

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF
UFAS (ALGERIE)**

THESE

Présentée à la Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du Diplôme de

DOCTORAT D'ETAT

Option : Génie des Polymères

Par

Mr. : BENAMRANI Hassen

Thème

**Application à l'électronique moléculaire de couches
minces des matériaux organiques**

Soutenue le 25/06/2012 devant la commission d'examen :

M.T. Benaniba	Président	Prof.	Université F.A de Sétif
A. Zegadi	Directeur de thèse	Prof.	Université F.A de Sétif
A. Zouaoui	Co-Directeur de thèse	Prof.	Université F.A de Sétif
N. Chellali	Examineur	Prof.	Université de BBA
H. Djidjelli	Examineur	Prof.	Université A.M. de Bejaïa
S. Berrah	Examineur	M.C. classe A	Université A.M. de Bejaïa

A la mémoire de mes parents.

A ma femme Nora.

A mes enfants : Mohamed Amine, Malek Amani et Maroua Imene.

A toute la famille Benamrani.

Remerciements

Dieu merci de m'avoir donné l'énergie, la patience et le courage nécessaire à l'aboutissement de ce travail.

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été menés dans le laboratoire de recherche :

- Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semiconducteurs (LCCNS) de l'Université Ferhat Abbas - Sétif.*

Ma gratitude profonde et mes vifs remerciements au Prof. ZEGADI Ameer de l'Université Ferhat Abbas de Sétif, en sa qualité de directeur de thèse, pour sa disponibilité ainsi de m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, et pour avoir dirigé ce travail dans un esprit de confiance et d'amitié.

Je tiens à remercier Prof. ZOUAOUI Ahmed, co-directeur de thèse, qui m'a fait don de ses compétences, de ses connaissances et de son temps avec chaleur tout au long de ce travail.

Je suis honoré que Monsieur BENANIBA Mohamed Tahar, Prof. à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, ait accepté de présider le jury de ma thèse. Je le remercie chaleureusement. Je remercie aussi Monsieur CHELLALI Nacereddine, Prof. à l'Université de Bordj Bou-Arréridj, Monsieur DJIDJELLI Hocine, Prof. à l'Université A. Mira de Béjaïa, et Monsieur BERRAH Smail, Maître de Conférences à l'Université A. Mira de Béjaïa, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse en qualité d'examineurs. Que leurs remarques et leurs critiques soient les bienvenues.

Je tiens à remercier Messieurs Rouha Mustapha, Khaniche Brahim, Kesmia Abderrezzak, ainsi qu'à tous mes collègues du laboratoire et du département de génie des Procédés.

Mes remerciements vont à Mme Satour F.Z. pour l'aide portée sur la partie de simulation.

Je tiens également à remercier tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à l'élaboration de ce travail

Résumé

A la recherche pour remplacer le silicium et d'autres technologies des semiconducteurs en couches minces, et afin de développer une technologie à long terme en étant respectueux de l'environnement, qu'elle soit à faible coût et abondante, un intérêt croissant est aujourd'hui donnée aux matériaux organiques.

Notre objectif est de préparer des couches polymériques contenant des particules métalliques déposées sur une surface de matériau semiconducteur qui puissent avoir de meilleures propriétés électriques et qui pourraient être appliquées dans les domaines des nanotechnologies comme une alternative aux procédés existants impliqués dans la conception de circuits électroniques.

Ce travail consiste à l'élaboration de nouveaux matériaux composites par complexation et électroréduction de cuivre dans un film de poly (pyrrole acide benzoïque). La déposition du film de polymère sur un substrat de silicium monocristallin est faite par oxydation électrochimique en un milieu organique. L'incorporation de particules de cuivre dans le polymère est réalisée par trempage de l'électrode en une solution de sulfate de cuivre pour complexer les ions cuivriques, suivi par une électroréduction dans une solution aqueuse pour précipiter le cuivre. Afin de préparer le substrat de silicium monocristallin comme électrode pour l'électrodéposition, une étude approfondie sur son état de surface a été menée en utilisant la spectroscopie de photoacoustique. Une analyse des propriétés optiques utilisant cette technique sur l'effet de décapage à l'aide d'une solution chimique a été réalisée. Les techniques spectroscopiques de transmission-photoacoustique et d'impédance donnent des résultats en accord avec ceux de la spectroscopie de photoacoustique.

Nous analysons l'influence du substrat semiconducteur dans le dépôt du polymère en couches minces. Le procédé électrochimique utilisé est un potentiostat Voltalab/galvanostat contrôlé par un ordinateur. Dans la caractérisation, nous avons utilisé la voltamétrie cyclique (CV) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). On présente aussi les résultats préliminaires obtenus en utilisant la diffraction aux rayons X, la microscopie à force atomique (AFM) et quelques propriétés électriques obtenus des dispositifs ainsi élaborés.

Introduction générale 1

Chapitre I Généralités et définitions

I.1 Généralités sur les polymères organiques conducteurs..... 7

I.1.1 Introduction 7

I.1.2 Historique sur les polymères organiques conducteurs 7

I.1.3 Types de polymères conducteurs 8

I.1.3.1 Polymère conducteur électronique 8

I.1.3.1.1 Polymères conducteurs extrinsèques (PCE) 8

I.1.3.1.2 Polymères conducteurs intrinsèques (PCI) 9

I.1.3.2 Polymères conducteurs ioniques 9

I.1.4 Application des polymères conducteurs 9

I.1.4.1 Matériaux d'électrodes dans les générateurs électrochimiques 9

I.1.4.2 Transport électrique 10

I.1.4.3 Electrochromisme 10

I.2 Rappels sur les semiconducteurs 10

I.2.1 Bandes d'énergie et les semiconducteurs 10

I.2.2 Notion de métal, isolant et semiconducteur 10

I.2.3 Dopage des semiconducteurs 11

I.2.4 Types des semiconducteurs 11

I.2.4.1 Semiconducteurs de type n 12

I.2.4.2 Semiconducteurs de type p 12

I.2.5 Interface entre semiconducteur et électrolyte 13

I.2.5.1 Double couche 13

I.2.5.2 Couche de charge d'espace 14

I.3 Généralités sur les métaux de transition 15

I.3.1 Définition 15

I.3.2 Principe de l'électrodéposition 15

I.3.3 Généralités sur le cuivre 16

I.3.3.1 Description et propriétés de cuivre et ses alliages	16
I.3.3.2 Applications du cuivre et ses alliages.....	17
I.4 Généralités sur les électrodes modifiées	18
I.4.1 Introduction	18
I.4.2 Définition	18
I.4.3 Types d'électrodes modifiées	18
I.4.3.1 Electrodes modifiées par un film métallique	18
I.4.3.2 Electrodes modifiées par un film de polymères, cas du polypyrrole	19
I.4.3.3 Electrode modifiées par un film de polymères contenant des microparticules métalliques	20
I.5 Application des électrodes modifiées	20
I.6 Conclusion	22
Bibliographie	23

Chapitre II Propriétés du Silicium

II.1 Introduction.....	25
II.2 Méthode de production du silicium	25
II.2.1 Réduction de la silice	26
II.2.2 Purification du silicium	26
II.2.3 Principales méthodes d'élaboration du silicium	26
II.2.3.1 Méthode de Czochralski	27
II.2.3.2 La méthode de la Zone Fondue (FZ)	28
II.3 Structure cristalline	28
II.4 Structure de bande	30
II.5 Les défauts	30
II.5.1 Les lacunes	31
II.5.2 Les défauts interstitiels	31
II.5.3 Les défauts substitutionnels	31
II.5.4 Défauts de Frenkel et de Schottky	32
II.5.5 Les dislocations	33
II.5.6 Les défauts intrinsèques dans le silicium	33

II.5.6.1 Les vacants	33
II.5.6.2 L'interstitiel du silicium	34
II.6 Les propriétés électriques	35
II.6.1 La mobilité	35
II.6.2 La résistivité	36
II.6.3 Longueur de diffusion des porteurs minoritaires	37
II.6.4 Durée de vie des porteurs minoritaires	37
II.6.5 Vitesse de recombinaison de surface	38
II.7 Propriétés optiques	38
II.7.1 Coefficient d'absorption du silicium cristallin	38
II.7.2 Indice de réfraction réel	39
II.8 Propriétés thermodynamiques	40
II.8.1 La densité	40
II.8.2 Chaleur spécifique	40
II.8.3 Conductivité thermique	40
II.8.4 Température de fusion	40
II.9 Propriétés mécaniques	40
II.10 Le dopage	41
II.10.1 Les impuretés de dopage usuelles	41
II.10.2 Les niveaux profonds	42
II.11 Conclusion	42
Bibliographie	43

Chapitre III Effet photoacoustique dans les semiconducteurs

III-1 Introduction	46
III-2 Principe de base de la technique SPA	46
III-3 Spectromètre photoacoustique	47
III.3.1 Sources de radiations	48
III.3.2 Les modulateurs	48
III.3.3 La cellule photacoustique	48
III.4 Applications de la SPA	50
III.5 Avantages de la SPA	50
III.6 Modèle de Rosencwaig et Gersho : Modèle RG	51
III.6.1 Les équations du flux de chaleur	51
III.6.2 Production du signal acoustique	54
III.6.3 Détermination du coefficient d'absorption	55
III.7 Etude du signal PA selon le modèle RG	55
III.7.1 Influence de la fréquence de modulation	55
III.7.2 Influence du coefficient d'absorption sur la réponse PA	57
III.8 Conclusion	58
Bibliographie	59

Chapitre IV Analyse photoacoustique du silicium Cristallin

IV.1 Introduction	61
IV.2 Théorie de base	63
IV.3 Partie expérimentale	65
IV.4 Résultats et discussion	67
IV.4.1 Analyse photoacoustique des échantillons non-traités	67
IV.4.2 Effets du décapage	71
IV.4.3 Mesures par transmission-photoacoustique	73

IV.5 Conclusion	76
Bibliographie	78

Chapitre V Electrodeposition et Caractérisation de p-Si/Poly [acide 4-(pyrrol-1-yl- méthyl) benzoïque]-Cu

V.1 Traitement chimique de surface de silicium	80
V.2 Caractérisation du substrat (Si) par spectroscopie d'impédance	80
V.3 Caractérisation par voltampérométrie cyclique	82
V.3.1 Etude du comportement électrochimique de cuivre sur n - Si <100>	82
V.3.2 Etude cinétique de dépôt du cuivre sur le silicium	83
V.3.2.1 Influence de la vitesse de balayage	83
V.3.2.2 Influence de la concentration de la solution de cuivre	84
V.3.2.3 Influence du pH de la solution électrolytique	85
V.4 Caractérisation par chronoampérométrie	86
V.5 Etude électrochimique du monomère sur le silicium	88
V.5.1 Etude électrochimique du monomère sur le carbone vitreux	88
V.5.2 Etude électrochimique du monomère sur une électrode de silicium	89
V.5.2.1 Domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte	89
V.5.2.2 Electropolymérisation du monomère sur le silicium	90
V.6 Caractérisation par coulométrie	92
V.6.1 Electrodeposition du polymère à courant imposé	92
V.6.2 Influence du courant imposé	93
V.7 Etude de l'incorporation du cuivre dans les films de polymère	94

V.7.1	Technique de préparation d'une électrode modifiée par un film de polymère complexant avec des particules de cuivre	94
V.7.2	Incorporation du cuivre dans le poly [acide 4-(pyrrol-1-yl- méthyl) benzoïque]	95
V.7.2.1	Etude électrochimique du cuivre sur p-Si <100>	95
V.7.2.2	Effet du nombre d'incorporation sur la quantité du cuivre déposé	96
V.8	Caractérisation par spectroscopie d'impédance du matériau composite	97
V.8.1	Etude du matériau composite silicium/polymère	98
V.8.2	Etude du matériau composite silicium/polymère-cuivre	99
V.9	Caractérisation physique	100
V.9.1	Analyse structurale aux Rayons X	100
V.9.2	Analyse par AFM (Atomic Force Microscopy)	102
V.9.3	Caractérisation électrique	103
V.10	Conclusion	104
	Bibliographie	106

	Conclusion générale et perspectives	107
--	-------------------------------------------	-----

	Annexes	110
	Annexe A : Constantes de quelques matériaux	111
	Annexe B : Liste de symboles	113
	Annexe C : Production scientifique	115
	Annexe D : Curriculum Vitae	132

Introduction générale

Introduction générale

La recherche dans les semiconducteurs organiques a longtemps été un sujet d'intérêt scientifique pour de nombreux chimistes. Initialement, les physiciens et les ingénieurs ne considèrent pas les semiconducteurs organiques pour avoir une importance technologique du au manque de contrôle de la pureté du matériau et de son ordre structural par rapport à leurs homologues inorganiques comme le silicium ou l'arséniure de gallium [1-2].

Depuis plusieurs années, les nouveaux défis posés par l'évolution de l'électronique, la détection ou la photovoltaïque et la prévention des corrosion chimiques poussent les chercheurs à envisager le couplage de la microélectronique du silicium avec des métaux ou des matières organiques, donc la modification de l'interface de silicium est un point de passage obligé pour les développement futurs de ces domaines.

Les principales méthodes de dépôt métallique ou des films polymériques sur le silicium sont à ce jour le spin coating, l'évaporation ou le dépôt par chimisorption. Une voie alternative prometteuse pour créer un lien d'interface fort entre le silicium/métal ou silicium/polymère est la déposition par voie électrochimique.

Les électrodes modifiées sont des matériaux d'électrodes ayant subi un dépôt d'une substance à sa surface. Cette substance confère à cette nouvelle électrode toutes ses propriétés chimiques, physiques et optiques (propriétés électrochimiques, catalytiques, photochimiques etc...) des espèces adsorbée ou fixées à leur surface et donnant ainsi naissance au concept de l'électrode modifiée.

La modification de la surface d'une électrode par le dépôt d'un polymère contenant une espèce électroactive peut être réalisée selon deux procédures :

- à partir d'un polymère préformé portant sur son squelette l'espèce électroactive. Le dépôt est obtenu par immersion de l'électrode dans un solvant solubilisant le polymère électroactif ou par évaporation sur l'électrode d'une goutte de cette solution. Les polymères utilisés dans cette

procédure sont pour la plupart non conducteurs électroniques (tels que le polystyrène, par exemple).

- à partir de la polymérisation (utilisée dans notre mémoire), directement sur l'électrode, d'un monomère polymérisable substitué par des groupes électroactifs. La procédure la plus élégante, et la plus couramment utilisée maintenant, est la polymérisation électrochimique (appelée aussi électropolymérisation).

Le silicium est le matériau semiconducteur le plus utilisé commercialement, du fait de ses bonnes propriétés, et de son abondance naturelle ; il existe également des dizaines d'autres semiconducteurs utilisés, comme le germanium, l'arséniure de gallium ou le carbure de silicium.

Durant ces deux dernières décennies, de grands efforts de recherche et de développement ont été accomplis dans le domaine de la conversion photonique de l'énergie solaire. Ces recherches étaient plutôt orientées vers la conversion en énergie électrique avec le développement des cellules photovoltaïques, qui utilisent les semiconducteurs à faible largeur de bande interdite. Des résultats importants ont été obtenus dans ce domaine, avec des rendements de conversion en excès de 20 % au stade du laboratoire [3] pour le cas du composé $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$.

Les semiconducteurs organiques ont également trouvé une autre application dans le domaine de l'énergie solaire. Après la découverte des diodes par A.J. Heeger et son équipe [4-5], ils sont parvenus à créer une cellule photovoltaïque en plastique qui utilise donc l'énergie lumineuse pour produire un courant électrique. Néanmoins, l'énergie solaire plastique est encore en phase de développement et le rendement reste très inférieur à celui des cellules solaires classiques utilisant le silicium [6].

La technique de caractérisation spectroscopique de photoacoustique, dite (SPA), est devenue un instrument important vu son utilité dans la caractérisation des matériaux en étant unique dans son contrôle du canal de dé-excitations non radiatives [7].

Les origines de la spectroscopie photoacoustique remontent à la découverte de l'effet photoacoustique par Alexander Graham Bell en 1880. Bell a étudié le son émit par un échantillon solide placé dans une cavité scellée par une fenêtre en verre [8]. L'utilisation pratique de l'effet photoacoustique a dû attendre les progrès dans l'instrumentation et la théorie. En 1976 une théorie générale de l'effet photoacoustique a été développée par Rosencwaig et Gersho [9].

La spectroscopie photoacoustique est couramment utilisée dans l'analyse d'une variété de matériaux. Il s'agit d'une technique non destructive qui peut être appliquée à tous les types d'échantillons. Cette technique ne nécessite aucune préparation des échantillons. Elle a la capacité d'étudier des échantillons opaques et dispersants de lumière et l'aptitude d'analyser des profils en profondeur [10].

Le présent travail consiste en une contribution à la préparation et à la caractérisation des couches de cuivre et des polymères déposées sur des substrats de silicium de types n et p. Il consiste aussi en l'utilisation de la spectroscopie de photoacoustique dans l'analyse des propriétés optiques du silicium monocristallin. Notre objectif est de fabriquer des dispositifs à base de polymères conducteurs sur des substrats en silicium monocristallin, et c'est pour cela qu'une étude approfondie de la surface de ce dernier est nécessaire pour avoir une bonne adhésion entre le film polymérique et le silicium. Dans notre travail, on utilise la spectroscopie de photoacoustique et la spectroscopie d'impédance.

Cette thèse comprend cinq chapitres et elle est organisée comme suit :

- ✚ Le premier chapitre est consacré à des données théoriques, des généralités sur les polymères organiques, les semiconducteurs et à des rappels sur les électrodes modifiées et leur applications.
- ✚ Le deuxième chapitre est consacré à un rappel sur les propriétés physiques du semiconducteur Si, ce matériau est utilisé comme substrat dans les dispositifs réalisés dans ce travail.
- ✚ Dans le troisième chapitre, on revoit l'effet photoacoustique émergent d'échantillons solides. Dans ce sens, on a étudié en détail le modèle unidimensionnel proposé par Rosencwaig et Gersho pour le cas d'un échantillon solide composé d'une seule couche. C'est le modèle de base le plus utilisé dans l'interprétation des résultats pratiques. Une attention particulière est donnée à son application au silicium monocristallin.
- ✚ Dans le quatrième chapitre, une étude approfondie sur les propriétés optiques du silicium monocristallin est donnée. On a analysé l'effet du matériau de fond de la cellule photoacoustique sur les spectres obtenus. Une analyse en profondeur des échantillons est aussi donnée. L'effet de décapage de la surface de Si en utilisant une solution chimique a été étudié en utilisant la spectroscopie de photoacoustique. La technique de transmission-photoacoustique est enfin utilisée dans l'analyse des propriétés optiques du silicium monocristallin. Finalement, une comparaison entre ces deux modes d'opération est donnée.

✚ Le dernier chapitre consacré à l'élaboration et à la caractérisation des électrodes de silicium modifiées par un film de polymère contenant des particules métalliques de cuivre.

Une synthèse sur les résultats obtenus ainsi que les perspectives sont finalement discutés dans la conclusion générale.

Bibliographie

- [1] Franky So (Ed.), *Organic Electronics : Materials, Processing, Devices and Applications*, CRC Press (Taylor and Francis Group), Boca Raton, 2010.
- [2] F. Gardiner and E. Carter (Eds.), *Polymer Electronics – A Flexible Technology*, Smithers, Shawbury (GB), 2009.
- [3] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann and M. Powalla, *New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%*, Prog. Photovolt. **19** (2011) 894.
- [4] A.J. Heeger and G Yu, *Dual Function Conducting Polymer Diodes*, U.S. Patent 5,504,323, 1996.
- [5] A.J. Heeger, *Light Emission from Semiconducting Polymers: Light Emitting Diodes, Light-emitting Electrochemical Cells, Lasers, and White Light for the Future*, Sol. State. Commun. **107** (1998) 111.
- [6] D. Yogi Goswami (Ed.), *Advances in Solar Energy: An Annual Review of Research and Development*, Vol. 17, Earthscan, London (GB), 2007.
- [7] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, Wiley, New York, 1980.
- [8] A.G.Bell, Am. J. Sci. **20** (1880) 305.
- [9] A. Rosencwaig and A. Gersho, J. Appl. Phys. **47** (1976) 64.
- [10] M. Malinski and L. Chrobak, Opto. electron. Rev. **19** (2011) 46.

Chapitre I

Généralités et définitions

Dans ce chapitre, nous présentons des notions générales sur les polymères organiques conducteurs, les semiconducteurs, les métaux de transition, les électrodes modifiées et leur applications, suivi de quelques définitions et notions générales sur les métaux de transition tel que le cuivre. Nous clôturons ce chapitre par une description des techniques d'élaboration des électrodes modifiées et leurs domaines d'applications.

I.1 Généralités sur les polymères organiques conducteurs

I.1.1 Introduction

L'apparition des matériaux plastiques ou polymères obtenus par l'enchaînement d'un grand nombre d'unités (ou monomères) structurellement identiques a constitué l'une de révolutions industrielles les plus importantes du XX^e siècle. Tout en offrant une résistance et une plasticité souvent comparables à celles des métaux, les polymères présentent de très important avantages : ils sont plus légers, plus faciles à mettre en œuvre et leurs prix de revient est nettement moins élevé.

Aujourd'hui, les polymères ont envahi notre vie quotidienne, des biens de consommation les plus courant jusqu'aux l'application de pointe dans les secteurs de l'espace et de l'aéronautique.

I.1.2 Historique sur les polymères organiques conducteurs

La synthèse de polymères organiques remonte au début du 19^{ème} siècle. En 1862, Letheby a reporté que l'oxydation anodique de l'aniline dans une solution diluée d'acide sulfurique conduit à la formation d'une poudre brillante de couleur bleu nuit déposée sur l'électrode de platine. Celle-ci est insoluble dans l'eau, l'alcool, et les autres solvants organiques [1,2]. Des expériences antérieures ont démontré que l'oxydation de l'aniline conduit à des oligomères [3].

En 1979 Diaz et ses collaborateurs [4], ont produit le premier film flexible et stable, il s'agit du polypyrrole (PPy) ayant une grande conductivité (100 S/cm). Le film déposé à la surface de l'électrode est obtenu par oxydation électrochimique du monomère (pyrrole) en milieu acétonitrile sur une électrode de platine. De même, des films de polythiophènes (PTH) et de polyfuranne (PFU) ont été aussi obtenus par oxydation de leur monomère [5].

En 1977, Heeger et Mac Diarmid [6, 7], ont montré que le dopage de la polyaniline par l'iode donne un polymère ayant des propriétés métalliques, conduisant ainsi à une augmentation de la conductivité d'un ordre de grandeur de 10. Le succès de dopage de la polyaniline (PANI), équivalent dans la terminologie électrochimique à une oxydation ou une réduction. Ceci a encouragé les mêmes auteurs à tester la polyaniline comme électrode active dans les batteries rechargeables.

Les résultats prometteurs qui ont été trouvés, ont régénéré de grands efforts en vue de concevoir des batteries à bases de polymères organiques conducteurs conjugués. En même temps, des travaux sur l'étude d'autres polymères conducteurs ayant des propriétés similaires que celle de la polyaniline (PANI) ont été découvertes tels que le polypyrrole (PPY) et le polythiophène (PTh), (figure 1).

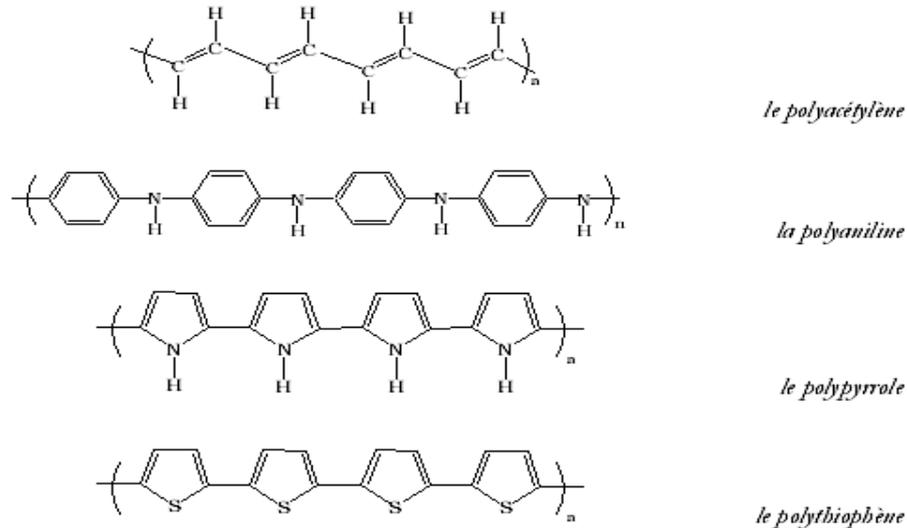


Figure 1: Structure de quelques polymères organiques conducteurs.

I.1.3 Types de polymères conducteurs :

Suivant la nature et de la conductivité, il existe deux types de polymère conducteurs :

- Polymère conducteur électronique.
- Polymère conducteur ionique.

I.1.3.1 Polymère conducteur électronique

En raison du déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance, il existe deux types de polymères conducteurs :

I.1.3.1.1 Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Ils sont constitués d'une matrice de polymères isolants mélangés à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou du carbone. On obtient alors un polymère dit "chargé", la conduction étant assurée par le perchlorate des particules introduites [8,9].

I.1.3.1.2 Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ce sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés; (figure 2). Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans le polymère pour assurer la neutralité électrique.

Quelques Structures conjuguées sont représentées dans la figure suivante.

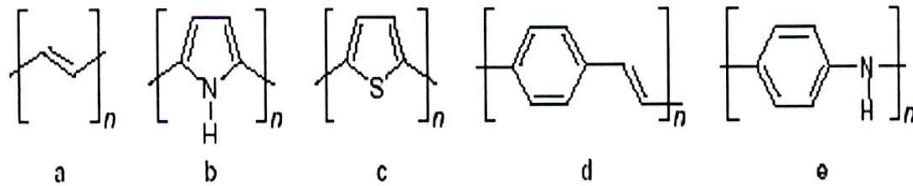


Figure 2: Structure conjuguée des PCI, avec (a) poly acétylène, (b) poly pyrrole, (c) poly thiophène, (d) polyphénylènevinylène et (e) polyaniline.

I.1.3.2 Polymères conducteurs ioniques

Les polymères conducteurs ioniques sont des complexes du type polymères/sels. La conduction est assurée par des ions nobles.

La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvataion du sel et une bonne mobilité des macromolécules [8].

I.1.4 Application des polymères conducteurs

Le champ d'application possible des polymères organiques conducteurs est extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété de caractéristiques que l'on peut obtenir avec ces systèmes : couches minces, matériaux poreux, élastiques, systèmes semiconducteurs ou métalliques. Les applications sur lesquelles se concentrent actuellement la recherche au niveau mondial sont : les batteries à électrodes en polymères conducteurs, le transport électrique, l'électrochromisme, la microélectronique, le photovoltaïque.

I.1.4.1 Matériaux d'électrodes dans les générateurs électrochimiques

Le polymère le plus utilisé dans les générateurs électrochimique est essentiellement le polyacétylène, en raison de la grande surface spécifique ($60 \text{ m}^2/\text{g}$) liée à la porosité du matériau ainsi que son potentiel d'oxydoréduction important (de 1 à 3V). Le principe consiste à doper l'une des électrodes avec des ions positifs (Li^+ par exemple) et l'autre avec des ions négatifs (ClO_4^- par exemple) dans une cellule appropriée [10], ce qui provoque une différence de potentiels entre les deux électrodes. L'énergie massique d'une telle batterie semble raisonnable (40 à $100 \text{ W}/\text{kg}$), et sa puissance massique serait très intéressante ($1 \text{ kW}/\text{kg}$).

I.1.4.2 Transport électrique

L'avantage d'un polymère conducteur par rapport aux métaux (conducteurs classiques) pour le transport électrique réside dans sa densité proche de 1 (comparée à 8,9 pour le cuivre). On peut donc envisager des câbles légers, particulièrement intéressantes pour le transport électrique au fond des mers ou pour tout matériel embarqué (automobile, avion et satellite) [11].

I.1.4.3 Electrochromisme

La plupart des polymères organiques conducteurs montrent un changement de couleur en fonction de leur degré d'oxydoréduction. A titre d'exemple, on peut citer le

polythiophène. Une simple variation de potentiel électrique conduit à un changement de couleur du film mince qui passe de la couleur bleu nuit à la couleur rouge brique. Les caractéristiques obtenues ont permis d'envisager la mise au point d'ecrans plats pour affichage ou pour télévision.

I.2 Rappels sur les semiconducteurs

I.2.1 Bandes d'energie et les semiconducteurs

Les propriétés électroniques des solides sont habituellement décrites en termes de modèles des bandes, qui traitent du comportement d'un électron évoluant dans le champ créé par le noyau atomique et tous les autres électrons [12-13]. La figure (3) indique qu'un isolant électrique comporte une bande de conduction dont le niveau d'énergie est beaucoup plus élevé que celui de la bande de valence. Peu d'électrons acquièrent suffisamment d'énergie pour franchir la largeur de la bande interdite (E_g), située entre ces deux bandes. Les isolants sont donc de très mauvais conducteurs d'électricité. Cependant, pour une situation dans laquelle la largeur de la bande interdite est faible à franchir, le matériau peut conduire plus au moins l'électricité. Cette situation correspond à la bande d'énergie d'un semi-conducteur[14].

I.2.2 Notion de métal, isolant et semiconducteur

Selon les propriétés électriques des éléments, on distingue 3 types de matériaux :

- a) **Les métaux :** ils sont caractérisés par des électrons de valence complètement délocalisés et une très bonne conductivité électrique. On peut citer comme exemple l'or, l'argent et le cuivre.

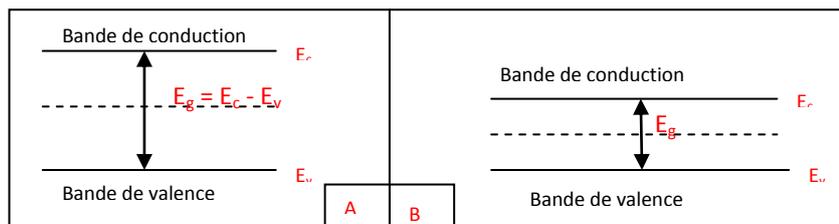


Figure 3: Structure des bandes dans **A**- les isolants et **B**- les semiconducteurs.

- b) **Les semiconducteurs:** ils sont caractérisés d'une part, par une bande interdite entre la bande de conduction et la bande de valence et d'autre part, par une conductivité moyenne. Les semi-conducteurs ont des propriétés intermédiaires entre conducteur et isolants. La résistivité électrique est comprise entre 10^{-4} et 10^{-6} $\Omega.m$; elle est supérieure à celle des conducteurs (10^{-8} $\Omega.m$) et inférieure celle des isolants (10^{22} $\Omega.m$).

- c) **Les isolants:** ils sont caractérisés par une plus grande bande interdite que celles des semiconducteurs et une mauvaise conductivité.

I.2.3 Dopage des semiconducteurs

Le dopage par addition des substances en quantité contrôlée conduit à une amélioration de la capacité des semiconducteurs pour le transport du courant [15]. Ces impuretés (substances) influent sur le nombre d'électrons présent dans la couche externe, leur taille atomique devra être voisine de celle du cristal. Pour le silicium de numéro atomique 14, les dopants possibles sont d'une part, le bore ($Z=3$) et l'aluminium (13) et d'autre part, le phosphore ($Z=15$) et l'arsenic ($Z=32$). La conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la quantité d'impuretés introduite dans le cristal. Cependant, au-dessus de 10^{19} atomes de dopants/cm³ (soit 1 pour 10000 atomes de silicium), l'édifice cristallin tend à se désorganiser. Il est à noter que le dopage produit deux types de semiconducteurs.

I.2.4 Types des semiconducteurs

Un concept important qui intervient pour les semiconducteurs est celui du niveau de Fermi, E_F . On le définit comme l'énergie pour laquelle la probabilité d'occupation d'un niveau énergétique est $\frac{1}{2}$. Pour un semiconducteur de type n , E_F se trouve légèrement au-dessous de la limite de bande de conduction. De même, pour le semiconducteur de type p , E_F se trouve juste au-dessus de la limite de la bande de valence.

I.2.4.1 Semiconducteurs de type n

Dans ce type de semiconducteurs, la conductivité électrique peut être attribuée aux électrons de la bande de conduction, qui sont les transporteurs principaux, les trous qui participent dans une moindre mesure à la conductivité sont les transporteurs secondaires [16]. Lorsqu'on dope un cristal de silicium avec une quantité minimale de phosphore, les atomes de phosphore comportent 5 électrons de valence, tandis que les atomes de silicium ont 4 électrons. Pour s'intégrer à la structure du silicium, chaque atome de phosphore doit céder un électron. Comme l'indique l'illustration dans la figure 4, le niveau d'énergie des atomes de phosphore dits donneurs est très proche de la bande de conduction. L'énergie thermique peut à elle seule entraîner le passage des électrons de valence (supplémentaire) à la bande de conduction et les atomes de phosphore se transforment en ions immobiles, P^+ [14].

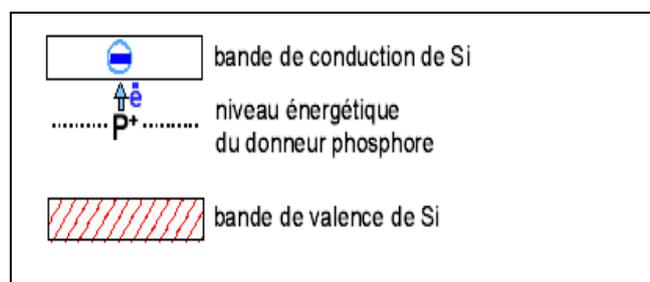


Figure 4 : Bandes d'énergie d'un semiconducteur extrinsèque de type n .

I.2.4.2 Semiconducteurs de type p

Introduisons dans un cristal un atome de l'aluminium qui n'a que de 3 électrons dans sa couche externe. Il mettra en commun ses 3 électrons avec les 3 des 4 de silicium voisins, la figure 5 indique que le niveau d'énergie des atomes d'aluminium, dit accepteurs, se situe légèrement au dessus de la bande de valence. Les électrons passent donc facilement de la bande de valence au niveau accepteur, ou il forment des ions négatifs immobiles (Al⁻) et se crée simultanément des phototrous dans la bande de valence. Etant donné que la conductivité électrique dans les semiconducteurs de ce type p est essentiellement attribuable au déplacement des phototrous [14].

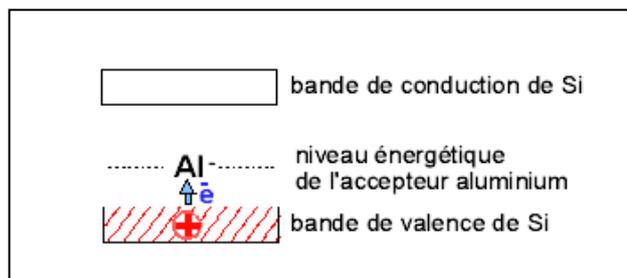


Figure 5 : Bande d'énergie d'un semi-conducteur extrinsèque de type <p>.

I.2.5 Interface entre semiconducteur et électrolyte

La mise au contact d'une électrode semiconductrice (ESC) avec une solution contenant un couple rédox (dont les constituants sont supposés non réactifs vis-à-vis du matériau de l'électrode) tend à produire comme avec une électrode métallique, un état d'équilibre caractéristique du couple rédox au sein de la solution. Compte tenu du développement de E_F en deux termes, dont l'un est lié au potentiel électrique local ϕ , cette égalisation des niveaux de Fermi à l'équilibre se traduit par l'établissement entre les deux phases (ESC et solution) d'une différence de potentiels électrique (interne) $\Delta\phi_{eq}$ (ddp de Galvani), dont la valeur est déterminée par les caractéristiques thermodynamiques des constituants de l'équilibre électrochimique mis en jeu.

Cette ddp électrique s'établit dans une zone de très faible épaisseur de part et d'autre de l'interface, dans laquelle existe par conséquent un champ électrique. Ce champ est responsable de l'accumulation de charges opposées de part et d'autre de l'interface (de la même manière que se charge un condensateur). La charge totale est liée à la ddp globale $\Delta\phi = \phi^{ESC} - \phi^{sol}$ et à la capacité C de l'interface, soit [16]:

$$q_{ESC} = q_{sol} = C \Delta\phi \quad (I-1)$$

(q et C sont considérées par unité d'aire de l'interface).

Habituellement, la densité de charge libre qui existe dans le semiconducteur est extrêmement faible comparée avec la densité de charge libre qui existe dans la solution électrolytique.

Cela résulte en une distribution de la charge étendue à travers une plus grande région dans le semiconducteur que dans l'électrolyte, la charge électrique est constituée par un excédent d'anions sur les cations (charge < 0) ou inversement (charge > 0) selon le signe de

$\Delta\phi$.

I.2.5.1 Double couche

L'étude des interfaces métal/solution a montré que, du côté de cette dernière, cet excédent se trouve réparti dans une couche dite couche diffuse (couche de Gouy Chapman), où les ions solvatés de signes contraires ont leurs concentrations qui s'égalisent progressivement en s'éloignant de l'électrode, cette couche diffuse étant séparée de la surface de l'électrode par la couche dite de Helmholtz (couche compacte, sans charge électrique dans l'idéal) ; d'où la dénomination de double couche électrique donnée à l'ensemble. L'épaisseur de la couche de Helmholtz est de l'ordre de 3 à 4 Å, tandis que la couche diffusée peut s'étendre sur plusieurs dizaines d'Angströms, selon la concentration de l'électrolyte. Tandis que l'épaisseur varie en sens inverse de cette dernière.

I.2.5.2 Couche de charge d'espace

Du côté de l'électrode, la distribution de la charge qui contrebalance celle de la couche ionique d'un métal est différente à celle d'un semiconducteur. Dans un semiconducteur, où la densité de porteurs libres est beaucoup plus faible que dans un métal, la charge se répartit dans une couche de plusieurs dizaines d'Angströms d'épaisseur, appelée par les physiciens du solide couche de charge d'espace (analogue à la couche ionique diffuse précédente ; figure 6.

