

MA-530-70-1

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Saad Dahlab de Blida

Faculté des sciences

Département de Physique



Mémoire de Fin d'Etudes

Pour l'obtention de Diplôme de Master II en Physique

Option : Interaction Rayonnement-Matière

Thème

Etude de la Luminescence des Films Minces de Carbure de Silicium Elaborés par Passivation Chimique de Micropoudre de SiC Nanostructurée

Présenté par :

Mlle Mansouri Houria

Soutenue publiquement le : 23/06/2016

Devant le jury composé de :

Président

Mr DERBAL Mourad

Examineur

Mr KEFFOUS Aissa

Encadreur

Mme KACI Samira

Professeur

Directeur de Recherche

Maitre de Recherche B

U. Saad Dahlab-Blida

CRTSE-Alger

CRTSE-Alger

2015/2016

MA-530-70-1

❧ REMERCIEMENTS ❧

Remerciements

Je remercie le **Bon Dieu** le tout puissant de nous avoir éclairé de son savoir et de nous avoir guidé tout au long de ce modeste travail.

Je tiens à présenter mes vifs remerciements:

A Monsieur *Noureddine GABOUZE*, Directeur du Centre de Recherche sur la Technologie des Semiconducteurs pour l'Energétique (CRTSE), de m'avoir accueilli au centre et facilité les tâches afin d'asseoir l'objectif de cette étude, qu'il trouve ici toute ma reconnaissance et je le remercie beaucoup.

A Mme *Samira KACI*, Maitre de Recherche B au Centre de Recherche sur la Technologie des Semiconducteurs pour l'Energétique (CRTSE), d'avoir accepté de diriger ce mémoire. Son attention et sa disponibilité m'ont été très précieuses, je lui dis merci beaucoup.

A Mr *Mourad DERBAL*, Professeur à l'Université Saad Dahlab, Faculté des sciences, département de Physique d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

A Monsieur *Aissa KEFFOUS*, Directeur Adjoint du Centre de Recherche sur la Technologie des Semiconducteurs pour l'Energétique (CRTSE), Directeur de Recherche et chef d'équipe CSGG-CMSI2, d'avoir accepté de codiriger ce mémoire.

A Monsieur *Hamid MENARI*, pour toutes les mesures spectroscopiques qu'il m'a réalisés pendant toute la durée de ce travail, je lui dis merci *beaucoup*.

A Mme *Latifa BABA AHMED* du laboratoire FUNDAPL-Université de Blida, pour nous avoir facilité la réalisation des observations au microscope électronique à balayage (MEB) ainsi que l'analyse EDS, je la remercie infiniment.

A Mr *Lakhdar GUERBOUS*, Directeur de Recherche au CRNA, pour m'avoir particulièrement aidé à effectuer les caractérisations de photoluminescence tout en m'enrichissant de son savoir faire et de sa riche discussion lors des séances de caractérisation ainsi que pour ses qualités humaines très distinguées. Merci beaucoup monsieur GUERBOUS.

A Mesdames *Isma BOZETINE*, *Sihem AISSIOU*, *Yasmine SLAHMED*, *Yasmine BENCHEIKH*, je les remercie de tout mon cœur pour leur aimable assistance, merci beaucoup.

A Monsieur *Mohamed TRARI*, Professeur à l'USTHB, pour toute son aide ainsi que celle de ses membres de son laboratoire de CHIMIE SOLAIRE, à l'USTHB, pour tous les instruments et produits chimiques qu'il l'a mis a ma disposition et qui m'ont aidé à avancer dans ce mémoire, je lui dis merci beaucoup.

A tout le personnel du CRTSE, qui a contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail, que ce soit le personnel administratif, le personnel de soutien ou le personnel chercheur, je les remercie tous du fond du cœur.

☞ TABLE DES MATIÈRES ☞

Table des matières

Introduction Générale	01
------------------------------	----

Chapitre I : Partie Théorique

I-1 Historique-Généralités et Etat de l'art	03
I-2 Différentes structures-polytypes du carbure de silicium	03
I-3 Propriétés du carbure de silicium	05
I-3-1 Propriétés électriques	06
I-3-2 Propriétés structurales	06
I-3-3 Propriétés mécaniques	07
I-3-4 Propriété de Photoluminescence	07
I-4 Le SiC comme émetteur de lumière	09
I-4-1 L'origine de la luminescence dans les nanostructures de SiC	10
I-4-1-1 Les recombinaisons via les états de surface	10
I-4-1-2 Les recombinaisons via les niveaux d'impuretés	11
I-4-1-3 Evidence du confinement quantique dans les nanocristaux de SiC	12
Conclusion	12
références	13

Chapitre II : Techniques de caractérisation

II-1 Introduction	15
II-2 Caractérisations structurale des couches minces	15
II-2-1 Caractérisation cristallographique en utilisons la DRX	15
II-2-1-1 Le spectromètre à Rayons X	15
a. Décalage des pics	18
b. Orientation préférentielle	19
II-2-1-2 Paramètres de maille et groupe d'espace	20
a. Paramètres de maille	20
b. Groupe d'espace	21
c. Taille des cristallites	21
II-2-2 L'appareillage utilisé dans cette étude	22
II-3 Caractérisations morphologique des couches minces	23
II-3-1 Caractérisation morphologique par le MEB	23

Table des matières

a. L'analyse par spectroscopie à dispersion	26
b. Mesure de l'épaisseur	26
II-3-2 Le MEB utilisé dans cette étude	26
II-4 Caractérisations optique	26
II-4-1 La spectroscopie UV-visible	27
II-4-2 Le spectromètre utilisé dans cette étude	27
II-4-2-1 Méthode des enveloppes	28
a. Epaisseur de la couche	29
b. Indices de réfractions	30
c. Gap optique	30
Conclusion	32
Références	32
	33
Chapitre III : Porosification de la micropoudre de SiC	
III-1 Introduction	34
III-2 Nanostructuration de la micropoudre de SiC	34
III-2-1 Anodisation électrochimie	34
III-2-2 Gravure sans application de courant (electroless etching)	36
a) Technique du stain etching	36
b) Technique de gravure chimique en phase vapeur	36
III-2-3 Technique de gravure chimique assistée par un métal.	36
III-2-4 Dépôt chimique du métal (Electroless Metal Deposition)	37
III-3 Métallisation des microparticules de SiC	37
III-3-1 Méthodes chimiques	37
III-3-1-1 Croissance en solution	38
III-3-1-1-1 Croissance en milieu aqueux	38
a) Synthèses en présence de surfactants	38
b) Synthèse sans utilisation de surfactants	38
III-3-1-1-2 Décomposition thermique d'organométalliques	38
III-3-1-1-3 Réduction de nanoparticules d'Ag en milieu polyol	38
III-4 Protocole Expérimentale	40
III-4-1 Analyse de la poudre de SiC initiale	40

Table des matières

a) Morphologie de la poudre 6H-SiC par microscope électronique à balayage (MEB)	40
b) Caractérisation optique : Réflexion de la poudre 6H-SiC	41
Calcul du gap optique	41
III-4-2 Déposition de nanoparticules d'Ag sur des microparticules de SiC	42
III-4-2-1 Mode opératoire de déposition des nanoparticules d'Ag	42
III-4-2-2 Mécanisme de réduction des ions métallique en presence du polyol	43
III-4-3 Caractérisation morphologique	43
III-5 Porosification de la micropoudre de SiC métallisée	45
III-5-1 Attaque photochimique dans une solution HF/Na ₂ Cr ₂ O ₇	45
III-5-1-1 Morphologie du 6H-SiC traité dans HF/Na ₂ Cr ₂ O ₇	45
III-5-1-2 Mécanisme de réaction du SiC dans une solution aqueuse HF/ Na ₂ Cr ₂ O ₇	46
III-5-2 Attaque photochimique dans une solution HF/K ₂ S ₂ O ₈	47
III-5-2-1 Morphologie du 6H-SiC traité dans HF/K ₂ S ₂ O ₈	47
III-5-2-2 Mécanisme de réaction du 6H-SiC dans une solution aqueuse HF/K ₂ S ₂ O ₈	48
III-6 Caractérisation structurale	49
III-6-1 Analyse des différents poudres de SiC par diffraction des rayons X	49
Conclusion	54
Références	55
Chapitre IV : Passivation de la micropoudre de SiC nanostructurée	
IV-1 Définition de la passivation	56
IV-2 Les techniques de passivation	56
IV-3 Passivation suivant la méthode sol-gel modifiée	56
IV-3-1 Le choix du procède	57
IV-3-2 Le choix du polymère : L'alcool polyvinylique	58
IV-4 Protocole expérimentale	58
IV-4-1 formation du gel	58
IV-4-2 formation des couches minces	59

Table des matières

IV-5 Caractérisation des couches minces	62
IV-5-1 Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)	62
IV-5-2 Caractérisation par absorbance des échantillons élaboré UV-Visible	62
IV-5-2-1 Traitement dans HF/Na ₂ Cr ₂ O ₇	64
a) Influence de la longueur d'onde de la lumière UV	64
b) Influence de la température	65
Détermination des énergies de gap	66
IV-5-2-2 Traitement dans HF/K ₂ S ₂ O ₈	67
a) Influence de la température	68
Détermination de l'énergie de gap	69
IV-5-3 Caractérisation par photoluminescence (PL)	70
IV-5-3-1 Influence de la longueur d'onde de la lumière UV	71
a/ Attaque dans une solution HF/Na ₂ Cr ₂ O ₇ à température ambiante	71
b/ Attaque dans une solution HF/Na ₂ Cr ₂ O ₇ à T=80°C	71
c/ Attaque dans une solution HF/K ₂ S ₂ O ₈ à température ambiante	72
d/ Attaque dans une solution HF/K ₂ S ₂ O ₈ à T= 80°C	72
IV-5-3-2 Influence de la température de la solution	73
a/ Attaque dans une solution HF/Na ₂ Cr ₂ O ₇	73
b/ Attaque dans une solution HF/K ₂ S ₂ O ₈	73
IV-5-3-3 Influence de la température de la nature de l'oxydant	74
IV-5-4 Discussion	74
Conclusion	76
Références	77
Conclusion Générale	78

Table des matières

☞ LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX ☞

Liste des Figures et des Tableaux

Liste des Figures

- Figure I.1** Structure tétraédrique et tétragonale du SiC
- Figure I.2** Schéma d'empilement des bicouches Si-C
- Figure I-3** Spectre de luminescence du 6H-SiC massif
- Figure I-4** Structure de bande d'énergie du SiC-6H massif
- Figure II-1** Principe de la loi de Bragg
- Figure II-2** Schéma de principe du diffractomètre.
- Figure II-3** Diffraction des familles de plans (hkl) en position de diffraction a des angles $2\theta_{hkl}$.
- Figure II-4** Illustration du phénomène de décalage (le diagramme expérimental est décalé par rapport aux positions théoriques des angles de diffraction représentées par les traits verticaux)
- Figure II-5** Illustration du phénomène d'orientation préférentielle
- Figure II-6** Extinctions systématiques dans le diagramme d'un cristal cubique centré par rapport au cubique simple.
- Figure II-7** Définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.
- Figure II-8** Diffractomètre du type BRUKER-AXS type D8.
- Figure II-9** Schéma de principe du microscope électronique à balayage.
- Figure II-10** Signaux émis sous l'impact du faisceau d'électron, utilisables et utilisés en MEB
- Figure II-11** Exemple d'un MEB équipé d'un EDS.
- Figure II-12** Microscope électronique à balayage JEOL, modèle JSM 6400 équipé d'un système d'analyse EDS.
- Figure II-13** Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-VIS-NIR.
- Figure II-14** Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.
- Figure II-15** Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur.
- Figure II-16** Détermination du gap d'énergie.
- Figure III-1** Cellule électrochimique à trois électrodes
- Figure III-2** Schéma de principe de l'anodisation électrochimique
- Figure III-3** Mécanisme à l'origine des multiples formes de particules d'argent
- Figure III-4** Morphologie de la poudre de 6H-SiC SiC nature type pressé à chaud

Liste des Figures et des Tableaux

- Figure III-5** Détermination du gap optique par la relation Karvaly et Hevesi du 6H-SiC nature type pressé à chaud d'épaisseur 2 mm
- Figure III-6** Schématisation du dépôt des nanoparticules d'Ag par réduction dans un polyol
- Figure III-7** Schématisation du dépôt des nanoparticules d'Ag par réduction dans un polyol
- Figure III-8** Image observée au MEB d'une microparticule de SiC recouverte d'une fine couche de nanoparticules d'Ag formée en présence d'EG (photo MEB/CRTSE).
- Figure III-9** Image observée au MEB d'une microparticule de SiC métallisée avant attaque chimique (photo MEB/CDTA)
- Figure III-10** Montage expérimental utilisé pour la porosification de la micropoudre SiC sous illumination UV
- Figure III-11** Image observée au MEB d'une micropoudre de SiC après porosification par attaque chimique dans une solution HF/Na₂Cr₂O₇ (1/1) sous irradiation UV de $\lambda=365$ nm, $t=40$ min, $T=80^{\circ}\text{C}$ (semi-rinçage à l'eau régale), (photo MEB /CDTA)
- Figure III-12** Image observée au MEB d'une micropoudre de SiC après porosification par attaque chimique dans une solution HF/Na₂Cr₂O₇ (1/1) sous irradiation UV de $\lambda=365$ nm, $t=40$ min, $T=80^{\circ}\text{C}$ (semi-rinçage à l'eau régale)
- Figure III-13** Image observée au MEB d'une surface d'une microparticule de SiC obtenue après porosification par attaque chimique dans une solution HF/K₂S₂O₈ (1/1), sous irradiation UV de longueur d'onde $\lambda=365\text{nm}$, $t=40$ min, $T=80^{\circ}\text{C}$
- Figure III-14** Mécanisme de porosification du carbure de silicium dans une solution HF/Oxydant sous UV
- Figure III-15** Spectre DRX de la poudre micro-poudre de SiC de 7μ utilisée pour nos expériences
- Figure III-16** Spectre DRX de la micropoudre de SiC de 7μ enrobée de nanoparticules d'Ag
- Figure III-17** Spectre DRX de nanoparticules d'Ag

