

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*  
**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES**



**MEMOIRE**

*Présenté pour l'obtention du diplôme de MASTER*

**EN : CHIMIE DES MATERIAUX**

*Spécialité : Physico-chimie des matériaux inorganique*

*Par : Belloul Aicha Imene*

*Aougbi khadidja*

*Sujet :*

***Elaboration et caractérisation de Polyaniline(PANI)  
dopé sur des couches minces de carbure de silicium  
amorphe***

Soutenu publiquement le : 26 Juin 2016 ; devant le jury composé de :

Mr Irekti Amer		Président
Mme Talbi Lamia	Attachée de recherche	Encadreur
Mme Touahri Noura		Co-encadreur
Mme Boudissa Nassima	Maitre conférence A	Examinatrice
Mr Benosmane		Examineur
Mr Keffous Aissa	Directeur de Recherche au CRTSE	Examineur

## Remerciements

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été effectués au laboratoire couches minces et interfaces CMSI du centre de recherche en technologie du semi-conducteur pour l'énergétique CRTSE. Je remercie donc **M. N. GABOUZE**, directeur du centre pour m'avoir accueilli dans son centre, pour ces conseils et encouragement

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Mme **Lamia TALBI**, **attachée de recherche** au centre de recherche CRTSE, on la remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

### Nous tenons à présenter nos vifs remerciements à :

A Monsieur **Aissa KEFFOUS**, Directeur adjoint du CRTSE, pour ses conseils, son aide, ses encouragements,

Nos remerciements vont également à Mme **S.SAM**, directrice de la division CMSI, de nous avoir ouvert son laboratoire et de nous m'avoir ainsi donné la possibilité de réaliser ce travail.

**Mme Noura Touwahri** Co-encadreur de département de chimie de faculté de science M'hamed bouguara de BOUMERDES, INIM pour son soutien moral et ses encouragements.

A Mme **Assia BOUKEZZATA**, pour ces encouragements et son aide précieux pour la réalisation des diodes à detection.

**Mme Zibouche** chef du département de chimie pour soutien moral et ses encouragements.

**Mr Amar IREKTI** , **Mme Nassima BOUDISSA** , **Mr BENOSMANE**: nous sommes conscientes de l'honneur que nous a fait en étant président du jury et membres examinateurs de ce travail.

A Monsieur **Hamid MENARI**, *Ingénieur à CRTSE* , pour tous les travaux de technologie prodigués : nous exprimons nos gratitude pour les impeccables dépôts des couches minces et les caractérisations de réflexion, et son affabilité.

A Monsieur **Amar MANSERI**, pour toutes les observations au microscope électronique à balayage (MEB) et ses explications enrichissantes. Nous le remercions infiniment.

A Monsieur **MESSAOUI**, Ingénieurs principal aux CRNA pour ses efficaces contributions dans les observations au microscope électronique à balayage

A Monsieur **Lakhdar GUERBOUS**, pour les mesures de photoluminescence

A Mme *Chafiaa. YADDADENE*, Mme Maha Ayat et Mme Katia Chebout pour les mesures D'infrarouge. A.

Notre remerciement s'adresse également à tous nos **professeurs** pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges académiques et professionnelles.

A tous le personnel de CRTSE, surtout Melle Malika Berouaken, Melle kawther M'hameddi pour leurs encouragement et leurs ambiances

Nos profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont aidés et soutenue de près ou de loin. Trouvez ici l'expression de ma profonde gratitude et reconnaissance

## *Dédicace*

*Que ce travail témoigne de mes respects :*

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te protégé, à toi mon père.*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur, maman que j'adore.*

*Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour,*

*A mes sœur Selma & Ryma mes plus chères au monde que j'aime énormément.*

*A la famille Belloul et Bekkour. Ils vont trouver ici l'expression de mes sentiments de respect et de reconnaissance pour le soutien qu'ils n'ont cessé de me porter.*

*A mes cousins et cousines. Meilleurs vœux de succès dans vos études.  
A tous mes professeurs : Leur générosité et leur soutien m'oblige de leurs témoigner mon profond respect et ma loyale considération.*

*A mon très cher ami : chaher nesreddine*

*A tous mes amie : souhila , merieme kheloui, merieme meliani ,hajar sans oublier mon binôme que j'aime khadidja .*

*Ils vont trouver ici le témoignage d'une fidélité et d'une amitié infinie.*

*Imene*

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail*

*A celle qui m'a transmis la vie, l'amour, le courage, à toi chère maman*

*Toutes mes joies, mon amour et mes reconnaissances.*

*A la lumière qui est toujours éclairée mon chemin. A la source de  
Mon énergie. A ce que j'ai de plus cher au monde : papa*

*A mes très chères sœurs Imene, Asma et Sara, en reconnaissance de tous  
les sacrifices*

*Consentis par toutes pour me permettre d'atteindre cette étape de  
Ma vie, avec toute ma tendresse.*

*À mes chers frères plus particulièrement Hamza et Billel qui m'ont  
Toujours soutenu, mes estime pour eux sont immenses, je vous  
Remercie pour tout ce que vous avez fait pour moi.*

*A mon fiancé Ahmed, pour son soutien moral et son encouragement que  
dieu te garde pour moi.*

*A la famille Aougbi, Mohamedi et Khairat. Ils vont trouver ici  
l'expression de mes sentiments de respect et de reconnaissance pour le  
soutien qu'ils n'ont cessé de me porter.*

*A mes adorables amies : Imene, Soumia, Rania, Souhila, Lynda, Khadidja  
avec lesquels j'ai partagé mes moments  
Difficiles et de bonheur, pour leur fidélité  
Que toute personne m'ait aidé de près ou de loin, trouve ici  
L'expression de ma reconnaissance.*

*Khadidja*

# Sommaire

## Introduction générale

### Chapitre I : Généralité sur le carbure de silicium

I-1- état de l'art de carbure de silicium	8
I-1-2- le carbure de silicium	9
I-1-3-les propriétés de carbure de silicium	10
I-1-4- les applications	11
I-2- techniques de dépôt de couches minces de SiC	12
I-2-1-méthodes d'élaboration des couches minces de SiC	13
I-2-1-1- pulvérisation cathodique DC magnétron	14
I-2-1-2- dépôt en phase vapeur assisté par plasma	15
I-3-formation du silicium poreux	16
I-3-1-explication de la notion de la jonction	16
I-3-2-paramètres influençant la formation des structures poreuses	18
I-4-les polymères conjugués et conducteurs	20
I-4-1-la polyaniline	20
I-4-2-la structure de la polyaniline	21
I-4-3-les différentes méthodes de synthèse de la polyaniline	22
a- la synthèse par voie chimique	23
b- la synthèse par voie électrochimique	23
I-4-4-le mécanisme de la polymérisation de l'aniline	24
I-4-5- Les mécanismes de dopage de la polyaniline	25
I-5- capteurs de gaz	26

I-5-1- les différents types de capteurs et leurs applications	26
I-5-2- les caractéristiques des capteurs	27

## **Chapitre II : Etude expérimentale**

<b>Introduction</b>	29
II-1- Elaboration de couches minces SiC par pulvérisation cathodique	29
II-2- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma(PECVD)	32
II-3- Anodisation électrochimique	34
II-3-1 Dispositif de réalisation	35
II-3-2- Formation du carbure du silicium poreux	35
II-4- Modification de la surface du PSiC	36
II- 4-1- Dépôt de poly aniline (PANI) par electropolymerisation sur le PSiC :	
Matières et dispositif expérimental	36
i- Produits chimiques	36
ii - Montage de polymérisation	37
II-5- Techniques de caractérisations	38
II-5-1- Caractérisation électrochimique (Voltammétrie cyclique)	38
II-5-2- Techniques de caractérisation optique	39
a. Spectrophotométrie UV-Visible-proche infrarouge	39
b. La photoluminescence	41
II-5-3-Techniques de caractérisations structurales	41
a. Spectroscopie Infrarouge (FT-IR)	41
b. Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)	42
c. Microscopie électronique à balayage (MEB)	43

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

<b>Introduction</b>	
III-1- Elaboration des couches minces de type a-SiC:H	47
III-1-1- Pulvérisation cathodique DC magnétron	47
III.-1-2- Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)	48
III-2 - caractérisations des couches minces de a-SiC: H non traité	48

a. Analyse par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	49
b. Caractérisation et Analyse par Spectrophotométrie :	
c. Analyse par Spectroscopie UV-Visible-PIR : Transmission et Réflexion	50
b-1- Spectroscopie UV-Visible-PIR en transmission	51
b-2- Spectroscopie UV-Visible-PIR en réflexion	51
d. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	54
e. Analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)	55
III-3- Etude électrochimique des couches minces a-SiC:H	56
a. Caractérisations des couches minces de carbure de silicium après l'anodisation électrochimique	56
b. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	56
c. Mécanisme réactionnel	58
d. Spectrophotométrie UV-Visible-PIR : Réflexion	59
e. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	61
f. Caractérisation par photoluminescence (PL)	64
III-4- Electropolymerisation	66
III-4-1- Dépôts de polyaniline sur l'ITO	66
III-4-2- Electropolymerisation d'un ITO	67
III-4-3- Caractérisation de la polyaniline	68
a- Caractérisation par spectrométrie UV-visible	68
b- Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)	69
III-4-4- Electropolymerisation du PANI sur du carbure du silicium poreux	71
a- Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge (PANI)	74
b- Caractérisation morphologique par MEB	76
III-5- Application des structures a-PSiC/PANI et $PSi_{1-x}(CH_3)_x$ /PANI capteurs de vapeur NH <sub>3</sub>	77
III-5-1- Conception et caractérisation des capteurs du vapeur NH <sub>3</sub>	77
III-5-2- Caractérisation courant-tension I(V)	78
III-5-3- Sensibilité	79
III-5-4- Caractérisation courant-temps I (t)	81
III-5-5- Temps de réponse et de recouvrement	81
<b>Conclusion générale</b>	84
<b>Références</b>	
<b>Résumé</b>	

## *Introduction générale*

Le développement des matériaux en couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés, et pour répondre à un ensemble de besoins de plus en plus grandissant, un important effort de recherche a été entrepris ces dernières années dans plusieurs domaines technologiques allant de la microélectronique, transducteurs, optoélectronique. Dans ce contexte, 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 et de contrôle de procédé. Un champ de connaissance et d'application très vaste ouvrant de nouvelles voies dans la recherche fondamentale et appliquée.

Les capteurs présentent une couche sensible, responsable de la reconnaissance de l'élément à détecter, et un dispositif de transduction qui convertit la reconnaissance moléculaire en un signal sonore, optique ou électrique. Le capteur doit être spécifique, sensible et apte à mesurer de très faibles concentrations de manière simple et rapide en optimisant au maximum le coût.

Les capteurs chimiques qui utilisent les méthodes voltampérométriques remplissent ces critères pour des analyses faciles et rapides [1, 2]. Ils présentent aussi la possibilité d'être miniaturisés afin de permettre le développement d'appareils de détection pouvant fonctionner directement sur terrain.

L'association de deux phases organique et inorganique permis d'obtenir des matériaux possédant de nouvelles propriétés et présentant de nombreux avantages dans une large gamme d'applications et prend une place significative dans les projets de la nanotechnologie.

Le carbure de silicium (SiC) est un matériau semi-conducteur à fort potentiel pour l'industrie. Grâce à son grand gap (large bande interdite 'Eg' qui varie entre 2.2 et 3.2 eV), son très grand champ de claquage et la très forte mobilité de ses électrons et sa grande résistance aux agents corrosifs, c'est un matériau prometteur dans les domaines de l'électronique haute température, haute puissance et haute fréquence. Il possède des propriétés intéressantes, en particulier une bonne dureté mécanique, une bonne résistance aux irradiations. Il supporte également les forts dopages tout en gardant une vitesse électronique de "drift" remarquable. Ces propriétés physiques et chimique garantissent leur large utilisation sans dommage dans l'espace, l'aviation, l'automobile et en environnement.

Dans ce sens, pour ces raisons bénéfiques, nous avons choisi le carbure de silicium comme matériau d'étude. Plus précisément le carbure de silicium poreux, vue les différents avantages que présente ce dernier.

L'utilisation de molécules organiques pour stabiliser et modifier les propriétés du carbure de silicium poreux (PSiC) est très attractive, la passivation de ces surfaces par des couches organiques peut être réalisée par de nombreuses méthodes. Contrairement aux contacts métal/semi-conducteur conventionnels, les propriétés des nano-composés à base de polymères peuvent être contrôlées à travers le choix du polymère. Le polymère PANI bénéficie d'une grande attention grâce à ses propriétés, sa stabilité thermique, son faible cout par rapport à d'autres polymères intrinsèques (ICPs), de plus, sa synthèse est très simple et certaines propriétés peuvent être facilement modulées telles que la conductivité [3].

L'objectif de ce mémoire porte sur l'élaboration d'un capteur chimique à base du SiC poreux et de polyaniline obtenu par passivation par voie électrochimique de ces surfaces et à étudier sa réponse dans des environnements gazeux.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des couches minces de carbure de silicium amorphe hydrogéné ( $a\text{-SiC:H}$  et  $a\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x\text{H}$ ), en utilisant deux techniques de dépôt : la pulvérisation cathodique DC magnétron et la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (PECVD), en utilisant une cible de  $6\text{H-SiC}$  polycristallin suivie d'une étude des propriétés optiques et structurales des couches minces SiC élaborées. Afin d'améliorer les propriétés optiques et structurales du SiC en couche mince, nous avons opté à la porosification du carbure de silicium, en formant de structures poreuses par un traitement électrochimique dans une solution à base d'acide fluorhydrique (HF), par la suite des molécules de polyaniline dopée par deux acides ont été accrochées à ces surfaces poreuses. L'étape suivante a été consacrée à la caractérisation des différentes interfaces en mettant à profit certaines techniques de caractérisations telles que la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la microscopie électronique à balayage (MEB). Par la suite, des dispositifs à base de ces structures ont été réalisés pour la détection, où nous avons mené une série de caractérisations électriques afin d'étudier la réponse des structures réalisées au contact de  $\text{NH}_3$ .

Ce travail est composé de trois chapitres, et s'articulera comme suit :

- ✓ Dans le premier chapitre (I), un état de l'art et des généralités sur le matériau SiC seront données avec ses propriétés et ses applications. En suite les polymères

conjugués et conducteurs seront introduits ainsi que la polyaniline. Enfin les capteurs seront présentés.

- ✓ Dans le deuxième chapitre (II), nous présenterons les différentes techniques d'analyses et de caractérisations utilisées.
- ✓ Le troisième chapitre (III) sera consacré à l'élaboration et à l'étude de la structure a-PSiC/PANI. Nous regrouperons et discuterons les résultats expérimentaux : la structure, la morphologie, les propriétés optiques des couches minces élaborés à base du SiC, et les performances du capteur de chimique élaboré.

Enfin, nous terminons ce manuscrit, par une conclusion générale qui synthétise l'ensemble des résultats obtenus sur la formation du SiC poreux (SiC nanostructuré) et ces applications comme capteurs, ainsi que les perspectives.

## I. Généralités sur le carbure de silicium SiC

Dans plus d'un domaine de l'industrie et de la recherche, le souci perpétuel est l'innovation, La course à cette dernière implique la découverte de nouvelles solutions ainsi que l'amélioration (perfectionnement ou adaptation) d'anciens procédés pour satisfaire des besoins particuliers ; par conception de composants ou dispositifs ou de capteurs capables de fonctionner à des températures extrêmes et sous des conditions environnementales. L'un des matériaux les plus prometteurs pour de telles ambitions est le carbure de silicium (SiC) [4].

### I.1 Etat de l'art du carbure de Silicium

Le carbure de silicium (SiC) fut observé pour la première fois en 1824 par le scientifique Suédois Jöns Jacob Berzelius [5,6]. A ce moment-là, à cette époque, les propriétés et le potentiel de ce matériau n'étaient pas connus. Plus tard, l'invention du four à arc électrique en 1886 par le chimiste français Frédéric Henri MOISSAN a permis de découvrir à l'aide de ce procédé la croissance du **carbure de Silicium**. C'est lui qui l'identifia comme un siliciure de carbone et lui donna le nom de sa formule chimique "SiC", pour lequel il a reçu le prix Nobel de chimie en 1906. Il a été découvert en Arizona dans le canyon Diablo Météo Crater en examinant des météorites. En 1907, Round découvre des propriétés électroluminescentes du SiC, ce qui en fait la première diode électroluminescente fabriquée à partir de SiC [7].

A partir de 1950, le carbure de silicium connut un regain d'intérêt grâce à la mise au point d'un procédé de croissance par Lély. Mais la recherche sur ce matériau fut rapidement abandonnée en raison de la taille trop petite des substrats obtenus et elle ne reprit qu'à la fin des années 1970 grâce à l'amélioration des techniques d'élaboration du carbure de silicium.

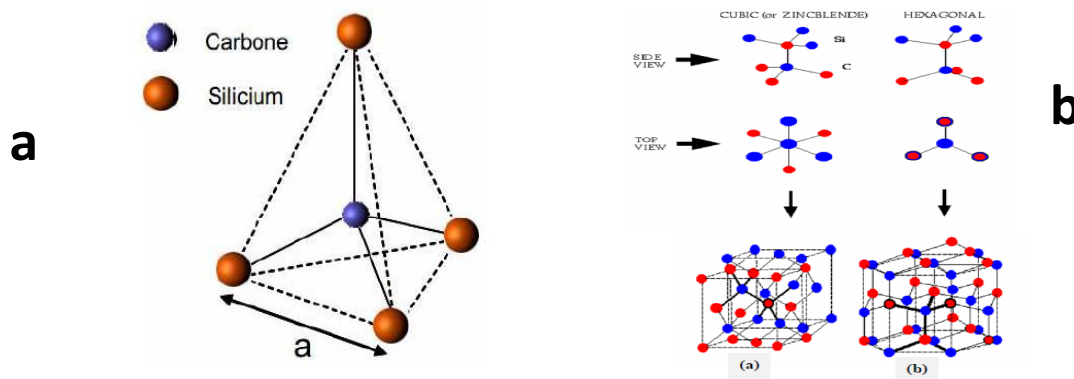
En 1979, la première LED en carbure de silicium vit le jour. Les premières composantes hautes tension apparaissent au début des années 1990. L'année 2000 vit notamment la commercialisation de dispositifs en carbure de silicium comme les diodes MESFET (10 W, 2 GHz, 48 V). Par la suite, c'est Microsemi Corp. (USA) et Infineon Technologies (Allemagne) qui ont annoncé la commercialisation de diodes Schottky [8].

#### I.1.2 Le carbure du silicium

Le carbure de silicium (SiC) fait partie de la catégorie des matériaux semi-conducteurs à grand gap, ce qui fait l'objet d'une attention particulière de la part de la communauté

scientifique. En microélectronique, ce matériau suscite de l'intérêt pour ces propriétés intrinsèques telles que son énergie de bande interdite (3.2 eV pour le polytype 4H), la vitesse de saturation de ses électrons ( $2 \times 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$ ), son fort champ de claquage ( $2.5 \times 10^6 \text{ V.cm}^{-1}$ ), et sa conductivité thermique ( $4.9 \text{ W.cm}^{-1}$ ). Ces propriétés lui confèrent des qualités nettement supérieures aux semi-conducteurs classiquement utilisés en microélectronique (Si, GaAs) pour des applications dans des conditions extrême telles que des applications à haute température, pour l'électronique de puissance et pour les hyperfréquences.

Le carbure de silicium se cristallise selon plusieurs structures appelées polytypes. Le carbone et le silicium, étant des éléments de la colonne IV du tableau périodique, forment entre eux des liaisons covalentes sous forme de tétraèdres (**Fig. 1**). Les poly types diffèrent les uns des autres par les séquences d'empilement des tétraèdres de base [9] qui peuvent se superposer de façon symétrique ou antisymétrique (**Fig. 2**). La séquence d'empilement des doubles couches peut donc varier considérablement et créer une infinité de combinaison. Jusqu'à présent, plus de 250 polytypes ont été observés [10].



**Figure.1 :** (a) Liaison tétraédrique entre un atome de carbone (C) et quatre atomes de silicium (Si) premiers voisins ; (b) Structure tétraédrique et tétraédrique du SiC

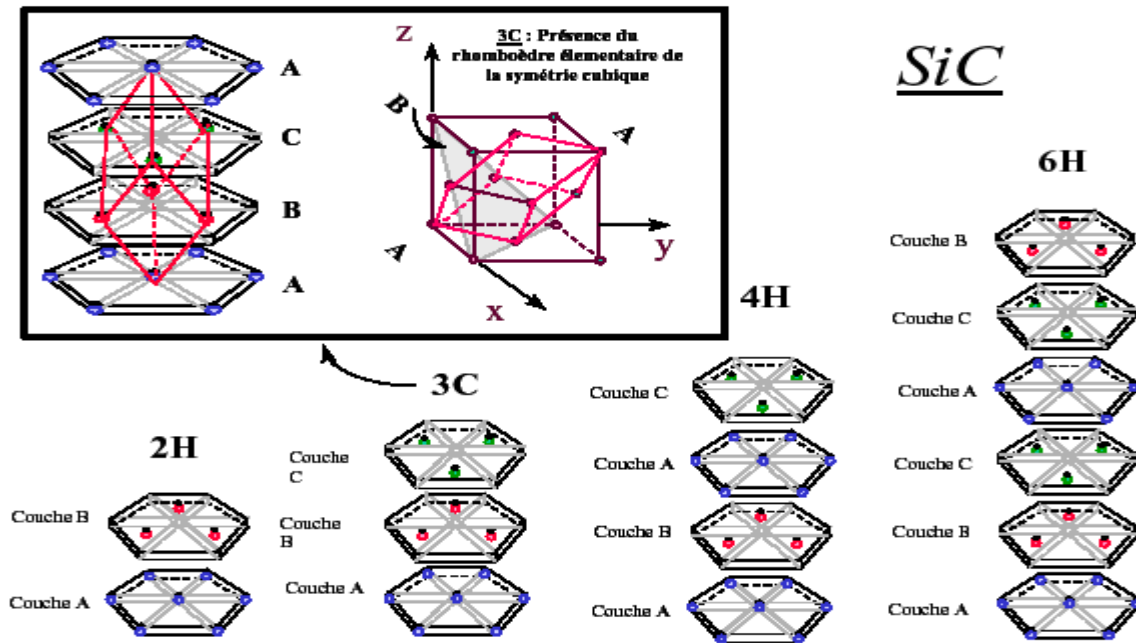


Figure.2 : Représentation des polytypes 2H, 3C, 4H et 6H [10].

### I.1.3 Propriétés du carbure de silicium

Le **Tableau I.2** résume les propriétés fondamentales du carbure de silicium en comparaison avec d'autres matériaux [11].

**Tableau I.2 :** Principales propriétés du carbure de silicium par rapport à d'autres matériaux

Propriété	Si	GaAs	6H-SiC	4H-SiC	3C-SiC	Diamant
Gap : bande Interdite (eV)	1.1	1.4	3.03	3.25	2.2	5.5
Mobilité des électrons 300 K $\mu_n$ (cm <sup>2</sup> /V.s)	1100	6000	370	800	750	2200
Mobilité des trous 300 K $\mu_p$ (cm <sup>2</sup> /V.s)	420	320	90	115	40	/
Vitesse de drift des électrons (10 <sup>7</sup> cm/s)	1	1	2	2	2.5	2.7
Conductivité thermique (W/cm.K)	1.5	0.5	4.9	4.9	5.0	20
Température Maximum d'opération ( K)	500	760	1580	1720	1200	2800
Champ de claquage (10 <sup>6</sup> V/cm)	0.25	0.4	2.5	2.2	2.12	10
Constante diélectrique $\epsilon$	11.8	12.8	9.66	9.7	9.72	5.5
Point de fusion (°c)	1414	1237	Subl vers 1800			> 3000

## I.1.4 Applications

La large bande interdite permet au SiC de travailler à de hautes températures avec des courants et tensions élevés de supporter des densités de puissance importantes et de réduire les pertes. Par conséquent, ce matériau est destiné à des applications électroniques en milieu « Hostile » tels que les secteurs militaire et spatial, l'automobile... (DARPA, EPRI).

### a. Applications hautes températures

- Electronique pour les moteurs de voitures.
- Electronique pour les moteurs d'avions.
- Electronique spatiale.

- Equipement pour la recherche pétrolière.
- Suivit des réactions chimiques.

### **b. Applications dans l'électronique de puissance**

- Contrôle des moteurs électriques.
- Asservissements de puissance pour les voitures électriques.
- Actionneurs électroniques.
- Générateur de puissance.
- Lampe ballasts.
- Transporte (ferroviaire..).
- Système de chaleur et de froid.
- Equipements industriels.

### **c. Applications micro-ondes**

- Systèmes radars.
- Systèmes de communication.
- Systèmes d'émission UHF.
- Systèmes d'alarme.

## **I.2 Techniques de dépôt de Couches Minces de SiC**

Les couches minces de carbure de silicium amorphe hydrogéné (a-SiC:H) sont largement étudiées à la fois comme un matériau typique d'un système amorphe, pour des applications potentielles. L'aspect de spécificité du rôle de la couche mince dans le composant élaboré, a donné naissance à plusieurs méthodes de déposition qui, pour certaines sont en concurrence, et pour d'autres sont complémentaires afin de parvenir à l'édification d'une structure donnée capable de produire un résultat donné. Dans ce qui suit, nous allons donner une description sommaire des différents procédés de dépôt permettant leur élaboration, en donnant le ton sur les deux techniques choisies pour ce travail, à savoir, la pulvérisation cathodique DC magnétron et le dépôt chimique en phase vapeur (PECVD) .

### **I.2.1 Méthodes d'élaboration des couches minces**

Les caractéristiques physiques d'un dépôt, sont liées à la méthode ainsi qu'aux conditions du dépôt. Différentes techniques de dépôt existent et sont généralement classées comme suit : les méthodes dites *chimiques* et les méthodes dites *physiques*

## I.2.1.1 Processus physiques (PVD : Physical Vapor Deposition) :

Ces techniques sont basées sur l'arrachement mécanique ou vaporisation [12] sous vide, ou sous atmosphère contrôlée, du matériau à déposer. On distingue :

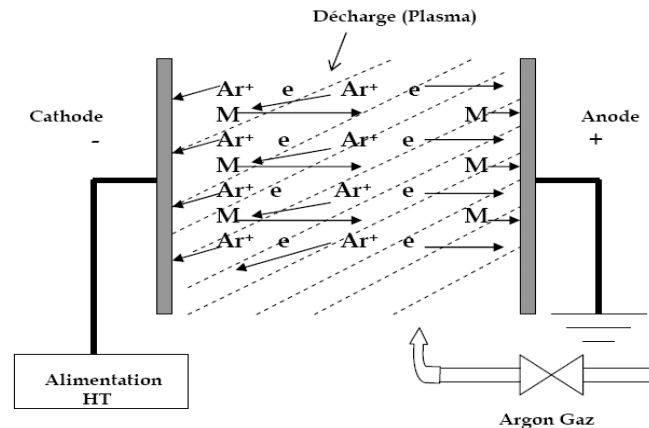
- **Évaporation par effet Joule**
- **Evaporation par bombardement d'électrons**
- **Ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition)**
- **Pulvérisation cathodique**

### ❖ La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique bénéficie d'une grande popularité en milieu industriel. Elle permet des dépôts de n'importe quel matériau solide à température ambiante, essentiellement des matériaux difficiles à évaporer en raison de leur température de fusion élevée ( $T_f(\text{SiC}) = 3000 \text{ °C}$ ). La pulvérisation connaît un grand succès dans le domaine de l'élaboration des métaux et des diélectriques [13]. Il existe deux types de pulvérisation cathodique à savoir :

- La pulvérisation cathodique simple : l'atmosphère de la décharge (plasma) est chimiquement neutre, on utilise uniquement le gaz argon.
- La pulvérisation cathodique réactive : l'atmosphère du plasma est réactive, en ajoutant au gaz argon (Ar) un certain pourcentage de gaz actif : l'oxygène  $\text{O}_2$ , l'azote  $\text{N}_2$  ou l'hydrogène  $\text{H}_2$ .

Cette technique consiste à bombarder une cible généralement de silicium ou de carbure de silicium par les ions d'un plasma dans une chambre sous vide, le plasma est généralement composé de l'argon ou de l'argon et l'hydrogène. Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique est présenté dans la **Figure .3**.



**Schéma .3** : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

Des ions d'argon  $\text{Ar}^+$  du plasma sont accélérés dans le champ électrique vers la cible, portée à une tension négative par rapport à celle du plasma. Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres. Elles sont diffusées dans toutes les directions. Un certain nombre d'entre elles sont recueillies sur un support appelé substrat, placé en face de la cible, et sur lequel elles forment une couche mince. Le dispositif de pulvérisation cathodique, est constitué en général d'une enceinte à vide où règne une pression résiduelle inférieure à  $10^{-3}$  Torr, dans laquelle ont été disposées, deux électrodes planes.

1. Une électrode froide reliée au pôle négatif d'un générateur de tension (de quelques kilovolts) sur laquelle est placée la cible à pulvériser.
2. Une anode reliée à la masse, sur laquelle est placé le substrat.

Dans le cadre de ce travail, nous avons opté pour la pulvérisation cathodique "DC, magnétron, pour augmenter la vitesse de dépôt. La décharge (plasma) créée est maintenue à une pression inférieure à  $10^{-3}$  Torr. Avec un champ magnétique, on peut maintenir la décharge stable jusqu'à une pression de  $10^{-5}$  Torr.

Les paramètres de dépôt des couches minces par pulvérisation sont :

- Les pressions résiduelles et de travail de l'enceinte.
- La composition de gaz résiduels.
- La puissance appliquée sur la cible.
- La tension de polarisation du porte substrat.
- La densité de courant.