En effet, la couche de charge d'espace étant équivalente à une capacité C_{SC} en série avec la capacité de la couche de Helmholtz C_H , et la charge dans les deux couches étant la même en valeur absolue, on peut écrire, en conséquence de la relation (I-1), que:

$$\frac{\Delta\phi_{SC}}{\Delta\phi_H} = \frac{C_H}{C_{SC}} \quad (I-2)$$

La capacité différentielle C globale d'une interface ESC/solution, seule accessible expérimentalement, est exprimée en fonction de C_{SC} et C_H par la relation :

$$1/C_d = (1/C_H) + (1/C_{SC}) \text{ (capacités en série).}$$

La conséquence essentielle de variation du potentiel électrique ϕ dans le semiconducteur près de l'interface est la variation des niveaux d'énergie électronique (qui varient comme $-q_e\phi$, où q_e représente la charge électrique élémentaire dans la couche de charge d'espace, où se produit ainsi une courbure des bandes de conduction et de valence. Ainsi, les valeurs de n et p à la surface sont les suivantes:

$$n_{surf} = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{q_e}{K_B T} \cdot \Delta\phi_{SC}\right) \quad (I-3)$$

$$p_{surf} = p_0 \cdot \exp\left(\frac{q_e}{K_B T} \cdot \Delta\phi_{SC}\right) \quad (I-4)$$

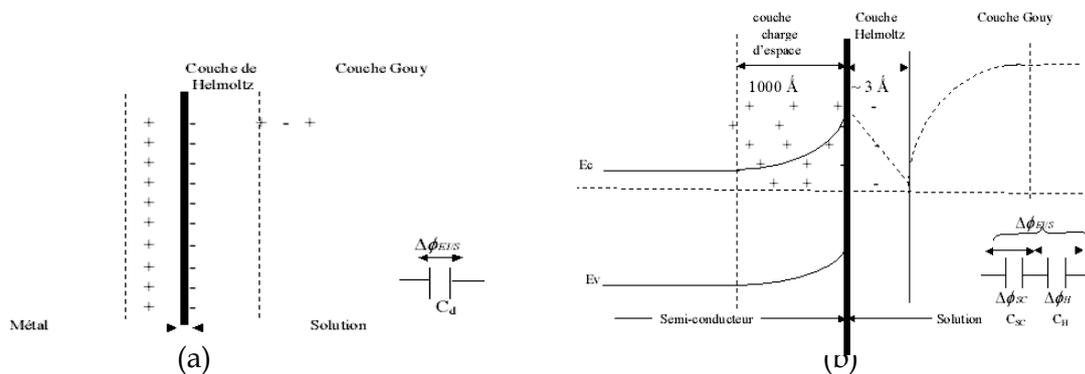


Figure 6: Structure de l'interface : (a) métal/solution (b) semi-conducteur/solution.

I.3 Généralités sur les métaux de transition

I.3.1 Définition

La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une couche d'orbital incomplètement saturée en électrons. Les 5 orbitaux d se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des règles de Hund. Celle-ci est basée sur un principe empirique, lorsqu'une couche d'orbitale est occupée par des électrons, la distribution s'effectue de manière à ce que les électrons occupent un nombre maximal d'orbitales de cette couche.

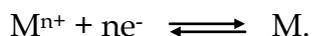
Une autre caractéristique des métaux de transition est la facilité de former des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons (ligands). Ceux-ci s'unissent aux métaux de transition par des liaisons de coordination (ou liaison dative), nettement plus faible que la liaison de covalence.

I.3.2 Principe de l'électrodéposition

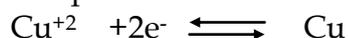
Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les propriétés désirées : esthétique, magnétique et/ou électrique. Le principe de l'électrodéposition est très simple: c'est une électrolyse. Il s'agit de réactions redox qui sont déclenchées par une source de courant. Cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnels.

Le bain d'électrolyse constitue la plupart du temps, l'élément critique de la cellule. Il contient le sel métallique approprié (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels). Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt métallique constitue la cathode d'un montage électrolytique, l'électrolyte dans lequel il baigne contenant des ions métalliques M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode. L'ion métallique est

neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



A titre d'exemple:



Le dépôt des métaux peut être effectué soit à potentiel imposé correspondant au pic de réduction de l'ion, soit par balayage successif. Il dépend essentiellement du matériau, de l'électrolyte et du milieu réactionnel (solvant, pH, concentration). Dans notre travail nous nous intéressons au dépôt du cuivre.

I.3.3 Généralités sur le cuivre

La découverte du cuivre et ses premières utilisations remontent au néolithique, environ 8000 ans av J. C. Déjà à l'époque, les contemporains de l'Age de la pierre connaissaient la malléabilité du métal, rencontré à l'état natif, qui permettait de fabriquer de façon simple des outils en les modelant par martelage.

I.3.3.1 Description et propriétés de cuivre et ses alliages

Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. Il est de couleur rougeâtre résiste à l'air et à l'eau mais, il se patine lentement en présence de carbonate. Le cuivre exposé à l'air s'oxyde lentement en formant une patine de couleur verte, caractéristique de certains édifices ou statue.

Avec l'or, le seul métal naturellement coloré, Le meilleur conducteur de l'électricité et la chaleur après l'argent. Présence moyenne dans l'ensemble de l'écorce terrestre: 55 g à la tonne est cependant assez faible. On le trouve le plus fréquemment sous forme de sulfure ou de sulfosel, le cuivre est rarement utilisé pur.

Le cuivre offre à cet égard les meilleures caractérisations après l'argent, métal plus rare et plus cher. Grâce à ses nombreuses propriétés, le cuivre est un élément moteur de la modernité. Les principales caractéristiques de cuivre sont résumées dans les tableaux 1 à 4.

Tableau 1 : *Caractéristiques chimiques de cuivre.*

Nom, Symbole, Numéro	Cuivre, Cu, 29
Série chimique	Métaux de transition
Groupe, Période, Bloc	11, 4, d
Masse volumique, Dureté	8920 kg/m ³ , 3
Densité	8,94
Volume molaire	7,09 cm ³
Couleur	Cuivré, métallique

Tableau 2 : *Propriétés atomiques.*

Masse atomique	63,536 g/mole
Numéro atomique	29
Rayon atomique	135(145) pm
Rayon de covalence	138 pm

Rayon de Van der Waals	140 pm
Rayon ionique	73 pm
Configuration électronique	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹
Electrons par niveau d'énergie	2, 8, 18, 1
Etats d'oxydation (oxyde)	2,2, 1(faiblement basique)
Structure cristalline	Cubique face centrée

Tableau 3 : *Propriétés physiques.*

Etat de la matière	solide
Température de fusion	1357,6 K (1084,6°C)
Température de vaporisation	2840 K
Volume molaire	7,11 × 10 ⁻⁶ m ³ /mol
Energie de vaporisation	300,3 kJ/mol
Energie de fusion	13,05 kJ/mol
Pression de la vapeur	0,0505 Pa à 1358 K
Vélocité du Son	3570 m/s à 293,15 K
Résistivité électrique	1,73 × 10 ⁻⁸ Ω.m
Module d'élasticité	12 × 10 ⁻³ h bar*
Susceptibilité magnétique	- 0,086

Tableau 4 : *Divers propriétés.*

Electronégativité	1,9 (Echelle de Pauling)
Capacité calorifique spécifique	380 J/(kg ² K)
Conductivité électrique	59,6 × 10 ⁶ S/m
Conductivité thermique	401 W/(m ² K)
Coefficient de dilatation linéaire	1,7.10 ⁻⁵ °C ⁻¹
1 ^{er} Potentiel d'ionisation	745,5 kJ/mol
2 ^e Potentiel d'ionisation	1957,9 kJ/mol
3 ^e Potentiel d'ionisation	3555 kJ/mol
4 ^e Potentiel d'ionisation	5536 kJ/mol
Potentiel d'électrode normal	+ 0,52

I.3.3.2 Applications du cuivre et ses alliages

Grâce à ses propriétés, en particulier sa grande conductivité électrique et thermique, sa bonne résistance à la traction, sa malléabilité, sa ductilité, son point de fusion élevé, ses

propriétés non magnétiques et sa résistance élevée à la corrosion, le cuivre est utilisé dans de nombreux domaines :

- ✚ Dans toute l'industrie électrique, comme la distribution de l'énergie électrique, la fabrication du matériel électrique et des composants électronique. A titre d'exemple, 95% des fils conducteurs d'un airbus sont en cuivre.
- ✚ Dans l'industrie métallique telles que la fabrication de pièces de monnaie, les ustensiles de cuisine, la robinetterie, les pompes et canalisations d'eau de mer.
- ✚ Aux laboratoires, on peut citer son utilisation comme cible dans les tubes à rayons X pour la diffraction sur poudres.

I.4 Généralités sur les électrodes modifiées

I.4.1 Introduction

Au cours des premières décennies du vingtième siècle, l'étude des réactions électrochimiques était limitée à l'utilisation de surfaces métalliques ou d'oxydes métalliques.

Dès le début des années 70, une nouvelle approche concernant la conception des électrodes fut proposée par Lane et Hubbard [17]. Cette méthode consiste en la fixation d'une substance à la surface de l'électrode. Ces nouvelles interfaces connues sous le nom d'électrodes modifiées ont pour objet d'améliorer la réactivité et la sélectivité des réactions électrochimiques.

I.4.2 Définition

Les électrodes modifiées sont des matériaux d'électrodes ayant subi un dépôt d'une substance à sa surface. Cette substance confère à cette nouvelle électrode toutes ses propriétés chimiques, physiques et optiques (propriétés électrochimiques, catalytiques, photochimiques, etc...) des espèces adsorbées ou fixées à leur surface et donnant ainsi naissance au concept de l'électrode modifiée.

I.4.3 Types d'électrodes modifiées

I.4.3.1 Electrodes modifiées par un film métallique

En 1986, Pletcher et collaborateurs ont utilisé une électrode de carbone vitreux sur laquelle est déposée électrochimiquement du nickel métallique, il est à noter que la couche du nickel se renouvelle constamment et en même temps que l'évolution de la réaction d'hydrogénation [18,19].

Cette nouvelle électrode présente un avantage considérable qui réside dans la reproductibilité de la surface active et qui se fait par dépôt uniforme du nickel.

I.4.3.2 Electrodes modifiées par un film de polymères, cas du polypyrrole

La formation électrochimique de polymères semiconducteurs est un processus bien particulier qui présente cependant des similitudes avec l'électrodépôt des métaux comme le passage par une nucléation suivie d'une étape de croissance de phase [20].

La différence majeure réside dans le fait que les espèces chargées, précurseurs du polymère, sont produites initialement par l'oxydation du monomère à la surface de l'électrode pour l'obtention d'un film de polymère. Ceci implique la possibilité de nombreuses réactions chimiques et électrochimiques qui compliquent le mécanisme d'électropolymérisation. Si celui-ci laisse encore plusieurs questions en suspens concernant le rôle exact des oligomères dans le stade initial de dépôt, les méthodes électrochimiques ont néanmoins permis de définir les grandes étapes de la polymérisation.

Le premier stade électrochimique (E) de l'électrosynthèse consiste à oxyder le monomère en un radical cation, avec départ d'un électron du doublet électronique de l'azote. La seconde étape est moins bien connue. Pour certains auteurs le dimère est formé par couplage de deux radicaux cations, alors que d'autres proposent une attaque électrophile d'un radical cation sur une unité monomérique [21].

La réaction se poursuit par une déprotonation du dimère, conduisant à sa réaromatisation. Cette dernière constitue l'axe principal du stade chimique (C).

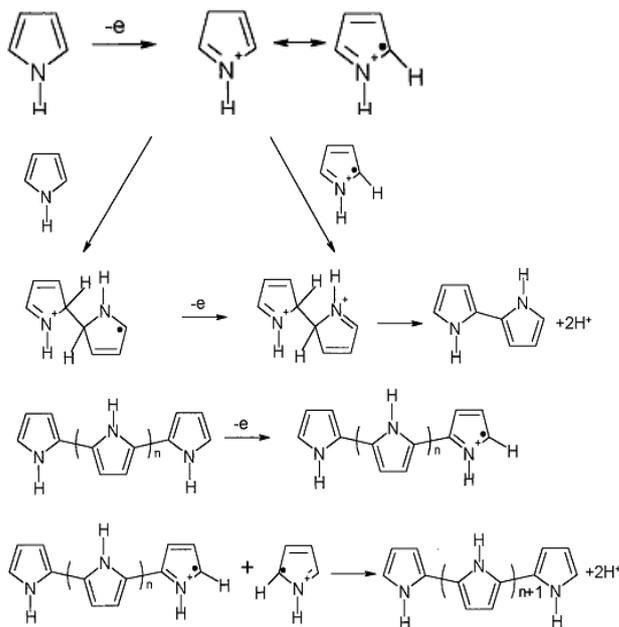


Figure 7: Mécanisme redox de polypyrrole [21].

Le dimère s'oxyde électrochimiquement plus facilement que le monomère, il se présente sous forme radicalaire et subit un nouveau couplage. Le potentiel d'oxydation des oligomères diminuant avec la croissance des chaînes, l'électropolymérisation se poursuit en passant par des stades successifs électrochimiques et chimiques selon un schéma général de type E(CE), comme le montre la Figure 7, jusqu'à ce que les oligomères de masse moléculaire élevée deviennent insolubles dans le milieu électrolytique et précipitent à la surface de l'électrode. On obtient alors, une couche mince noire de polymère absorbée à l'électrode qui constitue le composé réactif de la source.

I.4.3.3 Electrode modifiées par un film de polymères contenant des microparticules métalliques

L'incorporation de microparticules métalliques dans les films de polymères est essentiellement réalisée selon deux méthodes resumées dans la Figure 8.

✓ Methode A: Réduction directe de l'EM dans une solution de sel métallique

Dans cette technique, l'incorporation du palladium dans le film de polymère s'effectue par réduction directe de l'électrode modifiée à potentiel imposé dans une solution aqueuse de K_2PdCl_4 , sans passer par une étape indépendante d'échange d'ions (Figure 8, voie A).

✓ Methode B: Echange d'ions, puis réduction électrochimique

Ce cas, consiste en une simple immersion de l'électrode modifiée dans une solution aqueuse de K_2PdCl_4 . Les anions $PdCl_4^{2-}$ s'échangent avec les contre ions ClO_4^- initialement présents dans le film de polymère, après rinçage à l'eau pour éliminer l'excès des anions non retenus dans le film, puis une réduction électrochimique au potentiel de $-0,2$ V/ECS en milieu aqueux exempt de palladium permet de précipiter le palladium dans le film de polymère (Figure 8, voieB).

Le processus d'incorporation peut être répété plusieurs fois pour augmenter la quantité du catalyseur. Il est à noter que cette méthode conduit à une meilleure distribution des particules dans le film de polymère.

I.5 Application des électrodes modifiées

Les domaines d'application des électrodes modifiées par des films de polymères contenant des particules métalliques sont larges et nombreux, on peut citer par exemple l'électrocatalyse, l'électroanalyse, l'électrosynthèse.

Nous nous limiterons dans cette application à la description de l'hydrogénation électroalytique des composés organiques insaturés comme un exemple.

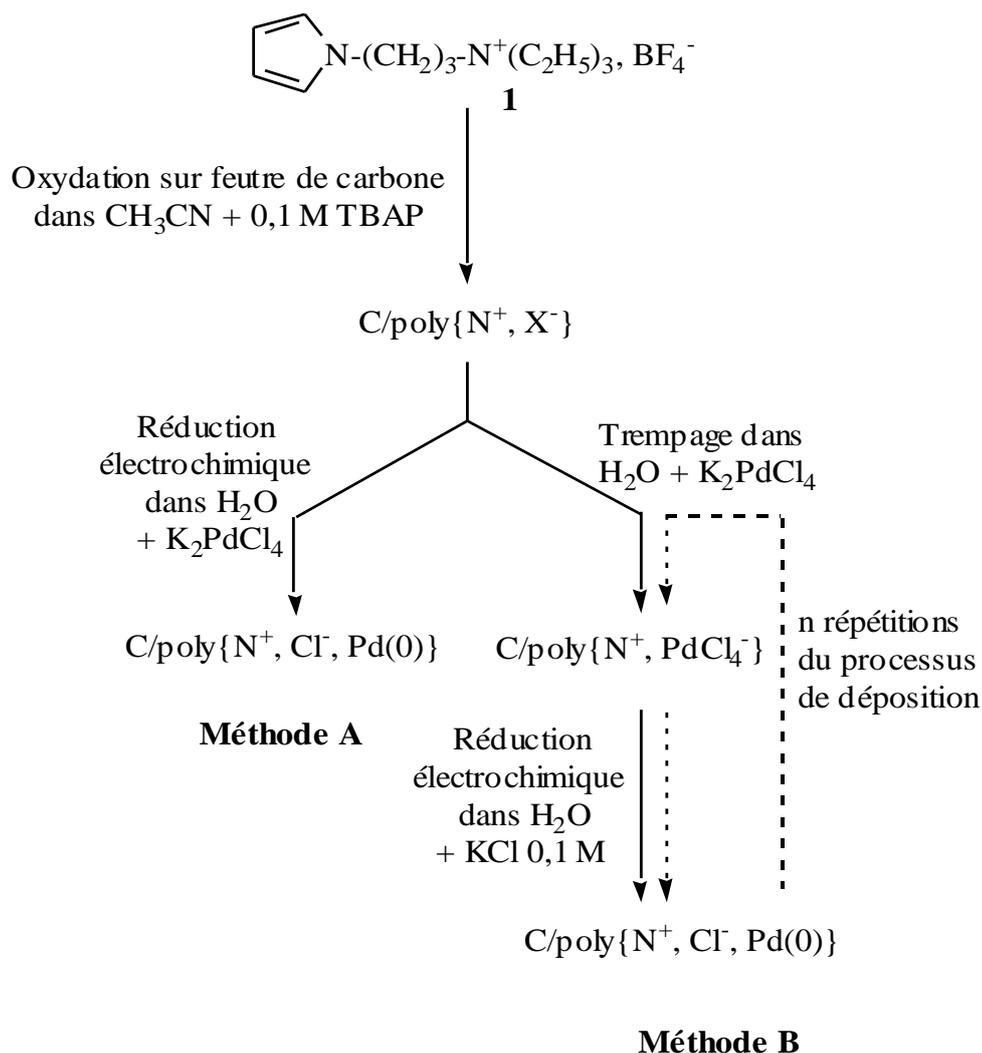


Figure 8: Techniques de préparation d'une électrode modifiée par un film de polymère complexant contenant des microparticules de palladium. (A) Réduction électrochimique directe ; (B) Réduction après une procédure d'échange d'ions.

Les premiers travaux sur les électrodes modifiées par des films de polymères contenant des particules de métaux nobles pour l'hydrogénation électrocatalytique des composés organiques ont été mises au point dans le laboratoire d'électrochimie organique et de photochimie Rédox (LEOPR) à Grenoble [22]. Il a été montré que

l'incorporation de particules de métaux nobles tels que le palladium, le platine, le rhodium et le ruthénium dans des films de poly(pyrrole-viologène), permet de réaliser des électrodes modifiées très efficaces pour l'hydrogénation électrocatalytique de certains composés organiques en milieu hydroorganiques (eau-alcool) [23].

Dans ce polymère, le groupe viologène assure le transport des électrons à un potentiel (-0.5 V) où la réduction des protons en hydrogène est en milieu acide ($\text{pH} \leq 4$). Cette réduction est catalysée par les microparticules de métaux nobles, permettant ainsi l'hydrogénation de substrats organiques insaturés. La technique de fonctionnement de ces électrodes modifiées est représentée dans la Figure 9.

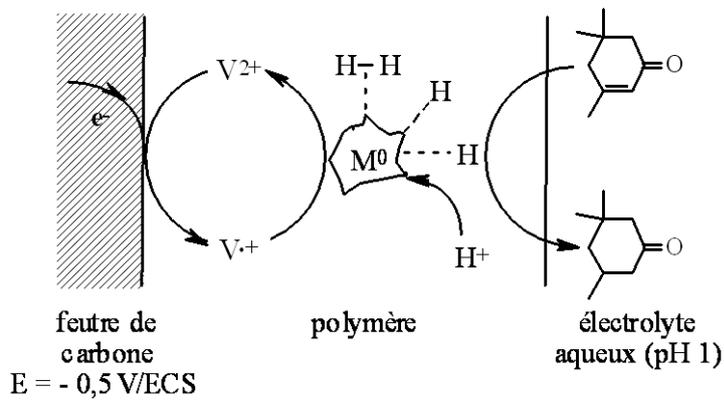


Figure 9: Hydrogénation électrocatalytique d'une oléfine sur une électrode C/poly(pyrrole-viologène)-M(0) ; M est Pd ; Pt ou Rh. $V^{2+}/V^{\bullet+}$ est le couple redox dication/radical cation des groupes 4,4'-bipyridinium attachés à la matrice polypyrrolique [23].

I.6 Conclusion

Dans ce chapitre, on a rappelé quelques généralités et donné quelques définitions sur les polymères et les semiconducteurs, en général, et sur les polymères conducteurs et les électrodes modifiées, en particulier.

Bibliographie

- [1] H. Lethaby, J. Chem. Soc. **15** (1962) 161.
- [2] J. Heinze; Topics in Current Chemistry **152** (1990) 1.
- [3] F. Goppelsroeder, Comptes Rendus, J. Springer Link. **331** (1976) 1392.
- [4] A.F. Diaz, K.K. Nanazawa et G.P. Gardini, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1979) 635.
- [5] G. Tourillon et F. Garnier; J. Electroanal. Chem. **135** (1982) 173.
- [6] H. Shirakawa, E. J. Louis, A.G. Mac Diarmid, C.K. Chiang et A.F. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1977) 578.
- [7] C.K. Chiang, A.F. Heeger, Y.W. Park, H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Mac Diarmid, J. Chem. Phys. **69** (1978) 5098.
- [8] S. Etienne et L. David, *Introduction à la physique des polymères*, Paris, (2002).
- [9] H.H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plumer et P. Decroly, *Materiaux Polymères: propriétés mécaniques et physiques*, Presse Polytechnique et Universitaires Romandes, Lausanne (2001).
- [10] J. Bost, M. Plastique, T.I, Chimie. App. Tech. Ed doc., Paris 2nd (1985).
- [11] J.M. Margolis, *Conductive polymers and plastics*, Chapman et Hall, New York, (1989).
- [12] V.A. Myamlin, Yu.V. Pleskov, *Electrochemistry of Semiconductors*, Plenum Press, New York (1967).
- [13] H. Mathieu, *Physique semi-conducteurs et des composants électroniques*, Masson (1998).
- [14] J.W. Hill, R.H. Petrucci, M. Dion et M. Lamoureux, *Chimie Generale*, Edition de nouveau pedagogique Inc, Paris (2002).
- [15] P.W. Atkins, *Les Concepts de Chimie Physique*, Editions Dunod, Paris (1998).
- [16] A.J. Bard et L.R. Faulkner, *Electrochimie: Principes, Methodes et Applications*, Masson, Paris (1983).
- [17] R.F. Lane et A.T. Hubbard, J. Phys. Chem, **77** (1973) 1401.
- [18] L. Coche, B. Ehuis, D. Limosin et J.-C. Moutet, J. Org. Chem. **55** (1990) 5905.
- [19] A. Zouaoui, *Electrodes modifiées par des films de polymères fonctionnalisés contenant des microparticules métalliques. Application en hydrogénations électrocatalytiques de composés organiques*, Thèse de Doctorat d'état, Université Ferhat Abbas - Sétif, (2001).
- [20] J.P. Evan, Adv. Electrochemical Sci. Eng. **1** (1990)75.
- [21] J. Heinze, Electrochemistry IV vol .**152** (1990) 1-47.
- [22] L. Coche et J.-C.Moutet, J. Am. Chem. Soc. **109** (1987) 6887.
- [23] L. Coche, Thèse de doctorat, UJF, Grenoble (1989).

Chapitre II

Propriétés du Silicium

Dans ce chapitre, nous allons revoir les propriétés physiques du semiconducteur "Silicium", rappeler ses méthodes de préparation, décrire l'état cristallin de ce dernier, rappeler sa structure de bande et ses défauts.

II.1 Introduction

Le silicium a été et restera très probablement le matériau dominant dans la technologie des semiconducteurs [1]. On peut dire que le silicium est le cœur des deux technologies modernes et de l'avenir. L'abondance riche en silicium dans la nature et sa propriété de toxicité minimale est un avantage commercial le distingue des autres matériaux synthétiques [2]. Notre étude est basée sur le silicium qui est, après l'oxygène, l'élément chimique le plus abondant dans la croûte terrestre puisqu'il représente 25,7% de sa masse. Il fait partie de la famille des cristallogènes, son symbole est "Si" et son numéro atomique est "14". Dans la nature, il n'existe pas à l'état pur, mais sous formes composées : soit sous forme de silice, qui est un dioxyde de silicium (SiO_2) et que l'on trouve dans le sable ; soit sous forme de silicates qui sont des sels dérivants de la silice et qui rentrent dans la composition d'une quantité importante de minéraux puisqu'ils constituent 97% de la croûte terrestre. Citons entre autres, le quartz, le talc ou la topaze. Il est de couleur marron foncé sous sa forme amorphe et gris-noir sous sa forme cristallisée, le silicium est quasi insoluble dans l'eau.

Son utilisation la plus ancienne est sous sa forme d'oxyde de silicium amorphe pour la fabrication du verre. Il a été, et est, en tant que corps simple, principalement utilisé comme élément d'alliage avec l'aluminium. Près de 55% de la consommation mondiale de silicium est dans l'utilisation industrielle des alliages silicium-aluminium. C'est avec l'arrivée de l'électronique qu'on lui a trouvé de nouveaux usages comme semiconducteur.

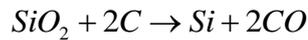
II.2 Méthode de production du silicium

Le silicium existe essentiellement sous forme oxydée (silice, sable) et nécessite d'une part d'être réduit et d'autre part, d'être purifié afin d'obtenir un matériau de qualité électronique [3-4].

II.2.1 Réduction de la silice

On réalise une électrolyse dans un four à arc pour atteindre une température assez élevée pour faire fondre la silice. La silice est mélangée à du carbone.

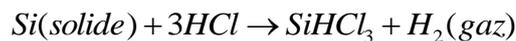
Réaction principale:



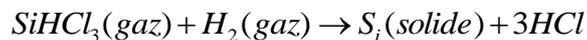
Le silicium obtenu a une pureté de 98%, il faut encore le purifier pour obtenir un matériau de qualité électronique [3-4].

II.2.2 Purification du silicium

On effectue une purification chimique. Une des méthodes, consiste à faire une distillation à partir de $SiHCl_3$ (trichlorosilane) liquide à température ambiante:



Le rendement de la réaction est égal à 90%. On a effectué une première purification car des précipités chlorés ne se mélangent pas au trichlorosilane. Puis $SiHCl_3$ (qui a une température d'ébullition faible: $31.8^\circ C$) est purifié par distillation fractionnée, il est plus volatile que les chlorures des principales impuretés. Ce trichlorosilane purifié est ensuite réduit pour redonner du silicium:



Après la distillation, la teneur en impuretés actives est inférieure à 1 ppm, le silicium est alors de qualité électronique. Le silicium pur obtenu (donc intrinsèque) doit maintenant subir un double traitement à la fois d'enrichissement en matériau dopant afin d'en faire du silicium extrinsèque de type P ou N comportant une proportion d'une impureté connue et d'obtenir de plus un monocristal convenablement orienté [3-4].

II.2.3 Principales méthodes d'élaboration du silicium

En effet, le silicium précédemment obtenu était polycristallin, il y a nécessité de le transformer en monocristallin pour améliorer sa conductivité. Cette opération est réalisée dans un four à partir du bain fondu selon deux méthodes [4]:

- La méthode de Czochralski;
- La méthode de la Zone Fondue (FZ).

II.2.3.1 Méthode de Czochralski

Connue depuis 1918 la cristallogénèse par la méthode Czochralski consiste dans le tirage vertical de cristaux à partir d'un bain du matériau fondu (Figure 1).

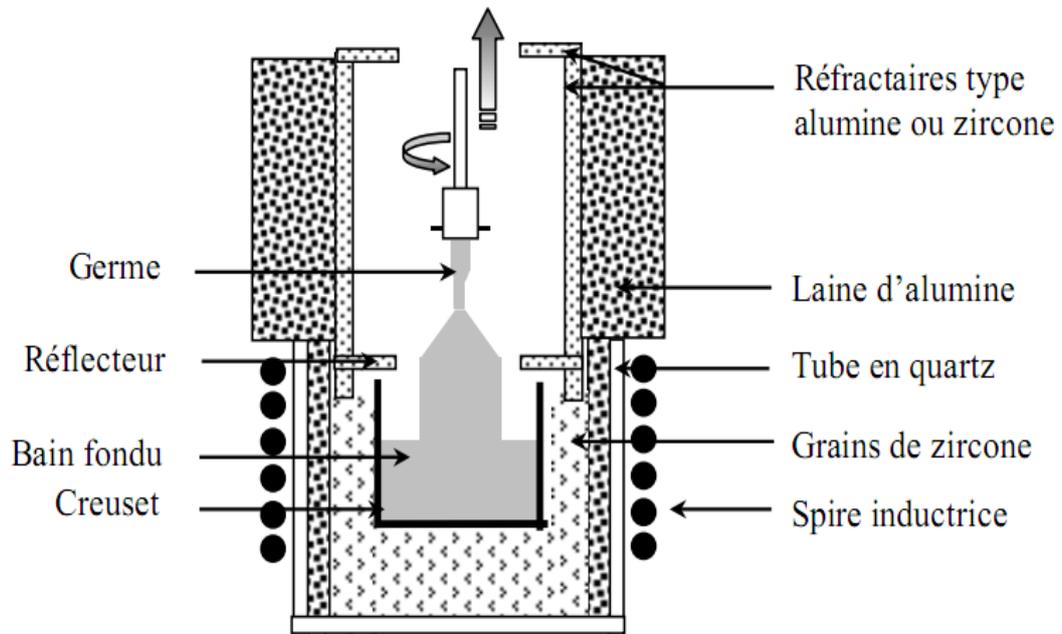


Figure1: Schéma du montage du tirage vertical Czochralski [5].

Dans le cas des matériaux (spécialement les oxydes) utilisés pour des applications laser, cette technique est l'une des seules permettant d'obtenir de gros monocristaux (jusqu'à 25 mm de diamètre et 10 cm de long au laboratoire) de qualité optique suffisante. Dans son principe, elle demeure simple. Le matériau à élaborer est d'abord porté à la fusion dans un creuset. Un germe monocristallin (ou à défaut une tige d'iridium ou de platine) est approché du centre de la surface du bain, avec laquelle il est mis en contact. Le liquide remonte par capillarité le long du germe, formant un ménisque et créant une interface triple liquide-solide-gaz. Le germe est ensuite lentement tiré vers le haut, à des vitesses de l'ordre de 1 mm/h, pour former un monocristal. L'ensemble de la croissance est effectué en maintenant le cristal en rotation, de manière à homogénéiser le bain et à contrôler la forme de l'interface solide/liquide [6]. Cependant, les simples cristaux de silicium développés par la méthode de Czochralski contiennent des impuretés puisque le creuset qui contient la fonte, se dissout. Pour certains dispositifs électroniques, en particulier ceux exigés pour des applications de puissance élevée, le silicium développé par la méthode de Czochralski n'est pas assez pur. Pour ces applications, le silicium de zone fondue (FZ-Si) peut être employé à la place [4].

II.2.3.2 La méthode de la Zone Fondue (FZ)

La méthode de la zone fondue permet de fabriquer des monocristaux de très haute pureté en comparaison avec les autres méthodes. Elle s'est donc imposée dans le domaine des semiconducteurs (Si, Ge, ...).

La méthode consiste à faire fondre localement un lingot polycristallin en le faisant passer au travers d'une bobine (l'inducteur). Le passage du lingot au travers de l'inducteur se fait verticalement de haut en bas à une vitesse très lente. L'inducteur fait partie d'un circuit électrique oscillant, alimenté par un générateur HF. Le système inducteur-générateur à haute fréquence fonctionne à une fréquence comprise entre 1 et 3 MHz. Le courant alternatif dans le lingot cristallin, échauffant la zone du lingot située à l'intérieur de l'inducteur au-delà de sa température de fusion, ce qui le fait fondre. Selon le lingot, la puissance du générateur HF est de l'ordre de 10 à 100 kW. La recristallisation en un lingot monocristallin de même diamètre a lieu sous la zone de fusion.

Le lingot effectue un mouvement de rotation afin que la matière fondue ne converge pas au milieu mais qu'elle se répartisse uniformément vers l'extérieur. Lors de la fusion, les matières étrangères diffusent vers le haut, ce qui donne sa grande pureté au monocristal. La vitesse de déplacement du lingot cristallin est de l'ordre du millimètre par minute, la fabrication du lingot monocristallin dure plusieurs heures.

Du point de vue des réglages, cette méthode est un mécanisme extrêmement complexe: la vitesse d'avancée, la vitesse de fusion, le volume de fusion, les forces centrifuges et la puissance du générateur HF sont des paramètres dépendants les uns des autres et qui doivent être accordés avec une extrême précision pendant toute la durée du processus [3].

II.3 Structure cristalline

La matière condensée peut prendre deux états solides différents, suivant les conditions dans lesquelles elle s'est formée : un état dit amorphe, dans lequel la disposition des atomes est aléatoire, ou un état cristallisé qui nous intéresse plus particulièrement dans notre travail, qui est caractérisé par un arrangement périodique des atomes. Les solides amorphes sont généralement appelés des verres et considérés comme des liquides de haute viscosité. Les solides cristallisés peuvent former des monocristaux, si la périodicité est ininterrompue dans tout le volume, ou des poly-cristaux, s'il existe une périodicité locale et que le solide est composé d'un ensemble de grains cristallins de taille à peu près uniforme.

Dans la microphotographie de la Figure 2, prise par MET (Microscope à Effet Tunnel), une vue de coupe du réseau cristallin du silicium permet d'observer sa périodicité.

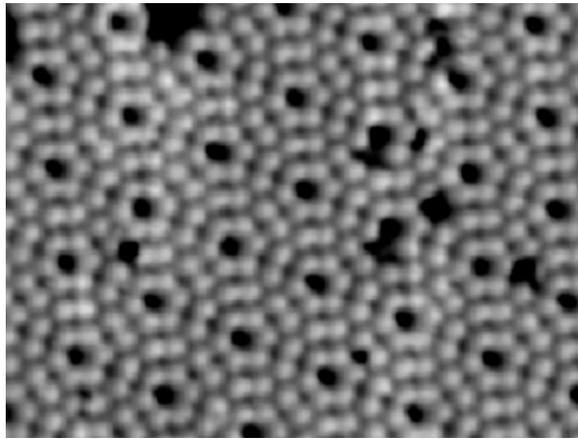


Figure 2: Microphotographie du réseau cristallin du silicium (plan (1, 1,1)) prise par M.E.T [4].

Le silicium cristallise dans une structure dérivée de la structure cubique faces centrées: la structure diamant, comme le montre la Figure 3 [7-12].

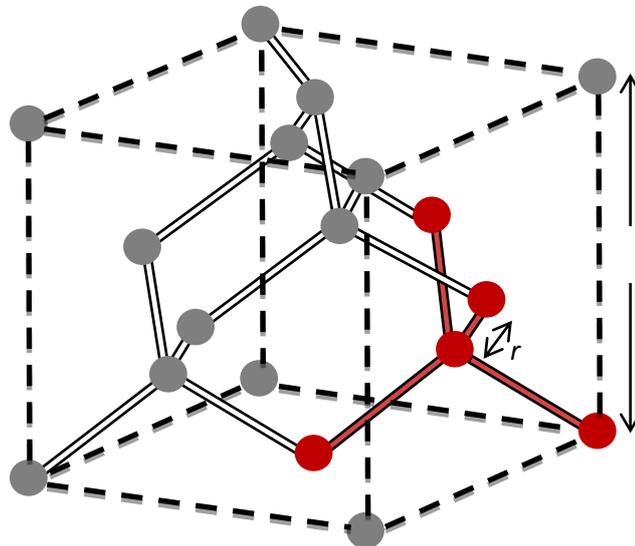


Figure 3: Structure du silicium cristallin (structure type diamant).

Dans ce type de structure, chaque atome a quatre plus proches voisins disposés au sommet d'un tétraèdre. Elle peut être décrite comme étant formée de 2 structures C.F.C. déplacées l'une par rapport à l'autre le long de la diagonale

principale. On remarque sur la Figure 3 le mode de liaison tétraédrique (représenté en rouge) et quelques valeurs caractéristiques : $a = 5,43 \text{ \AA}$ et $r = 2,35 \text{ \AA}$ [8,10], où a est le paramètre cristallin de la maille et r la distance la plus courte entre deux voisins.

II.4 Structure de bande

Figure 4 est une représentation de la structure de bande du silicium monocristallin localisée autour de la bande interdite [11,13]. La zone orangée représente la bande interdite, les bandes immédiatement au-dessus et en dessous sont respectivement les bandes de conduction et de valence.

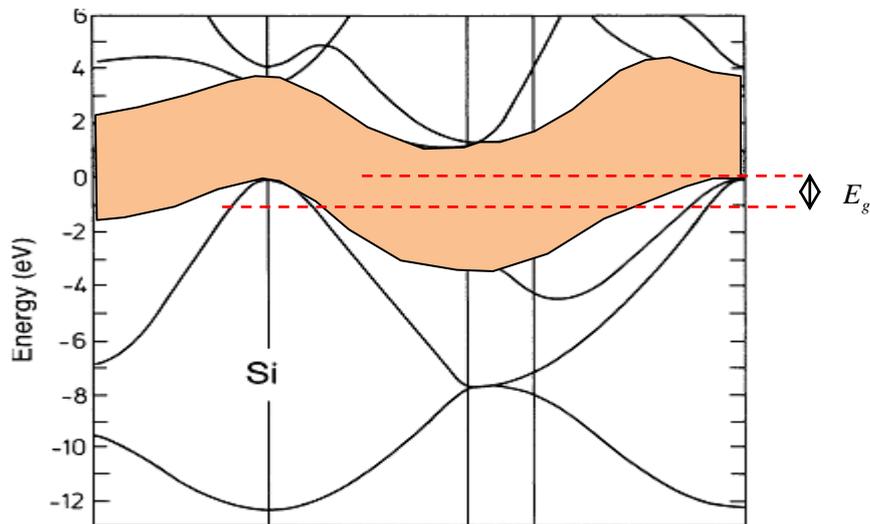


Figure 4: Structure de bande du silicium monocristallin.