Liste des Figures et des Tableaux

- Figure III-18** Spectre DRX de la micro-poudre de SiC de 7μ décorée avec des nanoparticules d'Ag attaquée dans une solution HF/Na₂Cr₂O₇ sous lumière UV de $\lambda = 365$ nm pendant $t = 10$ min à $T = 80^\circ\text{C}$
- Figure III-19** Spectre DRX de la micro-poudre de SiC de 7μ décorée avec des nanoparticules d'Ag attaquée dans une solution HF/K₂S₂O₈ sous lumière UV de $\lambda = 365$ nm pendant $t = 40$ min à $T = 80^\circ$
- Figure IV-1** Schématisation du processus de passivation des particules de SiC par le PVA
- Figure IV-2** Schématisation du procédé de déposition par spin coating des couches minces obtenues par passivation des particules de SiC par le PVA
- Figure IV-3** Ensemble d'images retraçant les différentes étapes de déposition des couches minces
(a) et (b) les images du spin coater
(c) et (d) préparation de la suspension PVA/microparticules de SiC
(e) et (f) prélèvement et déposition des gouttes de la suspension préparée
- Figure IV-4** Observation au MEB d'une couche mince de SiC obtenue par passivation de la micropoudre avec du PVA
- Figure IV-5** Spectre UV Visible de couches minces
(a) PVA pure et (b) PVA/SiC_{non traité}
- Figure IV-6** Détermination du gap par le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$
- Figure IV-7** Comparaison des spectres de transmittance des différents films minces de PVA/SiC
- Figure IV-8** Comparaison des spectres de transmittance des différents films minces de PVA/SiC
- Figure IV-9** Comparaison des spectres de transmittance des différents films mince de PVA/SiC
- Figure IV-10** Comparaison des spectres de transmittance des différents films minces de PVA/SiC
- Figure IV-11** Détermination du gap des différents films minces par le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$
- Figure IV-12** Comparaison des spectres de transmittance des différents films minces de PVA/SiC

Liste des Figures et des Tableaux

- Figure IV-13** Comparaison des spectres de transmittance des différents films minces de PVA/SiC
- Figure IV-14** Comparaison des spectres de transmittance des différents films minces de PVA/SiC
- Figure IV-15** Comparaison des spectres de transmittance des différents films minces de PVA/SiC
- Figure IV-16** Détermination du gap par le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$
- Figure IV-17** Spectre d'émission PL de la couche mince de micropoudre de SiC attaquée dans une solution HF/Na₂Cr₂O₇ à T=Amb.
- Figure IV-18** Spectre d'émission PL de la couche mince de micropoudre de SiC attaquée dans une solution HF/Na₂Cr₂O₇ à T=80°C.
- Figure IV-19** Spectre d'émission PL de la couche mince de micropoudre de SiC attaquée dans une solution HF/K₂S₂O₈ à T=Amb.
- Figure IV-20** Spectre d'émission PL de la couche mince de micropoudre de SiC attaquée dans une solution HF/K₂S₂O₈ à T=80°C.
- Figure IV-21** Spectre d'émission PL de la couche mince de micropoudre de SiC attaquée dans une solution HF/Na₂Cr₂O₇ sous illumination UV de $\lambda=254$ nm.
- Figure IV-22** Spectre d'émission PL de la couche mince de micropoudre de SiC attaquée dans une solution HF/K₂S₂O₈ sous illumination UV de $\lambda=254$ nm.
- Figure IV-23** Spectre d'émission PL de la couche mince de micropoudre de SiC attaquée dans les solutions HF/Na₂Cr₂O₇ et HF/K₂S₂O₈ sous illumination UV de $\lambda=254$ nm à T=80°C.

Liste des Figures et des Tableaux

Liste des Tableaux

Tableau I-1	Notation des polytypes les plus courants.
Tableau I-2	Principales propriétés du carbure de silicium par rapport à d'autres matériaux
Tableau III-1	Principaux pics de DRX $2\theta(^{\circ})$ pour les différents polytypes de SiC obtenus à partir des mesures effectuées par la méthode des poudres.
Tableau IV-1	Résumé des énergies de gap calculées obtenues dans le cas HF/Na ₂ Cr ₂ O ₇
Tableau IV-2	Résumé des énergies de gap calculées obtenues dans le cas HF/K ₂ S ₂ O ₈

LISTE DES ABRÉVIATIONS

HF : Acide Fluorhydrique

H₂O : Eau

EG : Ethylène Glycol

Na₂Cr₂O₇ : Permanganate de sodium

K₂S₂O₈ : Persulfate de potassium

H₂SiF₆ : Acide Fluosilicique

Ag : Argent

HCl : Acide chlorhydrique

HNO₃ : Acide nitrique

FT-IR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

MEB : Microscope Electronique à Balayage

PL : Photoluminescence

DRX : Diffraction de rayons X

Gap : Bande interdite

CO : Monoxyde de Carbone

CO₂ : Dioxyde de Carbone

UV : Ultra-violet

ASTM : American Standard Materiel

2H-SiC : Deux plan atomiques de Si et C (H : Structure hexagonale)

4H-SiC : Quatre plans atomiques de Si et C (H : Structure hexagonale)

6H-SiC : Six plans atomiques de Si et C (H : Structure hexagonale)

3C-SiC : Trois plans atomique de Si et C (C : Structure cubique)

⌘ INTRODUCTION GÉNÉRALE ⌘

Introduction Générale

Le carbure de silicium SiC est considéré, de nos jours, comme une excellente alternative au silicium, principalement, pour les applications dans des conditions extrêmes. La quête d'émetteurs de lumière bleue a naturellement amené pas mal de chercheurs à considérer des semi-conducteurs à grand gap dont, notamment, le carbure de silicium. Cet intérêt a progressivement disparu à cause du gap indirect du SiC massif. En effet, ce dernier a rendu le processus de photoluminescence très improbable menant à un faible rendement quantique de la luminescence. Par ailleurs, des études ont montrés que l'intensité de la luminescence d'un semiconducteur peut être augmentée lorsque les dimensions de celui-ci sont réduites à des valeurs de l'ordre du nanomètre.

C'est delà que l'intérêt s'est vu redirigé vers le SiC nano-structuré. En effet, les nanocristaux de SiC, du fait du grand gap du SiC massif, présentent de bonnes potentialités pour des émissions dans l'ultraviolet ou le bleu. Ceci est à mettre en comparaison avec les nanocristaux de silicium dont une émission forte et stable dans cette zone spectrale est difficile à atteindre. Cette caractéristique a rendu les nanocristaux de SiC très intéressants en tant qu'émetteurs de lumière. C'est cet intérêt, aussi, qui a généré durant ces dernières décennies, des efforts de recherche sur les méthodes d'obtention de nano-cristaux de SiC. La forme de nanostructuration la plus étudiée a été le SiC poreux vue qu'une augmentation considérable de la photoluminescence dans le matériau poreux par rapport au massif a été observée.

La majorité des études menées sur la luminescence des nanostructures de SiC a été, la plupart du temps, effectuée sur du SiC poreux obtenu par anodisation électrochimique du substrat massif. Ce dernier, et en dépit des progrès réalisés par les techniques de croissance, qui ont permis l'élaboration du SiC massif actuellement commercialisable avec des dimensions allant jusqu'à 75 mm de diamètre, avait une principale limitation, en relation avec sa qualité structurale, à savoir, la densité de défauts, telles que les dislocations et les micropipes. La présence de ces défauts constitue des centres de recombinaisons responsables de la chute dramatique de la durée de vie des porteurs de charges dans ces structures et par conséquent, ils affectent le bon fonctionnement du dispositif final qui en résulte.

La photoluminescence de telles nanostructures se voit, elle aussi, affectée puisqu'elle est liée étroitement à la pureté et à la perfection de la structure cristalline du matériau étudié. Delà, des méthodes de croissance de couches minces de SiC plus précises, comme la méthode

de croissance par épitaxie, sont venues alléger un peu ces défauts structuraux mais toujours est-il, faire croître le SiC sur des substrats comme le silicium nécessite encore des efforts vu que bon nombre d'inconvénients dus aux paramètres physiques des deux matériaux, en particulier : la différence de leurs paramètres de maille d'une part et la différence de leurs coefficients de dilatation thermique d'autre part, reste encore à résoudre. La quête des couches minces de SiC mène à exploiter d'autres méthodes de croissance physiques soient-elles ou chimiques.

L'objectif principal de cette étude consiste à développer une méthode d'élaboration de couches minces à base de carbure de silicium (SiC) par une approche « bottom up », dans le but d'accroître la propriété de luminescence, et ce à partir d'une poudre de SiC porosifiée au préalable et passivées chimiquement lors du dépôt.

Le présent travail sera présenté en quatre principaux chapitres précédés par une introduction générale de ce dernier.

Nous présentons dans le premier chapitre le matériau SiC de manière générale en s'attardant sur sa propriété de photoluminescence.

Nous avons rapporté dans le second chapitre les différentes techniques de caractérisations susceptibles d'être utilisées dans notre étude. Leurs principes de fonctionnement ont été présentés

Le troisième chapitre traite l'attaque en surface du SiC. Nous avons illustré quelques méthodes principalement utilisées pour porosifier le matériau SiC. Aussi, nous avons rapporté la méthode d'attaque chimique du SiC adaptée pour porosifier ce dernier. Des caractérisations ont été données au cours de ce chapitre.

Le quatrième chapitre se focalise sur l'étude de la luminescence des couches minces de SiC obtenues par passivation chimique de micropoudre de SiC porosifiée. Nous avons rapporté dans ce chapitre en détaille la méthode suivie pour effectuer les dépôts. Des caractérisations complémentaires ont été données aussi afin de pouvoir interpréter l'évolution de la photoluminescence des couches minces de SiC élaborées.

Enfin, nous clôturons notre travail par une conclusion générale récapitulant les principaux résultats qui ont pu être obtenus lors de cette étude.

∞ CHAPITRE I ∞
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR
LE MATÉRIAU SIC

I-1 Historique-Généralités et Etat de l'art

Le carbure de Silicium (SiC) est un matériau semiconducteur à fort potentiel pour l'industrie électronique. Grâce à son grand gap, son très grand champ de claquage et la très forte mobilité de ses électrons, c'est un matériau prometteur dans les domaines de l'électronique à haute température, haute puissance et à haute fréquence [1]. En fait, le SiC n'est pas un nouveau venu sur la scène. La première mention du SiC remonte à 1824. Elle est due au Suédois Jöns Jacob Berzelius. A cette époque, les propriétés et le potentiel de ce matériau n'étaient pas connus. Ensuite vint le développement des fours électriques et la croissance de SiC par Acheson vers 1885. C'est lui qui l'identifia comme un siliciure de Carbone et lui donna le nom de sa formule chimique "SiC". Le SiC n'existe pas sur terre à l'état naturel, on ne peut l'exploiter dans des mines comme les autres minerais, d'où la nécessité d'utiliser des fours complexes. La seule existence naturelle du SiC nous vient des météorites. Notons que le SiC fut le premier matériau où a été observée l'électroluminescence en 1907.

La première application du SiC fut celle d'abrasif et d'outil de coupe. Le développement important suivant eut lieu en 1955 quand Lely proposa un nouveau concept pour la croissance de cristaux de grande qualité. A partir de ce moment, l'intérêt pour le SiC en tant que matériau pour l'électronique commença à croître. La première conférence sur le SiC s'est tenue à Boston en 1958. Pendant les années 60 et 70, la cause du SiC fut essentiellement soutenue par les scientifiques de l'ex Union Soviétique. L'année 1978 vit un nouveau pas important dans le développement du SiC: l'utilisation de germes dans le procédé de croissance. Il s'agissait en fait d'une amélioration de la technique proposée par Lely encore connue sous le nom de "Technique de Lely modifiée" [1, 2].

I-2 Différentes structures-polytypes du carbure de silicium

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

Le carbure de silicium se cristallise selon plusieurs structures appelées polytypes. Le carbone et le silicium, étant des éléments de la colonne IV du tableau périodique, forment entre eux des liaisons covalentes sous forme de tétraèdres (Fig. I.1). Les poly types diffèrent les uns des autres par les séquences d'empilement des tétraèdres de base qui peuvent se superposer de façon symétrique ou antisymétrique (Fig. I.1). La séquence d'empilement des doubles couches peut donc varier considérablement et créer une infinité de combinaison. Jusqu'à présent, plus de 250 polytypes ont été observés [3].

