ordre de quelques électron-volts (dans le cas du silicium elle vaut $\sim 1.12\text{eV}$)

Pour les métaux, le gap est inexistant et les électrons libres peuvent participer à la conduction. Pour les isolants, le gap est très grand et la conduction est quasiment impossible (Figure I-1) [4].

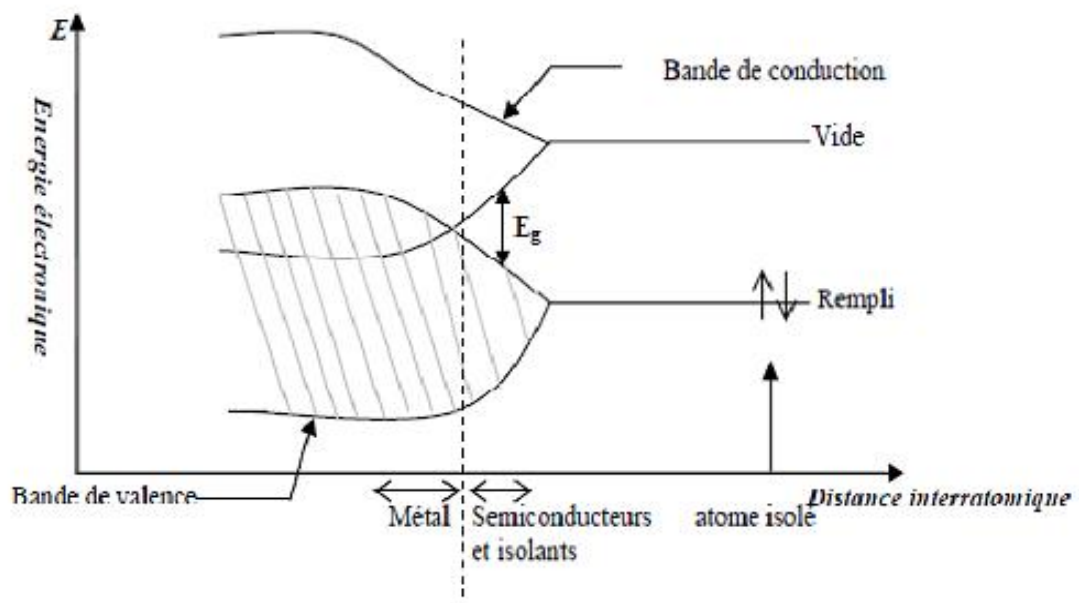


Figure I-1 : Diagramme de bandes d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un isolant

I-2. Les procédés d'élaboration du silicium monocristallin

Le silicium métallurgique est la base de toute l'industrie électronique moderne. Il est obtenu par réduction de la silice pour obtenir le silicium dit "métallurgique" dont la pureté est de 98-99 % environ [5]. Celui-ci est purifié par des méthodes physico-chimiques pour obtenir une purification de type électronique. Le matériau obtenu sert de produit de départ pour la croissance [6]. Des lingots de monocristal de silicium plus de 1 m de longueur et de 30 cm de diamètre peuvent être obtenus par des méthodes comme la méthode de Bridgman (figure I-2 'a et b'), zone fondue ou encore la méthode Czochralski (CZ) (figure I-2 'c'). Il faut noter que l'obtention de ces monocristaux nécessite des dépenses énergétiques considérables de l'ordre du MWh. De plus, la moitié de ce cristal sera perdue au cours de la découpe en tranches de 300 μm d'épaisseur. Ceci influera sur le prix de revient de la cellule fabriquée par ce type de matériau [7].

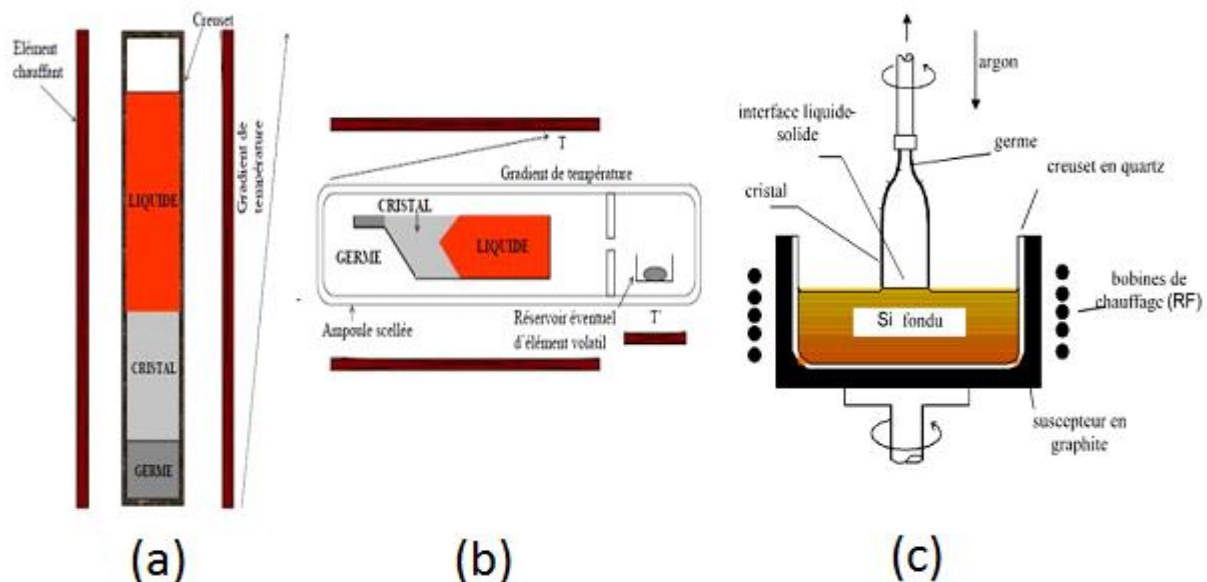


Figure I-2 : Méthodes d'élaboration du silicium monocristallin : **(a)** Bridgman verticale -VB- ; **(b)** Bridgman horizontale -HB- ; **(c)** la méthode Czochralski -CZ-

Le silicium monocristallin type-n- d'orientation cristallographique (100) élaboré par la méthode CZ a été utilisé dans ce travail.

I-3. Formation du silicium poreux

Le silicium poreux PSi est formé par une gravure électrochimique du silicium dans une solution d'acide fluorhydrique (HF). Une réaction électrochimique se produisant à la surface du Si,

et une dissolution partielle de Si aura lieu. Nous reportons ci-dessous les différents facteurs qui régissent ce processus [8].

Électrolyte : d'habitude, l'acide fluorhydrique est en solution aqueuse contenant jusqu'à 50% d'HF. Ainsi, les tentatives pour former le PSi ont été effectuées en utilisant uniquement de l'HF dilué dans de l'eau déionisée et ultra-pure. En raison du caractère hydrophobe de la surface de Si pur, l'éthanol est habituellement ajouté à la solution aqueuse pour augmenter la mouillabilité de la surface du Si. En fait, les solutions éthanoïques infiltrent les pores, tandis que les solutions HF purement aqueuses ne le font pas. Ceci est très important pour l'homogénéité latérale et l'uniformité de la couche poreuse en profondeur. En outre, au cours de la réaction il y a un dégagement d'hydrogène. Des bulles se forment et adhèrent à la surface de Si dans des solutions aqueuses pures, alors qu'elles sont rapidement retirées si l'éthanol (ou un autre agent tensio-actif) est présent. Pour la même raison, une conception soignée de la cellule d'anodisation est nécessaire afin de favoriser l'élimination de bulles d'hydrogène.

Potentiel : la dissolution est obtenue soit en contrôlant le courant anodique ou le potentiel. En général, il est préférable de travailler avec un courant constant, car il permet un meilleur contrôle de la porosité, de l'épaisseur et de la reproductibilité de la couche poreuse.

Type de cellules : la plus simple est une cellule électrochimique en téflon (fig I-3). Le silicium agit comme anode et la cathode est généralement en or ou en platine. Le corps cellulaire est généralement fait d'un polymère hautement résistant à l'acide tel que le téflon. En utilisant cette cellule le PSi est formé sur toute la surface de la tranche exposée à l'HF. L'avantage de cette géométrie de la cellule est la simplicité de l'équipement. L'inconvénient est le manque d'homogénéité de la porosité et de l'épaisseur des couches poreuse, principalement en raison d'une chute de potentiel. En fait, il existe une différence de potentiel entre le haut (point A) et le fond (point B) voir Figure I-3, conduisant à différentes valeurs de densité de courant locale.

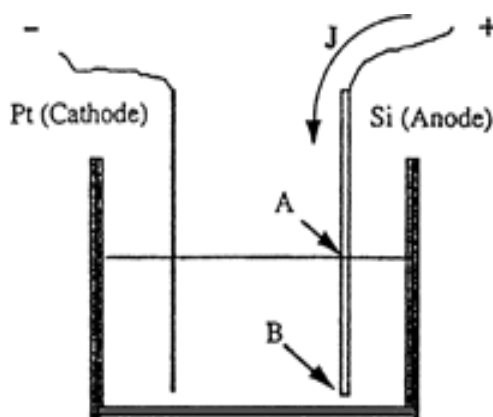


Figure I-3 : Représentation schématique d'une cellule d'anodisation en téflon, vue en coupe.

Le second type de cellule d'anodisation est représenté sur la Figure (Fig. I-4). Dans cette cellule, la plaquette de Si est placée sur un disque métallique et scellée par un joint torique, de sorte que seule la face avant de l'échantillon est exposée à l'électrolyte. Cette cellule est la plus largement utilisée, car elle conduit à des couches uniformes de PSi, et permet un contrôle facile à la fois de la porosité et de l'épaisseur, et il est adapté pour l'éclairage de la face avant de l'échantillon pendant l'anodisation [8]. Ce type de cellule a été utilisé dans notre travail.

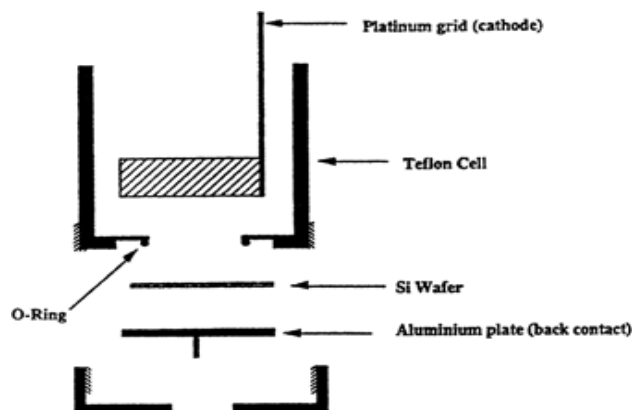


Figure I-4 : Représentation schématique d'une cellule d'anodisation à simple réservoir, vue en coupe.

I-3-1 Caractéristiques courant –tension

Dans cette section, seules les caractéristiques électrochimiques plus basiques de la I-V seront décrites, en se référant à la littérature. Lorsqu'un potentiel est appliqué au Si en solution aqueuse, un flux de courant mesurable externe s'écoule à travers le système [8].

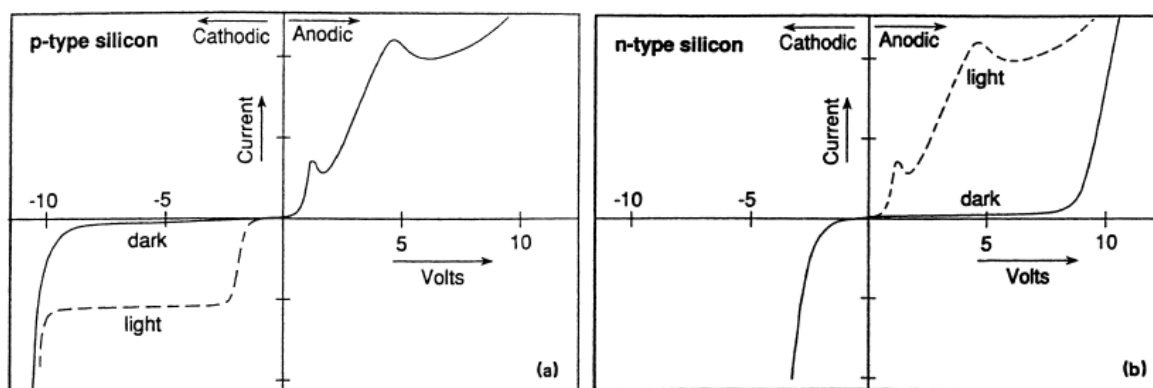


Figure I-5 : Courbes I-V typiques du Si ; (a) type -p- (b) type -n-.

Cela signifie qu'une réaction chimique d'oxydo-réduction spécifique doit se produire à l'interface du Si. L'application d'un potentiel induit alors une réaction chimique précise, qui est fondamentale pour la formation de PSi. La Figure I-5 montre les courbes "typiques" I- V pour le Si type p et n dopé dans l'HF aqueux. Les courbes I-V montrent quelques similitudes avec le

comportement de la diode Schottky normale attendue pour une interface semi-conducteur / électrolyte, mais il y a quelques différences importantes. Par exemple, tandis que le signe des porteurs majoritaires change entre le type p et n, les réactions chimiques à l'interface restent les mêmes. De plus, les courants de polarisation inverse sont au moins de trois ordres de grandeur plus élevés que les attentes des diodes Schottky normales.

Sous polarisation cathodique, aussi bien pour les matériaux de type n et p, le Si est stable. La seule réaction cathodique importante est la réduction de l'eau à l'interface Si / HF, avec formation d'hydrogène gazeux. Cela se produit généralement seulement aux sur-potentiels cathodiques, ou en utilisant la terminologie de la diode Schottky, au claquage inverse.

Sous polarisation anodique le Si se dissout. Aux grandes surtensions anodiques un électropolissage de la surface du Si, et la surface conserve une morphologie lisse et plane. En revanche, avec de faibles surtensions anodiques, la morphologie de surface est dominée par un vaste labyrinthe de canaux qui pénètrent profondément dans le silicium. Le silicium poreux est formé. La formation des pores se produit uniquement dans la partie montante initiale de la courbe I-V pour une valeur de potentiel en dessus du potentiel du petit pic aigu (voir Figure I-5). Les valeurs quantitatives des courbes I-V, ainsi que les valeurs correspondant au pic de polissage électrolytique, dépendent des paramètres de gravure et du dopage de la plaquette. Pour les substrats de type n, le comportement I-V typique est observée uniquement sous éclaircissement car la présence de trou est nécessaire pour l'oxydation du silicium. [8]

I-3-2 Formation des pores

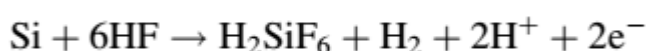
Bien qu'il soit généralement admis que les pores se produisent à l'initiation des défauts de surface ou des irrégularités, des modèles différents ont été proposés pour expliquer leurs mécanismes de formation. Certaines exigences de base doivent être remplies pour que la formation électrochimique de pores se produise [8] :

1. Les trous doivent être fournis par le Si, et être disponibles à la surface.
2. Alors que les parois des pores doivent être passivées, les pointes des pores doivent être actives dans la réaction de dissolution. Par conséquent, une surface qui est déchargée de trous est passivée, ce qui signifie que (i) la gravure électrochimique est autolimitée et (ii) l'épuisement de trou se produit uniquement lorsque tous les trous qui atteignent la surface réagissent immédiatement. La réaction chimique n'est pas limitée par le transfert de masse dans l'électrolyte.
3. La densité de courant doit être inférieure à la valeur critique d'électropolissage.

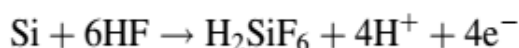
I-3-3 Dissolution électrochimique

Différents mécanismes ont été proposés. Cependant, il est généralement admis que les trous sont nécessaires à la fois pour l'électro-polissage et la formation des pores. Au cours de la formation des pores, deux atomes d'hydrogène évoluent pour chaque atome de silicium dissous. Le dégagement d'hydrogène diminue jusqu'à sa disparition pendant l'électro-polissage. L'efficacité de courant est environ de deux électrons par atome de silicium dissous au cours de la formation de pores, et environ quatre électrons dans le régime d'électropolissage [8]. Les réactions semi-anodiques globales peuvent être décrites comme suit :

Pendant la formation des pores par :



Et pendant l'électropolissage par :



Le produit stable et final de Si dans HF est en tout cas du H_2SiF_6 ou certaines de ses formes ionisées. Cela signifie que lors de la formation des pores seulement deux des quatre électrons de Si disponibles participent à un transfert de charge inter-faciale, tandis que les deux autres subissent une libération d'hydrogène. En revanche, au cours de l'électropolissage, les quatre électrons de Si sont électro-chimiquement actifs [8].

Lehmann et Gösele ont proposé un mécanisme de dissolution qui est jusqu'à présent le plus accepté (Figure I-6). La réaction électrochimique de dissolution du silicium monocristallin est contrôlée par les énergies des liaisons en jeu, la plus forte étant celle de la liaison Si-F. La dissolution est initiée par la polarisation qui induit l'arrivée d'une charge positive polarisant la liaison Si-H. La présence d'un ion fluor provoque la rupture de cette liaison Si-H et la formation d'une liaison Si-F (A).

La polarisation induite par cette première liaison entraîne une deuxième substitution d'un atome d'hydrogène par un ion fluore avec la production d'une molécule de dihydrogène et l'injection d'un électron dans l'électrode (B/C). Les liaisons Si-F étant plus fortement polarisées, les liaisons Si-Si sont fragilisées et attaquées par l'acide fluorhydrique ou l'eau entraînant la libération d'une molécule de SiF_4 et la passivation de la surface par des atomes d'hydrogène (D/E). La surface est à nouveau passivée par des liaisons Si-H. La surface est donc alternativement recouverte d'atomes d'hydrogène et de fluor [4].

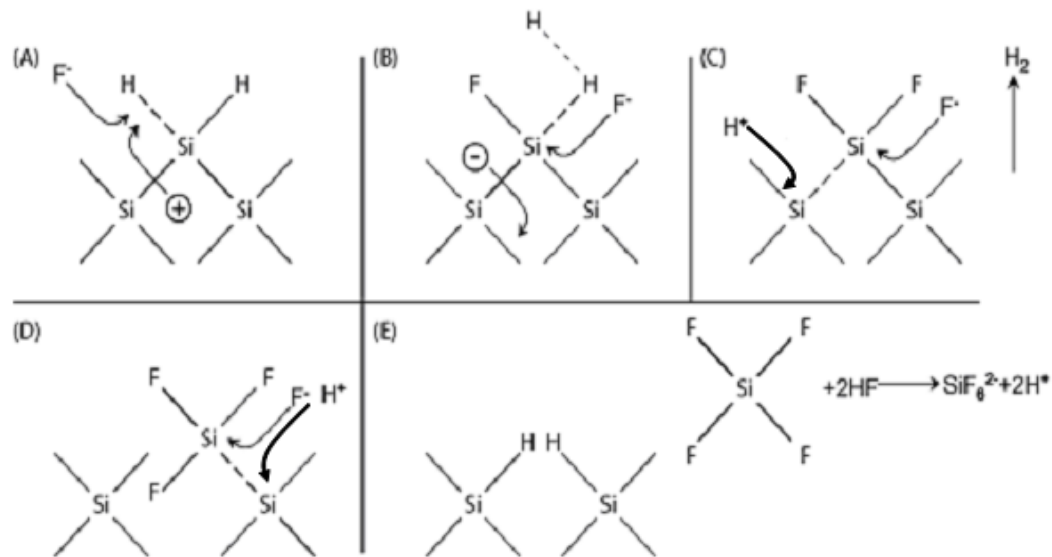


Figure I-6 : Mécanisme de dissolution du silicium dans HF selon Lehmann et Gösele.

I-3-4 Effet des conditions d'anodisation

Toutes les propriétés de PSi, telles que la porosité, l'épaisseur, le diamètre des pores et la microstructure, dépendent des conditions d'anodisation. Ces conditions comprennent la concentration HF, la densité de courant, le type de la plaquette et sa résistivité, la durée d'anodisation, l'éclairement (type n principalement), et la température (voir le tableau I-1) [8].