- La géométrie de l'ensemble.
- La présence ou non de champs magnétiques [14]

## I.2.1.2 Processus Chimiques (CVD : Chemical Vapor Deposition) :

Les méthodes CVD de dépôt de couches minces sont basées sur le principe de réaction chimique d'une phase gazeuse à très haute température (1000 K) [13, 15] ; où le film résulte de la décomposition des substances en phase gazeuse initiales via des réactions chimiques. Il existe un grand nombre de méthodes de dépôt de carbure de silicium en couche mince par ce type de processus, dont fait partie la technique utilisée dans ce travail la CVD assisté par plasma (PECVD). On peut également citer :

- Dépôt Chimique à Filament Chaud (HWCVD: Hot Wire CVD)
- Dépôt Chimique à Basse Pression (LPCVD : Low Pressure CVD)
- Sub Atmospheric Pressure CVD (SAPCVD)

### ❖ Dépôt chimique en phase vapeur assistés par plasma PECVD

Le dépôt PECVD "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition" est fondé sur la création d'espèces ou d'éléments à déposer à basse température grâce à l'apport d'énergie sous forme électromagnétique. Cette technique évite donc des passages à haute température qui peut entraîner une redistribution des dopants par exemple.

Cette méthode est la plus commune pour la préparation des bonnes couches a-SiC:H. Les sources de carbone utilisées sont en général un hydrocarbure ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) alors que le silicium est apporté par le  $\text{SiH}_4$  (silane) avec ou en l'absence de l'hydrogène. Le gaz réactif est ionisé par formation d'un plasma généré par un champ électrique alternatif d'une fréquence de 13.56 MHz généralement [16]. Les produits de cette réaction sont des ions d'hydrures de silicium qui vont venir réagir à la surface d'un substrat porté à une température d'environ 300°C. Du fait d'une faible température à la surface du dépôt, l'hydrogène n'exodiffuse pas et par conséquent le matériau obtenu est hydrogéné. D'autre part, toujours à cause de la relative basse température du substrat, les conditions généralement utilisées aboutissent à un dépôt amorphe.

Les paramètres de dépôt les plus influents sur les caractéristiques des couches élaborées sont : la température du substrat, les débits des gaz utilisés, la pression des gaz et la puissance de la

décharge. Cette technique offre une attractive possibilité pour fabriquer des couches minces a-SiC:H de bonne adhérence avec une vitesse de dépôt élevée et des températures intermédiaires de substrat. Le dopage du matériau est réalisé par l'addition d'un gaz porteur d'un élément dopant. Les gaz utilisés généralement sont le diborane ( $B_2H_6$ ) pour le dopage type p [17] ou la phosphine ( $PH_3$ ) pour le dopage type n [18].

### **I.3 Formation du SiC poreux**

Les différents avantages que présente le carbure de silicium poreux vis-à-vis du massif et de silicium poreux nous ont poussés à lancer une recherche portant sur l'élaboration et la caractérisation de ce nouveau matériau. Nous intéressons à la formation de couches poreuses sur le carbure de silicium et ces couches minces réalisées au préalable. Ceci pour des applications dans la réalisation de capteurs de gaz ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ).

Lorsqu'un électrolyte et un semi-conducteur sont en contact, il se produit un changement au niveau des propriétés de l'interface. Ces modifications conduisent à un équilibre thermodynamique [19]

#### **I.3.1 Explication de la notion de la jonction**

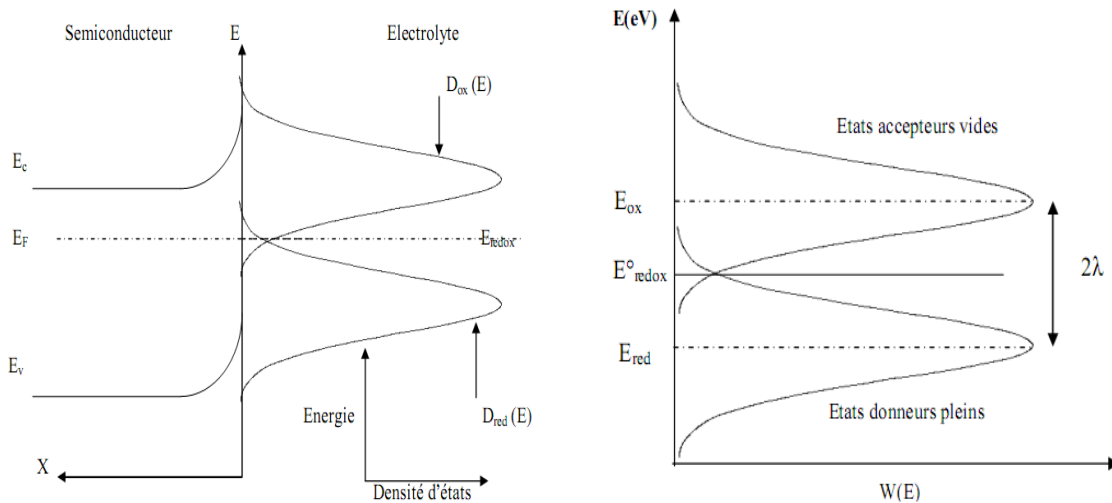
##### **I.3.1.1 L'électrolyte**

La dissolution électrochimique du semi-conducteur s'effectue pendant le transfert de charge entre l'électrolyte qui est un conducteur ionique et le semi-conducteur qui est un conducteur électronique. L'approche la plus utile pour décrire ce transfert d'électrons entre une électrode solide et un électrolyte est le modèle du niveau d'énergie [20].

##### **I.3.1.2 Niveaux d'énergie dans l'électrolyte**

Dans un électrolyte, avec un couple redox, les niveaux énergétiques d'un ion représentent la tendance de l'espèce considérée à céder ou capturer un électron. Marcus Gerischer [21], est le premier à avoir introduit la notion de niveau d'énergie dans un électrolyte. Il suppose que ces niveaux, à partir desquels peuvent s'effectuer des échanges, sont répartis sur deux courbes gaussiennes (**Fig.4**). La première courbe correspond aux niveaux vides et la deuxième aux états occupés par les électrons, est associée à une fonction d'occupation  $W_{red}$  centrée sur  $E_{red}$  énergie la plus probable pour les états occupés. De même,

l'espèce OX correspondant aux états accepteurs de l'électrolyte est associée à une fonction d'occupation  $W_{ox}$ , centrée sur  $E_{ox}$ , énergie la plus probable pour les états vacants.



**Figure .4 :** Distribution des niveaux d'énergie d'un couple redox dans l'électrolyte  $W(E)$  est la densité d'états pleins ou vacants

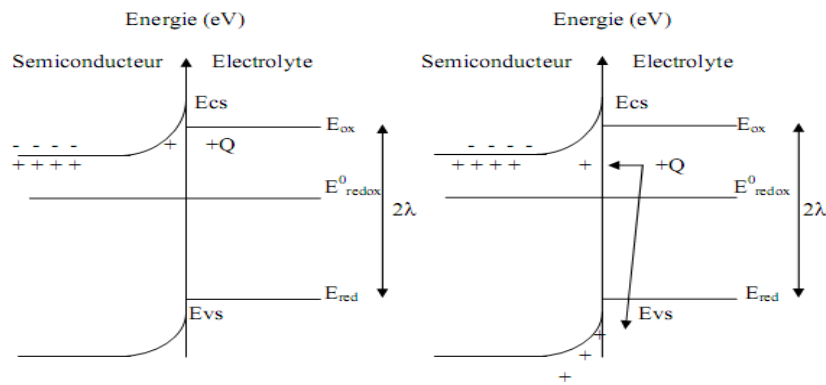
A l'équilibre,  $E_{redox}$  est assimilé à l'énergie du niveau de Fermi du couple redox lorsque les concentrations des deux espèces sont égales.

### 1.3.1.3 L'interface semi-conducteur/électrolyte

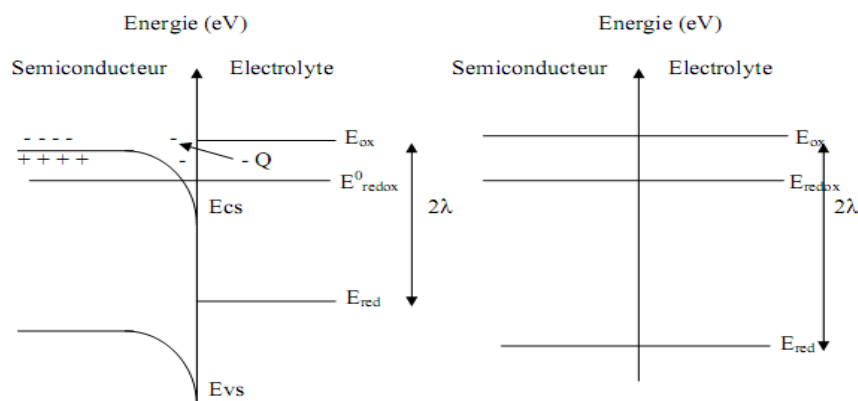
Lorsqu'on réalise un contact entre un semi-conducteur et un électrolyte, il se produit un transfert de charges jusqu'à ce qu'un équilibre soit établi et qui se traduit par l'égalisation de  $E_F$  et  $E_{redox}$ . En général, on distingue trois couches chargées, deux du côté de l'électrolyte et une du côté du semi-conducteur [22-24] :

- a. La couche de Helmholtz
- b. La couche de Gouy-Chapman
- c. L'azone de charge d'espace dans le semi-conducteur

La **figure .5**, illustrent les différents cas de la jonction semi-conducteur/électrolyte



a : Situation d'appauvrissement      b : Situation d'inversion



c : Situation d'accumulation      d : Situation de bandes plates

Figure .5 : Différentes situations de la jonction semiconducteur/électrolyte[25].

### I.3.2 Paramètres influençant la formation des structures poreuse

#### I.3.2.1 Nature du substrat

Le type de substrat utilisé (type de dopage *n* ou *p*), le niveau de dopage (résistivité), et l'orientation cristalline (111), (100),..., déterminent principalement la morphologie et la géométrie des pores formés [26]

- Les nanopores sont obtenus avec des substrats de carbure de silicium moyennement dopés de type *p*. Leur morphologie est spongieuse, homogène et isotrope, avec des cavités quasi-sphériques et interconnectées entre elles.
- Les mésopores sont obtenus avec des substrats de type *n* ou *p* fortement dopés (*n+*, *p+*). L'attaque s'effectue facilement du fait de la forte concentration des porteurs dans

le matériau. Les pores obtenus sont des canaux orientés dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon [27]

- Les macropores sont fabriqués à partir de substrats de type  $n$  ou  $p$  faiblement dopé [28]PROPST et KOHL [28]ont montré la possibilité de former des macropores à partir de substrats de type  $p$  dans un électrolyte non aqueux contenant du HF [29]

### I.3.2.2 Densité de courant

La densité de courant d'anodisation est un paramètre essentiel pour le contrôle des propriétés du carbure de silicium poreux obtenu. Pour une concentration d'HF donnée, le diamètre des pores, la porosité et la vitesse de gravure augmentent avec la densité de courant [30]

### I.3.2.3 Composition de l'électrolyte

L'acide fluorhydrique qui compose l'électrolyte est initialement en dilution dans l'eau à hauteur de 40-50 %. Pour une même densité de courant, la porosité décroît lorsque la proportion d'HF dans l'électrolyte augmente.

### I.3.2.4 Temps d'anodisation

Le temps d'anodisation influe sur l'épaisseur de la couche poreuse. Cette dernière augmente linéairement avec le temps d'anodisation. En effet, l'épaisseur de la couche formée est proportionnelle à la quantité de charge échangée, et par conséquent à la durée du temps d'anodisation.

### I.3.2.5 Température

La température est un paramètre qui influe sur la valeur critique de la densité de courant pour laquelle la réaction évolue du mode de gravure du carbure de silicium pour l'obtention de carbure de silicium poreux au mode d'électropolissage.

## I.4 Les polymères conjugués et conducteurs

L'élaboration des couches minces, n'est quelques fois pas une fin en soi. Il arrive en effet que, pour des besoins de correction de leurs propriétés physiques, ou dans le but d'améliorer leurs capacités, afin de mieux les exploiter, ces dernières doivent subir différents traitements, chimiques ou physiques.

La modification de la surface des couches a-SiC:H poreuses par des molécules organiques ayant différentes fonctionnalités, permet, d'une part de stabiliser la couche poreuse et d'autre part, de lui confère les propriétés requises pour des applications aussi variées qu'intéressantes. Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'accrochage de polymères à la surface des couches a-SiC:H poreuses. L'emploi des polymères a pris une place incontournable, notamment par la contribution de leurs caractéristiques particulières (électrique, acoustique, thermique, etc.).

### I.4.1 La polyaniline

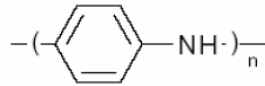
Les polymères conducteurs sont des polymères conjugués possédant tous une caractéristique structurale commune qui est la présence d'un système  $\pi$ -conjugué le long de la chaîne principale. Ces liaisons ' $\pi$ ', vont engendrer la formation d'un nuage d'électrons ' $\pi$ ' qui ont la faculté de se déplacer très aisément le long de la chaîne conjuguée, et qui sont en fait responsables des propriétés fascinantes des polymères organiques conjugués.

Ainsi, l'alternance de liaisons simples et doubles entre atomes de carbones confère à ce type de polymères une grande rigidité rendant la plupart de ces matériaux infusibles et pratiquement insolubles dans les solvants organiques usuels. Toutefois, l'introduction de groupements latéraux flexibles, ce qu'on appelle le « dopage » a permis de contrecarrer le problème de solubilité en améliorant les interactions polymère-solvant, ainsi que l'augmentation de la conductivité d'une dizaine d'ordres de grandeur allant jusqu'à  $10^5 \text{ S.cm}^{-1}$

Parmi les polymères conducteurs intrinsèques les plus intéressants et plus utilisés est la polyaniline vue de sa stabilité environnementale, sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimique.

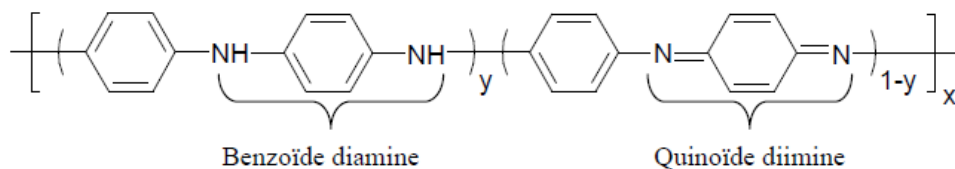
### I.4.2 La structure de la polyaniline :

La polyaniline est constituée d'une succession de cycles aromatiques de type benzénique ponté par un hétéroatome d'azote.



**Figure .6 :** Schéma de la polyaniline

Sa structure est synthétisée par voie chimique ou électrochimique en fonction de son état d'oxydation peut être décrite par la formule suivante [31] :

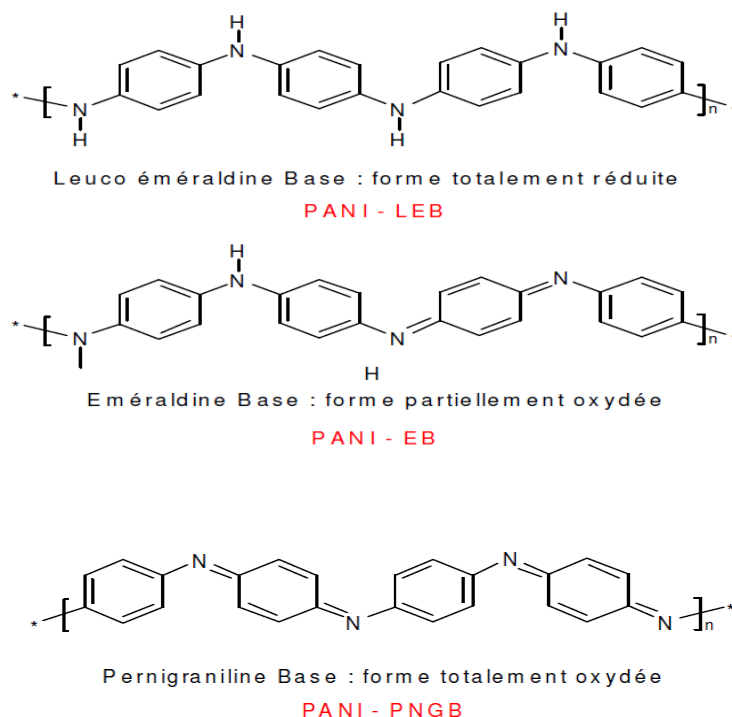


**Figure.7 :** Structure de polyaniline synthétisée.

Ainsi, les principales formes de la polyaniline en fonction de la valeur de  $y$  sont :

- la forme réduite,  $y=1$  : leucoéméraldine base (LEB, jaune)
- la forme semi-oxydée,  $y=0,5$  : éméraldine base (EB, bleue)
- la forme oxydée,  $y=0$  : pernigraniline base (PB, violette)

Lorsque le matériau n'est pas dopé, il est décrit par le terme base par exemple (éméraldine base) après dopage on obtient des sels d'éméraldine ou simplement de la polyaniline dopé. Toutes ces dénominations proviennent de la structure même de la polyaniline, qui autorise plusieurs états réduits ou oxydés qui influent sur les performances et la conductivité.



**Figure.8** : structures chimiques des différentes formes de la polyaniline

Parmi ces 3 structures, l'émeraude base est la seule à être stable dans l'air et peut être conservée longtemps sans modification significative de ses propriétés. La PANI est différente des autres polymères conducteurs dans le sens où elle présente non seulement des liaisons  $\pi$  dans le cycle aromatique, mais également en dehors du cycle par interactions avec un atome d'azote. Par ailleurs, pour l'émeraude base, les interactions sont relativement fortes entre les groupes d'imine et d'amine.

#### I.4.3 Les différentes méthodes de synthèse de la polyaniline

La polyaniline est synthétisée par oxydation du monomère « l'aniline ». Dans la majorité des cas, l'oxydation se fait par voie chimique ou électrochimique. Il existe aussi d'autres méthodes de synthèse en solution de la polyaniline comme :

- La polymérisation par émulsion inverse [32]
- La polymérisation auto catalytique,
- La polymérisation enzymatique,
- La polymérisation photochimique [33]

### a. La synthèse par voie chimique

La polymérisation chimique est la principale méthode commerciale de production des polyanilines. Elle nécessite la mise en présence du monomère, l'aniline, et d'un oxydant dans un milieu acide organique ou aqueux.

L'obtention de la polyaniline est influencée par certaines conditions, telle que :

- **La température de polymérisation**[34] :

La synthèse la plus commune est menée entre 0 et 2°C à des pH variant entre 0 et 2 en utilisant une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) à 1 mol.L<sup>-1</sup> un rapport molaire oxydant/monomère (persulfate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)/aniline) inférieur ou égal à 1,15 [35] et un temps de polymérisation d'une à deux heures.

- **La nature de l'acide :**

Les acides les plus utilisés sont l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Un milieu acide permet de favoriser la solubilisation du monomère « aniline » dans l'eau et de limiter les réactions secondaires. La nature de l'acide a une influence sur le temps de polymérisation, la morphologie, les propriétés physicochimiques et la masse molaire [36]

- **La nature de l'oxydant :**

Une grande variété d'oxydants ont été utilisés avec succès dans la polymérisation de l'aniline. Par exemple, l'utilisation de FeCl<sub>3</sub> [37] permet de travailler dans des conditions expérimentales un peu différentes avec une température de polymérisation plus élevée (35°C), ou encore avec un solvant polaire, tel que le méthanol pouvant remplacer l'eau.

- **La nature du solvant**[38] :

La vitesse de polymérisation peut être ralentie par l'addition d'acétone, de tétrahydrofurane (THF) ou d'éthanol (0,2-0,6(v/v)), mais les masses molaires obtenues sont plus faibles.

### b. La synthèse par voie électrochimique :

L'électropolymérisation consiste à faire croître des chaînes de polymères conjugués à la surface d'une électrode en appliquant un potentiel. Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques en milieu acide [39]. Les cellules électrochimiques généralement utilisées sont constituées d'une solution électrolytique contenant le monomère et trois électrodes : une électrode de travail (WE) sur laquelle le

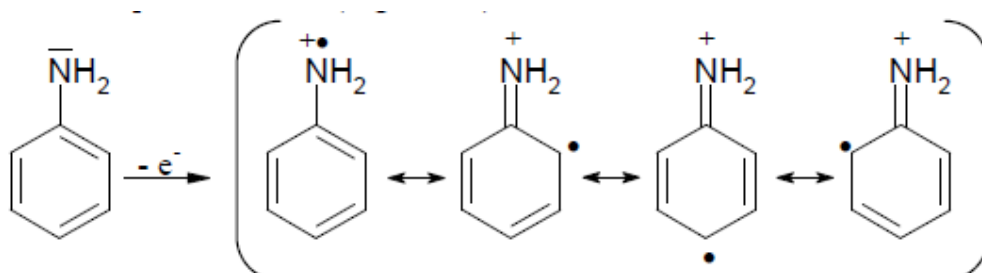
polymère est déposé, une électrode de référence (REF) pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode (CE) appelée aussi électrode auxiliaire qui permet le passage du courant.

L'électropolymérisation de l'aniline peut s'effectuer par différentes manières : en appliquant un potentiel constant, un courant constant ou bien un potentiel cyclique (variation linéaire entre deux potentiels). Elles permettent un contrôle précis de la réaction et donc des propriétés du polymère obtenu. Plusieurs paramètres influent sur les propriétés du produit obtenu, comme : nature de l'électrode de travail, nature de l'acide et la nature du solvant[40]

### I.4.4 Le mécanisme de la polymérisation de l'aniline

Les mécanismes des polymérisations chimique et électrochimique de l'aniline étudiés par différents auteurs [40] sont très proches. La polymérisation se fait par étapes, c'est une polycondensation.

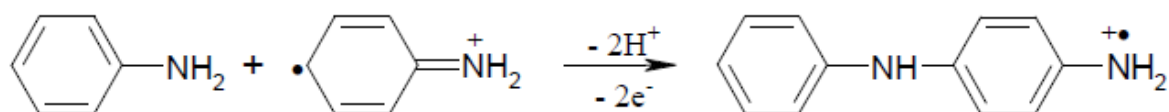
La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère en un cation radical stabilisé par résonance (**Figure.9**).



**Figure.9** : Formation du cation radical de l'aniline

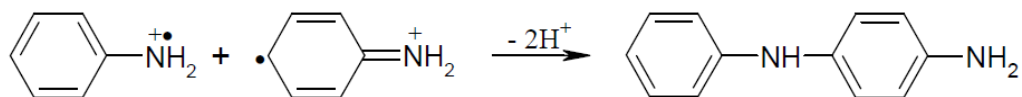
Pour la seconde étape, deux mécanismes sont proposés :

- Soit le couplage d'un cation-radical avec une molécule de monomère, l'aniline (**Figure .10**)



**Figure .10 :** Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.

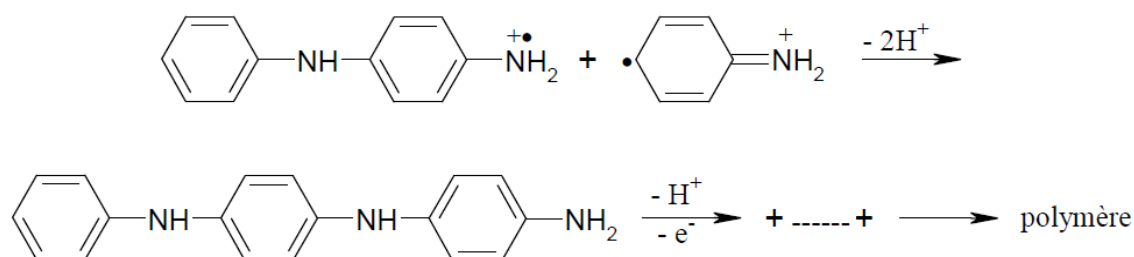
- Soit par le couplage de deux cations-radicaux dans deux formes de résonance (**Figure.11**).



**Figure .11 :** Couplage de deux cations-radicaux

Le deuxième mécanisme est plus largement accepté par la communauté scientifique

- L'étape suivante correspond à la propagation de la chaîne, le dimère est oxydé pour former un cation-radical et peut se coupler soit avec le monomère oxydé (cationradical) (**Figure 12**), soit avec le dimère oxydé (dimère radical cation).



**Figure .12 :** Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.

#### I.4.5 Les mécanismes de dopage de la polyaniline :

Le dopage, généralement obtenu par des réactions d'oxydoréductions ou acidobasiques, est réversible, avec peu ou pas de dégradation de la structure du polymère [41]. Le dopage consiste à introduire, par voie chimique ou électrochimique, des espèces accepteuses pour un dopage de type p réalisé par des oxydants ou donneuses d'électrons pour un dopage de type n réalisé par des réducteurs au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées.

Dans le cas d'une réaction acidobasique, Le dopage acide peut s'effectuer en traitant l'éméraldine base avec un acide fort comme l'acide chlorhydrique (HCl) ou encore l'acide

sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), pour obtenir la forme dopée le sel de polyéméraldine. Lors de la synthèse de la polyaniline, le milieu étant acide, la polymérisation et le dopage se font simultanément.

### I.5 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.

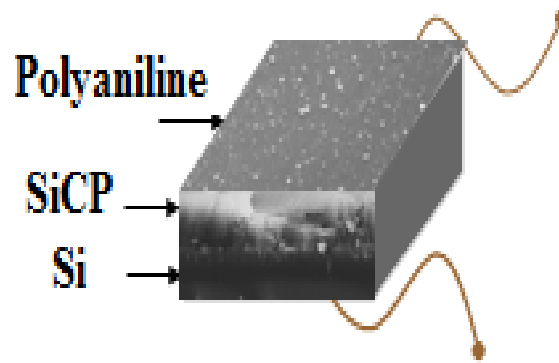
Dans le domaine de la détection des gaz, il convient de distinguer les analyseurs (instruments d'analyse) et les capteurs chimiques.

Les capteurs de gaz partent pratiquement tous du même principe de base : sur un substrat est déposée une couche de matériau actif qui interagit avec le composé gazeux, ceci entraîne la modification d'une propriété physique de cet ensemble substrat-couche active. La propriété ainsi modifiée peut être électrique, thermique ou massique.

#### I.5.1 Les différents types de capteurs et leurs applications :

Il existe plusieurs types de capteurs, tels que : les capteurs à oxydes métalliques, les capteurs catalytiques, les capteurs électrochimiques, les capteurs optiques, les biocapteurs, les capteurs résonnants (piezo-électriques), les transistors à effet de champ (ISFET : *Ion Sensitive Field Effect Transistor*) et les capteurs au carbure de silicium poreux. La NASA, toujours très active dans la recherche et le développement de nouvelles technologies pour la détection de gaz, a commencé la commercialisation d'un capteur chimique de gaz à état solide à base de SiC (shields 99) .celui-ci peut travailler entre  $100\text{ }^\circ\text{C}$  et  $500\text{ }^\circ\text{C}$  et réaliser une analyse très sélective des hydrocarbures résultant d'une combustion.

Le principe de fonctionnement est basé sur la dissociation de ces gaz dans une couche de SiC poreux pour différents potentiels appliqués. Les liens carbone-hydrogène adsorbés à la surface du dispositif sont rompus sélectivement en changeant le champ électrique le long de la couche active de SiC



**Figure.13** : schéma de fonctionnement du capteur chimique à l'état solide.

❖ **Leurs applications :**

Étant donné le large spectre de gaz détectés par ces capteurs, de nombreuses applications sont proposées [42] :

- Détection d'éthanol pour les contrôles alcootests ;
- Détection des gaz combustibles ;
- Détection des gaz toxiques ;

### **I.5.2 Caractéristiques des capteurs**

Les caractéristiques des capteurs chimiques sont liées aux résultats de mesure, communément appelées caractéristiques métrologiques, comme la sensibilité, la stabilité [43] et la sélectivité [44]. Elles peuvent également être liées au dispositif de détection à travers les caractéristiques spécifiques comme la consommation énergétique, le coût ou la durée de vie [45].



**Introduction**

Le coût extrêmement élevé des substrats SiC obtenus par la croissance, font qu'il est plus judicieux de travailler sur des couches minces. Le dépôt des couches minces désigne l'ensemble des techniques qui permettent de déposer une couche mince de matériau sur un substrat ou sur des couches déposées antérieurement.

Ce chapitre fait état des méthodes de dépôt de couches minces, les différentes techniques de caractérisation structurale et chimique utilisées au cours de ce travail ainsi que les méthodes expérimentales utilisées dans l'élaboration des couches poreuses. Nous décrirons, également, les différentes étapes d'élaboration des structures PSiC/PANI-A, afin de réaliser des capteurs, stables et sensibles aux vapeurs d' $\text{NH}_3$ .

**II.1 Elaboration de couches minces SiC par pulvérisation cathodique :**

Dans le cadre de ce travail, nous avons opté pour la pulvérisation cathodique "DC magnétron"; ce type de dispositif n'est autre que celui de la pulvérisation cathodique conventionnelle avec un système magnétron (**Fig. II.2**), pour augmenter la vitesse de dépôt.

La décharge (plasma) créé est maintenue à une pression inférieure à  $10^{-3}$  Torr. Avec un champ magnétique, on peut maintenir la décharge stable jusqu'à une pression de  $10^{-5}$  Torr.

L'avantage de la pulvérisation cathodique permet la pulvérisation de n'importe quel matériau qu'il soit conducteur ou isolant.

**II. 1. 1 Description du groupe de dépôt**

L'élaboration de couches minces amorphes SiC (a-SiC :H) sur différents substrats (Silicium, Corning) a été faite au *Laboratoire des Couches Minces et Interfaces* du centre de recherche des semi-conducteurs pour l'énergétique (CRTSE), par la technique de pulvérisation cathodique assistée d'un champ magnétique (pulvérisation DC magnétron) dont La Figure 14 illustre le schéma descriptif du groupe de dépôt.