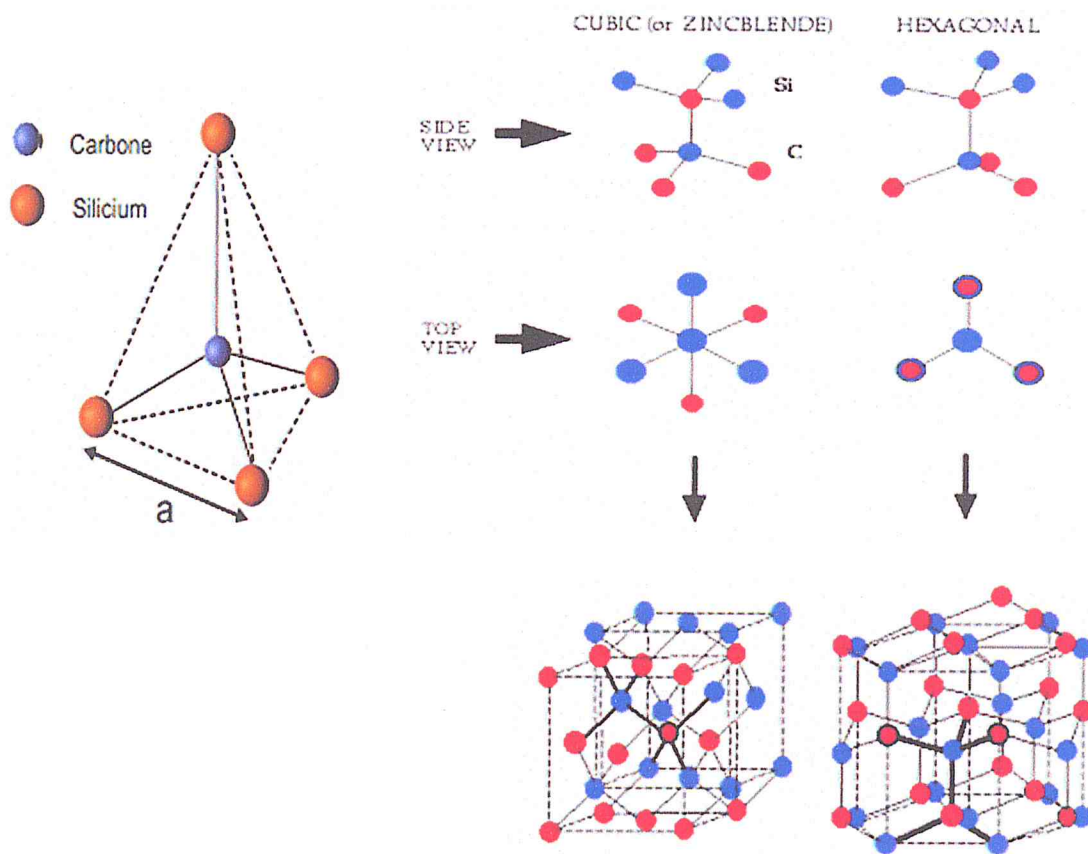


Figure I-1 : Structure tétraédrique et tétragonale du SiC

Dans la notation de Ramsdell, une lettre indique la nature du réseau cristallin (cubique, hexagonale ou rhomboédrique) et un chiffre le nombre de bicouches dans la séquence d'empilement élémentaire. Les trois polytypes les plus courants sont répertoriés et visualisés dans le [tableau I-1](#).

Notation de Ramsdell	Séquence élémentaire	Structure
SiC-3C	ABC	Cubique
SiC-4H	ABAC	Hexagonale
SiC-6H	ABCACB	Hexagonale

Tableau I-1: Notation des polytypes les plus courants.

Chaque bicouche Si-C s'empile selon trois positions distinctes A, B, C (Fig. I-2). La représentation dans le plan (1 1 2 0) perpendiculaire au plan des bicouches (figure 1.4) permet de visualiser clairement les trois types de positions, A, B, C. En raison de différents ordres D'empilement, il existe deux types de site possible (cubique noté k et hexagonal noté h) dans la maille élémentaire de SiC. Le site cubique (respectivement hexagonal) correspond à une configuration cubique (respectivement hexagonale) en termes de seconds voisins. Nous pouvons remarquer la présence d'un site hexagonal (h) et deux sites cubiques (k1, k2) pour le SiC-6H. Pour le SiC-4H, nous observons deux sites différents, le site hexagonal (h) et le site cubique (k).

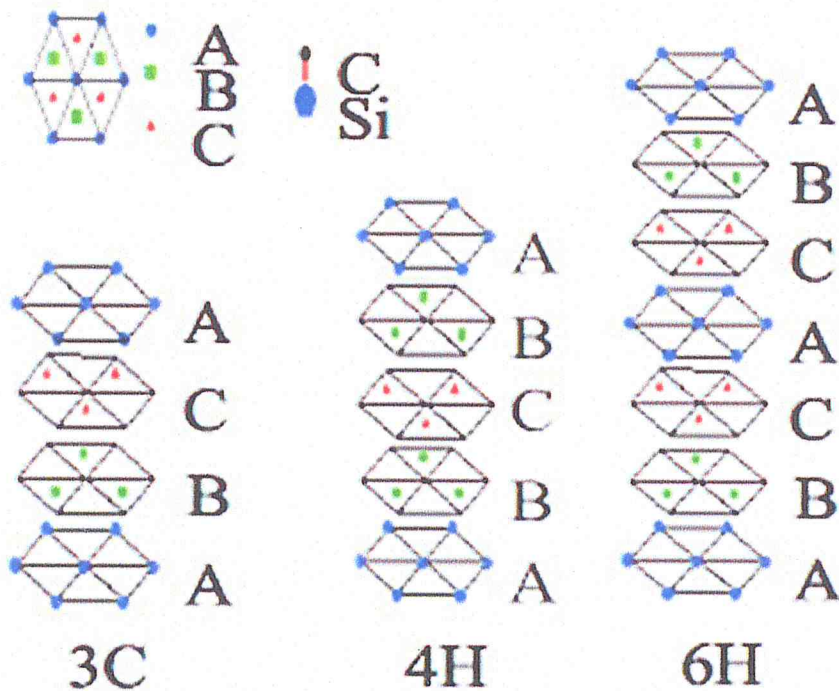


Figure I-2 : Schéma d'empilement des bicouches Si-C

I-3 Propriétés du carbure de silicium

Le **Tableau I-2** résume les propriétés fondamentales du carbure de silicium en comparaison avec d'autres matériaux [4].

Propriété	Si	GaAs	6H-SiC	4H-SiC	3C-SiC	Diamant
Gap : Bande Interdite (eV)	1.1	1.4	3.03	3.25	2.2	5.5
Mobilité des électrons 300 K μ_n (cm ² /V.s)	1100	6000	370	800	750	2200
Mobilité des trous 300 K μ_p (cm ² /V.s)	420	320	90	115	40	/
Vitesse de drift des électrons (10 ⁷ cm/s)	1	1	2	2	2.5	2.7
Conductivité thermique (W/cm.K)	1.5	0.5	4.9	4.9	5.0	20
Température Maximum d'opération (K)	500	760	1580	1720	1200	2800
Champ de claquage (10 ⁶ V/cm)	0.25	0.4	2.5	2.2	2.12	10
Constante diélectrique ϵ	11.8	12.8	9.66	9.7	9.72	5.5

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

I-3-1 Propriétés électriques

Le carbure de Silicium (SiC) est un semi-conducteur appartenant à la famille de gap indirect (Eg : bande interdite). Sa valeur dépend du polytype considéré, elle varie de 2.4 eV pour le 3C-SiC (cubique) à 3.35 eV pour le 2H-SiC (Wurzite). Plus on évolue vers la structure hexagonale, plus le gap s'élargit. Le gap étant indirect, les transitions inter-bandes font appel à des phonons. Comparé au Silicium, il possède un champ de claquage environ dix fois plus élevé, pour une mobilité trois fois moindre. Les différents polytypes du SiC étant tous à gap indirect, ce matériau n'est donc pas indiqué pour des applications en optoélectronique. Il trouve un terrain plus favorable dans le domaine des capteurs (environnement sévère) ou de l'électronique de puissance.

I-3-2 Propriétés structurales

Le carbure de Silicium appartient à une famille particulière de composés chimiques qui présente un polymorphisme à une dimension appelé allotropie. Revenons brièvement sur la définition des ces deux termes. Le polymorphisme désigne la possibilité pour un composé chimique de cristalliser sous différentes formes minéralogiques. Il ne nécessite pas forcément un changement de système cristallin. L'allotropie, cas particulier de polymorphisme, correspond à la propriété qu'ont certaines substances de prendre des formes diverses selon la

disposition de leurs atomes dans les molécules ou dans la structure cristalline. Il en résulte des substances possédantes des propriétés physiques et chimiques très différentes bien qu'il s'agisse des mêmes éléments ou des mêmes composés [5]. Dans le cas de l'allotropie cristallographique, la différence entre les propriétés physiques et chimiques des diverses formes allotropiques peut être illustrée par le Carbone qui, selon la disposition des atomes, peut se présenter sous forme de diamant ou de graphite. Le diamant, le plus stable de ces formes, possède une structure rigide cubique. Dans le graphite, qui cristallise dans le système hexagonal, les atomes de Carbone sont disposés selon des plans parallèles. Cette différence de structure provoque des modifications sensibles dans les comportements chimique et physique : le diamant est très résistant du point de vue mécanique et chimique, le graphite est mou, clivable et présente une tendance plus prononcée à la réaction chimique.

I-3-3 Propriétés mécaniques

La première des propriétés du SiC à avoir été exploitée est sa dureté que seuls le diamant et le nitrure de bore sont capables de dépasser. Le module de Young du carbure de Silicium est en effet particulièrement élevé, à savoir 382 GN/m² pour le 3C-SiC, 402 GN/m² pour le 4H-SiC contre 166 GN/m² pour le Silicium. Soit une valeur se situant entre le Rubis et le Diamant. Aussi, le SiC est depuis longtemps utilisé dans l'industrie pour durcir les outils de découpe ou sous forme d'abrasifs. Par ailleurs, il est possible de recouvrir de SiC des prothèses osseuses afin de les rendre quasiment inusables tout en assurant la meilleure biocompatibilité possible. Cela est dû à sa résistance chimique ; il est en effet inerte aux solutions aqueuses acides et basiques à température ambiante. Cette résistance chimique peut par contre devenir un inconvénient lors des gravures chimiques nécessaires à la réalisation de composants électroniques [6].

I-3-4 Propriété de Photoluminescence [2]

En général, la photoluminescence se produit en trois étapes: photo-excitation, transmission d'énergie et la recombinaison radiative de paire électron-trou respectivement, et ce dernier mécanisme qui gère la photoluminescence. Les recombinaisons radiatives vont se produire en bas de bande ou sur des défauts radiatifs et l'énergie du photon émis dépend alors du gap ou du type de défaut radiatif.

Dans le cas de semiconducteurs à gap direct tel que le GaAs par exemple, les processus radiatifs sont très efficaces et très rapides (de l'ordre de quelques ns) puisqu'ils ne font

intervenir que l'électron et le trou. Par contre, dans le cas d'un semiconducteur à gap indirect tel que le SiC, pour vérifier la condition de conservation du moment cinétique, il faut qu'une troisième particule (en l'occurrence un phonon) intervienne. Il s'agit alors d'un processus à trois particules qui va être beaucoup moins efficace que les processus non radiatifs. Le SiC est un matériau dont l'émission se situe essentiellement dans la région du bleu.

Des études précédentes [2] ont montré que l'émission de lumière lors de l'excitation du 6H-SiC massif a exhibé deux bandes, l'une bleue centrée sur 430 nm (2.86 eV) avec 2 pics principaux positionnés à : 3.20 eV (387 nm) et 2.83 eV (438 nm), et une bande verte centrée à 560 nm (2.20 eV) (Fig. I-3). L'émission du double pic de la bande bleue (2.83 eV et 3.20 eV) est due essentiellement à l'existence d'un excès d'atomes silicium qui engendrent une densité de vacances plus importante [7]. L'émission verte est attribuée essentiellement aux états de défauts présents à la surface du matériau [8].

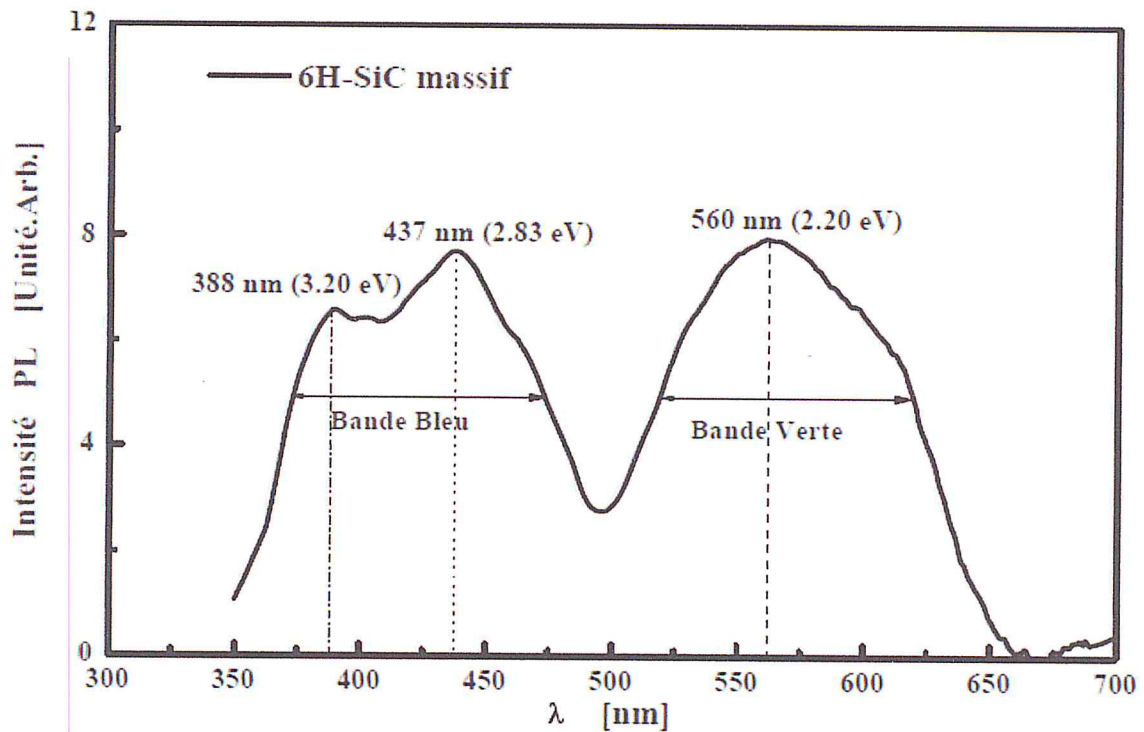


Figure I-3: Spectre de luminescence du 6H-SiC massif d'après *Keffous et al.* [2]

I-4 Le SiC comme émetteur de lumière

La quête d'émetteurs de lumière bleue a naturellement amené pas mal de chercheurs à considérer des semi-conducteurs à grand gap dont notamment le carbure de silicium. Néanmoins, ce dernier présente une configuration de bandes d'énergie indirecte, ce qui signifie que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne coïncident pas dans l'espace k du vecteur d'onde tel qu'il est illustré dans la Fig. I-4 pour le cas du polytype 6H. Le gap indirect du SiC cristallin massif entraîne que le processus de photoluminescence nécessite la participation de phonons afin de respecter la condition de conservation du vecteur d'onde.