Figure 4 montre que le silicium a un gap indirect. L'énergie de gap, E_g , décroît avec la température suivant la relation suivante [8]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (\text{II-1})$$

où $E_g(0) = 1,169 \text{ eV}$, $\alpha = 4,9 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, $\beta = 655 \text{ K}$, T : La température en K.

II.5 Les défauts

Il est généralement connu qu'un réseau cristallin parfait n'est possible que mathématiquement, et en fait, il n'existe pas dans les cristaux réels. Les défauts ou les imperfections sont trouvés dans tous les solides cristallins. La présence des défauts a généralement un effet profond sur les propriétés physiques d'un cristal, [14]. Par

conséquent, il est important de discuter les différents types de défauts qui sont observées dans un solide cristallin, ce qui est particulièrement vrai pour le silicium.

II.5.1 Les lacunes

Dans un réseau d'un semiconducteur monocristallin idéal, les atomes sont disposés dans un arrangement parfait périodique. Toutefois, dans un cristal réel, il y a une absence d'un atome dans un site du réseau particulier, ce défaut est appelé lacune, elle est représentée schématiquement dans la Figure 5 [15] :

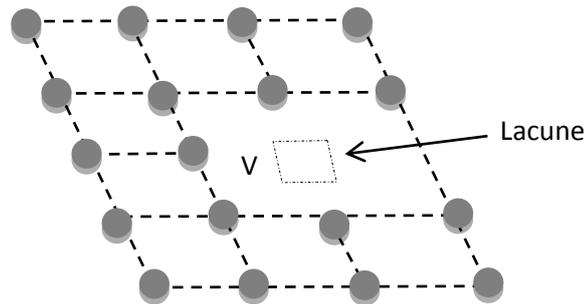


Figure 5: Lacune.

La concentration des lacunes n à l'équilibre est donnée par [14]:

$$n \approx N \exp(-E_v / K_B T) \text{ pour } N \gg n \quad (\text{II-2})$$

où E_v est l'énergie nécessaire pour porter un atome d'un site à l'intérieur du réseau à un site à la surface du cristal. N est le nombre d'atomes dans le réseau. K_B est la constante de Boltzmann et T la température.

II.5.2 Les défauts interstitiels

Dans une autre situation, un atome peut être situé entre les sites du réseau. Ce défaut est appelé interstitiel et qui est représenté schématiquement dans la Figure 6(a) [15].

II.5.3 Les défauts substitutionnels

Un défaut substitutionnel est créé quand un atome étranger occupe un site régulier dans le réseau cristallin, comme le montre la figure 6(b) [16].

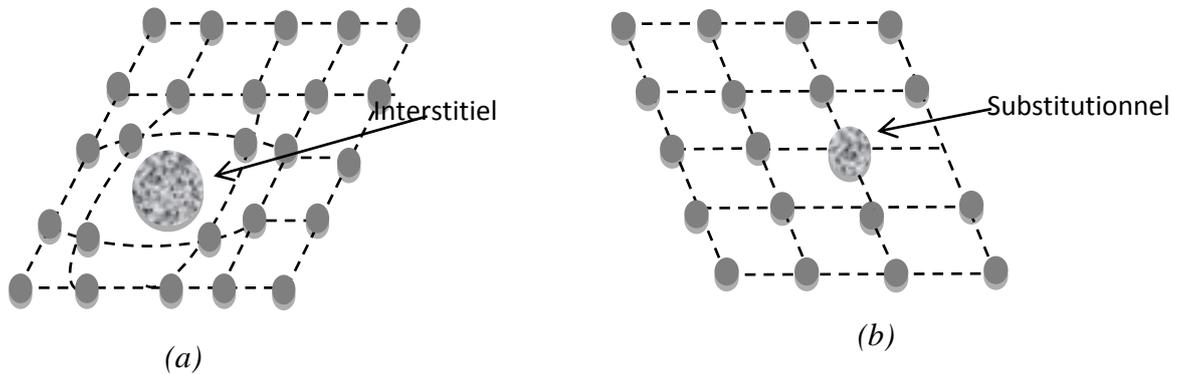


Figure 6: (a) défaut interstitiel ;(b) défaut substitutionnel.

II.5.4 Défauts de Frenkel et de Schottky

Deux types de défauts sont habituellement associés à la création de lacune, qui sont les défauts de Frenkel et de Schottky. Un défaut de Frenkel est créé quand un atome est déplacé de son site du réseau régulier à un site interstitiel [14], alors qu'un défaut de Schottky est formé lorsque l'atome est déplacé de son site du réseau régulier à la surface du cristal [11,14]. Figure 7 montre les deux défauts.

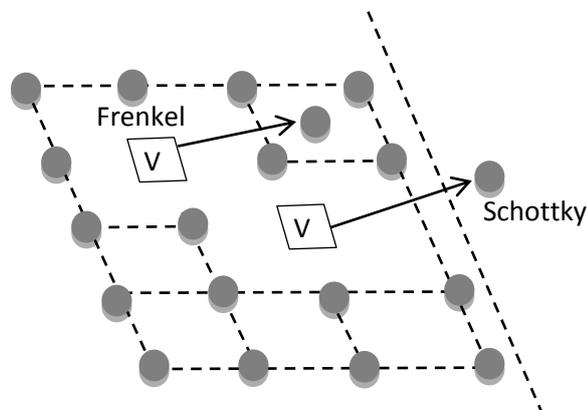


Figure 7: Formation de défauts de Frenkel et de Schottky dans un réseau cristallin.

La densité des défauts de Schottky n dans un cristal est donnée par :

$$n \approx N \exp(-E_s / K_B T) \quad (\text{II-3})$$

où E_s est l'énergie d'activation d'un défaut de Schottky.

Pour les défauts de Frenkel :

$$n \approx (NN')^{1/2} \exp(-E_f / 2K_B T) \quad (\text{II-4})$$

où E_f est l'énergie d'activation d'un défaut de Frenkel. On note que N' est la densité des sites interstitiels.

II.5.5 Les dislocations

Un autre type de défaut cristallin, est appelé le défaut de ligne. Il peut être créé dans les deux solides mono- et polycristallins. Le type le plus fréquent des défauts de ligne créé dans un solide cristallin est appelé une dislocation. La dislocation peut être décrite comme un glissement interne partiel [14].

II.5.6 Les défauts intrinsèques dans le silicium

Il y'a deux défauts fondamentaux dans le silicium, les vacants et l'interstitiel du silicium. Chacun est présent dans l'équilibre thermodynamique à toute température T finie, sa concentration étant proportionnelle à $\exp(-W/kT)$, où W est l'énergie de formation de défaut [17].

II.5.6.1 Les vacants

Le vacant en silicium ne peut être produit qu'à basse température parce qu'il est trop mobile. La principale caractéristique de V_{Si} (site vacant du silicium) est que les atomes voisins de silicium entourant le site vacant peuvent adopter une variété des configurations, selon l'état de charge du centre. Les atomes voisins subissent des distorsions (de Jahn-Teller) qui réduisent la symétrie du centre et reconstruisent des liaisons brisées sous diverses formes possibles [18].

Le vacant peut prendre cinq états de charge dans la bande interdite du silicium ($V^{2+}, V^+, V^0, V^-, V^{-2}$). Figure 8 montre les positions des niveaux des postes vacants, avant, et après, les relaxations du réseau et montre également un modèle simple (à droite de la figure) de la structure de chacun des états de charge du silicium.

Les postes vacants isolés ont été observés dans leurs états de charge positive (V^+) et négative (V^-), immédiatement après une irradiation des électrons à la température de 4.2 K et même sous excitation optique. Dans un matériaux du type-N, où l'état de charge est V^{-2} , le vacant se produit à la température de 70 K, avec une énergie d'activation de migration de vacant $U = (0.18 \pm 0.02)eV$. Dans un matériau de haute résistivité, V^0 , il se produit à la température de 200 K, avec énergie $U = (0.45 \pm 0.04)eV$. En matériau du type-P, V^{2+} , il se produit à 150 K, avec énergie $U = (0.32 \pm 0.03)eV$ [19-20].

Figure 8 montre que le premier niveau donneur est $E(0/+)=E_v + 0.03eV$ qui est en dessous du deuxième niveau donneur $E(+/2+)=E_v + 0.13eV$ [20].

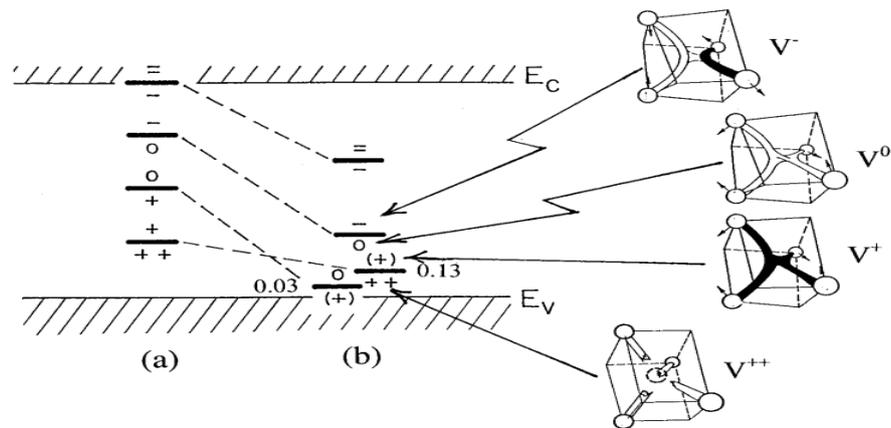


Figure 8: Positions des niveaux des postes vacants, avant (a), et après (b), les relaxations du réseau pour le silicium [19-20].

II.5.6.2 L'interstitiel du silicium

Dans Figure 9, nous présentons le diagramme d'énergie totale prévue pour les différentes configurations de défaut interstitiel du silicium Si_i^0 et ses deux états ionisés, $\text{Si}_i^+ + e^-$ et $\text{Si}_i^{2+} + 2e^-$. La première position du niveau donneur en dessous (au-dessous) de la limite de la bande de conduction, $E(0/+)=E_c - 1.2\text{eV}$ est donc donnée par la différence d'énergies entre Si_i^0 dans sa configuration X et $\text{Si}_i^+ + e^-$ dans sa configuration B. La deuxième position du niveau donneur, $E(+/2+)=E_c - 0.4\text{eV}$, est donnée par la différence d'énergies entre la configuration B du $\text{Si}_i^+ + e^-$ et la position T du $\text{Si}_i^{2+} + e^-$ [19].

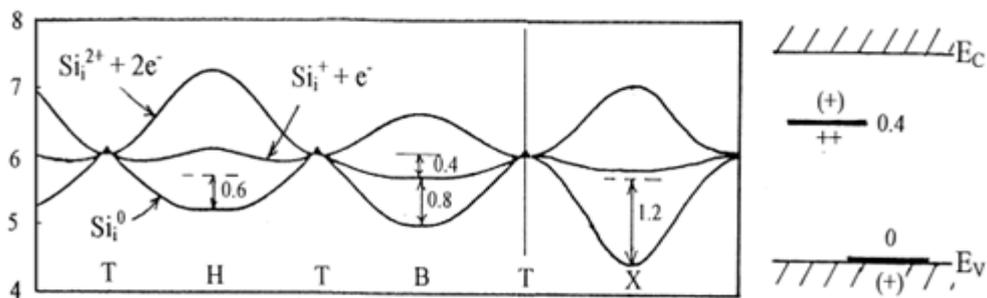


Figure 9: Diagramme d'énergie totale prévue pour les différentes configurations d'un défaut interstitiel du silicium, les positions des niveaux de défauts sont illustrées à droite [19].

II.6 Les propriétés électriques

II.6.1 La mobilité

Pour les semiconducteurs non polaires, tels que le silicium, la présence des phonons acoustiques et des impuretés ionisées affecte d'une manière significative la mobilité (μ). La mobilité des semiconducteurs est donnée en générale par la relation suivante :

$$\mu = \left(\frac{1}{\mu_l} + \frac{1}{\mu_i} \right)^{-1} \quad (\text{II-5})$$

où μ_l est la mobilité due à la présence des phonons acoustiques, μ_i est la mobilité des impuretés ionisées.

Figure (II-10) montre les mobilités mesurées du silicium en fonction de la concentration des impuretés à la température ambiante. La mobilité diminue avec l'augmentation de la concentration des impuretés (à la température ambiante, les impuretés les plus superficielles sont ionisées).

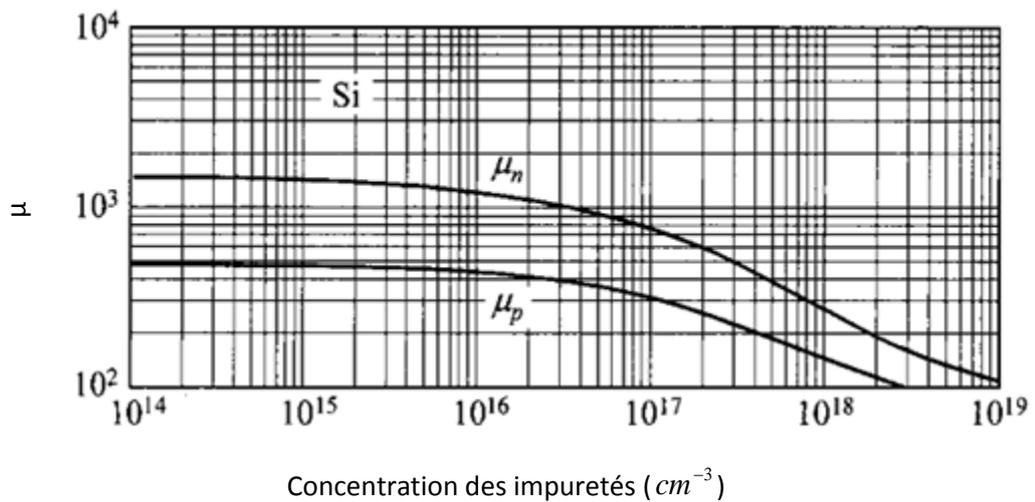


Figure 10: Variation de la mobilité du silicium en fonction de la concentration des impuretés [8].

Figure 11 illustre l'effet de la température sur la mobilité pour des échantillons du silicium de type-N et de type-P. Pour les faibles concentrations d'impuretés, la mobilité est limitée par la dispersion des phonons et diminue avec la température. À la température ambiante, la mobilité varie comme $T^{-1.0}$ et $T^{-2.1}$ pour le silicium du type-N et du type-P, respectivement [8].

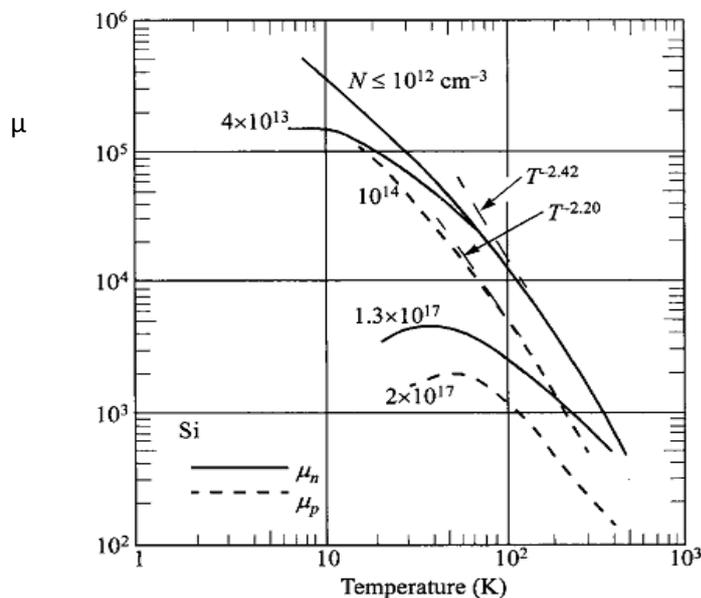


Figure 11: La mobilité des électrons et des trous dans le silicium en fonction de la température [8].

II.6.2 La résistivité

Figure 12 montre la résistivité du silicium mesurée (à 300 K) en fonction de la concentration des impuretés (phosphore pour le type-N et le bore pour le type-P). La résistivité n'a pas une relation linéaire avec la concentration, car la mobilité n'est pas une constante et elle diminue habituellement avec l'augmentation de la concentration des impuretés [8].

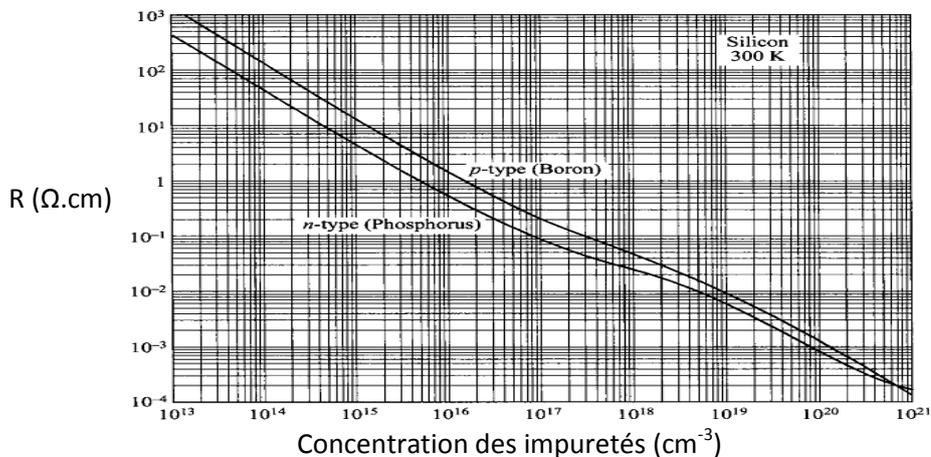


Figure 12: Résistivité du silicium en fonction de la concentration des impuretés à 300 K.

II.6.3 Longueur de diffusion des porteurs minoritaires

Pour le silicium de type-P, la longueur de diffusion des électrons, L_e , est donnée par l'équation (II-6) en fonction de la durée de vie des électrons, τ_e , et la mobilité des électrons μ_e [17]:

$$L_e = \sqrt{\left(\frac{K_B T}{q}\right) \mu_e \tau_e} \quad (\text{II-6})$$

où K_B est la constante de Boltzmann, T est la température absolue et q est la charge de l'électron. La longueur de diffusion des électrons peut donc être calculée à tout niveau de dopage en utilisant les données expérimentales disponibles pour τ_e et μ_e . La longueur de diffusion des électrons, L_e , commence à diminuer en augmentant la concentration d'accepteurs au-delà d'environ 10^{16} cm^{-3} . Pour des niveaux de dopage de plus de 10^{18} cm^{-3} , L_e est approximée par :

$$L_e = (7.13 \times 10^{14}) N_a^{-0.923} \text{ cm} \quad (\text{II-7})$$

avec N_a en cm^{-3} .

Pour le silicium de type-N, la longueur de diffusion des trous, L_h , est donnée par l'équation (II-8) en fonction de la durée de vie des trous, τ_h , et la mobilité des trous μ_h :

$$L_h = \sqrt{\left(\frac{K_B T}{q}\right) \mu_h \tau_h} \quad (\text{II-8})$$

Toute augmentation du niveau de dopage des donneurs au-delà d'environ 10^{16} cm^{-3} entraîne une diminution de L_h . Pour des niveaux de dopage, N_d , de plus de 10^{18} cm^{-3} , L_h est donnée par [17] :

$$L_h = (2.77 \times 10^{14}) N_d^{-0.941} \text{ cm} \quad (\text{II-9})$$

avec N_d en cm^{-3} .

II.6.4 Durée de vie des porteurs minoritaires

Dans le silicium type-P de haute pureté, la durée de vie des électrons τ_e est indépendante de la concentration d'accepteur, mais elle est sensible à d'autres impuretés (comme O , Fe ou C), le degré de perfection de cristal, et la propreté et les étapes thermiques des procédures de fabrication. La valeur la plus élevée de la durée de vie des électrons dans un silicium brut de type-P non traité fabriqué par la technique de la zone fondue est de l'ordre de 20 ms . Pour des niveaux de dopage plus de 10^{17} cm^{-3} , τ_e est donnée par :

$$\frac{1}{\tau_e} = \left[(3.45 \times 10^{-12} N_a) + (9.5 \times 10^{-32} N_a^2) \right] \text{ s}^{-1} \quad (\text{II-10})$$

Pour un silicium type-N légèrement dopé, la durée de vie des trous, τ_h , est constatée expérimentalement qu'elle est indépendante de la concentration des donneurs et très sensible à la qualité du cristal et la propreté du processus de fabrication. La plus haute valeur de la durée de vie des trous dans un silicium brut de type-N non traité et fabriqué par la technique de zone fondue est de l'ordre de 30

ms. Comme la concentration des donneurs augmente au-delà de 10^{16} cm^{-3} , τ_h commence à diminuer. A partir des données expérimentales disponibles pour des concentrations des donneurs, N_d , supérieur à 10^{17} cm^{-3} , τ_h est approximée par :

$$\frac{1}{\tau_h} = \left[(7.8 \times 10^{-13} N_d) + (1.8 \times 10^{-31} N_d^2) \right] \quad \text{s}^{-1} \quad (\text{II-11})$$

Il est important de noter que la durée de vie des porteurs minoritaires varie considérablement d'un auteur à un autre pour des concentrations inférieures à 10^{17} cm^{-3} [17].

II.6.5 Vitesse de recombinaison de surface

Les plus hautes valeurs de la vitesse de recombinaison de surface ($s \geq 5 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$) sont obtenues pour des surfaces des échantillons du silicium endommagées (surface fortement implanté, surface non recuite et surface sciée). Les faibles valeurs de la vitesse de recombinaison de surface ($s = 0.25 \text{ cm/s}$) sont obtenues pour des surfaces passivées à l'aide de SiO_2 [17].

II.7 Propriétés optiques

II.7.1 Coefficient d'absorption du silicium cristallin

Le coefficient d'absorption du silicium cristallin à température ambiante est illustré dans la Figure 13. L'absorption augmente rapidement juste au-dessus de 3 eV et passe par un maximum près de 3.5 eV. Il y a un pic relativement pointu près de 4.3 eV [21].

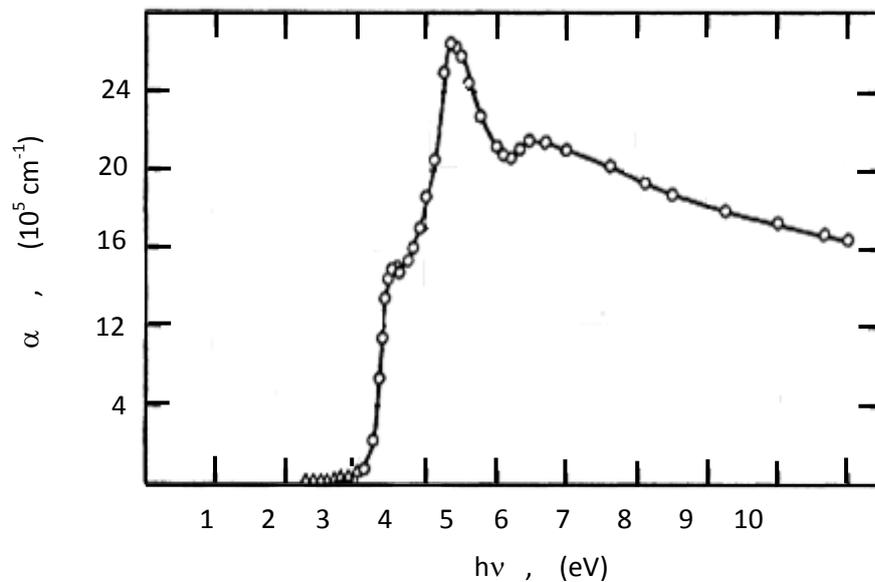


Figure 13 : Coefficient d'absorption du silicium cristallin en fonction de l'énergie des photons [21].

Le silicium a un gap indirect. Son coefficient d'absorption pour une transition avec absorption d'un phonon est donné par [22]:

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_p}{kT} - 1\right)} \quad (\text{II-13})$$

Le coefficient d'absorption du silicium pour une transition avec émission d'un phonon est [22]:

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)} \quad (\text{II-13})$$

où A est une constante indépendante de l'énergie de phonon. E_p est l'énergie de phonon.

Puisque l'émission et l'absorption d'un phonon ne sont possibles qu'à la condition $h\nu > E_g + E_p$, alors, on aura un coefficient d'absorption additif comme suit :

$$\alpha = \alpha_a + \alpha_e$$

II.7.2 Indice de réfraction réel

La figure 14 montre que l'indice de réfraction réel croît lorsque l'énergie des photons augmente. Il passe par un maximum situé autour de 3,4 eV ($\lambda = 365 \text{ nm}$), puis décroît à un minimum situé à 10 eV ($\lambda = 124 \text{ nm}$). L'indice de réfraction réel statique vaut 3.41.

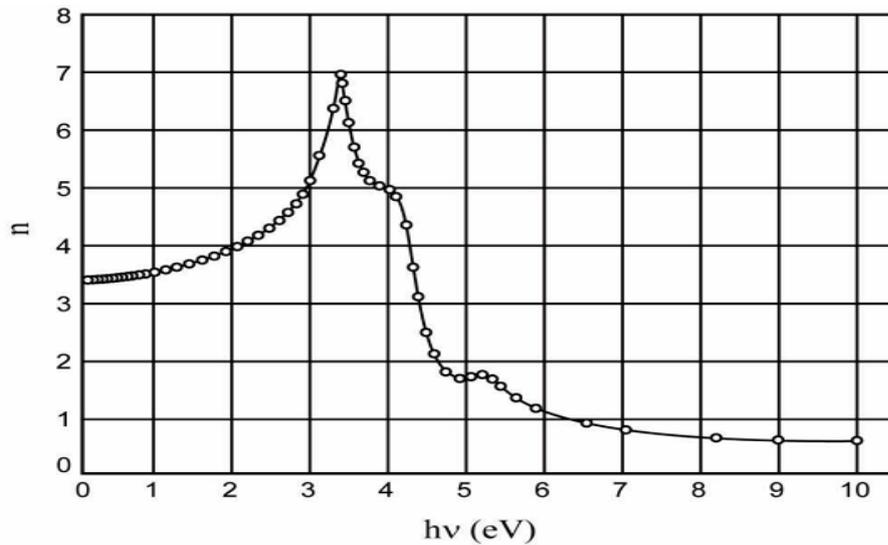


Figure 14: Indice de réfraction réel (n) du silicium cristallin en fonction de l'énergie des photons incidents [21].

II.8 Propriétés thermodynamiques

II.8.1 La densité

La densité du silicium cristallin est très légèrement proportionnelle à la température et on peut en général la considérer comme constante. Mais au changement de phase cristallin vers liquide, elle subit brusquement une augmentation d'environ 10% pour passer de 2.329 g.cm^{-3} à 2.52 g.cm^{-3} [23].

II.8.2 Chaleur spécifique

Dans un solide, la chaleur spécifique C_s du matériau, encore appelée capacité calorifique, est une grandeur thermodynamique qui rend compte de la quantité de chaleur dQ absorbée par ce dernier. Les conditions de pression ou de volume n'ont pas besoin d'être prises en compte car la dilatation thermique du silicium est extrêmement faible. La chaleur spécifique d'un solide dépend de sa structure cristalline, mais aussi de la température, c'est ainsi, que pour le silicium cristallin, elle est résolue en température par les expressions suivantes [24].

$$C_s = 0.184 \exp(4.500 \times 10^{-3}T) \quad \text{pour } T < 300 \text{ K} \quad (\text{II-14})$$

$$C_s = 0.694 \exp(2.375 \times 10^{-4}T) \quad \text{pour } T \geq 300 \text{ K} \quad (\text{II-15})$$

où C_s est exprimé en $\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et où T en Kelvin.

II.8.3 Conductivité thermique

La variation de la conductivité thermique du silicium cristallin avec la température est donnée par [24-25] :

$$\kappa = 1521 \times T^{-1.226} \quad \text{pour } T \leq 300 \text{ K} \quad (\text{II-16})$$

$$\kappa = 8.99 \times T^{-0.502} \quad \text{pour } 1200 \text{ K} < T \leq T_{fc} \quad (\text{II-17})$$

avec κ exprimé en $\text{W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et où T est en Kelvin.

II.8.4 Température de fusion

La température de fusion exacte du silicium cristallin T_{fc} est bien connue, elle est [24] :

$$T_{fc} = 1683 \text{ K} = 1410 \text{ }^\circ\text{C}$$

II.9 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du silicium cristallin dépendent de l'orientation cristallographique. Par exemple le module de Young est d'environ 150 à 170 GPa dans le silicium poly-cristallin et 190 GPa dans le silicium mono-cristallin[26]. Dans les cristaux cubiques, trois constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} sont suffisantes pour

déterminer toutes les composantes de contrainte. A une température et pression ambiantes, ces constantes sont données par Hall [27] :

$$C_{11} = 1.6564 \times 10^{11} Pa$$

$$C_{12} = 0.6394 \times 10^{11} Pa$$

$$C_{44} = 0.7951 \times 10^{11} Pa$$

II.10 Le dopage

Le dopage des semiconducteurs est un élément clef pour la fabrication des composants électroniques. En effet, un semiconducteur pur (intrinsèque) est quasiment un isolant à la température ambiante, avec une bande de valence presque entièrement pleine, et une bande de conduction presque entièrement vide [28]. Compte tenu des propriétés électroniques intéressantes des semiconducteurs, ils ne sont pas utilisables en cet état. C'est pourquoi on a recours à une étape technologique indispensable à la conception des composants électroniques : le dopage.

Le procédé de dopage consiste en l'introduction contrôlée au mieux, d'impuretés (les éléments dopants) dans le silicium (ou dans tout autre semiconducteur en général). Les dopants sont de deux natures :

- Donneurs : ils sont alors responsables de l'apparition de charges négatives.
- Accepteurs : ils sont alors responsables de l'apparition de charges positives.

Dans le cas du silicium qui est situé dans la colonne IV de la classification périodique des éléments. Les éléments dopants les plus utilisés sont donnés dans le Tableau 1.

Tableau 1: Les éléments dopants du silicium.

Type	Accepteurs	Donneurs
Colonne	III	V
	Bore	Phosphore & Arsenic

II.10.1 Les impuretés de dopage usuelles

On appelle impuretés de dopage usuel les impuretés qui introduisent dans la bande interdite du semiconducteur :

- ✚ Soit des niveaux donneurs voisins du bas de la bande de conduction ($1 meV$ ou $10 meV$)

- ✚ Soit des niveaux accepteurs voisins du sommet de la bande de valence (1 meV ou 10 meV).

Ces niveaux voisins des limites de la bande interdite sont parfois appelés "niveaux légers" [16].

II.10.2 Les niveaux profonds

D'autres impuretés, de même que certains défauts cristallins introduisent des niveaux d'énergie situés dans la région centrale de la bande interdite (niveaux profonds ou deep-levels). Par ailleurs, en raison de leur position centrale dans la bande interdite, les niveaux profonds, peuvent interagir avec les deux bandes permises. Il en résulte que les impuretés ou défauts introduisant de tels niveaux jouent le rôle de centres de recombinaison. De tels centres peuvent avoir un rôle bénéfique ou catastrophique sur les performances des dispositifs élaborés [29]. Le rôle le plus important des niveaux profonds est de contrôler la durée de vie des porteurs. Il est clair, que si le dispositif exige une durée de vie des porteurs longue, les niveaux profonds doivent être évités [30].

II.11 Conclusion

Les propriétés physiques du silicium cristallin ont été revues dans ce chapitre. Plusieurs de ces paramètres sont d'une importance cruciale dans le développement du prochain chapitre sur l'effet photoacoustique et dans la calibration du spectromètre.

Bibliographie

- [1] V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications*, Wiley, 2002.
- [2] S. Basu, *Crystalline Silicon Properties and Uses*, Rijeka (Croatia), In Tech, 2011.
- [3] B.B. Nadia, *Propriétés physiques des semiconducteurs (Si monocristallin et Ge) et Simulation des cellules solaires à base de Si et SiGe*, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, 2006.
- [4] A. Benmeddour, *Etude et Simulations Numériques des Contraintes thermomécaniques dans le silicium photovoltaïque*, Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2010.
- [5] L. Pidol, *Scintillateurs Denses set Rapides pour la Détection de Rayonnement Gama Monocristaux à Base de Silicates de Lutécium Dopés*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2004.
- [6] L. Gheorghe, *Les oxoborates non linéaires : croissance cristalline et propriétés optiques*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2007.
- [7] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, 5 éd., Paris, Dunod, 2001.
- [8] S.M. Sze and K.K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, 3 éd., New Jersey, Wiley, 2007.
- [9] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7 éd., Paris, Dunod, 1998.
- [10] S.M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, 2 éd., New York, Wiley, 1981.
- [11] H. Luth and H. Ibach, *Solid-State Physics*, 4 éd., Springer, 2009.
- [12] H. Fanet and H. Mathieu, *Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques*, 6 éd., Paris, Dunod, 2009.
- [13] http://iramis.cea.fr/spcsi/cbarreteau/physique_du_solide, [Online] [Cited: août 14, 2011].
- [14] S.S. Li, *Semiconductor physical electronics*, 2 éd., New York, Springer, 2006.
- [15] D.A. Neamen, *Semiconductor physics and devices*, 3 éd., New York, Mc Graw-Hill, 2003.
- [16] S.M. Sze and G.S. May, *Fundamentals of semiconductor fabrication*, Wiley, 2003.
- [17] R. Hull, *Properties of crystalline silicon*, London, INSPEC, 1999.
- [18] D. Bube and R.H. Redfield, *Photoinduced defects in semiconductors*, Cambridge University Press, 1996.
- [19] G.D. Watkins, *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **03** (2000) 227-235.
- [20] *Phys. Stat. Sol.* **186** (2001) 167-176.
- [21] H.R. Taft and E.A. Philipp, *Optical Constants of Silicon in the Region 1 to 10 eV*, *Phys. Rev.* **20** (1960) 37-38.
- [22] J.I. Pankov, *Optical processes in semiconductors*, New York, Dover, 1971.
- [23] M. Toulemonde, R. Heddache, S. De Unamuno, *Un modèle thermodynamique pour le recuit par laser pulsé*, Strasbourg (France), 1983. Vol. CRN/CPR 83-18.
- [24] S. De Unamuno and E. Fogarassy, *A thermal description of the melting of c- and a-silicon under pulsed excimer lasers*, *Appl. Surf. Sci.* **36** (1989) 1-11.
- [25] V.T. Nguyen, and A.G. Cullis, *Energy beam solid interactions and transient thermal processing*, Strasbourg (France), E-MRS Symposia Proceedings, Les Editions de Physique, (1985), Vol. 4.

- [26] T.I. Kamins, *Polycrystalline silicon for integrated circuits and displays*, 2 éd., Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [27] J.J. Hall, Electronic effects in the constants of N-type silicon, *Phys. Rev.* **161** (1967) 756–761.
- [28] D. Mathiot, Dopage et diffusion dans le silicium, Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes, [COURS DEA], France.
- [29] A. Vapaille and R. Castagné, *Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs*, Paris, Dunod, 1990.
- [30] M. Benabid, *Analyse de l'effet de recuit dans l'air sur les propriétés photoacoustiques du semiconducteur CuInSe₂*, Mémoire de Magister, Université de Sétif, 2010.

Chapitre III

Effet Photoacoustique dans les Semiconducteurs

Chapitre III Effet Photoacoustique dans les Semiconducteurs

Durant ces dernières décennies, la technique de photoacoustique a témoigné un développement presque explosif en plusieurs directions, un résultat qui est dû à son application aux différents domaines de recherche. Elle est utilisée par un nombre important de scientifiques dans diverses disciplines telles que la biologie et la médecine et en chimie, physique et en optique. Le but de ce chapitre est de présenter l'aspect théorique de cette technique, son instrumentation et quelques-unes de ses applications.

III-1 Introduction

La spectroscopie de photoacoustique (SPA) est une technique très ancienne, inventée par Alexander Graham Bell, ce n'est que dans ces dernières années que la puissance de cette méthode a été appréciée et appliquée [1].

Le premier traitement théorique de l'effet photoacoustique (EPA) sur un échantillon condensé a été publié par Parker (1973). Il a été suivi par le modèle de Rosencwaig et Gersho [2], qui est fréquemment utilisé jusqu'à présent dans l'interprétation des résultats expérimentaux. Plus tard Aamodt, Murphy et Parker (1977) ont travaillé sur le modèle de Parker plus précisément. Basé sur les mêmes idées Mc Donald et Wetsel (1978) ont développé une description assez générale de l'effet photoacoustique [3]. La théorie de l'effet photoacoustique dans les semiconducteurs a été développée par Sablikov et Sandomirskii [4], avec la prise en compte des processus réels de l'absorption de la lumière et le dégagement de la chaleur.

Le terme photoacoustique (PA) ou bien optoacoustique (OA) implique la génération des ondes acoustiques ou autres effets thermoélastiques par n'importe quel type de radiation énergétique y compris la radiation électromagnétique allant des fréquences radios aux rayons X, des sources d'électrons, ions, protons, et autres particules [5]. Actuellement, la spectroscopie PA a attiré une grande attention comme une technique pour l'étude des propriétés optiques des semiconducteurs [6].

III-2 Principe de base de la technique SPA

L'échantillon étudié dans cette technique (SPA) est placé à l'intérieur d'une cellule fermée contenant du gaz (comme l'air), et un microphone sensible. L'échantillon est illuminé par une lumière monochromatique modulée [2]. L'intensité du faisceau modulé de la lumière absorbée dans l'échantillon génère des changements périodiques de la température de l'échantillon. Elle chauffe le gaz dans

la cellule photoacoustique. Par conséquent, des changements périodiques de la pression dans la cellule PA sont observés. Cette pression est mesurée par le microphone et s'appelle le signal photoacoustique [7].