Une augmentation de	Porosité	Taux de gravure	Courant critique
Concentration HF	Se diminuer	Se diminuer	Augmente
Densité de courant	Augmente	Augmente	-
Temps d'anodisation	Augmente	Presque constant	-
Température	-	-	Augmente
dopage (type-p)	Se diminuer	Augmente	Augmente
dopage (type-n)	Augmente	Augmente	-

Tableau I-1 : Effet des paramètres d'anodisation sur la formation de silicium poreux

I-4. Caractéristiques du silicium poreux

I-4-1 Porosité

La porosité est définie comme la fraction de vide dans la couche PS et peut être facilement déterminée par des mesures de poids. La plaquette est pondérée avant d'anodisation (m_1), juste après anodisation (m_2), et après une dissolution rapide de la totalité de la couche poreuse dans une solution de KOH à 3% (m_3).

La porosité est donnée par l'équation suivante :

$$p = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3}$$

I-4-2 Epaisseur

L'épaisseur de couche poreuse peut être aussi définie comme suit :

$$d = \frac{m_1 - m_3}{\rho_{Si} A}$$

Où ρ_{Si} : densité du silicium

A : aire de la surface porosifiée

Les études publiées ont confirmé que l'épaisseur et la porosité augmentent en augmentant le temps de gravure ou la densité de courant pour des substrats de type-n- [9]. Voir figure I-7.

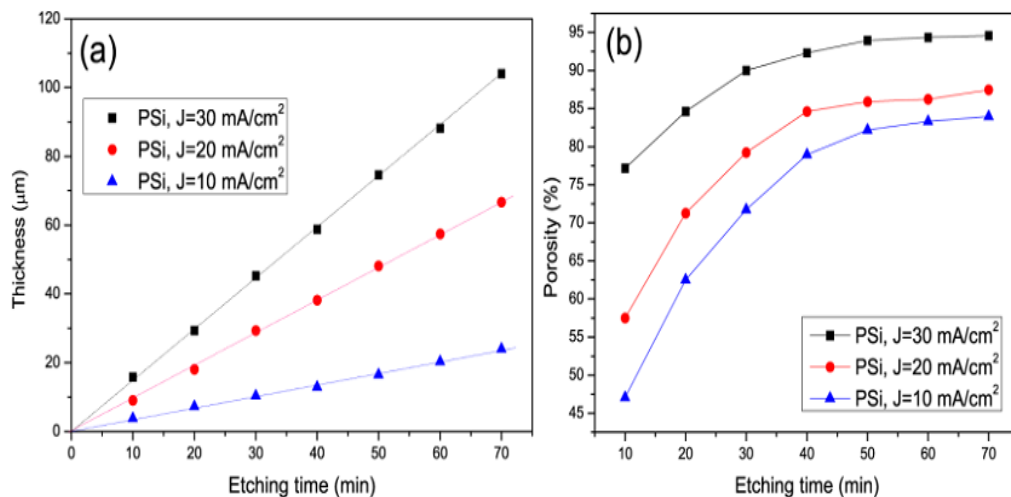


Figure I-7 : a) Épaisseur en fonction du temps de gravure, b) Porosité en fonction du temps de gravure.

I-4-3 Surface spécifique

Une des propriétés les importantes du silicium poreux. Elle est définie comme étant le rapport entre la surface développée et le volume de la couche poreuse. Du fait de sa nature poreuse, la couche présente une surface spécifique importante. Elle est mesurée par adsorption de gaz. Elle diminue quand la porosité augmente et elle peut passer de 900 m²/cm³ pour une porosité de 50% à environ 100 m²/cm³ pour une porosité de 95% [4].

I-4-4 Géométrie des pores

Le PSi présente une grande variété de pores. Des dimensions allant de 1 nm à 10 μm et des morphologies de forme spongieuse à des cylindres parfaits sont rencontrées [4]. Selon la nomenclature IUPAC on distingue trois grandes catégories selon la géométrie des pores (c.à.d. diamètre moyen des pores et distances entre les pores) :

Géométrie des pores	Type de pore
≤ 2	Micropores
2-50	Mésopores
> 50	Macropores

Tableau I-2 : classification de la taille des pores selon IUPAC.

I-4-5 Morphologie des couches résultantes

La géométrie (porosité) est un paramètre macroscopique qui aide à discuter des tendances, mais qui ne donne pas d'informations sur la morphologie microscopique des couches PSi. Des informations sur les dimensions et la forme des pores ne sont pas faciles à obtenir, différentes techniques expérimentales ont été utilisées.

Une meilleure connaissance de la structure du PSi peut être atteinte, que si la forme, la taille et la distribution topologique des pores sont déterminées. Cependant, aucune compréhension complète des mécanismes qui déterminent la morphologie PSi n'existe encore, en raison du grand nombre de paramètres concernés. Néanmoins, certaines tendances générales peuvent être établies pour différents types de substrats de départ [8].

I-5. La formation de silicium macroporeux

Il est intéressant de noter que les réseaux très régulières de pores larges avec de grands allongement peuvent être obtenus à la fois dans le silicium dopé de type -n- et -p-.

La formation de silicium macroporeux à partir de Si dopé type n est facile à obtenir. La question la plus importante est la présence de l'éclairement lors de la gravure. Si cette technique est appliquée sur une surface polie, les macropores sont générés au hasard sur la surface, tandis qu'un réseau régulier de macropores est formé lorsque des puits de gravure sont préalablement préparées sur la surface Si polie. Les réseaux réguliers de pores à pas $\geq 2 \mu\text{m}$, 1 μm de largeur et plus de 100 μm de profondeur peuvent être obtenus [8].

I-6. L'oxyde de Nickel (II), NiO

L'oxyde de nickel NiO est un semi-conducteur de type p avec un large intervalle de bande de 3,4_4,3 eV [10]. Il cristallise dans la structure cubique de type NaCl, les ions Ni^{2+} et O^{2-} occupant des sites octaédriques. Le groupe spatial de NaCl structuré de NiO est Fm-3m avec un paramètre de maille $a = 4,1769 \text{ \AA}$ [11]. Le monoxyde de nickel a une masse volumique de $6,67 \text{ g / cm}^3$ [11]. La conductivité électrique de NiO dépend fortement de la méthode de préparation et a été rapportée comme étant dans la gamme de $10^{-2} (\text{ohm})^{-1}$ (500K) à $10^{-10} (\text{Ohm})^{-1}$ (30K) [12]. 'NiO' est souvent non stœchiométrique. La non-stœchiométrie est accompagnée d'une couleur qui passe du vert au noir en raison de l'existence de Ni^{3+} résultant de postes vacants Ni [16], ce qui donne un caractère de conduction de type p [14,15]. En plus de la formation de lacunes, des défauts, tels que des impuretés, sont habituellement présents dans les échantillons NiO [13].

NiO est un matériau prometteur pour des applications différentes, telles que les absorbeurs pour l'énergie solaire thermique [17], les piles à combustible [18], dispositifs d'affichage électrochromes et capteurs de gaz [19]. La figure I-8 représente la structure atomique d'oxyde de nickel.

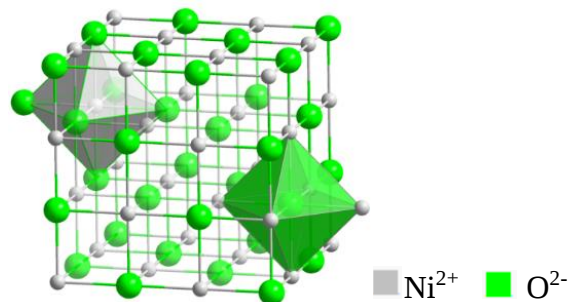


Figure I-8 : structure cubique simple de NiO [20].

Des solides cristallins représentent un atome périodique dans une structure cristalline. Une parfaite stœchiométrie d'oxyde métallique donne lieu à un isolant, la présence des différents défauts à l'intérieur du cristal, provoquent un changement des propriétés électriques, optiques et mécaniques.

Les atomes interstitiels, substitutionnels et les lacunes sont des exemples courants de défauts ponctuels dans une structure cristalline. La Figure I-9 montre les différents défauts ponctuels dans une structure cristalline.



Figure I-9 : Défauts à l'intérieur d'un cristal.

Les dislocations (bord, vis et mixte) sont des exemples de défauts de ligne. Les défauts planaires peuvent être classés en joints de grains et des défauts d'empilement. Les joints de grains se produisent lorsque différents plans cristallographiques atteignent ensemble. La structure de défaut d'empilement est commun dans les structures emballés fermées telles que le FCC et HCP, et est causée par désalignement de plusieurs couches d'atomes dans une orientation préférée. Les propriétés d'un échantillon peuvent être modifiées en changeant le nombre de défauts dans le cristal. Le processus de fabrication, la température de recuit et le pourcentage d'impuretés ont des effets importants sur les propriétés du film déposé [21].

I-7. Les capteurs de gaz

Ces dernières années, la demande en méthodes de détection de gaz et de mesure de leur concentration a considérablement augmenté. Cet intérêt est essentiellement dû aux considérations environnementales, de sécurité ou de contrôle de procédé [22].

I-7-1 Définition

Un capteur de gaz est défini comme un composant dont au moins une de ses propriétés physiques change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux [23].

I-7-2 Principe de base

Un capteur chimique (ou biochimique, physico-chimique) permet la traduction de la concentration d'une espèce chimique en signal électrique. Ce dispositif est constitué, comme représenté en Figure I-10, d'une partie de reconnaissance «la partie sensible» (a) couplée à un système de transduction (b), qui transforme le processus de reconnaissance en un signal électrique généralement amplifié(c) [23].

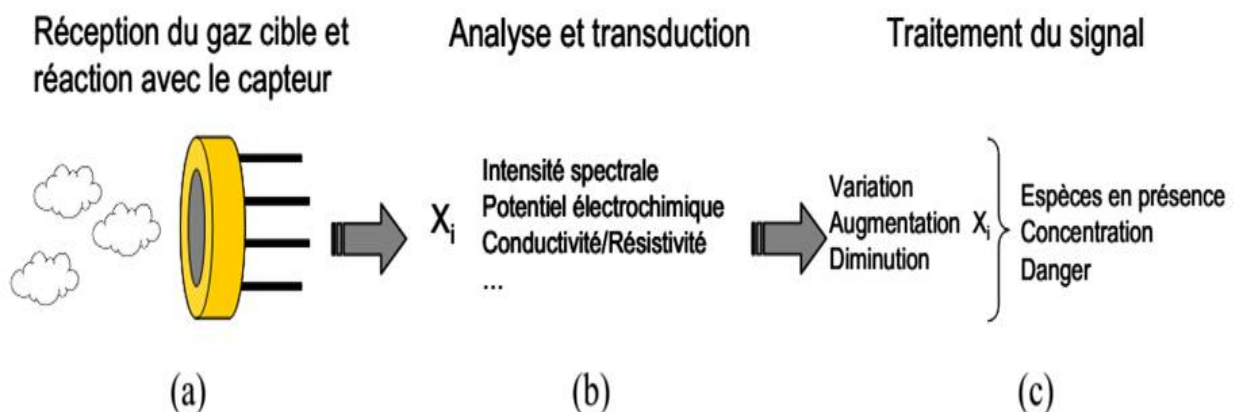


Figure I-10 : Schéma représentatif des différentes parties composant un détecteur de gaz.

I-7-3 Principaux paramètres d'un capteur de gaz

Les performances d'un capteur de gaz s'évaluent grâce à ses six principales caractéristiques : les «6-S» : Sensibilité, Sélectivité et Stabilité qui sont les paramètres essentiels, mais aussi la réversibilité, le temps de réponse et la reproductibilité [24].

a. Sensibilité

La sensibilité est un paramètre qui exprime la variation de la réponse du capteur en fonction de la variation du mesurande (concentration de gaz). Un capteur de gaz est dit sensible si une petite variation de concentration entraîne une importante variation du signal de sortie.

$$S = \frac{\Delta I}{I_0}$$
$$\Delta I = I - I_0$$

avec I_0 et I , les courant avant et après contact avec le gaz respectivement.

b. Sélectivité

Elle est définie généralement comme le rapport de la sensibilité d'un gaz sur la sensibilité d'un autre gaz pour des concentrations données. Un capteur est sélectif si sa sensibilité à un gaz est très peu affectée par la présence d'autres gaz (dits interférents).

c. Stabilité

Un capteur est dit stable quand, pour des conditions fixes, il fournit une valeur de ligne de base constante. Autrement dit, la notion de manque de stabilité est associée aux dérives du capteur au cours du temps. Il y a la dérive de « l'offset » (dérive de réponse sous air ou gaz référent constant) et la dérive de la sensibilité à un gaz donné.

d. Réversibilité

Elle définit la capacité du capteur à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation gazeuse. Dans ce cas, nous devons, dans toutes nos expériences, vérifier cette réversibilité car dans le cas contraire nous parlons d'empoisonnement du capteur.

e. Temps de réponse et de recouvrement

Il s'agit de quantifier le temps que met le capteur à réagir à un évènement (temps de réponse) et le temps mis pour revenir dans la configuration initiale une fois l'évènement disparu (temps de recouvrement).

f. Reproductibilité

La reproductibilité d'un capteur de gaz traduit sa capacité à produire la même réponse pour une même atmosphère gazeuse. Le système est reproductible s'il répond à un gaz de la même façon quels que soient le nombre de mesures et le temps entre les mesures. La reproductibilité comprend le temps de réponse (et de recouvrement) et surtout la sensibilité.

I-7-4 Les principales technologies de capteurs de Gaz

Le Tableau I-3 résume une comparaison des principales caractéristiques des sept familles de capteurs de gaz les plus répandus. Les capteurs basés sur la variation de conductivité d'un semi-conducteur, sont très répandus dans les applications automobiles et ont un grand public pour leur faible coût et leurs performances acceptables pour des détecteurs « simples » [25]. D'où le choix de ce type de capteurs dans notre travail.

Principales Caractéristiques	Familles de capteurs de gaz						
	Semi conducteur (MOX, FET)	Combustion catalytique (Pellistors CC)	Piézoélect. (SAW, BAW, QMB)	Electro chimique	Conduct. thermique (Pellistors CT)	Absorption infrarouge (IR, NDIR)	Photo ionisation (PID)
Sensibilité	++	+	+++	+	--	+++	++
Précision	+	+	++	+	+	+++	++
Sélectivité	-	--	-	+	--	++	-
Temps de réponse	++	+	+	-	+	-	+
Stabilité	-	-	+	--	-	+	+
Robustesse	+	+	-	--	+	++	+
Consommation énergie	++	-	-	-	-	--	--
Coût	++	++	-	+	+	--	-
Intégrabilité (pour un système portable)	++	+	+	-	+	--	++

-- Très Faible ; - Faible ; + Bonne ; ++ Très Bonne

Tableau I-3 : comparaison des performances de différents types de capteurs de gaz [25].

I-7-5 Capteur à base de semi-conducteur

Notant que l'oxyde d'étain est l'oxyde le plus approprié en couche mince pour les semi-conducteurs qui a paru dans les années 80, puis d'autres oxydes métalliques ont été envisagés. De nombreux travaux sont en cours pour optimiser le choix en fonction de l'application, de la sensibilité et de la durée de vie souhaitée. C'est pour cela que des couches d'oxyde ont été proposées afin d'avoir des structures plus stables [26]. Dans ce travail, l'oxyde de nickel NiO est utilisé comme couche mince déposée sur du silicium poreux et aussi sur du verre ITO.

I-7-6 Processus d'adsorption

Le processus qui va se combiner lorsqu'on met une couche semi-conductrice poreuse en présence d'un gaz réactif est un processus d'adsorption.

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. Ce phénomène a une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques.

En ce qui concerne l'étude des phénomènes d'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide, la première étude fondamentale est celle de Langmuir portant sur l'adsorption d'une monocouche sur une surface homogène du solide, sans interactions latérales dans la phase surfacique.

a. Théorème de Irving Langmuir (1916)

La théorie de Langmuir suppose que les molécules de gaz adsorbées n'interagissent pas avec la surface et que cette dernière se couvre progressivement d'une monocouche. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la surface libre et à la pression, tandis que la vitesse de désorption est proportionnelle à la surface couverte.

Il existe plusieurs sortes d'adsorption :

- L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles, du type forces de Van der Waal (0.01eV à 0.1eV). Elle est en général réversible donc la molécule physisorbée peut facilement se détacher de la surface par application d'une légère dépression ou d'un simple chauffage. L'adsorption physique est donc favorisée par une baisse de la température à cause de la faiblesse des énergies mises en jeu lors de la physisorption. A cette faible température plusieurs couches de molécule de gaz peuvent se physisorber l'une sur l'autre (adsorption de BET) « Brunauer, Emmet et Teller ».

Dans d'autres cas, l'adsorption met en jeu des énergies de liaison importantes. On parle alors d'absorption chimique.

- L'adsorption chimique ou chimisorption. S'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. La chimisorption est souvent irréversible (ou difficilement réversible).

b. Adsorption sur Solides Poreux

Les propriétés d'adsorption des matériaux poreux reposent sur la présence de pores qui exercent sur toutes les molécules situées dans leur environnement immédiat une attraction dont la force dépend entre autres de la taille des pores, de leur géométrie, de leur connectivité mais aussi du nombre et de la nature des sites actifs présents à leur surface. Cette propriété remarquable est en fait le candidat potentiel pour le piégeage, avec des applications multiples dans de nombreux domaines tels que la protection de l'environnement [27,28].

I-8. Structure proposée

Dans notre travail, nous avons opté pour cette nouvelle approche de détecteur de gaz (figure I-11) qui consiste, à déposer une couche d'oxyde de nickel sur le silicium poreux afin de le stabiliser et d'augmenter sa surface spécifique. Nous allons ensuite étudier la réponse de cette structure dans un environnement gazeux (voir chapitre III).

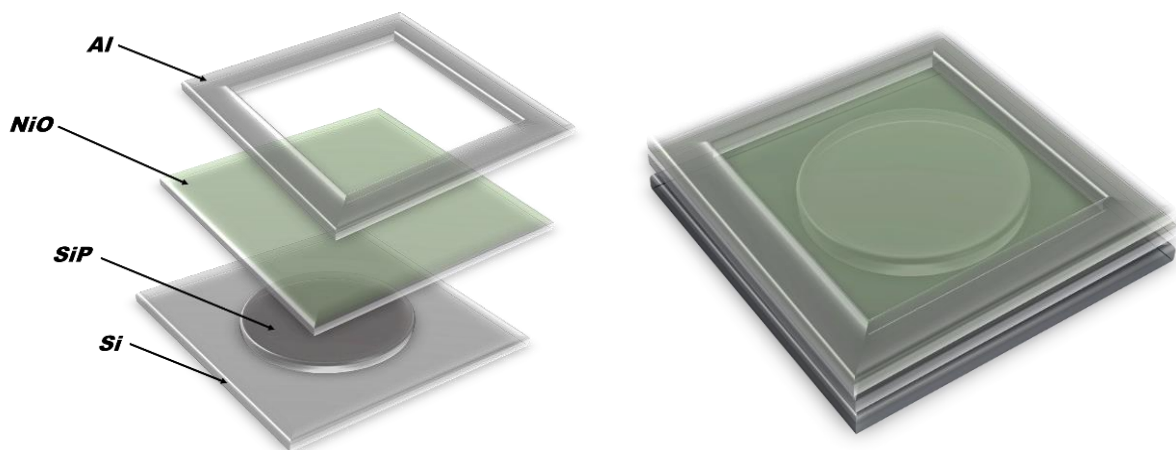


Figure I-11 : Schéma de la structure proposée Al/NiO/SiP/Si.