La participation de phonons rend le processus de photoluminescence très improbable d'où un faible rendement quantique de la luminescence du SiC massif. C'est pour cela que l'intérêt pour le SiC massif en tant qu'émetteur de lumière a totalement disparu avec le développement du GaN, matériau semi-conducteur à gap direct dans le même domaine énergétique.

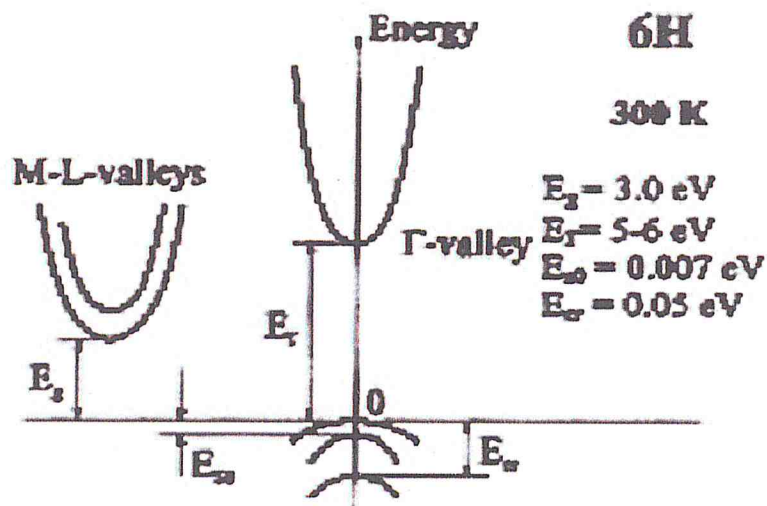


Figure 1-4: Structure de bande d'énergie du SiC-6H massif [9].

Cependant, l'intensité de luminescence d'un semi-conducteur peut être considérablement augmentée lorsque les dimensions de celui-ci sont réduites à des valeurs de l'ordre du nanomètre [10, 11]. Ceci est un effet quantique qui apparaît dans des systèmes confinés. Afin de mieux comprendre ces effets, nous rappelons dans la suite quelques concepts de la mécanique quantique de systèmes confinés.

De manière générale, un système confiné est celui dans lequel une particule (un électron par exemple) se localise dans un puits de potentiel, entourée par des barrières de potentiel infinies. Les effets de confinement seront présents lorsque la dimension du

confinement sera de l'ordre de l'extension spatiale de la fonction d'onde de la particule. Dans un système confiné, l'énergie des états électroniques augmente avec l'état de confinement.

I-4-1 L'origine de la luminescence dans les nanostructures de SiC

La majorité des études menées sur la luminescence des nanostructures de SiC a été la plupart du temps effectuée sur du SiC-6H poreux obtenu par anodisation électrochimique du substrat massif. Bien qu'une augmentation de la photoluminescence dans le matériau poreux par rapport au matériau massif soit notée par un certain nombre d'études, l'émission de photoluminescence se trouve généralement en dessous du gap. Ceci est différent du cas du silicium poreux [10, 12] et des nanocristaux de Si à partir desquels les effets de confinement quantique peuvent être plus facilement observés.

L'absence d'évidence de confinement quantique dans le SiC a conduit plusieurs auteurs à considérer des mécanismes alternatifs qui peuvent être à l'origine de la photoluminescence dans le matériau poreux. Le SiC possède des états de surface et des structures complexes. C'est ainsi que naturellement deux types de mécanismes ont été mis en avant pour expliquer la photoluminescence du SiC poreux: (i) le mécanisme de photoluminescence via les états de surface (ii) la luminescence venant des défauts intrinsèques tels que les impuretés. Dans la suite, nous détaillons ces deux types de mécanismes et nous présentons des travaux récents annonçant des effets de confinement quantique clairs dans les suspensions colloïdales de nanoparticules de SiC-3C.

I-4-1-1 Les recombinaisons via les états de surface

Les états de surface sont des états électroniques qui apparaissent dans la bande interdite des semi-conducteurs à cause de la discontinuité de la cristallinité à la surface donnant lieu à nombreux auteurs [13-16] à attribuer l'origine de sa photoluminescence aux états de surface.

Une étude sur la validité du rôle des états de surface dans le processus d'émission lumineuse a été effectuée par Koch et al. dans le cas du Si poreux [17]. Selon le modèle qu'ils en profondeur dans le gap et génèrent des états de surface majoritairement responsables des recombinaisons non-radiatives. Cependant, un second type d'états de surface peut être considéré dû au fait que les atomes à la surface des nanocristaux s'arrangent selon une structure locale qui provoque des variations dans la longueur et l'angle des liaisons surfaciques. Ces variations dépendent de l'environnement chimique local et entraînent la formation d'une série d'états électroniques proches dans la bande interdite qui s'étendent aux

bords de bandes et à partir desquels les transitions radiatives peuvent avoir lieu.

Il y a un certain nombre d'expériences menées sur le SiC-6H poreux qui tendent à faire penser que la luminescence provient des états de surface. Les études menées par Matsumoto et al. [15] notent un décalage vers les hautes énergies et une augmentation de l'intensité de photoluminescence en fonction de la porosité. Cependant l'émission de luminescence se situe vers 2.6-2.7eV, en dessous du gap du SiC-6H massif. Des mécanismes de relaxation entre l'absorption et l'émission sont proposées dans lesquelles les porteurs sont photogénérés dans le cœur cristallin et transférés vers la surface, provoquant la luminescence via les états de surface.

Nous pouvons aussi citer les travaux de Konstantinov et al. [18] qui ont démontré que l'émission de photoluminescence est indépendante du polytype, des conditions de fabrication telles que le temps d'anodisation, la concentration de l'électrolyte, la tension appliquée, et la photoexcitation. D'autre part, ils notent une disparition totale de l'émission de photoluminescence lorsque l'échantillon poreux est recuit à 700°C sous oxygène, ce qui provoque l'oxydation de la surface. Un trempage de l'échantillon dans du HF à 40% permet de recouvrer la photoluminescence.

Les études Auger antérieures [19] ayant démontré une phase riche en carbone à la surface du SiC poreux obtenu par anodisation électrochimique dans du HF, les auteurs concluent que la luminescence provient des états de surface. En effet, cette phase riche en carbone en surface du SiC poreux entraîne une densité d'états de surface très élevée (à l'origine de l'ancrage du niveau de Fermi introduit précédemment pour expliquer l'autorégulation des fibres dans le processus d'anodisation électrochimique) au contraire d'une interface SiC-SiO₂. La baisse de luminescence semble donc être corrélée à la diminution de la densité des états de surface.

I-4-1-2 Les recombinaisons via les niveaux d'impuretés

Alternativement au mécanisme de photoluminescence via les états de surface, les recombinaisons via les niveaux d'impuretés ont été un mécanisme proposé dans la luminescence du SiC-6H poreux. Les travaux de Petrova-Koch et al. [20] illustrent cette hypothèse. Une étude PL a été menée sur du SiC-6H de type n massif et poreux. Le matériau massif contient des impuretés donatrices azote. Il est compensé par l'addition d'accepteurs Bore ou Al. Le spectre de PL de l'échantillon massif est principalement relié à la transition donneur-accepteur (N-Al) centrée à 2.65eV.

Les résultats des mesures de PL sur le SiC-6H poreux montrent que les pics de PL sont

aussi centrés autour de 2.65eV même si l'intensité est 100 fois supérieure à celle du matériau massif à température ambiante. Les auteurs concluent donc que l'origine de la luminescence est, comme dans le matériau massif, une transition via les niveaux d'impuretés donneur et accepteur. Pour expliquer l'augmentation du signal de photoluminescence dans le poreux, les auteurs font appel à la notion de confinement géométrique.

Le confinement géométrique des porteurs photoexcités dans le poreux les empêche de se mouvoir tout autour et réduit donc leur probabilité de rencontrer des centres non-radiatifs. Cette notion est proche de celle qu'utilisent Estes et Moddel [21] dans le cas des semi-conducteurs amorphes qu'ils appellent 'confinement spatial'. Ce confinement spatial, au contraire d'un confinement quantique, n'implique pas d'interaction de fonctions d'ondes des porteurs ni de changement de densité d'états.

I-4-1-3 Evidence du confinement quantique dans les nanocristaux de SiC

Ce n'est que récemment que Wu et al. [22] ont annoncé une évidence claire de l'effet de confinement quantique dans les nanoparticules de SiC-3C. Leurs mesures ont été faites sur des suspensions colloïdales de nanoparticules de SiC-3C. Ces suspensions ont été obtenues par traitement ultrasonique de couches poreuses de SiC-3C dans de l'eau ou du toluène. Le maximum du spectre d'émission de PL des nanocristaux en suspension se décale vers les hautes énergies allant de 2.2eV à 2.8eV lorsque l'énergie d'excitation augmente. En même temps, comme prédit par le confinement quantique, l'intensité d'émission croît jusqu'à atteindre un maximum avant de décroître, ce qui corrèle bien avec la distribution en taille des nanocristaux déduite des mesures MET. Dans des publications ultérieures [23, 24] Fan et al. expliquent l'absence de luminescence détectable dans le SiC-3C poreux dont sont issus les nanocristaux comme la conséquence de l'inefficacité du confinement des porteurs dans les particules interconnectées constituant la couche poreuse

Conclusion :

Le SiC est considéré comme une excellente alternative au silicium pour des applications dans des conditions extrêmes, sa forme nanostructurée peut être considérée pour la fabrication de nano-composants stables et efficaces. En particulier, nous pouvons considérer les potentialités optiques des nanostructures en SiC pour la fabrication d'émetteurs stables de lumière. Un autre grand domaine potentiel d'application du SiC nanostructuré est en biologie et en médecine où la biocompatibilité et l'hydrophilie du matériau de base en font un candidat idéal.

Références

- [1] J. Botsoa , «Synthèse de nanostructures de carbure de silicium et étude de leurs propriétés optiques », thèse de doctorat INSA Lyon, (2008)
- [2] A. Keffous , « Croissance et Etude Propriétés Electriques, Optiques, et Structurales de Couches Minces de C Carbure de S Silicium : Application à la Formation de SiC Poreux », thèse de doctorat, USTHB, (2009)
- [3] L. Ottaviani, Thèse de Docteur, Laboratoire de Cegely de l'INSA de Lyon, (1999)
- [4] R.S.Remsdell. Mineralogist., 32 (1947) 64
- [5] Cree Research, http://www.cree.com/products/SiC_silicarb.asp
- [6] D. Chalabi, I. Benzohra, A.Saidane, M. Benzohra, M. Ketata, O. Belatrousse J. Benyamina, S. Mimouni. “Le Carbure de silicium: propriétés et applications” Université de ROUEN IUT, France.
- [7] R. W. Keyes Proceeding of IEEE , 60 (1972) 225
- [8] A. Akoue, Thèse de doctorat INSA Lyon, (2002)
- [9] <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/bandstr.html#Band>,
- [10] L. T. Canham , Applied Physics Letters, 57 (1990) 1046.
- [11] G. Cullis , L. T. Canham , D. J. Calcott , Journal of Applied Physics, 82 (1997) 909.
- [12] J. Pernot , S. Contreras , J. Camassel , Journal of Applied Physics, 98(2005) 1.
- [13] V. Lehmann , H. Foell , Journal of the Electrochemical Society, 137(1990) 653.
- [14] A. O. Konstantinov , C. I. Harris , E. Janzén , Applied Physics Letters, 65(1994) 2699.
- [15] O. Jessensky , F. Müller , U. Gösele , Thin Solid Films, 297 (1997) 224.
- [16] T. Matsumoto, J. Takahashi , T. Tamaki , T. Futagi , H. Mimura , Y. Kanemitsu, Appl. Phys. Lett., 64 (1994) 226.
- [17] T. L. Rittenhouse , P. W. Bohn, T. K. Hoossain , I. Adesida , J. Lindesay, A. Marcus, J. Appl. Phys., 95 (2004) 490.
- [18] F. Koch , V. Petrova–Koch , T. Muschik , J. Lumin., 57(1993) 271.
- [19] A. O. Konstantinov , A. Henry, C. I. Harris , E. Janzén , Appl. Phys. Lett., 66 (1995) 2250.
- [20] J. S. Shor , X. G. Zhang , R. M. Osgood , J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 1213.
- [21] V. Petrova –Koch , O. Sreseli , G. Polliski, D. Kovalev, T. Muschik, F. Koch , Thin Solid Films, 255 (1995) 107.
- [22] M. J. Estes, G. Moddel , Physical Review B, 54 (1996) 14633.