**Figure .14 :** Vue d'ensemble du pulvérisateur cathodique DC magnétron.

### **II. 1. 1. 1 Chambre de dépôt : chambre à vide**

La chambre à vide est une enceinte de forme cylindrique en acier inoxydable .Elle contient des entrées de gaz (Ar) et l'extraction pour le pompage. La cible à pulvériser est de SiC, elle est collée avec une laque d'argent à une plaque de cuivre qui permet sa polarisation par un générateur de tension, en dessous de laquelle est monté un magnétron qui produit un champ magnétique permanent. Les substrats sont fixés sur un porte-substrat à une distance de 10 cm de la cible.

### **II. 1. 1. 2 Débit de gaz**

Le gaz utilisé dans notre travail est essentiellement : l'argon (Ar). L'acheminement d'Ar vers l'enceinte est assuré par deux circuits de tuyaux en acier inoxydable. Le contrôle de la pression partielle de gaz se fait à l'aide d'une microvanne de dosage placée sur chacun des circuits.

### **II. 1. 1. 3 Puissance de dépôt**

Dans la technique de pulvérisation cathodique, nous avons utilisé un générateur de courant continu asservi en puissance pour déclencher le plasma dans le gaz (Ar). La puissance délivrée par ce générateur est contrôlée manuellement et peut atteindre une valeur de 100W.

### **II. 1. 1. 4 Groupe de pompage**

La chambre doit être mise sous vide par un groupe de pompage qui comprend deux pompes à vide :

- Une pompe primaire permettant d'atteindre une pression de l'ordre de  $10^{-3}$  mbar.

- Une pompe secondaire à diffusion d'huile permettant d'atteindre une pression de  $10^{-6}$  mbar[16]

### **II. 1. 2 Préparation du substrat**

Avant d'entamer l'étape de dépôt, les substrats sont nettoyés chimiquement avant d'être introduit dans le réacteur, afin que les pollutions de surface ne perturbent pas le processus de dépôt. Ce nettoyage se fait selon le protocole suivant :

#### **II. 1. 2. 1 Découpage :**

Nous avons utilisé Les substrats de verre (Corning) et des substrats du silicium de type p, d'orientation (100) de résistivité  $\rho = 1-10 \Omega.cm$ , doublement poli, et d'épaisseur:  $525 \pm 25 \mu m$ .

#### **II. 1. 2. 2 Nettoyage :**

Nous avons procédé à des opérations de nettoyage afin d'éliminer les impuretés, cette étape consiste en un dégraissage dont le processus est décrit ci dessous. L'ordre dans lequel sont énumérés les solvants est très important:

- Acétone sous ultrasons pendant cinq minutes
- Ethanol sous ultrasons pendant cinq minutes
- Eau dé-ionisée (EDI)
- Solution piranha pendant 10 min ( $1H_2O_2/3H_2SO_4$ ). Cette étape élimine tout contaminant organique.
- Séchage à l'azote.

Afin d'éliminer l'oxyde natif, nous trempions les échantillons dans HF (50% ) pendant 5 seconde puis Rinçage à l'eau dés ionisé. Et enfin Séchage à l'azote gaz.

### **II. 1. 3 Procédure de dépôt**

Une fois que les substrats sont introduits dans l'enceinte, et que la pression résiduelle atteint une valeur de l'ordre de  $4 \text{ à } 2 \cdot 10^{-5}$  mbar, on injecte le gaz d'Argon dans la chambre. Dans cette étape, nous procédons au réglage des paramètres de dépôt, à savoir, la lecture et la stabilisation des débits et des pressions partielles des différents gaz ainsi que la pression totale. Une fois tous ces paramètres réglés, on lance le processus de pulvérisation en alimentant le générateur du plasma, La durée de chaque dépôt est fixée au préalable

conformément à l'estimation de la vitesse de dépôt et de l'épaisseur voulue. A la fin du dépôt, on coupe le plasma pour permettre le refroidissement des substrats sous pompage secondaire pendant au moins 3 heures

### **II. 1. 4 Paramètres de dépôt étudiés**

Dans ce travail, nous avons utilisé une cible de SiC pour déposer des couches de a-SiC:H sur le substrat Si par pulvérisation DC magnétron .En se basant sur les précédentes études réalisées au Laboratoire sur le même bâti, certains paramètre de dépôt a été fixé comme le débit d'argon: 10sccm, alors que le temps de dépôt et la puissance ont été variées [16].

Les conditions de dépôt des échantillons étudiés dans cette série sont résumées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau II.2 :** Conditions expérimentales de préparation des couches minces a-SiC : H par la pulvérisation cathodique.

<b>Echantillons</b>	<b>Débit d'argon (sccm) 90%Ar/ 10%H<sub>2</sub></b>	<b>La puissance de plasma(w)</b>	<b>Le temps de dépôt (min)</b>
<b>E230316</b>	<b>10</b>	<b>60</b>	<b>100</b>
<b>E280316</b>	<b>10</b>	<b>100</b>	<b>150</b>
<b>E040416</b>	<b>10</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

### **II. 2 .Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma(PECVD) :**

La technique PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) permet de réaliser des dépôts sur des substrats chauffés à des températures relativement basses. elle permet ainsi d'utiliser des substrats à bas coût plus sensibles à la température tout en assurant des vitesses de croissance élevées.

Concernant les mécanismes réactionnels menant à la formation des couches minces

de  $a\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x\text{H}$  par PECVD, quelques études théoriques de modélisation des réactions au sein d'un plasma  $\text{SiH}_4\text{-CH}_4$  ont été menées. En revanche, des expériences de spectrométrie de masse ont permis de mettre en évidence les radicaux présents dans le plasma.

[46] De manière générale,  $\text{SiH}_3$  et  $\text{CH}_3$  sont les radicaux dominants. Ils peuvent provenir de la dissociation des précurseurs  $\text{SiH}_4$  et  $\text{CH}_4$  par impact électronique, ou par réaction secondaire de ces mêmes précurseurs avec l'hydrogène  $\text{H}$ , tel que :



### II. 2.1. Paramètres influençant sur les propriétés des couches minces $a\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x\text{H}$ :

Les propriétés du matériau obtenu par dépôt chimique assisté par plasma ne dépendent pas uniquement de la nature du précurseur, de la géométrie du réacteur, de la fréquence excitatrice, de la température du substrat, de la pression de dépôt, mais également du flux du gaz et de la puissance électrique [47]

### II. 2.2. Protocole de dépôt :

Une fois les substrats sont préparés et nettoyés par la même procédure ci-dessus, ils sont placés dans la chambre de dépôt et le vide secondaire est atteint et la température est réglée à la température de dépôt voulue, nous entamons le dépôt par l'injection des gaz précurseurs, ensuite on démarre le générateur de fréquence (13.56 MHz) qui va créer un plasma à l'intérieur du réacteur et le dépôt du matériau sur le substrat. Après que la durée de dépôt désirée atteinte, on arrête le générateur et on ferme l'entrée des gaz ainsi que le chauffage du porte substrat. La **Figure.15** présente le réacteur PECVD du Laboratoire PMC (Ecole Polytechnique de Palaiseau, Paris).

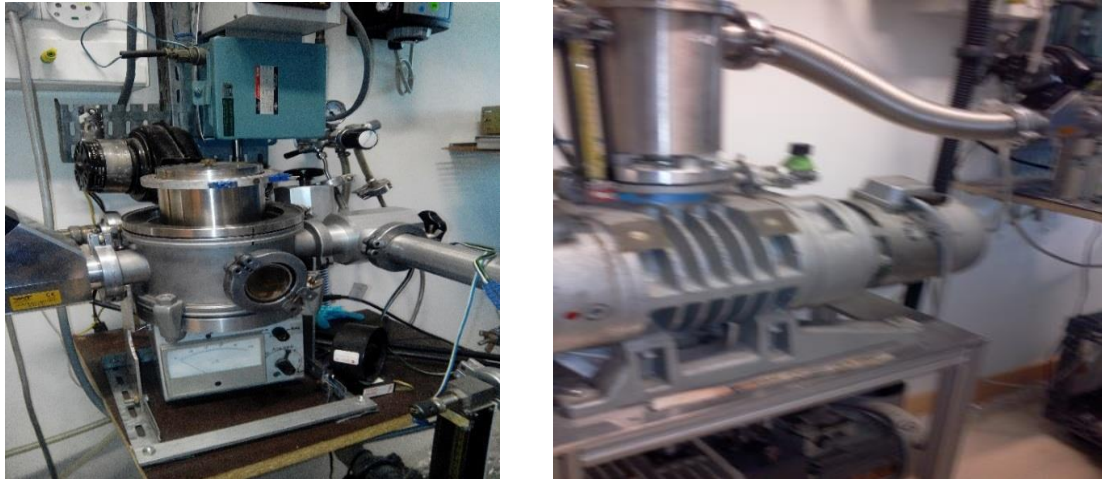


Figure 15: Photographie du réacteur PECVD de l'Ecole polytechnique de Palaiseau, Paris

**II. 2.3. Les conditions de dépôt :**

Le choix des paramètres de dépôt est basé sur les études antérieures relatives au dépôt des couches minces de silicium carboné dans le bâti de dépôt du Laboratoire PMC .Les gaz précurseurs utilisés sont le silane ( $\text{SiH}_4$ ) et le méthane ( $\text{CH}_4$ ) avec un débit de 2L/h et sous une pression de 40 mTorr en régime basse puissance (10 W) avec une vitesse moyenne de dépôt de  $1\mu\text{m/h}$ . Les substrats (verre Corning et carbure de silicium) sont chauffés à  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Des couches d'épaisseurs moyennes de  $1\mu\text{m}$  ont été réalisées, avec une teneur en carbone de 5 %.

**Le Tableau II.3:** les conditions de depot des couches minces  $\text{a-Si}_{1-x}\text{CH}_3\text{:H/Si}$  (meme conditions pour le verre)

Echantillon	Ts (°c)	T (min)	VHF (RFL)	VHF (FOR)	Vcathode (RFL)	Type de gaz	F.M	Pression Chambre
$\text{a-Si}_{0.95}\text{C}_{0.05}\text{:H/Si}$ 1 (µm)	250	50	0.5	9.5	250	$\text{SiH}_4$	20 +0.5	26
						$\text{CH}_4$	33.5+0.4	21.9
						Total		40

### II.3. Anodisation électrochimique

Le PSiC est formé par anodisation électrochimique dans une cellule électrochimique

#### II.3.1. Dispositif de réalisation :

Le dispositif de réalisation comprend une cellule d'électrolyse et un potentiostat.

##### a. Cellule d'électrolyse :

L'anodisation des échantillons de carbure de silicium a été réalisée dans une cuve circulaire en teflon représentée schématiquement par la figure. 16, résistante aux attaques de l'acide fluorhydrique concentré. Dans cette configuration, le substrat de carbure de silicium constitue l'anode. La cathode est une électrode en Or.



Figure .16: la cellule électrochimique.

- **L'électrode de travail :**

Elle est définie par l'échantillon étudié. Dans notre cas, c'est les couches minces de carbure du silicium.

- **La contre-électrode :**

Afin que l'électrode de référence garde un potentiel constant par rapport à l'électrolyte, il est donc nécessaire d'utiliser une contre électrode en Or.

##### b. Potentiostat :

La cellule électrochimique est reliée à un potentiostat/Galvanostat VMP3 multi-canal, qui permet de tracer les caractéristiques  $I(V)$ ,  $I(t)$ ,  $V(t)$  grâce à un système d'acquisition contrôlé à partir d'un PC via un câble USB. Il est piloté par le logiciel EC-Lab ® Express

### II.3.2. Formation du carbure du silicium poreux :

Les échantillons de carbure du silicium poreux sont obtenus par voie électrochimique dans l'obscurité en mettant en contact un substrat de carbure de silicium avec un électrolyte composé d'un mélange d'acide fluorhydrique HF (48%) et l'eau oxygénée  $H_2O_2$  (30 %) dans l'eau avec un volume (1 :2). L'échantillon est ensuite monté sur la base anodique d'une cellule électrochimique circulaire en téflon à trois électrodes. Un contact arrière doit être réalisé au préalable en déposant un mélange Indium-Gallium (In-Ga) ainsi que de la laque d'argent pour assurer un bon contact électrique. Enfin, On relie la cellule d'électrolyse au potentiostat pour appliquer un courant de 0.22 et 1.44 mA pendant 30 min.

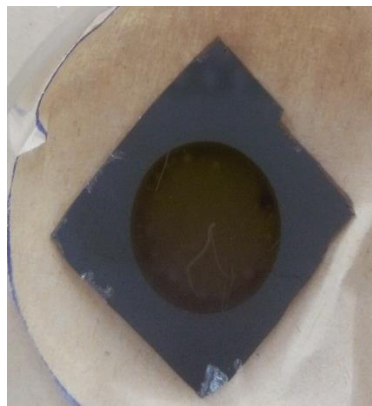


Figure .17 : couche mince de SiC poreux.

### II.4. Modification de la surface du PSiC :

#### II.4.1. Dépôt de polyaniline (PANI) par électropolymérisation sur le PSiC : Matières et dispositif expérimental

L'électropolymérisation du polyaniline (PANI) sur les surfaces des nanostructures de carbure de silicium (PSiC) a été réalisée par cyclovoltamétrie à partir d'une solution composée du monomère aniline 0.2 M, l'acide dopant et le solvant. Les voltammogrammes cyclique sont enregistrés dans une gamme de potentiel allant de  $-0.2$  à  $1$  V.

#### i. Produits chimiques

##### a) Monomère :

Aniline [0.2M], sa forme brute est  $C_6H_7N$ .

##### b) Solvant :

Le solvant utilisé est de l'eau ( $H_2O$ ).

### c) *Dopant* :

L'acide sulfurique  $H_2SO_4$  [0.5M].

L'acide chlorhydrique HCl [1M]

### . *Substrats*

Carbure de silicium poreux (PSiC).

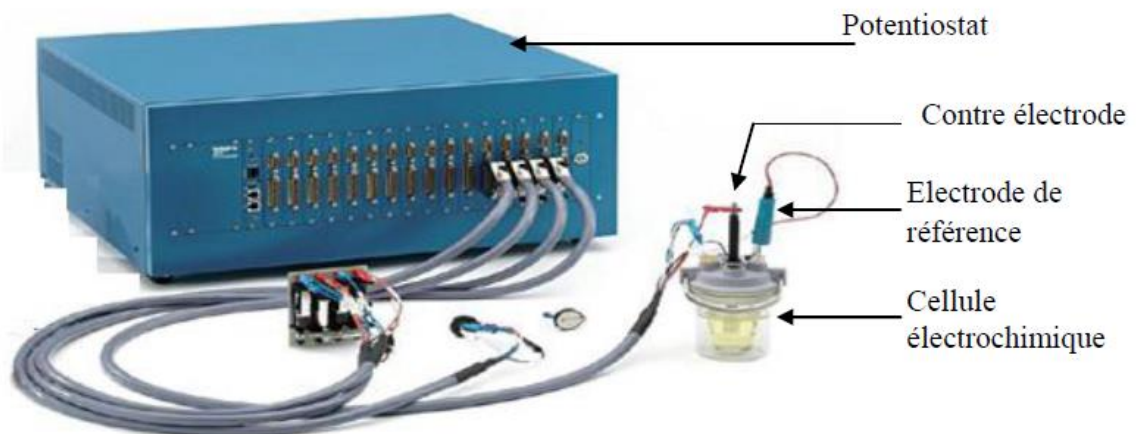
ITO (Oxyde d'indium et d'étain).

### ii. *Montage de polymérisation*

Le dispositif expérimental est effectué dans une cellule électrochimique (comme la cellule présentée ci-dessus) contenant trois électrodes ; électrode de travail qui constitue notre anode (ITO, PSiC), la contre électrode en pt et l'électrode de référence (Ag/AgCl).

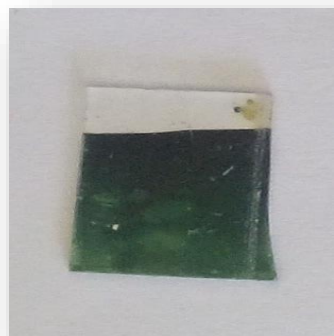
L'ensemble du dispositif électrochimique est géré à l'aide d'un potentiostat (Figure18).

Le dépôt est réalisés par la voltamétrie cyclique entre -0.2 et 1 mV avec une vitesse de balayage de 20 mv /s.



**Figure 18: Potentiostat/ Galvanostat VMP3**

- Le film de PANI obtenu par La voltamétrie cyclique sur une plaque de verre conductrice ITO est une couche de couleur verte . (**Fig.19**).



**Figure .19** :Film du PANI sur plaque ITO.

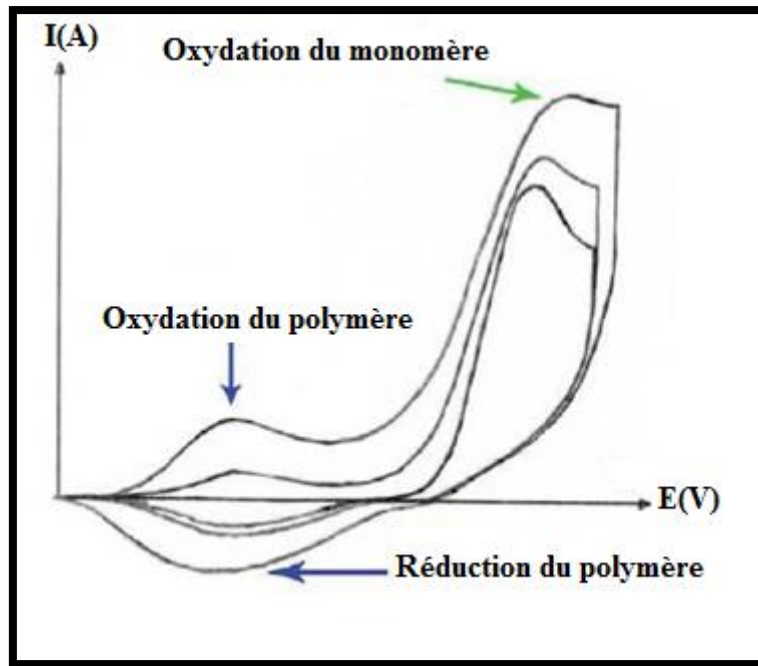
### **II.5.Techniques de caractérisation :**

Plusieurs techniques de caractérisations ont été abordées durant ce travail. Nous allons détailler ces techniques.

#### **II.5.1. Caractérisation électrochimique (Voltammétrie cyclique)**

La voltammétrie cyclique est la technique la plus utilisée en électrochimie car elle possède la particularité de pouvoir à la fois élaborer un matériau et ensuite de caractériser [48].

La voltampérométrie cyclique est un type de mesure potentiodynamique qui permet d'étudier le comportement redox d'un matériau. La technique consiste à effectuer un balayage de potentiel et de mesurer le courant résultant. L'allure générale du graphique du courant en fonction du potentiel appliqué, aussi appelé cyclovoltammogramme, est présenté à la **figure.20**



**Figure.20** : Voltamogramme classique d'une électropolymérisation d'un polymère [49].

Lors de la réaction électrochimique, le polymère s'accumule à la surface de l'électrode et les amplitudes des courants correspondants à l'oxydation et à la réduction augmentent. C'est pourquoi, lorsque le voltamogramme contient plusieurs cycles, une augmentation de l'amplitude du courant pour chaque cycle suffit à mettre en évidence la polymérisation

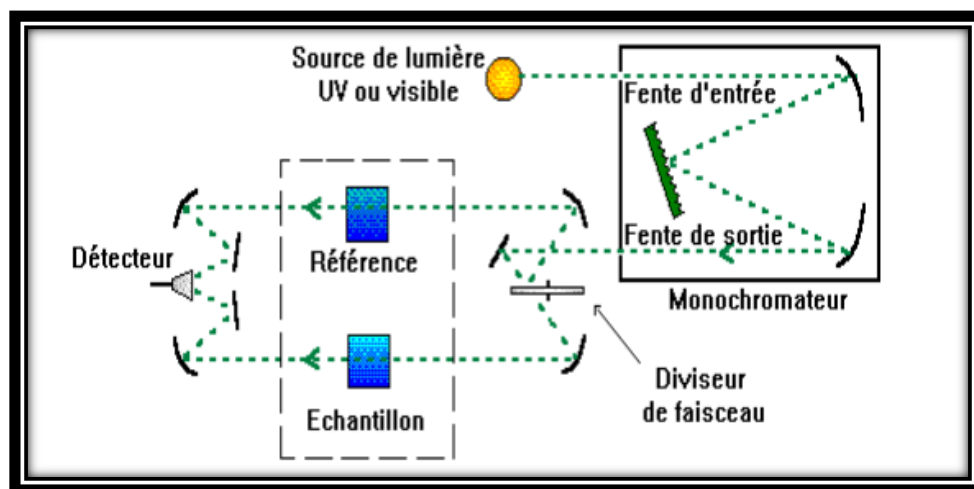
### II.5.2 Techniques de caractérisation optique :

#### a. Spectrophotométrie UV-Visible-proche infrarouge :

La spectroscopie UV-visible-PIR en transmission et réflexion du modèle *CARY 500 - VARIAN (CRTSE, Alger)* est une technique déterminante dans l'étude optique des couches minces, en effet elle permet d'évaluer un grand nombre de paramètres optiques, tels que le gap optique ( $E_{g \text{ opt}}$ ), l'épaisseur, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption des couches. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'UV-Vis-PIR, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions, et molécules.

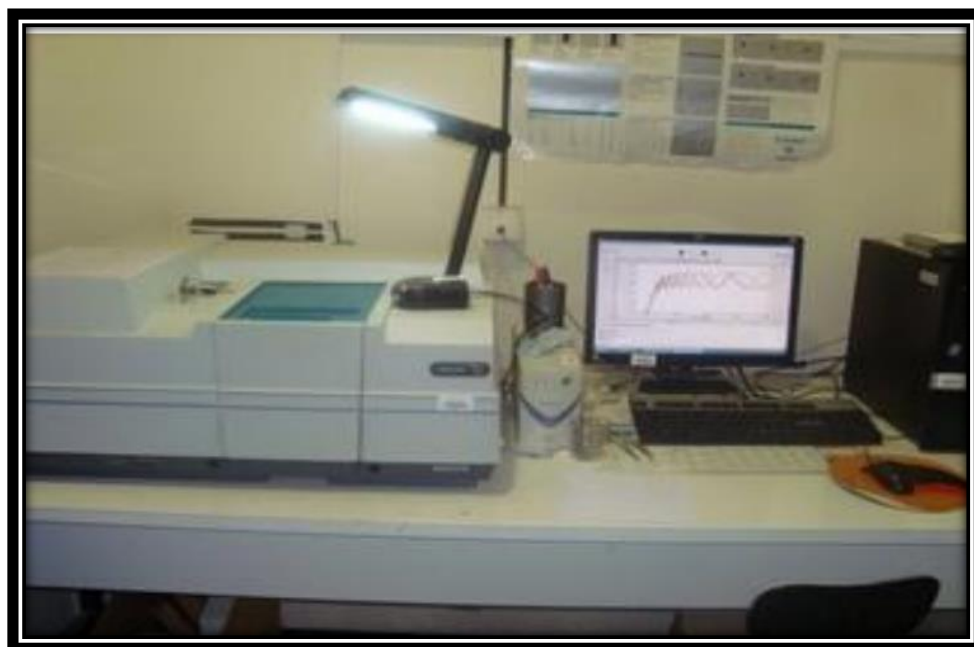
Le principe de la transmission optique est de faire traverser un rayonnement à travers une couche mince, dans une gamme de longueur d'onde ou le substrat sur lequel

elle est déposée est transparent, et de comparer l'intensité transmise, à l'intensité incidente , comme illustre la figure suivante[50]



**Figure.21** : Représentation schématique du spectrophotomètre.

La figure 22 représente la photographie du spectrophotomètre UV-visible-proche-Infrarouge CARY 500 « VARIAN » utilisé dans le cadre de cette thèse.



**Figure .22** : Photographie du spectrophotomètre UV-visible-proche infrarouge CARY 500 « VARIAN » du CRTSE

### b. La photoluminescence :

La spectroscopie photoluminescence Perkin Elmer LS-50B du CRNA est un outil qui permet de caractériser les propriétés physiques intrinsèques des matériaux semi-conducteurs et également la qualité de ces derniers par l'étude des défauts et des impuretés pouvant exister dans la bande interdite.

Son principe consiste à analyser la radiation optique émise par un semi-conducteur en réponse à une excitation lumineuse qui met le système hors équilibre. La luminescence est donc un processus de recombinaison. L'intensité de la lumière émise est proportionnelle au taux de recombinaisons radiatives  $U(x)$ . A une distance  $x$  de la surface  $U(x)$ .

La **figure .23** montre une vue de face du spectromètre de photoluminescence Perkin Elmer LS-50B du CRNA, utilisé pour la caractérisation de nos échantillons [51]



**Figure .23 :** Photographie du spectromètre de photoluminescence Perkin Elmer LS-50B du CRNA.

### II.5.3. Techniques de caractérisations structurales :

#### a. Spectroscopie Infrarouge (FT-IR) :

Le spectromètre à transformée de Fourier Nexus Thermo Nicolet du CRTSE est une méthode d'analyse structurale, basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie [52]

La **figure .24** montre le spectromètre à transformée de Fourier Nexus Thermo Nicolet du CRTSE utilisé pour l'analyse de nos échantillons.



**Figure 24 :** Photographie du spectromètre à transformée de Fourier Nexus Thermo Nicolet du CRTSE .

### **b. Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) :**

La Spectroscopie de Masse des ions Secondaires (SIMS) du CRTSE est une technique d'analyse physicochimique. Elle est basée sur la détection des ions secondaires produits sous l'effet d'un bombardement d'ions primaires incidents. L'impact d'un ion ou d'une molécule possédant une énergie de quelques keV produit l'émission de rayonnement et de particules de différentes natures : des photons, des électrons secondaires, des particules neutres (atomes et molécules), des ions secondaires positifs et négatifs caractéristiques de l'échantillon. Ces derniers sont extraits et analysés. Ils ne représentent qu'une fraction des particules émises. Les particules neutres produites sont étudiées par d'autres techniques par post ionisation (SNMS) [53]

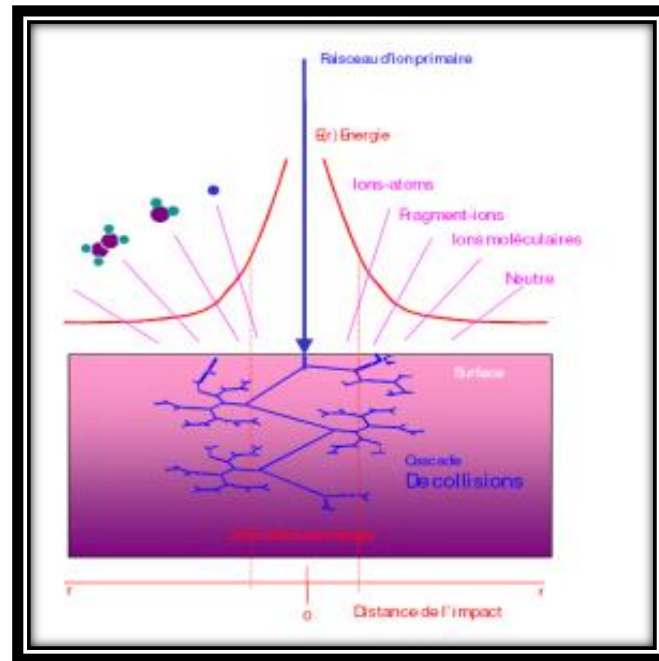
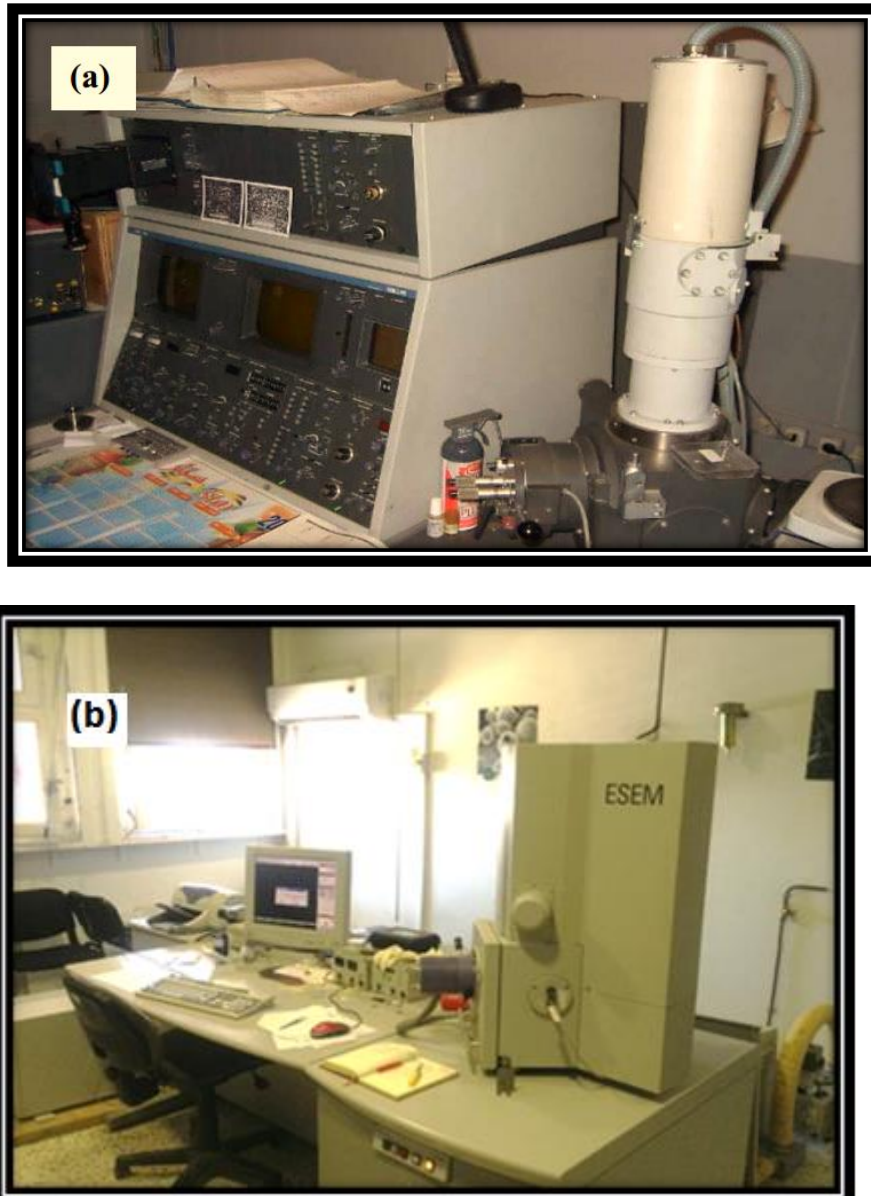


Figure.25 : Schéma explicatif du principe de la technique SIMS.