III-3 Spectromètre photoacoustique

La Figure 1 montre le schéma bloc d'un spectromètre photoacoustique. Celui-ci est constitué essentiellement de :

- 1-Une source de radiation périodique dans la gamme spectrale d'intérêt.
- 2-Une cellule contenant l'échantillon.
- 3-Un détecteur du signal PA.
- 4-Dispositif pour le traitement du signal.

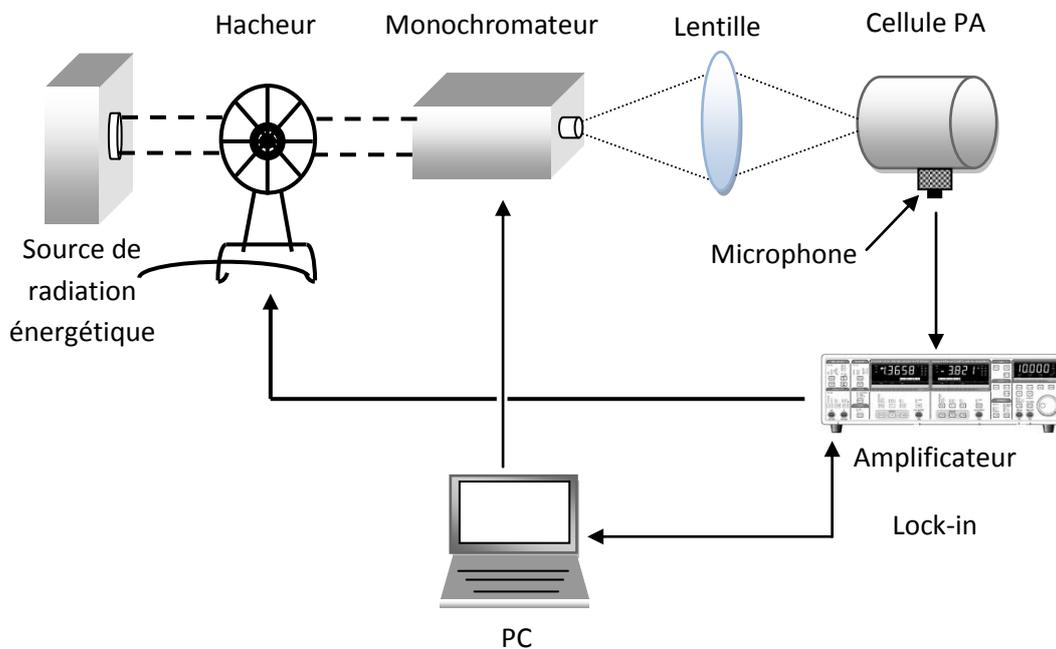


Figure 1: Schéma bloc d'un spectromètre de photoacoustique.

La source de radiation énergétique de forte puissance, émet un rayonnement blanc. Ce rayonnement est d'abord modulé par un hacheur. Le faisceau de lumière modulée entre dans un monochromateur qui, à sa sortie, ne laisse passer qu'une seule longueur d'ondes, puis il est focalisé dans la cellule de l'échantillon à l'aide d'une lentille convergente. Le microphone détecte le signal photoacoustique généré par l'échantillon, ce signal est amplifié par l'amplificateur à verrouillage (Lock-in) et envoyé vers un ordinateur.

III.3.1 Sources de radiations

Généralement dans les montages des spectromètres PA on utilise des sources lasers en régime continu ou pulsionnel ou la combinaison lampe- monochromateur [8]. Mais il est possible d'utiliser des sources de radiations électromagnétiques dont les fréquences varient des rayons radio jusqu'aux rayons X [9].

III.3.2 Les modulateurs

Il existe plusieurs techniques de modulation qui peuvent être utilisées en SPA. Parmi les techniques de modulation les plus utilisées sont la modulation en amplitude et en fréquences [8].

III.3.3 La cellule photacoustique

La cellule PA est un récipient pour l'échantillon et pour le microphone ou le transducteur [5]. Toutes les études théoriques prédisent que l'amplitude du signal PA atteignant le microphone (pour une absorption de la lumière constante) dépend de la taille de la cellule et en général l'amplitude du signal PA augmente lorsque les dimensions de la cellule sont réduites [6].

Les cellules peuvent être classées en deux groupes différents : des cellules conçues pour des échantillons gazeux et autres pour des échantillons condensés. Pour le premier cas, le microphone est le plus utilisé pour la détection. En ce qui concerne le deuxième cas, le microphone et le capteur piézo-électrique sont couramment utilisés pour la détection. La méthode de détection du microphone est basée sur la détection indirecte du signal PA puisqu'elle repose sur le couplage thermique partant de l'échantillon vers la colonne du gaz, tandis que la détection à base d'un capteur piézo-électrique est basée sur la détection directe du signal PA [5].

Plusieurs cellules de différentes formes et de différents matériaux ont été réalisées. Dans ce chapitre nous donnons l'exemple de deux cellules PA qui ont été utilisées par A. Zegadi et ses coéquipiers [6], Figure 2, dont :

- ✚ La cellule (a) : a l'avantage d'avoir un volume de gaz variable, permet d'analyser des échantillons de différentes formes et dimensions.
- ✚ La cellule (b) : a un volume de gaz fixe et comme la cellule (a), elle a une zone d'échantillon large permettant l'étude des échantillons de différentes formes et tailles [6].

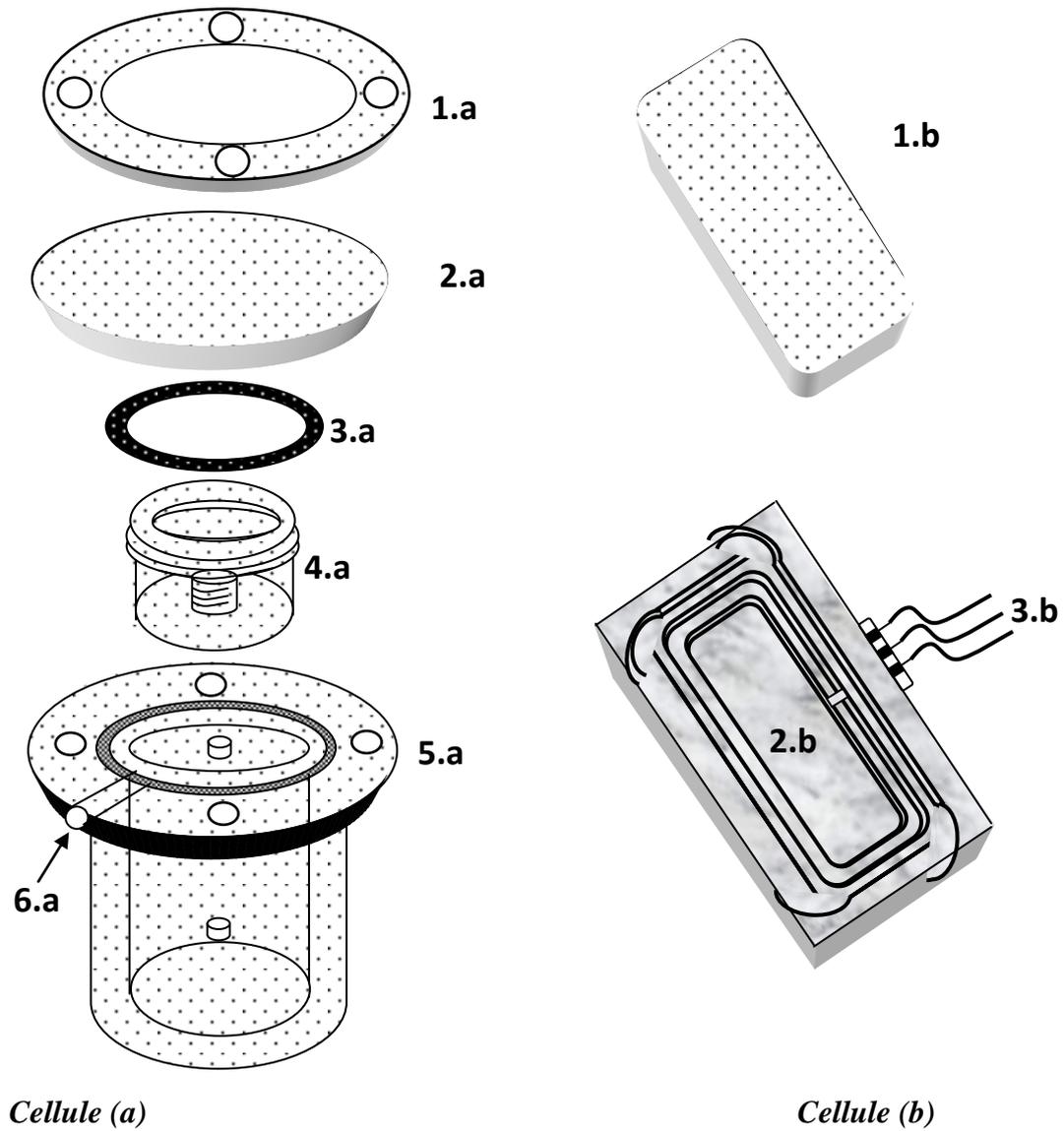


Figure 2: Types de cellules photoacoustiques.

- 1. a- Couvert.
- 2. a- Fenêtre.
- 3. a- Rondelle en plastique.
- 4. a- Bain de l'échantillon.
- 5. a- Récipient.
- 6. a- Microphone.

- 1. b- Fenêtre.
- 2. b-Cellule de l'échantillon.
- 3. b -Microphone.

III.4 Applications de la SPA

Les applications de la spectroscopie de photoacoustique sont nombreuses et dans des domaines différents, tels que la physique, la médecine, la chimie, l'ingénierie et la biologie [5]. Parmi ces applications on peut citer :

- Les mesures PA nous permettent de déterminer la longueur de diffusion des porteurs, la durée de vie des porteurs et la vitesse de recombinaison de surface [4].
- Elle a un très fort potentiel comme une technique spectroscopique non seulement dans l'étude des propriétés optiques en volume, mais aussi dans les études de surface et des études de dé-excitation [2].
- La méthode spectroscopique de photoacoustique (SPA) peut être utilisée pour mesurer le spectre de transmission des semiconducteurs [7,10].
- Détermination de la hauteur de gap des semiconducteurs.
- Caractérisation des cellules solaires et dispositifs [11].
- Il a été établi que les coefficients d'absorption des semiconducteurs est compris dans une très large gamme d'environ (1 cm^{-1} à 10^5 cm^{-1}) et peut être déterminée avec une fiabilité suffisante en utilisant cette méthode [12].
- l'étude a démontré le potentiel de la technique SPA dans l'analyse des propriétés optiques des couches minces [1].
- Détermination du rendement quantique de luminescence des semiconducteurs [13].
- En médecine et en biologie cette technique peut être utilisée pour l'analyse des tissus calcifiés (dents) et les ongles et l'identification des bactéries [14].

III.5 Avantages de la SPA

- Un des principaux avantages de la spectroscopie de photoacoustique est qu'elle est capable d'obtenir des spectres similaires aux spectres d'absorption optique pour n'importe quel type de solides ou semi-solides qu'il soit cristallin, poudre, gel... etc.
- Nécessite une préparation minimale de l'échantillon [14].
- La lumière dispersée pose un problème avec de nombreux matériaux solides dans les techniques spectroscopiques conventionnelles mais ne présente pas des difficultés dans la technique spectroscopique de photoacoustique [2].
- La technique est sans contact, non destructive, et offre un potentiel pour une analyse en profondeur [6].
- La sensibilité de la détection dans les gaz à base de laser est maintenant avancée aux mesures d'absorption approchant 10^{-10} cm^{-1} . Tandis que les techniques conventionnelles de mesure d'absorption telles que les méthodes de réflexion ne peuvent être utilisées que dans des mesures d'absorption supérieures à 10^{-4} cm^{-1} [5].

III.6 Modèle de Rosencwaig et Gersho : Modèle RG

Le processus photoacoustique, qui commence par la création de la chaleur et se termine lorsque le signal de pression arrive au détecteur acoustique, peut être décrit en utilisant les formalismes de la thermodynamique [3].

L'expérience a montré que la source primaire du signal acoustique généré dans la cellule est le flux de la chaleur périodique transporté du solide vers le gaz lorsque ce solide est périodiquement échauffé par la lumière modulée. Seulement une couche relativement mince du gaz remplissant la cellule, et qui est adjacente à la surface du solide répond thermiquement aux flux de la chaleur périodique. Cette couche limite du gaz peut être vue comme un piston vibratoire créant ainsi le signal acoustique qui est détecté dans la cellule photoacoustique [2].

III.6.1 Les équations du flux de chaleur

Une partie ou toute la lumière absorbée par le solide est convertie en chaleur par l'intermédiaire des processus de dé-excitations non radiatives dans le solide. Rosencwaig et Gersho [2] ont formulé un modèle unidimensionnel du flux de chaleur résultant de l'énergie lumineuse absorbée par le solide dans la cellule.

Pour ce modèle la cellule est considérée comme ayant une forme cylindrique de diamètre D_c et de longueur L_c , voir la Figure 3. L'échantillon est considéré de la même forme que la cellule d'épaisseur L_s , sa face frontale est exposée au gaz remplissant la cellule et sa surface arrière est tenue contre un matériau de conductivité thermique négligeable et d'épaisseur L_b . La longueur L_g de la colonne du gaz dans la cellule est donnée par $L_g = L_c - (L_b + L_s)$. En supposant que le gaz et le matériau de fond n'absorbent pas de lumière [2], le modèle du piston de RG assume que la pression est uniforme sur toute la colonne du gaz, cela est correcte lorsque $L_g \ll \lambda_g$, où λ_g est la longueur d'ondes acoustiques dans le gaz pour la fréquence de modulation choisie [15]. La cellule est fermée par une fenêtre d'épaisseur L_w [3], voir la Figure 3.

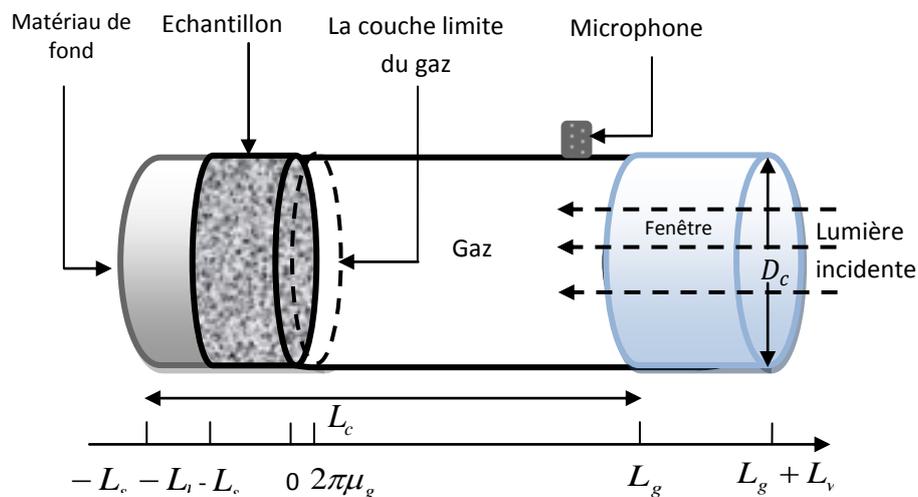


Figure 3: La cellule photoacoustique.

On définit les paramètres suivants :

κ_i : la conductivité thermique du matériau i en $[cal/cm.sec.^{\circ}C]$.

ρ_i : la densité du matériau en $[g/cm^3]$.

C_i : la chaleur spécifique en $[cal/g.^{\circ}C]$.

$\beta_i = \frac{\kappa_i}{\rho_i C_i}$: la diffusivité thermique en $[cm^2/sec]$.

$a_i = \left(\frac{\omega}{2\beta_i} \right)^{1/2}$: le coefficient de diffusion thermique en $[cm^{-1}]$.

$\mu_i = 1/a_i$: la longueur de diffusion thermique $[cm]$.

i peut prendre les indices s , g , ou b , qui représente, respectivement, l'échantillon, le gaz, ou le matériau de fond.

ω : est la fréquence angulaire de modulation de la lumière incidente $[rad/sec]$.

La source de la lumière injectée est monochromatique, modulée sinusoïdalement, de longueur d'onde λ et d'intensité [2] :

$$I = \frac{1}{2} I_0 (1 + \cos \omega t) \quad (III-1)$$

où I_0 est le flux de la lumière monochromatique incidente en $[W/cm^2]$.

En définissant le coefficient d'absorption α de l'échantillon solide en (cm^{-1}) pour la longueur d'onde λ , la densité de chaleur produite en tout point x due à la lumière absorbée par l'échantillon est donnée par [2]:

$$\frac{1}{2} \alpha I_0 \exp(\alpha x) (1 + \cos \omega t) \quad (III-2)$$

L'équation de diffusion thermique dans l'échantillon est donnée par [2] :

$$\frac{\partial^2 \phi_s}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \phi_s}{\partial t} - A \exp(\alpha x) [1 + \exp(j\omega t)], \text{ Pour } -L_s \leq x \leq 0 \quad (III-3)$$

$$\text{avec } A = \frac{\alpha I_0 \eta}{2\kappa_s},$$

où ϕ est la température dans la cellule, A une constante et η est l'efficacité à laquelle la lumière absorbée, à la longueur d'onde λ , est convertie en chaleur. Pour la plupart des solides η est presque égale à 1 à la température ambiante.

Pour le matériau de fond et le gaz, les équations de diffusion de chaleur sont données par [2]:

$$\frac{\partial^2 \phi_b}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial \phi_b}{\partial t}, \text{ pour } -L_s - L_b \leq x \leq -L_s \quad (III-4)$$

$$\frac{\partial^2 \phi_g}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \phi_g}{\partial t}, \text{ pour } 0 \leq x \leq L_g \quad (III-5)$$

La solution de l'amplitude complexe (θ) de la température périodique à l'interface gaz-échantillon ($x=0$), est donnée par la relation suivante :

$$\theta = \frac{\alpha I_0}{2\kappa_s(\alpha^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{(r-1)(b+1)\exp(\sigma_s L_s) - (r+1)(b-1)\exp(-\sigma_s L_s) + 2(b-r)\exp(-\alpha L_s)}{(g+1)(b+1)\exp(\sigma_s L_s) - (g-1)(b-1)\exp(-\sigma_s L_s)} \right) \quad (\text{III-6})$$

$$\text{où : } \left. \begin{aligned} b &= \frac{\kappa_b a_b}{\kappa_s a_s} \\ g &= \frac{\kappa_g a_g}{\kappa_s a_s} \\ r &= (1-j) \frac{\alpha}{2a_s} \\ \sigma_s &= (1+j)a_s \end{aligned} \right\} \quad (\text{III-7})$$

La variation physique de la température dans le gaz est donnée par :

$$T_{ac}(x, t) = \exp(-a_g x) [\theta_1 \cos(\omega t - a_g x) - \theta_2 \sin(\omega t - a_g x)] \quad (\text{III-8})$$

où θ_1 et θ_2 sont les parties réelle et imaginaire de θ .

Dans la simulation du modèle (RG), on suppose que les échantillons sont thermiquement épais et optiquement opaques (le cas du silicium). La Figure 4 illustre la distribution spatiale de la température dans la couche du gaz adjacente à la surface des échantillons solides (CuInSe₂ et le Silicium). La cellule est en acier-inoxydable et le gaz est de l'air. Les paramètres thermiques des matériaux utilisés dans la simulation sont donnés dans l'Annexe N°1.

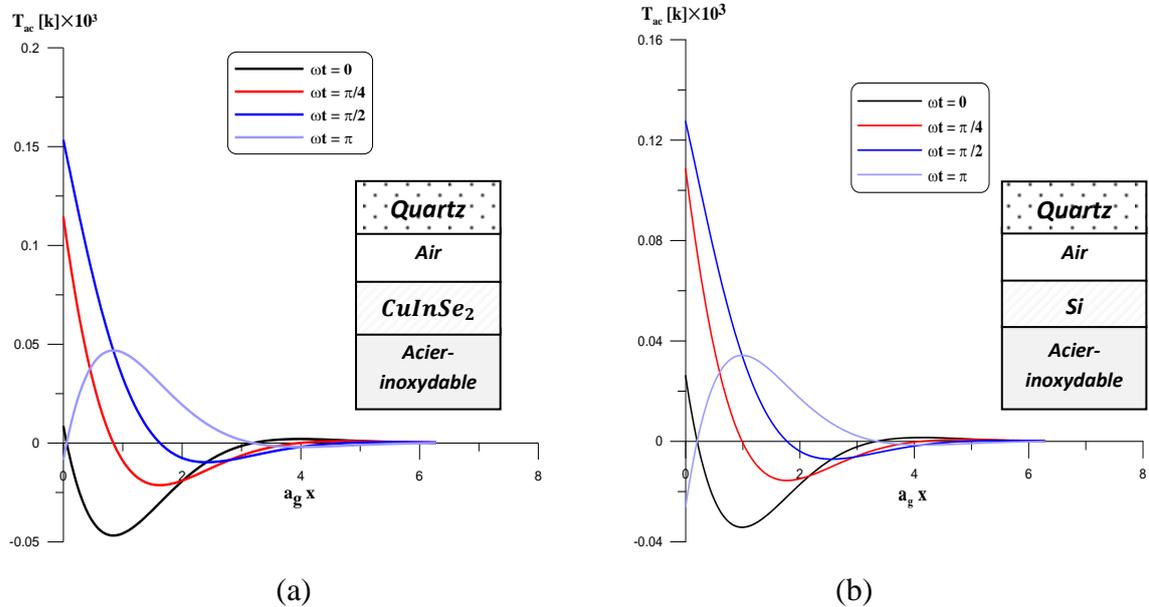


Figure 4: La distribution spatiale de la température dans la couche de gaz adjacente à la surface de l'échantillon solide (CuInSe₂ et Si) à la fréquence de modulation de $f=112$ Hz et $\alpha = 10$ cm⁻¹.

Nous remarquons que la température s'atténue rapidement envers zéro avec l'augmentation de la distance x . De ce fait, Rosencwaig et Gersho [2] ont défini une couche fine du gaz d'une épaisseur de $2\pi\mu_g$ qui répond thermiquement aux variations de la température périodique à la surface de l'échantillon.

III.6.2 Production du signal acoustique

La température spatiale moyenne du gaz à l'intérieur de la couche limite en fonction du temps peut être déterminée en évaluant l'équation [2]:

$$\bar{\phi}_{ac}(t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \phi_{ac}(x,t) dx \quad (\text{III-9})$$

A cause des échauffements périodiques de la couche limite, celle-ci va se dilater puis se contracter périodiquement, et donc on peut penser à un piston acoustique agissant sur le reste de la colonne du gaz. Ce déplacement du piston du gaz dû aux échauffements périodiques peut être estimé par l'utilisation de la loi du gaz idéal [2]:

$$\delta x(t) = 2\pi\mu_g \frac{\bar{\phi}_{ac}}{T_0} = \frac{\theta\mu_g}{\sqrt{2}T_0} \exp\left[j(\omega t - \frac{\pi}{4})\right] \quad (\text{III-10})$$

où $T_0 = \Phi + \theta_0$, Φ est la température ambiante et θ_0 est la composante DC de la température à $x=0$.

Si on suppose que le reste de la colonne du gaz répond adiabatiquement à l'action du piston, donc la pression acoustique dans la cellule due au déplacement de ce piston est déduite de la loi du gaz adiabatique:

$$PV^\gamma = \text{Constante}$$

où P est la pression, V le volume de gaz et γ le rapport des chaleurs spécifiques. Alors la variation de la pression est :

$$\delta p(t) = \frac{\mathcal{P}_0}{V_0} \delta V = \frac{\mathcal{P}_0}{L_g} \delta x(t) \quad (\text{III-11})$$

P_0 et V_0 sont, respectivement, la pression et le volume à la température ambiante et δV est le volume différentiel. Donc, d'après les équations (III-10) et (III-11):

$$\delta P(t) = Q \exp\left[j(\omega t - \frac{\pi}{4})\right] \quad (\text{III-12})$$

où :

$$Q = \frac{\gamma P_0 \theta}{\sqrt{2} L_g a_g T_0} \quad (\text{III-13})$$

La variation physique de la pression $\Delta P(t)$ est donnée par la partie réelle de $\delta P(t)$:

$$\Delta P(t) = Q_1 \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right) - Q_2 \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right) \quad (\text{III-14})$$

où,

$$\Delta P(t) = P_g \cos\left(\omega t - \psi - \frac{\pi}{4}\right) \quad (\text{III-15})$$

Q peut être écrit sous la forme :

$$Q = Q_1 + jQ_2 = P_g \exp(-j\psi) \quad (\text{III-16})$$

avec Q_1 et Q_2 sont, respectivement, les parties réelle et imaginaire de Q . P_g et $-\psi$ sont, respectivement, l'amplitude et la phase de Q .

En remplaçant l'expression de θ dans l'expression de Q , on aura:

$$Q = \frac{\alpha I_0 \mathcal{P}_0}{2\sqrt{2}\kappa_s L_g a_g T_0 (\alpha^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{(r-1)(b+1)\exp(\sigma_s L_s) - (r+1)(b-1)\exp(-\sigma_s L_s) + 2(b-r)\exp(-\alpha L_s)}{(g+1)(b+1)\exp(\sigma_s L_s) - (g-1)(b-1)\exp(-\sigma_s L_s)} \right) \quad (\text{III-17})$$

Q spécifie l'enveloppe complexe de la variation sinusoïdale de la pression. Cette formule nous permet de déterminer le coefficient d'absorption optique en fonction du signal photoacoustique.

III.6.3 Détermination du coefficient d'absorption

La spectroscopie de photoacoustique offre la possibilité de déterminer le coefficient d'absorption d'un échantillon [12]. Pour un échantillon optiquement opaque et thermiquement épais le coefficient d'absorption optique suit la relation suivante [7,16-17]:

$$\alpha = \frac{1}{\mu_s} \frac{q^2 + q\sqrt{2-q^2}}{1-q^2} \quad (\text{III-18})$$

où q est le signal PA normalisé d'amplitude que l'on mesure.

III.7 Etude du signal PA selon le modèle RG

Le signal photoacoustique détecté par le microphone dépend de plusieurs paramètres autres que le coefficient d'absorption, tel que la fréquence de modulation, l'intensité de la lumière modulée et les propriétés thermiques de l'échantillon, du gaz et de matériau de fond.

Dans cette section nous allons étudier les effets de la fréquence de modulation et du coefficient d'absorption sur l'amplitude et la phase du signal photoacoustique selon le modèle de Rosencwaig et Gersho [2] (Modèle RG). Le matériau de fond de la cellule est l'acier inoxydable, le gaz correspond à l'air et l'échantillon correspond au solide, qui est le Silicium (Si) ou le semiconducteur ternaire (CuInSe₂). La configuration de la cellule est indiquée sur chaque figure.

III.7.1 Influence de la fréquence de modulation

L'effet de l'influence de la fréquence de modulation pour différentes valeurs du coefficient d'absorption α , sur l'amplitude et la phase du signal PA, est illustré

respectivement dans les Figures 5 et 6 pour deux types de semiconducteur (CuInSe₂ et Si).

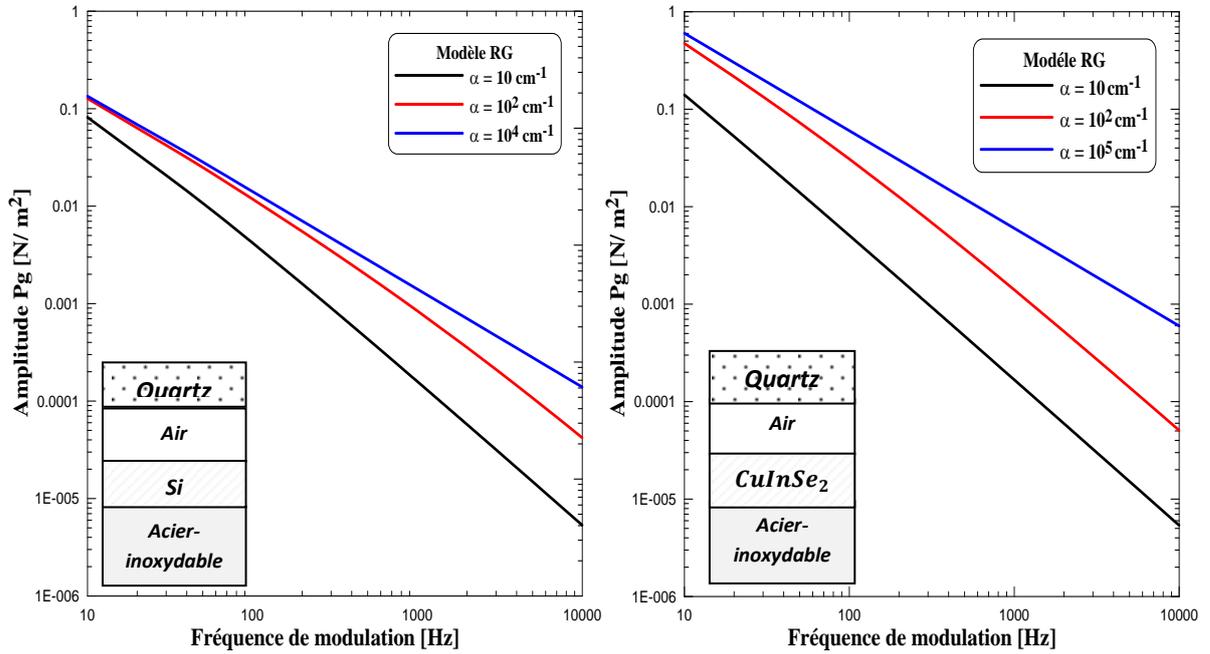


Figure 5: Variation de l'amplitude du signal PA en fonction de la fréquence de modulation pour différentes valeurs du coefficient d'absorption α des échantillons: Si et CuInSe₂.

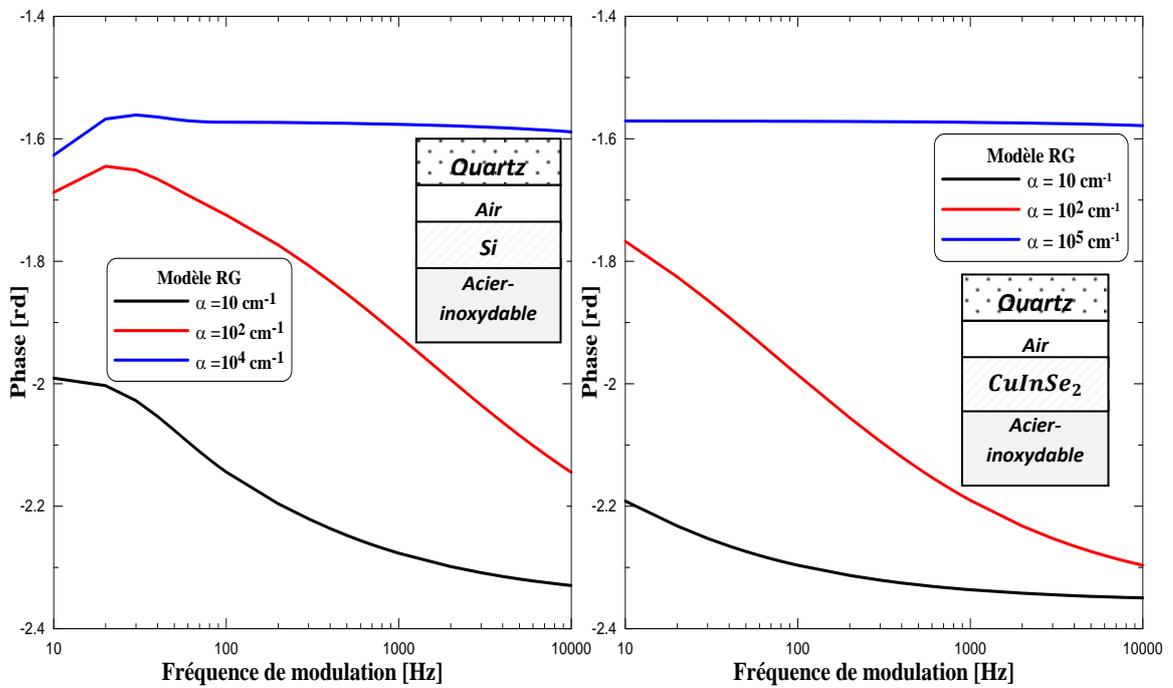


Figure 6: Variation de la phase du signal PA en fonction de la fréquence de modulation pour différentes valeurs du coefficient d'absorption α des échantillons: Si et CuInSe₂.

De la Figure 5 nous pouvons en déduire que l'amplitude de la réponse PA diminue en augmentant la fréquence de modulation quelque soit le coefficient d'absorption (faible ou fort) et quelque soit le type de l'échantillon. On remarque aussi que l'amplitude du signal PA décroît considérablement pour les faibles coefficients d'absorption. Pour le semiconducteur ternaire ($CuInSe_2$) l'amplitude est plus grande que celle du Silicium (Si).

Dans la Figure 6 nous constatons que la dépendance de la phase du signal PA sur la fréquence de modulation change d'allure d'un coefficient d'absorption envers un autre.

III.7.2 Influence du coefficient d'absorption sur la réponse PA

Les Figures 7 et 8 montrent respectivement l'influence du coefficient d'absorption sur l'amplitude et la phase du signal PA pour différentes valeurs de la fréquence de modulation (f) pour les deux types de semiconducteur (Si et $CuInSe_2$).

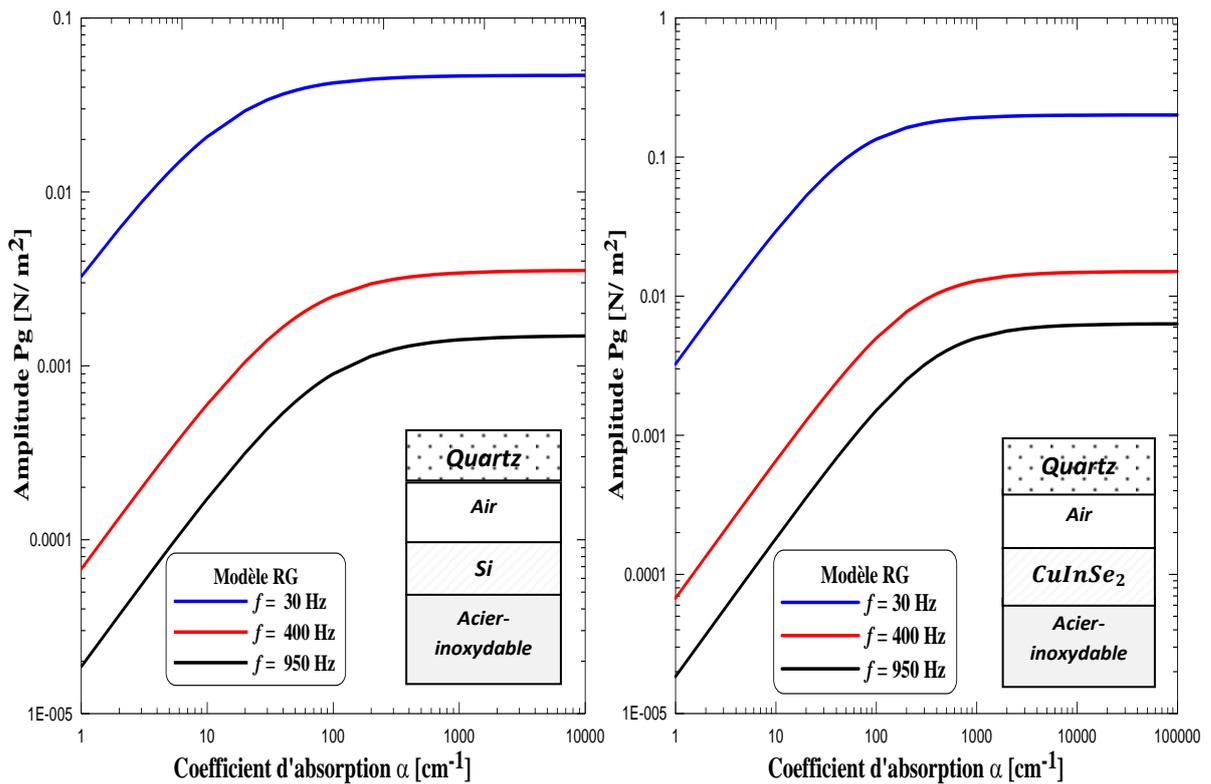


Figure 7: Variation de l'amplitude du signal PA en fonction du coefficient d'absorption pour différentes valeurs de la fréquence de modulation des échantillons Si et $CuInSe_2$.

On remarque que pour les deux types de semiconducteur les courbes de l'amplitude du signal PA comprennent deux régions distinctes : la première où P_g varie linéairement avec α , la deuxième où le signal P_g est saturé. En ce qui concerne la phase, la région de linéarité est moins importante que celle observée à partir des courbes de l'amplitude, figure 7. Le choix de la fréquence de modulation permet une certaine flexibilité dans la réalisation de linéarité pour un échantillon donné [6,15].