- [23] X. L. Wu, J. Y. Fan, T. Qiu, X. Yang , G. G. Siu , P. K. Chu , Phys. Rev. Lett., 94 (2005) 1.
- [24] J. Y. Fan, X. L. Wu, P. K. Chu , Progress in Materials Science, 51 (2006) 983.

⌘ Chapitre II ⌘

Techniques de caractérisation

II-1 Introduction

Comme il est connu, que les techniques de caractérisation des couches minces sont très nombreuses, c'est pour cela que nous allons ce limité seulement à décrire le principe ainsi que le type des appareils utilisés pour la caractérisation des couches minces utilisé dans cette étude, dans la raison de clarifier la manière d'où nous avons pu avoir les résultats qui seront présenter et discuté dans le prochain chapitre.

II-2 Caractérisations structurale des couches minces

III-2-1 Caractérisation cristallographique en utilisons la D.RX

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse idéale pour l'étude d'échantillons solides cristallisés. En métallurgie des poudres ou des monocristaux, on a coutume d'analyser la structure des matériaux par le biais de la diffraction des rayons X.

II-2-1-1 Le spectromètre à Rayons X

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances inter atomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. Ce phénomène a été découvert par Max von Laue (Prix Nobel en 1914), et longuement étudié par sir William Henry Bragg et son fils sir William Lawrence Bragg (prix Nobel commun en 1915).

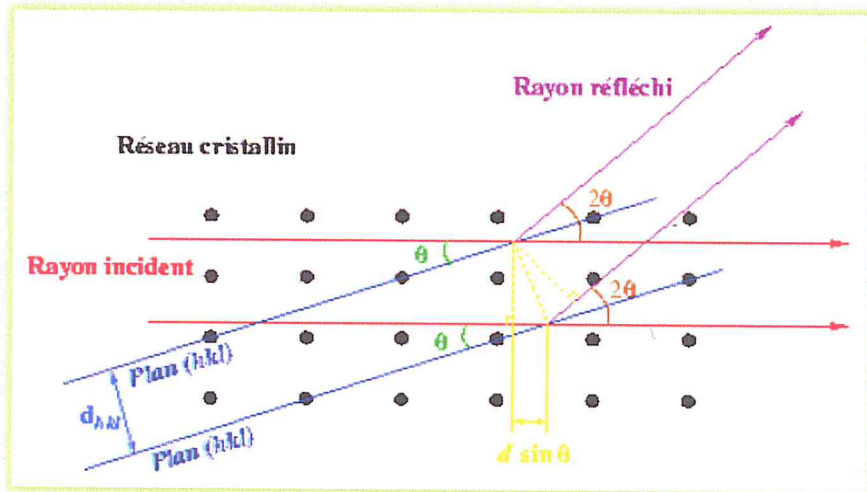


Figure II-1: Principe de la loi de Bragg.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées «pics de diffraction», peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad \dots_{II-1}$$

avec :

- d : distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
- θ : demi angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- n : ordre de réflexion (nombre entier) ;
- λ : longueur d'onde des rayons X.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé. En effet, cette méthode permet l'identification des phases présentes dans la couche et leurs orientations éventuelles par comparaison des distances inter-réticulaires et des intensités relatives avec celles des fichiers de références établis par le Joint Committee for Powder Diffraction File (JCPDF). Cette technique permet de savoir l'état cristallin des couches minces obtenues et de fournir de précieuses informations sur les différents composés et/ou

phases présents. La Fig. II-2 montre le schéma du montage de l'installation diffractométrique. Le pilotage de l'appareil est commandé par ordinateur.

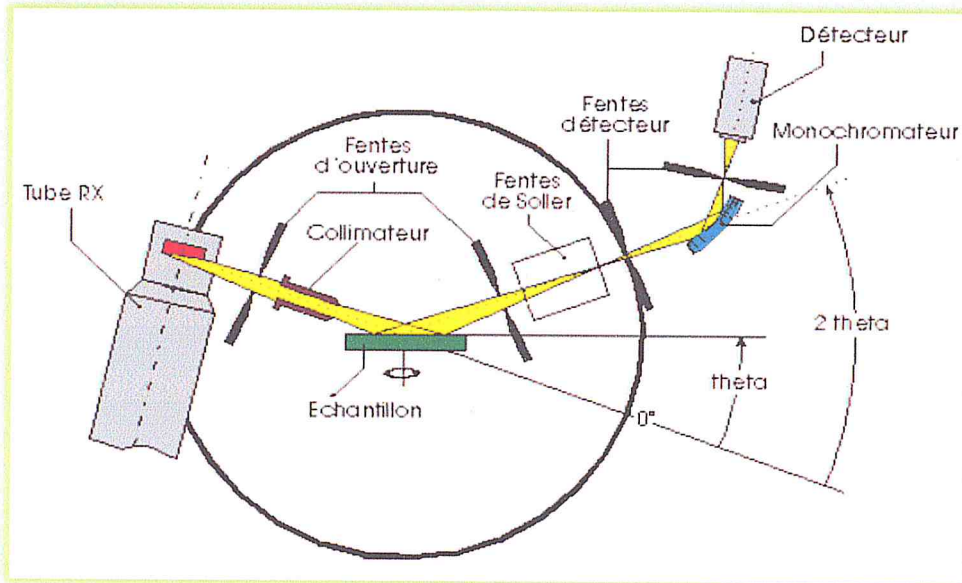


Figure II-2 : Schéma de principe du diffractomètre.

L'identification de ces composés et/ou phase est établie en comparant les valeurs des distances inter-réticulaires et des intensités correspondantes d_{hkl} et I_{hkl} fournies par la diffraction des rayons X à celles des références fournies par les fiches JCPDF. Cette technique permet aussi d'évaluer les paramètres de maille du réseau cristallin qui s'expriment dans le cas d'un réseau cubique, à partir des distances inter-réticulaires d_{hkl} par [25]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (\text{II-2})$$

Ou :

d : distance inter réticulaire;

a : paramètre cristallin;

(hkl) : indices de Miller.

Donc les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin, et ils permettent de calculer les distances inter réticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de mailles. Autrement dit; lorsqu'on travaille avec une longueur d'onde du faisceau incidente bien définie, les familles de plans du cristal (hkl) diffractent en des angles $2\theta_{hkl}$.

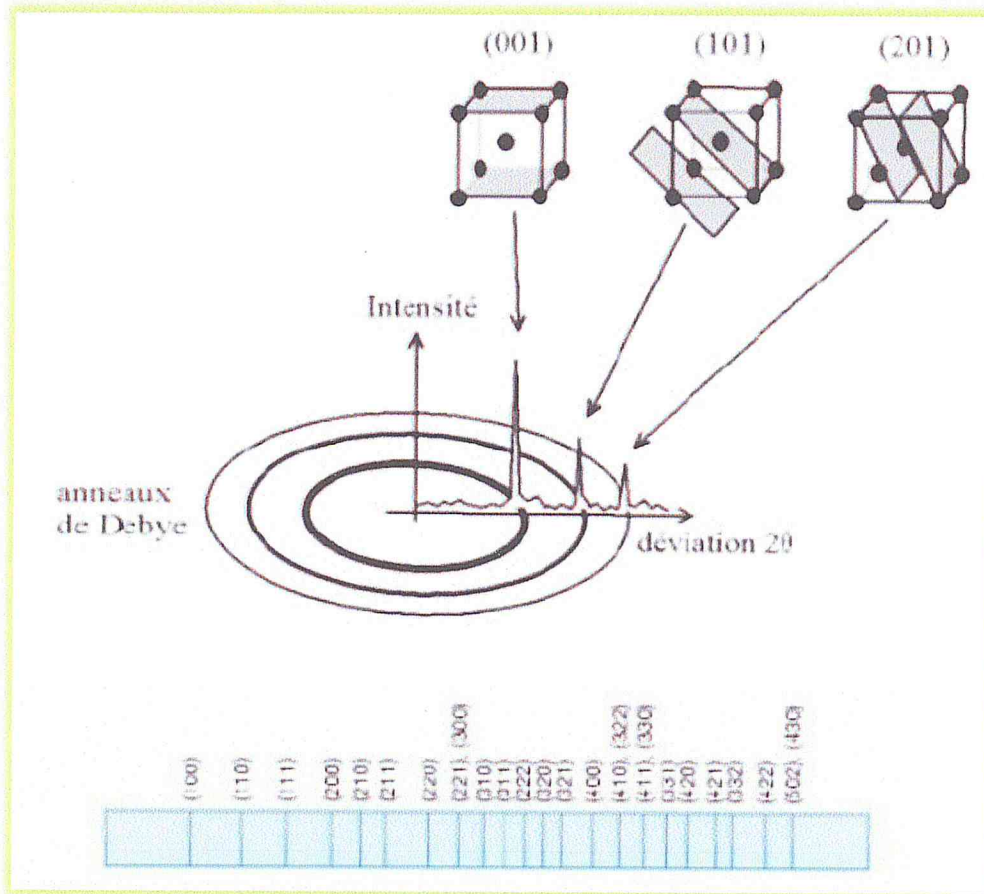


Figure II-3: Diffraction des familles de plans (hkl) en position de diffraction a des angles $2\theta_{hkl}$.

Mais il arrive généralement dans l'étude expérimentale des phénomènes inattendus dans la conduction du spectre de diffraction des rayons X, et parmi ces phénomènes en trouve :

a. Décalage des pics

Il arrive souvent dans l'étude expérimentale et lors de la caractérisation des échantillons par DRX des décalages en angle des pics de leurs positions réelles de certaines familles de raies hkl, comme il est illustré dans la Fig. II-4. Ce phénomène est dû généralement aux contraintes qui sont appliqués au cours de précipitation de ces échantillons.

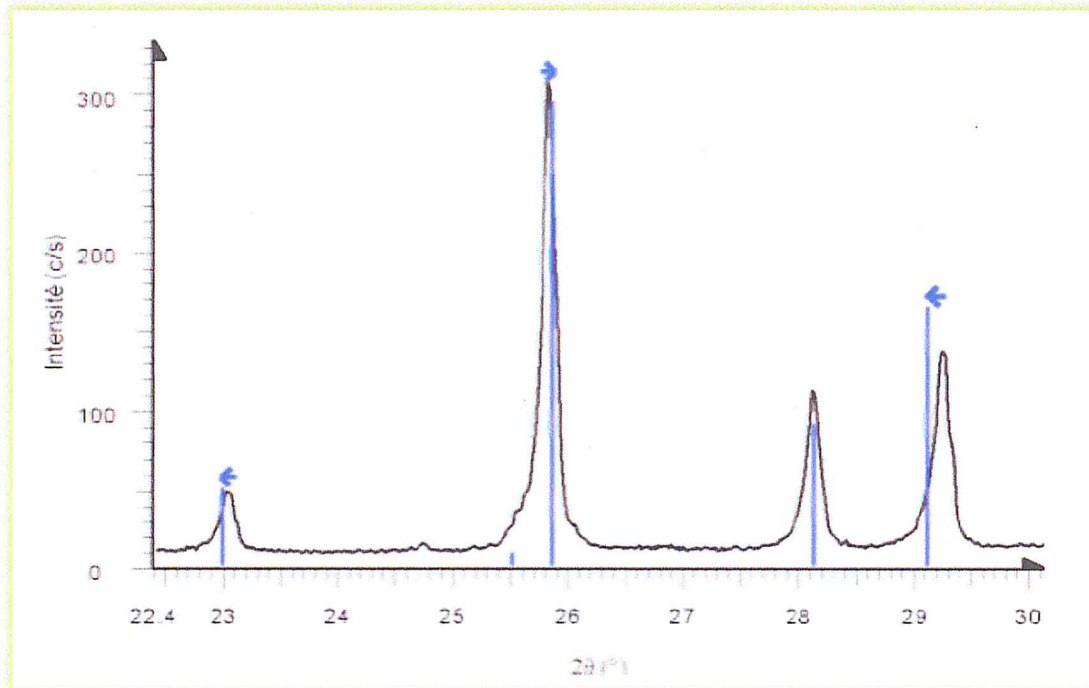


Figure II-4 : Illustration du phénomène de décalage (le diagramme expérimental est décalé par rapport aux positions théoriques des angles de diffraction représentées par les traits verticaux) [26].

b. Orientation préférentielle

Le phénomène d'orientation préférentielle est l'un des phénomènes qu'on peut l'avoir aussi durant l'étude expérimental; il agit sur les intensités relatives des pics de diffraction. Cela vient du fait que les cristallites n'ont pas une répartition aléatoire de leur orientation dans l'espace. Certaines familles de plans (hkl) sont donc surreprésentées par rapport à d'autres, ce qui favorise certaines directions de diffraction. Les intensités sont donc modifiées par rapport au diagramme qu'on obtiendrait avec une orientation totalement aléatoire des cristallites, comme il est indiqué sur la **Fig. II-5**. Ce phénomène est particulièrement important dans le cas des morphologies plates ou en aiguilles: les grains de la poudre auront alors une très forte tendance à s'orienter de façon cohérente entre eux lors de la préparation de l'échantillon.