### c. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les microscopes électroniques à balayage de type Philips XL30-FEG du centre de recherche nucléaire d'Alger et de type Philips 505 de CRTSE-Alger permettent d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe ( $\times 10$ ). C'est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon, en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

La **figure .26** : montre les microscope a balayage électronique utilisés dans notre thèse , Philips 505 de CRTSE (fig26-a ) et Philips XL30-FEG de CRNA (**fig26-b**)



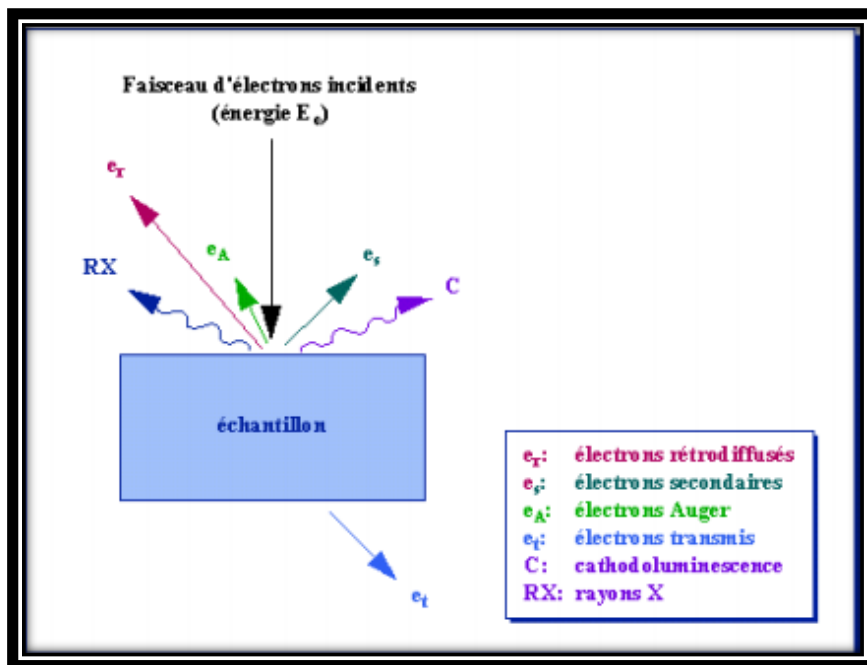
**Figure.26 :** Photographie du microscope électronique à balayage (MEB)

a) Philips 505 de CRTSE.

b) Philips XL30-FEG de CRNA.

Le principe consiste à utiliser un faisceau d'électron très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons diffusés, électrons transmis, émission de rayons X, captée de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon, l'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité d'écrans de télévision donnant des images en noir et blanc que l'on peut mixer entre elles [54]

La **figure .27** schématise l'interaction entre un faisceau d'électrons et la Surface d'un échantillon.



**Figure .27** : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la Surface d'un échantillon.

## Introduction

L'objet du présent chapitre est la présentation et la discussion de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus. Nous présenterons d'abord les différents résultats de déposition des couches minces par pulvérisation cathodique DC magnétron, et par décomposition chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Par la suite, nous évoquerons l'étude électrochimique dont le but est la formation des couches minces poreuses (PSiC) en variant le temps d'attaque, suivie par modification de leurs surfaces par des molécules organiques (dépôt de polyaniline dopé). Afin de déterminer les propriétés optiques et structurales des couches traitées et les comparer avec celle non traitées, différentes techniques de caractérisations ont été utilisées telle que : le microscope électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR), la spectrophotométrie (UV-visible) et la photoluminescence (PL). La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la détection des vapeurs d'ammoniac, en utilisant les films minces de a-SiC :H préalablement traités.

### III.1. Elaboration des couches minces de type a-SiC:H

#### III.1.1 Pulvérisation cathodique DC magnétron

La pulvérisation cathodique connaît un grand succès dans le domaine de l'élaboration des métaux et des diélectriques, elle bénéficie d'une grande popularité en milieu industriel. L'élaboration de couches minces amorphes a-SiC : H sur différents substrats (silicium, Corning) a été faite au *Laboratoire des Couches Minces et interfaces (C.M.S.I)* du *Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (C.R.T.S.E)*, en utilisant un pulvérisateur cathodique de type DC magnétron en présence de mélange de gaz argon (Ar) et hydrogène (H<sub>2</sub>). Les conditions d'obtention des dépôts sont consignées dans le **Tableau.III.1** ci-après. Les épaisseurs données sont calculées par le biais de la transmission optique que nous aborderons ci-après.

**Tableau III.1 :** Conditions des dépôts de a-SiC:H (carbure de silicium amorphe hydrogène)

Nom de dépôt	Puissance [W]	Débit [sccm]	Pression avant dépôt [mbar]	Pression après dépôt [mbar]	Durée dépôt [min]	Épaisseur [nm]
<b>E230316</b>	100	10	4 10 <sup>-6</sup>	2 10 <sup>-2</sup>	100	335
<b>E280316</b>	100	10	4 10 <sup>-6</sup>	2 10 <sup>-2</sup>	150	497

<b>E040416</b>	110	10	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-2}$	100	675
----------------	-----	----	-------------------	-------------------	-----	-----

### III.1.2. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)

L'élaboration des couches minces était sur des lames de verres et sur du silicium CZ poli des deux faces, d'orientation (100), dopé au bore « type p » et de résistivité comprise entre 1 et 10  $\Omega\text{cm}$ , d'épaisseur  $525 \pm 25\mu\text{m}$ . Le choix des paramètres de dépôt est basé sur les études antérieures relatives au dépôt des couches minces de silicium carboné dans le bâti de dépôt du Laboratoire Plaiseau (France ) PMC [55-58]. Le **Tableau.III.2** ci-dessous résume les valeurs de différentes conditions imposées lors des dépôts des couches minces de carbure de silicium amorphe  $\text{a-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x\text{H}$  par la méthode de PECVD.

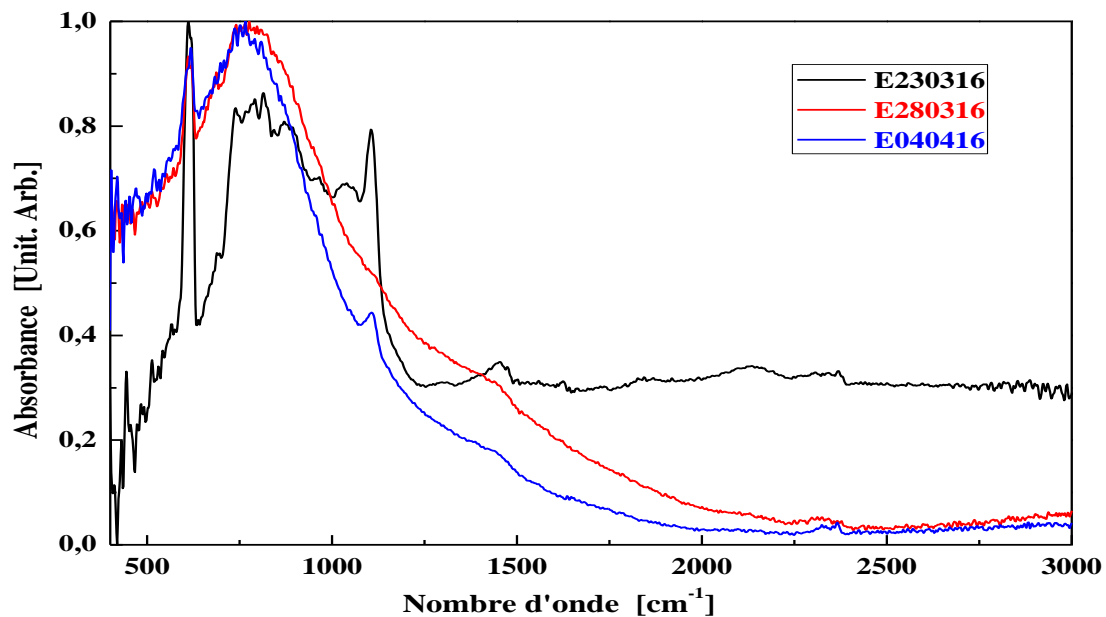
**Tableau.III. 2:** Conditions des dépôts de  $\text{a-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x\text{H}$  (carbure de silicium amorphe hydrogène) par PECVD

Couche	$T_s$ (°C)	T (min)	$V_{\text{H.F}}$ (RFL)	$V_{\text{H.F}}$ (FOR)	$V_{\text{Cathode}}$ (RFL)	Type de gaz	F.M	Pression chambre
<b>a-Si<sub>0.95</sub>C<sub>0.05</sub> : H (1 <math>\mu\text{m}</math>)</b>	250	50	0.5	9.5	250	SiH <sub>4</sub>	20+0.5	26
						CH <sub>4</sub>	33.5+0.4	21.9
						Total		40
<b>a-Si<sub>0.95</sub>C<sub>0.05</sub> : H (1 <math>\mu\text{m}</math>)</b>	250	50	0.5	10	250	SiH <sub>4</sub>	20+0.4	25.6
						CH <sub>4</sub>	33.5+0.4	21.8
						Total		39.7

### III.2. caractérisations des couches minces de a-SiC:H non traité

#### a. Analyse par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

L'évolution de la surface des couches minces de carbure de silicium élaborées avec différentes conditions est étudiée en utilisant le spectromètre infrarouge « *Thermo-Nicolet Nexus 670, CRTSE*. Les spectres d'absorption infrarouges mesurés sur l'intervalle 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  sont représentés sur la **Figure 28**.

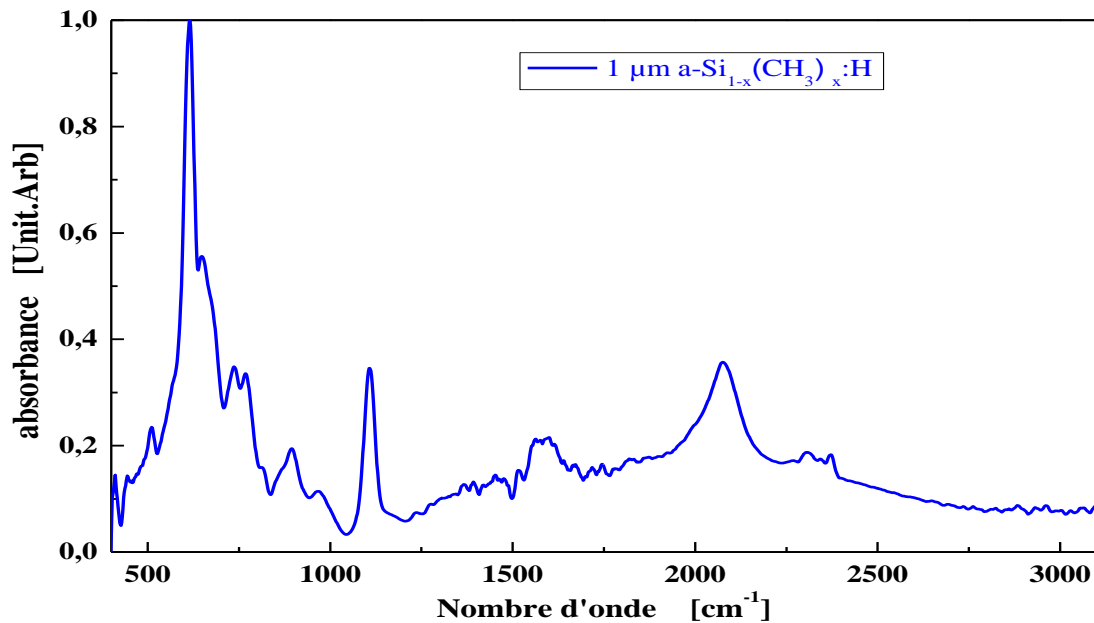


**Figure 28** : Spectre d'absorption infrarouge des couches minces a-SiC : H déposées par pulvérisation cathodique DC magnétron

Dans la **Figure 28**, nous distinguons :

- Une bande principalement centrée sur le pic à  $760\text{ cm}^{-1}$  attribués aux vibrations d'élongation des liaisons Si-C [59].
- L'apparition d'un pic à  $615\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations des liaisons homopolaires Si-Si [60]
- On note aussi la contribution des liaisons Si-H en mode déformation à  $665\text{ cm}^{-1}$  [61].
- Un autre pic de C-Hn vibrant en mode balancement à  $955\text{ cm}^{-1}$  [62].
- Le pic centré à  $1100\text{ cm}^{-1}$  relève la présence d'un groupement siloxane de surface Si-O-Si [63], attribué au mode d'absorption type d'élongation de la liaison Si-O ainsi qu'à l'oxygène interstitiel qui se dissout dans le substrat Si[64,65].

Afin d'identifier la nature des liaisons chimiques présentes dans les couches de  $\text{Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x\text{H}$  élaborées sur des substrats de Si poli des deux faces ; des mesures de spectres d'absorption infrarouges dans l'intervalle  $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$  sont représentés sur la **Figure .29**



**Figure 29** : Spectre FTIR en mode transmission de la couche mince  $a\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x\text{H}/\text{Si}$  élaborée par PECVD

L'attribution des pics a été réalisée de la manière suivante :

- Une région caractéristique autour de  $1566,24 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison  $\text{Si-CH}_3$  [66].
- Une région caractéristique autour  $1104,04 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux modes de  $\text{Si-CH}_3$  qui sont symétriques entre  $1104,04 \text{ cm}^{-1}$  -  $1280 \text{ cm}^{-1}$  et au mode de déformation antisymétrique à  $1566,24 \text{ cm}^{-1}$  [67-69].
- La bande autour de  $895,45 \text{ cm}^{-1}$  correspondant au mode d'élongation (stretching) de la liaison  $\text{SiC}$  [70]. La croissance d'une seconde bande de  $\text{SiC}$  autour de  $1115,44 \text{ cm}^{-1}$  confirme l'incorporation du carbone sous forme des groupes de méthyle [71, 72].
- L'absorption à  $769 \text{ cm}^{-1}$  attribuée en au mode de balancement (wagging) des liaisons  $\text{Si-C}$  et ou  $\text{Si-CH}_3$  [73].
- Une bande à  $615 \text{ cm}^{-1}$  lié au mode balancement de la liaison  $\text{Si-H}_2$  [66].

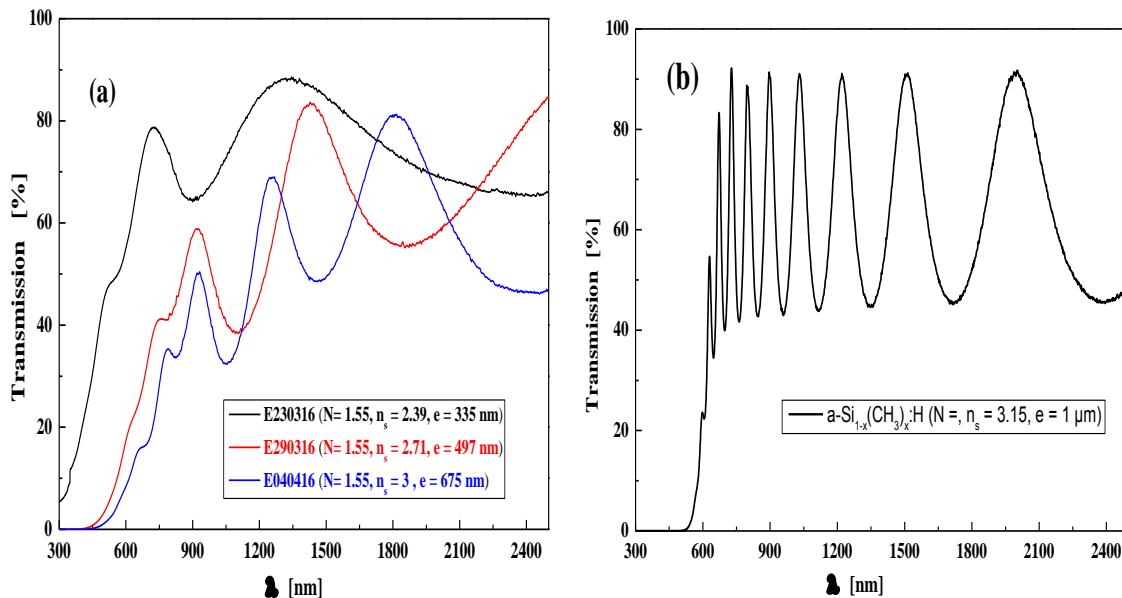
### **b. Caractérisation et Analyse par Spectrophotométrie : Analyse par Spectroscopie UV-Visible-PIR : Transmission et Réflexion**

La technique de Spectrophotométrie, s'applique à des groupements d'atomes qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1400 nm). Les couches minces de carbure de silicium déposées sur le verre sont caractérisées par spectroscopie de transmission et celles déposées sur du silicium par spectroscopie de réflectance. Les mesures

de transmission optique et de réflexion ont été faites à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible-proche infrarouge de modèle *CARY 500 - VARIAN (CRTSE, Alger)* qui permet des mesures d'absorption, de transmission et de réflexion totale d'un rayonnement dont la longueur d'onde  $\lambda$  est comprise entre 300 et 2500 nm.

### b.1 Spectroscopie UV-Visible-PIR en transmission

La spectroscopie UV-visible en transmission est une technique déterminante dans l'étude optique des couches minces, elle permet d'évaluer un ensemble de paramètres tels que : le gap optique ( $E_g$ ), l'épaisseur, l'indice de réfraction statique ( $n_s$ ) et le coefficient d'absorption des couches. Les figures suivantes présentent les spectres de transmission des couches minces a-SiC:H et a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>H. On voit des spectres de la **Figure 30** que les couches a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>H sont plus absorbantes dans le visible que les couches a-SiC:H.



**Figure. 30 :** Spectres de transmission des couches minces : (a) a- SiC:H/Verre et (b) a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>H/Verre

Aux grandes longueurs d'ondes (1000-2500) nm, la transmission des couches a-SiC:H diminue avec l'épaisseur, ceci implique évolution des indices de réfraction.

### b.2 Spectroscopie UV-Visible-PIR en réflexion

Une observation de spectres de réflexion totale des couches minces a-SiC:H et a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>H illustrée dans la **Figure 31** montre que cette dernière diminue, ce qui fait que ces couches deviennent peu réfléchissantes. Ceci peut être expliqué par le fait que la surface

des couches a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>H est plus rugueuse, ce qui implique sa tendance à absorber la lumière incidente.

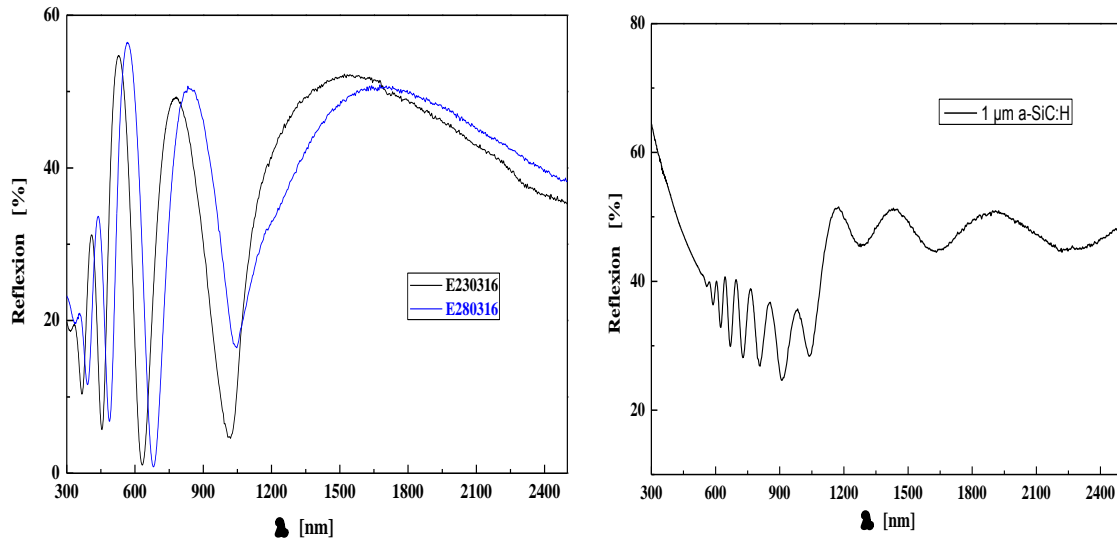


Figure 31 : Spectre de réflexion d’une couche mince a-SiC:H/p-Si(100) déposées par pulvérisation cathodique DC magnétron.

**Transmission et Réflexion du SiC : calcul du gap optique**

L’utilisation de la transmission optique permet de déterminer les paramètres et les propriétés des couches minces déposées essentiellement sur un substrat en verre Corning. Le coefficient d’absorption ( $\alpha$ ) déterminé dans la gamme d’énergie 1 à 4 eV est lié à la transmittance (T) par la relation suivante [74] :

$$\alpha = \frac{1}{e} \cdot \text{Ln} \left( \frac{T_0(\lambda)}{T(\lambda)} \right)^{-1} \tag{Eq.1}$$

où :

T et T<sub>0</sub> sont des transmittances mesurées avec et sans couche, respectivement.

E : épaisseur de la couche

Nous pouvons remonter à E<sub>g</sub> en utilisant la relation suivante [12] :

$$\alpha \cdot hv = A \cdot (hv - E_g)^2 \tag{Eq.2}$$

où :

A : une constante

E<sub>g</sub> : le gap optique du semi-conducteur.

La Figure 32 (a) illustre la variation du coefficient absorption du gap optique d’une couche mince SiC morphe déposée sur p-Si(100) et sur du verre, où l’extrapolation de la partie

linéaire nous donne le gap optique ( $E_g$ ) à partir de la réflexion et de la transmission illustrés dans les Figures 33a, 33b.

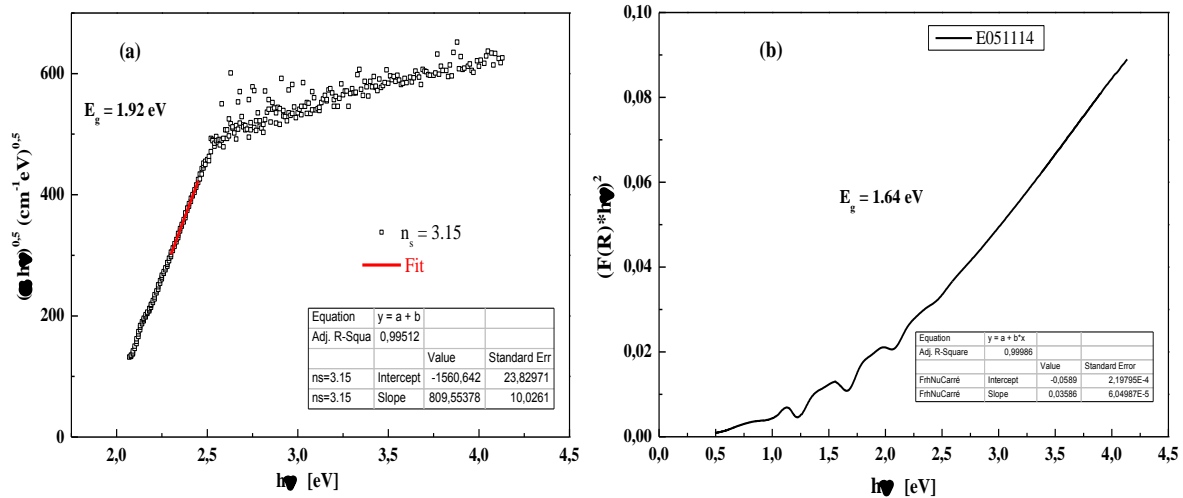


Figure 33: Gap optique des couches minces : (a) a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H/verre et (b) a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H/Si

Du spectre de transmission des différentes couches élaborées, nous pouvons remonter au gap optique ( $E_g$ ) en convertissant ce spectre au spectre d'absorption ( $\alpha$ ) à partir d'un programme écrit par le langage Visual basic (Traitement de spectre de transmission optique); permettant ainsi la détermination des paramètres optiques ( $N$ ,  $n_s$ ,  $e$ ), consignés dans le Tableau III.3

Tableau III.3 : Paramètres optiques déterminés à partir de la Transmission.

Echantillon	Coefficient d'absorption ( $\alpha$ )	Indice de réfraction ( $n_s$ )	Epaisseur (e) (nm)	gap optique $E_g$ (eV)
E230316	1.55	2.39	335	1.27
E280316	1.55	2.71	497	1.49
E040416	1.55	3	675	1.45
E051114	1.53	3.15	997	1.64

Nous avons pu évaluer le gap de différentes épaisseurs des couches a-SiC : H qui varie entre 1.2 eV à 1.46 eV (épaisseurs 0.33 et 0.67  $\mu$ m, respectivement). Notons que plus l'épaisseur de la couche est importante plus le gap augmente.

La technique de transmission optique n'est pas applicable aux échantillons opaques tels que le silicium (matériau utilisé dans notre cas comme support : substrat). La mesure de la réflexion

spéculaire et totale sur des surfaces planes permet de remonter à l'énergie de gap en utilisant la fonction de Schuster-Kubelka-Munk[13].

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{Eq.3}$$

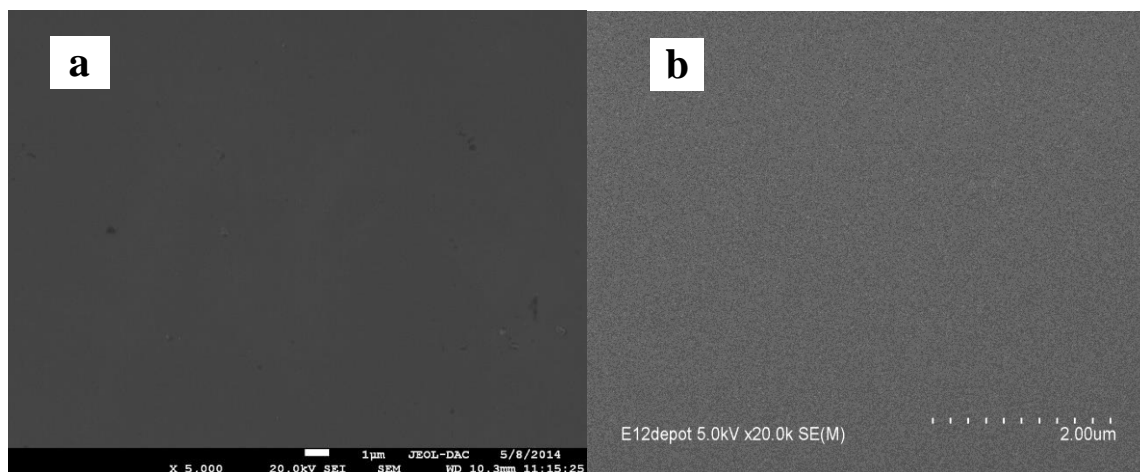
où :

**R** est la réflexion

La largeur de la bande interdite est déterminée par la méthode décrite par *Karvaly et Hevesi*[13], en utilisant la fonction de **F(R)**. La méthode consiste à tracer la courbe  $[F(R).hv]^2 = f(hv)$ , puis extrapoler la portion linéaire de la courbe

### c. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La morphologie de la surface des couches minces de a-SiC : H non traité a été observé par le microscope électronique à balayage de type (*Philips 505 de CRTSE, HITACHI S-4800 de LPMC*). La **Figure 34a** illustre la surface d'une couche mince a-SiC : H déposée sur le substrat du silicium par pulvérisation cathodique, par contre la **Figure 34b** montre une vue en surface de Couches minces a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H, d'épaisseur 1 µm, déposées sur du silicium type (p-Si(100)) poli des deux faces avec un taux de carbone 5%. Nous notons un dépôt homogène et adhérent, où la surface de la couche est bien lisse, exempte de défauts de structure.

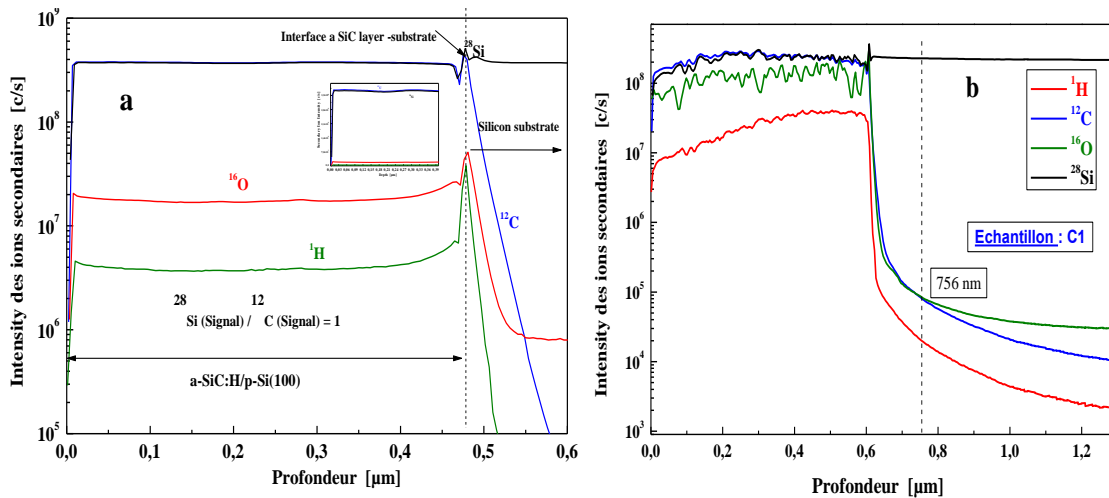


**Figure 34** :Image MEB des dépôt de couches minces : (a) a-SiC :H et (b) a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H/p-Si

**d. Analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)**

L'analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) des couches minces a-SiC:H et a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>H élaborées par pulvérisation cathodique et par PECVD, respectivement, est réalisée à l'aide d'une microsonde ionique *Cameca IMS 4FE7* de *CRTSE*.