Références I

- [1] Uhlir A., Electrolyte shaping of germanium and silicon, Bell. Syst. Tech.J., 1956, 35, p.333.
- [2] www.semiconductormuseum.com/Transistors/BellLabs/OralHistories/Uhlir/Uhlir_Page13
- [3] Le silicium poreux : Nouvelles applications de ce matériau aux propriétés remarquables, Bernard Gauthier-Manuel.
- [4] Sabrina SAM, Thèse de doctorat USTHB/Alger, 2013.
- [5] W.O'MARA, R. HERRING," Handbook of Semi-conducteur Silicon Technology", Noyes Publication, 1990.
- [6] A.ENDROES, "Mono- and tri-crystalline Si for PV application", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol. 72, 109-124 2002.
- [7] Salima SILINI, Thèse de doctorat UBMA/Annaba, Juillet 2010.
- [8] Porous silicon : a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics, O. Bisi et al. / Surface Science Reports 38 (2000) ELSEVIER.
- [9] Kasra Behzad, Wan Mahmood Mat Yunus, Zainal Abidin Talib, Azmi Zakaria and Afarin Bahrami. Effect of Preparation Parameters on Physical, Thermal and Optical Properties of n-type Porous Silicon. Department of Physics, Science Faculty, University Putra Malaysia, 43400 UPM Serdang, Selangor, Malaysia. International Journal of Electrochemical Science 7 (2012) 8266 – 8275.
- [10] Michael D. Irwin, D. Bruce Buchholz, Alexander W. Hains, Robert P. H. Chang, and Tobin J. Marks. p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells. PNAS /February 26, 2008 / vol. 105 / no. 8 / p 2785.
- [11] D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73 ed. CRC Press, Florida, 2000.
- [12] Adler, D. and J. Feinleib, *Electrical and optical properties of narrow-band materials*. Physical Review B, 1970. 2(8): p. 3112-3134.
- [13] P. Kofstad, Oxidation of Metals, 44, 3 (1995).
- [14] D. Adler and J. Feinleib, Physical Review B (Solid State), 2, 3112 (1970).
- [15] P. Lunkenheimer, A. Loidl, C. R. Ottermann, and K. Bange, Physical Review B (Condensed Matter), 44, 5927 (1970).
- [16] K.-S. Lee, H.-J. Koo, K.-H. Ham, W.-S. Ahn, Bull. Kor, Electronic Structure of Oxygen in the Defective Nickel Monoxide Chem. Soc., 16 (2) (1995) 164.

- [17] Cerc Korosec, R., *Preparation and structural investigations of electrochromic nanosized NiOx films made via the sol–gel route*. Solid State Ionics, 2003. 165 (1-4) : p.191-200.
- [18] Chen, X., et al., *Thin-film heterostructure solid oxide fuel cells*. Applied Physics Letters, 2004. 84 (14):p.2700.
- [19] Stamataki, M., et al., *Hydrogen gas sensors based on PLD grown NiO thin film structures*. Physical Status Solidi A, 2008. 205(8): p. 2064-2068.
- [20] Wikipedia. *Nickel Oxide crystal picture*. 2012 1/29/2013; Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel%28II%29_oxide
- [21] Callister, W.D., *Fundamentals of materials science and engineering- An integrated approach*. Second ed. 2005, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- [22] Marc DEBLIQUY, Capteurs de gaz à semi-conducteurs, 10 sept. 2006, Techniques de l'ingénieur, R2385.
- [23] ISABELLE ZDANEVITCH, Veille technologique capteurs de gaz, Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA), Décembre 2000. INERIS DRC - 00-23446- AIRE - rap567-3.doc-IZd.
- [24] Philippe Menini, Du capteur de gaz à oxydes métalliques vers les nez électroniques sans fil, Habilitation à diriger des recherches de l'Université Paul Sabatier de Toulouse (2011).
- [25] G.Korotcenkov: Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? Materilas Science and Engineering 2007.
- [26] H. Meixner, J. Gerblinger, U. Lampe, M. Fleischer, Thin-film gas sensors based on semiconducting metal oxides, Sensors and Actuators B 23, 119-125(1995).
- [27] H. Arwin, M. Gavutis, J. Gustafsson, M. Schultzberg, S. Zangoie, P. Tengvall, Protein Absorption in Thin Porous Silicon Layers, Phys. Stat. Sol. (a) 182, 515-520 (2000).
- [28] E. Garrone, F. Geobaldo, P. Rivolo, G. Amato, L. Boarino, M. Chiesa, E. Giamello, R. Gobetto, P. Ugliengo, A. Vialle, A Nanostructured Porous Silicon Near Insulator Becomes Either a p- or an n-Type Semiconductor upon Gas Absorption, Advanced Materials 17, 528-531 (2005).

Chapitre II :



Partie expérimentale

II-1. Formation du silicium macroporeux

Le silicium macroporeux est fabriqué à partir de substrats de silicium monocristallin type -n- d'orientation cristallographique (100).

La méthode utilisée pour la formation du PSi macroporeux est l'anodisation électrochimique.

II-1-1 Préparation des échantillons

La phase de nettoyage vise à éliminer les souillures présentes à la surface du substrat. Les souillures sont constituées en général par des matériaux diélectriques, tels que de l'oxyde de silicium, du monoxyde de silicium, des résidus organiques, ou divers composés SiX à base de silicium, X étant un radical tel que l'azote, le carbone, etc.

Des échantillons de 15x10 mm² sont découpés à partir d'une plaquette de silicium type -n- d'une résistance de 1_10 Ohm.cm à l'aide d'une pointe en diamant.

La phase de nettoyage se fait en plongeant les échantillons dans une série de solvants selon les étapes suivantes :

- A l'acétone pendant 5 minutes avec chauffage : pour l'élimination des impuretés (oxydes, contaminations).
- A l'éthanol : afin d'éliminer les traces d'acétone.
- Rinçage abondant à l'eau dé-ionisée (EDI).
- Séchage sous azote sec.

Une fois nettoyés, les échantillons de silicium sont prêts pour l'attaque électrochimique.

II-1-2 Anodisation électrochimique

L'attaque électrochimique se fait dans une solution d'acide Fluorhydrique/Ethanol/H₂O₂ « 1/4/1 » (1 volume HF, 4 volume d'éthanol et 1 volume de H₂O₂), l'agent oxydant H₂O₂ est utilisé pour soutenir le processus de gravure et de générer une vitesse de gravure plus élevée. Une densité de courant de 4 mA/cm² a été appliquée, pendant 10,20 et 30 minutes. Un contact arrière de l'échantillon (l'anode) est assuré en déposant un mélange eutectique Indium-Gallium (In-Ga) sur la face arrière de l'échantillon de silicium.

- La cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée dans ce travail est représentée sur les figures II-1 et II-2.

Le substrat de silicium, qui constitue l'anode, est placé au fond de la cellule en position horizontale. La face arrière du substrat, par laquelle le contact électrique est pris, est en contact avec un disque métallique en cuivre. La face avant est exposée à l'électrolyte. L'étanchéité au niveau du substrat est garantie par un joint Viton® qui délimite une surface utile de $0,8 \text{ cm}^2$. La cathode est une électrode en Or (inattaquable par HF) plongée dans l'électrolyte face au substrat de silicium.

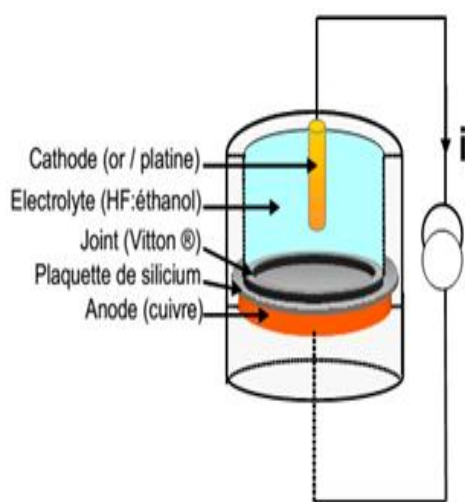


Figure II-1 : Schéma d'une cellule d'anodisation «simple bain»



Figure II-2 : Image réelle de la cellule d'anodisation

Le processus se déroule sous éclairage latéral, assuré par une ampoule LED de 12 Watt.

- Système de mesure

Les mesures électrochimiques ont été réalisées avec un potentiostat « VMP3 Bio Logic » à température ambiante.

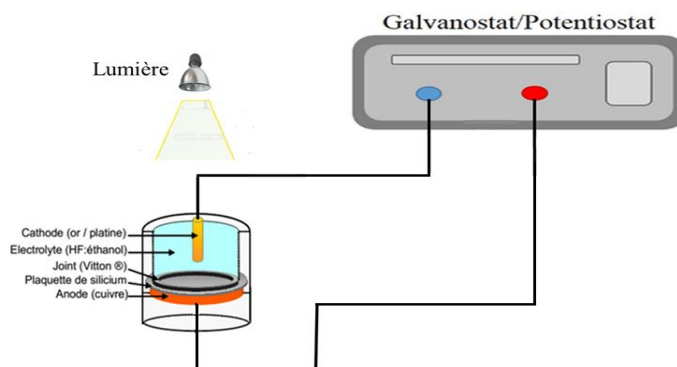


Figure II-3 : Représentation schématique du système de mesure.

Le silicium poreux a été caractérisé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), microscopie électronique à balayage (MEB), ainsi les mesures de l'angle de contact ont été effectuées.

II-2. Caractérisation du silicium poreux

II-2-1 Caractérisation par spectroscopie IR (FTIR)

Les spectres FTIR ont été enregistrés par un spectromètre Thermo-Nicolet Nexus 670 ; les mesures sont effectuées avec une résolution de 4cm^{-1} et 32 balayages. Les figures II-4 et II-5 représentent respectivement, les spectres IR du silicium non traité et du silicium poreux.

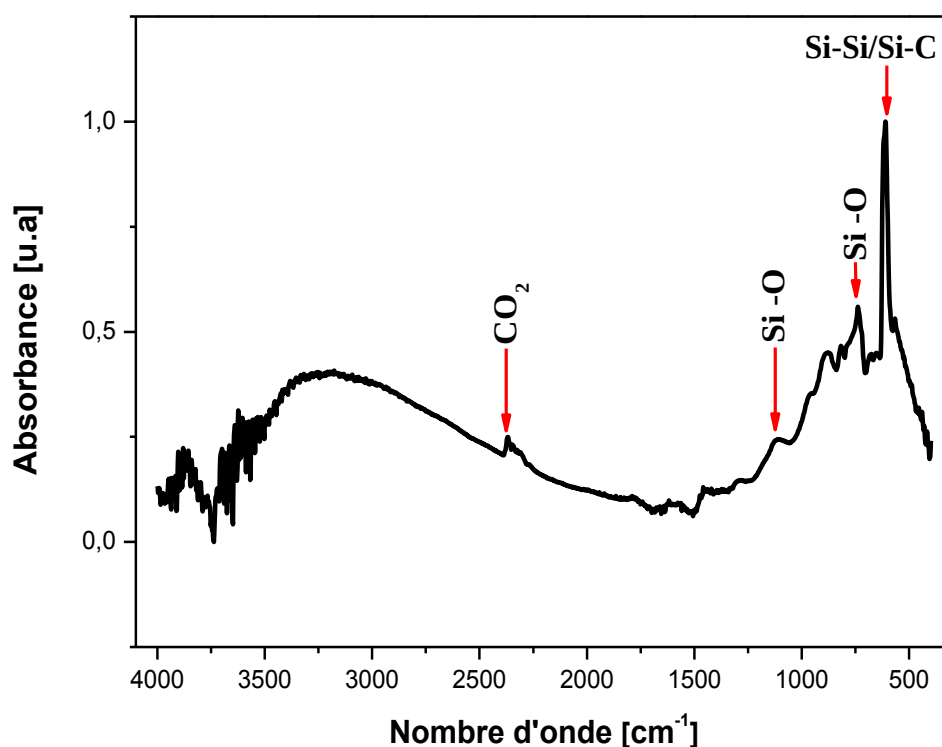


Figure II-4 : Spectre FTIR du silicium monocristallin non traité.

Le spectre de silicium massif Figure II-4 présente un pic intense autour de 611cm^{-1} , qui correspond aux vibrations d'élongation des liaisons Si-Si et Si-C confondues [1], les vibrations d'élongations des liaisons Si-O sont caractérisées par les pics situés à 734 cm^{-1} et 1120 cm^{-1} [1].

On détecte un pic de faible intensité à 2359 cm^{-1} , dû à la vibration de type élongation de la liaison C-O, provenant probablement des traces de gaz carbonique CO_2 présents dans l'environnement, même après la correction automatique effectuée par l'appareil [1].

Sur la figure II-5 nous observons une périodicité, qui est due au phénomène d'interférence dans les couches minces.

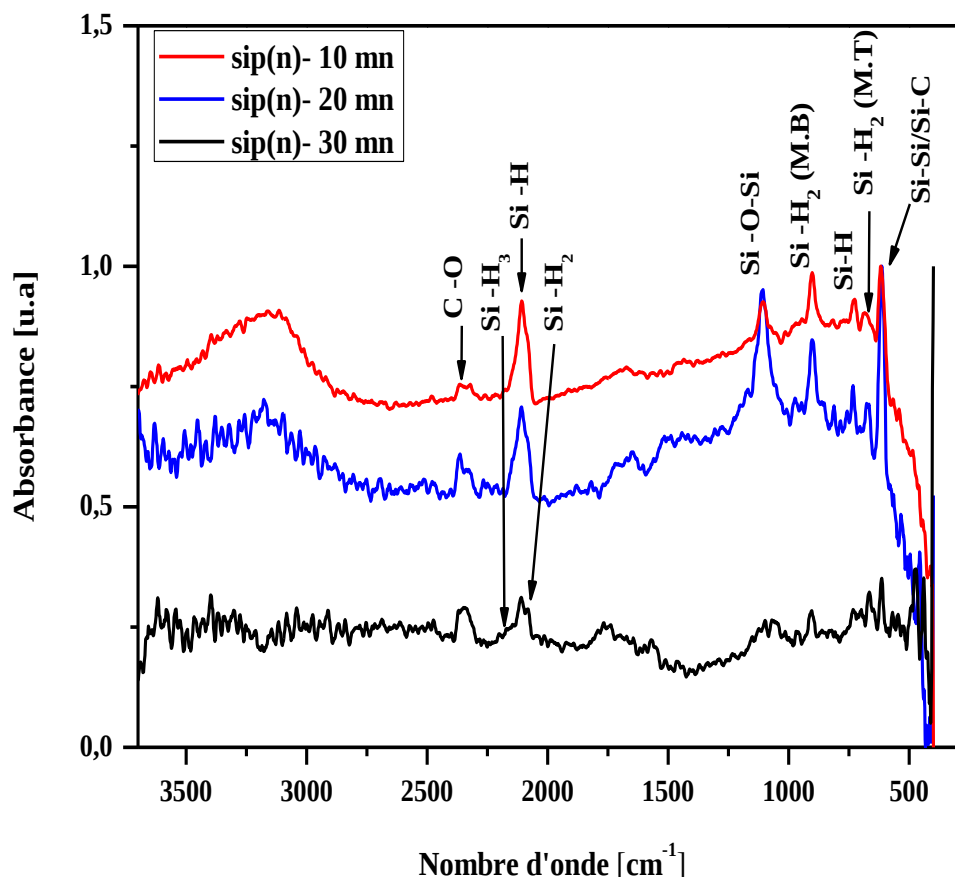


Figure II-5 : Spectre FTIR du Silicium poreux, attaqué pendant 10,20 et 30 minutes.

Le silicium poreux est mis en évidence par les vibrations d'élongations des liaisons Si-H₃ à 2139 cm⁻¹, Si-H à 2115cm⁻¹, Si-H₂ à 2090cm⁻¹[1,2].

À 1124cm⁻¹ apparaît la vibration d'élongation des liaisons Si-O-Si dont le pic confirme la formation d'un oxyde à la surface du silicium [3,4]. Un autre pic à 815 cm⁻¹ illustre la vibration de type déformation de la liaison Si-H.

On note également les vibrations de déformations de la liaison Si-H₂ à 910 cm⁻¹ en mode balancement et à 664 cm⁻¹ en mode torsion. Une déformation de type rotation apparaît lors de la vibration de Si-H₃ aux environs de 720 cm⁻¹[2].

Ces spectres montrent bien l'évolution de la couche poreuse qui est identifiée par les liaisons SiH_x, avec le temps d'anodisation. Nous constatons que l'allure des spectres reste pratiquement la même

pour les différents temps d'anodisations. L'intensité des bandes correspondant aux liaisons SiH, SiH₂, SiH₃, augmentant avec le temps d'anodisation, ce qui est dû à l'augmentation de la surface spécifique du silicium poreux.

II-2-2 Morphologie du silicium poreux par microscopie MEB

L'analyse a été faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage conventionnel PHILIPS SEM-505 connecté à un PC via un system d'acquisition d'image PE-DISS5.

La figure II-6 montre les images MEB de la surface de PSi après la gravure électrochimique sous éclaircissement de la face avant pour un temps de 10, 20 et 30 min.

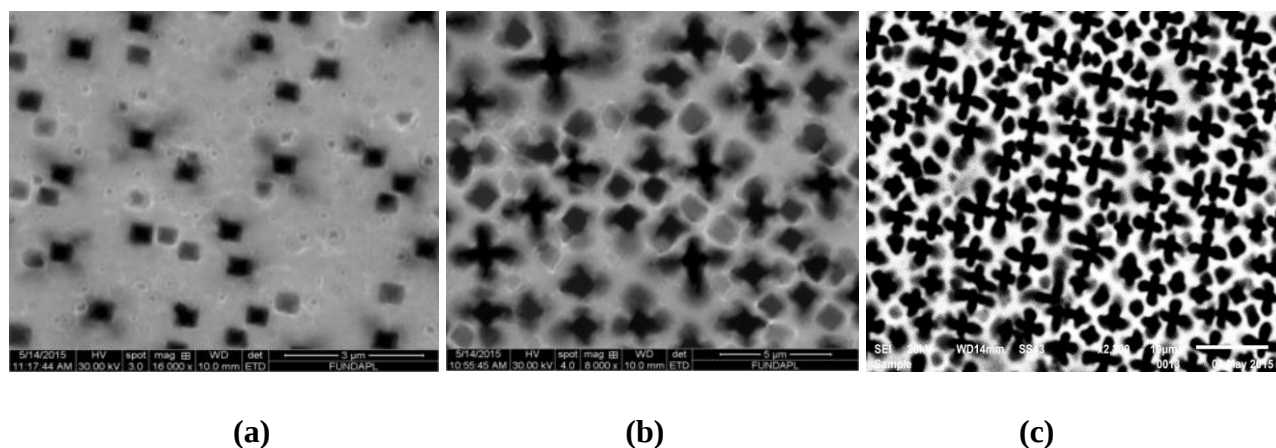


Figure II-6 : Micrographies MEB du silicium macroporeux formé à, (a) 10 min (b) 20 min et (c) 30 min.

Il est clair que la taille des pores augmente avec l'augmentation du temps de gravure. Pour un temps de gravure de 10min, il apparait une morphologie de pores de forme carré.

En outre, pour un temps de gravure de 20min, nous remarquons un début de coalescence des pores, formant des branches qui ont une forme de trèfle, ceci est dû à l'élargissement des pores (dissolution inter-pores).

Avec l'augmentation du temps de gravure à 30min, la densité de branches connectées augmente, plusieurs pores sont hautement connectés entre eux, donnant lieu à un réseau de pores dense (sous forme de plusieurs trèfles).

La densité des branches reliées augmente de façon remarquable, ce qui entraîne l'augmentation de la rugosité de surface. Ceci suggère que le processus de gravure se poursuivi principalement dans les

deux directions latérales et horizontales, dans la direction (100) et dans les directions (110) et (111) [5].