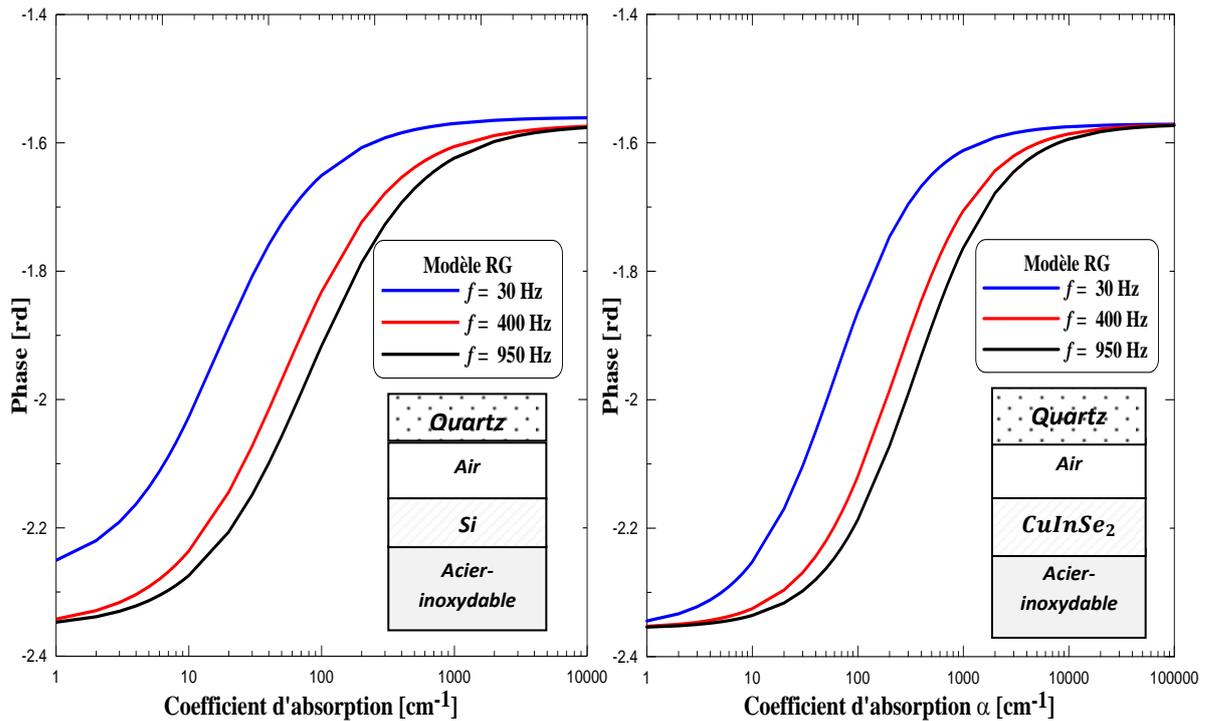


Figure 8: Variation de la phase du signal PA en fonction du coefficient d'absorption pour différentes valeurs de la fréquence de modulation des échantillons Si et CuInSe₂.

III.8 Conclusion

La théorie de l'effet photoacoustique généré à partir d'échantillons solides en se basant sur le modèle de base introduit par Rosencwaig et Gersho a été revue dans ce chapitre. Ce modèle est actuellement le plus utilisé dans l'interprétation des données de mesure se basant sur la technique spectroscopique de photoacoustique. Les instruments de base constituant cette technique ont été aussi revus. Finalement, on a rappelé quelques domaines d'application de la technique.

Bibliographie

- [1] K.T.R. Reddy, M.A Slifkin and A.M. Weiss, *Opt. Mater.* **16** (2001) 87-91.
- [2] A. Rosencwaig and A. Gersho, *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 64-69.
- [3] P. Korpiun, in *Photoacoustic Effect: principles and application*, E. Luscher, P. Korpiun, H.J. Coufal and R. Tilgner Eds., Vieweg, Braunschweig, (1984), pp. 40-51.
- [4] V.A. Sablikov and V.B. Sandomirskii, *Phys. Stat. Sol. (b)* **120** (1983) 471-480.
- [5] A.C. Tam, *Rev. Mod. Phys.* **58** (1986) 381 - 431.
- [6] A. Zegadi, M.A. Slifkin and R.D. Tomlinson, *Rev. Sci. Instrum.* **65** (1994) 2238-2243.
- [7] M. Malinski and L. Chrobak, *Opto-Electron. Rev.* **18** (2010) 190-196.
- [8] N. Boussis, *Etude et Caracterisation des Proprietés Photoacoustiques de la Poudre du semiconducteur CuInSe₂*, Mémoire de Magister, Université de Ferhat Abbas-Sétif, 2008.
- [9] A. Zegadi, *Photoacoustic study of CuInSe₂ single crystals*, These de PhD, University of Salford (Grande Bretagne), 1993.
- [10] M. Malinski and L. Chrobak, *Opto-Electron. Rev.* **19** (2011) 46-50.
- [11] S. Hadji, *Analyse des défauts profonds dans le CuInSe₂ à l'aide des techniques PAS, PC, DLTS et MCTS*, Mémoire de Magister, Université de Ferhat Abbas-Sétif, 2009.
- [12] H. Neumann, *Cryst. Res. Technol.* **28** (1993) 73-82.
- [13] M. Malinski, L. Chrobak, J. Zakrzewski, and K. Strzalkowski, *Opto-Electron. Rev.* **19** (2011) 44-49.
- [14] H.K. Michaelian, *Photoacoustic Infrared Spectroscopy*, New Jersey, Wiley, 2003, Vol. 159.
- [15] F.A. McDonald and G.C. Wetsel, *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 2313-2322.
- [16] A. Zegadi, H. Neumann, M.A. Slifkin and R.D. Tomlinson, *Cryst. Res. Technol.* **28** (1993) 83-88.
- [17] J. Fesquet, B. Girault and M.D.M. Razafindrandriatsimaniry, *Appl. Opt.* **23** (1984) 2784-2787.
- [18] I.N. Bandeira, H. Closs and C.C. Ghizoni, *J. Photoacoustics* **1** (1982) 275-290.

Chapitre IV

Analyse photoacoustique du silicium cristallin

Chapitre IV | Analyse photoacoustique du silicium Cristallin

Dans ce chapitre, un spectromètre de photoacoustique à haute résolution, du type gaz-microphone totalement automatisé est utilisé dans la région d'énergie de photon 0.8 à 1.6 eV dans l'analyse des propriétés optiques du silicium monocristallin à différentes fréquences entre 25 et 312 Hz. On étudie l'effet de décapage en utilisant un traitement chimique de la surface des échantillons de silicium sur les spectres photoacoustiques. La technique de transmission-photoacoustique est enfin utilisée dans l'analyse des propriétés optiques du silicium monocristallin. Finalement, une comparaison entre ces deux modes d'opération est donnée.

IV.1 Introduction

La spectroscopie photoacoustique (SPA) trouve une utilisation croissante en tant que système très précieux d'analyse de surface [1-2]. Elle est une technique sans contact et non destructive. Par conséquent, elle offre plusieurs avantages par rapport aux techniques conventionnelles. La SPA est non seulement unique dans le contrôle et le suivi du processus non radiatif induit dans l'échantillon, mais elle offre également l'avantage d'analyse de profils en profondeur. Il n'est donc pas étonnant de voir la généralisation de l'utilisation de cette technique.

Elle permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques optiques et thermiques de l'échantillon en fonction de la profondeur sous la surface. Dans le cas où seulement une faible résolution est exigée, l'analyse du profil en profondeur par cette technique est réalisée par la mesure de l'amplitude ou de la phase du signal photoacoustique (PA) en fonction de la fréquence de modulation. Le principe consiste à extraire quelques données du spectre qui a été mesuré à différentes longueurs de diffusion thermique. La chaleur qui contribue essentiellement au signal PA est générée à partir de la zone située entre la surface de l'échantillon qui éclairée et une profondeur de l'ordre de la longueur de diffusion thermique. Cette longueur de diffusion thermique μ_s est définie par la relation :

$$\mu_s = \sqrt{\frac{2\kappa_s}{\omega C_s \rho_s}} \quad (\text{IV-1})$$

avec κ_s , C_s et ρ_s qui représentent, respectivement, la conductivité thermique, la capacité thermique spécifique et la densité de l'échantillon. ω est la fréquence radiale en radians. On peut obtenir aussi des informations quantitatives sur le profil en profondeur de l'échantillon en comparant les spectres PA mesurés à différentes longueurs de diffusion thermique.

La préparation de la surface des solides est connue pour avoir un faible impact sur les expériences de la spectroscopie de photoacoustique [3]. Cette constatation est seulement vraie lorsque la spectroscopie de photoacoustique est réalisée dans la gamme de l'ultraviolet au visible. Cependant, dans la région du spectre proche à l'infrarouge (IR), la préparation de la surface joue un rôle très important dans les mesures. Il en résulterait des pics d'impuretés indépendants de l'énergie de photon qui se superposent dans le spectre PA de l'échantillon. Ce processus induit en erreur l'expérimentateur lors des analyses des spectres PAS. Il est aussi bien connu qu'il y a une décroissance radicale de la disponibilité dans le commerce des sources de radiation utilisées dans la gamme du spectre allant de l'IR au visible.

La couche d'impureté peut être le résultat du polissage mécanique, du stockage, de la manipulation de l'échantillon ou le plus souvent un oxyde natif dont l'épaisseur est de l'ordre de 1 μm . Les processus de décapage sec ou humide, sont indispensables pour éliminer cette couche d'impuretés [4-5].

Dans cette étude, on a utilisé le spectromètre photoacoustique à haute résolution, de type gaz-microphone totalement automatisé. On l'a utilisé dans nos mesures dans la gamme des longueurs d'ondes proches de l'IR pour analyser les propriétés photoacoustiques de monocristaux de silicium dans la région de faible absorption. On présente les spectres de l'amplitude PA mesurés à différentes fréquences de modulation. Les échantillons utilisés dans ces mesures sont non traités, d'orientation cristallographique $\langle 100 \rangle$. Différentes cellules photoacoustiques utilisées sont fabriquées à base de différents matériaux. Les modifications dans la région subgap du spectre, sont analysées et comparées à celles des modèles théoriques de la photoacoustique publiées dans la littérature. On présente aussi l'effet du décapage (traitement de surface) permettant d'éliminer la queue d'absorption non structurée au dessous du bord fondamental. Il est connu que si des précautions spéciales relatives à la surface de l'échantillon, ne sont pas prises, la détermination du processus d'absorption induit par les impuretés ne sera pas fiable. On présente aussi les résultats obtenus des mesures sur le silicium monocristallin en utilisant la technique spectroscopique de transmission-photoacoustique. Finalement, on procèdera à une comparaison entre les résultats obtenus à partir de deux modes opératoires pour la détermination de la distribution spectrale du coefficient d'absorption.

IV.2 Théorie de base

Plusieurs modèles théoriques sont publiés dans la littérature pour expliquer l'effet photoacoustique (EPA) dans les solides. Cependant, le modèle de Rosenweig et Gresho [6], dénoté RG, reste le plus utilisé dans l'interprétation des résultats expérimentaux de la SPA, voir le chapitre précédent. Lorsque la photoacoustique est utilisée dans l'analyse des semiconducteurs, l'extension apportée par Sablikov et Sandomirskii [7] au modèle RG, dénotée modèle SS, est considérée comme la plus complète.

La Figure 1 montre la différence dans la dépendance en fréquence de l'amplitude des signaux PA de la pression atteignant le microphone pour deux valeurs du coefficient d'absorption α le cas d'un échantillon de silicium épais. Les modèles simulés sont celui de RG et celui de SS. La différence dans l'amplitude est significative aux faibles valeurs de α . Elle croît avec la fréquence de modulation. Pour les fortes valeurs de α , les deux modèles présentent les mêmes tendances. Par conséquent, lors de l'analyse du spectre de l'amplitude du signal PA, mesuré sur des matériaux semiconducteurs, la théorie RG, peut être utilisée avec suffisamment de fiabilité. Dans ce cas, pour des échantillons épais, la relation de dépendance du coefficient d'absorption, α , avec l'amplitude PA normalisée du signal, q , est donnée par la relation [8]:

$$\alpha = \frac{1}{\mu_s} \frac{q^2 + q\sqrt{2-q^2}}{1-q^2} \quad (\text{IV-2})$$

Lorsque l'épaisseur l_s de l'échantillon est plus petite que la longueur de diffusion thermique μ_s , c-à-d $l_s < \mu_s$, les réflexions de la lumière aux interfaces de l'échantillon, devraient être prises en compte [9-10]. Neumann [10] a dérivé une relation qui donne l'amplitude normalisée du signal photoacoustique :

$$q = q_0 \frac{\sqrt{a}(1-R)}{1-RR_b e^{-2xy}} \sqrt{1+2AR_b + BR_b^2} \quad (\text{IV-3})$$

avec :

$$q_0 = \frac{x}{\sqrt{x^2 + 2x + 2}} \quad (\text{IV-4})$$

$$a = 1 + e^{-2y(x+1)} - 2\cos(y) e^{-y(x+1)} \quad (\text{IV-5})$$

$$A = \frac{e^{-y(x+1)}}{a(x^2 - 2x + 2)} \left\{ (x^2 - 2)(1 + e^{-2xy})\cos(y) + 2x(1 - e^{-2xy})\sin(y) - 2(x^2 - 2)e^{-xy} \cosh(y) \right\} \quad (\text{IV-6})$$

$$B = \frac{(x^2 + 2x + 2)}{a(x^2 - 2x + 2)} e^{-2xy} \left\{ e^{-2y} + e^{-2xy} - 2e^{-y(x+1)} \cos(y) \right\} \quad (\text{IV-7})$$

avec $x = \alpha \mu_s$ et $y = l_s/\mu_s$. R et R_b sont les coefficients de réflexion optique et thermique, respectivement, aux interfaces échantillon-gaz et matériau de fond-échantillon.

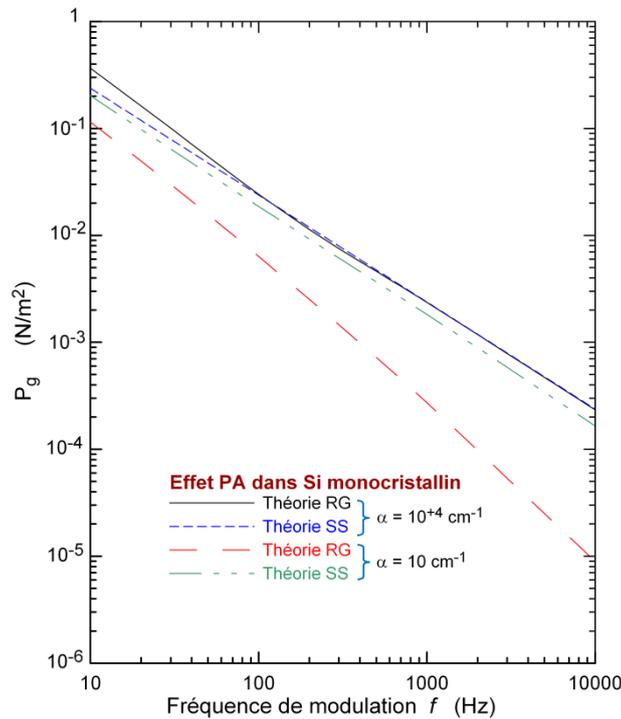


Figure 1: Comparaison entre les théories SS et RG pour l'amplitude du signal photoacoustique comme fonction de la fréquence de modulation pour deux valeurs du coefficient d'absorption, α . {Parametres [4]: Si, n-type, $l_s = 2$ mm, $E_g = 1.12$ eV, E_o ($\alpha=10^4$ cm $^{-1}$)=1.3 eV, E_o ($\alpha=10$ cm $^{-1}$) = 0.94 eV, τ_n (durée de vie) = 100 μ s, D_n (Constante de diffusion) = $2.6 \cdot 10^{-3}$ m 2 /s, s_o (Vitesse surfacique de recombinaison) = 10^6 cm/s, D (surface band bending length) = 1 mm, $\kappa_s = 156$ W/mK, $C_s = 700$ J/kgK and $\rho_s = 2330$ kg/m 3 }. {PA Paramètres de la cellule: Gas : Air, $l_g = 4$ mm, matériau de fond: Acier inoxydable}.

Dans la Figure 2(a), on donne les courbes représentatives et comparatives de la dépendance en fréquence du signal PA normalisé qui a été calculé. Ce signal est obtenu dans le cas d'un échantillon de silicium dans la région de faible absorption ($\alpha = 50$ cm $^{-1}$). La simulation a été réalisée en supposant que $R_b = 0.95$ pour un matériau de fond fortement réfléchissant et pour $R_b = 0.1$ dans le cas où il est presque transparent. En ce qui concerne la réflectivité R , on a supposé une valeur $R = 0.25$, qui est caractéristique de la majorité des semiconducteurs [10]. On observe à partir de ces courbes, que l'utilisation d'un matériau de fond hautement réfléchissant améliore de manière significative la réponse du signal PA.

La Figure 2(b) représente les courbes du coefficient d'absorption calculé en dépendance du signal PA normalisé. Le matériau utilisé est le silicium à différentes fréquences de modulation. L'amélioration de q croit avec la décroissance de la fréquence de modulation. Ce phénomène est plus accentué dans la région intermédiaire de l'absorption dans la gamme de 10 à 10^3 cm $^{-1}$.

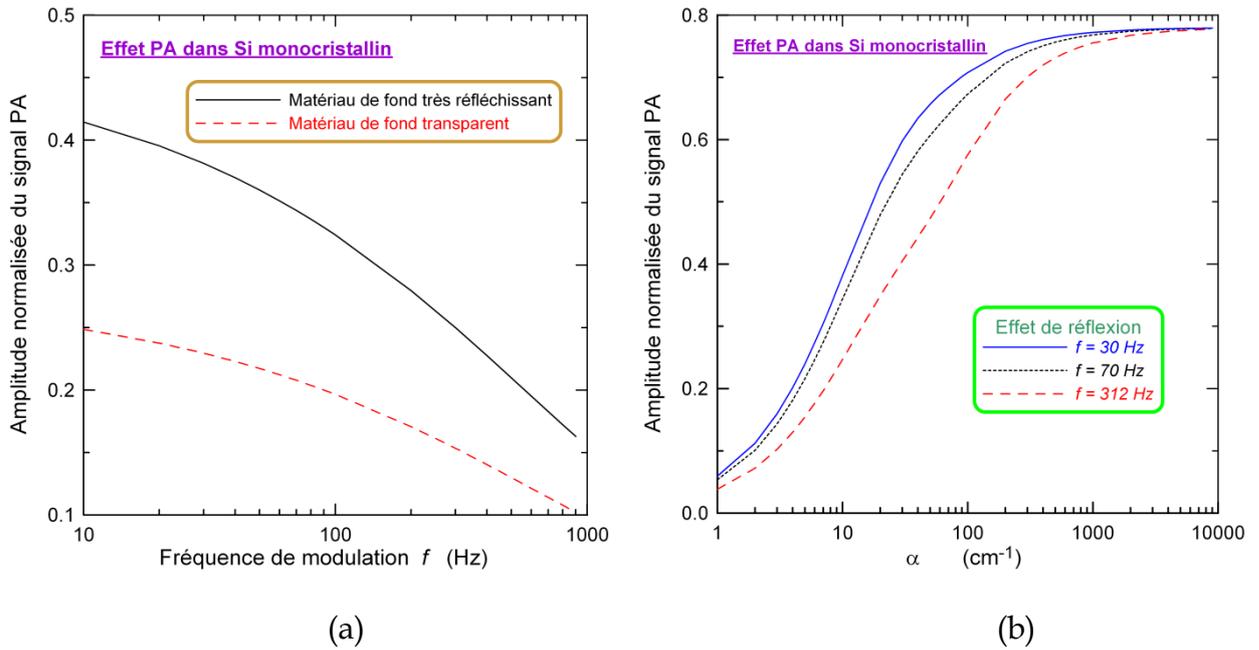


Figure 2: (a) Courbes comparatives montrant l'effet du matériau de fond à l'échantillon sur l'amplitude normalisée du signal PA en fonction de la fréquence de modulation.

{Paramètres de simulation: Echantillon : Si, $l_s = 400 \mu\text{m}$, $\alpha = 50 \text{ cm}^{-1}$, $R = 0.25$, $R_b = 0.95$ dans le cas d'un matériau de fond très réfléchissant (Acier inoxydable) et $R_b = 0.1$ pour le cas d'un matériau transparent (Plexiglas)}.

(b) Courbes comparatives montrant l'effet de la fréquence de modulation sur l'amplitude normalisée du signal PA en fonction de α .

{Paramètres de simulation: Echantillon : Si, $l_s = 400 \mu\text{m}$, $R = 0.25$ and $R_b = 0.95$ }.

IV.3 Partie expérimentale

Le spectromètre photoacoustique entièrement automatisé de type gaz-microphone qui est utilisé dans cette étude a été décrit dans la littérature [11]. Ainsi on donne une brève description du système. Le principe fondamental de la SPA, consiste à illuminer par un faisceau de lumière modulée de manière périodique l'échantillon sous-test. Celui-ci s'échauffe suivant le processus non radiatif d'absorption de la lumière. Cet échauffement produit des fluctuations de la température et de la pression du gaz. Ces fluctuations peuvent être détectées par un dispositif à sensibilité thermique et acoustique ou bien les deux simultanément [3,12]. Une lampe au xénon d'une puissance de 300 W est utilisée comme source de radiation. Un hacheur à commande mécanique par un cerveau contrôleur, module le faisceau de lumière. Un monochromateur disperse la lumière modulée. Il est du type Spex Minimate f/4. Pour couvrir la gamme d'énergie de 0,6 à 4,2 eV, on a utilisé deux réseaux. L'une sert à la couverture de la gamme allant de l'ultraviolet au visible, la seconde dans la région proche de l'IR. La lumière issue du monochromateur est ensuite dirigée vers la cellule photoacoustique par

l'intermédiaire d'un miroir elliptique $f/0.7$. Pour les mesures SPA proche de l'IR on insère un filtre IR entre le monochromateur et le miroir elliptique. Ce filtre élimine la lumière UV-visible qui a été dispersée. Ce procédé permet d'accroître l'efficacité du système de mesure. Deux cellules photoacoustiques de même dimension sont utilisées dans les mesures. L'une est fabriquée en plexiglas et l'autre en acier inoxydable. Le schéma de principe de la cellule photoacoustique est donné dans la Figure 3(a). Il contient un volume d'air fixe. Il est conçu pour travailler loin de la résonance permettant ainsi l'analyse d'échantillons de formes différentes mais d'épaisseur réduite. Dans la Figure 3(b), on donne le schéma de principe utilisé pour les mesures de la transmission photoacoustique. L'échantillon est placé à l'extérieur sur la cellule alors que la poudre noire de carbone est enfermée à l'intérieur de la cellule. Ces cellules utilisent un microphone Knowles de type BT 1753. Afin d'éviter que les dispersions de la lumière n'atteignent le microphone, ce qui pourrait affecter le signal PA détecté, un long tunnel mince sépare le microphone de la chambre à échantillon. La fenêtre utilisée dans cette cellule est de 3 mm d'épaisseur. Elle est fabriquée en Spectrosil B. Elle offre une transparence totale sur toute la gamme utile. Le signal détecté par le microphone est dans un premier temps amplifié par un amplificateur ac. Ensuite, un amplificateur à verrouillage (lock-in) à détection sensible de phase permet la détection du signal utile. Un ordinateur est utilisé pour l'acquisition des données et le contrôle du système.

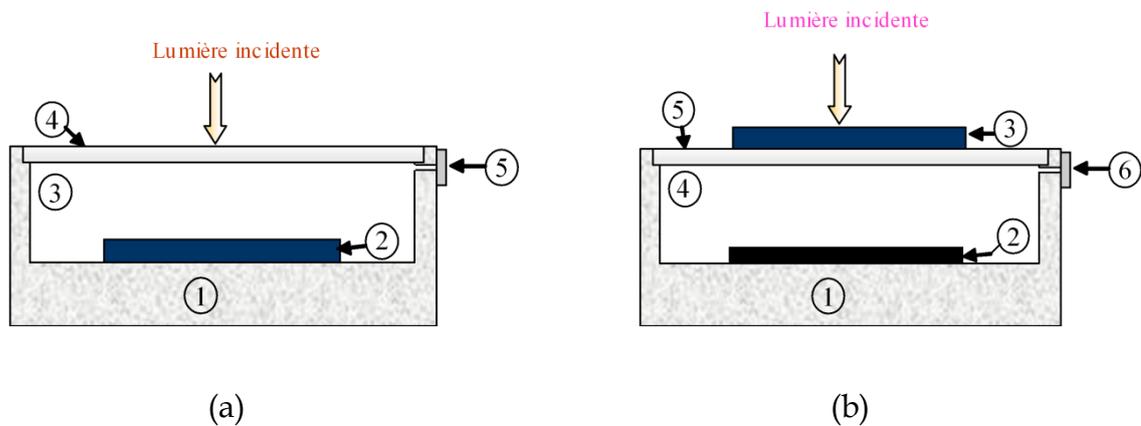


Figure 3: (a) Schéma de la cellule photoacoustique utilisée dans les mesures SPA. (1) Matériau de fond, (2) Echantillon, (3) gaz – air, (4) Fenêtre et (5) microphone.

(b) : Schéma de la cellule photoacoustique utilisée dans les mesures de transmission-SPA. (1) Matériau de fond, (2) Poudre de carbone noir, (3) Echantillon, (4) gaz – air, (5) Fenêtre et (6) microphone.

Les échantillons de silicium monocristallin ainsi étudiés sont obtenus de Wacker Chemicals. Ils sont de conductivité de type n, dopés P, d'orientation cristallographique $\langle 100 \rangle$ et d'épaisseur 400 μm . Leur résistivité est de l'ordre de 250 à 500 $\Omega\cdot\text{cm}$. L'oxyde natif SiO_x est connu pour se former assez facilement sur la surface du silicium avec une épaisseur de l'ordre de 10 à 60 Å [13-14].

Finalement, les spectres photoacoustiques sont calibrés par rapport à la distribution spectrale du système optique, de la cellule et du microphone. Elle consiste à normaliser la réponse de l'échantillon par rapport à celle de la fine poudre de carbone noir. En raison de la forte influence de la fréquence de modulation, les deux ensembles de données, relatifs à l'échantillon et à la référence (le carbone noir), sont enregistrés à la même fréquence de modulation. Tous les spectres sont enregistrés à la température ambiante.

IV.4 Résultats et discussion

IV.4.1 Analyse photoacoustique des échantillons non-traités

Le silicium est connu pour être un semiconducteur indirect dont l'énergie de gap est de 1.12 eV [3]. Ainsi, le signal PA présente deux régions distinctes. La première relative à la faible absorption, se situe dans la gamme $h\nu < 1.12 \text{ eV}$ où le cristal est pratiquement transparent. Des pics peuvent être observés. Ils sont associés à des états de défauts non radiatifs. La seconde région pour $h\nu > 1.12 \text{ eV}$, inclut le bord fondamental et la région de saturation où le cristal atteint son maximum d'absorption.

La Figure 4 montre l'effet du matériau de fond sur le spectre du signal PA mesuré à la fréquence de modulation de 312 Hz. L'échantillon de silicium utilisé dans ces mesures est non traité. Les courbes (a) et (b) sont obtenues en utilisant la cellule fabriquée en plexiglas. Alors que les courbes (c) et (d) sont relatives au cas d'échantillons attachés au matériau de fond à l'aide d'une graisse au silicium (utilisée dans les systèmes sous vide). A cette fréquence, la chaleur contribuant au signal PA est supposée provenir de l'intérieur d'une couche d'épaisseur de l'ordre de la longueur de diffusion thermique $\mu_s = 300 \mu\text{m}$ et $\mu_s < l_s$ ($l_s = 400 \mu\text{m}$) [15]. Ainsi le signal PA devrait être indépendant du type de matériau de fond. Dans le cas d'un matériau de fond en plexiglas, on n'observe pas d'indication claire sur le bord fondamental de l'absorption dans les spectres mesurés indépendamment du fait que l'échantillon soit fixé avec de la graisse ou non. Les spectres présentent la même allure et plusieurs pics de nature d'interférence. Cependant, dans le cas où l'échantillon est placé sur un matériau de fond en acier inoxydable, les spectres ont des allures différentes. D'une part, lorsque l'échantillon est attaché à la paroi de la cellule à l'aide de la graisse, on observe aucune indication sur le bord fondamental de l'absorption du Si et le signal enregistré est pratiquement constant sur toute la gamme du spectre. D'autre part, lorsque l'échantillon est mis en contact direct avec la paroi de la cellule, le bord fondamental d'absorption est clairement visible ($1.1 < h\nu < 1.26 \text{ eV}$). Il est dû aux réflexions aux interfaces de l'échantillon. Ces interfaces améliorent la sensibilité du système [9-10]. Même s'il y a des similarités dans les caractéristiques des pics observés au niveau de la queue d'absorption à $h\nu < 1.12 \text{ eV}$, ils ne sont pas constants. La réponse détectée de l'échantillon est la contribution de plusieurs couches incluant la couche d'oxyde, l'échantillon de Si, la graisse et le matériau de fond comme il est indiqué dans la Figure 5.

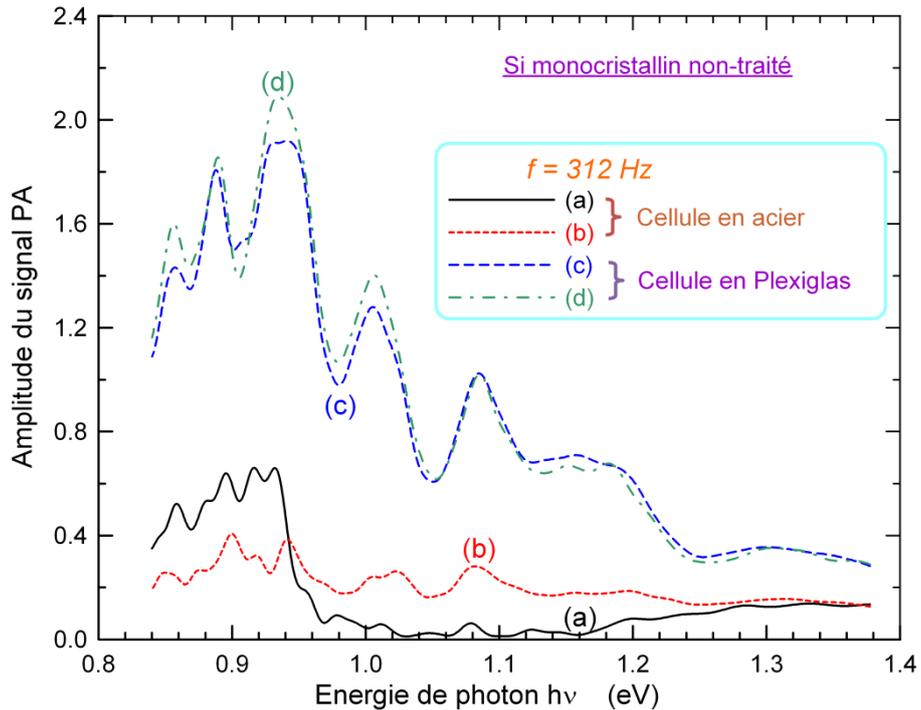


Figure 4: Dépendance spectrale de l'amplitude du signal photoacoustique mesuré à partir d'échantillons de silicium monocristallin non-traité à la température ambiante à 312 Hz. (a) et (b) : cellule en acier inoxydable; (c) et (d) : cellule en plexiglas; (b) and (d) la graisse est utilisée pour la fixation de l'échantillon au matériau de fond.

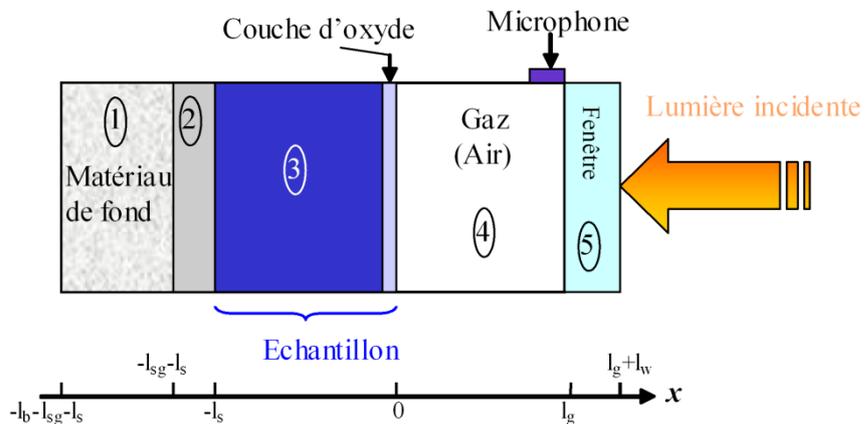


Figure 5: Diagramme schématique de la cellule photoacoustique. (1) Matériau de fond; (2) Graisse; (3) Si non-traité; (4) Gaz - Air; (5) Fenêtre optique.

On observe que durant l'enregistrement des deux spectres PA des échantillons de Si et de la poudre de carbone noir, les signaux PA mesurés en utilisant la cellule en acier inoxydable, sont beaucoup plus importants que ceux mesurés à l'aide de la cellule en plexiglas. Cependant, Il ressort, qu'après le processus de normalisation, le

signal mesuré avec la cellule en plexiglas est supérieur à celui mesuré avec celle en acier inoxydable comme il est indiqué dans la Figure 4.

A la fréquence de modulation de 70 Hz, la longueur de diffusion thermique estimée devient $\mu_s = 650 \mu m$, et $l_s < \mu_s$. Ainsi en concordance avec la prédiction théorique Eqn.(IV-3), l'amélioration de l'amplitude normalisée du signal PA devrait être obtenue en utilisant un matériau de fond fortement réfléchissant. La Figure 6 présente la dépendance spectrale de l'amplitude des signaux PA normalisés. Ils sont mesurés à température ambiante sur des monocristaux de silicium non traités. Les cellules PA utilisées sont fabriquées avec différents matériaux. Le processus de normalisation est réalisé en prenant en considération la valeur maximale détectée pour chaque courbe ainsi que le processus de correction au carbone noir. On observe sur les courbes trois régions, celle de transparence, le bord fondamental et la région de saturation. On remarque que l'amplitude des pics de la queue d'absorption (zone de transparence), est réduite par rapport au niveau du signal détecté dans l'échantillon dans la zone de saturation. Cette région de saturation commence à partir de $h\nu = 1.22 eV$. Le signal PA mesuré, dans le cas où l'échantillon est utilisé sur un matériau de fond en acier inoxydable, est beaucoup mieux affiné. Il présente une queue d'absorption contenant moins de pics. On remarque aussi la disparition du phénomène d'interférences des pics qui a été observé précédemment dans le cas d'un matériau en plexiglas. Le signal PA résulte de la contribution de la couche d'oxyde et du cristal de silicium. Il est donc généré par un spécimen à deux couches. La contribution à la génération de la chaleur par le cristal de Si est plus significative que celle due à la couche d'oxyde. En conséquence, les mesures dans les expériences suivantes seront réalisées en utilisant la cellule en acier inoxydable. L'amélioration de l'amplitude du signal PA est observée lors de l'utilisation de la fréquence de modulation correspondante à une longueur de diffusion thermique supérieure à l'épaisseur de l'échantillon. Cette propriété est confirmée lors de mesures réalisées à d'autres fréquences de modulation.

Dans la Figure 7, on présente la dépendance spectrale de l'amplitude des signaux PA mesurés sur des échantillons monocristallins de Si aux différentes fréquences de modulations (112, 70 et 25 Hz). Les longueurs de diffusion thermique correspondantes ont respectivement des valeurs de 510, 650 et 1090 μm . Ces dernières sont plus grandes que l'épaisseur de l'échantillon l_s . Dans ce cas, le processus de normalisation a été effectué en prenant en considération les valeurs détectées pour chaque courbe à $h\nu=1.2 eV$ et en tenant compte du processus de correction à l'aide du carbone noir. A la fréquence de modulation de 112 Hz, μ_s est du même de grandeur que l_s . La distribution spectrale du signal PA enregistré présente la même forme que celle mesurée à la fréquence de 312 Hz. Dans ce cas, la réponse PA provient de la chaleur générée par un échantillon à deux couches dans lequel la contribution maximale émane de la couche d'oxyde. Les réflexions thermiques et lumineuses aux interfaces de l'échantillon ont un rôle peu significatif. Ce phénomène devient beaucoup plus accentué lorsqu'on diminue la fréquence de modulation. La réponse PA qui résulte d'un échantillon à deux couches provient fortement et principalement du substrat de Si. Le changement dans l'intensité de la

réponse PA marquant le bord fondamental du Si, est clairement observé dans la gamme du spectre $1 < h\nu < 1.2$ eV. Cependant, l'amplitude des pics détectés dans la queue d'absorption à $h\nu < 1$ eV, est réduite avec la diminution de la fréquence de modulation. L'incohérence dans la dépendance des pics des épaules sur l'énergie de photon ainsi que leurs intensités respectives, est une bonne indication que l'échantillon est à deux couches.

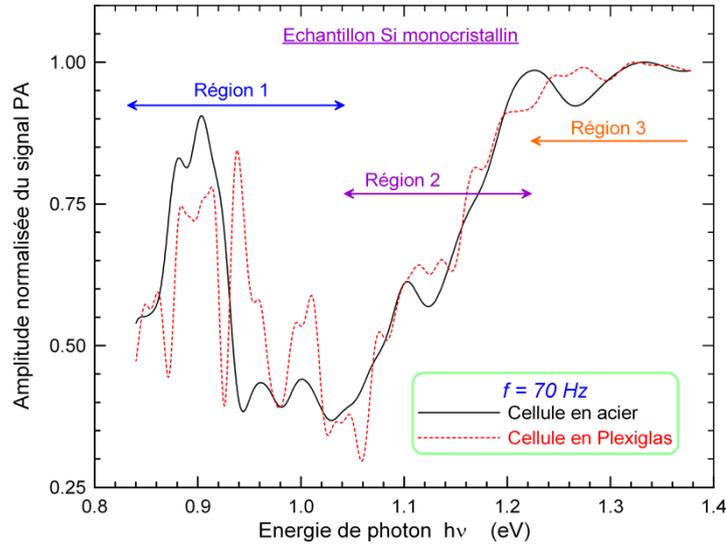


Figure 6: Effet du matériau de fond (Plexiglas ou Acier inoxydable) sur la dépendance spectrale de l'amplitude normalisée du signal PA mesurée d'échantillons de silicium monocristallin non-traités à la fréquence de modulation de 70 Hz.