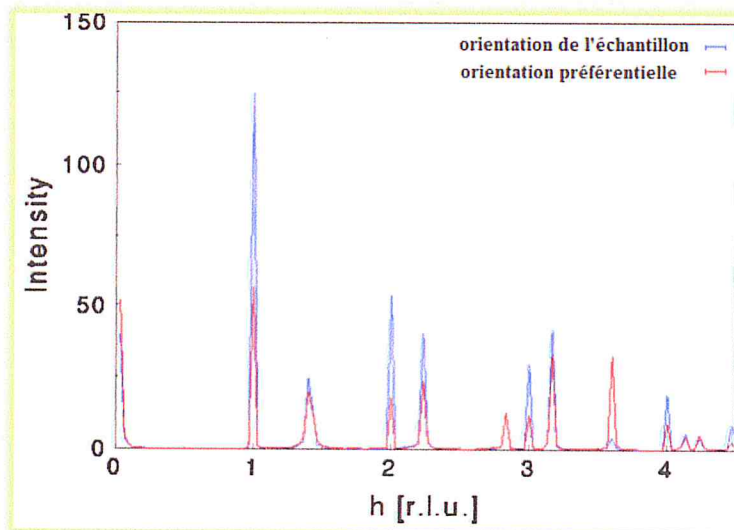


Figure II-5: Illustration du phénomène d'orientation préférentielle [26].

Il est à noter que l'angle de l'orientation préférentielle n'est pas ajustable, il faut donc essayer différentes orientations préférentielles pour voir laquelle donne les facteurs d'accord les plus faibles. De plus cet angle n'est pas caractéristique d'un matériau et change d'une préparation d'échantillon à l'autre.

II-2-1-2 Paramètres de maille et groupe d'espace

a. Paramètres de maille

La position des raies de diffraction est avant tout dépendante des paramètres de maille des phases cristallines présentes. La relation de Bragg permet de relier l'angle de diffraction 2θ d'une famille de plan (hkl) à la distance entre deux plans successifs de cette même famille d_{hkl} (comme nous l'avons illustré dans la Fig. II-1). Par traitement mathématique de cette relation, on pourra, à partir des positions des pics retrouver les paramètres de mailles a , b , c , α , β , γ et inversement générer les raies connaissant ces paramètres.

Une bonne précision sur la mesure de la position des raies de diffraction permettra d'obtenir une grande précision sur les paramètres de maille. Lorsque le diffractomètre est bien réglé (alignement des différents éléments de l'appareillage), l'affinement des paramètres de maille en fonction des positions des raies peut conduire à une précision sur les paramètres de maille *inférieure au millième d'Angström*, ce qui fait de la diffraction sur poudre l'outil le plus efficace pour la recherche précise des paramètres de maille [26].

b. Groupe d'espace

En fonction de l'arrangement particulier des atomes au sein de la maille cristalline (relations permettant à partir d'un atome, de retrouver un ou plusieurs autre(s) atome(s)), on attribue alors à cette structure son groupe d'espace [27]. Ces positions entraînent des extinctions systématiques pour certaines familles de plans (hkl) (ces conditions portant sur les valeurs des termes h, k, l). Donc pour certains groupes d'espace, il existe des familles de raies d'intensité nulle. Ainsi, par exemple, la condition de réflexion $h+k+l=2p+1$ d'intensité nulle, implique que l'on a une maille centrée (Fig. II-6).

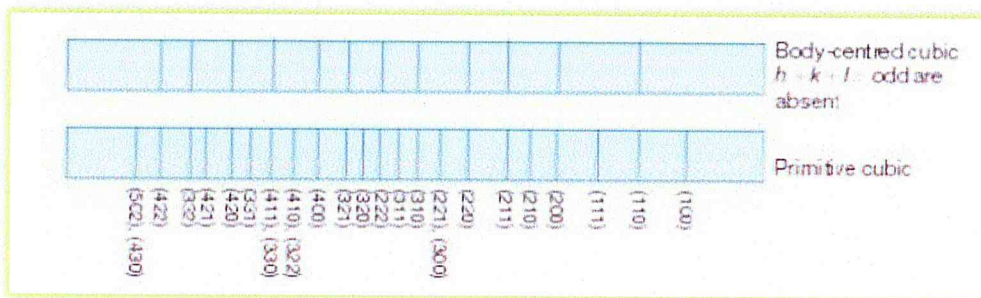


Figure II-6: Extinctions systématiques dans le diagramme d'un cristal cubique centré par rapport au cubique simple.

Un examen attentif des extinctions systématiques permet de limiter le nombre de groupe d'espace possible lors de la recherche de la structure [26].

c. Taille des cristallites

Et un autre paramètre qui peut être déterminé à l'aide des spectres de diffractions; et cela en mesurant la largeur à mi-hauteur (FWHM: full width at half maximum) des pics les plus intenses, alors on peut estimer la taille moyenne «D» des cristallites par la formule de Scherrer [28] qui s'écrit:

$$D = \frac{(0.9.\lambda)}{\beta.\cos\theta_{hkl}} \quad (\text{II-3})$$

Où :

D : Taille des grains en Å ou en nm;

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayon X;

θ : Angle de diffraction;

β : Largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses en **radiant**.

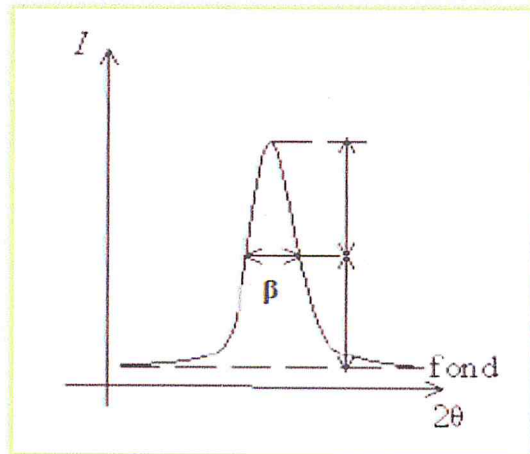
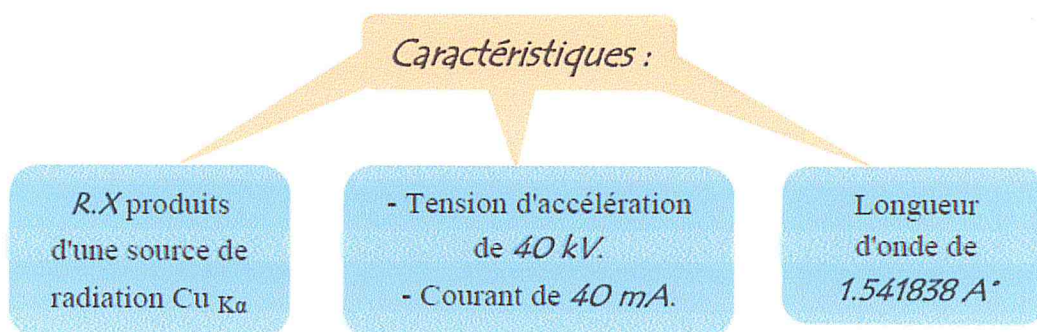


Figure II-7: La définition de β à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

L'utilisation de la formule de Scherrer suppose que le profil des pics de diffraction ne résulte que des effets de la taille apparente de ses cristaux et de la géométrie du diffractomètre [29].

II-2-2 L'appareillage utilisé dans cette étude

Pour la caractérisation structurale de nos différentes poudres, on a utilisé le diffractomètre du type BRUKER-AXS type D8 du Centre de Recherche des Technologies Avancées (CDTA), caractérisé par les paramètres suivant:



Ce dernier est représenté sur la Fig. II-8 :



Figure II-8: Diffractomètre du type BRUKER-AXS type D8.

II-3 Caractérisations morphologique des couches minces

Cette caractérisation permet de visualiser la surface que ça soit des poudres ou des couches minces. Et pour caractériser les couches minces aussi bien que les poudres microniques a une échelle macroscopique il est généralement utiliser un microscope électronique à balayage (SEM en anglais).

II-3-1 Caractérisation morphologique par le MEB

La technique de caractérisation morphologique à l'aide de la microscopie électronique à balayage est utilisée dans beaucoup de laboratoires dans des variétés de recherches car elle nous fournit des idées importantes et claires sur la morphologie des couches étudié plus d'autres informations que nous pouvons les tirées à l'aide de cette méthode.

Le schéma suivant illustre le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage.

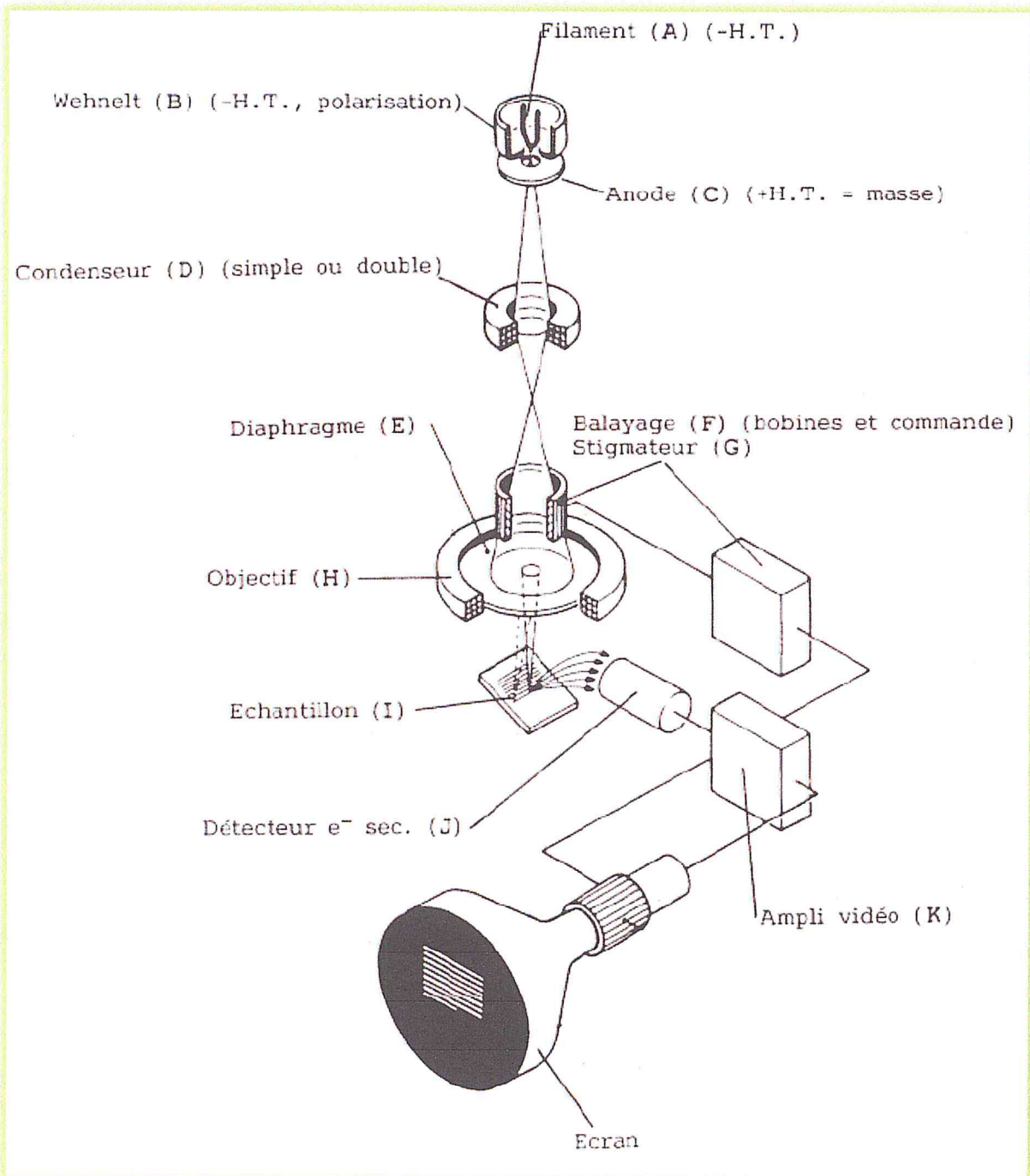


Figure II-9: Schéma de principe du microscope électronique à balayage.

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus). Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ.

Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} mbar); les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelques $1\mu\text{m}$ (particules) à une

dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvements industriels). Ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs. La préparation est en général simple.

Le MEB à pression contrôlée (dit environnemental ou low vacuum) permet l'observation dans un vide allant jusqu'à 30 mbar, rendant ainsi possible l'examen d'échantillons humides ou gras (ech. biologiques), d'isolants sans métallisation préalable (céramiques, métaux corrodés), voire en présence de liquide.

Equipé de détecteurs appropriés, le MEB permet de faire entre autres de la microanalyse X, analyse élémentaire locale.

Le microscope à balayage fournit une image reconstituée : une sonde « ponctuelle » excite l'échantillon et l'explore en le balayant ligne après ligne, et une panoplie de détecteurs permet de faire une cartographie des différents signaux émis lors de la désexcitation. Le contraste traduit l'intensité d'un signal. Seule la sonde, en l'occurrence la source d'électrons associée aux lentilles électromagnétiques, à une parenté avec le MET (microscope électronique à transmission). Le principe de formation de l'image est en revanche apparenté à l'AFM et au STM. C'est une image reconstituée. L'image de base du MEB est formée à partir d'un mélange en proportions variables des signaux d'électrons secondaires et rétrodiffusés. On pourra selon le cas discriminer ces deux signaux. Avec des équipements complémentaires, on pourra former des images à partir de la rétrodiffusion cohérente (canalisation, EBSP, - métallurgie, semi-cond.), de la luminescence (CLS - minéralogie, céramiques), de la conductivité électrique (EBIC - semi-conducteurs), des rayons X (tous domaines, analytique élémentaire) ou des électrons Auger (analyse de surface).