La figure II-7 montre les images MEB vues en coupe transversale. Où l'on observe des pores progressant en profondeur mais suivant aussi des ramifications latérales (Fig a). Le diamètre des pores est de l'ordre de 2 μm (Fig c). L'épaisseur de la couche macroporeuse est de 15,85 μm pour un temps d'attaque de 20min (Fig b). Le taux d'attaque est de $15,85 \mu\text{m} / 20\text{min} = 0,79 \mu\text{m}/\text{min}$.

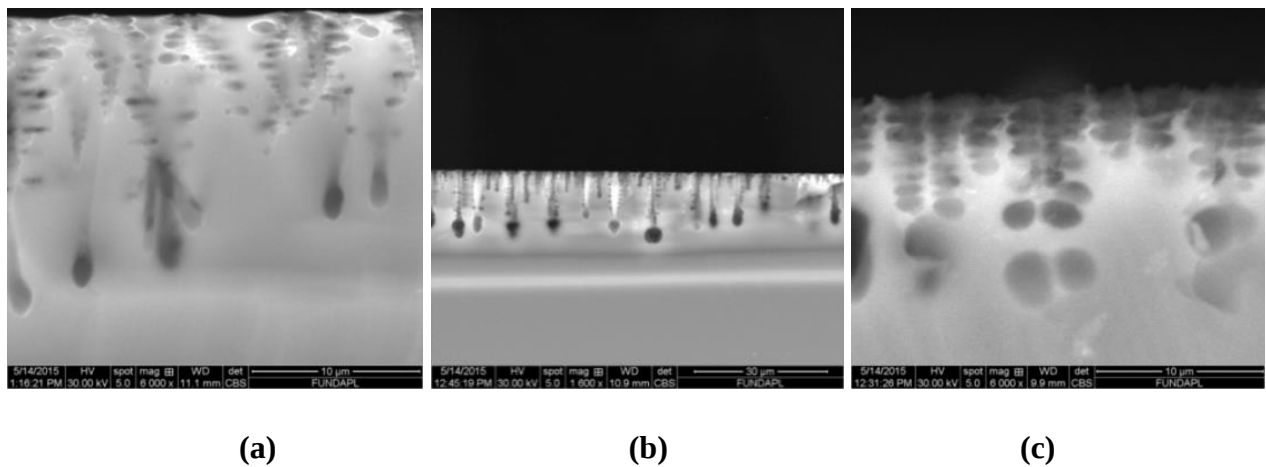


Figure II-7 : Images en coupe transversales des couches poreuses sur substrat si(n) obtenues à des durées d'anodisation de (a) 10mn, (b) 20mn et (c) 30mn.

Au temps de gravure de 10 et 30 min, les parois des pores montrent clairement la présence de branches (ramifications). Le mécanisme de formation des branches est brièvement expliqué en considérant le déficit en transporteurs de charges au fond des pores lors de la dissolution de Si dans la direction principale (100).

Il est suggéré que la réduction du temps d'attaque chimique conduit à une croissance importante des pores qui attribue à une attaque directe des ions fluorure sur les atomes de silicium. Comme le temps de gravure augmente, la gravure est orientée vers les parois des pores et s'arrête au fond des pores. Ainsi, le taux de gravure à la pointe des pores est légèrement réduit.

II-2-3 Mesure d'angle de contact de PSi

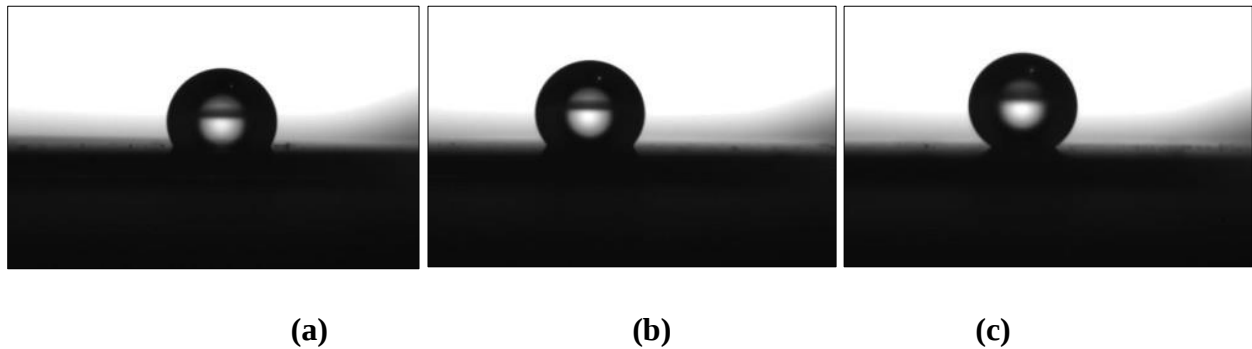


Figure II-8 : Angle de contact de PSi gravé pendant : (a) 10 min (b) 20 min and (c) 30 min.

Les résultats de mesures sont récapitulés dans le tableau II-1.

Temps d'anodisation (mn)	10	20	30
Angle de contact	117.7°	129.8°	146.3°

Tableau II-1 : Tableau récapitulatif des résultats de mesure d'angle de contact.

Les images de la figure II-7, (a), (b) et (c) montrent des gouttelettes d'eau sur la surface du silicium macroporeux obtenu pour 10, 20 et 30 min respectivement. Les résultats montrent que l'augmentation du temps de gravure des structures entraîne une augmentation de l'angle de contact de la goutte l'eau avec le PSi, jusqu'à plus de 146°, valeur obtenue pour un temps de gravure de PSi 30 min (c). Ceci indique que la surface de PSi devient plus hydrophobe avec l'augmentation du temps d'attaque.

Cette observation est en accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs (Shiu J et al), (Lai KY et al), [6,7].

II-3. Dépôt de l'oxyde de nickel par la voie sol-gel

Le dépôt par la technique sol-gel dite « dip-coating » est une technique très simple, peu coûteuse qui a été employée pour déposer les couches minces d'oxydes de nickel « NiO » à partir du sel d'acétate de nickel hydraté ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), utilisé comme précurseurs qui se dissout dans l'éthanol. Il a été déposé sur des substrats en verre mais aussi sur des substrats de silicium et de silicium poreux.

II-3-1 Préparation de la solution

La solution a été préparée à partir de 0.5 M d'acétate de nickel et de 50ml d'éthanol mélangés à température ambiante dans un bécher en verre. Après homogénéisation, le mélange est ensuite chauffé à 60 °C pendant une quinzaine de minute. Afin de réduire l'agglomération des particules de la solution, quelques gouttes de HCl ont été ajoutées au mélange visqueux sous chauffage (60 °C) et sous agitation.

II-3-2 Procédé de dépôt des couches NiO par voie sol-gel « dip-coating »

Une vitesse de remontée de 7 cm/min a été appliquée pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de nickel sur des substrats de verre, silicium et silicium poreux. La face arrière du substrat a été nettoyée avec le solvant afin de déposer le film d'oxyde de nickel seulement sur la face avant du substrat. Après évaporation du solvant à l'air libre et à température ambiante, le dépôt est séché à 100 °C pendant 5 minutes. Le procédé dip-coating a été répété trois fois afin d'obtenir des films de 90 nm d'épaisseur environ [8]. Finalement, les films ont été traités à une température de 300°C (recuit) pendant 90 min. A cette température l'oxyde de nickel se forme avec départ complet des produits organiques [8].



Figure II-9 : Equipement de déposition des couches minces par voie Sol-Gel « dip-Ccating ».

Les couches minces NiO ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie optique (MO), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et spectrophotométrie (UV-VIS).

II-4. Caractérisation du dépôt d'oxyde de nickel

II-4-1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :

Le diffractogramme (Figure II-10) d'un film NiO recuit à 300 °C pendant 90 minutes, montre que le film de NiO préparé est polycristallin, il montre la présence des pics correspondant aux plans (111), (200), (220), (311) et (222) localisés à $2\theta \approx 37,4^\circ$; $43,4^\circ$; 62° ; 75° et 79° respectivement, avec une intensité des deux derniers pics plus faible que les trois premiers, correspondant à la phase quadratique, sans aucune phase secondaire. Les pics caractéristiques sont conformes à ceux rapportés dans la littérature [9].

L'identification de ces pics par les fiches « ASTM » montre que les couches élaborées sont bien du NiO qui cristallise dans le système cubique à faces centrées de type NaCl (groupe d'espace Fm-3m) (JCPDS - ICDD 47 - 1049) (voir diagramme DRX).

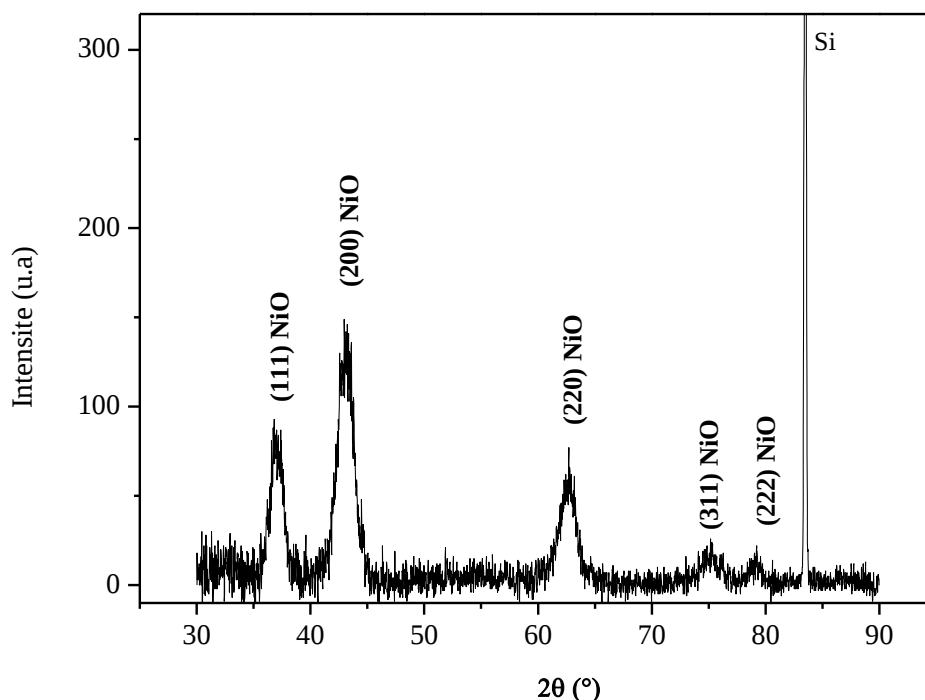


Figure II-10 : Diagramme de diffraction RX des couches NiO déposées sur un substrat de silicium traitées à 300°C.

Calcul de la taille des grains :

La taille moyenne (d) des cristallites, est déterminée en utilisant la formule de SCHERRER qui correspond au pic à ($2\theta = 43,4^\circ$) et à la direction correspondante (hkl) = (200).

$$d = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

d : taille moyenne des cristallites en Å

λ : longueur d'onde du rayonnement X ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,54188$ Å)

β : largeur à mi-hauteur du pic considéré (en radian)

θ : angle de Bragg pour le pic considéré (en radian)

K : constante de Scherrer ($K = 0,9$)

Du diagramme de diffraction RX on a :

$$2\theta = 43,4^\circ \quad \equiv \quad \theta = 21,7^\circ = 0,378736 \text{ rad}$$

$$\beta = 1,17013^\circ = 0,020424 \text{ rad}$$

La formule de SCHERRER donne :

$$d = 54 \text{ Å} = 5,4 \text{ nm}$$

II-4-2 Etude de la morphologie par Microscope électronique à balayage (MEB)

Pour vérifier l'homogénéité des couches et la morphologie de surface, nous avons employé la microscopie électronique à balayage.

La couche de NiO tend à prendre un aspect granulaire avec une certaine porosité. La fissuration (Cracking) commence à la surface du film et se propage à travers la couche sur le substrat, puis le long de l'interface.

D'après la littérature, ces observations peuvent s'expliquer par la limitation d'épaisseur de film associée avec le procédé de séchage, ces deux phénomènes peuvent conduire à l'accumulation des contraintes (énergie de déformation) qui finalement mène à la fissuration du film. D'autres études ont indiqué que la fissuration a lieu à la suite des contraintes de traction biaxial, peuvent être générées au cours de la croissance du film, le refroidissement du film à la température ambiante ou/et pendant le séchage [10].

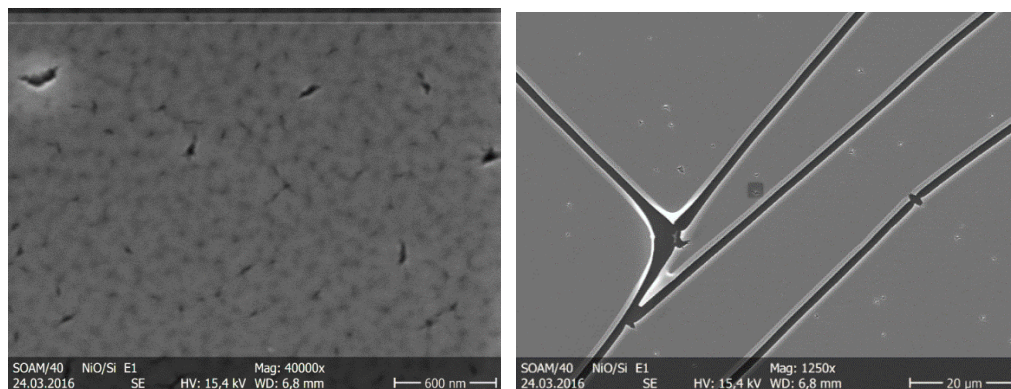


Figure II-11 : Micrographie MEB de la couche d'oxyde de nickel (NiO/ Si).

II-4-4 Caractérisation par spectroscopie IR (FTIR)

Une fois soumises au recuit, les couches d'oxyde de nickel élaborées sont analysées par spectroscopie IR afin de déterminer les différentes liaisons formées (Figure II-12). Le spectre IR de NiO sur silicium monocristallin montre l'apparition d'un pic à 599 cm^{-1} juste après traitement thermique attribués au mode de d'élongation des liaisons Ni-O-Ni. Les pics à 468 cm^{-1} , 426 cm^{-1} correspondent respectivement au mode d'élongation de la liaison Ni-O.

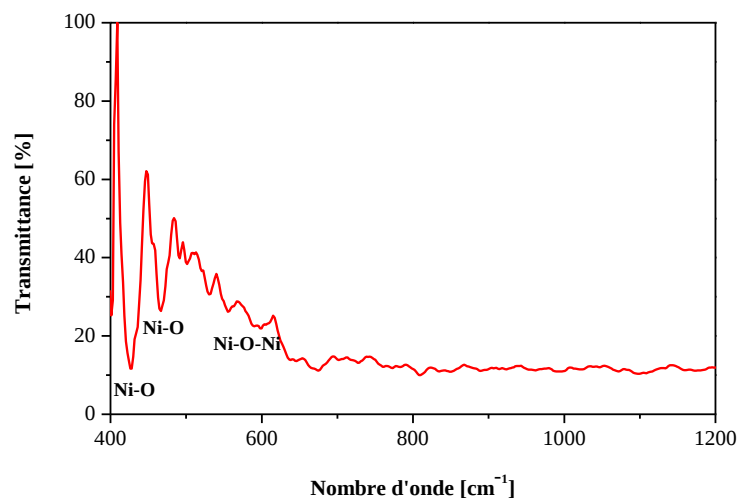


Figure II-12 : Spectre FTIR de la couche mince NiO déposée sur silicium.

II-4-5. Caractérisation par Spectrophotométrie UV-VIS

- **Transmission du NiO : 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. Le coefficient d'absorption (α) est lié à la transmittance (T) par la relation suivante :

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

Où : T et T0 sont des transmittances mesurées avec et sans couche, respectivement.
e : épaisseur de la couche.

La figure II-13 présente le spectre de transmission mesuré sur une couche d'oxyde de nickel NiO déposée sur un substrat en verre. On observe une transmission de l'ordre de 90% de la couche de NiO.

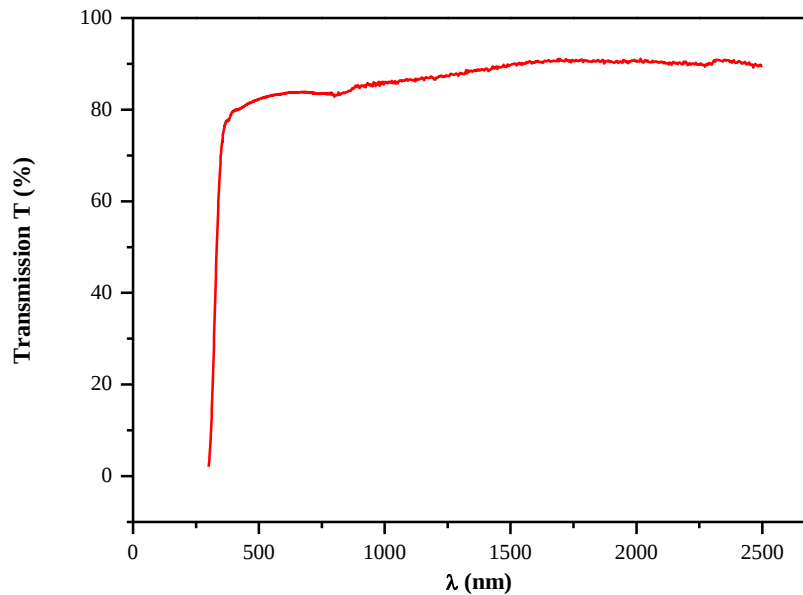


Figure II-13 : Spectre de transmission de la couche d'oxyde de nickel NiO déposée sur un substrat en verre.

La détermination du gap optique E_g est basée sur le modèle proposé par Tauc [11], où E_g est relié au coefficient d'absorption par :

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

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 ($h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$), m est la transition.

Pour le NiO $m=2$ (gap direct)

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 .

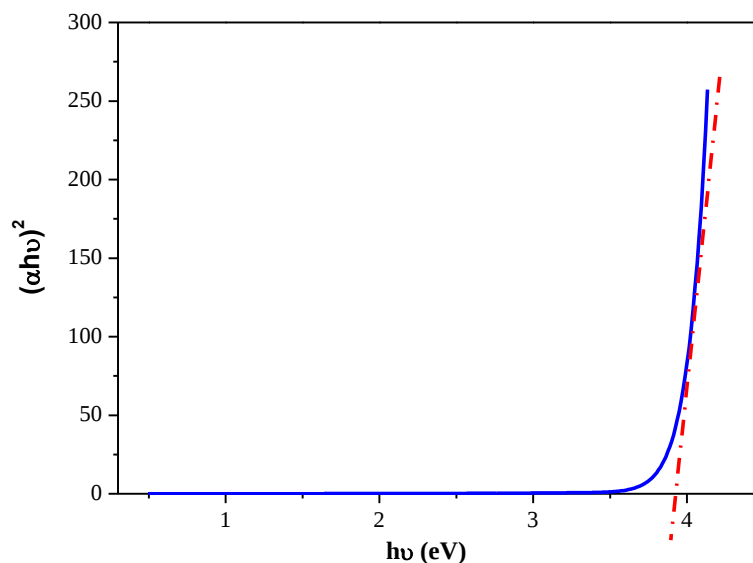


Figure II-14 : Détermination du gap optique par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$.

L'extrapolation nous a permis de mesurer la largeur de la bande interdite $E_g = 3,9 \text{ eV}$ (voir figure II-14). Ce qui est bien en accord avec les valeurs déjà observées par d'autres auteurs ($E_g = 3,4\text{--}4,3 \text{ eV}$) [12].

II-4-5 Microscopie optique

La figure II-15 montre la morphologie de la couche NiO déposée sur le PSi macroporeux.

On observe un dépôt granulaire, homogène sur toute la surface. Au niveau de la zone agrandie (haut à gauche de la figure) on peut remarquer la pénétration du dépôt dans les macropores.