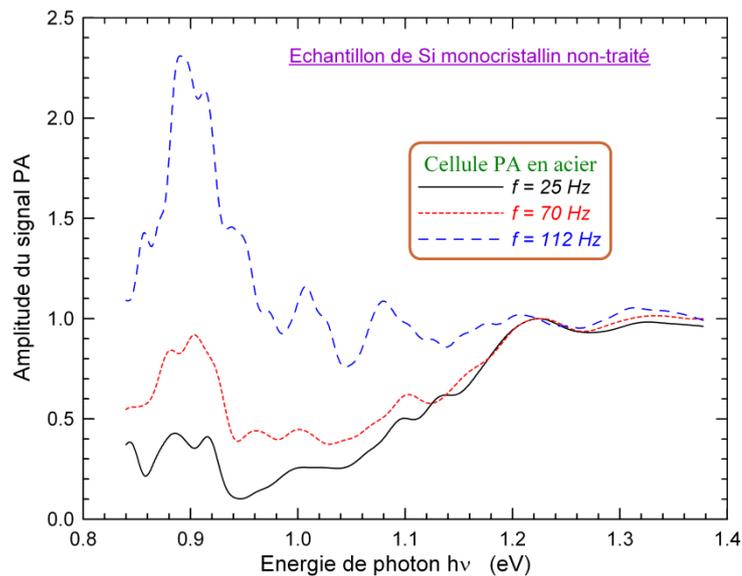


Figure 7: Effet de la fréquence de modulation sur la distribution spectrale de l'amplitude du signal photoacoustique mesurée à partir de Si non-traité.

IV.4.2 Effets du décapage :

Plusieurs méthodes de décapage sont rapportées dans la littérature. Elles consistent à éliminer la couche d'oxyde du substrat Si ainsi que les contaminations

résultantes de la manipulation de l'échantillon et de son stockage et entreposage [4]. On utilise une solution diluée d'acide fluorhydrique (HF à 5%) pour éliminer la couche de SiO_x de la surface de l'échantillon. Le procédé consiste à rincer l'échantillon avec de l'eau déionisée dans un bain ultrasonique pour éliminer les contaminations dues sa la manipulation. On réalise ensuite des mesures durant quelques minutes pour connaître la vitesse avec laquelle l'oxyde reprend.

La Figure 8 illustre la sensibilité de la SPA aux modifications proches de la surface des échantillons monocristallins de silicium suite au processus de décapage effectué pendant des durées différentes (10, 20 et 30s). Cette sensibilité est mise en évidence en comparant les distributions spectrales des signaux PA de l'échantillon avant et après le traitement. Tous les spectres sont mesurés à la fréquence de modulation de 70 Hz. Au fur et à mesure qu'on augmente la durée de décapage, on observe une chute vers presque zéro de l'amplitude du signal PA normalisé. On remarque aussi la disparition des pics dus aux impuretés et des épaules causée par la couche d'oxyde et par les autres contaminants. Le pic à $h\nu = 0.9 \text{ eV}$ et l'épaule à $h\nu = 1.125 \text{ eV}$ sont les seules caractéristiques spectrales restantes.

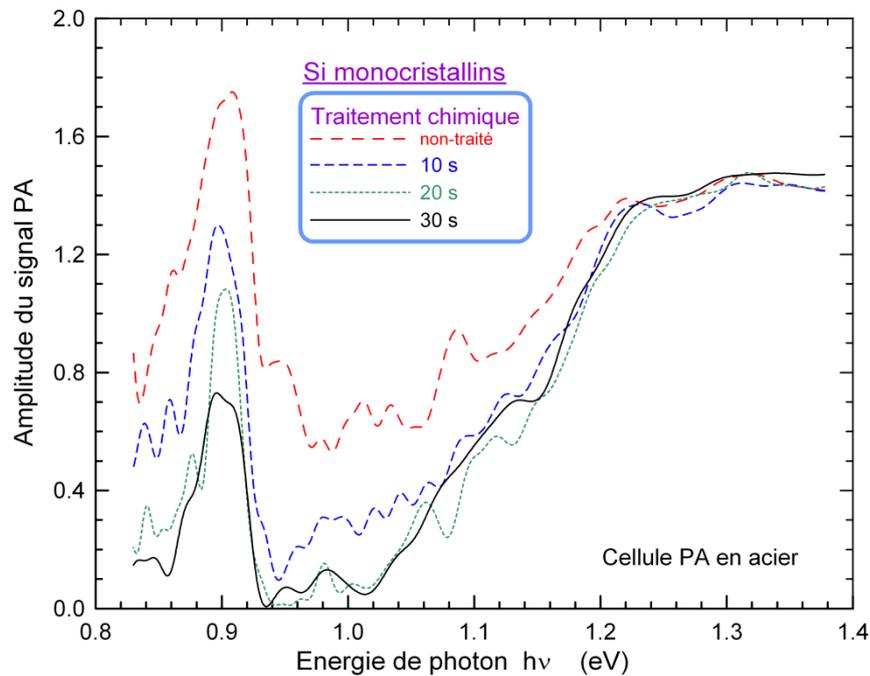


Figure 8: Dépendance spectrale de l'amplitude normalisée du signal PA mesurée à 70 Hz d'échantillons de silicium monocristallin qui ont traités dans la solution HF pendant différentes périodes de temps.

Le pic est caractéristique à un niveau de défaut non radiatif et il est similaire à celui rapporté dans la littérature par Natale et Lewis [16]. Ces résultats concordent bien avec ceux publiés sur l'implantation ionique dans les monocristaux de Si et de GaAs. Ils sont obtenus par la technique de spectroscopie à déflexion photothermique

[17-18]. Il a été observé que la dose d'ions affecte le minimum du signal de la déflexion photothermique. On fait remarquer que tous les changements dans les spectres de l'amplitude des signaux PA relatifs aux monocristaux de Si, avant et après le processus de décapage, affectent la queue d'absorption ainsi que la région proche du bord fondamental. Cependant, aucun changement significatif n'a été observé dans la zone de saturation dans le cas du Si à $h\nu > 1.2$ eV.

Dans la Figure 9, on montre la dépendance du spectre de l'amplitude du signal PA normalisé mesuré dans la gamme de l'énergie de photon de 0.8 à 3.7 eV pour un échantillon de Si ayant subi un décapage. Le creux (dip) à $h\nu = 3.44$ eV indiqué par B dans le spectre est une caractéristique bien connue du Si qui a été rapportée dans la littérature [9]. Il est causé par la réflexion à la surface de l'échantillon. Cette propriété est propre à la structure de bande du Si.

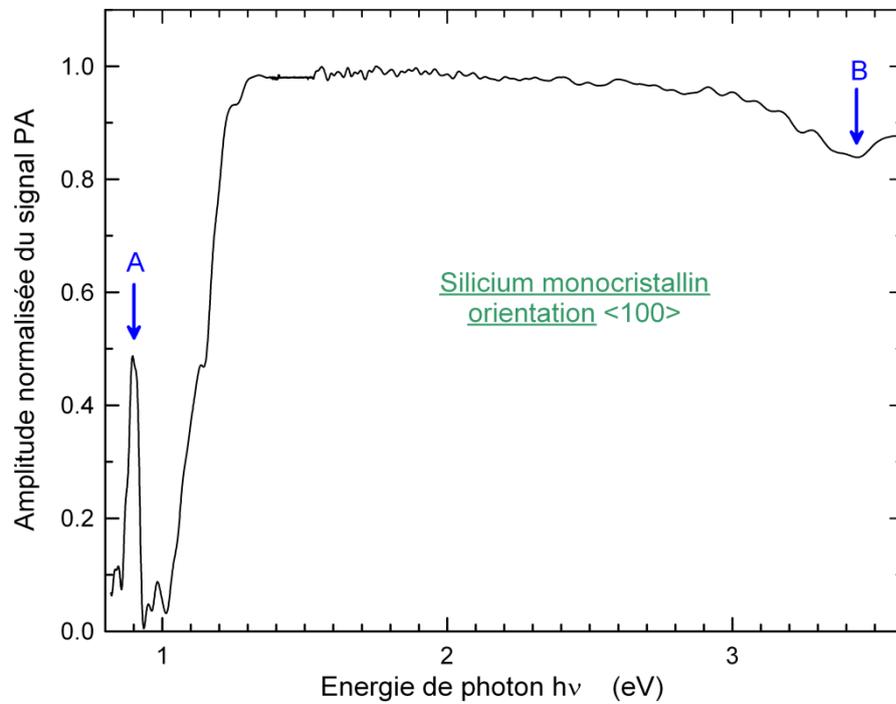


Figure 9: Dépendance spectrale de l'amplitude normalisée du signal PA dans la gamme d'énergies de photon $0.8 \leq h\nu \leq 3.6$ eV mesurée à 70 Hz à partir d'échantillons de silicium monocristallin traités chimiquement.

La nature indirecte du bord fondamental dans les monocristaux de Si, est confirmée dans la Figure 10 par la représentation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$. L'analyse des données expérimentales montre que la partie linéaire de la courbe est due aux transitions indirectes entre les bandes paraboliques décrites par la relation [20] :

$$\alpha = C_0 \frac{(h\nu - E_g)^2}{h\nu} \quad (\text{IV-8})$$

où C_0 est une constante indépendante de l'énergie de photon.

La distribution spectrale du coefficient d'absorption, $\alpha(h\nu)$, a été obtenue à partir de Eqn.(IV-3) en supposant que $R_b = 0.92$ et $R = 0.25$ [10, 21]. Par extrapolation de la partie linéaire de la courbe à $\alpha = 0$, on déduit l'énergie de gap $E_g = 1.11$ eV. Cette valeur du gap est en bonne concordance avec celle publiée dans la littérature.

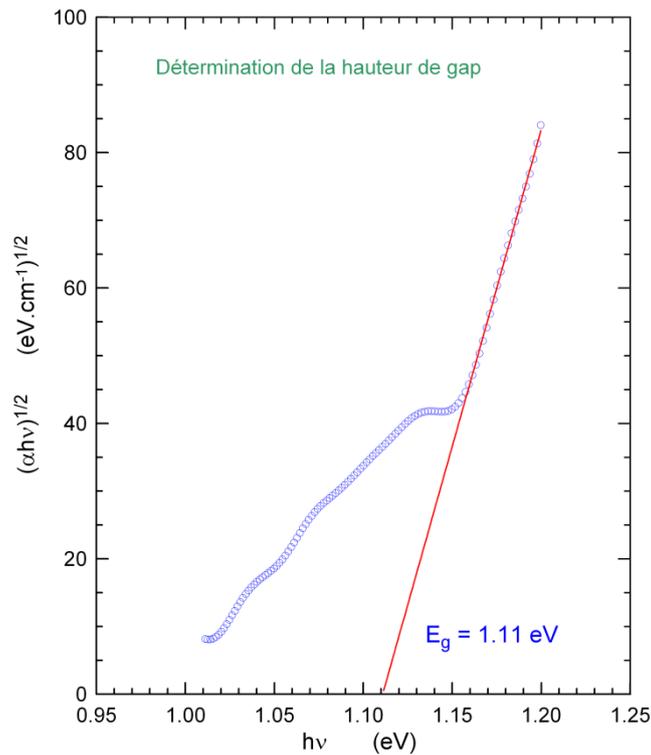


Figure 10: Dépendance de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ sur l'énergie de photon $h\nu$.

IV.4.3 Mesures par transmission-photoacoustique

Récemment, l'analyse du Si dans la gamme d'énergie $1 \leq h\nu \leq 1.55$ eV a été réalisée par la technique de la spectroscopie photoacoustique à transmission [21]. Elle est aussi utilisée dans l'analyse des cristaux de SiGe [22]. Dans cette étude, on étend notre analyse des monocristaux de Si à la gamme d'énergie de photon $h\nu \leq 0.8$ eV. Dans la Figure 11 on représente la dépendance des spectres PA mesurés par la technique de la spectroscopie photoacoustique à transmission d'échantillons de Si cristallin. On distingue trois régions sur distinctes dans le spectre, la région de transparence, celle du bord fondamental et la zone opaque. On remarque qu'il n'y a pas de pics d'intensité importante dans la région de transparence. Le bord fondamental d'absorption est très bien apparent. On note que ce mode opératoire de la photoacoustique à transmission est moins sensible à la préparation de la surface de l'échantillon que la photoacoustique.

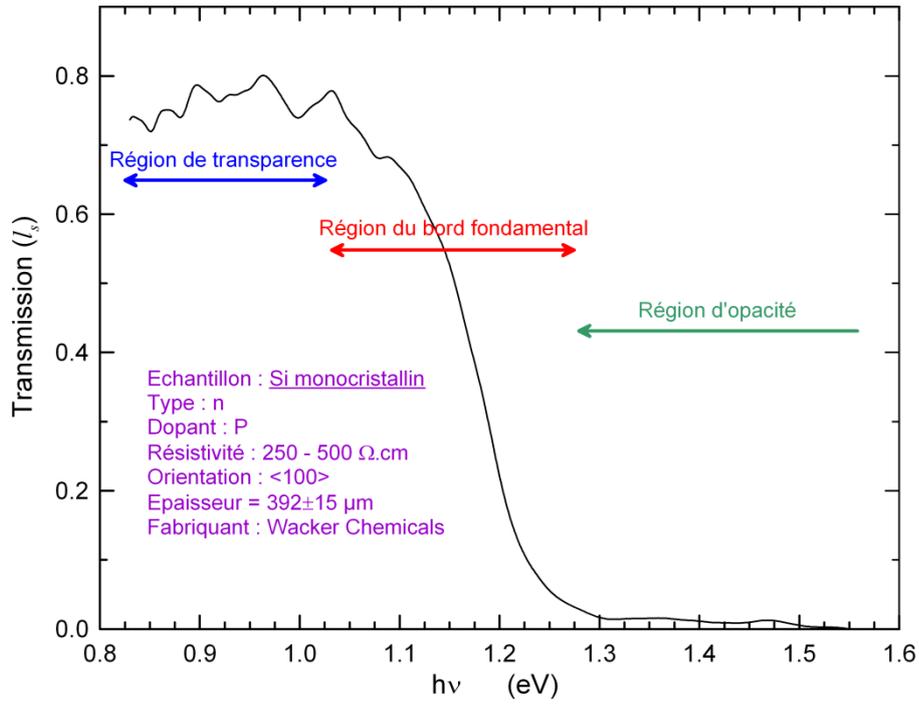


Figure 11: Courbe de la dépendance spectrale obtenue en utilisant la technique de transmission-photoacoustique mesurée à la fréquence de 70 Hz à partir d'un échantillon de silicium monocristallin ayant l'épaisseur de $l_s \cong 400 \mu\text{m}$.

La relation de la dépendance du coefficient d'absorption, α , avec la transmission du signal T est donnée par [20, 22] :

$$\alpha(h\nu) = -\ln \left\{ \frac{-(1-R)^2 + [(1-R)^4 + 4R^2(T(h\nu))^2]^{1/2}}{2R^2 T(h\nu)} \right\} l_s^{-1} \quad (\text{IV-8})$$

où R représente le coefficient de réflexion optique. Il est indépendant de l'énergie de photon et il est déterminé à partir des valeurs de la transmission dans la région de transparence lorsque $\alpha = 0$ [21-22].

La nature indirecte de la transition fondamentale est confirmée par la représentation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ comme il est indiqué dans la Figure 12. L'extrapolation de la partie linéaire supérieure de la courbe à $\alpha = 0$, permet d'obtenir la valeur du gap d'énergie $E_g = 1,107 \text{ eV}$. Elle très proche de celle obtenue par la technique d'analyse photoacoustique.

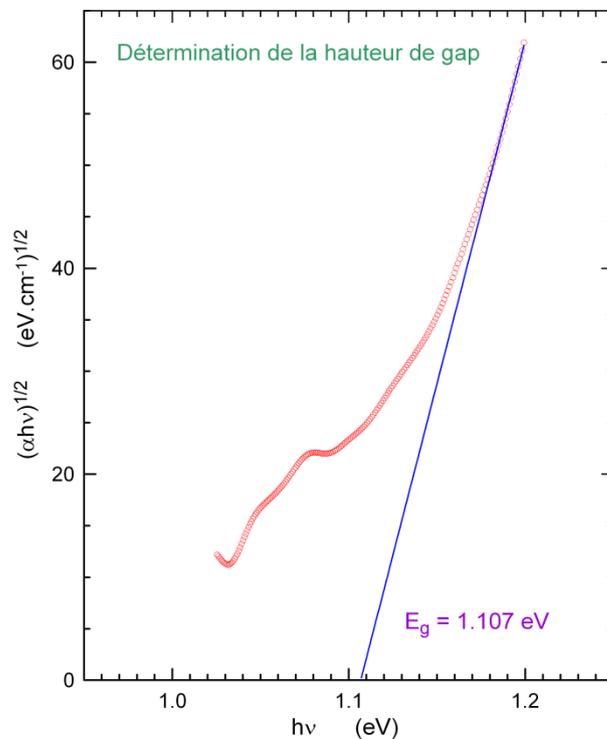


Figure 12: Courbe de la dépendance de $(\alpha hv)^{1/2}$ sur l'énergie du photon.

La Figure 13 illustre les courbes comparatives de la dépendance spectrale du coefficient d'absorption sur l'énergie de photon. Ce sont des portions de courbes déduites des spectres photoacoustiques mesurées dans la gamme d'énergie de photon $h\nu \leq 1,2$ eV en utilisant l'Eqn. (IV-3) et les spectres de la transmission photoacoustique en utilisant l'Eqn. (IV-8). Les deux courbes présentent une croissance du coefficient d'absorption dans la gamme $1 \geq h\nu \geq 1,2$ eV.

On remarque que certaines caractéristiques détectées par la technique PAS sont inexistantes dans le spectre du coefficient d'absorption calculé à partir du spectre de transmission. Ces caractéristiques se résument au pic A qui est un niveau de défaut situé à $h\nu = 0,90$ eV et ayant une énergie d'ionisation approximative de 210 meV et l'épaule indiquée par C observée à $h\nu = 1,125$ eV. Quant à l'origine du pic A, obtenu par le mode technique de mesure PA, il est intéressant de noter que l'intensité de ce pic représente une indication sur sa concentration. On remarque que son intensité décroît avec la diminution de la fréquence de modulation (voir Figure 7) et décroît aussi avec l'augmentation de la durée de l'opération de décapage (voir Figure 8). On sait qu'il existe plusieurs niveaux de défauts d'impuretés extrinsèques, qui ont le même type d'énergie d'ionisation que le niveau de défaut A. L'azote N [4], qui a été détecté dans le Si en utilisant d'autres techniques de mesures, est un exemple. Alors que ce niveau de défauts n'a pas été observé dans la courbe du coefficient d'absorption qui est obtenue par la technique photoacoustique à transmission. On pense que ce niveau de défauts est probablement attribué au résidu de la couche d'oxyde. De même que pour l'épaule indiquée par C et qui est située à $h\nu = 1,125$ eV (proche de l'énergie de gap $E_g = 1,11$ eV), elle représente une caractéristique propre à la structure de bande du silicium. Si on combine ces deux techniques photoacoustiques de mesure, on peut déduire des informations sur la structure de bande et sur les défauts des matériaux.

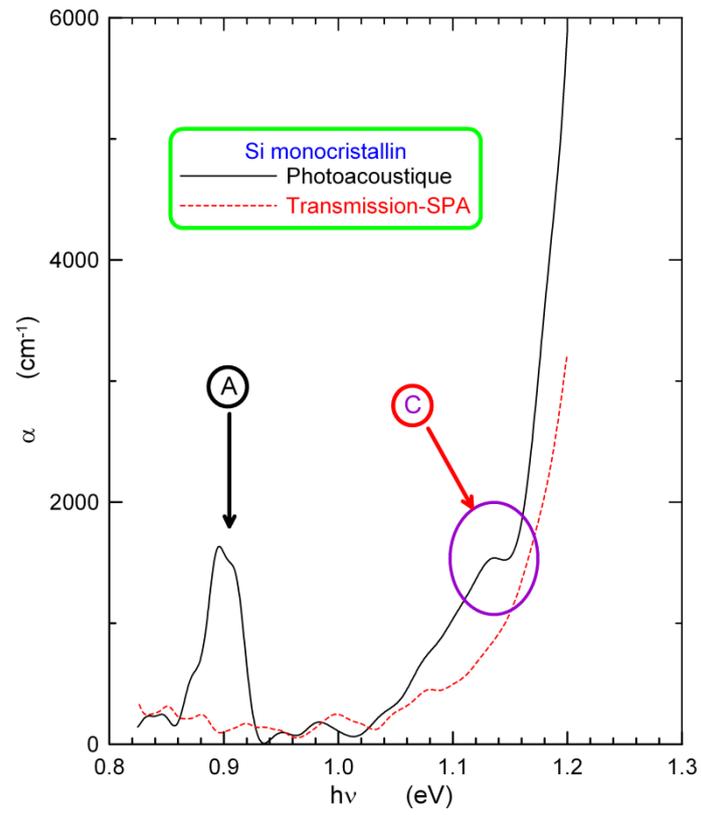


Figure 13: Courbes comparatives de la distribution spectrale du coefficient d'absorption déduit des données de mesures PA et PT.

IV.5 Conclusion

En résumant les résultats de cette présente étude sur le silicium cristallin, on aboutit aux conclusions suivantes :

- ✚ La photoacoustique est une technique qui présente des capacités de mesure du profil en profondeur de monocristaux de silicium non traités, révèle plusieurs pics dans la région de faible absorption.
- ✚ La SPA est très sensible aux changements proches de la surface des cristaux de Si.
- ✚ L'efficacité du décapage dans l'élimination de la couche d'oxyde et les autres contaminants a été étudiée et mise en évidence.
- ✚ Le niveau de défaut d'énergie d'ionisation d'environ 210 meV qui est très probablement du au résidu de la couche d'oxyde et aussi l'épaule située à $h\nu = 1.25 \text{ eV}$ lequel est inhérent à la structure de bande du Si représentent les seules particularités ayant persistées dans le spectre PA après traitement de l'échantillon.
- ✚ La dépendance spectrale du coefficient d'absorption a été déterminée à partir des mesures PA et l'énergie de gap a été déduite $E_g = 1.11 \text{ eV}$.

On a aussi présenté les résultats obtenus sur l'analyse du silicium monocristallin par la technique photoacoustique à transmission. La nature indirecte de la transition fondamentale du Si à été confirmée par cette technique ainsi que la détermination du l'énergie de gap $E_g = 1.107 \text{ eV}$.

Enfin, on a effectué une comparaison des courbes représentatives du coefficient d'absorption obtenu à l'aide des deux modes de mesure. Si on combine les deux modes de mesures, la photoacoustique et la photoacoustique à transmission, on peut améliorer notre compréhension sur la structure des bandes et des défauts dans les matériaux.

Bibliographie

- [1] F.Z. Satour and A. Zegadi, Proc. 25th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf., 5th World Conf. Photovolt. Energy Conv., Valencia (Spain), 2010, pp. 3418-3421.
- [2] M.V. Yakushev, A. Zegadi, H. Neumann, P.A. Jones, A.E. Hill, R.D. Pilkington, M.A. Slifkin and R.D. Tomlinson, Cryst. Res. Technol. **29** (1994) 427.
- [3] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, Wiley, New York, 1980.
- [4] S.M. Sze and Kwok K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd Ed., Wiley, New Jersey, 2007.
- [5] S. Sam, G. Forast, A. Guittoum, N. Gabouze and S. Djebbar, Surf. Sci. **601** (2007) 4270.
- [6] A. Rosencwaig and A. Gersho, J. Appl. Phys. **47** (1976) 64.
- [7] V.A. Sablikov and V.B. Sandomirskii, Phys. Stat. Sol. (b) **120** (1983) 471.
- [8] J. Fresquet, B. Girault and D.M. Razafindrandsimaniry, Appl. Opt. **23** (1984) 2784.
- [9] Y. Fujii, A. Moritani and J. Nakai, Jpn. J. Appl. Phys. **20** (1981) 361.
- [10] H. Neumann, Cryst. Res. Technol. **28** (1993) 73.
- [11] A. Zegadi, M.A. Slifkin and R.D. Tomlinson, Rev. Sci. Instrum. **65** (1994) 2238.
- [12] T. Schmid, Anal. Bioanal. Chem. **384** (2006) 1071.
- [13] B. Carriere and J.P. Deville, Surf. Sci. **80** (1979) 278.
- [14] S. Peterson, H. Norde, G. Possnert and B. Orre, Nuc. Instrum. Methods **149** (1978) 285.
- [15] T. Hata, T. Hatsuda and T. Komatsu, Jpn. J. Appl. Phys. **24** (1985) 1463.
- [16] M. Natale and L.N. Lewis, Appl. Spectrosc. **36** (1982) 410.
- [17] L. Luciani, M. Marinelli, U. Zammit, R. Pizzoferrato, F. Scudieri, S. Martellucci, Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 2745.
- [18] U. Zammit, F. Gasparrini, M. Marinelli, R. Pizzoferrato, F. Scudieri and S. Martellucci, Appl. Phys. A **52** (1991) 112.
- [19] H. Tokumoto, M. Tokumoto and T. Ishiguro, J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 602.
- [20] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York, 1971.
- [21] M. Malinski and L. Chrobak, Opto. Electron. Rev. **19** (2011) 46.
- [22] M. Malinski and L. Chrobak, Opto. Electron. Rev. **18** (2010) 190.

Chapitre V

Electrodéposition et caractérisation de

p-Si/Poly [acide 4-(pyrrol-1-yl- méthyl) benzoïque]-Cu

p-Si/Poly [acide 4-(pyrrol-1-yl- méthyl) benzoïque]-Cu

Dans ce chapitre, nous allons étudier dans un premier temps l'état de surface du substrat de silicium sur lequel le polymère va être déposé. Dans un deuxième temps, on étudie le comportement électrochimique du monomère (acide pyrrole benzoïque) en milieu acétonitrile sur une électrode de silicium du type p. Ensuite, on étudie le dépôt du cuivre dans le film de polymère (poly [acide pyrrole benzoïque]). On analyse les propriétés électriques du matériau composite par la technique de spectroscopie d'impédance. Une analyse aux rayons X et en utilisant l'AFM est présentée. Finalement, des résultats préliminaires sur la caractéristique I-V des dispositifs ainsi fabriqués sont présentés.

V.1 Traitement chimique de surface de silicium

Dans tous les processus de déposition, la surface et la morphologie du substrat joue un rôle très important dans la détermination de la structure et les propriétés de l'espèce déposée à sa surface. Pour la déposition d'un métal sur un substrat semiconducteur tel que le silicium, les conditions expérimentales (temps, nature de milieu de traitement,...etc.) doivent être bien déterminées pour avoir une surface stable durant tout le processus de déposition.

Avant chaque expérience électrochimique, le substrat de silicium subit un traitement préalable. Les plaques de silicium sont dégraissées par l'acétone et l'éthanol, respectivement, pendant 10 minutes et puis lavées soigneusement avec de l'eau distillée. Ces plaques subissent ensuite un traitement chimique par une solution d'acide fluorhydrique dilué à 10%, pendant cinq minutes [1]. Au cours de ce traitement, il est admis que la passivation de la surface du silicium par l'hydrogène est obtenue par l'immersion dans le HF [2-4], et la formation des liaisons Si-H_x après la dissolution de la couche d'oxyde de silicium (SiO₂) [5-6]. Il est à noter qu'avant chaque expérience, un barbotage de la solution par un gaz inerte comme l'azote pendant quinze (15) minutes permet d'éliminer les traces d'oxygène dissout dans la solution. Enfin, le substrat de silicium est activé dans une solution d'acide chlorhydrique (1M) pendant une minute.

V.2 Caractérisation du substrat (Si) par spectroscopie d'impédance

Dans le but de déterminer le meilleur temps de traitement du substrat par l'acide fluorhydrique pour obtenir des surfaces plus conductrices, nous avons trempé le substrat dans la solution de l'acide pour des durées différentes puis étudié, par la méthode de spectroscopie d'impédance, la conductivité des substrats traités. L'analyse a été effectuée dans une solution aqueuse 0,1 M en sulfate de sodium sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mHz. Les diagrammes d'impédances obtenus sont représentés dans la figure 1.

On remarque a partir de cette figure que le traitement du substrat par l'acide fluorhydrique a une influence très importante sur sa conductivité. En effet, le traitement du substrat permet d'obtenir des surfaces plus conductrices. A titre d'exemple, la résistance du substrat avant traitement avoisine 150 kΩ.cm, voir Figure 1(a). Par contre, le traitement du substrat pendant deux minutes permet de diminuer la résistance jusqu'à 17 kΩ.cm, Figure 1(b). Ce résultat est en parfait accord avec la littérature, car le traitement du substrat par l'acide fluorhydrique permet d'éliminer la couche passivante d'oxyde de silicium et de créer des pores à sa surface. L'étude des spectres du silicium traité dans un domaine plus étroit (0 - 32 kΩ.cm) montre clairement l'effet de la durée de trempage sur les propriétés électriques du silicium.

On note aussi que le meilleur temps de traitement est obtenu après cinq minutes de trempage. La résistance obtenue est minimale, elle est de l'ordre de 15 kΩ.cm, Figure 1(c).

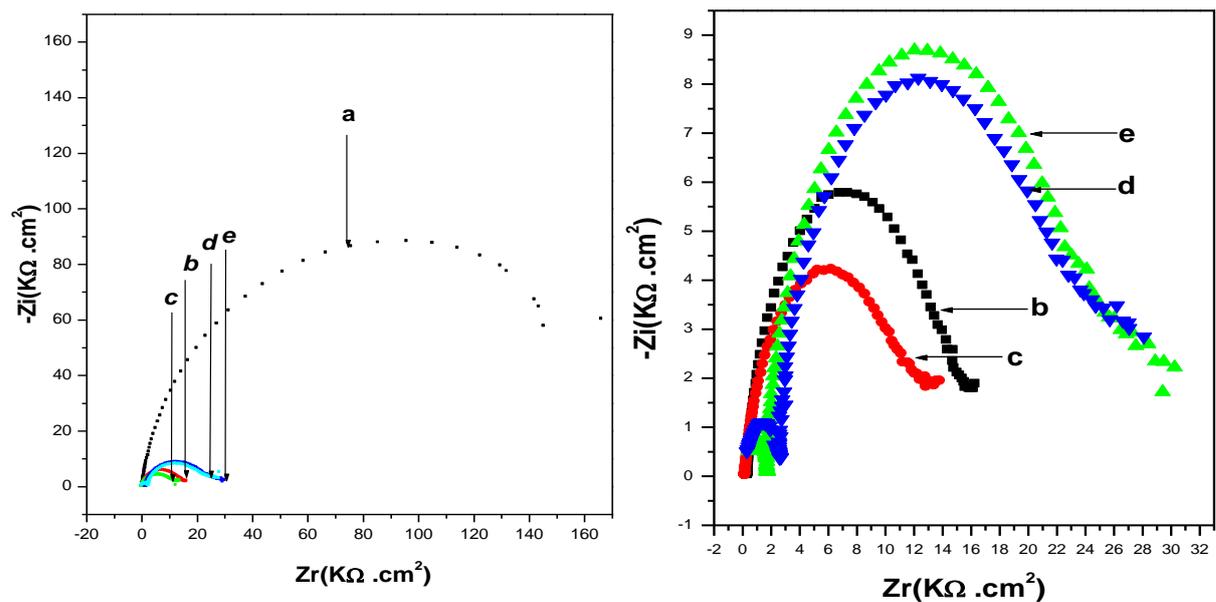


Figure 1 : Diagrammes d'impédances correspondant aux différents temps de traitement de n-silicium <100>, en milieu aqueux 0.1 en Na₂SO₄. (a) avant traitement ; (b) après deux minutes ; (c) après cinq minutes ; (d) après dix minutes ; (e) après trente cinq minutes.

V.3 Caractérisation par voltamperométrie cyclique

V.3.1 Etude du comportement électrochimique de cuivre sur n - Si <100>

Dans le but d'étudier le comportement électrochimique du cuivre sur le silicium du type n ayant une orientation <100>, nous avons effectuée une voltammétrie cyclique d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre 0.1 M et 10^{-1} M en Na_2SO_4 sur une électrode de silicium de surface 0.32 cm^2 . Le pH de la solution est faiblement acide, il est de l'ordre 4.

La courbe de voltammétrie cyclique enregistrée dans une gamme de potentiel allant de -1.3 à 0 V/ECS , à une vitesse de balayage de 0.05 V/s est représentée dans la Figure 2.

Le voltamogramme obtenu est caractérisé par la présence lors du premier cycle d'un pic cathodique intense au voisinage de -0.8 V/ECS , correspondant à la réduction des ions de cuivre en cuivre métallique déposé à la surface de l'électrode. Le balayage successif montre clairement le déplacement du pic de réduction du cuivre vers les potentiels les moins négatifs ($E_{pc} = -0.4 \text{ V/ECS}$) avec croissance de la quantité du cuivre déposé. Ce phénomène est probablement dû au dépôt du cuivre métallique sur le silicium au cours du premier cycle, modifiant ainsi la surface de l'électrode qui devient du cuivre métallique.

Les études effectuées sur l'électrodéposition du cuivre sur silicium ont montré également la possibilité du dépôt du métal [7].

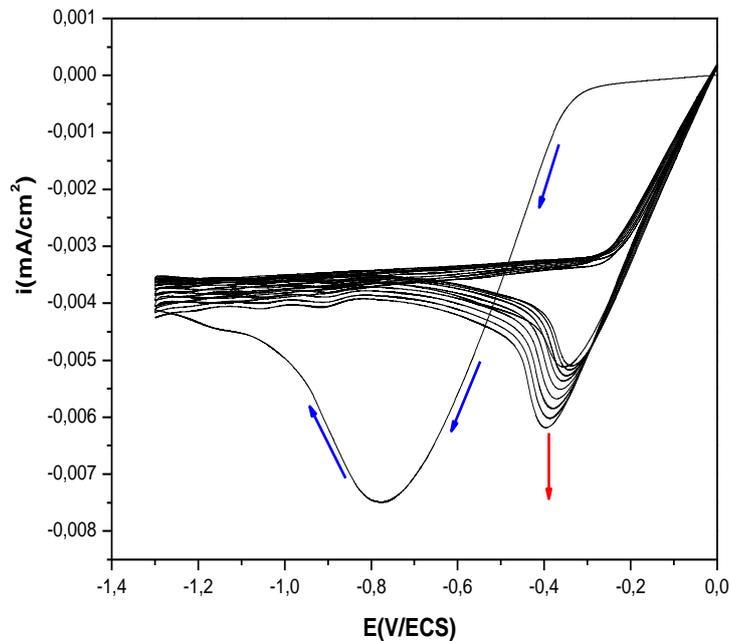


Figure 2 : Electrodeposition de cuivre sur une électrode de n-Si <100> ($S=0.32 \text{ cm}^2$), à balayage répétitif, entre -1.3 à 0 V/ECS , avec $v= 0.05 \text{ V/s}$, $\text{pH}=4$.

V.3.2 Etude cinétique de dépôt du cuivre sur le silicium

V.3.2.1 Influence de la vitesse de balayage

Pour voir l'influence de la vitesse de balayage sur la réduction des ions cuivriques sur le silicium, nous avons réalisé une étude par voltammétrie à différentes vitesses de balayage, à savoir: 10, 20, 25, 50 et 100 mV/s.

Les courbes de voltammétrie cyclique obtenus sont présentées dans la Figure 3. L'ensemble des courbes est caractérisé par des pics de réduction du cuivre. On constate aussi un déplacement du pic de réduction vers les potentiels les plus négatifs avec l'augmentation de la vitesse de balayage. A titre d'exemple, à 50 mV/s le pic de réduction du cuivre est observé à -0,85 V:ECS. Par contre, à 100mV/s, le pic s'est déplacé à -1,15 V/ECS.

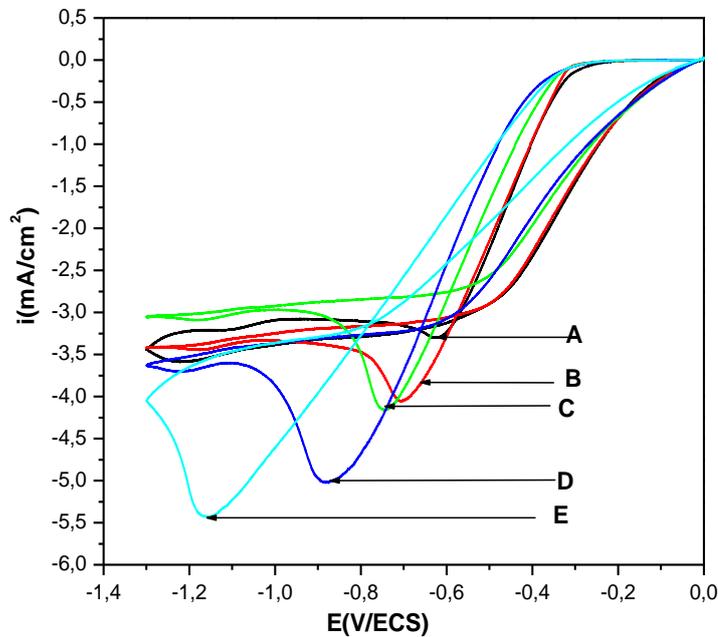


Figure 3: Effet de la vitesse de balayage sur la réduction électrochimique du cuivre : (A) 10 mV/s ; (B) 20 mV/s ; (C) 25 mV/s ; (D) 50 mV/s et (E) 100 mV/s.

Les valeurs des différents potentiels des pics (E_{pc}) ainsi que les valeurs des courants des pics cathodiques I_{pc} analysés sont portées dans le tableau (1).

L'analyse des courants des pics cathodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, voir Figure 4, montre une courbe de concavité tournée vers l'axe des

vitesses de balayage, ce qui implique que le processus à l'électrode est régi par un transfert de charge associé avec une réaction chimique.

Tableau 1: Valeurs des courants et des potentiels de pics obtenus pour différentes vitesses de balayages.

V_b (mV/s)	10	20	25	50	100
E_{pc} (V/ECS)	-0.61	-0.7	-0.74	-0.88	-1.16
I_{pc} (mA)	0.52	0.64	0.66	0.80	0.86

Ce comportement nous fait croire qu'à faibles vitesses de balayage on peut obtenir des voltamogrammes sensiblement stables avec un dépôt de cuivre uniforme et presque homogène sur toute la surface de l'électrode de n-Si étudiée.