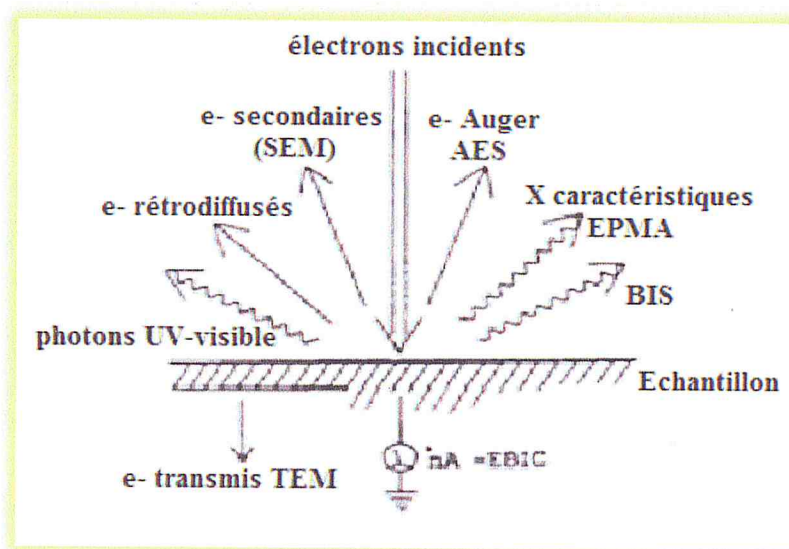


Figure II-10: Signaux émis sous l'impact du faisceau d'électron, utilisables et utilisés en MEB.

Parmi les renseignements que nous pouvons tirer du MEB on a :

a. L'analyse par spectroscopie à dispersion

L'EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) est un appareil relié au MEB et qui nous fournit des informations sur la composition élémentaire de l'échantillon; et son principe de fonctionnement est presque similaire à celui du MEB (bombardement électronique de l'échantillon, arrachement des électrons de la couche, émission des RX et collecte des informations).

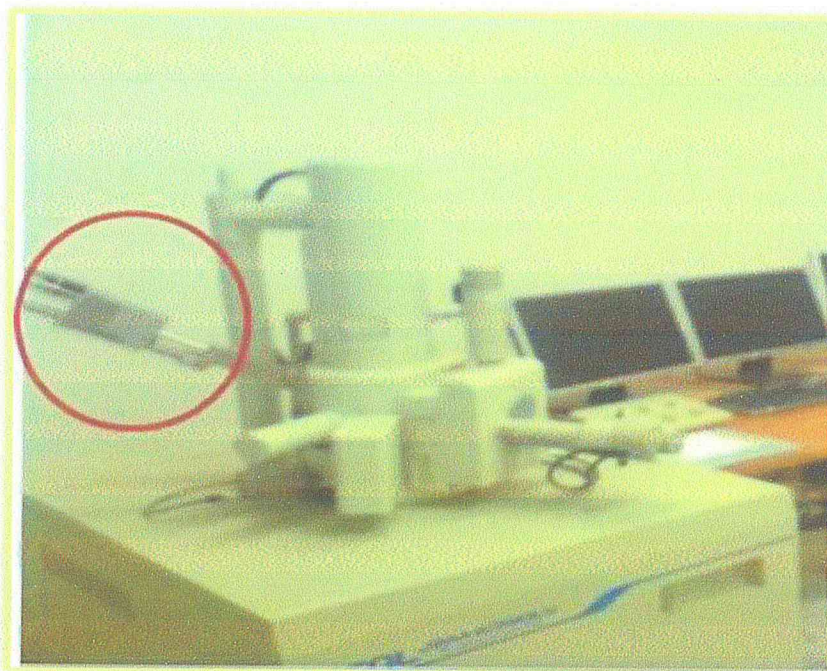


Figure II-11 : Exemple d'un MEB équipé d'un EDS.

b. Mesure de l'épaisseur

C'est un autre renseignement qui peut être tiré de cette appareil; et à l'aide des logiciels tel que le visiomètre.

II-3-2 Le MEB utilisé dans cette étude

Pour l'étude morphologique des échantillons nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type "JEOL modèle JSM 6400, équipé d'un système d'analyse EDS" du centre des Technologies des Techniques avancées (CDTA).



Figure II-12: Microscope électronique à balayage JEOL, modèle JSM 6400 équipé d'un système d'analyse EDS.

D'autres MEB ont été aussi utilisés, se sont ceux du Centre de recherche sur la technologie des semiconducteurs pour l'énergétique (CRTSE) et celui de l'Université Saad Dahlab de Blida de type Quanta.

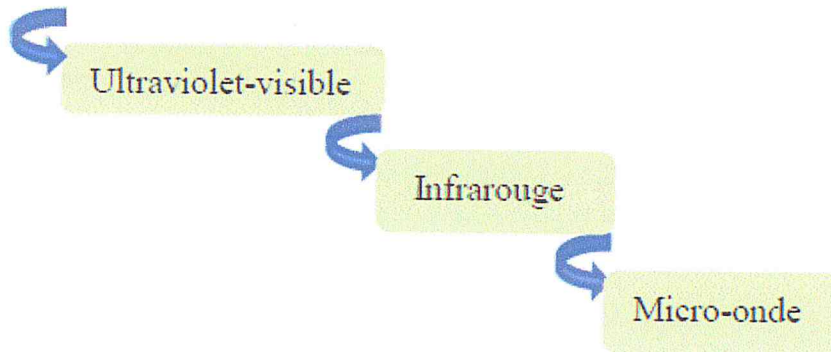
II-4 Caractérisations optique

Récemment, la technologie photovoltaïque basée sur les matériaux semi-conducteurs binaires a connu un succès afin de rendre compétitive l'énergie solaire. Dans ce sens, les propriétés optiques d'un matériau en couches minces jouissent d'une très grande importance.

II-4-1 La spectroscopie UV-visible

Cette méthode est une technique de caractérisation optique. Elle nous fournit plusieurs paramètres importants des films étudiés, aussi elle permet de mesurer l'épaisseur de couches minces qui ont une réflexion détectable. En effet, les couches ayant des surfaces très diffuses ne peuvent être caractérisées par cette méthode. L'un des avantages majeurs de cette technique est que la réflectométrie est une méthode non destructive et ne nécessite aucune préparation préalable des échantillons.

Mais généralement dans le domaine de la spectroscopie il existe des intervalles de longueurs d'ondes dans lesquels les mesures sont effectuées; telles que :



Le principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-VIS-NIR est représenté sur la figure suivante :

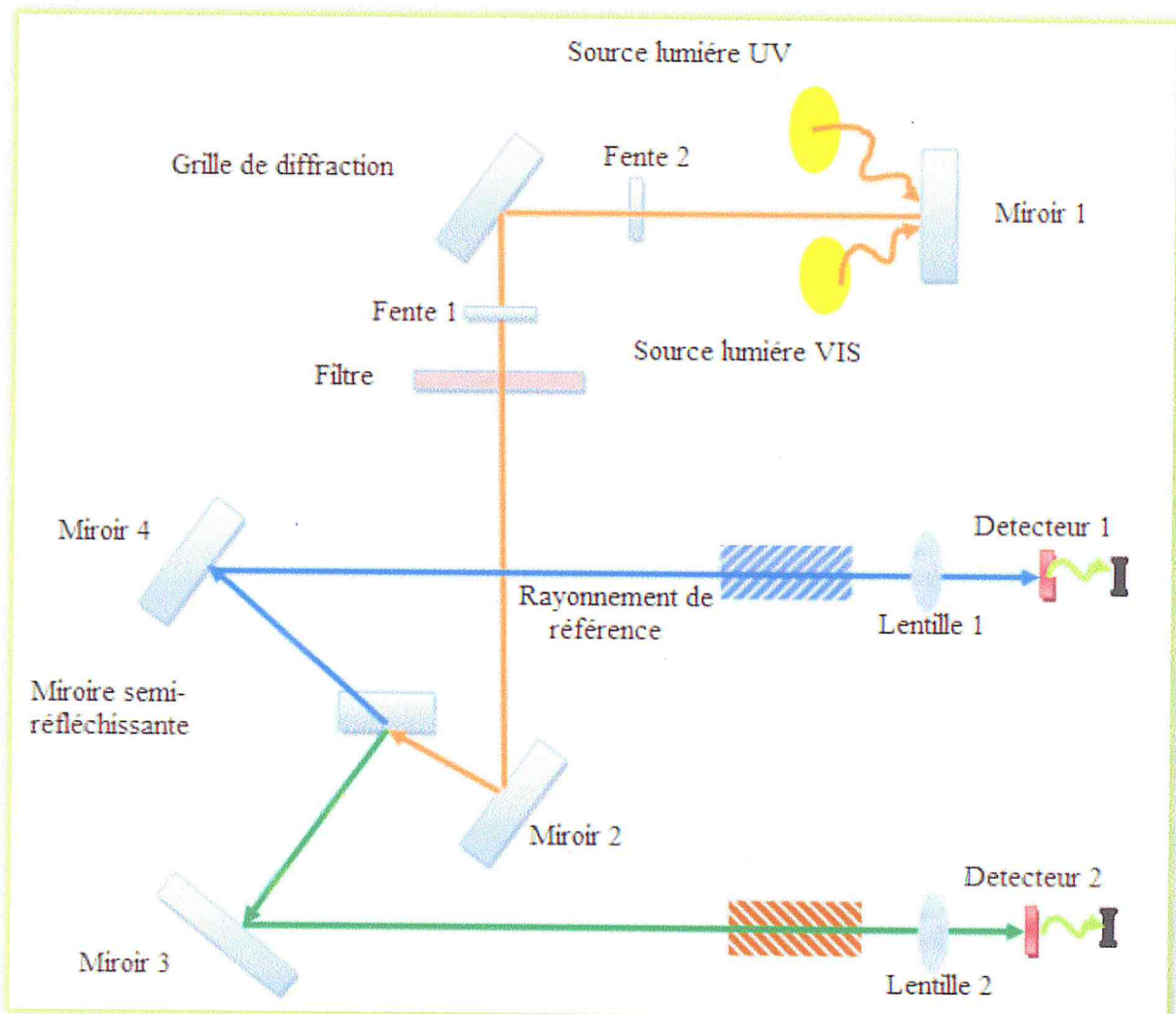
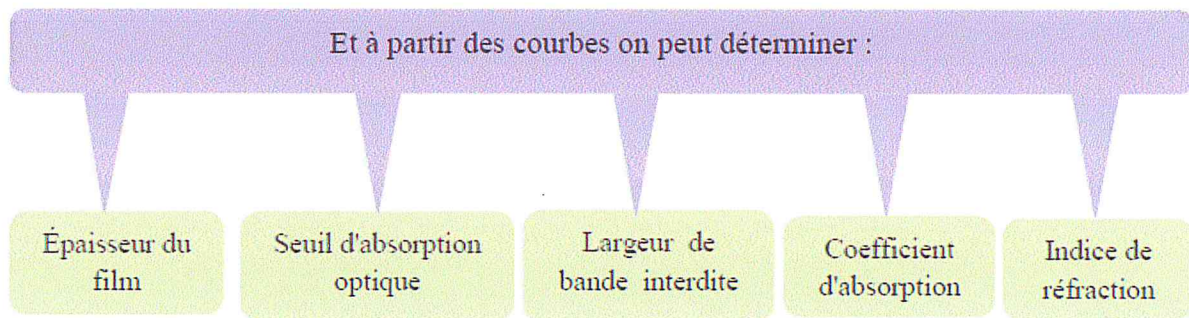


Figure II-13: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-VIS-NIR.

II-4-2 Le spectromètre utilisé dans cette étude

Pour notre étude, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-VIS-NIR du centre CRTSE à Alger de type (PerkinElmer LAMBDA1050 UVVISNIR Spectrometer) à double faisceau l'un pour la référence (le verre) l'autre à l'échantillon (le verre + la couche) ; la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda=300$ à 1500 nm avec une résolution de 5nm. Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance (%) en fonction de la longueur d'onde (nm).



Et cela en utilisant les méthodes suivantes :

II-4-2-1 Méthode des enveloppes

La méthode des enveloppes est souvent utilisée pour la détermination de l'épaisseur et des constantes optiques dans la zone de transparence d'un tel matériau semi-conducteur. son exploitation pratique dans la détermination des propriétés optiques des couches minces à destination de la technologie photovoltaïque n'est pas fréquente, vue qu'elle est basée sur l'exploitation des franges d'interférences qui apparaissent dans la zone de transparence du spectre de transmission du matériau, ce qui n'est pas le cas pour tous les semiconducteurs [31].

Dans le but de déterminer les constantes optiques et l'épaisseur d'une couche mince semiconductrice, J C Manificier et collaborateur [32] ont examiné le cas d'un faisceau en incidence normale arrivant à l'interface air film d'une couche mince, caractérisée par un indice de réfraction complexe, déposée sur un substrat transparent et infiniment épais

Les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la Fig. II-14.