Les **Figures 35(a)** et **35(b)** illustrent les profils SIMS en profondeur du carbone et d'hydrogène présents respectivement dans les couches de carbures de silicium élaborées. Le profil de concentration en fonction de la profondeur de ces couches de SiC nous a permis de déterminer la stœchiométrie de celles-ci par la détermination du rapport d'intensité Signal (<sup>28</sup>Si)/Signal (<sup>12</sup>C). Le profil de concentration en fonction du temps d'érosion d'un échantillon SiC couche mince, nous a permis de déterminer la composition de celle-ci par le rapport d'intensité qui est de l'ordre de 1 (<sup>28</sup>Si/<sup>12</sup>C = 1). Nous remarquons cependant, que le rapport des signaux Si/C dans le cas d'une couche a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>H est inférieur à 1 (<sup>28</sup>Si/<sup>12</sup>C = 0.95)



**Figure 35:** Profil SIMS dynamique d'une couche mince amorphe de carbure de silicium sur du silicium : (a) a-SiC : H/p-Si réalisée par pulvérisation cathodique, (b) a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>H /p-Si réalisée par PECVD

Le taux de carbone (x), dans les couches minces SiC amorphes élaborées, peut être déterminé à partir des profils SIMS en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{1 - x}{x} = \frac{\text{Signal}({}^{28}\text{Si})}{\text{Signal}({}^{12}\text{C})}$$

La présence de l'oxygène dans les couches déposées est attribuée à son existence dans la chambre de dépôt.

### III.3. Etude électrochimique des couches minces a-SiC:H

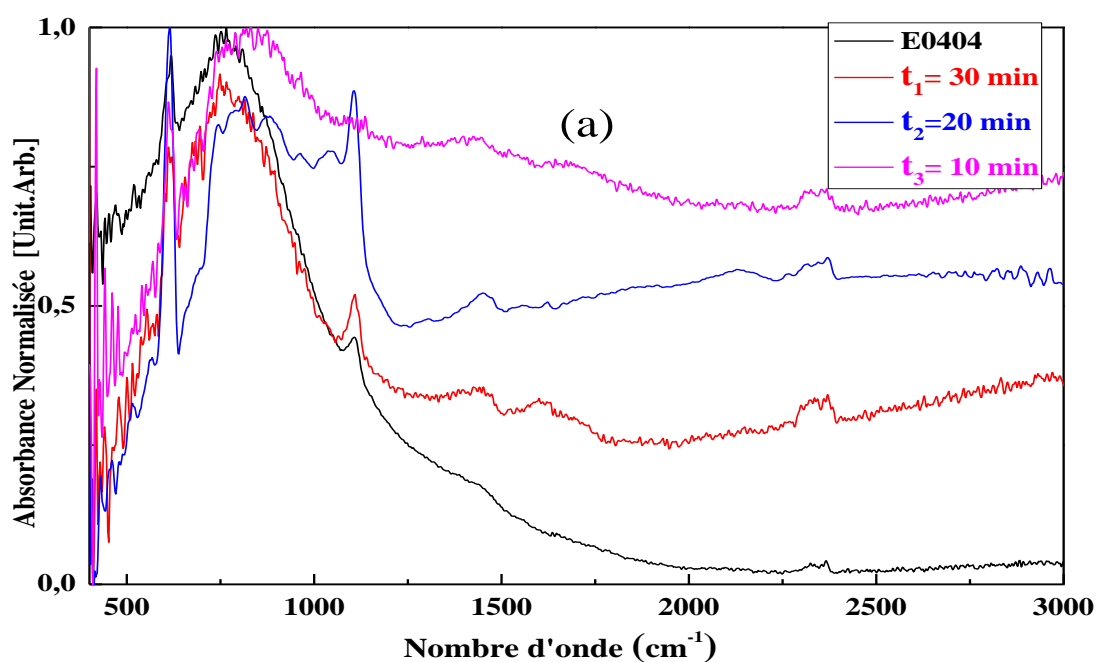
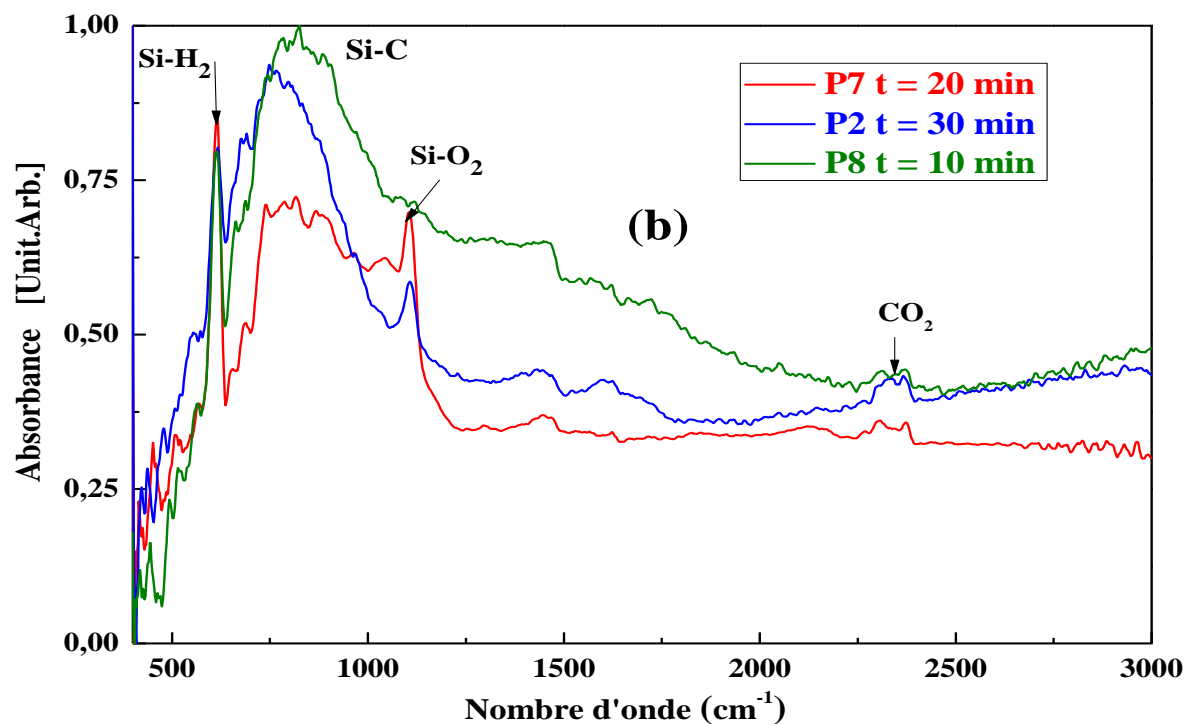
Cette partie est consacrée à la formation des couches poreuses sur le carbure de silicium et ces couches minces réalisées au préalable. Ceci pour des applications dans la réalisation de capteurs de gaz. Après la formation des pores sur les couches minces SiC, en utilisant la méthode électrochimique dans des solutions aqueuses à base d'HF, une caractérisation de ces couches est nécessaire. Le but de l'étude électrochimique est la formation de nano pores. La méthode a été réalisée en utilisant l'acide fluorhydrique 5% d'(HF) à 48% et 10% d'eau oxygéné (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) à 30% comme agent oxydant de volume (vol. 1:2), en imposant deux courants successifs (0.22 mA et 1.44 mA) pour des temps d'attaque de : 10 min, 20 min et 30 min

#### a. Caractérisations des couches minces de carbure de silicium après l'anodisation électrochimique

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour analyser les couches minces de carbure du silicium t après traitement électrochimique.

#### b. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Les **Figure 36(a)** et **36(b)** illustrent les spectres infrarouge des couches a-SiC:H /p-Si non traité et traité électro chimiquement dans une solution aqueuse : HF (48%) /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) (1:2 de vol) à différents temps d'attaque allant de 10 à 30 min, respectivement.



**Figure 36** : Spectre FT-IR des couches minces a-SiC:H élaborer par la pulvérisation cathodique (a) et anodiser pendant différents temps d'attaque t (10, 20, 30) min (b)

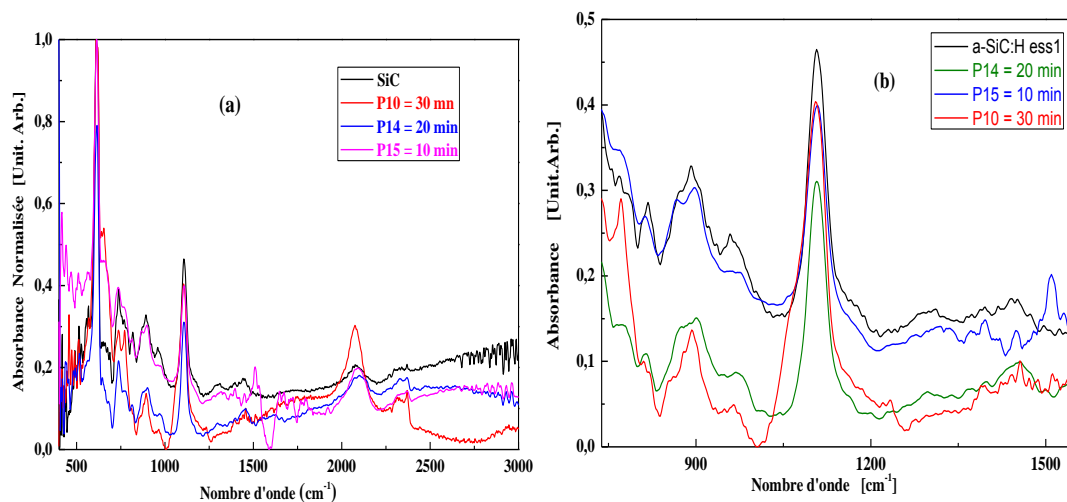
Nous remarquons la présence de pics et bandes attribués comme suit :

- Les pics situés à  $800\text{ cm}^{-1}$  et  $900\text{ cm}^{-1}$  [75] est attribué aux liaisons Si-H<sub>2</sub> et Si-H<sub>n</sub> (mode de vibration balancement hors plan).
- Les pics situés à  $776\text{ cm}^{-1}$ ,  $786\text{ cm}^{-1}$  et  $799\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la liaison Si-C [16,76], qui deviennent moins larges après le traitement. Ce résultat indique

clairement la rupture des liaisons Si-C à la surface de la couche a-SiC:H pour former l'oxyde de silicium à la surface.

- On enregistre la présence d'un oxyde SiO<sub>2</sub>[77](mode d'élongation) à 1114,14 cm<sup>-1</sup>.
- La bande CO<sub>2</sub> située entre 2300 - 2371 cm<sup>-1</sup> montre que l'aire sous la bande est plus importante pour le temps assez longs (30 min); ceci reflète que la densité du CO<sub>2</sub> est plus importante et indique clairement un niveau de dégazage de ce gaz plus important. Le dégagement d'un tel gaz est le résultat de la dissolution du SiC.

La **Figure 37** représente les spectres FT-IR des couches minces de a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H élaborés par PECVD, traités à différents temps d'attaque (10, 20 et 30min).



**Figure 37** : Spectres infrarouge de couches minces a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H (a) traité a différents temps d'attaques t (10 min, 20 min et 30 min) élaborés par PECVD (b) spectre zoomé

L'attribution des pics a été réalisée de la manière suivante

- Le pic centré à 619 cm<sup>-1</sup> est attribué à la liaison Si-H<sub>2</sub> (mode de vibration balancement, hors plan) [77] Le pic centré à 776 cm<sup>-1</sup> attribué à la liaison Si-C amorphe (mode d'élongation). Lorsque le temps d'attaque atteint 30 min, nous remarquons que l'intensité du pic diminue légèrement, ce qui signifie que la couche commence à se décaper [78]
- Le pic à 976 cm<sup>-1</sup> après traitement, révèle l'existence d'un oxyde de silicium à la surface, SiO<sub>2</sub> (mode d'élongation) [79] On observe aussi une faible bande de CO<sub>2</sub> située entre 2200 - 2371 cm<sup>-1</sup>, ceci indique clairement un dégazage de ce gaz. Le dégagement d'un tel gaz est le résultat de la dissolution du SiC[80]

### c. Mécanisme réactionnel

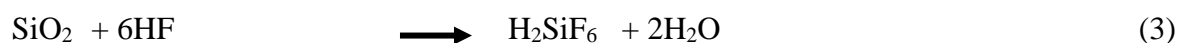
Lors de la formation de carbure du silicium poreux par attaque électrochimique, dans une solution à base d'acide fluorhydrique, la face arrière du substrat se comporte comme une anode car elle est reliée au pôle positif de l'alimentation. Par ailleurs, sa face miroir (avant) est exposée à la solution électrolytique qui est maintenue à un potentiel électrique fixe. Celui-ci permet l'attaque du matériau en profondeur et la formation sous la surface d'une couche poreuse homogène. La porosité (diamètre des pores, morphologie) et la profondeur sont contrôlées par les paramètres électrochimiques comme la densité de courant, le temps.

Au contact de la solution, les atomes de carbure du silicium de la surface créent des liaisons SiC:H. Un apport de trous sur la surface détruit ces liaisons et favorise la formation de la liaison SiC-F. Une fois que la couche de passivation par hydrogène a été complètement éliminée, les ions fluors peuvent attaquer directement les liaisons Si-C libérant aussi des atomes de la matrice. D'après les spectres FT-IR, nous pouvons proposer un mécanisme réactionnel de dissolution du SiC dans des solutions aqueuses à base de HF. Etant donné que les spectres FT-IR ont montré la présence et l'évolution de la concentration de CO<sub>2</sub> en fonction de temps d'attaque, il apparaît clairement qu'il est le produit principal de la réaction. Il a été aussi observé la présence de CO mais à de faibles concentrations qui peuvent provenir probablement du CO<sub>2</sub>, néanmoins Jonathan.E.Spanieret al ont proposé une seconde réaction qui inclue le CO. Les oxydes ainsi formés par les réactions (2) et (6) sont dissouts dans l'HF. Les réactions qui se produisent sur la cathode (Au) et l'anode (SiC) pour la dissolution du SiC dans la solution HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont :

#### Cathode (Au) :



#### Anode (SiC) :

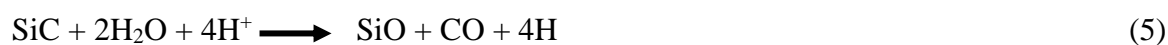


#### Réaction globale :



En conclusion, le traitement électrochimique du SiC conduit à la formation du complexe H<sub>2</sub>SiCF<sub>6</sub> qui est soluble dans la solution. Le CO<sub>2</sub> a été mis en évidence par les mesures FTIR, le dégagement d'hydrogène est clairement observé par la formation des bulles à la surface de

l'échantillon (SiC). J.E. Spanier et al.[81] ont suggéré que la dissolution du SiC peut engendrer aussi un dégagement du monoxyde de carbone(CO) suivant la réaction (5) :

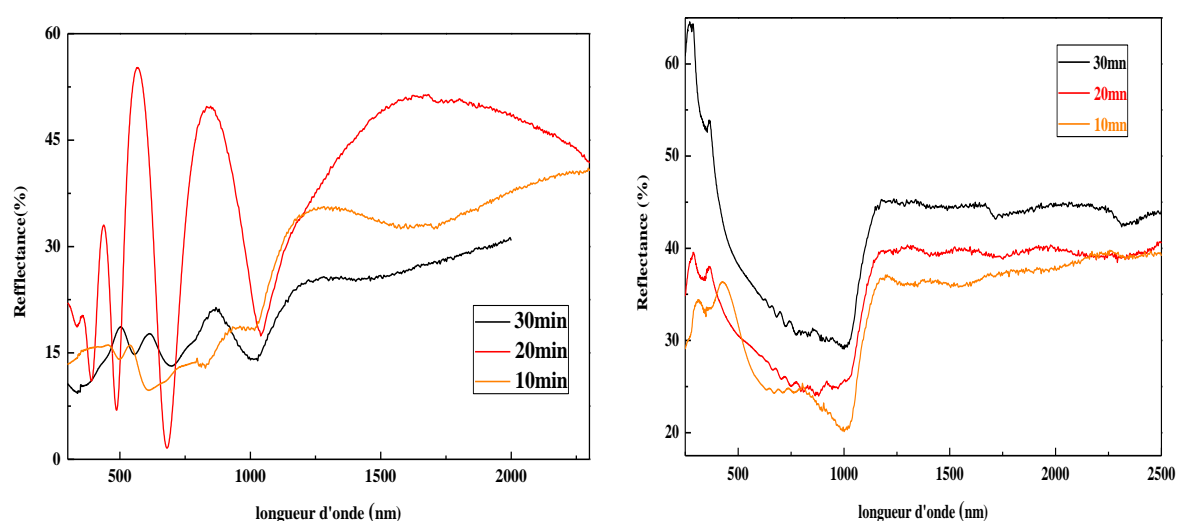


#### d. Spectrophotométrie UV-Visible-PIR : Réflexion

##### i. Calcul du gap optique des couches minces a-SiC:H après traitement électrochimique

La mesure de la réflexion des couches minces de carbure de silicium ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre *Varian Cary 500* du *CRTSE* dans la gamme spectrale 300 à 2500 nm dans le but de déterminer le gap optique ( $E_g$ ) de la couche semi-conductrice après le traitement électrochimique, et de voir si la formation de couches poreuses induit un shift du gap en fonction du temps d'attaque. Elle permet aussi de renseigner sur la taille des pores et de la surface des couches traitées en fonction du temps d'attaque.

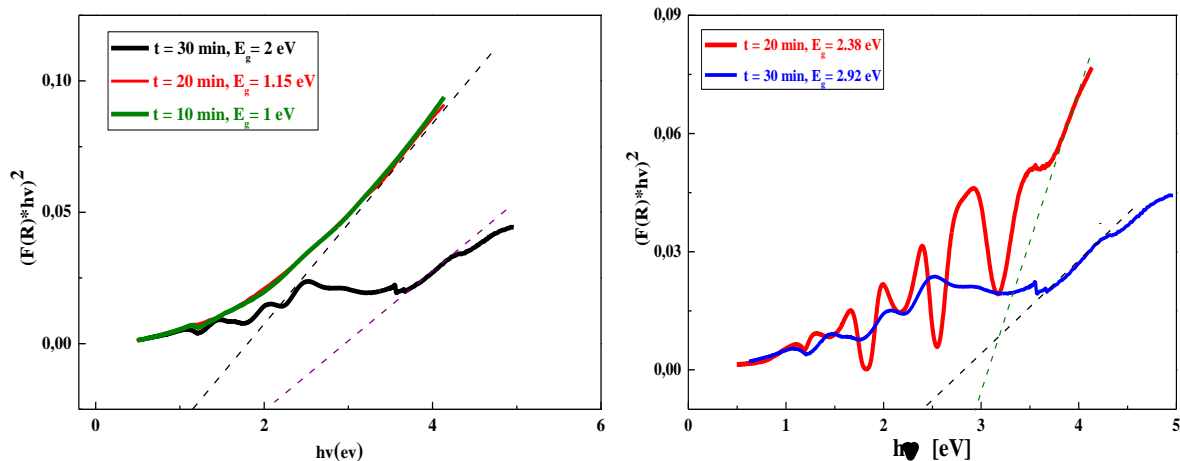
Les **Figure 38a**, **Figure 38b** illustrent le spectre de réflexion des échantillons a-SiC:H et a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H après anodisation à différents temps d'attaque.



**Figure 38:** Spectre de réflexion des couches minces : (a) a-SiC:H, (b) a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H à différents temps d'attaque

On remarque que la réflexion des couches minces élaborées par PECVD attaquées ne varie pas vraiment dans le visible, par contre dans les grandes longueurs d'ondes, elle diminue avec le temps d'attaque. La méthode du calcul de gap optique des couches minces de carbure de silicium attaquées consiste à représenter  $[F(R).h\nu]^2 = f(h\nu)$ , puis à extrapoler la portion linéaire de la courbe obtenue jusqu'à absorption nulle (**Fig. 39**).

La Figure 39 montre l'évolution du gap optique ( $E_g$ ) en fonction du temps d'attaque, où on remarque que le gap optique passe de 1.0 eV pour un temps de 10min à un gap de 2 eV lorsque le temps d'attaque est de 30 min passant par 1.15 eV pour 20 min, cela pour les couches a-SiC:H. la même augmentation en fonction du temps d'attaque est notée pour les couches a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H, ce qui signifie que le gap varie proportionnel avec le temps.

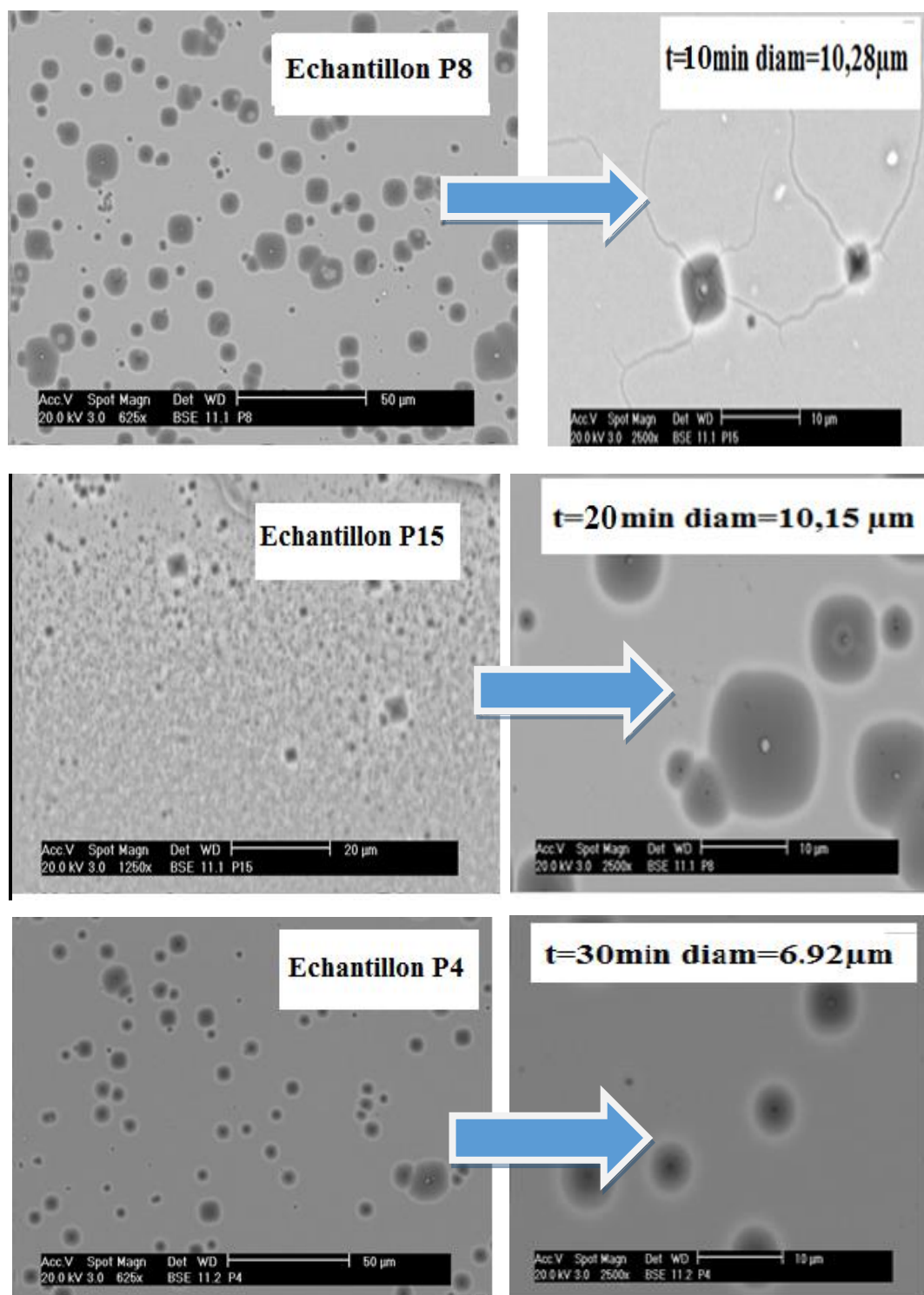


**Figure 39 :** Détermination du gap optique des couches minces déposées sur substrat silicium : (a) a-SiC:H, (b) a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H après attaque électrochimique.

#### e. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La morphologie de la surface des couches minces de a-SiC:H anodisées a différents temps d'attaque (10, 20, 30 min) a été observé par le microscope électronique à balayage de type *Philips XL30-FEG* de CRNA.

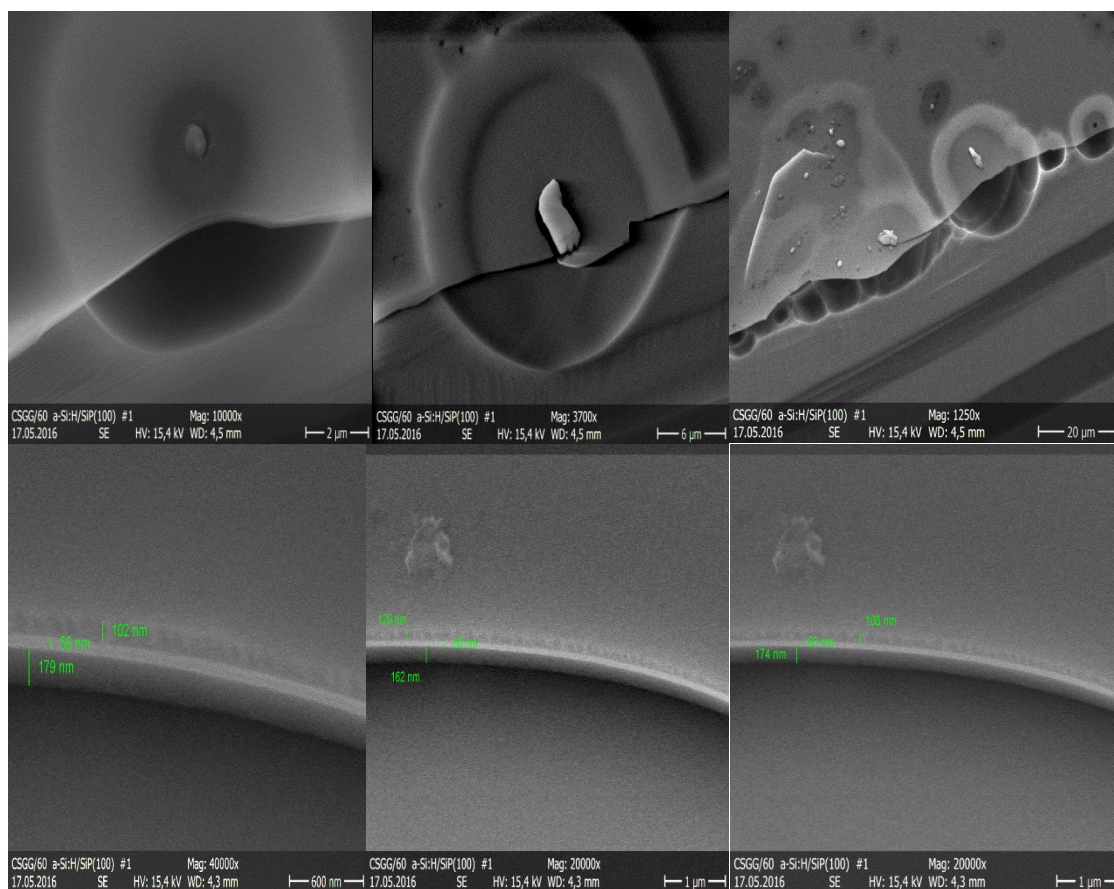
Les **Figures 40a, 40b et 40c** représentent la morphologie de la surface d'une couche mince amorphe a-SiC après anodisation pendant 10 min (a), 20 min (b) et 30 min (c). Nous remarquons que l'attaque électrochimique, dans la solution aqueuse HF (48%) /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) de (vol. 1:2) a influencé sur la morphologie de la surface des couches minces de a-SiC:H de différents temps d'attaque. Nous observons une porosification des surfaces par formation des pores de différents diamètres.



**Figure 40:** Images MEB de la surface d'une couche mince a-SiC:H réalisées par la pulvérisation cathodique et anodisées a différents temps d'attaque (10 min, 20 min, 30 min).