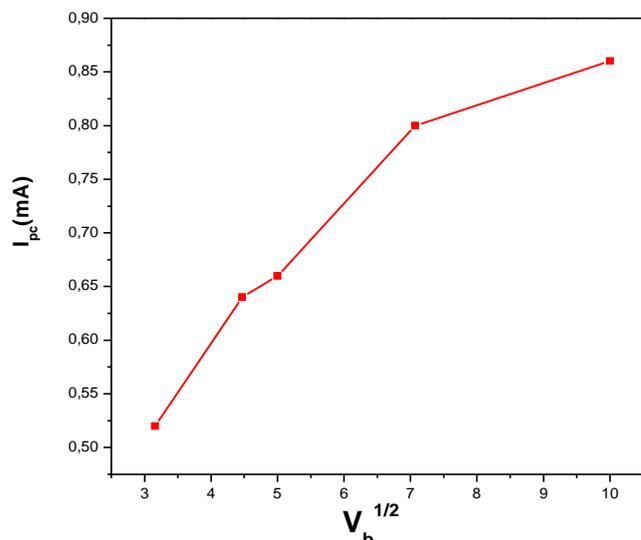


Figure 4 : Variation des courants de pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

V.3.2.2 Influence de la concentration de la solution de cuivre

Afin de voir l'influence de la concentration de la solution électrolytique sur le comportement électrochimique du cuivre sur une électrode de silicium, nous avons préparé différentes solutions de sulfate de cuivre puis nous les avons étudié par voltammétrie cyclique sur une électrode de silicium. Les courbes obtenues sont regroupées dans la Figure 5.

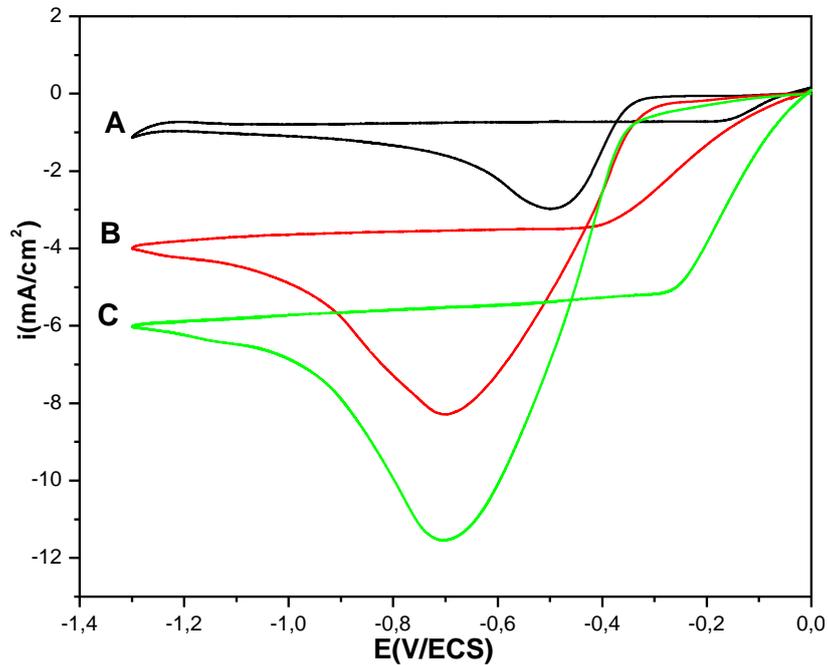


Figure 5 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution de sulfate de cuivre 0.1 M en Na_2SO_4 sur une électrode de silicium ($S= 0,32\text{cm}^2$), à $v= 0.05\text{mV/s}$: (A) 0.01 M en CuSO_4 ; (B) 0.05 M en CuSO_4 et (C) 0.1 M en CuSO_4 .

On constate, d'après les courbes de voltammétrie cyclique que l'intensité du pic de réduction des ions de cuivre augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution électrolytique. On remarque aussi un léger déplacement du potentiel de réduction vers les potentiels les plus négatifs avec la concentration. Ce résultat confirme l'attribution du pic de réduction à celui du cuivre.

V.3.2.3 Influence du pH de la solution électrolytique

Il est bien connu que le pH du milieu a une grande influence sur l'électrodéposition du cuivre. Nous avons donc préparé des solutions de sulfate de cuivre à différents pH par addition de l'acide sulfurique puis nous l'avons étudié par voltammétrie cyclique de l'effet du pH sur le comportement électrochimique d'une solution de sulfate de cuivre sur une électrode de silicium. Les courbes obtenues sont rassemblées dans la Figure 6.

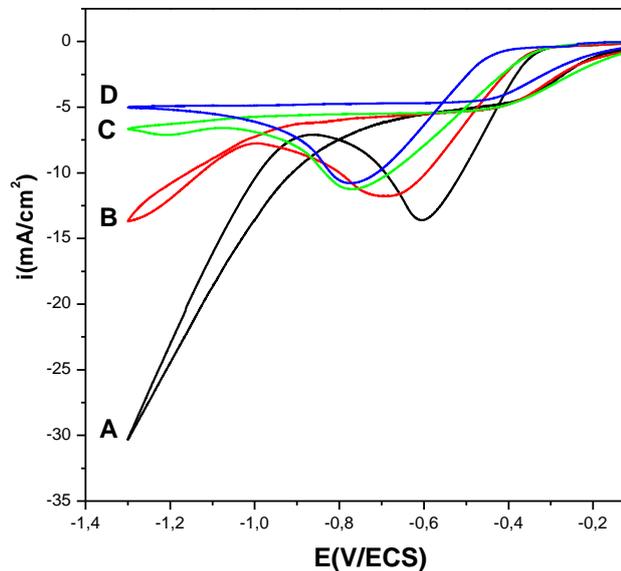


Figure 6 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution de sulfate de cuivre 0.1 M et 0.1 M en Na_2SO_4 sur une électrode de silicium ($S = 0,32\text{cm}^2$), à $v = 0.05\text{mV/s}$: (A) $\text{pH} = 1$; (B) $\text{pH} = 2$; (C) $\text{pH} = 3$ et (D) $\text{pH} = 5$.

En interprétant ces courbes, on peut immédiatement constater la présence des pics de réduction du cuivre à différents pH. On constate aussi un léger déplacement du potentiel de réduction vers les potentiels les plus négatifs en passant d'un milieu fortement acide ($\text{pH} = 1$) à un milieu faiblement acide ($\text{pH} = 3$). A partir de ce milieu, le potentiel du pic reste inchangé. Ces courbes montrent aussi l'apparition d'un croisement de la branche aller et de la branche retour (c-à-d une formation de nœuds) au voisinage de -0.8V/ECS pour les courbes (A) et (B). Ce phénomène est une caractéristique de la nucléation où il indique la formation des premiers germes de cuivre à la surface de l'électrode [8]. On remarque aussi un dégagement d'hydrogène qui débute à un potentiel d'environ -0.9V/ECS en un milieu fortement acide et qui devient plus difficile dans le milieu de faible acide.

Ces résultats montrent clairement que la réduction du cuivre s'effectue en milieu acide, ce qui est en accord avec la théorie.

V.4 Caractérisation par chronoampérométrie

L'étude électrochimique précédente menée par voltammétrie cyclique nous a permis de choisir les différents potentiels applicables à l'électrode n-Si <100> pour l'électrodéposition du cuivre. Pour cette technique, nous avons choisi quatre valeurs de potentiels indépendants à savoir : - 0.7 V/ECS, - 0.8 V/ECS, - 1 V/ECS et - 1.2 V/ECS.

Notons aussi que toutes les expériences de chronoampérométrie ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires qu'en voltammétrie cyclique. La solution est composée du sulfate de cuivre 0.1 M et du sulfate de sodium 0.1 M comme électrolyte, le pH de la solution est égal à quatre (pH = 4).

Les durées des dépôts sont fixées à 80 secondes pour les quatre manipulations et les réponses en courant-temps sont enregistrées dans la Figure 7.

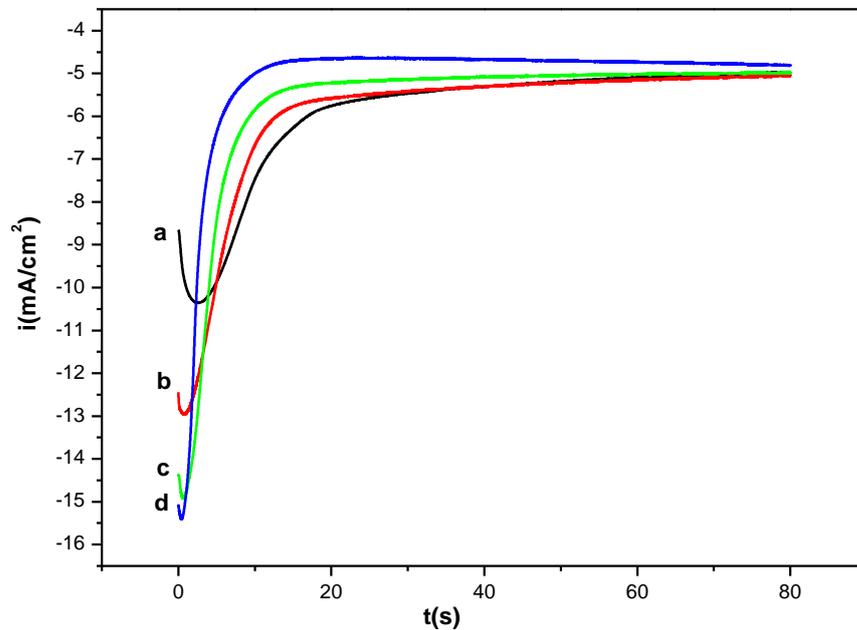


Figure 7: Courbes de chronoampérométrie d'une solution de sulfate de cuivre 0.1 M et 0.1 M en Na_2SO_4 sur une électrode de silicium ($S= 0,32\text{cm}^2$), temps 80s et à $E_{\text{imposé}}$: (a) - 0.7 V/ECS ; (b) - 0.8 V/ECS ; (c) - 1 V/ECS et (d) - 1,2 V.

On observe sur l'ensemble des courbes que le courant commence par une valeur cathodique très intense qui correspond à la charge de la double couche, puis croit et atteint un maximum. Ceci se traduit par la germination des grains de cuivre sur la surface du substrat de silicium. On remarque ensuite, une diminution abrupte de la densité de courant pendant quelques secondes qui se stabilise après une vingtaine de secondes et qui s'explique par l'existence du régime de diffusion régissant la croissance du film formé. Ce comportement est décrit par la loi de Cottrell. Le saut de courant vers les valeurs maximales indique la formation d'une nouvelle phase. Il est à noter que dans le cas du cuivre, le temps maximum relatif à la germination varie en fonction du régime du potentiel imposé à l'électrode. En fait, si le régime de potentiel imposé est important, alors le phénomène de germination des grains de cuivre sur l'électrode n-Si est rapide.

Après la phase de germination, les courants transitoires convergent vers des courants limites de diffusion, ces limites se manifestent dans les courbes par des paliers qui n'apparaissent que lorsque l'étape de diffusion sera déterminante dans le processus de dépôt. Autrement dit, l'atténuation du courant de transition après un certain temps s'explique par la naissance des zones de diffusion qui vont coalescer.

Enfin, les résultats obtenus montrent que pour les potentiels les plus négatifs (-1 V et -1,2 V/ECS), la germination du cuivre devient très difficile sur la surface du substrat de silicium utilisé.

V.5 Etude électrochimique du monomère sur le silicium

Avant de procéder à l'étude électrochimique du monomère acide pyrrole benzoïque sur une électrode de silicium, nous avons d'abord étudié son comportement électrochimique par voltammétrie cyclique en milieu acétonitrile 0.1 M en perchlorate de lithium sur une électrode de carbone vitreux, dans le but d'avoir des informations sur le monomère utilisé (polymérisation, potentiel d'oxydation, stabilité...).

V.5.1 Etude électrochimique du monomère sur le carbone vitreux

Le comportement électrochimique de notre monomère (acide 4-(pyrrol-1-yl)-méthyl) benzoïque) $4 \cdot 10^{-3}$ M a été étudié en milieu acétonitrile 0.1 M en LiClO_4 sur une électrode de carbone vitreux ($S = 0,07 \text{ cm}^2$). Le voltamogramme obtenu, voir la Figure 8, montre la présence d'un pic d'oxydation irréversible vers 1.1 V/(Ag/Ag⁺) correspondant à l'oxydation de l'acide 4-(pyrrol-1-yl)-méthyl) benzoïque et par conséquent à la formation d'un film de poly (acide pyrrole benzoïque) à la surface de l'électrode [9-12].

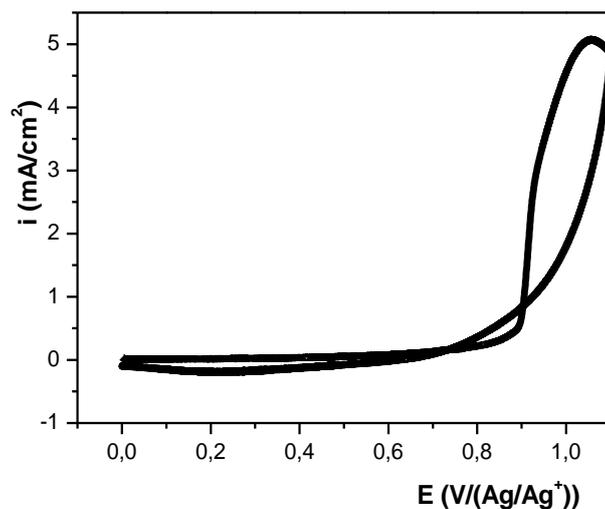


Figure 8: Courbe de voltammétrie cyclique du monomère $4 \times 10^{-3} \text{M}$ et 0.1 M en LiClO_4 dans l'acétonitrile sur une électrode de carbone vitreux ($S=0,07 \text{cm}^2$), à $v = 100 \text{mV/s}$.

Le balayage successif dans les mêmes conditions précédentes conduit à l'apparition de deux vagues, l'une cathodique vers $0.38 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$ correspondant à la réduction du polymère précédemment obtenu et l'autre anodique vers $0.44 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$ correspondant à son oxydation. Ces dernières augmentent d'une façon régulière avec le nombre de cycles. Cela se traduit par la croissance d'un film de polymère déposé à la surface de l'électrode de carbone vitreux, Figure 9.

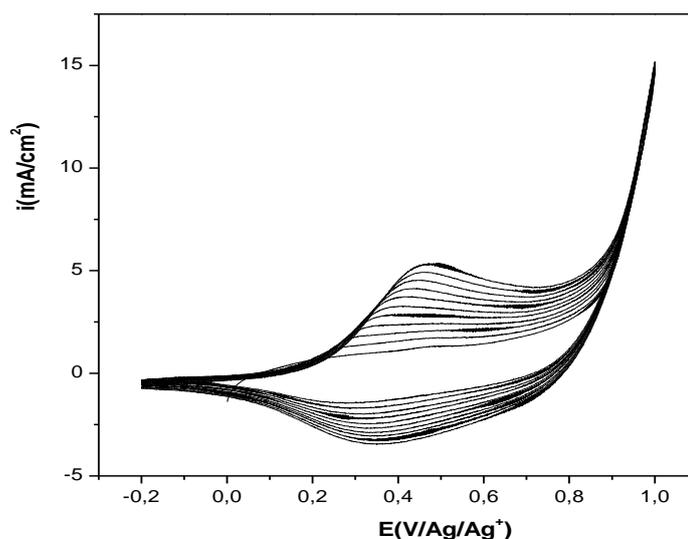


Figure 9 : Balayage répétitif du monomère $4 \times 10^{-3} \text{M}$ et 0.1 M en LiClO_4 dans l'acétonitrile sur une électrode de carbone vitreux ($S=0,07 \text{cm}^2$), à $v = 100 \text{mV/s}$

V.5.2 Etude électrochimique du monomère sur une électrode de silicium

V.5.2.1 Domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte

Avant toute expérience, l'électrode de travail subit soigneusement un traitement de dégraissage avec l'acétone et l'éthanol absolu, suivi d'un trempage de l'électrode dans une solution d'acide fluorhydrique à 10% pendant cinq minutes, puis elle est lavée avec de l'acide chlorhydrique 1 M et rincée à l'eau distillée [13-14].

Pour déterminer le domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte, une voltammétrie cyclique d'une solution d'acétonitrile 0.1 M en LiClO_4 à été effectuée sur une plaque de silicium du type p avec une orientation $\langle 100 \rangle$ de surface 0.32 cm^2 , à une vitesse du balayage de 100 mV/s , Figure 10.

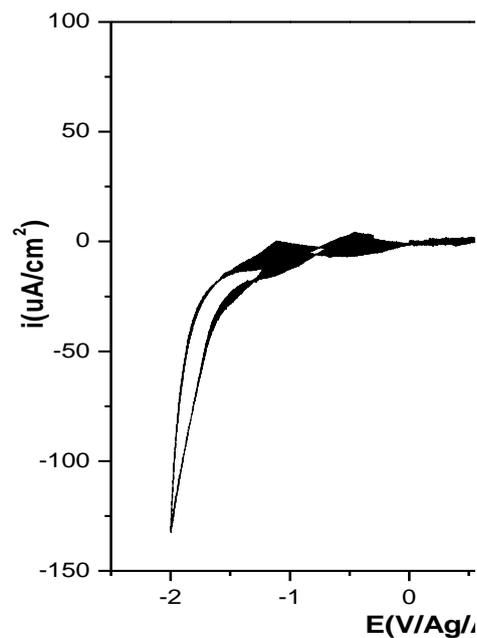


Figure 10: Voltampérogramme cyclique d'une solution CH_3CN et 10^{-1} M en LiClO_4 sur une électrode de p-Si $\langle 100 \rangle$ ($S=0.32 \text{ cm}^2$), $v = 0.1 \text{ V/s}$.

On remarque d'après la courbe de voltammétrie cyclique que le domaine de stabilité de notre solvant et électrolyte est très large (-2 V à $+2 \text{ V/ECS}$) et favorable à étude électrochimique du monomère.

V.5.2.2 Electropolymérisation du monomère sur le silicium

Dans le but de déterminer les conditions opératoires pour l'électrodéposition d'un film de polymère à la surface d'un nouveau matériau à savoir le silicium, nous avons étudié par voltammétrie cyclique le comportement électrochimique de notre monomère en milieu organique sur une électrode de silicium. Comme l'électropolymérisation du monomère s'effectue par oxydation anodique, le domaine d'étude choisi est situé dans la zone anodique.

Figure 11 montre le voltampérogramme relatif à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M, contenant $4 \cdot 10^{-3}$ M d'acide 4-(pyrrol-1-yl- méthyl) benzoïque sur une électrode de p-silicium ($S=0.32 \text{ cm}^2$), enregistré sur une gamme de potentiel compris entre -0.2 et 1.2 V, à une vitesse du balayage de 0.1 V/s.

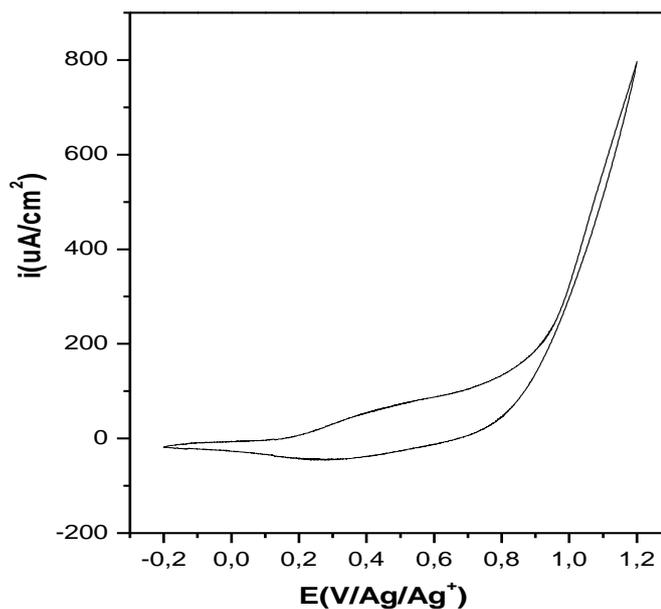


Figure 11 : Voltampérogramme cyclique numérique sur une électrode de p-Si <100> dans $\text{CH}_3\text{CN}/10^{-1}$ M LiClO_4 et $4 \cdot 10^{-3}$ M PAB, à $v = 0.1 \text{ V/s}$.

On observe lors du balayage de potentiel positif un pic très intense au voisinage de 1.1 V, similaire à celui obtenu sur une électrode de carbone vitreux correspondant à l'oxydation du monomère en son radical cation qui conduit à la formation d'une couche de polymère.

Par contre, au balayage retour, on constate un épaulement situé à 0.3 V/(Ag/Ag⁺) relatif à la réduction du polymère formé au cours de la réaction de polymérisation .

Au cours de l'enregistrement successif des voltampérogrammes (cyclage) comme il est présenté dans la Figure 12, le potentiel du pic d'oxydation se déplace légèrement vers des valeurs plus positives et celui du pic de réduction vers des valeurs plus négatives. Le déplacement de ce potentiel est accompagné d'une augmentation de l'intensité du courant du pic d'oxydation et de réduction du système redox, confirmant le dépôt d'un film de polymère à la surface de l'électrode de p-silicium.

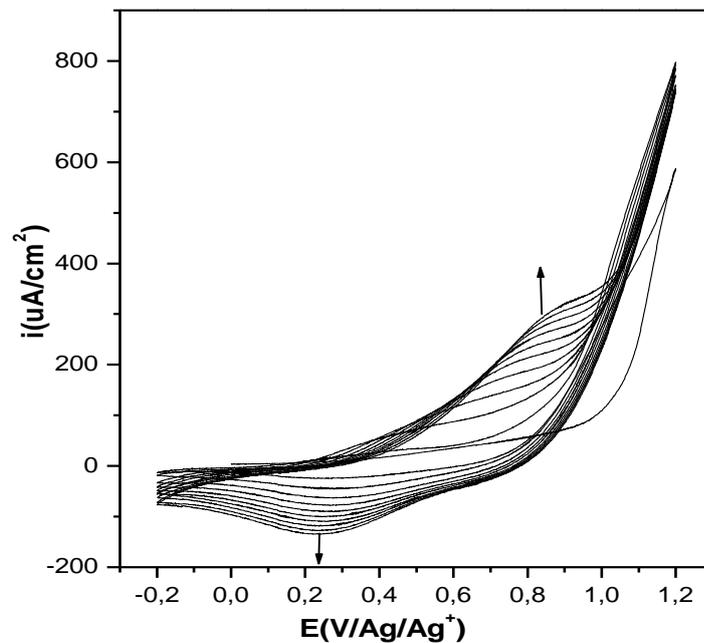


Figure 12: Electropolymérisation du PAB par des balayages répétitifs sur p-Si <100> ($S = 0.32 \text{ cm}^2$), dans $\text{CH}_3\text{CN}/10^{-1} \text{ M LiClO}_4$ et $4 \times 10^{-3} \text{ M PAB}$ à $v = 0.1 \text{ V/s}$.

V.6 Caractérisation par coulométrie

A travers les premières manipulations concernant le dépôt du film de polymère à la surface de l'électrode de silicium par voltammétrie cyclique, nous avons constaté que le film polymère déposé est très fin même en augmentant la durée de déposition. Ceci nous conduit à faire appel à une autre technique à savoir la coulométrie en mode galvanostatique en imposant un courant [15].

V.6.1 Electrodeposition du polymère à courant imposé

L'électropolymérisation de l'acide 4-(pyrrol-1-yl- méthyl) benzoïque a été effectuée sur un électrode de p-silicium ($S=0.32 \text{ cm}^2$) dans un milieu d'acétonitrile et 10^{-1} M en LiClO_4 comme un électrolyte support pour assurer la conductivité du milieu réactionnel, en imposant un courant de 0.1 mA pendant soixante dix (70) secondes. La réponse électrochimique de l'électrode modifiée est montrée sur la Figure 13. L'arrêt de la manipulation après soixante dix secondes et dû à l'augmentation du potentiel d'oxydation du monomère (+ 1.5 V) au cours de l'électrolyse, favorisant ainsi les réactions secondaires et probablement la décomposition du monomère.

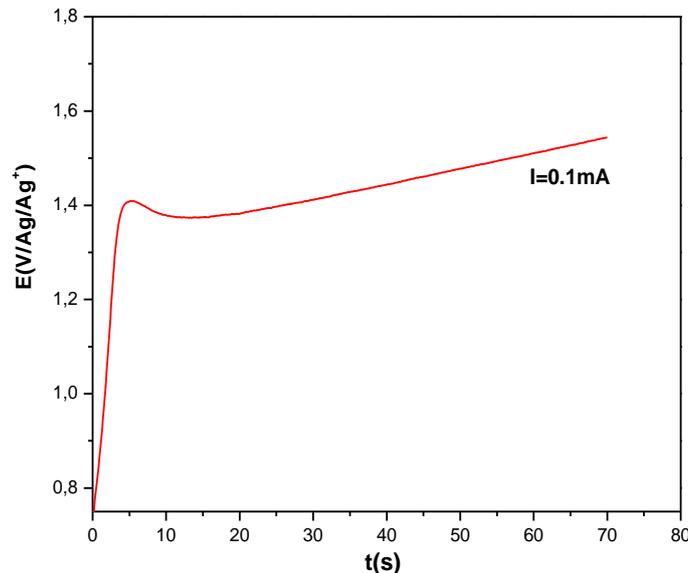


Figure 13: Courbe de coulométrie d'une solution de CH_3CN contenant $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ en monomère et $0,1 \text{ M}$ en LiClO_4 , sur une électrode de p-Si ($S=0.32 \text{ cm}^2$), à $I_{\text{imposé}} = 100 \mu\text{A}$.

V.6.2 Influence du courant imposé

Les propriétés électriques des polymères dépendent très fortement des conditions électriques de synthèse. C'est dans ce contexte que des expériences ont été effectuées en imposant différents courants, les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure 14.

La Figure 14 illustre les courbes de variation de potentiel-temps pour l'électrodéposition du polymère (PAB) sur une électrode de p-Si <100> à différentes valeurs des courants : 100 μA , 200 μA et 300 μA dans une solution organique. On remarque que le potentiel d'oxydation du monomère augmente avec l'augmentation du courant imposé. Dans le cas de faibles courants, le potentiel reste presque stable pendant toute l'expérience (Figure 14(A)). Par contre, pour un courant élevé (figure 14(C)), le potentiel augmente rapidement, il atteint 4 Volts après 30 secondes seulement. Ces résultats montrent clairement que le dépôt du film de polymère s'effectue mieux à de faibles courants.

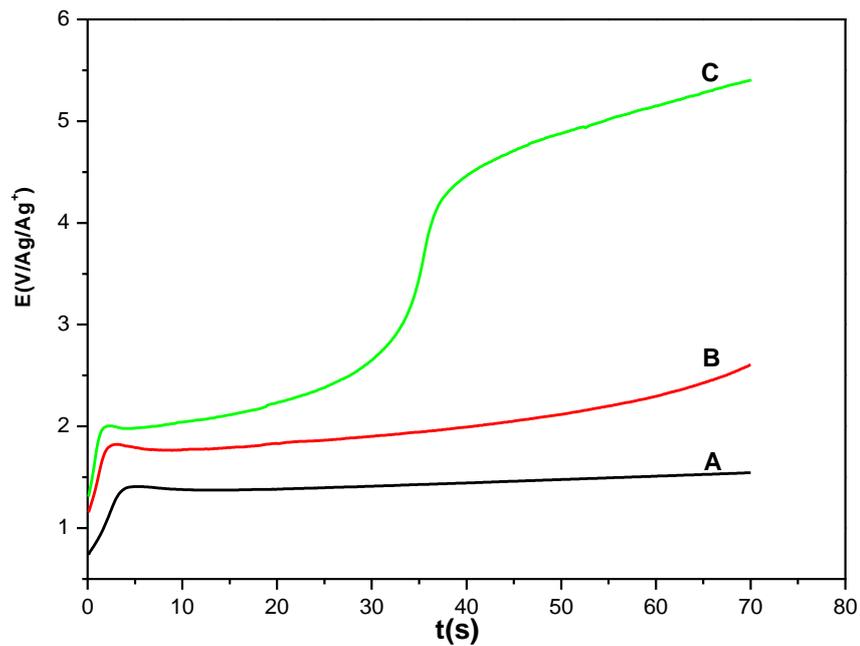


Figure 14: Courbes de coulométrie d'une solution de CH_3CN contenant $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ en monomère et 0.1 M en LiClO_4 , sur une électrode de silicium ($S=0.32 \text{ cm}^2$), charge passée 35 mC. (A) $I_{\text{imposé}} = 100 \mu\text{A}$; (B) $I_{\text{imposé}} = 200 \mu\text{A}$ et (C) $I_{\text{imposé}} = 300 \mu\text{A}$.

V.7 Etude de l'incorporation du cuivre dans les films de polymère

V.7.1 Technique de préparation d'une électrode modifiée par un film de polymère complexant avec des particules de cuivre

La méthode principale pour l'incorporation des particules métalliques dans des films de polymères comportant des groupements carboxyliques est représentée dans la Figure 15.

Après le dépôt du polymère sur le silicium du type p par oxydation électrochimique du monomère (PAB) dans une solution d'acétonitrile 10^{-1} M en LiClO_4 , l'électrode modifiée est immergée dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre 0.01M à pH 5 pendant une quinzaine de minutes, pour échanger les ions H^+ du groupement carboxylique du polymère avec les ions cuivriques Cu^{+2} de la solution aqueuse, permettant la complexation des ions cuivriques par le polymère. L'électrode est par la suite soigneusement lavée à l'eau distillée plusieurs fois pour éliminer l'excès des cations de cuivre non-associés au polymère, puis plongée dans une solution aqueuse 0.1 M Na_2SO_4 . Elle est ensuite réduite par balayage de potentiel entre 0 V et -1.7V/ECS pour précipiter les particules métalliques du cuivre dans le film de polymère.

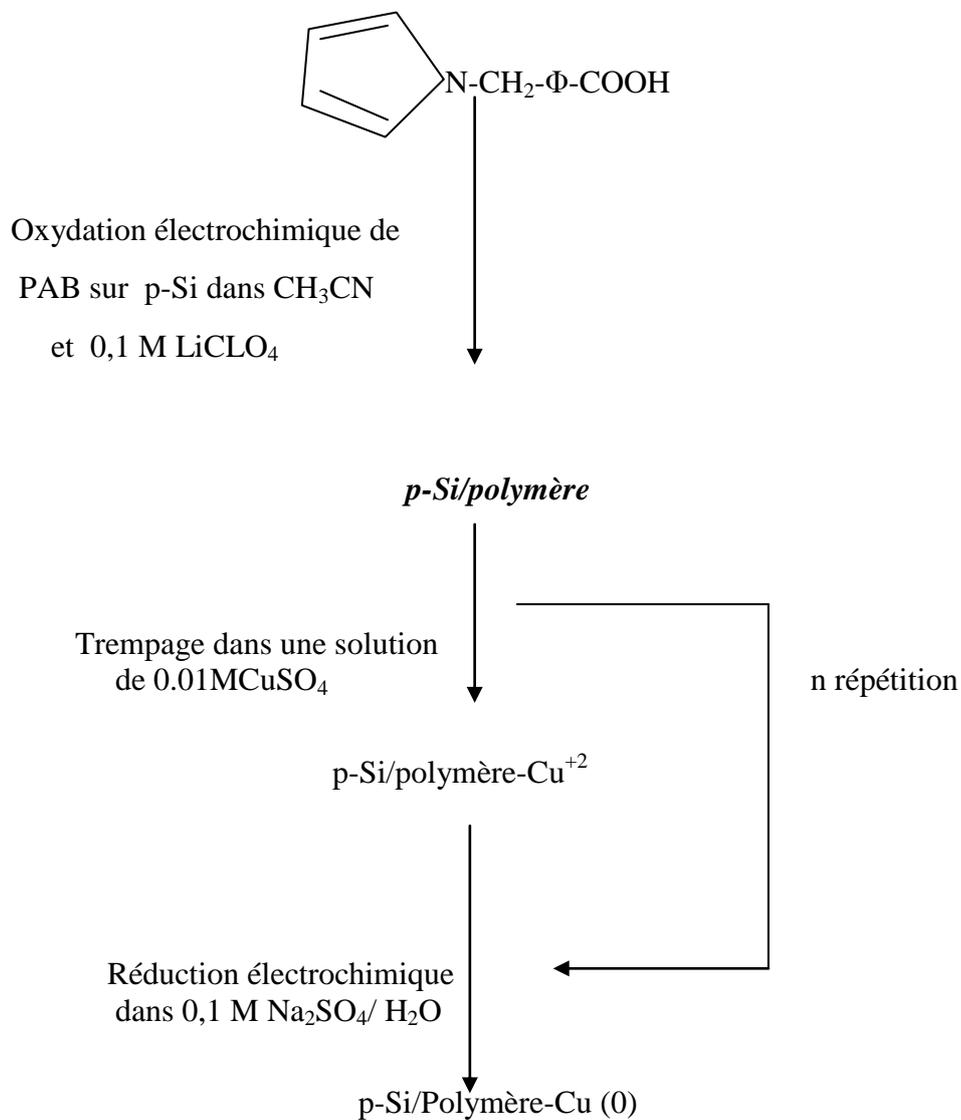


Figure 15: Technique de préparation d'une électrode modifiée par un film de polymère complexant contenant des microparticules de cuivre.

Ce processus peut être répété plusieurs fois pour augmenter la quantité de métal incorporée dans le polymère.

V.7.2 Incorporation du cuivre dans le poly [acide 4-(pyrrol-1-yl- méthyl) benzoïque]

V.7.2.1 Etude électrochimique du cuivre sur p-Si <100>

Le comportement électrochimique de cuivre a été étudié par voltammétrie cyclique sur une électrode de silicium de type -p- d'orientation <100>, avec une surface ($S=0.32 \text{ cm}^2$), dans une solution aqueuse de $\text{pH}=5$, contenant 0.1 M en Na_2SO_4 comme un électrolyte support et 0.01 M en CuSO_4 comme réactif. Les voltampérogrammes cycliques enregistrés à une vitesse de balayage de 100 mV/s dans une gamme de potentiel comprise entre -1.6 à 0 V/ECS sont regroupés dans la figure 16.

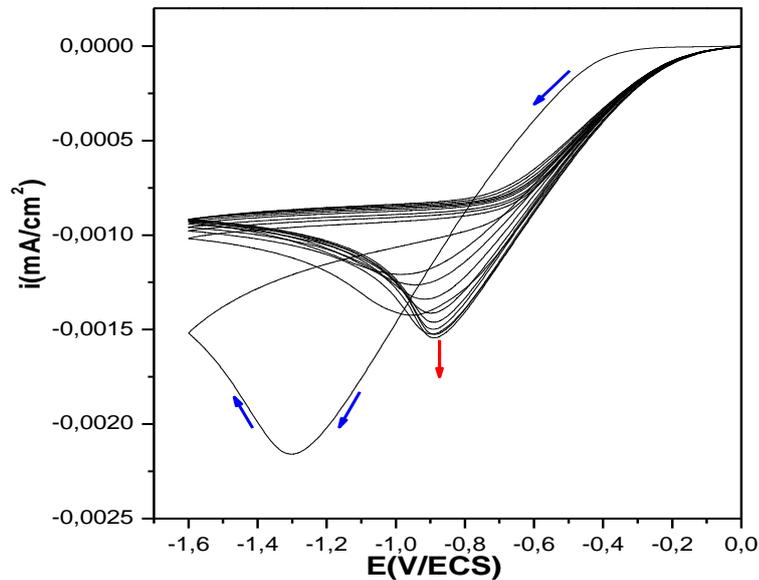


Figure 16: Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution de sulfate de cuivre 0.01 M et 0.1 M en Na_2SO_4 à $\text{pH}=5$ sur une électrode p-Si <100> ($S=0.32 \text{ cm}^2$), $v: 0.1 \text{ V/s}$.

D'après ces courbes de voltammétrie cyclique, on constate que leur allure est similaire à celle obtenue sur du silicium du type n. En revanche, le potentiel de la réduction du cuivre est déplacé vers les potentiels les plus négatifs. Cela est probablement dû à la nature du substrat (silicium) utilisé. Après le premier cycle, on constate aussi le déplacement du potentiel vers les valeurs moins négatives. Le même phénomène a été observé dans le cas du silicium du type n.

V.7.2.2 Effet du nombre d'incorporation sur la quantité de cuivre déposé

Une électrode de p-Si <100> modifiée par le dépôt de film de polymère est plongée dans une solution de sulfate de cuivre 10^{-2} M pendant quinze minutes pour permettre l'incorporation du cuivre dans le film par complexation, puis réduite électrochimiquement dans une solution aqueuse de sulfate de sodium par balayage de potentiel entre 0 V et -1.7 V/ECS, Figure 17 (a). La même expérience a été répétée une seconde fois (Figure 17(b)) et une troisième fois (Figure 17(c)) pour augmenter la quantité de cuivre incorporée.

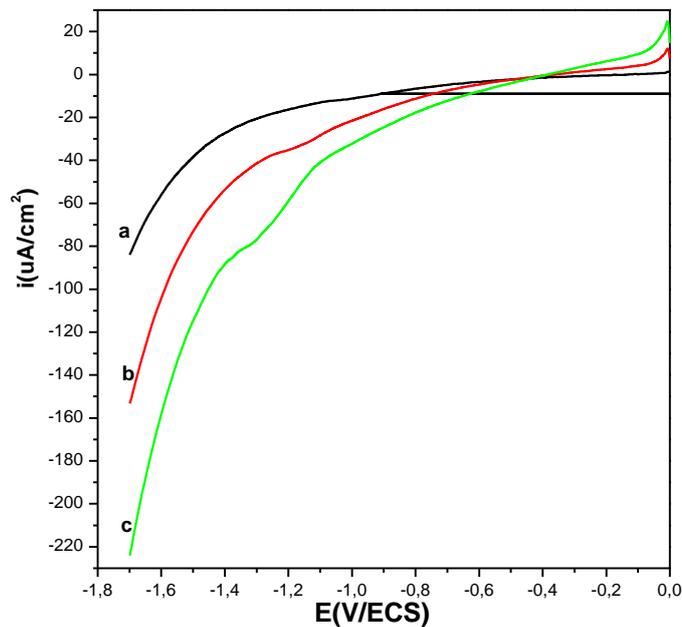


Figure 17: Electrodeposition de cuivre sur p-Si/poly(PAB) par balayage à $v = 10$ mV/s après complexation dans une solution de sulfate de cuivre 0.01 M. (a) après une incorporation ; (b) après deux incorporations et (c) après trois incorporations.