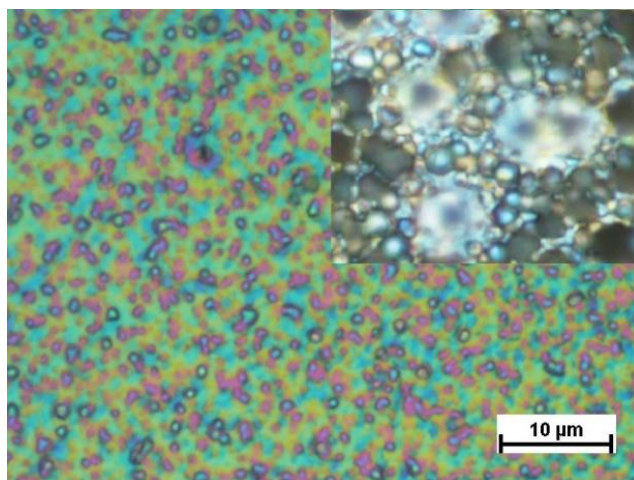
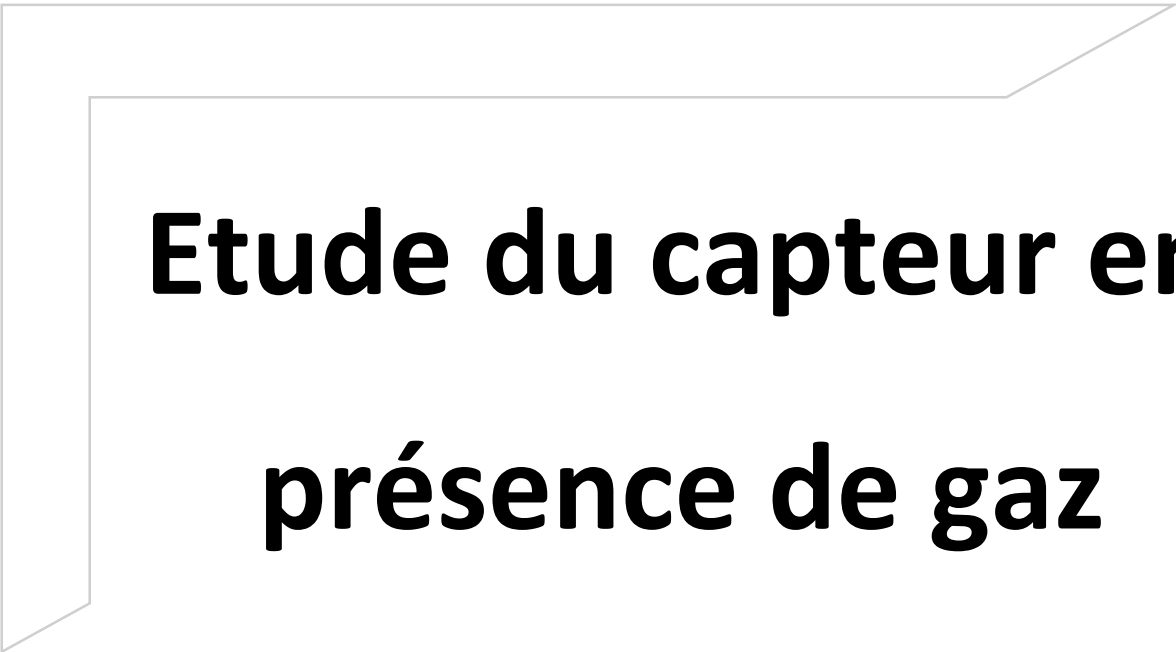


Figure II-15 : Photos optiques de film de NiO (traité à 300 C pendant 90 mn) déposé sur PSi (gravé pendant 30 mn)

Références II

- [1] A. Teyssot, A. Fidélis, S Fellah, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel *Electrochimica Acta* 47, 2565-2571 (2002).
- [2] W.J. Salcedo, F.J. Ramirez Fernandez, E. Galeazzo, *Brazilian Journal of Physics*, Vol.27, 4 (1997).
- [3] Hidek Xia, Shou-Jun Xio, Jing Wang, Dong-Jie Guo, *Thin Solid Film*. 474, 306-309 (2005).
- [4] F. Vivet, A. Bouchoule. L. Boufendi, *J. of App. Phys.* Vol 83, n° 12, 7474-7481 (1998).
- [5] Noureddine Gabouze and François Ozanam, *Macroporous Silicon*, Handbook of Porous Silicon, Leigh Canham Editor, p 103-113.
- [6] Shiu J, Kuo C and Chen P, 2004 *Chem. Mater.* 16 561.
- [7] Lai K Y, Lin Y-R, Wang H-P and He J-H 2011 *Cryst. Eng. Commun.* 13 1014.
- [8] F. Svegli, A. S. Vuk, M. Hajzeri, L. S. Perse and B. Orel, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 99, 14 (2012).
- [9] N. Wang, C.Q. Liu, B. Wen, H.L. Wang, S.M. Liu, W.P. Chai, *Materials Letters* 122 (2014) 269–272.
- [10] G.K.L. Goh, S.K. Donthu, P.K. Pallathadka, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2857-61.
- [11] J. Tauc, A. Menthe, *J. Non-Cryst. Sol.*, 569 (1972), 8-10
- [12] Michael D. Irwin, D. Bruce Buchholz, Alexander W. Hains, Robert P. H. Chang, and Tobin J. Marks. p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells. *PNAS* /February 26, 2008 / vol. 105 / no. 8 / p 2785.

Chapitre III :



Etude du capteur en présence de gaz

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats expérimentaux obtenus sur la réponse de la structure en présence de quelques gaz choisis, sous différentes conditions expérimentales.

III.1 Élaboration de la structure Al/NiO/PSi/Si

Pour réaliser la structure Al/NiO/PSi/Si, nous avons tout d'abord formé du silicium poreux (PSi) par anodisation électrochimique des substrats de silicium, une couche d'oxyde de nickel a été par la suite déposée par la méthode sol-gel sur cette couche poreuse.

Les contacts ohmiques sont assurés par un dépôt d'aluminium réalisé par évaporation sous vide en forme de bande de 1mm de largeur sur le pourtour de la face avant de la structure. Le reste de la surface poreuse est laissé sans contact.

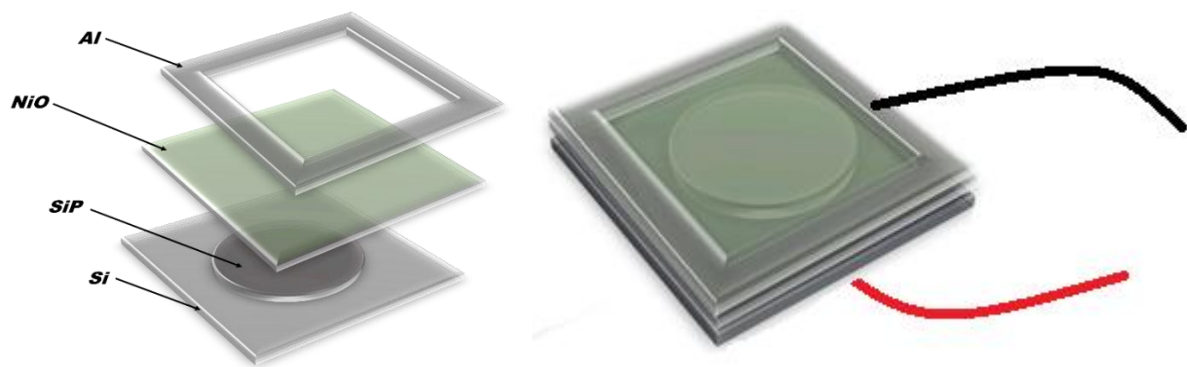


Figure III-1 : Schéma de la structure Al/NiO/SiP/Si proposée.

Premièrement un fil en cuivre est fixé sur le dépôt d'Al (contact avant) et un autre en contact avec la face arrière. Deuxièmement, les deux contacts seront au niveau de la face avant (contact plan).

III.2 Interaction Gaz-Capteur

III.2.1 Caractérisation de la structure Al/PSi/Si en présence de CO₂

1. Caractéristique courant- tension :

Nous présentons sur la (Figure III-2) la variation de la caractéristique I (V) pour différentes concentrations de dioxyde de carbone (CO₂). L'allure de la caractéristique I (V) de notre structure ressemble à celle d'une diode Schottky ; et obéit à l'équation suivante [1] :

$$J = J_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right]$$

Où :

- J_0 : est la densité de courant de saturation.
- K : constante de Boltzmann ($KT/q = 25.85\text{mv}$).
- q : charge de l'électron.
- n : facteur d'idéalité.

Les courbes I (V) ont été réalisées en polarisation inverse. Il est à noter que l'allure de la courbe I (V) sous gaz CO₂ n'a pas été modifiée, seule une variation du courant est observée pour une tension fixe. Le comportement redresseur est remarqué dans les deux cas (sous air et sous gaz).

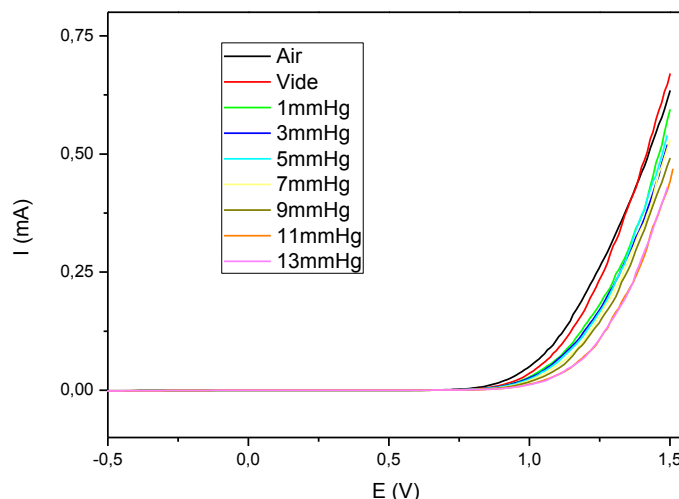
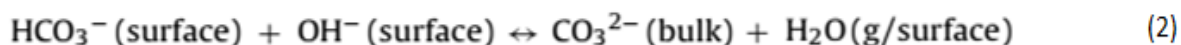
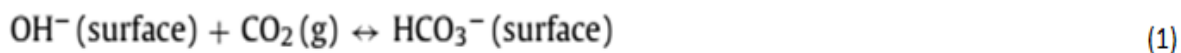


Figure III-2 : Caractéristiques I (V) de la structure Al/PSi/Si sous air et sous différentes pressions de CO₂, Diode I (J=4mA/cm², t=30min),

Nous remarquons que le courant du capteur augmente à partir d'une tension de 0,7V. À potentiel constant nous remarquons que le courant diminue avec l'augmentation de la concentration de gaz CO₂. Une saturation est atteinte à partir d'une concentration de 11mmHg de CO₂.

Nous proposons un mécanisme basé sur l'adsorption d'un groupe hydroxyle (OH⁻) et la formation d'un ion hydrogenocarbonyle (anion bicarbonate HCO₃⁻). En effet, l'intérieur des pores peut contenir des traces d'eau, qui peuvent éventuellement conduire à la formation d'ions OH⁻.

Les réactions chimiques suivantes à basse température ont été proposées par Ostrick et al [2] :



Les principaux produits d'adsorption seraient du carbonate d'hydrogène et de carbonates. Ces deux réactions chimiques ont besoin de groupes OH⁻ en surface. À la suite des réactions (1) et (2), il existe une réaction de charges positives sur la surface qui se traduit dans le cas de semi-conducteur de type -n- avec formation d'une couche d'accumulation (diminution de la densité de courant), comme observé expérimentalement lorsque notre capteur en silicium poreux est exposé au gaz CO₂.

2. Performances de la structure

1. Variation du courant

Nous traçons sur la Figure III-3, la variation de courant ΔI , au potentiel ($V=0.9V$), pour quelques pressions de CO_2 .

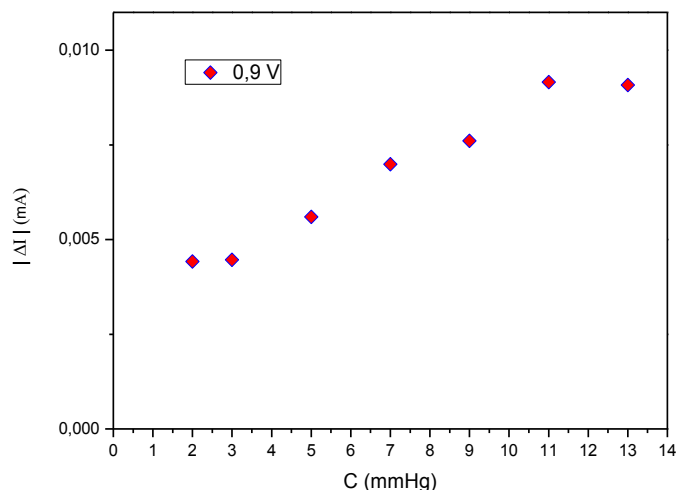


Figure III-3 : Variation du courant en fonction de la pression de CO_2 .

Nous remarquons que la variation du courant augmente avec l'augmentation de la pression de CO_2 , cependant, à partir d'une certaine pression (11mmHg) la saturation est atteinte, la variation du courant devient constante. Indiquant la limite d'adsorption des molécules de gaz en surface.

2. Sensibilité

Nous traçons sur la Figure III-4 la variation de la sensibilité en fonction de la tension de polarisation pour différentes concentrations du dioxyde de carbone (CO_2).

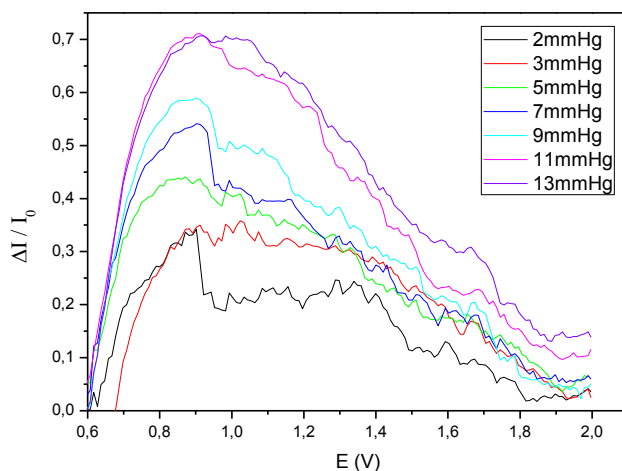


Figure III-4 : La variation de la sensibilité en fonction de la tension de la structure avec différentes pressions de gaz CO_2 .

Nous remarquons que pour toutes les courbes (différentes pressions de CO_2) que le maximum de sensibilité est observé presque au même potentiel (0.9V), et que la sensibilité de nos capteurs augmente avec la pression de CO_2 , comme il est montré sur la Figure III.5. Il est à noter que le potentiel pour lequel on obtient le maximum de sensibilité dépend des propriétés de PSi.

III.2.2 Caractérisation de la structure Al/NiO/PSi/Si en présence de CO_2

1. Caractéristique courant-tension I (V)

Nous présentons sur la Figure III-5 la variation de la caractéristique I (V) pour différentes pressions de dioxyde de carbone (CO_2).

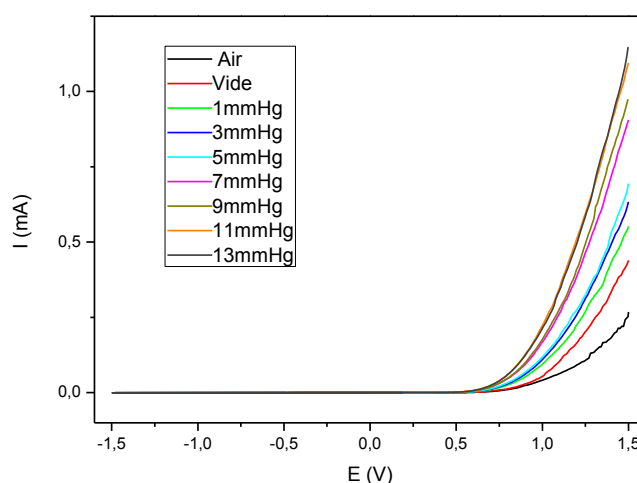
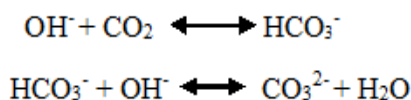


Figure III-5 : Caractéristiques I (V) de la structure Al/NiO/Si sous air et sous différentes pressions de CO_2 .

Lorsque la concentration du gaz CO_2 augmente, nous remarquons que le courant du capteur augmente à partir d'une tension de 0,5V. Une saturation est atteinte à partir d'une concentration de 11mmHg de CO_2 .

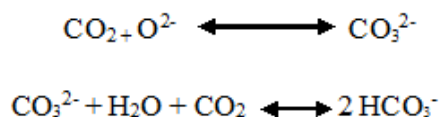
Le mécanisme possible pour la détection de gaz CO_2 par le NiO est basé sur l'adsorption d'un groupe hydroxyle (OH^-) et la formation d'un ion hydrogenocarbonate (anion bicarbonate HCO_3^-). En effet, l'intérieur des pores peut contenir des traces d'eau, qui peuvent éventuellement conduire à la formation d'ions OH^- . Les réactions chimiques suivantes à basse température ont été proposées par Ostrick et al [2] :



Un autre modèle a été proposé dans la littérature, qui est rapport avec la présence d'oxygène.

La molécule O_2 peut être adsorbée en surface pour former des espèces telles que O^{2-} , O^- , O_2^- pour des températures de 100°C, entre 100°C et 300°C, et au-dessus de 300°C respectivement.

Le CO_2 peut s'oxyder avec ces espèces formant des carbonates, Ces derniers disparaissent quand ils sont exposés à des conditions oxydantes.



2. Performances de la structure

A. Variation du courant

Nous traçons sur la Figure III-6, la variation de courant ΔI , au potentiel (0.7 ; 0.8 ; 0.9 et 1 Volt), en fonction de la pressions de CO_2 .

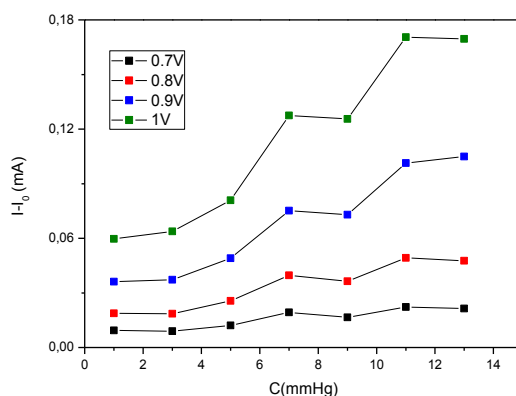


Figure III-6 : Variation du courant du capteur en fonction de la pression de CO_2 .

Nous remarquons que la variation du courant augmente avec l'augmentation de la pression de CO_2 , cependant, à partir d'une certaine pression (11mmHg) la saturation est atteinte, la variation du courant devient constante, indiquant la limite d'adsorption des molécules de gaz en surface.

B. Sensibilité

La Figure III-7 montre la variation de la sensibilité en fonction de la tension de polarisation pour différentes pressions de dioxyde de carbone (CO_2).

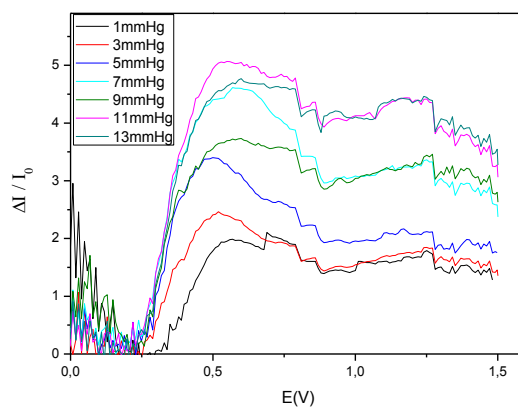


Figure III-7 : Variation de la sensibilité du capteur en fonction de la tension pour le gaz CO_2 .