La **Figure 40** montre l'évaluation du diamètre des pores des couches minces amorphes : a-SiC:H traitées dans une solution aqueuse à base de l'acide fluorhydrique en fonction du temps d'attaque. Nous constatons que lorsque le temps d'attaque augmente, la morphologie de la surface des échantillons passe d'une structure poreuse, avec un diamètre de pore moyen

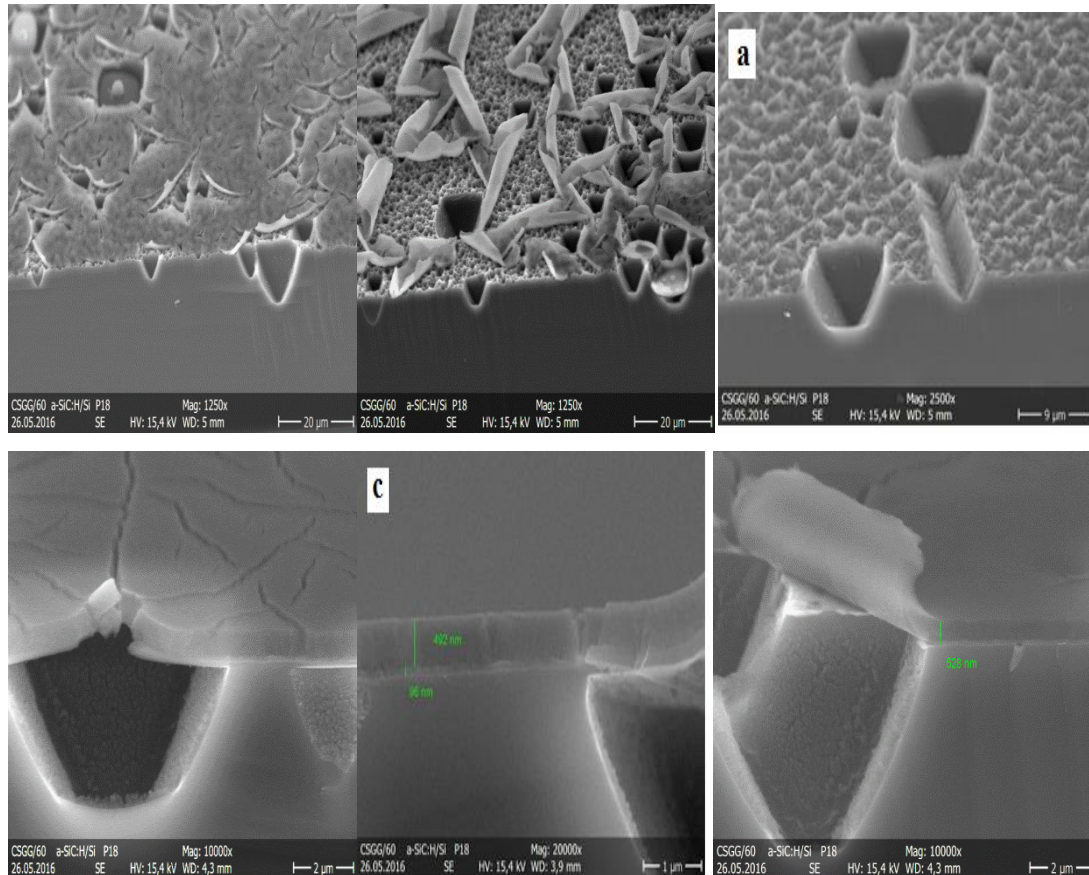
de  $10.28 \mu\text{m}$  (**Fig. 40a**), ensuite la surface devient plus poreuse d'une structure spongieuse avec un diamètre de pore de l'ordre de  $10.15 \mu\text{m}$ , pour un temps d'attaque de 20 min (**Fig. 40b**). Pour 30m, le nombre des pores est plus important atteignant un diamètre moyen de  $6.92 \mu\text{m}$  (**Fig. 40c**). En comparant la taille des pores des couches minces (P8, P15, P4) avec leurs temps d'anodisation, nous constatons que plus le temps d'attaque est élevé plus la formation des nanopores est importante, ce qui implique que la surface devient de plus en plus poreuse. Une observation plus approfondie d'une couche mince a-SiC:H anodisées à 30 min par le biais du microscope électronique à balayage *Philips 505 du CRTSE*, montre une surface attaquée formée de trois couches de différentes épaisseurs, dont les pores sont de forme semi-sphérique.



**Figure 41** : Coupe en section d'une couche mince a-SiC:H réalisée par la pulvérisation cathodique et anodisée pendant 30 min

De la même manière, une observation MEB a été faite pour une couche a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H traitée pendant 30 min et clivée. La **Figure 42** exhibe une structure bien et fort porosifiée, mettant en évidence l'apparition de formes géométriques pyramidales inversées d'un

diamètre qui varie entre 8.95 et 9.23  $\mu\text{m}$ . La coupe en section montre la formation d'une multicouche.

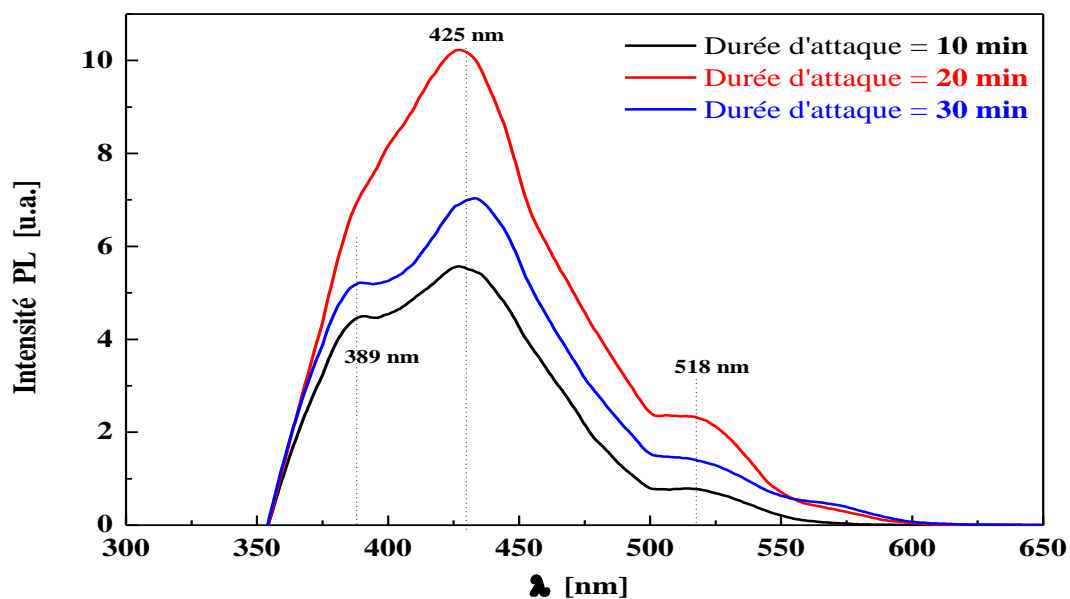


**Figure 42 :** Images MEB de la surface d'une couche mince  $a\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x\text{:H}$  après l'attaque électrochimique pendant 30min morphologie et clivage

#### f. Caractérisation par photoluminescence (PL)

Les mesures de luminescence ont été réalisées chez Dr. *GUERBOUS Lakhardu Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA)*, en utilisant un spectromètre *Perkin-Elmer LS-50B* menu d'une lampe de xénon de puissance 150 Watts et à température ambiante. L'échantillon est excité avec une longueur d'onde de 325 nm (3.8 eV) avec l'utilisation d'un filtre de longueur d'onde de 390 nm (3.18 eV).

La **Figure 43** montre le spectre de photoluminescence des couches minces  $a\text{-SiC:H}$  après anodisation dans la solution  $\text{HF}$  (48%) /  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) à différents temps d'attaque variant de 10 à 30 min.

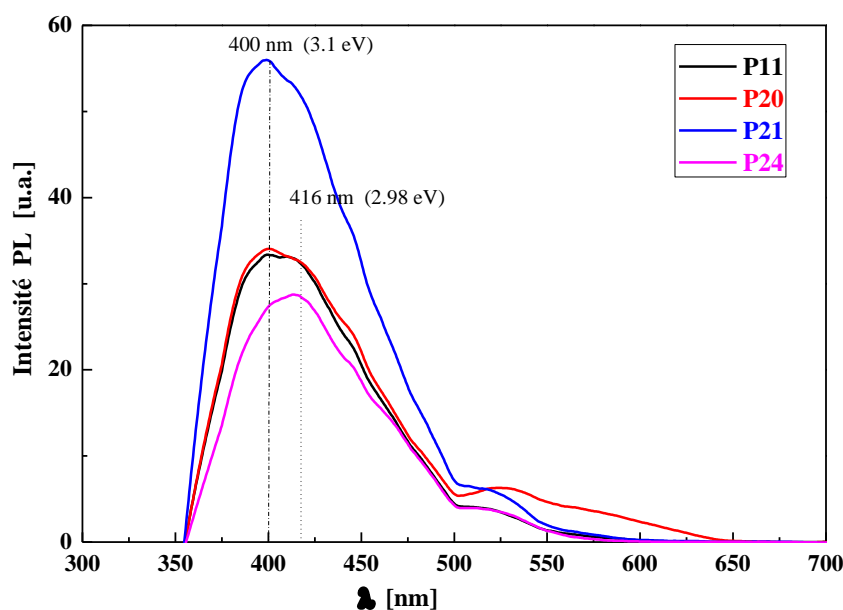


**Figure 43:** Spectres de photoluminescence à température ambiante de couches minces : a-SiC/p-Si, déposées par la pulvérisation cathodique et traitée par voie électrochimique à différents temps d'anodisation.

Les spectres de luminescence (**Fig. 43**) ,révèlent l'existence d'une bande bleue centrée autour de 422 nm (2.93 eV) avec deux (02) pics principaux positionnés à : 389 nm (3.20 eV) et 425 nm (2.91 eV), et une bande verte centrée à 518 nm (2.39 eV). Un signal PL beaucoup plus intense est observé pour un temps d'anodisation d'une durée de 20 min, par rapport aux spectres PL des échantillons traités pendant 10 min, puis elle diminue avec l'augmentation du temps d'anodisation. Rappelons que l'émission verte est attribuée essentiellement aux états de défauts présents à la surface du matériau [82]

L'origine d'émission « bleu », a été attribuée par certains auteurs [82] à la présence de clusters de carbone à la surface de la couche.

La **Figure 44** montre le spectre PL de couches minces de a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H déposées sur du p-Si, et traitées à différents temps d'attaques dans une solution de HF. L'émission de lumière lors de l'excitation du 6H-SiC anodisé montre la présence d'une bande bleue, centrée autour de 400 nm (2.87 eV).



**Figure 44** : Spectres de photoluminescence des couches minces :a-Si<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>/p-Si, préparées par la PECVD et traitée par voie électrochimique à différents temps d'anodisation.

Il est à noter que l'échantillon en couche mince ne présente aucune émission dans le vert, ce résultat est très encourageant et pourrait faire l'objet d'une utilisation pour des applications en diodes laser [27].

### III.4. Electropolymerization

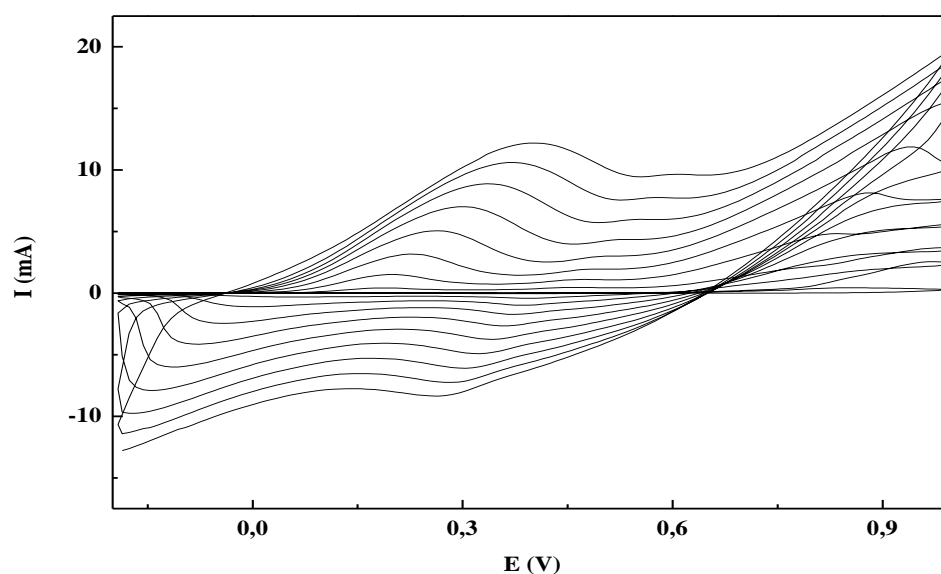
L'électropolymerization est une technique d'élaboration assez efficace, qui présente l'avantage d'être simple et bien adaptée pour réaliser des films de polymère (PANI). L'électrochimie est donc un outil tout à fait adaptée pour fonctionnaliser des matériaux nanométriques. La polyaniline peut être préparée selon deux méthodes, l'une chimique et l'autre électrochimique. Chacune consiste à oxyder l'aniline en milieu acide. Dans notre cadre, on a adopté la voie électrochimique.

#### III.4.1 Dépôts de polyaniline sur l'ITO

Les voltammogrammes cycliques effectués dans cette partie de travail, ont été réalisées en utilisant un *potentiostat/galvanostat VMP3*, utilisé comme source de courant ou de tension. L'échantillon est mis dans une cellule électrochimique contenant une contre électrode en platine et une électrode de référence AgCl/Ag.

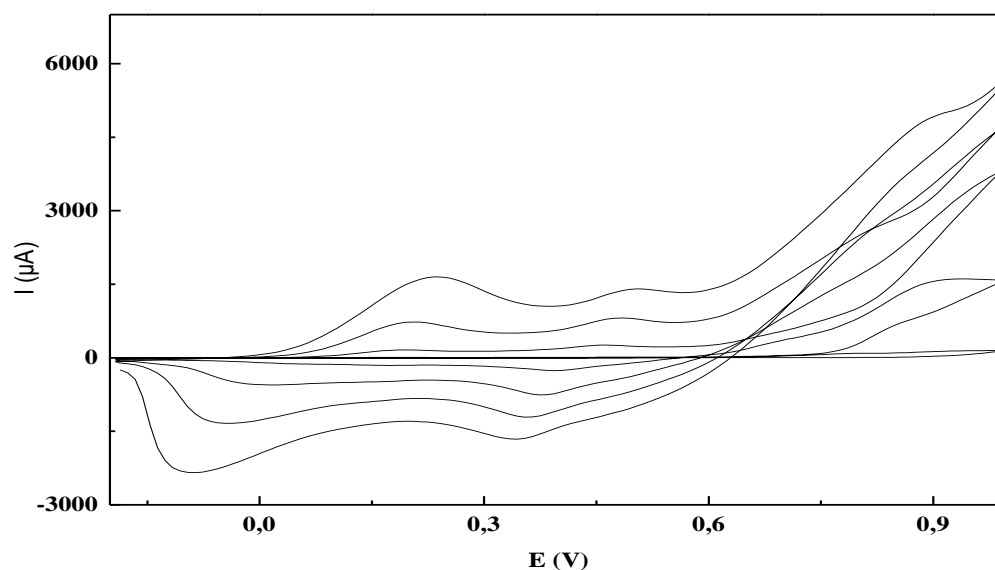
### III.4.2 Electropolymérisation d'un ITO

La polyaniline (PANI) est synthétisée par l'oxydation de la monomère aniline en milieu aqueux acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) et l'acide chlorhydrique (HCl). En premier lieu, l'électrodéposition du PANI est effectuée sur un ITO par voltammétrie cyclique à une tension de balayage de -0.2 V à 1 V avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. L'électrolyte est à base de 0.2M d'aniline, 0.5M d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ), dont le voltammogramme caractéristique de l'électrodéposition est présenté sur la **Figure 45**.



**Figure 45** : Voltammogramme d'électropolymérisation de la polyaniline sur une électrode ITO, dans une solution de 0.2M aniline et 1M  $H_2SO_4$ , à vitesse de balayage 20 mV/s

Alors que la **Figure 46** illustre le voltammogramme caractéristique de l'électrodéposition de la PANI sur ITO dans une solution 0.2 M d'aniline 1 M d'acide chlorhydrique (HCl), dans intervalle de tension -0.2 V, 1 V à une vitesse de balayage de 20 mV/s.



**Figure 46** : Voltammogramme d'électropolymérisation de la polyaniline sur une électrode ITO, dans une solution de 0.2M aniline et 1M HCl, à vitesse de balayage 20 mV/s .

Les cycles voltammogramme illustrés dans les **Figures 45** et **46** présentent trois pics de réduction situés à 0.25 V, 0.50 V et 0.79 V, dont leurs intensités augmentent en fonction du nombre de cycles. Ce résultat est en accord avec la littérature [7,8].

- Le pic d'oxydation à 0.2 V indique que la PANI est transformée à l'état d'oxydation intermédiaire par les électrons perdants et les ions absorbants de sulfate ( $SO_4^{2-}$ ) simultanément.
- Le pic d'oxydation à 0.5 V indique la transformation de PANI au benzoquinone.
- Le pic à 0.79V implique que l'état d'oxydation intermédiaire du PANI est complètement passé à l'état d'oxydation par les électrons perdent.

Le film du polymère (PANI) obtenu, est de couleur vert, très adhérent à la surface de l'électrode (électrodes en ITO).

### III.4.3. Caractérisation de la polyaniline

La polyaniline élaborée est caractérisée par la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

#### a. Caractérisation par spectrométrie UV-visible

L'analyse UV-Visible-PIR effectuée sur la PANI- $H_2SO_4$  et HCl montre la présence de d'un maxima d'absorption (**Figures 47, 48**). Ce maxima qui est à environ 574-600 nm est attribué à la transition  $n \longrightarrow \pi^*$  de la forme quinoide du polymère [83, 84].

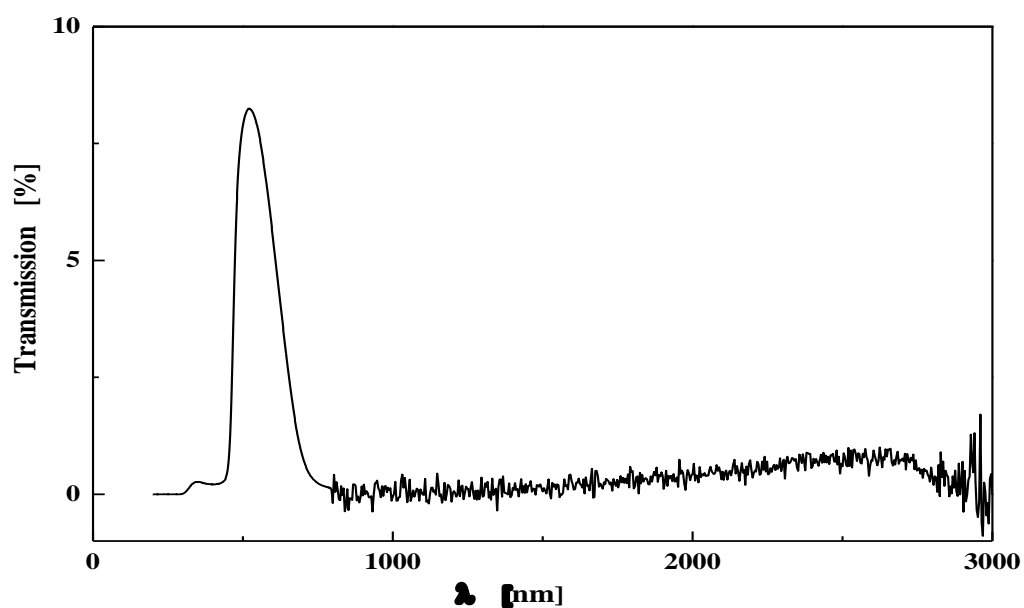
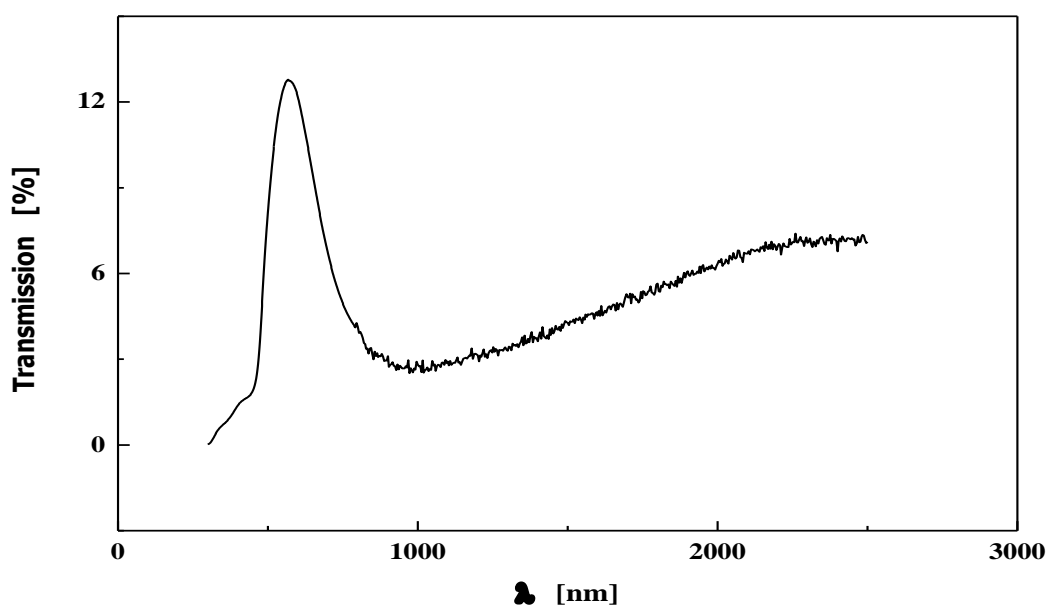
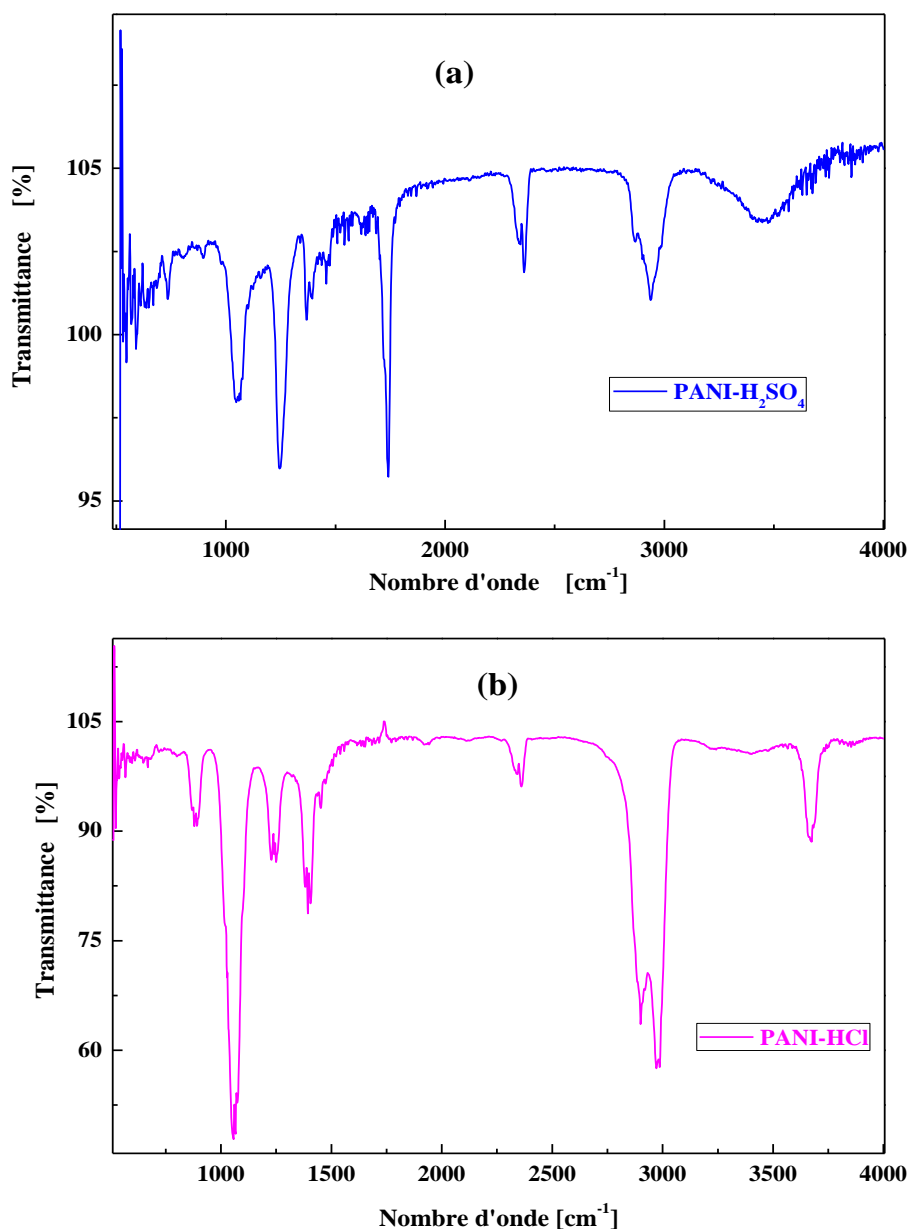
Figure. 47 : Spectre UV de PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Figure. 48 : Spectre UV de PANI-HCl

### b. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les **Figures 49a** et **49b** représentent respectivement les spectres FTIR de PANI dopé H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et de PANI dopé HCl. Les mesures ont été réalisées sur une pastille de PANI (1% massique PANI/KBr) compactée sous vide.



**Figure 49** : Spectre infrarouge d'un film de PANI : (a) dopé avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (b) dopé avec HCl

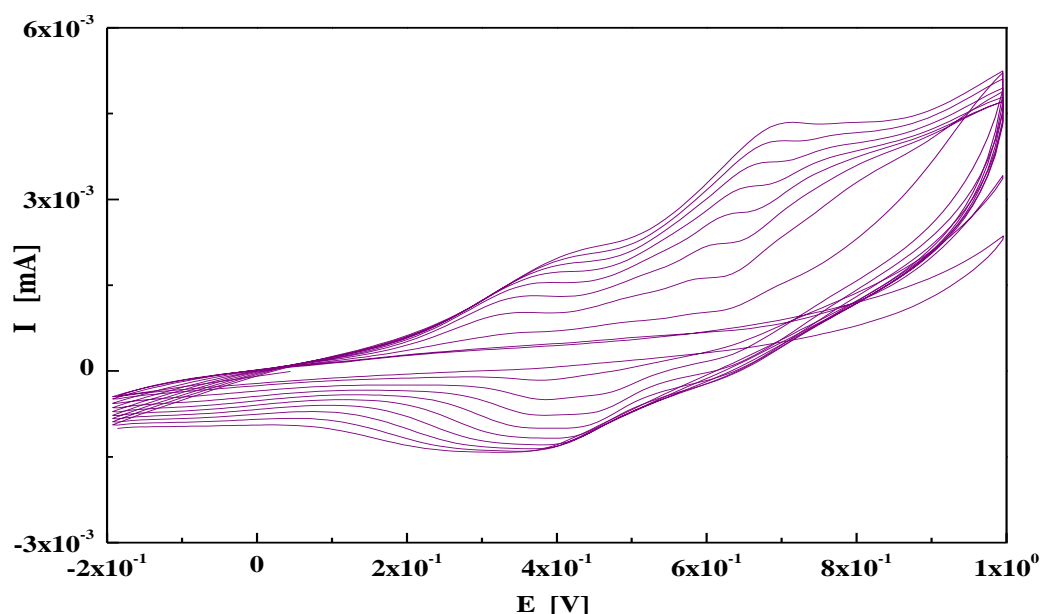
- Les bandes 1385cm<sup>-1</sup> est attribuée aux vibrations du groupement benzène diamine (N-B-N) [9]. Ce qui implique que le PANI est partiellement dope [10].
- La bande vers 1239 est associée aux vibrations de déformation des liaisons C-N et C-H. [11,85].
- La bande vers 1040,98cm<sup>-1</sup> est attribuée aux vibrations de déformation du noyau benzénique ou quinoid C-H [13, 14, 13].
- Le pic a 887,42 cm<sup>-1</sup> peut être attribué aux vibrations d'élongation des liaisons R-N=Q [13,10, 13].

- La bande vers  $3674,78\text{cm}^{-1}$  est attribuée à l'élongation de la liaison N-H et la bande à  $2979,70\text{cm}^{-1}$  dans le cas d'émeraldine sel est associée à l'élongation de la liaison C-H
- Les deux pics  $1755,39\text{cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations d'élongation des amines protons  $\text{C}=\text{NH}^+$  [86,87], confirmant ainsi la protonation des atomes d'azote

Nous observons la présence des mêmes bandes dans le cas du polymère dope avec l'acide chlorhydrique (HCl) .

#### III.4.4. Electropolymerisation du PANI sur du carbure du silicium poreux

La **Figure 50** représente la courbe d'électropolymerization par voltammétrie cyclique de l'aniline (0.2M) dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.5M) sur la surface du carbure de silicium poreux enregistrée dans une gamme de potentiel allant de -0.2 à 1 V (vs Ag/AgCl) et à une vitesse de balayage de 20 mV/s.

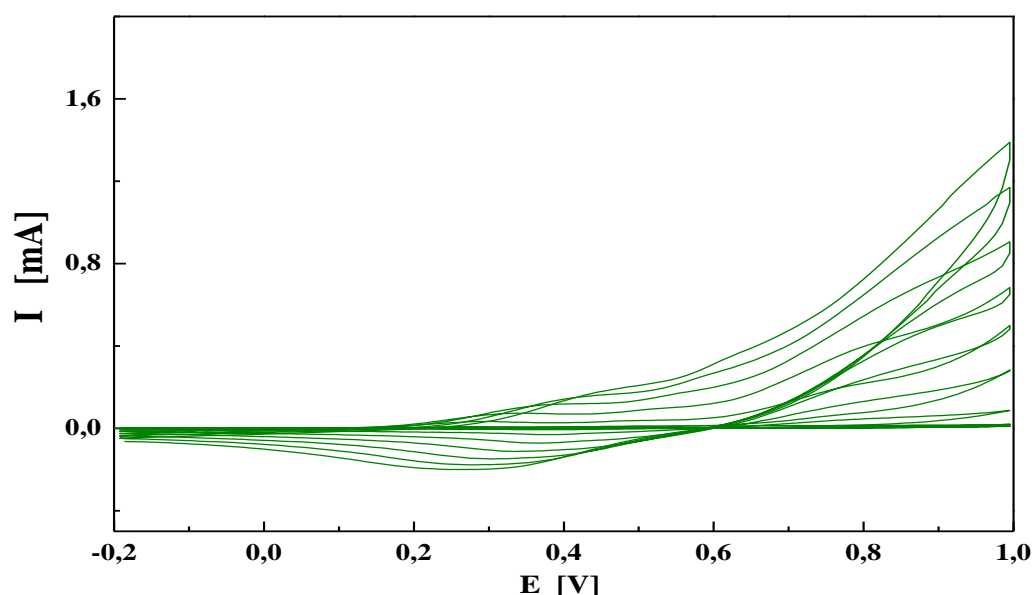


**Figure 50** : Voltammogrammes d'une solution à 0.2M d'aniline dans 0.5M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sur du P-SiC:H  $v = 20\text{ mV/s}$ .P4

Dans la **Figure 50**, les balayages montrent bien l'évolution de la polymérisation sur la surface du SiC poreux. Dans le premier cycle, un petit épaulement apparaît à 0.3 V (vs Ag/AgCl) qui correspond à l'oxydation de l'aniline en un cation radical, suivie d'une réduction du polymère formé vers 0.38 V. Dans la région de l'oxydation d'aniline, on observe une augmentation du pic en fonction du nombre de balayages, ce qui signifie que la consommation du monomère et la croissance en surface de la chaîne polymérique.