D'après ces courbes, on remarque d'une part, l'apparition d'un pic de réduction clair après la troisième incorporation au voisinage de -1.3 V/ECS caractéristique de la réduction du cuivre sur le silicium et d'autre part l'augmentation de la surtension du dégagement de l'hydrogène en raison de la présence du cuivre dans le film de polymère qui joue le rôle de catalyseur pour la réduction de l'eau dans notre cas. Au fur et à mesure que la quantité du cuivre incorporé augmente, la surtension de dégagement de l'hydrogène se déplace vers les potentiels les plus positifs. Ces résultats confirment sans ambiguïté l'incorporation de particules de cuivre dans le film de polymère.

V.8 Caractérisation par spectroscopie d'impédance du matériau composite

Dans le but d'avoir des informations sur les propriétés électriques du matériau composite silicium/polymère-cuivre, nous avons fait appel à la technique de spectroscopie d'impédance.

V.8.1 Etude du matériau composite silicium/polymère

Dans la Figure 18, nous avons représenté les diagrammes d'impédances relatifs à l'électrode de p-Silicium nue (figure 18(A)) et au matériau composite p-silicium/polymère (Figure 18(B)) tracés sur une gamme de fréquences comprises entre 100 kHz et 100 mHz dans une solution aqueuse 0.1 M en Na_2SO_4 . Le potentiel imposé choisi est le potentiel à l'abandon du silicium dans ces conditions, il est de -220 mV/ECS.

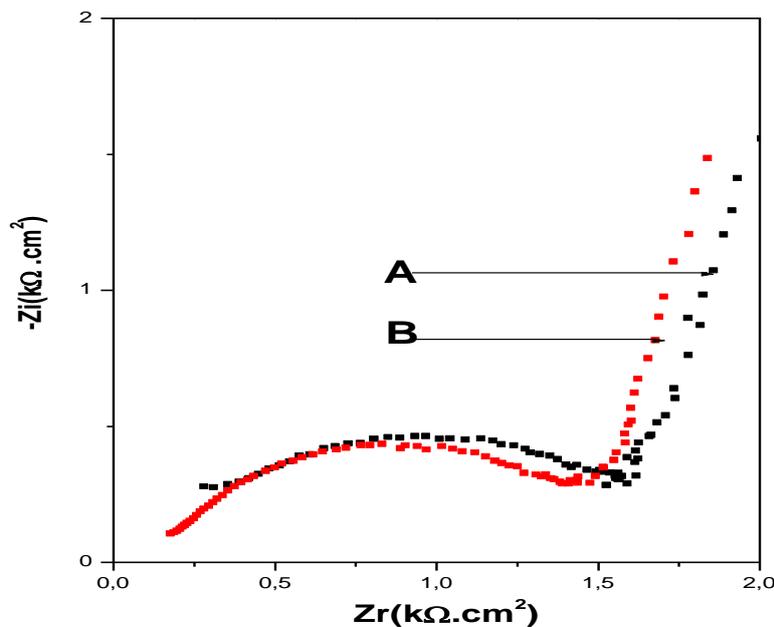


Figure 18: Diagramme de Nyquist d'une solution aqueuse 0.1 M en Na_2SO_4 , à potentiel imposé -220 mV/ECS, sur une électrode : (A) p-Silicium nue et (B) p-silicium/polymère.

On remarque, que les deux diagrammes se composent d'un arc de cercle aux hautes fréquences et d'une droite aux basses fréquences qui sont respectivement caractéristiques d'un processus de transfert de charge et d'une diffusion.

La comparaison entre les deux courbes correspondantes à l'électrode non couvertes (A) et l'électrode modifiée (B) montre une modification de l'allure du diagramme d'impédance après dépôt du film de polymère. En effet, une diminution de la résistance est observée, démontrant ainsi, une meilleure conductivité après l'électrodéposition d'un film de polymère conducteur à la surface de l'électrode.

V.8.2 Etude du matériau composite silicium/polymère-cuivre

Afin de démontrer l'influence de la présence du cuivre dans le film de polymère sur les propriétés électriques du matériau composite silicium/polymère-cuivre, des expériences ont été effectuées par spectroscopie d'impédance sur quatre électrodes à savoir: silicium nu, silicium/polymère, silicium/polymère-cuivre avec une incorporation puis avec deux incorporations. Les diagrammes sont tracés sur une gamme de fréquences comprises entre 100 kHz et 100 mHz dans une solution aqueuse 0.1M en Na_2SO_4 . Le potentiel imposé choisi est le potentiel à l'abandon du silicium dans ces conditions, il est de -220 mV/ECS, Figure 19.

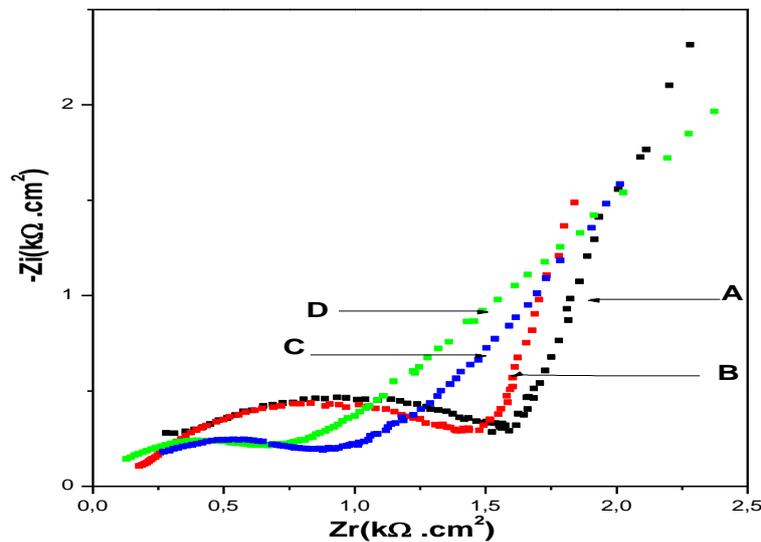


Figure 19: Diagrammes de Nyquist d'une solution aqueuse 0.1 M en Na_2SO_4 , à $E_{\text{imposé}} = -220$ mV/ECS, sur une électrode: (A) p-Si nue ; (B) p-Si/polymère ; (C) p-Si/polymère-Cu, 1^{ère} incorporation ; (D) p-Si/polymère-Cu, 2^{ème} incorporation.

Les diagrammes de Nyquist obtenues montrent clairement l'influence de la présence de particules de cuivre dans le film de polymère. En effet, après la première incorporation du cuivre une diminution importante de la résistance électrique est observée, elle passe de 1.5 k Ω .cm² (Figure 19(A)) à 1 k Ω .cm² (Figure 19(C)). On note aussi la variation de la résistance de l'électrolyte après incorporation du cuivre. La quantité du cuivre incorporé influe aussi sur la conductivité du matériau composite, puisque après la deuxième incorporation, on constate également une diminution de la résistance qui atteint 0.7 k Ω .cm² (Figure 19(D)).

V.9 Caractérisation physique

V.9.1 Analyse structurale aux Rayons X

Dans le but de confirmer la présence de particules de cuivre dans le film de polymère et de prévoir sa structure cristalline, des tests préliminaires de caractérisation ont été effectués par diffraction aux rayons X. Les spectres résultants nous donne des informations sur la phase cristallographique de cuivre et l'orientation cristalline préférentielle du film déposé. Trois échantillons ont été préparés à savoir :

- Le cuivre déposé sur le silicium par réduction électrochimique directe à potentiel contrôlé ;
- Le polymère déposé par électropolymérisation du monomère sur le silicium ;
- Le cuivre incorporé par complexation et électroréduction dans le film de polymère déposé sur le silicium.

Dans la Figure 20 est représenté le spectre de diffraction des rayons X d'une couche de cuivre électrodéposé sur du silicium type n à un potentiel imposé ($E = -0.8$ V) par chronoampérométrie ($t = 80$ secondes), dans une solution de sulfate de cuivre 0.1 M. Ce spectre se caractérise par la présence d'un pic intense vers 43.28° et un second pic au voisinage de 50.38° .

La comparaison de notre spectre avec ceux du cuivre donné par les fiches ASTM montre clairement que ces pics sont attribués au cuivre cristallin de forme cubique avec une orientation $\langle 111 \rangle$ [16].

La taille moyenne des grains a été estimée à partir de la relation de Scherrer [17]. La mesure de la largeur à mi-hauteur de pics de diffraction donne une valeur de la taille moyenne des grains. Dans notre cas, les valeurs de tailles moyennes selon l'axe de croissance pour les deux pics de Cu $\langle 111 \rangle$ et Cu $\langle 200 \rangle$ sont 0.85 Å et 7.09 Å, respectivement. La présence de cette forme cristalline de cuivre a été observée également par plusieurs chercheurs. Notons que cette phase est rencontrée le plus souvent lors du dépôt de Cu par voie physique.

Dans la figure 21, on a représenté les deux spectres DRX dont le premier correspondant à l'échantillon préparé par dépôt d'un film de polymère sur le silicium (spectre A), et où le second est le spectre du matériau composite élaboré par dépôt d'un film

de polymère sur du silicium puis l'incorporation du cuivre par complexation des ions cuivriques dans ce film suivi par une électroréduction des ions incorporés au cœur du film polymérique (spectre B).

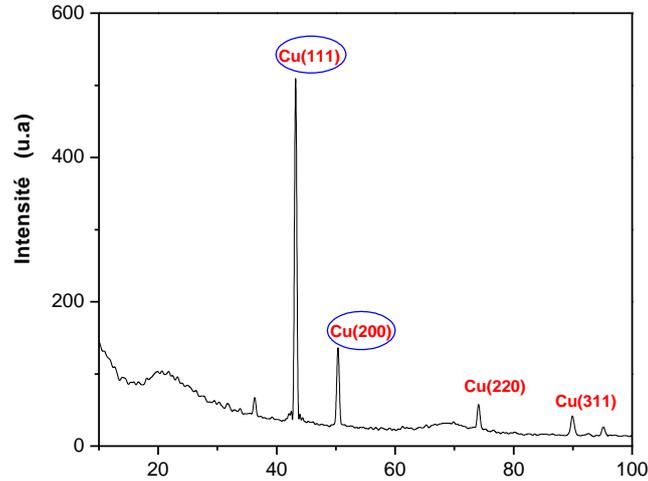


Figure 20: Spectre DRX d'une couche de cuivre obtenu à $E = -0.8V$.

Le spectre (A) ne présente aucun pic. En effet, notre polymère est déposé à la surface de l'électrode (silicium) par voie électrochimique conduisant ainsi à un polymère amorphe. Ce résultat est en accord avec la littérature.

En revanche le spectre (B) présente des pics bien définis. Ils sont observés aux angles 43.28° et 73.95° . Ces pics sont attribués à une structure cristalline de cuivre d'une forme cubique, confirmant ainsi l'incorporation des particules cuivrique dans le film de polymère.

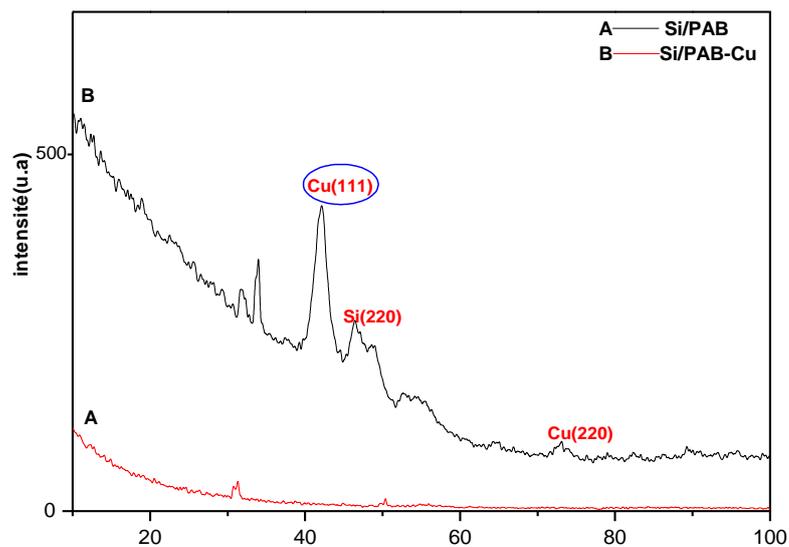


Figure 21: Spectres DRX des deux électrodes : (A) Si/PAB et (B) Si/PAB-Cu.

Les résultats obtenus par la diffraction des rayons X et ceux obtenus par la méthode électrochimique concernant l'élaboration du matériau composite montrent clairement la présence du cuivre dans le film de polymère. Ceci est confirmé par la présence des pics de réduction du cuivre (par voie électrochimique) et des pics caractéristiques du cuivre (par DRX).

V.9.2 Analyse par AFM (Atomic Force Microscopy)

La morphologie de la surface des électrodes modifiées de Si/PPy-Cu a été examinée en utilisant la microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy), AFM. La Figure 22(a et b) montre les images de l'électrode de silicium revêtue par le polypyrrole et celle de Si/PPy-Cu, respectivement.

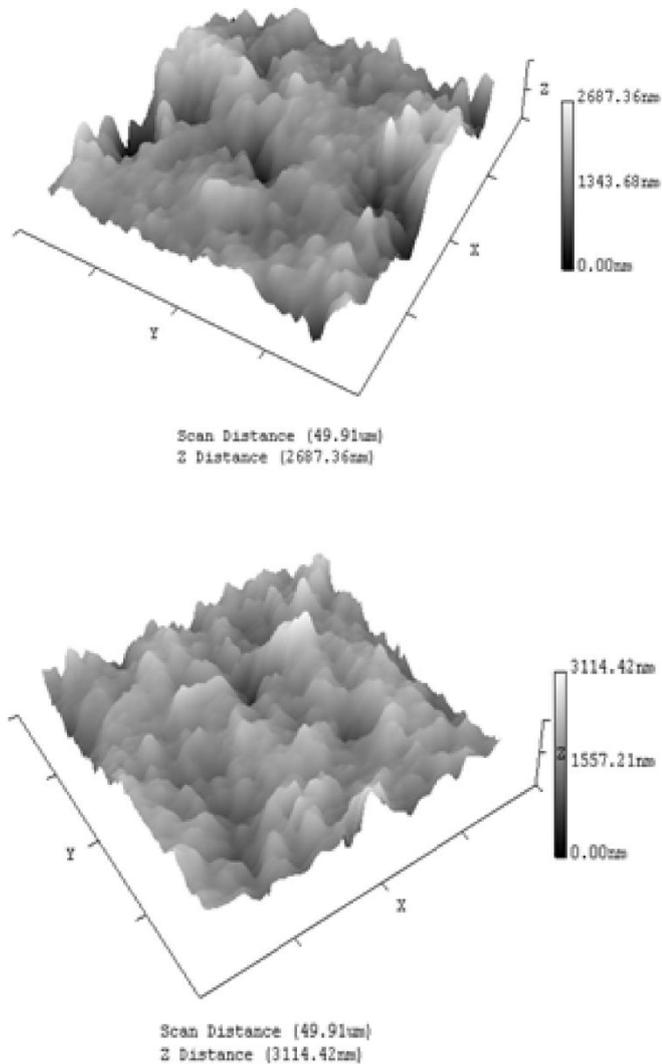


Figure 22: Images en 3D de la topographie de surface de : (a) Si/PPy, (b) Si/PPy-Cu.

La topologie montrée dans la Figure 22(b) est clairement différente de celle de la Figure 22(a). Les films sont uniformes, compacts et de structure granulaire. Dans les deux cas que l'on a montré, les films couvrent toute la surface de l'électrode de silicium, une indication sur la bonne adhésion à la surface de ce dernier. En ce qui concerne la rugosité des films, les mesures AFM de la RMS (la valeur moyenne quadratique) prises d'un élément de surface de dimension $(49.91 \times 49.91 \mu\text{m}^2)$ ont donné les valeurs de 328.54 and 357.97 nm correspondants aux films Si/PPy et Si/PPy-Cu, respectivement. Ces résultats sont difficiles à comparer à ceux de la littérature puisque le paramètre RMS dépend fortement sur la longueur de balayage et de l'épaisseur du film.

V.9.3 Caractérisation électrique

La conductivité électrique de la couche de polymère déposée sur le silicium de type p a été vérifiée en utilisant la méthode des deux points selon le schéma présenté dans la Figure 23.

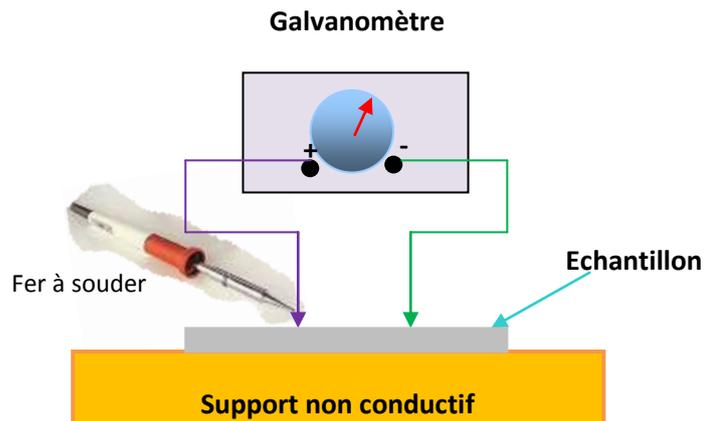


Figure 23: *Mesure du type de la conductivité électrique des échantillons.*

La conductivité de la couche de polymère augmente avec la quantité de cuivre incorporé. Dans tous les cas, la conductivité électrique est trouvée de type n, mais présentant des résistivités assez importantes.

On a aussi mesuré la caractéristique $I(V)$ des dispositifs ainsi réalisés. On doit mentionner qu'il n'y a pas eu de dépôt de contacts électrique et que les mesures ont été prises directement de l'échantillon, que ce soit du côté du substrat ou bien du côté polymère.

La figure 24 montre la caractéristique $I(V)$ pour quatre cas :

- a) Le polymère déposé sur le substrat de silicium de conductivité électrique p par voie électrochimique;

- b) Une couche de cuivre déposée directement sur la surface du polymère qui a été initialement déposé sur le p-Si.
- c) Le cuivre incorporé par voltamétrie cyclique ;
- d) Le cuivre incorporé par chronoampérométrie.

Dans tous les cas, la nature des courbes est celle d'une diode hétérojonction de rectification. La meilleure allure est obtenue au départ, c-à-d le cas du p-Si/PPy. L'addition du cuivre a probablement court-circuité la jonction. L'hétérojonction réalisée n'a pas montré d'utilité photovoltaïque, mais plutôt de redressement suite au résidu de cuivre probablement.

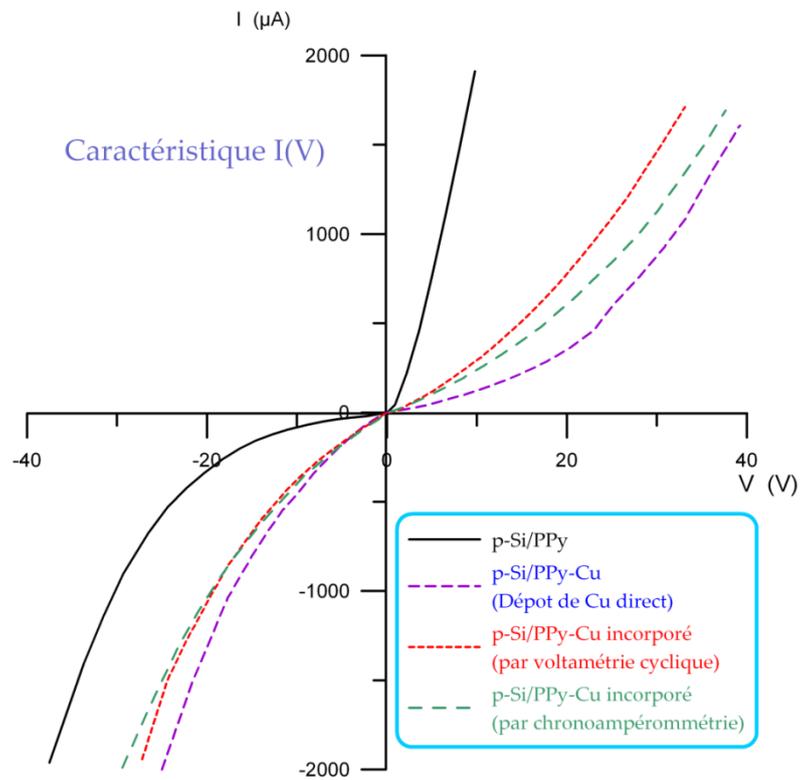


Figure 24: Caractéristique I-V de quelques échantillons réalisés.

V.10 Conclusion

Cette étude nous a permis de démontrer la possibilité de réaliser des électrodes de n-Silicium modifié par un dépôt métallique de cuivre et du p-Silicium modifié par un film de polymère et contenant des particules métalliques du cuivre obtenue par complexation et électroréduction.

L'électrodéposition du cuivre à la surface de n-silicium est réalisée par la réduction électrochimique des ions de sulfate de cuivre en milieu aqueux.

La vitesse de balayage, la concentration du milieu réactionnel et le pH du milieu électrolytique ont un effet très important sur la quantité de cuivre déposé à la surface de n-silicium.

Le dépôt des films de pyrrole acide benzoïque à la surface de p-silicium est obtenu par oxydation électrochimique du monomère en milieu organique. L'incorporation des ions de Cu^{+2} dans le film de polymère est obtenue par la complexation des ions cuivriques dans le film de polymère suivi de l'électroréduction du complexe formé dans une solution de Na_2SO_4 pour précipiter les particules métalliques dans le film de polymère. Le processus d'électrodéposition et la caractérisation du matériau d'électrode obtenu ont été examinés par voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance, Rayons X et par Atomic Force Microscopy (AFM). Finalement, des résultats préliminaires du côté électrique ont été présentés.

Bibliographie

- [1] S. Sam, G. Forast, A. Guittoum, N. Gabouze and S. Djebbar, *Surf. Sci.* **601** (2007) 4270.
- [2] A.A. Pasa, W. Schwarzacher, *Phys. Stat. Sol.* **173** (1999) 73.
- [3] K. Marquez, R. Ortiz, J.W. Schlitze, O.P. Marquez, J. Marquez and G. Staikov, *Electrochem. Acta.* **487** (2003) 711.
- [4] H. Gomez, R. Henniquez, R. Schrebler, R. Cordova, D. Ramirez, G. Riveros and E.A. Dalchiele, *Electrochem. Acta.* **574** (2004) 113.
- [5] G.S. Higashi and Y.J. Chabal, *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology: Science, Technology and applications*, Ed. W Kern, Ridge, NJ: Noyes, (1993).
- [6] D. Graf, M. Grundner and R. Schulz, *J. Vac. Sci. Tech.* **7** (1989) 808.
- [7] C.J.G. Oskam and P.C. Searson, *Surf. Sci.* **492** (2001) 115.
- [8] Southampton, Electrochemistry, T.J. Kemp Ed., *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Chichester (UK), (1985).
- [9] T. Yamada, T. Osa and T. Matsue ; *Chem. Lett.* (1987) 1611.
- [10] J.Y. Lee and T.C. Tan, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 1402.
- [11] L. M. Abrantes and J.P. Corriera, *J. Surf. Coat. Tech.* **107** (1998) 142.
- [12] B. Bendemagh, *Elaboration d'électrodes modifiées par complexation et électroréduction de particules métalliques dans des films de polymères complexants, application en électrocatalyse*, Thèse de magister, Université Ferhat Abbas - Sétif, 2005.
- [13] V. Vrkoslav, I. Jelinek, G. Broncova, V. Kral, J. Dian; *J. Sc. Eng.* **26** (2006) 1072.
- [14] C.M. Intelmann, V. Syritski, D. Tsancov, K. Hinrichs and J. Rappich, *Electrochem. Acta.* **53** (2008) 4046.
- [15] F.A. Harras, M.S. Salem, T. Sakka and Y.H. Ogata, *Electrochem. Acta* **53** (2008) 3734.
- [16] Hanawalt et Al., *J. Anal. Chem.* **10** (1938) 475
- [17] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2 éd., Addison-Wesley, Reading, (1978).

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Cette étude nous a permis de démontrer la possibilité de réaliser des électrodes de n-Silicium modifié par un dépôt métallique de cuivre et du p-Silicium modifié par un film de polymère et contenant des particules métalliques du cuivre obtenue par complexation et électroréduction.

L'électrodéposition du cuivre à la surface de n-silicium est réalisée par la réduction électrochimique des ions de sulfate de cuivre en milieu aqueux.

La vitesse de balayage, la concentration du milieu réactionnel et le pH du milieu électrolytique ont un effet très important sur la quantité de cuivre déposé à la surface de n-silicium.

Le dépôt des films de pyrrole acide benzoïque à la surface de p-silicium est obtenu par oxydation électrochimique du monomère en milieu organique. L'incorporation des ions de Cu^{+2} dans le film de polymère est obtenue par la complexation des ions cuivriques dans le film de polymère suivi de l'électroréduction du complexe formé dans une solution de Na_2SO_4 pour précipiter les particules métalliques dans le film de polymère. Le processus d'électrodéposition et la caractérisation du matériau d'électrode obtenu ont été examinés par voltampérométrie cyclique, par spectroscopie d'impédance, par diffraction aux rayons X et par microscopie à force atomique (AFM).

La caractérisation par spectroscopie d'impédance du matériau composite montre un arc de cercle suivi d'une droite, qui est respectivement caractéristique d'un processus de transfert et de diffusion. L'étude montre aussi que l'allure des diagrammes de Nyquist dépend des nombres d'incorporation du métal. Ce nouveau matériau composite présente une conductivité électrique plus importante après incorporation du cuivre dans le film de polymère. Finalement, des résultats électriques préliminaires obtenus des dispositifs ainsi réalisés ont été présentés.

Ce travail nous a aussi permis d'appréhender la technique spectroscopique de caractérisation de photoacoustique que l'on a utilisé dans l'analyse des propriétés optiques du silicium monocristallin. Cette technique s'est avérée très puissante dans l'analyse en profil des matériaux. Le résumé de notre étude a abouti aux conclusions suivantes :

- ✚ La mesure photoacoustique d'échantillons de silicium non traités en profil révèle plusieurs pics dans la région de faible absorption.
- ✚ La SPA est très sensible aux changements proches à la surface des cristaux de Si.

- ✚ L'efficacité du décapage dans l'élimination de la couche d'oxyde et les autres contaminants a été étudiée et mise en évidence.
- ✚ Le niveau de défaut d'énergie d'ionisation d'environ 210 meV qui est très probablement du au résidu de la couche d'oxyde et aussi l'épaule située à $h\nu = 1.25 \text{ eV}$ lequel est inhérent à la structure de bande du Si représentent les seules particularités ayant persistées dans le spectre PA après traitement de l'échantillon.
- ✚ La dépendance spectrale du coefficient d'absorption a été déterminée à partir des mesures PA et l'énergie de gap a été déduite $E_g = 1.11 \text{ eV}$.
- ✚ On a aussi présenté les résultats obtenus sur l'analyse du silicium monocristallin par la technique photoacoustique à transmission. La nature indirecte de la transition fondamentale du Si à été confirmée par cette technique ainsi que la détermination du l'énergie de gap $E_g = 1.107 \text{ eV}$.
- ✚ Enfin, on a effectué une comparaison des courbes représentatives du coefficient d'absorption obtenu à l'aide des deux modes de mesure. Si on combine les deux modes de mesures, la photoacoustique et la photoacoustique à transmission, on peut améliorer notre compréhension sur la structure des bandes et des défauts dans les matériaux.

Dans l'ensemble, ce travail a fait l'objet d'une publication internationale dans un journal de renommé et de deux communications internationales.

Dans les perspectives à ce travail, on pense à améliorer les dispositifs ainsi réalisés, plus particulièrement du côté de la réponse optique vue l'insensibilité de nos dispositifs à la lumière. On pense aussi à prendre des mesures photoacoustiques à partir des échantillons aux différents stades de fabrications. On a aussi à développer un modèle théorique de l'effet photoacoustique issu d'un échantillon composite (multicouches) à base de polymère puisque cela n'existe pas dans la littérature. Ce travail ouvre le chemin à pas mal d'axes de recherche.

On pense que la nouvelle structure de Si/PPy-Cu offre plusieurs possibilités d'application dans divers domaines, particulièrement en microélectronique et en photovoltaïque.

Annexes

Annexe A

Constantes de quelques matériaux

Annexe A

Constantes de quelques matériaux

Matériau	Conductivité thermique [W/mK]	Densité [Kg/m ³]	Capacité de chaleur spécifique [J/kgK]
Air	0.0258	1.19	1000
Eau	0.61	1000	4186.8
Aluminium	237	2700	900
Acier inoxydable	13.8	7500	503
Plexiglas	0.188	1190	1446
Brasse	108.8	8500	373
Si	142	2330	700
Nickel	90.8	8910	444
Cuivre	401	8930	390
Verre	1.05	2600	670
Quartz	0.921	2660	787
Hélium	0.124	0.18	5232
Cds	27.2	4820	368.8
CuInSe ₂	8.6	5770	294

Annexe B

Liste de symboles

Annexe B

Liste de symboles

Symbole	Désignation
E_g	Hauteur de gap
E_F	Niveau de Fermi
L_e	Longueur de diffusion des électrons
L_h	Longueur de diffusion des trous
τ	Durée de vie des porteurs
α	Coefficient d'absorption
λ	Longueur d'ondes
$h\nu$	Energie de photon
κ	Conductivité thermique
ρ	Densité
C_s	Chaleur spécifique
SPA	Spectroscopie de Photoacoustique
PA	Photoacoustique
RG	Théorie de Rosencwaig et Gersho
q	Amplitude normalisée d signal photoacoustique
μ_s	Longueur de diffusion thermique
f	Fréquence de modulation
P_g	Amplitude du signal photoacoustique
EPA	Effet photoacoustique
Si	Silicium
T-SPA	Transmission Photoacoustique
T	Transmittance
R	Coefficient de réflexion optique
Rb	Coefficient de réflexion thermique
SS	Théorie de Sablikov et Sandomirskii
PAB	Poly (Pyrrole acide benzoïque)
PPy	Poly [acide 4-(pyrrol-1-yl- méthyl) benzoïque]
AFM	Atomic Force Microscopy
I	Courant
V	Tension
DRX	Diffraction aux Rayons X

Annexe C

Production Scientifique

Publication Internationale

Communications Internationales

Annexe D

Curriculum Vitae

Curriculum Vitae

RENSEIGNEMENTS GENERAUX

Nom et Prénom : **BENAMRANI** HASSEN
Date de Naissance : 21 Décembre 1960
Lieu de Naissance : Ain Taghrout, Bordj Bou-Arréridj
Adresse : Tronc Commun Sciences et Technologie, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas - Sétif.

ETUDES ACCOMPLIES

Primaire : Ecole Primaire (Ain Taghrout / BBA)
Moyen: CEM de Ain Taghrout (BBA)
Secondaire : Lycée Said Zarrouki (BBA)
Universitaire : Université F. A. de Sétif

DIPLOMES OBTENUS ET PREPARES

- Baccalauréat / Filière Mathématiques
- Ingénieur d'état en Chimie Industrielle / Option: Génie des Polymères.
- D. E. A. (Institut de Chimie Industrielle - Université F. A. de Sétif).
- Magister (Institut de Chimie Industrielle - Université F. A. de Sétif), Option: Génie des polymères.

EXPERIENCE PROFESSIONNELLE

Enseignant au **Tronc Commun Sciences et Technologie** depuis 1986.
Grade : Maître Assistant Chargé Classe A.
Matières enseignées : Structure de la Matière, Chimie Générale, Thermodynamique, Chimie Organique, Chimie Minérale.

ACTIVITES SCIENTIFIQUES

- Transformation des matières plastiques.
- Propriétés mécaniques et dynamiques des matériaux.
- Elaboration par voie électrochimique de couches minces de polymères
- Caractérisation de matériaux

- Encadrement : plusieurs binômes d'Ingénieurs et de DEUA.

PUBLICATIONS

1° Publication Internationale

- [1] **H. Benamrani**, F.Z. Satour, A. Zegadi and A. Zouaoui, "Photoacoustic spectroscopy analysis of silicon crystals", Journal of Luminescence 132 (2012) 305-312.

2° Communications Internationales

- [1] Z. Benneghmouche, D. Benachour, T. Bartil et **H. Benamrani**, "Etude des propriétés mécaniques des mélanges polymériques SAN/PEBDL", SAC2002, Sétif (Algérie), 14-16 Mai (2002).
- [2] Z. Benneghmouche, D. Benachour, T. Bartil, **H. Benamrani** et A. Benhenni, "Etude des propriétés mécaniques des mélanges de polymères SAN/EPDM", 3^{ième} Congrès International en Sciences & Génie des Matériaux (CISGM3-3rd ICMSE), Jijel (Algérie), du 25 – 27 Mai (2004).
- [3] **H. Benamrani**, B. Khaniche, F.Z. Satour, A. Zouaoui and A. Zegadi, "Deposition and characterization of the composite material p-Si/POLY(PAB)-Cu for photovoltaic applications", First Euro-Medeterrean Conference on Materials and Renewable Energy (EMCMRE-1), Marrakech (Maroc) du 21 au 25 Novembre (2011).
- [4] N. Boudissa, B. Khaniche, **H. Benamrani**, A. Zouaoui and A. Zegadi, "Electrodeposition of copper (Cu) on Indium Tin Oxide (ITO)", International Science and Technology Conference "ISTEC 2011", Istanbul (Turquie), du 07 au 09 Décembre (2011).

3° Communications nationales

- [1] Z. Benneghmouche, D. Benachour, T. Bartil, **H. Benamrani** et A. Benhenni, "Effet de l'addition du CPE sur les propriétés mécaniques des mélanges de polymère SAN/EPDM (80/20)", 2^{ième} Séminaire National de Chimie, Tébessa (Algérie), 18-19 Mai (2004).
- [2] B. Barkat, **H. Benamrani** et D. Benachour, "Influence de l'état de surface sur les propriétés mécaniques des verres organiques (PC, PS et PMMA)", 2^{ième} Séminaire National de Chimie, Tébessa (Algérie), 18-19 Mai (2004).
- [3] Z. Benneghmouche, **H. Benamrani**, A. Benhenni et M. Zerrari, "Effet de la technique de mélangeage sur la caractérisation mécanique du mélange PVC/NBR", Journées Scientifiques Nationales sur les Matériaux (JSNM'2004), Tizi-ouzou (Algérie), 29 – 30 Novembre (2004).
- [4] Z. Benneghmouche, D. Benachour, T. Bartil, **H. Benamrani** et A. Benhenni, "Etude du comportement rhéologique en régime permanent à l'état fondu des mélanges de polymère SAN/EPDM", Colloque National de Chimie (CNC-1), Batna (Algérie), 07 – 09 Décembre (2004).

Résumé

L'objectif de ce travail est l'élaboration et la caractérisation de matériaux composites de p-Si/Poly (Pyrrole benzoïque acide)-Cu en couches minces destinés pour des applications en microélectroniques et en photovoltaïques. Le film de polymère (en couches minces) a été déposé sur un substrat de silicium par oxydation électrochimique du monomère. Des particules de cuivre métalliques sont incorporées par une électroréduction du complexe de cuivre formé par le polymère et les ions Cu^{+2} . Dans la caractérisation, nous avons utilisé la voltamétrie cyclique (CV) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la diffraction aux rayons X, la spectroscopie de photoacoustique, la transmission-photoacoustique et la microscopie à force atomique (AFM). Finalement, la caractéristique I(V) de quelques dispositifs ainsi réalisés est analysée.

Mots-clés: Polymère conducteur, Electrode modifiée, Polypyrrole benzoïque, Silicium, Photoacoustique.

Abstract

The objective of this work is the elaboration and the characterization of the composite materials p-Si/Poly (pyrrole benzoic acide)-Cu thin films for microelectronic and photovoltaic applications. The polymer film has been deposited on silicium substrate by electrochemical oxidation of the monomer. Metal copper particles were incorporated by electroreduction of copper complex formed by the polymer and Cu^{+2} ions. In the characterization, we have used cyclic voltametry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), X rays diffraction, photoacoustic spectroscopy, transmission-photoacoustic and Atomic Force Microscopy (AFM). Finally, the I(V) characteristic of some devices, thus elaborated, is presented.

Keywords : Conductive polymer, Modified electrode, Benzoic Polypyrrole, silicon, Photoacoustic.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تطوير و تخصيص المواد المركبة p-Si/Poly(Pyrrole benzoïque acide)-Cu على شكل رقائق مخصصة للتطبيقات في مجال الالكترونيات الدقيقة والخلايا الكهروضوئية. تكوين غشاء المبلمر (طبقة رقيقة) على سطح السيليسيوم تم بواسطة الأكسدة الكهروكيميائية للمنمير. إدخال جزيئات النحاس المعدني تم بإرجاع المعقد المبلمر-أيونات النحاس. في التخصيص، قمنا باستخدام الفولتا ماتري دوري (CV) والمعاقفة الكهروكيميائية للتحليل الطيفي (EIS)، أشعة X، والتحليل الضوئية لتحليل الخواص الضوئية، المجهزو القوة الذرية (AFM). أخيراً، نقدم ميزة I(V) لبعض الشرائح التي قمنا بتحضيرها.

بنزونيك، سيليسيوم، الضوئية كلمات مفتاحية: البوليمر الناقل، الإلكتروادات المركبة، بوليبيرو