La sensibilité dépend donc de la concentration de gaz, ainsi que du potentiel appliqué. Nous remarquons que pour toutes les courbes (différentes pressions de CO_2) que le maximum de sensibilité est observé au potentiel entre 0.5 et 0.6 Volt, et que la sensibilité de nos capteurs augmente avec l'augmentation de la pression de CO_2 (Figure III.9). Il est à noter que le potentiel pour lequel on obtient le maximum de sensibilité dépend des propriétés de la structure. Après atteindre son maximum, la sensibilité décroît en augmentant le potentiel appliqué.

C. Temps de réponse

Nous présentons sur la Figure III-8 et III-9 la réponse dynamique de notre capteur.

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

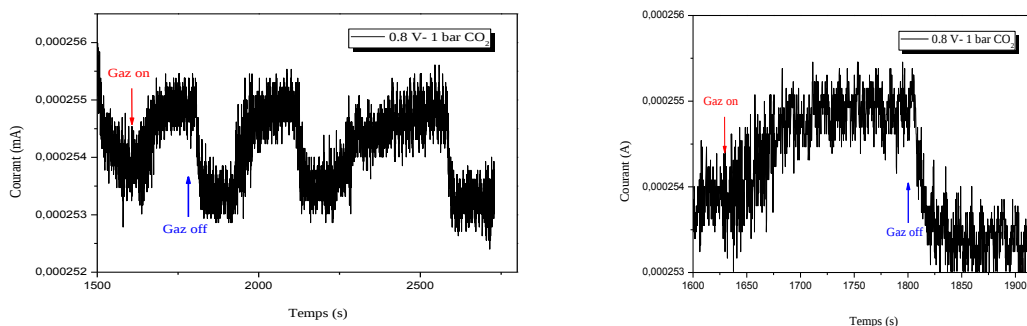


Figure III-8 : Variation de courant de la structure en fonction du temps ($P_{\text{CO}_2} = 1\text{bar}$)

Pour une concentration de 1bar, la figure III-8 montre un temps de réponse de 60 seconds ($\tau = 60\text{ s}$).

On observe bien que notre structure répond de la même façon quels que soient le nombre de mesures et le temps entre les mesures. Ces résultats mettent en évidence la reproductibilité de notre structure, qui se traduit par sa capacité de produire la même réponse pour une même concentration de CO_2 .

- Calcul du temps de réponse pour différentes pressions de CO_2

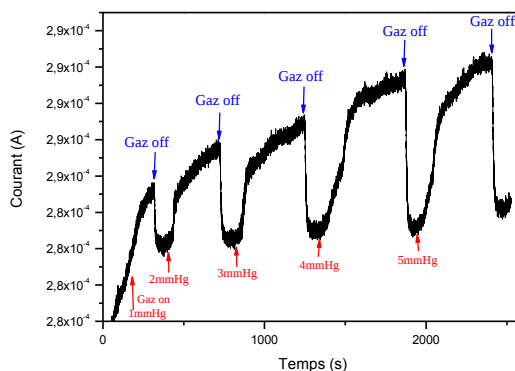


Figure III-9 : Variation du courant de la structure en fonction du temps pour différentes pressions de CO_2 .

Le tableau III-1 récapitule les résultats de temps de réponses de la structure Al/NiO/PSi/Si en fonction de la concentration de gaz CO₂.

Concentrations CO ₂	1 mmHg	2 mmHg	3 mmHg	4 mmHg	5 mmHg
Temps de réponse (s)	124	254	277	298	313
Temps de recouvrement (s)	14.27	17.81	19.72	16.08	16.54

Tableau III-1 : Temps de réponses et de recouvrement pour les différentes concentrations de gaz CO₂.

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 du capteur où les molécules de gaz vont prendre un peu plus de temps pour qu'elles soient adsorbées.

III.2.3 Analyses électriques par spectroscopie d'impédance électrique (SIE)

Les caractéristiques courant- tension relevées des dispositifs (Al/NiO/PSi/Si (n)) ne sont pas suffisantes pour expliquer le mode de conduction dans la structure. Pour avoir ce dernier des caractérisations capacité-tension ont été effectuées.

La structure Al/NiO/PSi/Si(n) a été caractérisée par mesures spectroscopiques d'impédance. Les mesures sont faites sous vide et ensuite sous une pression de 1mmHg de CO₂.

1. Mesure D'impédance de la structure sous vide

La figure III-10 représente les graphes de Nyquist de l'impédance de la structure Al/NiO/SiP(n) sous vide, obtenus expérimentalement. Les mesures ont été faites sur une plage de tension allant de -1,5V à 0,5V et sur une bande de fréquence partant de 100mHz à 700kHz.

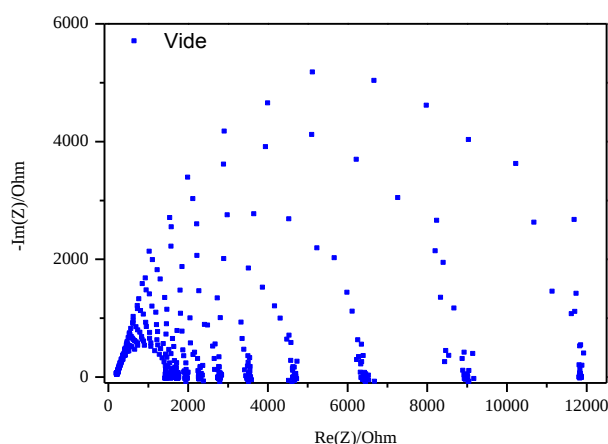


Figure III-10 : Résultats expérimentaux de mesures de l'impédance de la structure Al/NiO/PSi sous vide (tension -1,5V à 0,5V, fréquence de 100mHz à 700kHz).

Les cercles ne commencent pas par le zéro, d'où il y a présence d'une résistance série dans le circuit. Les demi-cercles indiquent la présence d'une capacité de la structure avec une résistance en parallèle.

Le schéma équivalent est donc décrit selon la figure III-11.

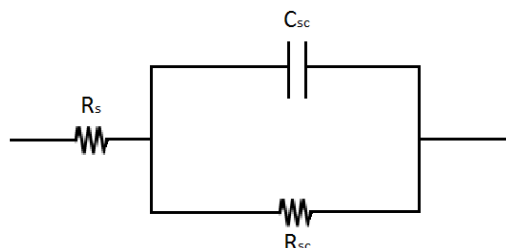


Figure III-11 : Schéma du circuit équivalent de la structure Al/NiO/PSi/Si.

Caractéristique capacité- tension

La figure III-12 montre la variation de $1/C^2 = f(E)$ où on observe pour des potentiels entre -1,5 et 0,5 Volts une variation linéaire de la courbe. L'extrapolation de la droite à l'axe des potentiels permet de déterminer le potentiel de bande plate (aucune courbure de bande). La pente de la courbe permet de déterminer le dopage du NiO.

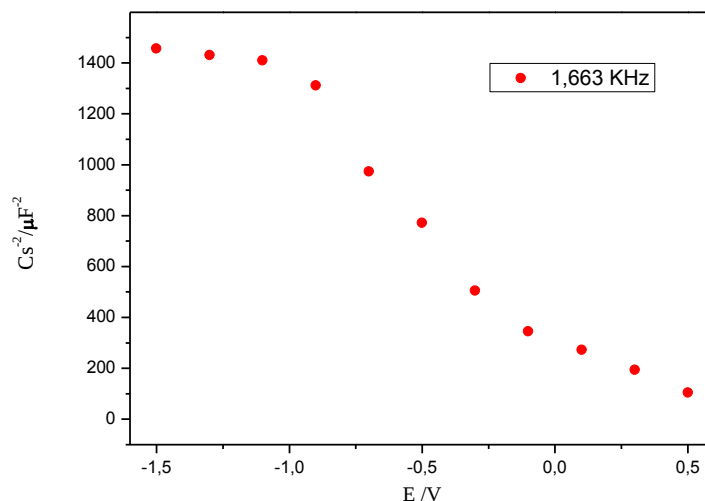
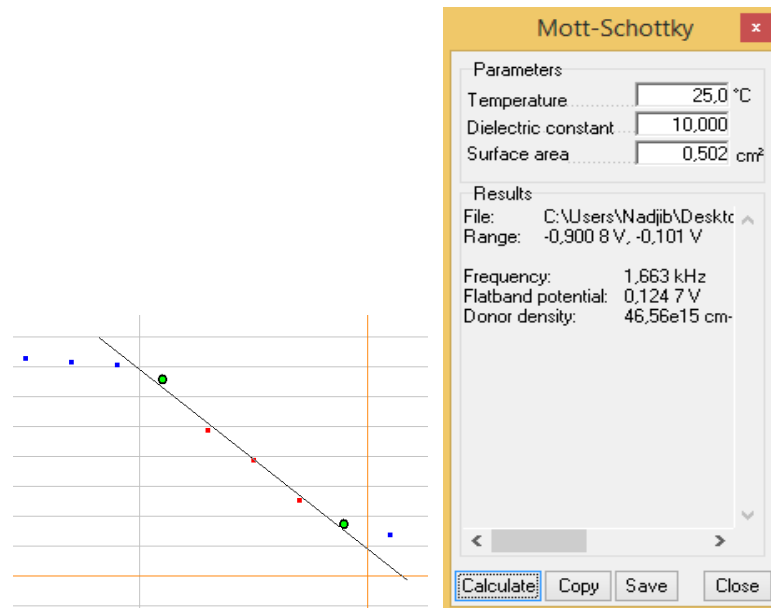


Figure III-12 : Représentation des résultats d'impédance en mode Mott-Schottky ($1/C^2 = f(E)$) pour une fréquence de 1,663 KHz.

A l'aide du logiciel EC-Lab et grâce à la fonction nommée « **Mott-Schottky Analysis** » le potentiel de la bande plate et la densité des trous (donneurs) ont été déterminées, pour une fréquence de 1,663 kHz, nous avons obtenus les résultats suivants :



Potentiel de bande plate = **0,1247 V**

Densité de donneurs : **$n_d = 46,56 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$**

La figure III-13 montre la variation de la capacité de la jonction à des fréquences de 8 et 10 KHz.

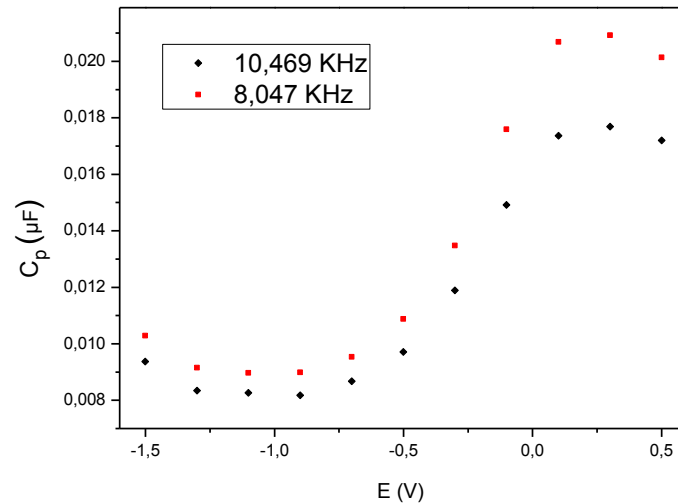


Figure III-13 : Variation de la capacité en fonction de la tension de polarisation sous vide à des fréquences de 8,047 et 10,469 KHz.

La capacité augmente avec la diminution de la polarisation, puis atteint son maximum dans la zone proche de 0V et par la suite elle se stabilise. Pour appel, la capacité a été mesurée dans la zone où le courant est nulle (zone de déplétion ZCE).

2. Mesure d'impédance de la structure sous une pression de 1mmHg CO₂

La figure III-14 représente les graphes de Nyquist de l'impédance de la structure Al/NiO/SiP sous une pression de 1mmHg de gaz CO₂ obtenus expérimentalement. Les mesures ont été faites sur une plage de tension allant de -1.5V à 0.5V et sur une bande de fréquence partant de 100mHz à 700kHz.

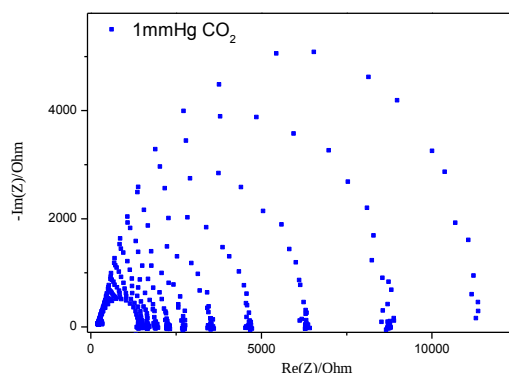


Figure III-14 : Mesures de l'impédance de la structure Al/NiO/SiP /Si(n) sous une pression de 1mmHg de gaz CO₂ (tension -1.5V à 0.5V, fréquence de 100mHz à 700kHz).

Les cercles ne commencent pas par le zéro, d'où il y a présence d'une résistance série dans le circuit. Les demi-cercles indiquent la présence d'une capacité de la structure avec une résistance en parallèle.

Caractéristique capacité- tension

La figure III-15 montre la variation de $1/C^2 = f(E)$ où on observe pour des potentiels entre -1,5 et 0,5 Volts une variation linéaire de la courbe.

L'extrapolation de la droite à l'axe des potentiels permet de déterminer le potentiel de bande plate (aucune courbure de bande). La pente de la courbe permet de déterminer le dopage du NiO.

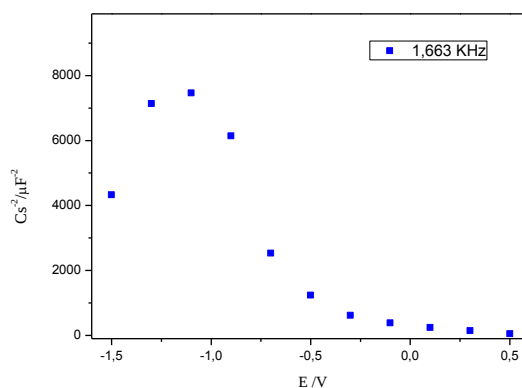
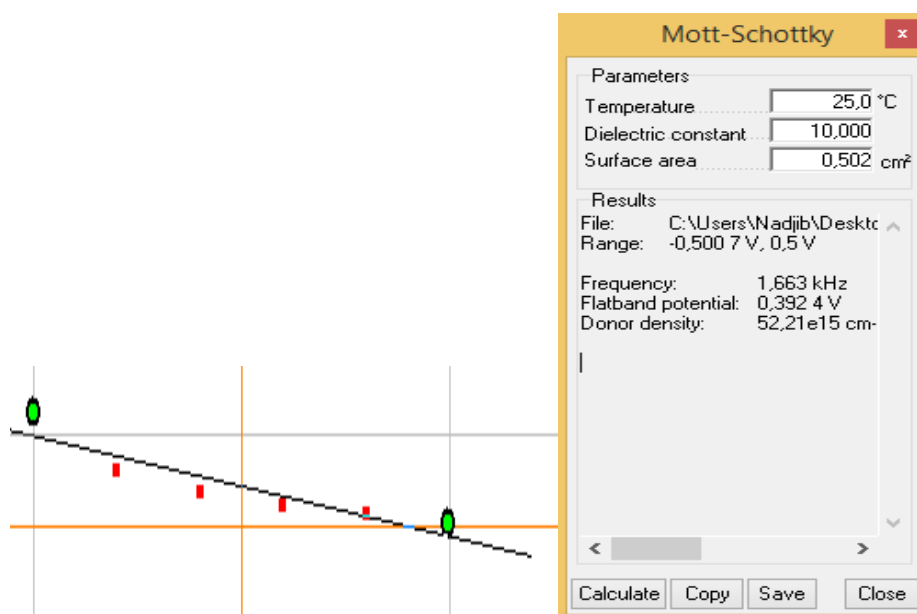


Figure III-15 : Représentation des résultats d'impédance en mode Mott-Schottky ($1/C^2 = f(E)$).

Nous avons obtenus les résultats suivants (à l'aide du logiciel EC-Lab)



Potentiel de bande plate = **0,3924 V**

Densité de donneurs : **$n_d = 52,21 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$**

La figure III-16 montre la variation de la capacité de la jonction pour des fréquences de 8 et 10 kHz

La capacité augmente avec la diminution de la polarisation, puis atteinte son maximum dans la zone proche de 0V et par la suite elle se stabilise. Pour appel, la capacité a été mesurée dans la zone où le courant est nulle (La Zone de Charge d'Espace ZCE).

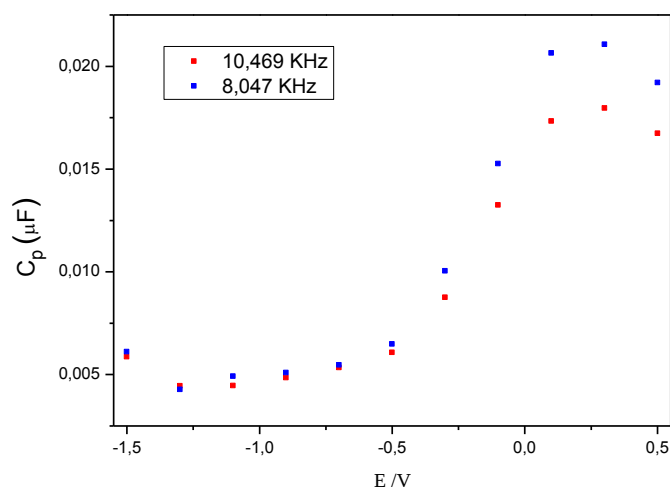


Figure III-16 : Variation de la capacité de la jonction en fonction du potentiel.

3. Détermination de circuit équivalent de la structure Al/NiO/PSi/Si

Tout d'abord l'allure des graphes de Nyquist de l'impédance de la structure Al/NiO/SiP nous donne une idée sur le circuit équivalent. Les cercles ne commencent pas par le zéro, d'où il y a présence d'une résistance série dans le circuit. Les demi-cercles indiquent la présence d'une capacité de la structure avec une résistance en parallèle.

La détermination de circuit équivalent et des valeurs des résistances et des capacités de la structure Al/NiO/SiP à l'aide du logiciel EC-Lab et grâce à la fonction Z-fit.

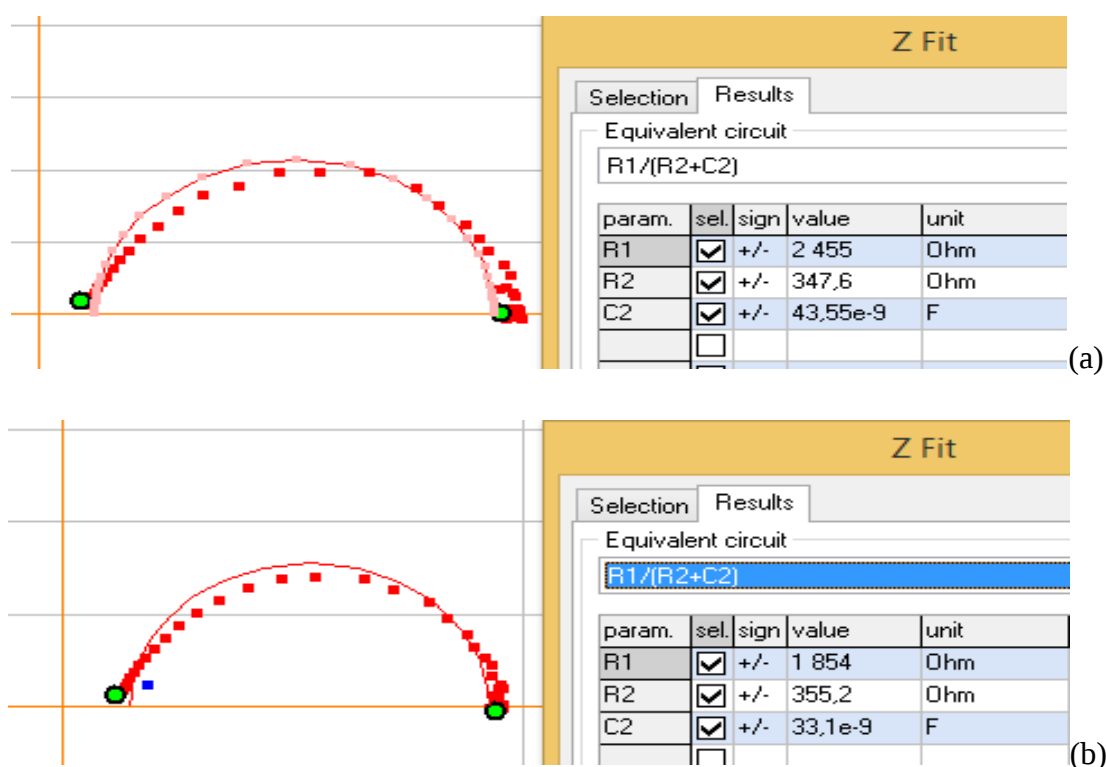


Figure III-17 : EC-Lab. Z-fit, détermination du circuit équivalent ; (a) sous vide ; (b) 1mmHg CO₂

Ainsi, les résultats sont récapitulés dans le tableau III-2 :

Circuit équivalent R1/(R2+C2)			
Capteur	R1 (R _s)	R2 (R _{sc})	C2 (C _{sc})
Vide	2455 Ohm	347,6 Ohm	43,55 nF
1mmHg	1854 Ohm	355,2 Ohm	33,1 nF

Tableau III-2 : Les valeurs des résistances et capacités de la structure grâce à la fonction Z-fit.