En effet, nous enregistrons deux pics d'oxydation avec des valeurs respectives de 0.2 et 0.6 V et deux pics de réduction avec des valeurs respectives de 0.3 et une vague 0.62 V. Correspondant respectivement à la polyaniline partiellement oxydée et le deuxième pic d'oxydation correspondant à la polyaniline totalement oxydée. Selon la littérature, les pics d'oxydation correspondant aux changements dans l'état d'oxydation de la PANi SNAUWAERT et al.[88].

Le voltammogramme de la **Figure 51**, correspond à l'électropolymérisation du aniline 0.2M dans une solution de  $H_2SO_4$  0.5M sur la surface du carbure de silicium poreux  $PSi_{1-x}(CH_3)_x:H$  enregistrée dans une gamme de potentiel allant de -0.2 à 1 V (vs Ag/AgCl) et à une vitesse de balayage de 20 m V/s

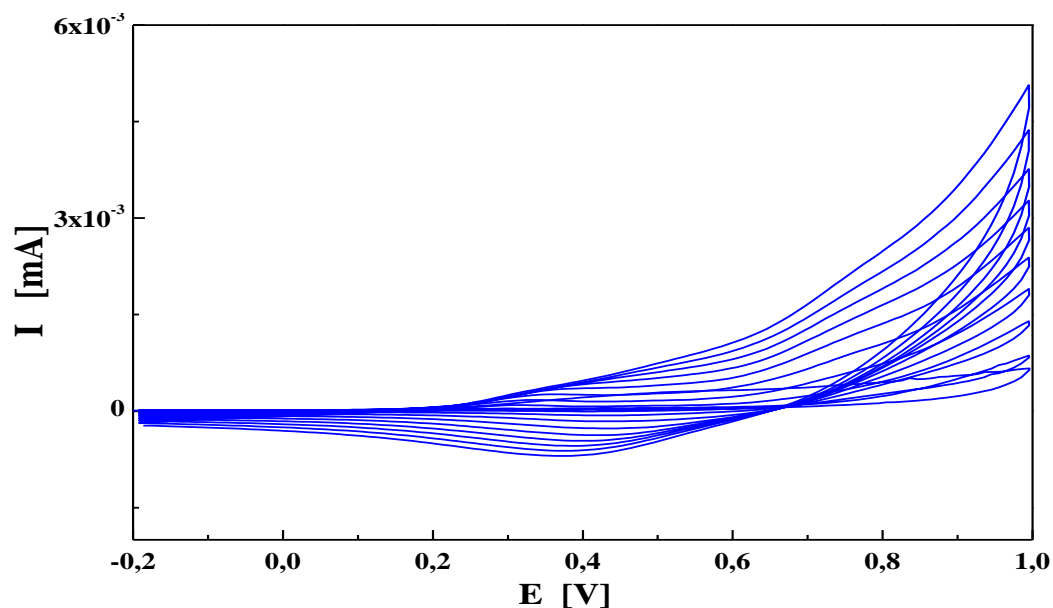


**Figure 51** : Voltammogrammes d'une solution à 0.2M d'aniline dans 0.5M de  $H_2SO_4$  sur  $PSi_{1-x}(CH_3)_x:H$  à  $v = 20$  mV/s.P12

D'après le cycle de la **Figure 51**, on distingue deux pics d'oxydation de l'aniline à environ 0.3 V et un autre à 0.5 V correspondant à l'oxydation du polymère. Au retour, on constate un pic situé à  $E_{pc} = 0.39$  V correspond à la réduction du film de polymère déposé sur l'électrode, indiquant que l'électrode se couvre par un film de polymère.

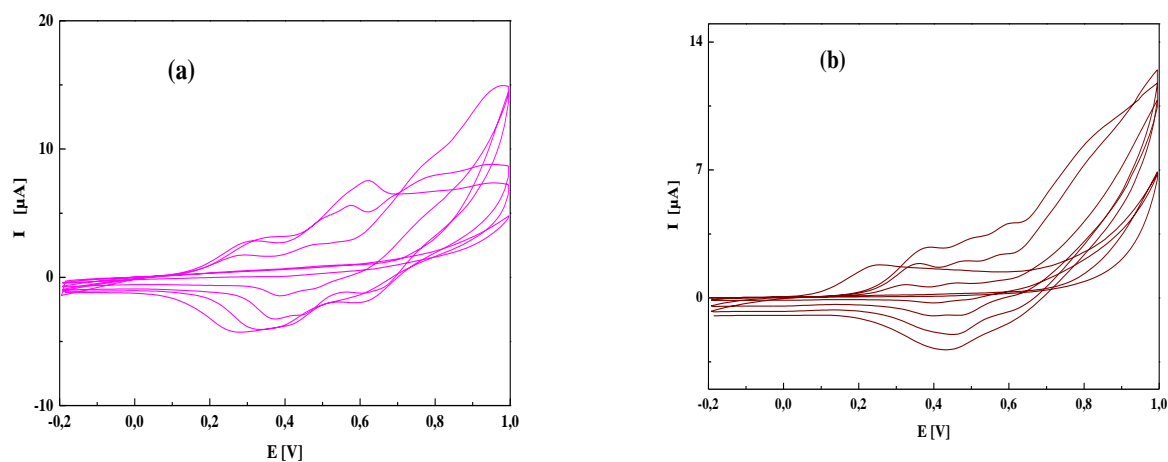
La **Figure 52** représente l'enregistrement successif du voltampérogrammes cycliques, relatif à une solution de 0.2M d'aniline dans 1M de HCl sur une électrode de  $PSiC$ , obtenus sur une gamme de potentiel comprise entre - 0.2 et 1 V/Ag/AgCl, à une vitesse de balayage de 20 mV/s. La **Figure 52** donne un voltamogramme de formation de PANI avec un pic

d'oxydation de monomère à 0.33 V et on observe que l'électrode a été modifiée par un dépôt de film de polyaniline.

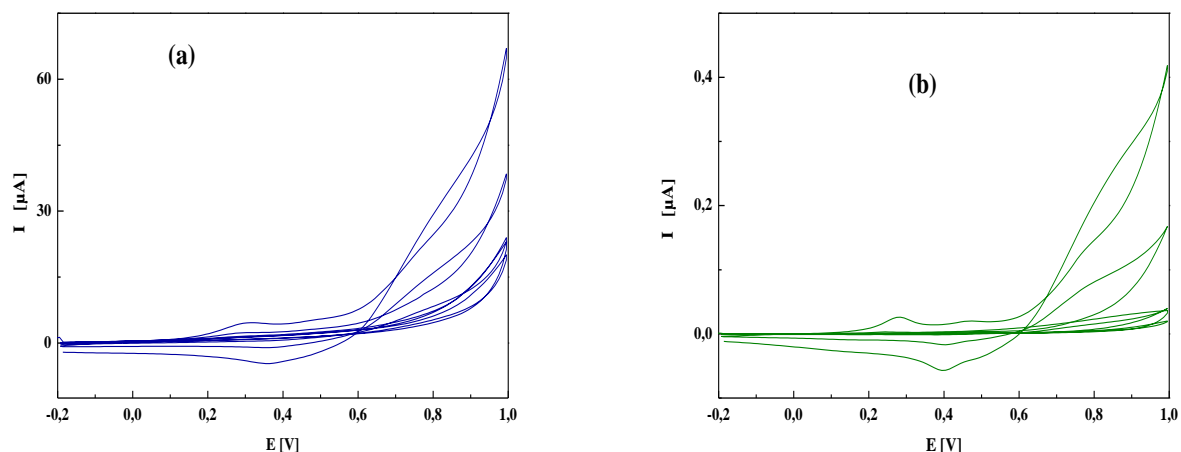


**Figure 52 :** Voltammogramme d'une solution à 0.2M d'aniline dans 1M de HCl sur PSiC :H  
 $v = 20 \text{ mV/s}$  P21

Les **Figures 53a, 53b** et **Figures 54a, 54b** suivante, présentent l'enregistrement des voltammogrammes d'electropolymerisation du monomères dope avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et HCl sur des couches de carbure de silicium poreuses PSiC:H, et sur des couches  $\text{PSi}_{1-x}(\text{CH}_3)_x\text{:H}$  respectivement. Ces enregistrements sont effectués entre -0.2 et 1 V avec une vitesse de balayage 20 mV/s, dont les structures sont destinées à la détection



**Figure 53 :** Voltammogramme d'une solution à 0.2M d'aniline dans : (a) 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (b) 1M HCl sur PSiC : H avec  $v = 20 \text{ mV/s}$



**Figure 54 :** Voltammogramme d'une solution à 0.2M d'aniline dans : (a) 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (b) 1M HCl sur PSi<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>:H avec  $v = 20$  mV/s.

Sur l'ensemble des voltammogrammes, on observe lors de balayage de potentiel positif, une augmentation du courant correspondant à l'oxydation de l'aniline en un cation radical, suivie d'une réduction du polymère formé vers 0.3 V. Notons qu'en augmentant le nombre de cycle le courant correspondant aux pics d'oxydation et de réduction augmente; ceci est dû à l'électroactivité de la polyaniline dans cette solution. L'intensité du pic et par conséquent l'épaisseur du dépôt croît avec le nombre de cycles de balayage effectués. En effet, au cours de ces balayages, nous remarquons que la surface de l'électrode se colore en vert sombre attestant le dépôt. Le courant des vagues d'oxydation et des pics de réduction augmente aux cours de cyclage indiquant que le polymère est entraîné de se déposer sur l'électrode. Ce résultat est en accord avec la littérature.

#### a. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge (PANI)

Les enregistrements des spectres ont été relevés dans un domaine spectral (4000 – 400 cm<sup>-1</sup>). Les **Figures 56 et 57** illustrent le spectre IR de la polyaniline élaborée électrochimiquement par l'utilisation de l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique comme dopant respectivement.

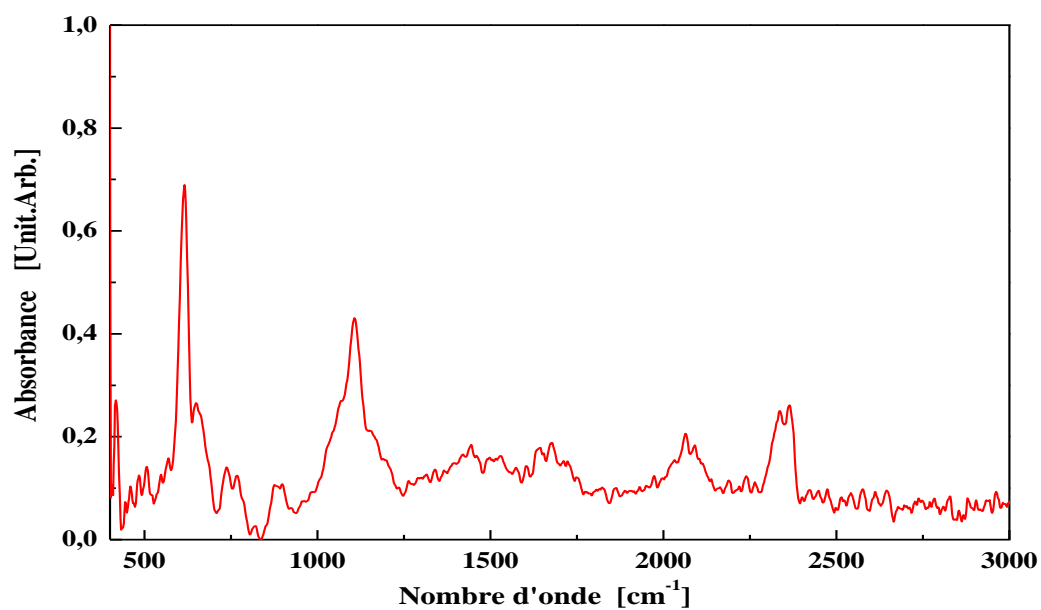


Figure 56 : Spectre infrarouge de SP/SiC/PANI - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

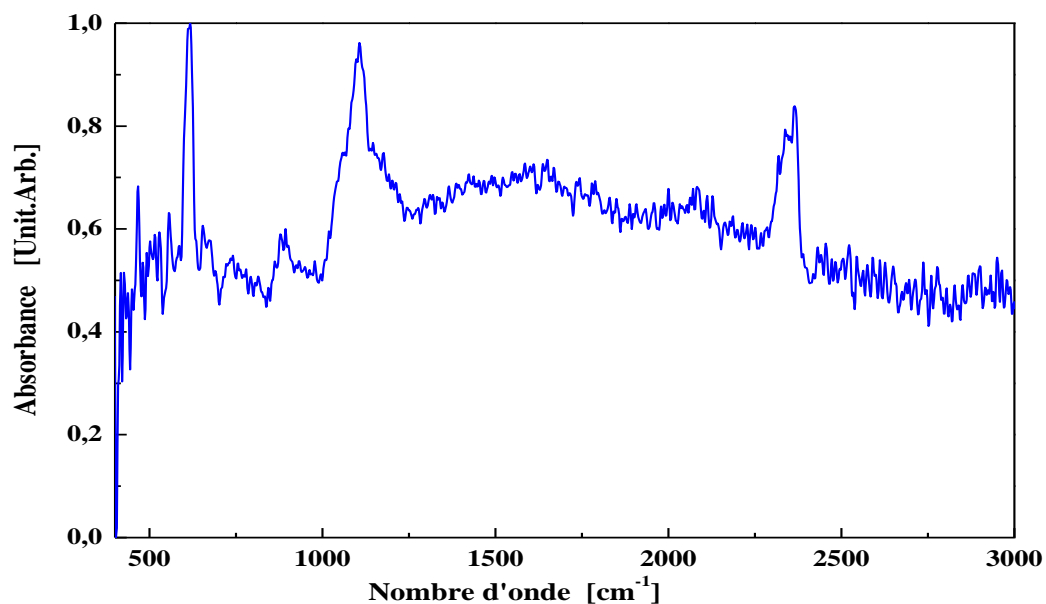
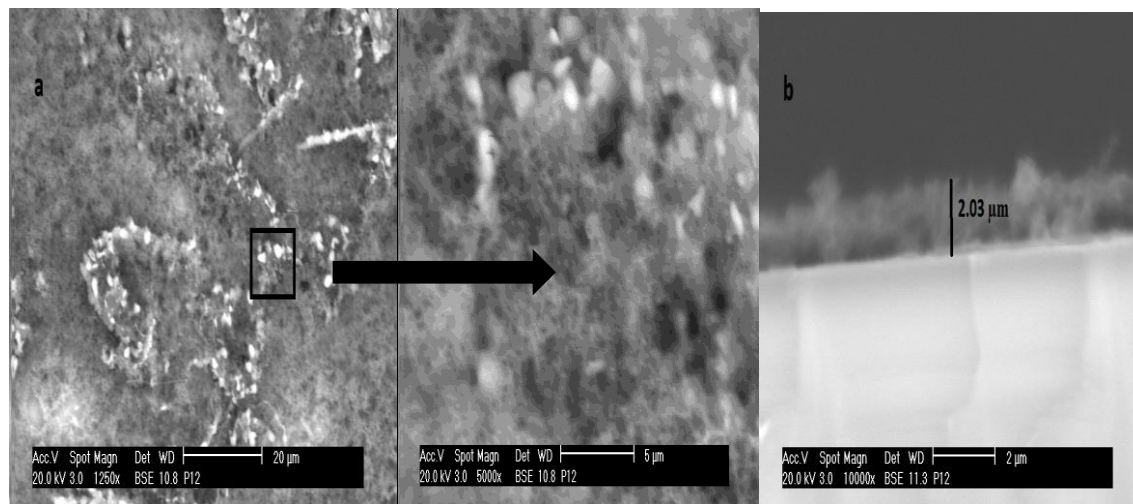


Figure 57 : Spectre infrarouge de a-PSiC/PANI - HCl

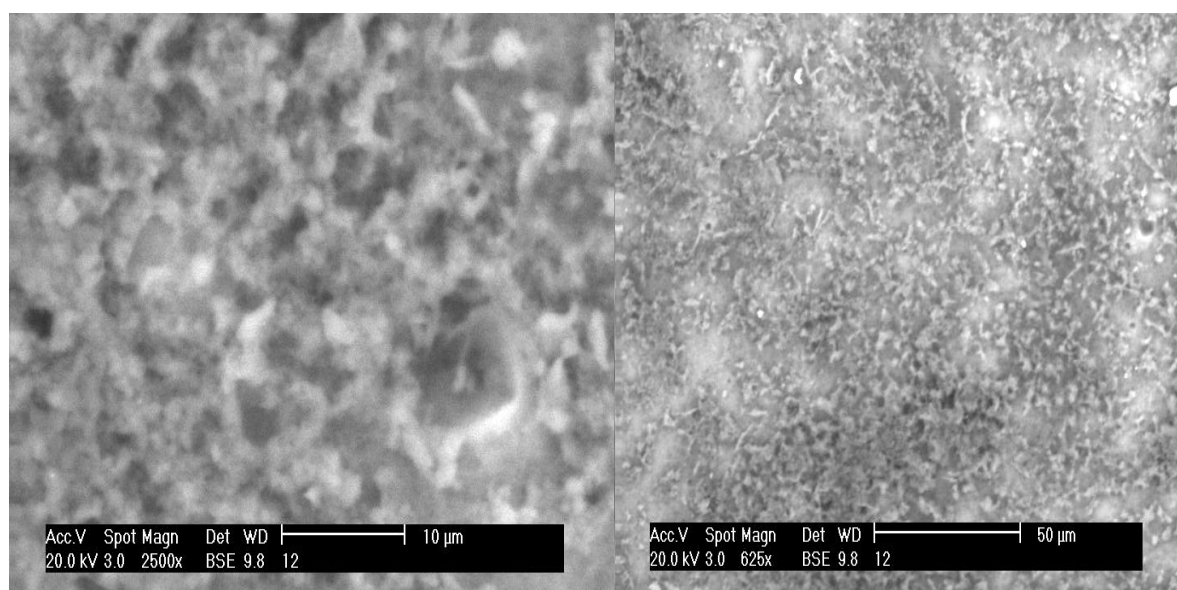
L'examen du spectre infrarouge et les différentes bandes observées confirment l'existence des bandes principales de la polyaniline considérée, notamment les vibrations des liaisons (N-H, C=N et C-N). Pour les deux bandes à 700 et 750  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques de la déformation hors plan des liaisons C-H d'un cycle aromatique monosubstitué

## b. Caractérisation morphologique par MEB

Les **Figures 58 et 59** présentent les photos MEB des échantillons de carbure de silicium  $a\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x\text{:H}$  poreuses élaborés par la technique PECVD auxquelles une couche de PANI dopé par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{HCl}$  a été déposée.



**Figure 58** : a-image MEB de dépôt PANI- $\text{H}_2\text{SO}_4$  sur  $a\text{-PSi}_{1-x}(\text{CH}_3)_x\text{:H}$ , b. Coupe transversale de la structure PANI/SiC



**Figure 59** : Image MEB de dépôt PANI- $\text{HCl}$  sur  $\text{PSi}_{1-x}(\text{CH}_3)_x\text{:H}$

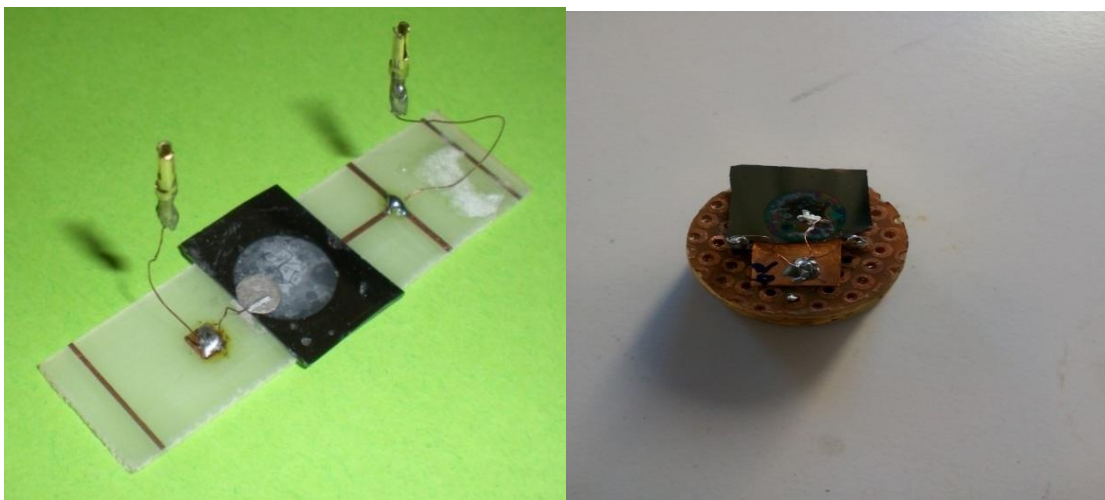
Selon l'état de la surface la morphologie du polymère varie. Le dépôt apparaît sous forme de fibres éparpillées sur toute la surface, ces fibres se cumulent pour construire à la fin une couche de polymère, par contre la **Figure 59** montre que le polymère est déposé sous forme de nanotubes. Donc la nature de l'acide influence la structure, la morphologie du polymère obtenu ainsi.

### III.5. Application des structures a-PSiC/PANI et P*Si*<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> /PANI capteurs de la vapeur NH<sub>3</sub>

L'objectif principal de cette partie est l'élaboration et la caractérisation électrique des capteurs de type Schottky (métal-semi-conducteur). Nous avons réalisé des capteurs de la vapeur NH<sub>3</sub> à base de SiC en couches minces préparées au niveau du Laboratoire de CRTSE. Ces dernières ont été effectuées par la pulvérisation cathodique et par PECVD sur des substrats du silicium. Les structures sont ensuite placées sur des supports et connectées à deux contacts : Arrière (électrode de travail) et avant (la contre électrode). Ces structures sont poreuses accrochés à leurs surface du PANI dopé, vue que les couches poreuses répond mieux par rapport aux couches minces SiC non anodisées, ainsi les polymères conducteurs sont sensibles pour la détection.

#### III.5.1. Conception et caractérisation des capteurs de vapeur NH<sub>3</sub>

Les capteurs réalisés sous forme de diodes (**Fig. 60**). Un contact arrière a été réalisé avec de la laque d'argent.



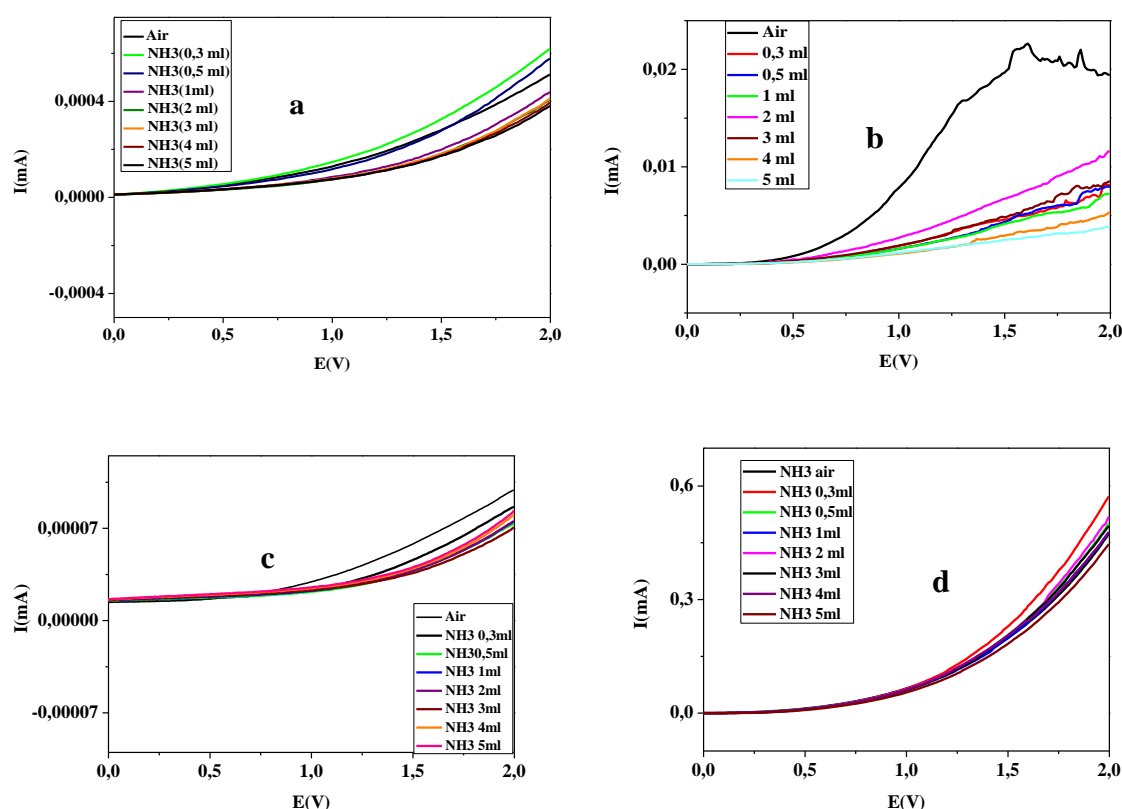
**Figure 60** : Structure utilisée pour la détection.

#### III.5.2. Caractérisation courant-tension I(V)

Afin d'évaluer la réponse et la sensibilité des hétéro structures a-PSiC/PANI et a-PSi<sub>1-x</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> - PANI , des caractérisations I(V) et I(t) ont été réalisées sous environnement gazeux à température ambiante.

L'analyse est effectuée dans une enceinte étanche, les mesures ont faites à l'air ambiant, et sous les vapeurs de  $\text{NH}_3$ , nous avons obtenu des résultats qui diffèrent d'un capteur à un autre, selon la nature de la surface modifiée

Les **Figures 61 (a-c)** montrent la variation du courant ( $I$ ) en fonction du potentiel ( $V$ ) des structures a-SiC:H sans et en contact de la vapeur de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). Les résultats montrent clairement que la variation du courant en fonction de la tension change de manière très différente pour chaque concentration du gaz utilisé. Autrement dit, les propriétés d'une fine couche de polymère déposée sur le carbure du silicium poreux (D2, D3, D4) sont fortement perturbées par un environnement gazeux. Par conséquent, les molécules de la vapeur peuvent diffuser dans le film de polyaniline et pénètrent jusqu'aux pores du carbure du silicium poreux, ce qui permet d'avoir une grande surface d'échange avec la vapeur.



**Figure 61** : Caractérisation I(V) des structures suivantes : **(a)** : a-SiC:H. (D1), **(b)**: a-SiCP/PANI/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (D2), **(c)**: a-SiCP/PANI/HCl. (D3) et **(d)**: a-SiCP/PANI/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ (D4).

### III.5.3. Sensibilité

L'utilisation d'une nanostructure poreuse permettra à la vapeur  $\text{NH}_3$  de se diffuser à travers le matériau. La surface spécifique de contact entre la vapeur et la couche sensible est très largement augmentée. Les effets de surface sont donc majorés ce qui accroît la sensibilité.