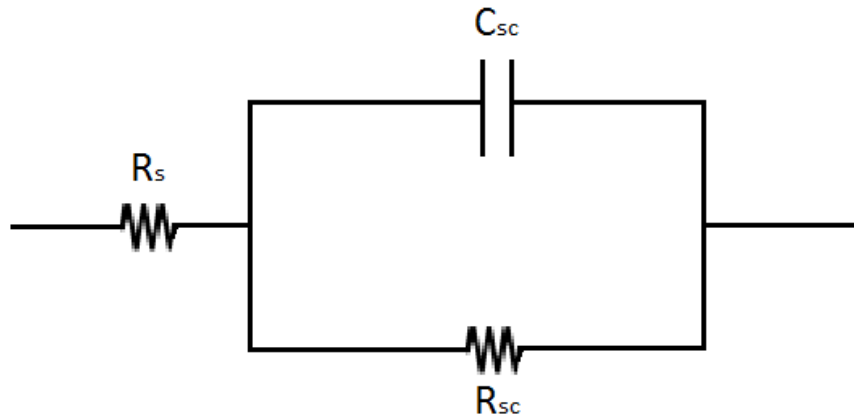


Figure III-18 : Schéma du circuit équivalent de la structure Al/NiO/PSi/Si.

La première cellule $R_{sc}C_{sc}$ correspond à la zone de charge d'espace à l'interface NiO/PSi.

La résistance $R_{sc} = 347,6 \, \Omega$ représente la résistance dynamique de la structure et $C_{sc} = 43,55 \, \text{nF}$ la capacité créée dans le substrat.

La résistance R_s représente l'interface Métal(Al)/NiO de résistance $R_s = 2455 \, \Omega$

III.2.4 Caractérisation de la structure NiO/ITO en présence de CO_2 (contacts plan)

Les contacts ohmiques sont assurés par un dépôt d'aluminium réalisé par évaporation sous vide. Deux bandes de 1mm de largeur sont déposées sur la surface NiO.

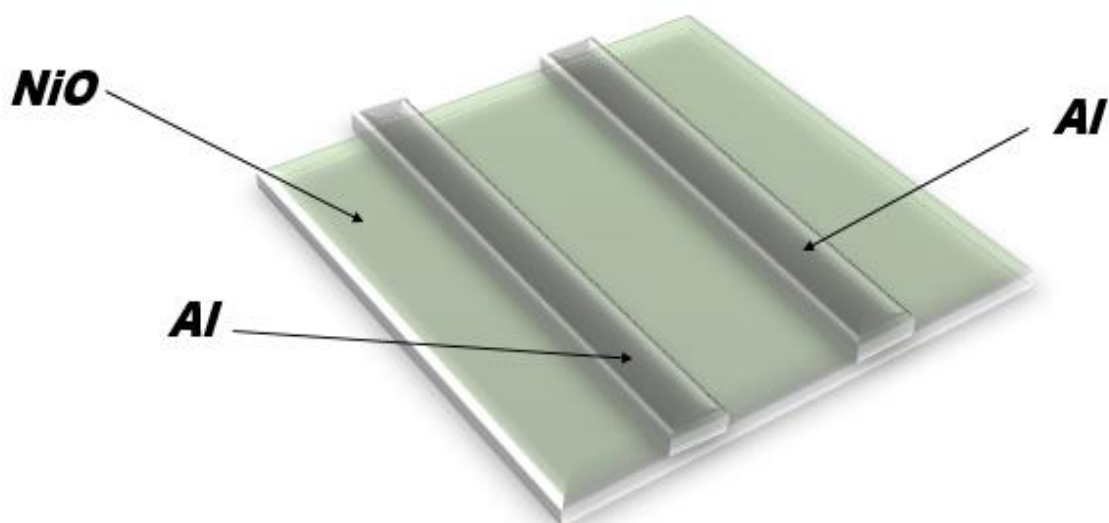


Figure III-19 : Schéma de contacts ohmiques en Al.

1. Caractéristique courant-tension

Nous présentons sur la Figure III-20, la variation de la caractéristique $I(V)$ pour différentes pressions de dioxyde de carbone (CO_2) pour un contact plan

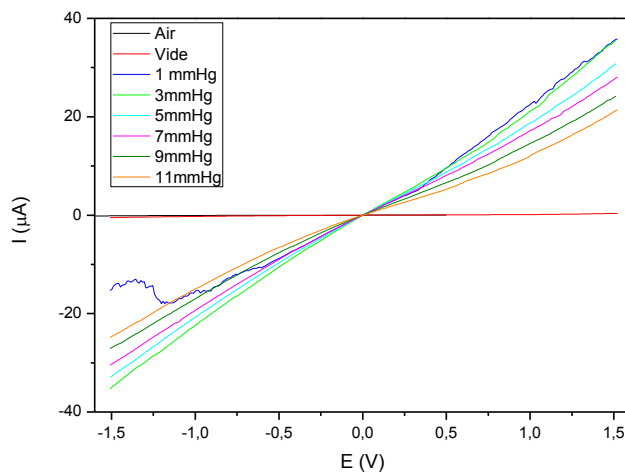


Figure III-20 : Courbes $I(V)$ de la structure NiO/ITO sous air et sous différentes pressions de CO_2 .

Nous observons une variation linéaire pour les différentes pressions de gaz CO_2 , ce qui met en évidence la grande résistivité de la couche NiO.

2. Performances de la structure

A. Variation du courant

Nous traçons sur la Figure III-21, la variation de courant ΔI , au potentiel ($V=0.9\text{V}$), pour quelques pressions de CO_2 .

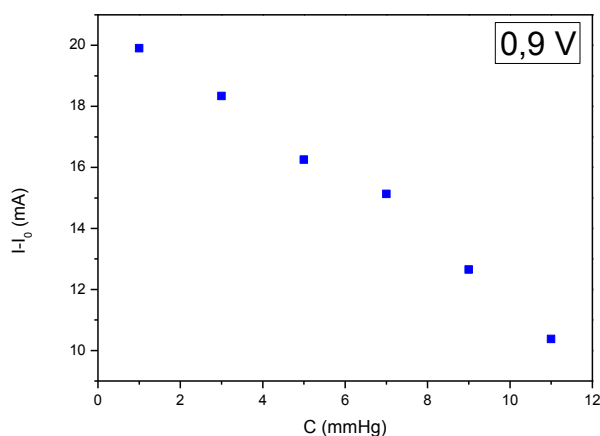


Figure III-21 : Variation du courant en fonction de la pression de CO_2 .

Nous remarquons que la variation du courant diminue avec l'augmentation de la pression de CO_2 .

B. Sensibilité

La Figure III-22 montre la variation de la sensibilité en fonction de la tension de polarisation pour différentes pressions de dioxyde de carbone (CO_2).

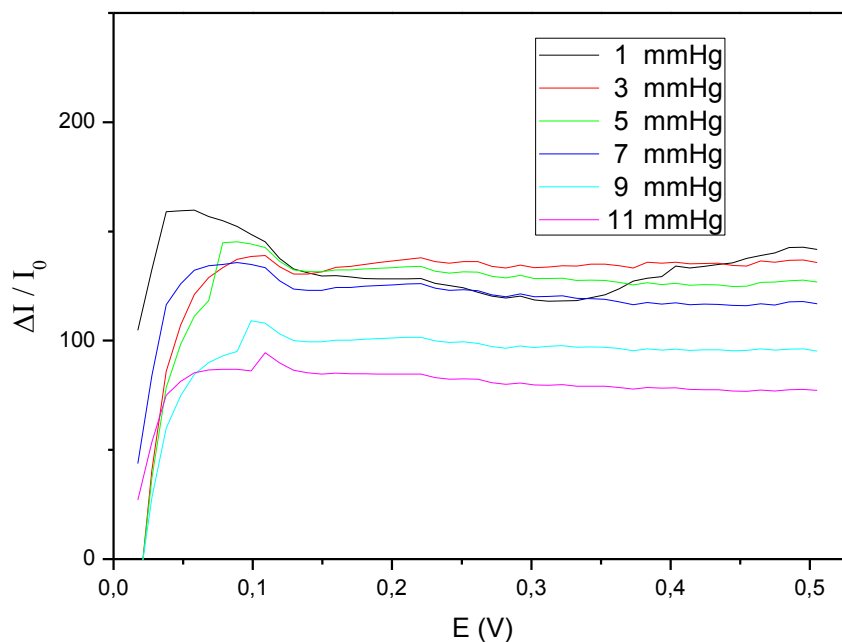


Figure III-22 : La variation de la sensibilité en fonction de la tension de la structure avec différentes pressions de gaz CO_2 .

La sensibilité dépend donc de la concentration de gaz, ainsi que du potentiel appliqué. Nous remarquons que pour toutes les courbes (différentes pressions de CO_2) que le maximum de sensibilité est observé au potentiel entre 0,05 et 0,1 Volt, et que la sensibilité de nos capteurs diminue avec l'augmentation de la pression de CO_2 (Figure III.22). Il est à noter que le potentiel pour lequel on obtient le maximum de sensibilité dépend des propriétés de la structure. Après atteindre son maximum, la sensibilité décroît en augmentant le potentiel appliqué.

Référence III

- [1] S. M. Sze, “Physics of Semiconductor Devices”, édité par John Wiley and Sons, New York. London. Sydney. Toronto (1981).
- [2] B. Ostrick, M. Fleischer, H. Meixner, C.-D. Kohl, Investigation of the reaction mechanisms in work function type sensors at room temperature by studies of the cross-sensitivity to oxygen and water: the carbonate-carbon dioxide system, *Sens. Actuators B* 68 (2000) 197–202.
- [3] S.M.Sze, semiconductor device .john wiley & sons: 1985; p 523.
- [4] Wei-Luen Jang, et.al “Effect of substrate temperature on the electrically conductive stability of sputtered NiO films, *Surface and Coatings Technology* **202**(22–23), 2008, pp. 5444–5447.

Conclusion et perspectives

Ce travail a été consacré à l'étude d'un capteur de gaz dont la structure est Al/NiO/PSi/Si (n). Il est composé d'une couche de silicium poreux sur laquelle est déposée une couche d'oxyde de nickel NiO par voie Sol-Gel « dip-coating ».

On a constaté que l'hétérojonction réalisée à partir d'une couche mince NiO a montré un bon comportement redresseur. Cette propriété, corrélée avec la sensibilité du silicium poreux aux différents environnements gazeux, a été employée pour fabriquer des diodes dont les caractéristiques courant-tension et capacité-tension ont été modifiées par l'adsorption de gaz CO₂ sur la surface poreuse.

Notre démarche a donc principalement consistée à comprendre les différents mécanismes qui sont à l'origine des variations du courant observée. La nature du gaz étant un élément clef de son fonctionnement.

A température ambiante, la variation du courant augmente avec l'augmentation de la concentration de gaz. Cependant, à partir d'une certaine pression la saturation est atteinte, la variation du courant devient constante.

Le mécanisme de la réponse I (V) peut être expliqué par les propriétés de transport électrique dans la structure Al/NiO/PSi/Si (n) et par la réaction de transfert de charges qui se produit durant l'adsorption entre la structure et l'espèce gazeuse présente.

Seules, la porosité et la nature du gaz déterminent le potentiel correspondant au maximum de sensibilité. Cette dernière est observée aux basses tensions (entre 0.5 et 0.6 Volt), ce qui démontre la qualité de nos capteurs.

La concentration de gaz augmente le temps de réponse du capteur, ce qui indique, que lorsque la concentration augmente la quantité de molécule de gaz adsorbé est moindre, ce phénomène peut être expliqué par l'effet stérique (encombrement) des molécules de gaz à la surface du capteur où les molécules de gaz vont prendre plus de temps pour qu'elles soient adsorbées.

En conclusion :

- Le choix de dépôt d'une couche NiO à la surface du PSi s'est avéré un paramètre déterminant dans les performances du capteur.
- La pression de gaz n'influe pas sur le potentiel correspondant au maximum de la sensibilité, la couche poreuse en est le facteur déterminant.

En perspectives :

- L'étude des performances du capteur lorsqu'on met des contacts coplanaires en surface de la couche sensible NiO sous l'effet de la température.
- Prendre en compte d'autres paramètres tels que l'épaisseur de la couche sensible, variation de la température de recuit...etc.
- L'étude de la structure Al/NiO/PSi/Si (n) en présence d'autres gaz ou vapeurs.
- L'ajout d'éléments dopants dans la couche NiO pour améliorer la sensibilité à un gaz par rapport à d'autres (Sélectivité du capteur).

I. Interface semi-conducteur / électrolyte

Quand un semi-conducteur (SC) avec un niveau de Fermi $E_{F,SC}$, est mis en contact avec un électrolyte ayant une énergie standard $E_{F,elec} \neq E_{F,SC}$, il se produit une modification des propriétés de chacune d'elles au voisinage de l'interface, auquel un transfert de charge à travers cette dernière a lieu jusqu'à établissement d'un équilibre thermodynamique qui se traduit par l'égalisation de niveau de $E_{F,SC}$, et $E_{F,elec}$. Des deux côtés de l'interface, il se forme un excès de charge, qui est sur le côté de l'électrolyte compensé par le nombre élevé des porteurs de charge libres. Sur le côté du SC, le nombre des porteurs de charge libres est de 3 – 7 ordres de grandeur plus faible, conduisant à une zone de charge d'espace (ZCE) qui s'étend de la surface sur une certaine largeur, W_{ZCE} vers l'intérieur du SC.

Généralement, il y a une apparition de trois couches chargées, deux du côté de l'électrolyte et une du côté semi-conducteur. La (Figure A-1) donne un schéma explicatif de l'existence de ces trois couches chargées, avec une description détaillée de chaque couche.

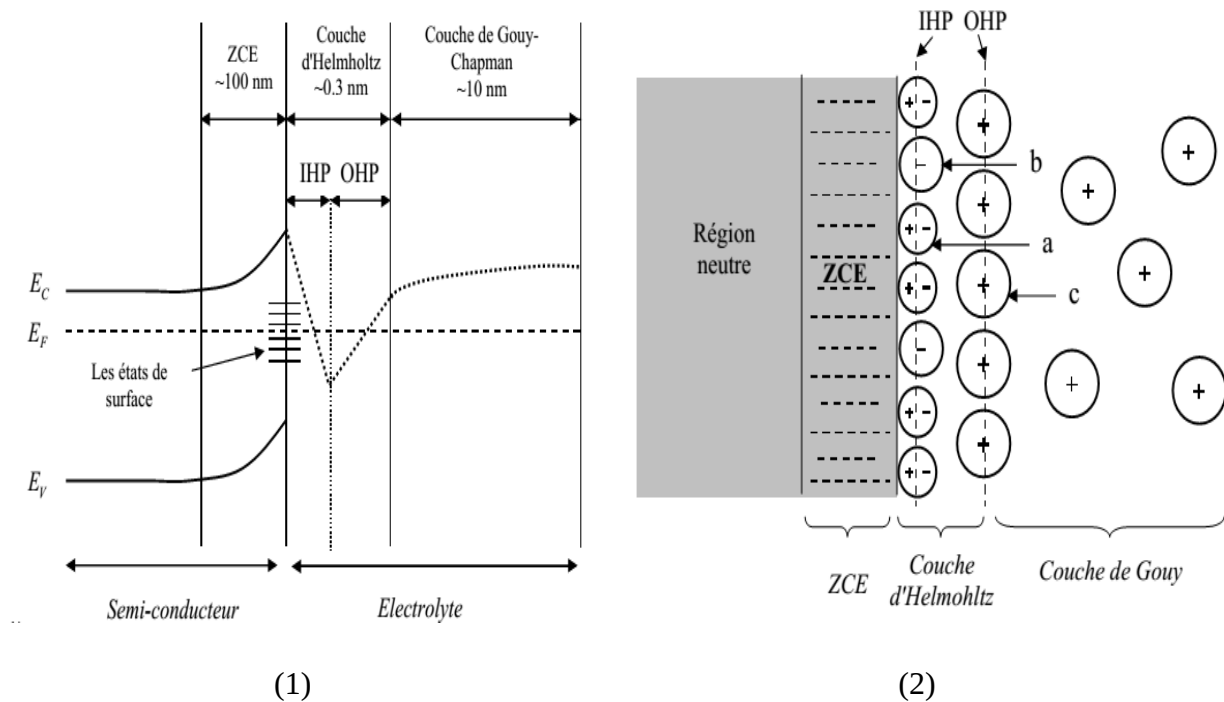


Figure A-1 : Représentation des différentes couches à l'interface SC/EL.

1) La ligne discontinue dans le côté du liquide indique la variation de l'énergie potentielle d'une charge négative.

2) Représentation détaillée du double couche avec :

a) - Dipôles du solvant ; b) - Ions spécifiquement adsorbés ; c) - Ions hydratés.

I-1- Du côté électrolyte :

a- La couche de Helmholtz

La couche de Helmholtz est immédiatement adjacente au semi-conducteur est délimitée par deux plans chargés. Le plan externe d'Helmholtz (OHP) est situé dans la solution. Il est constitué des ions solvatés non adsorbés attirés par la surface chargée du semi-conducteur. Son rôle est de compenser la charge existante dans la zone de charge d'espace. Le plan interne d'Helmholtz (IHP) situé à la surface du solide, il est constitué des dipôles du solvant et des ions adsorbés.

L'épaisseur de la couche peut atteindre 3 Å, Cette couche peut être assimilée à un condensateur plan de capacité C_h , qui dépend plus particulièrement de la nature du solvant. Elle a comme expression :

$$C_h = \varepsilon_0 \varepsilon_s / d_h$$

b- La couche de Gouy-Chapman

La formation de la couche de Gouy-Chapman résulte du fait que les ions accumulés sur le plan extérieur de la couche de Helmholtz ne suffisent pas à compenser toutes les charges accumulées du côté semi-conducteur conduisant à un champ électrique résiduel perpendiculaire à la surface du SC ce qui aboutit à la formation de cette couche, son épaisseur est donnée par :

$$d = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k T}{8\pi C Z^2 q^2} \right)^{1/2}$$

Avec

ε_0 : Permittivité du vide.

ε : Constante diélectrique du milieu.

Z : Nombre de charges de l'ion.

q : Charge de l'électron.

C : Concentration de la solution.

Dans le cas des solutions concentrées, l'épaisseur est considérée comme négligeable et peut atteindre 100 Å dans le cas d'une solution diluée.

I-2- Du côté semi-conducteur

a- La région de charge d'espace

En se déplaçant du semi-conducteur vers l'électrolyte les porteurs de charges libres majoritaires laissent place à des impuretés fixes ionisées, il en résulte la formation d'une couche appauvrie de charges libres majoritaires. Ceci entraîne une chute de potentiel, ΔV , qui peut être mesurée par rapport à une électrode de référence. Cette chute de potentiel se manifeste par une courbure de bandes dans la ZCE comme il est montré sur la (Figure A-2). La courbure représente une barrière énergétique que les porteurs de charges doivent traverser. Elle détermine le comportement électrochimique du SC. L'orientation de la courbure, la hauteur de la barrière $\Delta V \sim \Delta E$, et W dépendent du type et du taux de dopage du SC.

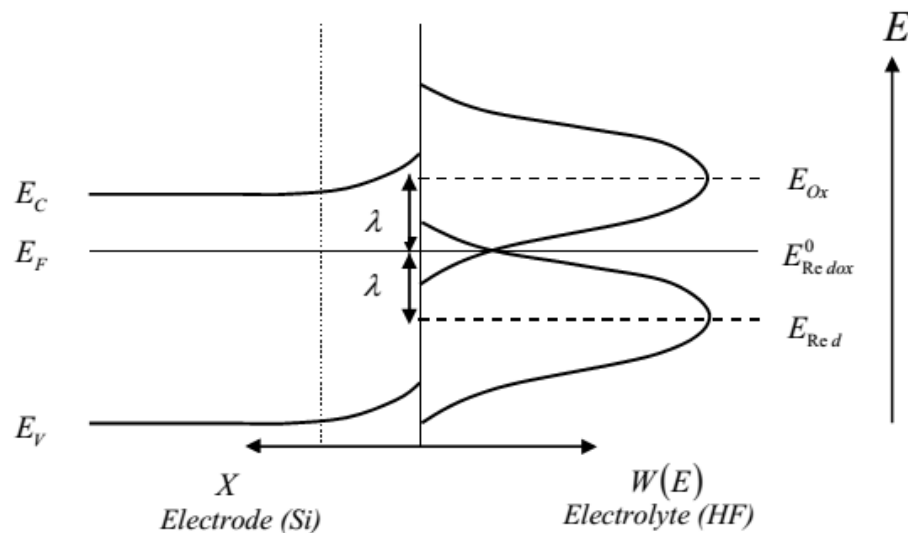


Figure A-2 : Représentation schématique de l'interface Si-n/électrolyte

La largeur W de cette zone de charge d'espace et la chute de potentiel ΔV (aussi appelée "courbure des bandes") qui s'y produit, sont reliées par la relation :

$$W = \left(\frac{2 \varepsilon \varepsilon_0}{q N_i} \right)^{1/2} \left(\Delta V - \frac{KT}{q} \right)^{1/2}$$

Où N_i est la densité d'impuretés supposées toutes ionisées.

II. La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red 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 l'énergie (ou la longueur d'onde) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge utilisé ici varie de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} (soit une longueur d'onde variant de 2,5 à $25\text{ }\mu\text{m}$) et correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. La figure A-3 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

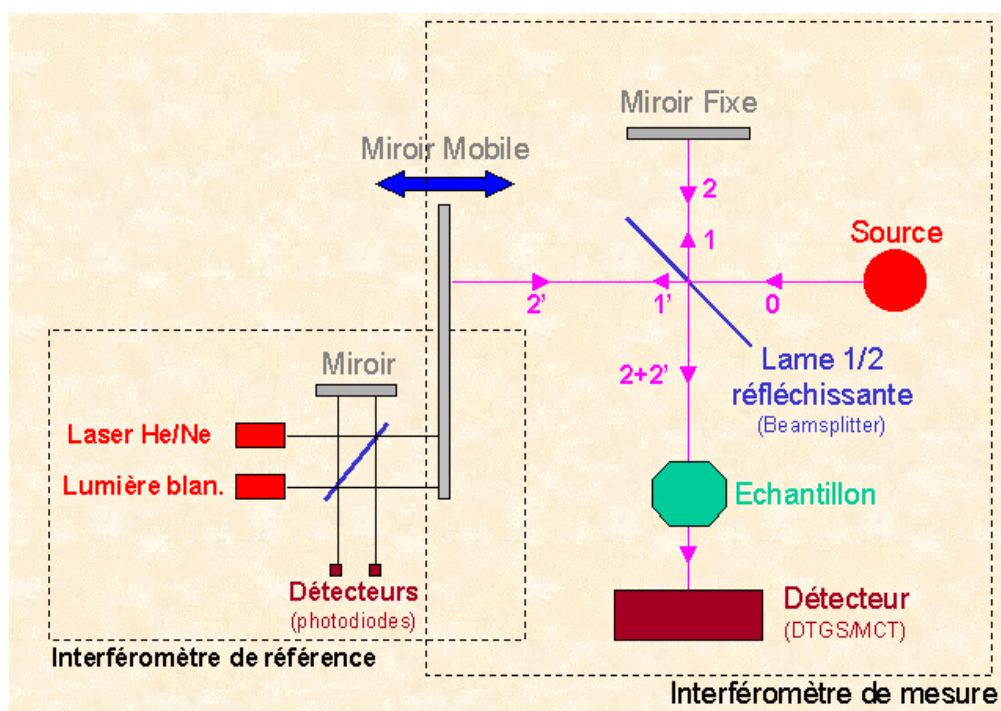


Figure A-3 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

Le principe des spectromètres à transformée de Fourier consiste à envoyer sur l'échantillon un faisceau modulé par un interféromètre de Michelson. Après avoir traversé l'échantillon, le faisceau atteint un détecteur qui enregistre l'interférogramme qui représente l'intensité du signal en fonction de la différence de marche produite par les différentes positions du miroir mobile de l'interféromètre. La transformée de Fourier de ce signal fournit le spectre infrarouge en fonction du nombre d'onde. Le spectromètre utilisé dans ce travail est un modèle Thermo-Nicolet. Les spectres sont montrés en absorbance. Cela correspond à des pics positifs pour les espèces qui apparaissent sur la surface mesurée par rapport à une surface de référence qui est une surface de silicium hydrogénée. Tous les spectres ont été enregistrés avec 200 scans et une résolution de 4 cm^{-1} .

Dans une molécule on peut avoir différents modes de vibration de liaison. Ces modes sont :

➤ Les modes d'élongation.



➤ Les modes de déformation.

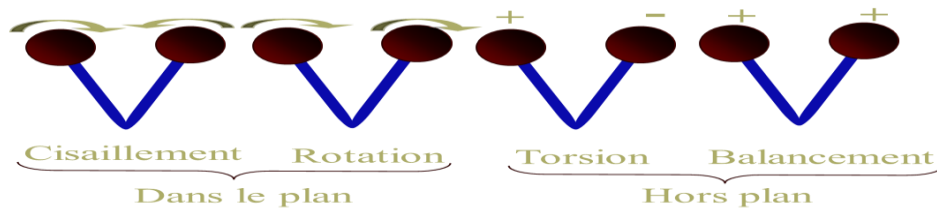


Figure A-4 : différents modes de vibration des liaisons chimiques

III. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est utilisé pour l'étude de la morphologie de la surface des films déposés (rugosité de la surface), de la continuité des couches, de l'uniformité des films ainsi que de la détection des défauts tels que les fissures et les trous. Elle permet également la microanalyse d'un échantillon pour identifier et quantifier les éléments chimiques présents à sa surface.

C'est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière. L'interaction électron-matière donne naissance à divers rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, rayons X et électrons Auger. À chacun de ces phénomènes correspond un mode de fonctionnement avec formation d'image.

➤ Analyse morphologique

La détection des électrons secondaires est le mode classique d'observation de la morphologie de la surface. Le principe général consiste à balayer l'échantillon à observer par un faisceau électronique et on vient détecter les électrons secondaires de très faible énergie qui sont produits suite au bombardement de l'échantillon. Ces électrons secondaires sont amplifiés, détectés puis interprétés pour reconstruire une image en fonction de l'intensité du courant électrique produit. Le MEB réalise donc une topographie de l'échantillon à analyser, c'est pourquoi le MEB fournit des images en noir et blanc ou chaque nuance de gris est le résultat de l'intensité du courant détecté. La Figure A-5 illustre le schéma et le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.

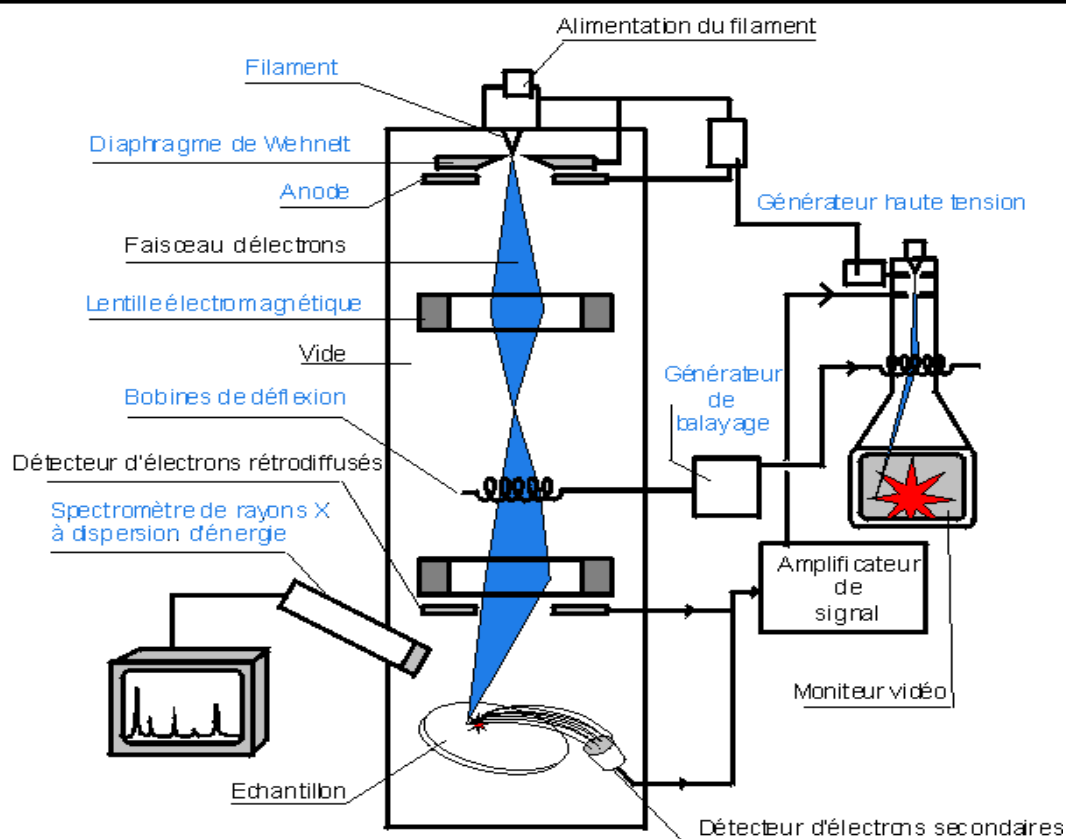


Figure A-5 : Schéma des processus mis en jeu par le microscope électronique à balayage

Le microscope à balayage utilisé dans ce travail est PHILIPS SEM-505 connecté à un PC via un system d'acquisition d'image PE-DISS5.

IV. La Spectrophotométrie UV-VIS

Principe générale : Un spectrophotomètre est constitué de 4 parties essentielles à savoir :

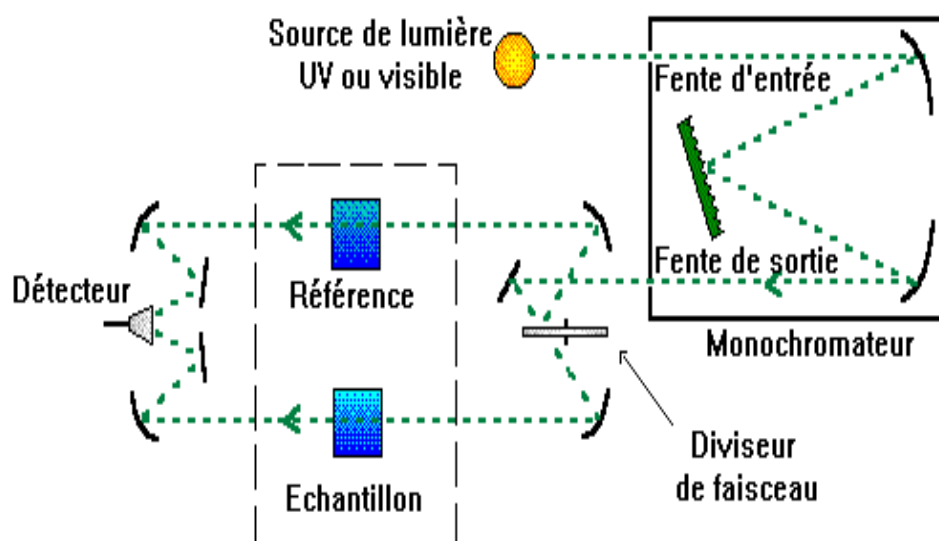


Figure A-6 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

1- Source lumineuse : Constituée de :

- Une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine UV (190 à 400 nm avec un maximum d'émission à 652,1nm).
- Une lampe à filament de tungstène pour la région allant de 350 à 800 nm (Visible).
- Une lampe à décharge au xénon utilisée dans le domaine UV et visible. Ce type de lampe est très énergétique. Elle fonctionne sous forme de flash, juste au moment de faire une mesure.

2- Monochromateur

L'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.

3- Compartiment échantillon

Contient l'échantillon, la référence et les accessoires.

4- Détecteur

- **Photodiode** (semi-conducteur)

Lorsqu'un photon rencontre un semi-conducteur, il peut transférer un électron de la bande de valence (niveau énergétique bas) vers la bande de conduction (niveau énergétique haut) en créant un pair électron-trou. Le nombre de paires électrons - trous est fonction de la quantité de lumière reçue par le semi-conducteur qui peut donc être utilisé en tant que détecteur optique.

- **Photomultiplicateur**

Une radiation incidente arrache un électron de la cathode par effet photoélectrique. Cet électron est alors accéléré vers une seconde électrode appelée dynode portée à un potentiel supérieur. L'énergie de l'électron incident est suffisante pour arracher plusieurs autres électrons et ainsi de suite, d'où l'effet multiplicatif. Pour un électron arraché sur la cathode on peut récupérer jusqu'à 10^6 électrons sur l'anode.

Le faisceau issu de la source est envoyé vers un monochromateur puis vers un rupteur qui envoie alternativement le faisceau vers la référence puis vers l'échantillon.

Un système de miroir permet d'envoyer ces deux faisceaux vers le même capteur qui reçoit donc alternativement le faisceau de puissance de référence et le faisceau de puissance P transmis par l'échantillon.

Le signal du capteur est alors traité par un microprocesseur qui permet d'afficher la transmittance, l'absorbance et la réflectance.

V. Dépôt Sol-Gel

La méthode sol-gel par dip-coating a déjà été utilisée depuis de nombreuses années au laboratoire pour élaborer de nombreux oxydes sous forme de guides d'onde d'excellentes qualités optiques qu'il s'agisse de matériaux purs ou dopés par des ions ou des nanoparticules luminescents. Plus récemment a été développés l'élaboration de guides d'onde optique constitués de molécules chirales.

Le procédé sol-gel consiste en plusieurs étape dont la première est la formation en milieu liquide et à basse température ($<100^{\circ}\text{C}$), d'une fraction des liens chimiques qui constituent l'oxyde final (sol). La difficulté réside dans l'élaboration d'une solution de précurseurs homogène, transparent et stable dans le temps. Les films sont alors obtenus au laboratoire essentiellement par la méthode de dip-coating (c'est-à-dire par trempage du substrat dans la solution) ou par la méthode de spin-coating (c'est-à-dire élaboration du film par rotation du substrat). Les deux méthodes sont schématisées ci-dessous. L'évaporation de solvants et la condensation se produisent simultanément lors de l'élaboration du film et entraînent la gélification du dépôt sur le substrat. Après évaporation des solvants, un traitement thermique est nécessaire à la densification du matériau déposé et à sa transformation en une phase purement inorganique. Par rapport aux autres méthodes de préparation, le procédé sol-gel présente plusieurs intérêts, en plus de celui de ne pas nécessiter l'utilisation de hautes températures : il offre la possibilité d'élaborer de nombreux types d'oxydes et d'obtenir des matériaux homogènes et purs. Le dopage par des ions actifs ou par des nanoparticules est facilité car il se fait en phase liquide dans la solution de précurseurs. Il permet en outre une mise en forme variée des matériaux, monolithes, poudres plus ou moins fines, fibres et films.

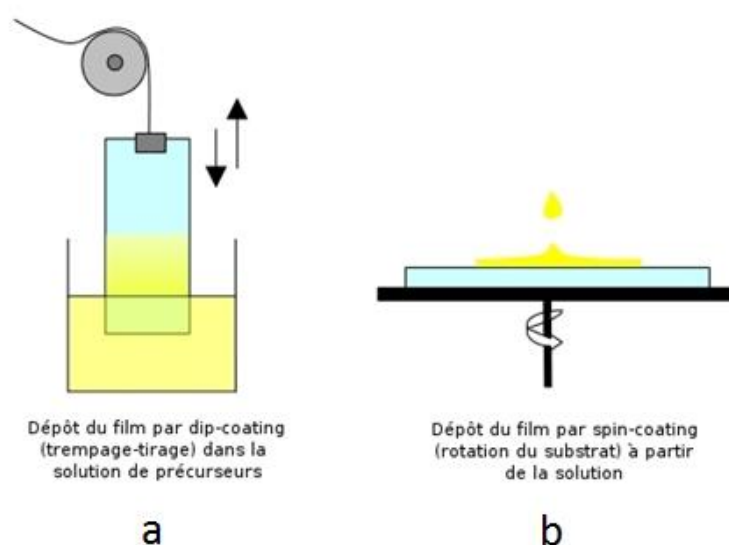


Figure A-7 : Procédé de dépôt sol-gel : (a) dip-coating, (b) spin-coating.

VI. Evaporation sous vide

La réalisation d'un contact électrique (dépôt d'aluminium) sur la face avant des plaquettes de silicium est réalisée par évaporation sous vide (Figure A-8). Pour cela, la surface poreuse est couverte et le dépôt sera au niveau des frontières de la plaquette. Elle est ensuite introduite dans une chambre sous vide $p = 2.10^{-5}$ Torr et de l'Al est placé dans un creuset en tungstène. On applique un courant qui permet l'évaporation de l'Al par chauffage (effet Joule). L'Al se dépose de façon homogène sur la surface de la plaquette.



Figure A-8 : Bâti de l'évaporateur sous vide.

VII. Mesures d'impédance

Les mesures en spectroscopie d'impédance permettent l'identification des différents éléments constitutifs du capteur. La technique consiste à appliquer une tension alternative $V(t) = V_0 \cos(\omega t)$ aux bornes du capteur, il en résulte un courant alternatif $I(t) = I_0 \sin(\omega t - \phi)$.

L'impédance du système se définit alors par le rapport entre la tension complexe et le courant complexe :

$$\bar{Z} = \frac{V}{I} = |Z|e^{j\phi} = Z(\cos(\phi) + j\sin(\phi)) = Z' + jZ''$$

Z' : la partie réelle de l'impédance représentant la résistance du capteur et Z'' : la partie imaginaire représentant la réactance du capteur.

La représentation sous forme de diagramme de Bode ($-Z'' = f(Z')$) pour les oxydes comporte généralement des demi-cercles, chacun représentant un phénomène caractéristique au niveau du capteur. Celui-ci peut alors être représenté par un circuit électrique équivalent constitué d'éléments résistifs et capacitifs.