Différents capteurs à base de structures PSiC ont été réalisés et une étude préliminaire sur la sensibilité a été faite ou différentes concentration de vapeur NH<sub>3</sub> a été étudiée pour chaque diode. Nous rappelons que la sensibilité est exprimée comme étant la variation relative du courant, elle est calculée comme suit [89] :

$$S = \Delta I/I = (I - I_0)/I_0. \tag{Eq.4}$$

Sachant que : I<sub>0</sub> et I sont les courants avant et après contact de la surface active avec la vapeur  
 Dans notre cas, nous avons utilisé NH<sub>3</sub> (Fig. 62)

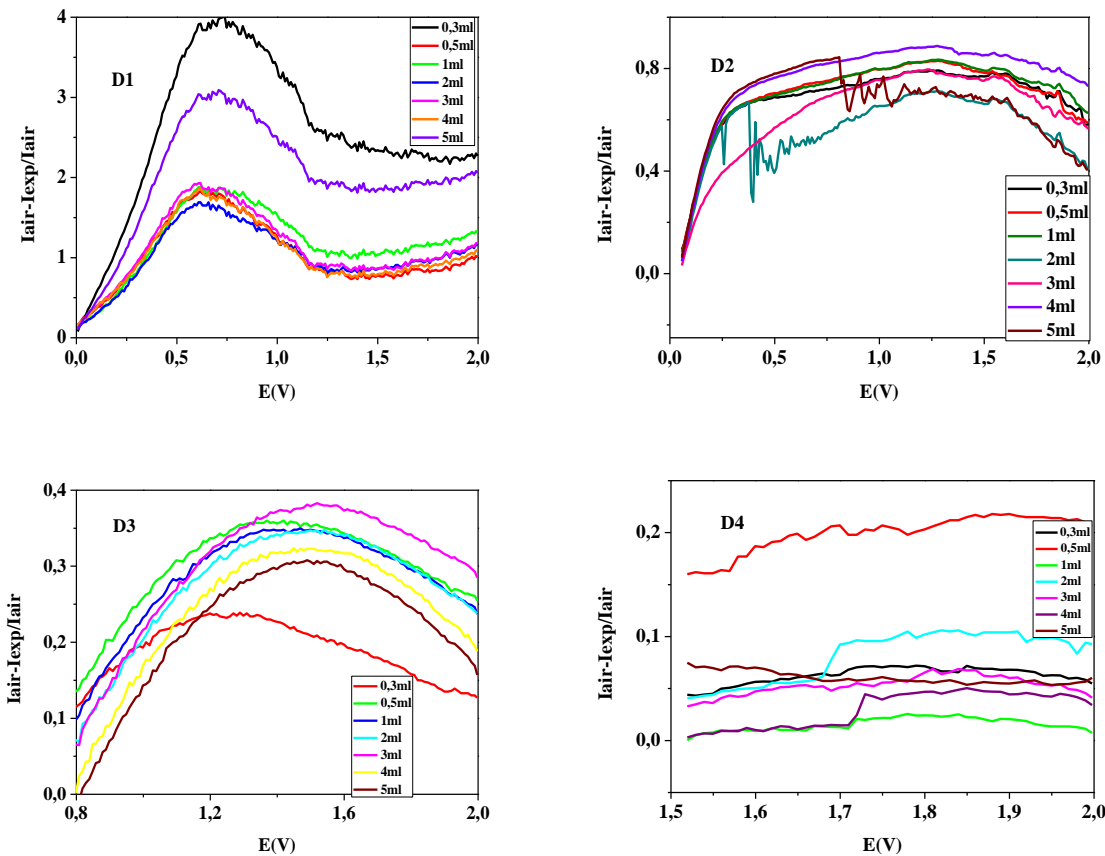


Figure 62 : Sensibilité de différentes structure à base de couche a-SiC (D1, D2, D3, D4)

Le maximum de sensibilité de chaque structure a-SiCP/PANI à différentes concentrations est représenté dans le tableau ci-dessous.

Tableau 5 : Résume la sensibilité en fonction de la nature de la surface modifiée

a-SiC:H	D1						
Sensibilité	0.3 ml	0.5 ml	1 ml	2 ml	3 ml	4ml	5 ml
	3.97	1.81	1.78	1.68	1.92	1.83	3.08
potentiel	0.72	0.61	0.82	0.65	0.6	0.62	0.71

a-SiCP/PANI/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	D2						
Sensibilité	0.3 ml	0.5 ml	1 ml	2 ml	3 ml	4 ml	5 ml
	0.79	0.82	0.83	0.65	0.79	0.89	0.84
potentiel	1.21	1.27	1.26	0.37	1.21	1.27	0.8

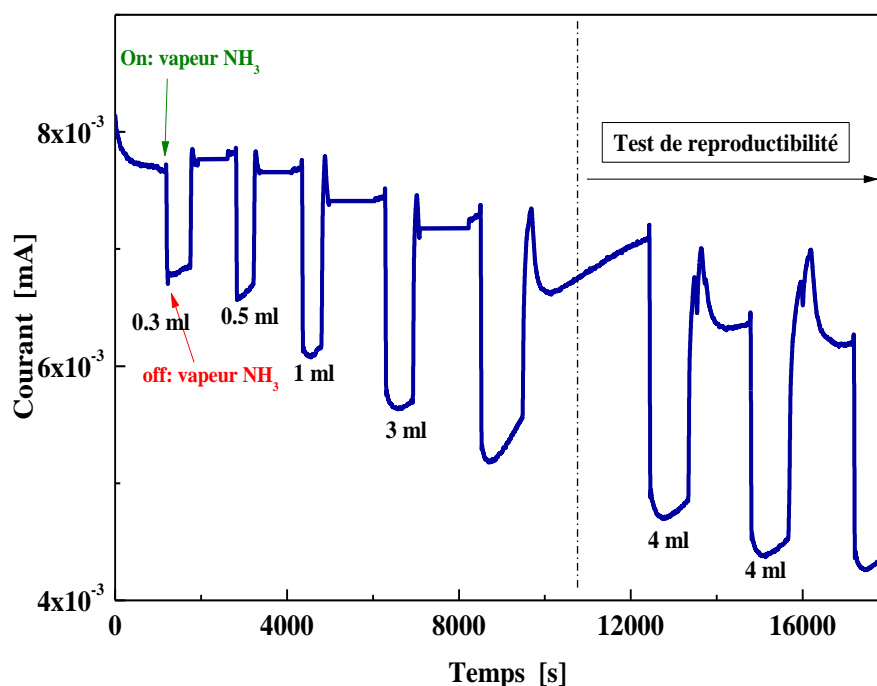
a-SiCP/PANI/HCl	D3						
Sensibilité	0.3 ml	0.5 ml	1 ml	2 ml	3 ml	4 ml	5 ml
	0.23	0.35	0.34	0.34	0.38	0.32	0.3
potentiel	1.2	1.43	1.51	1.51	1.36	1.45	1.48

a-SiCP/PANI/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	D4						
Sensibilité	0.3 ml	0.5 ml	1 ml	2 ml	3 ml	4 ml	5 ml
	0.06	0.2	0.025	0.09	0.07	0.044	0.06
potentiel	1.72	1.69	1.78	1.71	1.8	1.72	1.74

On note que la sensibilité dépend de la nature de couches minces utilisées et de la concentration du vapeur détecté, ainsi que du potentiel appliqué. De plus, on note que la sensibilité maximale est enregistrée à de faibles tensions, ce qui est très avantageux pour la consommation d'énergie.

### III.5.4. Caractérisation courant-temps I (t)

Afin de réaliser cette manipulation, nous avons utilisé le logiciel EcLab VMP3 pour tracer directement la caractérisation  $I = f(t)$  de la diode D4. La notation '**NH<sub>3</sub> On**' correspond au moment de l'injection du gaz et '**NH<sub>3</sub> Off**' correspond au dégazage de celui-ci (**Fig. 63**).



**Figure 63** : Caractérisation courant-temps de la structure a-SiCP/PANI/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

L'adsorption du vapeur NH<sub>3</sub> à la surface de la couche sensible permet de développer des interactions entre les sites actifs de polyaniline et ceux du NH<sub>3</sub>. Le PANI subit un gonflement de ces chaînes caractérisées par les paramètres de solubilité entre le polymère et la vapeur. Afin d'étudier le comportement du capteur en terme de durée de vie et de réversibilité, une étude a été menée.

### III.5.5. Temps de réponse et de recouvrement

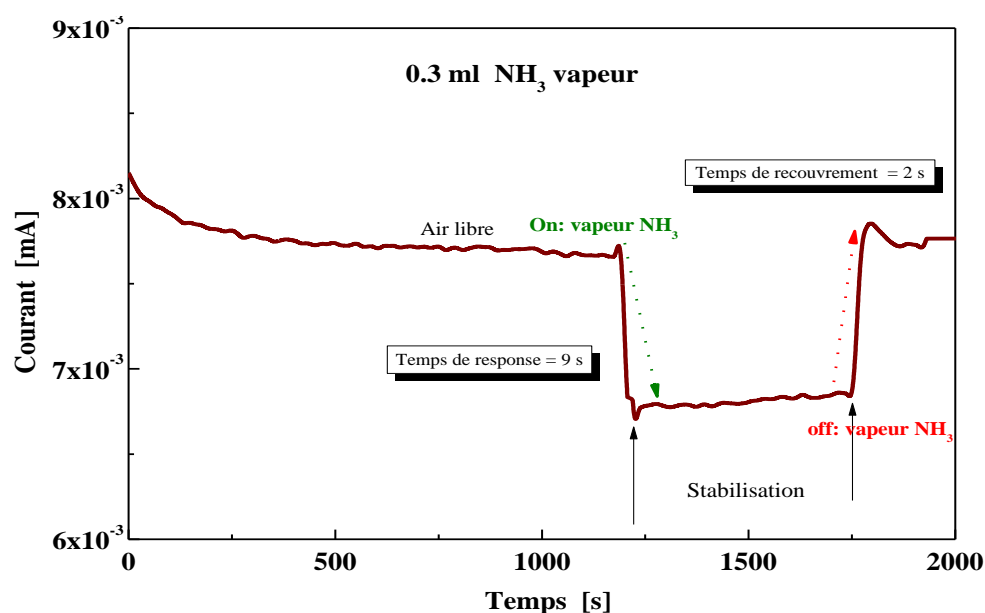
#### i. Temps de réponse

Le temps de réponse est défini comme étant le temps nécessaire pour que la réponse du capteur atteigne 90% de son amplitude maximale lorsqu'il est exposé à la vapeur NH<sub>3</sub>. Dans le but d'observer le comportement du capteur au cours du temps (la reproductibilité), nous avons effectué plusieurs mesures du courant en fonction du temps en injectant et dégazant la même quantité du vapeur dans la cellule

Le temps de réponse de la structure a-SiCP/PANI est de l'ordre de 9 secondes déterminé à partir de la **Figure 64**, toutefois, nous observons un net changement de l'intensité du courant quasi instantanée au contact de la surface a-SiCP/PANI avec la vapeur  $\text{NH}_3$ .

### ii. Temps de recouvrement

Le temps de recouvrement est défini comme étant le temps nécessaire pour que la surface active retrouve son état initial après adsorption du gaz. D'après la figure ci-dessus le temps de recouvrement du capteur PSiC/PANI est estimé à 2 secondes. Les résultats montrent que la structure a-SiCP/PANI/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  peut être utilisée comme un détecteur de vapeur d'ammoniac grâce à une grande sensibilité et des temps de réponse et de recouvrement relativement courts.



**Figure 64** : Temps de réponse et Temps de recouvrement de la diode (D4) « a-PSiC/PANI »

## *Conclusion générale*

Le présent travail est consacré à l'étude et l'élaboration de nanostructures à base de semi-conducteurs organique et inorganique PSiC / PANI obtenue par voie électrochimique. Cette structure a été élaborée et caractérisées dans le but de réaliser des capteurs chimiques. Pour ce faire, différentes techniques d'analyses ont été utilisées.

Nous avons entamé cette étude par l'élaboration et l'étude des propriétés structurales et optiques de deux types de couches minces de carbure de silicium SiC amorphes ( $a\text{-SiC:H}$  et  $a\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x\text{:H}$ ), élaborées par pulvérisation cathodique DC magnétron, et PECVD en utilisant une cible de silicium à fabrication. Cette étape est suivie par la formation de SiC poreux sur les couches élaborées, en adoptant l'anodisation comme méthode de traitement, dans un électrolyte à base d'HF, en variant le temps d'attaque. Par la suite ces surfaces ont été modifiées par dépôt de la polyaniline dopé à leurs surfaces, appliquées à l'élaboration de capteurs de gaz, pour la détection de vapeur d'ammoniac.

Les propriétés électriques, optiques et structurales du SiC en couches minces ont été déterminées par les techniques de : Spectroscopie d'ions secondaires, Infrarouge par Transformée de Fourier, Photoluminescence, et Microscopie Electronique à Balayage.

Les résultats ont montré que :

- ✓ L'analyse par spectroscopie FTIR a permis de mettre en évidence les modifications électrochimiques réalisées sur les surfaces SiC et PSiC, et l'électropolymérisation de la polyaniline
- ✓ L'attaque des couches minces par le procédé électrochimique (solution HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a permis d'obtenir des couches poreuses de différentes morphologies, avec des diamètres de pores variant, dépendant du type de dépôt ainsi le temps d'attaque. Plus le temps d'attaque est élevé plus la formation des nanopores est importante. Formation de trois couches de différentes épaisseurs (120-162) nm, dont les pores sont de forme semi- sphérique dans le cas du  $a\text{-SiC:H}$ . par contre des formes géométriques pyramidales inversées d'un diamètre qui varie entre (492- 528) nm caractérisent les couches  $a\text{-Si}_{1-x}(\text{CH}_3)_x\text{:H}$
- ✓ Les mesures de luminescence des deux types de couches PSC ont exhibé une émission de bandes bleue centrées autour de 400 nm et 422 nm, respectivement pour les deux types de couches minces de SiC/pSi(100), avec présence d'une faible émission d'une bande verte dans les couches  $a\text{-SiC:H}$  élaborées par pulvérisation

cathodique attribuée essentiellement aux états de défauts présents à la surface du matériau. De plus, l'intensité de la luminescence (PL) augmente avec le temps d'attaque, atteignant un optimum à 20mn

- ✓ Les résultats d'une série de caractérisations électriques courants-tension (I-V) et courant-temps (I- t) en contact d'ammoniac montrent que les deux structures PSiC/PANI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, PSiC/PANI-HCl peuvent être utilisées comme détecteurs de vapeur d'ammoniac grâce à une grande sensibilité et des temps de réponse et de recouvrement relativement courts, néanmoins, une sensibilité beaucoup plus prononcée a été obtenue pour la structure PSiC/PANi-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Enfin, les résultats de caractérisations obtenus, sont assez satisfaisants, ce qui nous encourage à continuer dans ce projet, et d'essayer d'améliorer les performances de nos capteurs telles que la stabilité dans le temps, la sélectivité .....), ce sont des résultats prometteurs pour un dispositif à base d'un matériau, qui est prometteur pour le futur.

## Références

- [1] N. Liu, X. Cai, Q. Zhang, Y. Lei, M.B. Chan-Park, *Electroanalysis*, 20, 558 (2008).
- [2] G. Bomchil, A. Halimaoui et R. Hérino, *Appl. Surf. Sci.*, 41/42, 604 (1989).
- [3] Wehrspohn, R. B., Chazalviel, J.-N., Ozanam, F.. "Macropore formation in highly resistive p-type crystalline silicon", *Electrochemical Society*, V.145, (1998), 2958-2961.
- [4] S. De Mayer, Etude d'une nouvelle filière de composants HEMTs sur technologie nitrure de galium. Construction d'une architecture flip-chip d'amplificateur distribué de puissance à très large bande, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2005).
- [5] Thèse de Magistère Mahjoub Saadia (Université Mantouri Constantine) 2010.
- [6] R.S. Remsdell, *Amer. Mineralogist*. 32 (1947) 64.
- [7] Yahia BERREHRAH, thèse de magistère, Université des sciences et de la technologie Houari boumediene, Juin 2010.
- [8] A. Keffous, Thèse de doctorat, faculté de physique, Université Houari Boumediene, janvier 2009.
- [9] I. EL Harrouni, Thèse de doctorat, Univ. Lyon (2004).
- [10] X. Kerbirou, Thèse de doctorat, Univ. D'orleans. (2006).
- [11] L. Mihai Bogdan Thèse de doctorat, Univ. Lyon (2002).
- [12] S. Hariech, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD), Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine (2009).
- [13] A. Brighet, Mémoire de Magister, Faculté de Physique, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, novembre 2008.
- [14] Kenza KAMLI, thèse de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, Avril 2013.
- [15] Y.M. Lei, Y.H. Yu, C.X. Ren, S.C. Zou, D.H. Chen, S.P. Wong, I.H. Wilson, *Compositional and structural studies of DC magnetron sputtered SiC films on Si(111)*; *Thin Solid Films* 365 (2000) 53.
- [16] MERAZGA SALOUA, thèse de doctorat, université des freres mentouri constantine, Mai 2015.
- [17] M.N.P. Carreno, I. Pereyra 'N-type doping in PECVD a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H obtained under 'Starving plasma condition' *J. Non.Cryst. Solids*, Vol.227-230 (1998) 483.
- [18] M.N.P. Carreno, I. Pereyra 'P-Type doping in a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>: H obtained by PECVD' *J. Non.Cryst. Solids*, Vol.266-269 (2000) 699.
- [19] M. Chappéy, "Composants à semiconducteurs réalisation, fonctionnement, caractéristique", Dunod, p8.
- [20] J.D. Chatelon, "Dispositifs à semi-conducteurs traité d'électricité, d'électronique et d'électrochimie", Neirynek-Dunod, p2.
- [21] H. Gerischer, *Z. Phys. Chem. N.F.*, Vol. 26, (1960), p223.
- [22] A. J. Bard, Larry. R. Faulkner, "Electrochimie, principes, méthodes et applications", Novembre 1982- Paris
- [23] J. O'Bockris and A.K.N. Reddy, "Modern Electrochemistry, chapitres 7 et 8, Vol. 2, plenum press, New York (1970).
- [24] S.R. Morrison, "Electrochemistry at semi-conductor and oxidized metal electrodes" Chapitres 2 et 3, Plenum press, New York 1980
- [25] A. Beladi, Thèse de magister en physique du solide, Université de Constantine (1994), p13.
- [26] Wehrspohn, R. B., Chazalviel, J.-N., Ozanam, F.. "Macropore formation in highly resistive p-type crystalline silicon", *Electrochemical Society*, V.145, (1998), 2958-2961.
- [27] Lehmann, V., "The Physics of Macropore Formation in Low Doped n\_Type Silicon", *Electrochemical Society*, V.140, n°10, (1993), 2836- 2843.
- [28] Propst, E. K., and Kohl, "The electrochemical oxidation of silicon and formation of porous silicon in acetonitrile", *Electrochemical Society*, V.141, (1994), 1006.
- [29] Chiboub, N., Bellal, F., Gabouze, N., Sam, S., "The growth of porous layer on resistive P-type Silicon in HF/ethylene glycol under illumination", *Material Science Forum*, V.480-481, (2005), 217-224, (2005).
- [30] Lehmann, V., Stengl, R., Luigart, A., "On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon", *Material Science and Engineering B*, V.11.
- [31] Nicolas-Debarnot, D. and Poncin-Epaillard, F., "Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors", *Analytica Chimica Acta*, V.475, (2003), 1-15.
- [32] Rao, P.S., Subrahmanya, S., and Sathyanarayana, D.N., *Inverse emulsion polymerization: a new route for the synthesis of conducting polyaniline. Synthetic Metals*, 2002. 128(3): p. 311-316.

- [33] Kim, Y., Fukai, S., and Kobayashi, N., Photopolymerization of aniline derivatives in solid state and its application. *Synthetic Metals*, 2001. 119(1-3): p. 337-338.
- [34] P. Rapta, A. Vargova, J. Polovkova, A. Gatial, L. Omelka, P. Majzlik, M. Breza, *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94, 1457.
- [35] T. Michinobu, H. Kumazawa, E. Otsuki, H. Usui, K. Shigehara, *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 2009, 47, 15, 3880.
- [36] Nouredine El Kamchi, thèse de doctorat, Université Lille1 science et technologie, Juin 2012.
- [37] Tiphaine MERIAN, thèse de doctorat, université de Maine, Mai 2009.
- [38] Gizdavic-Nikolaidis, M. and Bowmaker, G.A., Iodine vapour doped polyaniline. *Polymer*, 2008. 49(13-14): p. 3070-3075.
- [39] C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaró, *Organic thin-film transistors: A review of recent advances*, *IBM Journal of Research and Development*, 45, (2001), pp 11.
- [40] Guan, F., et al., Fabrication of patterned polyaniline microstructure through microcontact printing and electrochemistry. *Applied Surface Science*, 2004. 230(1-4): p. 131-137.
- [41] Alan G. MacDiarmid, "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 2001. 40(14): p. 2581-2590.
- [42] M. Debliquy. *Capteurs de gaz à semi-conducteurs. Techniques de l'ingénieur*, R2385, (2006).
- [43] F. Merdj, *Élaboration de polymères à base de polypyrrole : Application à la détection des substances toxiques (COVs)*, Mémoire de Magister, École Militaire Polytechnique, Bordj- El-Bahri, 2013.
- [44] P.R. Padole, *Studies on gassensors based on semiconductivemetaloxides*, Thèse de Doctorat, Amravati University, Amravati, 2002.
- [45] P. Fabry et C. Gondran, *Chimie-physique, mesure – Capteurs électrochimiques : Fonctionnement, utilisation, conception*, Édition Ellipses, Paris, 2008.
- [46] Y. Tak Kim, S.M. Cho, B. Hong, S.J. Suh, G.E. Jang and D.H. Yoon 'Annealing Effect on the Optical Properties of a-SiC: H Films Deposited by PECVD' *J. Mater. Trans*, Vol.43 (2002) 2058.
- [47] Y. Zhang, P. Du, R. Zhang, G. Han, W. Weng 'Structure and properties of hydrogenated amorphous silicon carbide thin films deposited by PECVD' *J. Non-Crystalline Solids* Vol.354 (2008) 1435.
- [48] Le Floch, F.; Thuaire, A.; Bidan, G.; Simonato, J.-P., "The electrochemical signature of functionalized single-walled carbon nanotubes bearing electroactive groups", *Nanotechnology*, V.20, n°14, (2009), 145705.
- [49] Audebert, P.; Miomandre, F., "Electrochemistry of conducting polymers". In *Handbook of Conducting Polymers*, vol. 3, Skotheim, T.; Reynolds, J. R., Eds. CRC Press: Boca Raton, 2006.
- [50] R. ACHOUR. *Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires .mémoire magister. Université El-Wad. 2013.*
- [51] J. Botsoa, *Synthèse de nanostructures de carbure de silicium et étude de leurs propriétés optiques*, Thèse de Doctorat; Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2008).
- [52] J. Pereira, *Analyses et comportements de particules créées dans un plasma radiofréquence basse pression en mélange méthane/azote*, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans (2007).
- [53] R. Botter, G. Bouchoux, *Spectrométrie de masse*, PE 2 615 (2008). *Techniques de l'Ingénieur Traité Analyse et Caractérisation*.
- [54] J. Hausselle, *Etude de la dégradation par chocs de têtes et cupules de prothèses de hanche en biocéramique*, Thèse de Doctorat, ENS des Mines Saint-Etienne (2007).
- [55] M.P. Schmidt, I. Solomon, H. Tran-Qhoc, J. Bullot 'Physics of low density of states a- Six C1-x H films' *J. Non. Cryst. Solids*, Vols.77 -78 (1985) 849.
- [56] I. Solomon, M. P. Schmidt, H. Tran-Quoc 'Selective low-power plasma decomposition of silane-methane mixtures for the preparation of methylated amorphous silicon' *Phys. Rev. B* Vol.38 (1988) 9895.
- [57] E. Galopin, L. Touahir, J. Niedziolka-Jonsson, R. Boukherroub, A.C. Gouget Laemmel, J-N. Chazalviel, F. Ozanam, S. Szunerits 'Amorphous silicon carbon alloys for efficient localized surface plasmon resonance sensing' *J. Biosens. Bioelectron*, Vol.25 (2010) 1199.
- [58] L.R. Tessler, I. Solomon 'Photoluminescence of tetrahedrally coordinated a-Six C1-x:H' *Phys. Rev.* Vol.52 (1995) 10962

- [59] M. Künle, T. Kaltenbach, P. Löper, A. Hartel, S. Janz, O. Eibl, K. G. Nickel, *c-Si-rich, a-SiC:H thin films: Structural and optical transformations during thermal annealing*, *Thin Solid Films*; 519 (2010) 151.
- [60] H. Shaik, K.H. Thulasi Raman, G. Mohan Rao 'Influence of Si-C bond density on the properties of a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> thin films', *Appl. Surf. Science* Vol.258 (2012) 2989.
- [61] R. Sundaran, E.S. Raj, K.S. Nagaraja. *Sensors and Actuators B: Chemical*. Vol. 99, (2004), p. 350.
- [62] S.J. Kim, J.Y. Park, S.H. Lee, S.H. Yi. *J. Phys., D. Appl. Phys.* Vol. 33, (2000), p.1781
- [63] Z.D. Sha ZD, X.M. Wu, L.J. Zhuge. *Applied Surface Science*, Vol. 252, (2006), p.4340
- [64] V. P. Parkhutik, F. Namavar, E. Andrade "Photoluminescence from thin porous films of silicon carbide" *Thin Solid Films*, Vol. 297, Issues 1-2, (1997), p229
- [65] J. Xu, J. Mei, Y. Rui, D. Chen, Z. Cen, W. Li "UV and blue light emission from SiCnanoclusters in annealed amorphous SiC alloys"
- [66] M.N. Fraga, M. Massi, I.C. Oliviera, H.S. Maciel, S.G.S. Filho, and R.D. Mansano, *J. Mater. Sci.* Vol.19 (2008) 835.
- [67] Pham V. Huong, J. Derouault, I. Solomon and H. Tran-Quoc 'Characterization of methylated amorphous silicon by IR and Raman spectroscopies' *Mater. Sci and Engineer*, Vol.B9 (1991) 249.
- [68] A.P. Kobzev, J. Huran, D. Maczka, and M. Turek, *Vacuum*, Vol.83 (2009) S124.
- [69] M.N. Fraga, M. Massi, I.C. Oliviera, H.S. Maciel, S.G.S. Filho, and R.D. Mansano, *J. Mater. Sci.* Vol.19 (2008) 835.
- [70] H. Shaik, K.H. Thulasi- Raman, G. Mohan Rao, 'Influence of Si-C bond density on the properties of a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> thin films' *Appl. Surf. Sci.*, Vol.258 (2012) 2989.
- [71] J.L. Touahir, A. Cheriet, D.A.D. Corte, J-N. Chazalviel, C. Henry de Villeneuve, F. Ozanam, I. Solomon, A. Keffous, N. Gabouze, M. Rosso 'Methylated silicon: A longer cycle-life material for Li-ion batteries' *J.Power Sources*, Vol.240 (2013) 551.
- [72] L. Touahir, A. Cheriet, D.A.D. Corte, J-N. Chazalviel, C. Henry de Villeneuve, F. Ozanam, I. Solomon, A. Keffous, N. Gabouze, M. Rosso 'Methylated silicon: A longer cycle-life material for Li-ion batteries' *J.Power Sources*, Vol.240 (2013) 551.
- [73] H.Colder, Thèse de Doctorat, Normandie (2005).
- [74] S. Kim, J. E. Spanier, I. P. Herman. *Jpn. J. Appl. Phys*, **Vol. 39**, (2000), p. 5875.
- [75] Jun. Xu, Ling.Yang, Yunjun.Rui, Jiaxin. Mei, Xin. Zhang, Wei. Li, Zhangyuan. Ma *Solid State Communications.*, Vol. 133, (2005), p565
- [76] M.N.P. Carreno, I. Pereyra 'P-Type doping in a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>: H obtained by PECVD' *J. Non.Cryst. Solids*, Vol.266-269 (2000) 699.
- [77] R. Saleh, L. Munisa, W Beyer, *Thin Solid Films*. 426 (2003) 117.
- [78] A. V. Vasin, Sh. Muto, Yu. Ishikawa, A.V. Rusavsky, T. Kimura, V.S. Lysenko, A.N. Nazarov, *Thin Solid Films*. 519 (2011) 2218.
- [79] M. Künle, T. Kaltenbach, P. Löper, A. Hartel, S. Janz, O. Eibl, Klaus-Georg Nickel, *Thin Solid Films*. 519 (2010) 151.
- [80] Mémoire de Doctorat en génie de l'environnement, TIGHILT Fatma Zohra.Ecole polytechnique 2013
- [81] A. Akoue Thèse de doctorat INSA Lyon, Décembre 2002
- [82] Ernesto Rivera-Grirch, thèse de doctorat , université de Montréal (2001).
- [83] Yuan, G. L.,Kuramoto, N and Su, S. J., "Template synthesis of polyaniline in the presence of phosphomannan", *Synthetic Metals*, V.129, (2002), 173-178.
- [84] Lehmann, V., Stengl, R., Luigart, A., "On the morphology and the electrochemical formationmechanism of mesoporous silicon", *Material Science and Engineering B*, V.11.
- [85] 233. Shacklette, L.W., Wolf, J.F., Gould, S., Baughman, R.H., "Structure and properties of polyaniline as modeled by single-crystal oligomers", *Chemical Physics*, V.88, n°6, (1988), 3955-3961
- [86] Ping, Z., Nauer, G.E., Neugebauer, H., Theiner, J., "In situ Fourier transform infrared attenuated total reflection (FTIR-ATR) spectroscopic investigations on the base-acid transitions of different forms of polyaniline. Base-acid transition in the leucoemeraldine form" *Journal of Electroanalytical Chemistry*, V.420, n°1-2, (1997), 301-306
- [87] Snauwaert, P., Lazzaroni, R., Verbist, J. and Gonbeau, D., *Springer Series in Solid State Sciences*, V.91, (1989), 301-304
- [88] W. Zhang, E. A. de Vasconcelos, H. Uchida, T. Katsube. A study of silicon Schottky diode structures for NO<sub>x</sub> gas detection. *Sensors and Actuators*, (2000), 154-156. [110] M. Rocchia, E. Garrone, F. Geobaldo, L. Boarino, and M. J. Sailor. Sensing CO<sub>2</sub> in a chemically modified porous silicon film. *Phys. Stat. Sol.*, (2003), 197, 365– 369.

## **Résumé**

*Dans ce travail, nous avons entrepris l'élaboration et l'étude des propriétés structurales et optiques des couches minces de carbure de silicium amorphe hydrogéné ( $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ), ( $a\text{-SiC:H}$ ). La croissance des couches a été réalisée par deux techniques : la pulvérisation cathodique DC magnétron, et en phase vapeur assisté par plasma PECVD. Cette étape est suivie par la formation de SiC poreux (PASC : SiC amorphe) par l'anodisation électrochimique dans un électrolyte à base de 5%HF (/10%)  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) / $\text{H}_2\text{O}$ , en faisant varier le temps d'attaque. Par la suite, La polyaniline (PANI) a été déposée par électropolymerisation sur les couches minces poreuses (PSiC). Les structures réalisées permettent l'élaboration et la caractérisation électrique des capteurs chimiques de type (métal-semi-conducteur). Les capteurs fabriqués ont été testés pour la détection de la vapeur d'ammoniac.*

*En conclusion, nous avons réalisé des capteurs dont la sensibilité dépend étroitement de la morphologie des couches minces.*

*Mots clés: couches minces SiC amorphe hydrogéné, poreux, PANI, capteurs.*