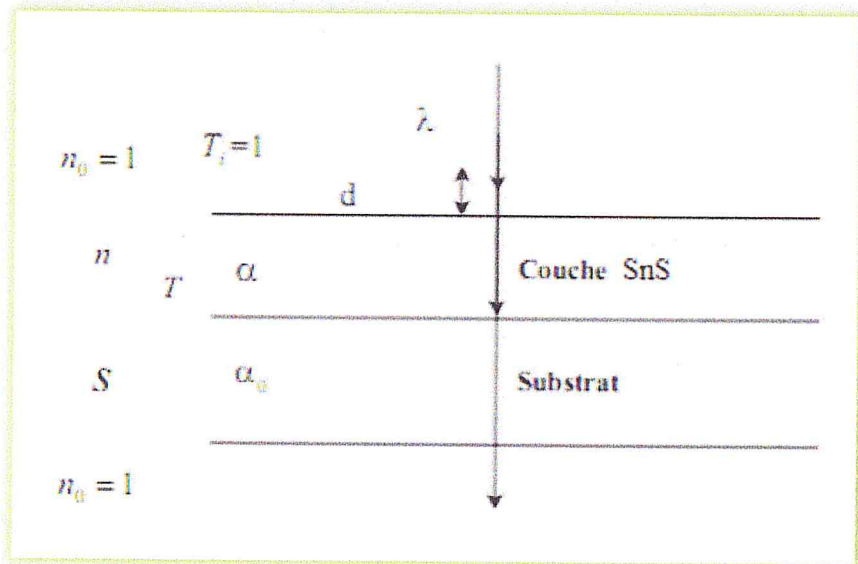


Figure II-14 : Système d'une couche mince absorbante sur le substrat transparent épais.

Ou :

T : coefficient de transmission; α : coefficient d'absorption du film; λ : longueur de la lumière incidente; n et s : indices de réfraction du film et de substrat respectivement; d : l'épaisseur du film.

Comme il à déjà été évoqué au début de cette partie, et en utilisant les paramètres physiques définis dans la Fig. II-14 et le spectre de transmission obtenu, nous pouvons déterminer les paramètres suivants :

a. Epaisseur de la couche

Dans le cas où la couche est épaisse par rapport au substrat, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface inférieure en contact avec le substrat et la surface libre de la couche, il en résulte dans le spectre de transmission des franges d'interférences comme on l'a déjà signalé avec des minima et des maxima en fonction de la longueur d'onde.

Soit λ_1 et λ_2 les longueurs d'ondes de deux maxima T_{M1} et T_{M2} , Les transmissions respectives, T_m la transmission du minima qui se trouve entre les deux (Fig. II-15). L'épaisseur de la couche est déterminée à partir de la relation suivante [10] :

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{II-4})$$

$$n_{12} = [N_{12} + (N_{12}^2 - S^2)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-5})$$

N_{12} est calculé par la relation [12]:

$$N_{12} = \frac{2S(T_M - T_m)}{T_M T_m} + \frac{(S^2 + 1)}{2} \quad (\text{II-6})$$

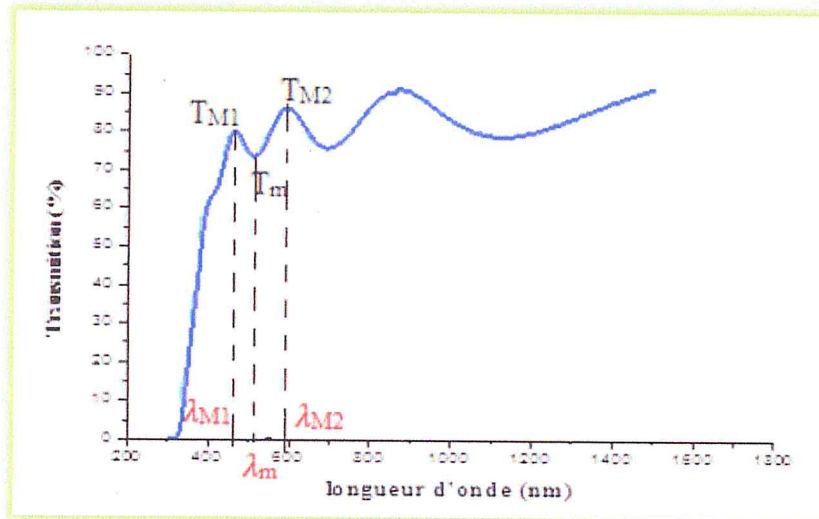


Figure II-15: Méthode des franges d'interférences pour la détermination de l'épaisseur.

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T en (%) qui correspond à une énergie par la loi de Beer-Lambert.

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{II-7})$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} \quad (\text{II-8})$$

Où

I_0 est l'intensité de la lumière incidente, I l'intensité lumineuse transmise, le coefficient d'absorption et d l'épaisseur de la couche. Cette relation peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{II-9})$$

Et si on exprime $T(\lambda)$ en %, cette expression devient:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T} \right) \quad (\text{II-10})$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces; air/couche, air/substrat.

c. Gap optique

Dans le domaine de forte absorption ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) pour un gap indirect, s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^2 \quad (\text{II-11})$$

Où :

A: constante ;

E_g : gap optique en eV ;

$h\nu$: L'énergie d'un photon.

Ensuite on trace en fonction de l'énergie du $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie du photon E or:

$$E = h\nu \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})} \quad (\text{II-12})$$

et on prolongeons la partie linéaire de jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g comme il est illustré dans la figure II-16.

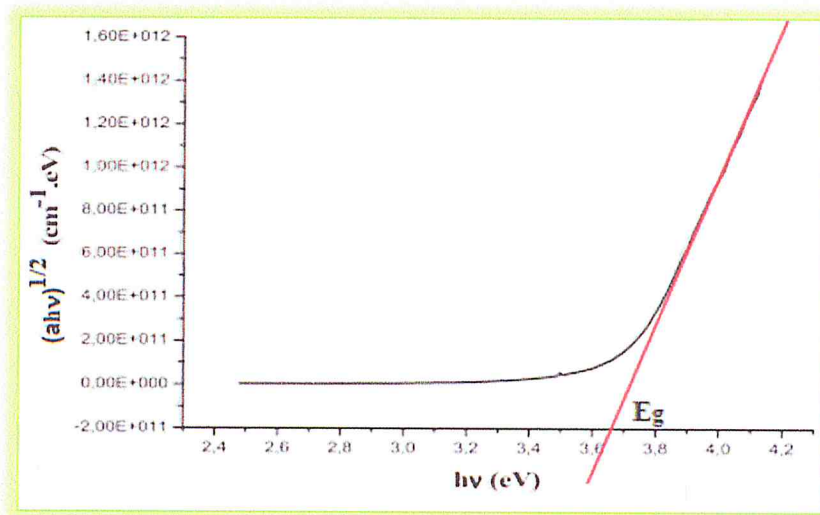


Figure II-16 : Détermination du gap d'énergie.

Conclusion

On a essayé de donner à travers ce chapitre le principe de fonctionnement et les méthodes de calcul de chaque technique de caractérisation utilisée dans cette étude afin d'éclaircir la façon d'où on a eu nos résultats qui seront détaillés dans le prochain chapitre.

Référence

- [25] M. J. Buerger, John Wiley & Sons, X-ray crystallography, INC. 23.
- [26] M. LIFASAIID, Mémoire de magister en chimie, Université Mentouri Constantine (2009).
- [27] M.J. Buerger, *Elementary Crystallography*, Wiley, New York, (1963) 235.
- [28] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, S. Das, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 6436.
- [29] J. VERSTRAETE; Thèse de doctorat; Université de Mulhouse, (2005).
- [30] A. AKKARI, Thèse de doctorat, Université de montpellier, (2011).
- [31] J C Manificier, J Gasiot, J P Fikkard, J. Phys. E: Sci. Instr. 9 (1976).
- [32] A. Bougrine, A. E. Hichou, M. Addou, J. Ebothe, A. Kachouna, M. Troyon, Mater. Chem. Phys. 80 (2003) 438.

⌘ CHAPITRE III ⌘
NANOSTRUCTURATION
DE LA MICROPOUDRE DE SIC

III-1 Introduction :

Dans la partie suivante, nous ferons un bref descriptif sur la méthode d'anodisation électrochimique avant de nous attarder plus longuement sur la méthode d'anodisation chimique que nous avons adoptée pour porosifier le SiC dans le cadre de cette étude.

III-2 Nanostructuration de la micropoudre de SiC

Parmi les méthodes principales permettant la nanostructuration du SiC, nous pouvons citer les suivantes :

- l'implantation ionique suivie d'un recuit thermique,
- la synthèse CVD à pression réduite,
- la pyrolyse laser,
- l'ablation laser,
- la voie polymère précéramique,
- l'utilisation du C60 (fullerène)
- l'anodisation chimique
- l'anodisation électrochimique.

III-2-1 Anodisation électrochimie

Cette méthode est principalement utilisée lorsque l'échantillon de SiC à attaquer est sous forme de couche mince. Elle consiste en une attaque de la couche mince de SiC dans une cellule sous une tension électrique. Les échantillons sont montés sur des tiges métalliques en cuivre à l'aide d'une laque d'argent. Un contact arrière est réalisé au préalable, en déposant un mélange eutectique Indium-Gallium (In-Ga), l'ensemble est ensuite enrobé d'une résine (époxy) résistante aux acides (HF), appelée par la suite électrode du travail. Une bonne préparation de l'électrode de travail est nécessaire pour obtenir une surface dépourvue de couches indésirables, qui peuvent perturber la face active de l'électrode, ceci permet aussi d'obtenir une bonne jonction semiconducteur/électrolyte. L'attaque électrochimique consiste à plonger l'électrode de travail dans une solution aqueuse à base d'acide fluorhydrique HF concentré ou dilué en présence d'un sel oxydant. Une densité de courant constante est appliquée à l'électrode de travail. L'anodisation est réalisée dans une cellule dite cellule électrochimique à trois électrodes : une électrode de travail (constitue l'anode de la cellule), une contre électrode en platine (Pt) et une électrode de référence où le potentiel est mesuré par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS) (Fig. III-1).

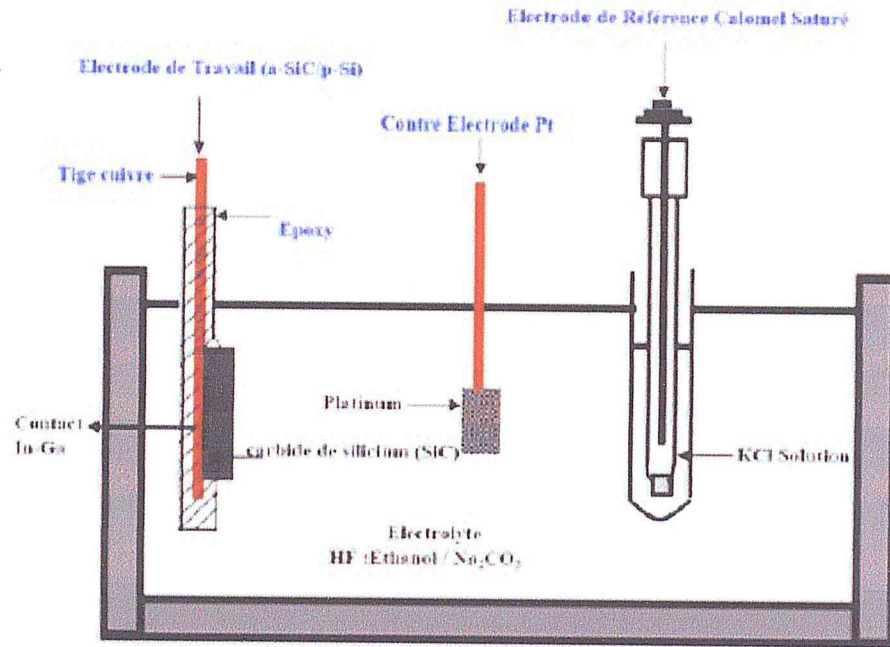


Figure III-1: Cellule électrochimique à trois électrodes

Le SiC ne se dissout pas en présence de cet acide seul qu'en faisant passer un courant électrique entre l'interface du SiC et l'électrolyte. Cette réaction n'est possible qu'en fournissant des porteurs électrique (trous) à l'interface et donc en travaillant avec le SiC comme anode d'où le terme « anodisation » électrochimique. Dans certains cas, notamment dans le cas de l'utilisation de matériaux de type « n », l'anodisation a lieu sous illumination UV afin de générer des trous à l'interface semiconducteur-électrolyte. Tout comme pour le Si, la structure poreuse résultante est composée de nanoparticules interconnectées dont les tailles varient entre des dizaines de nanomètres à une centaine de nanomètre, dépendant des conditions de fabrication.

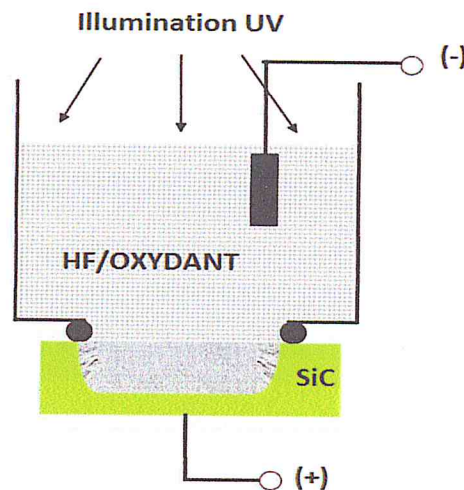


Figure III-2: Schéma de principe de l'anodisation électrochimique

III-2-2 Gravure sans application de courant (electroless etching)

L'electroless etching comme son nom l'indique ne nécessite pas l'application d'une source d'alimentation (courant ou tension). La gravure électrochimique, présume qu'il y a des sites (anode et cathode) en surface avec la présence d'un courant local circulant entre les deux sites. En electroless etching sur le site anodique, le carbure de silicium est oxydé, tandis que l'oxydant est réduit sur le site cathodique.

Les techniques de gravure sans l'application de courant sont subdivisées en trois types :

a) Technique du stain etching

Dans ce cas, la solution de gravure contient des ions fluorure (HF, HBF₄, HSbF₆, NH₄F...) et des agents oxydants (HNO₃, NaNO₂, KMnO₄, KBrO₃,...). Le carbure de silicium est plongé dans la solution.

b) Technique de gravure chimique en phase vapeur

La solution dans ce cas est constituée d'un concentré d'HF et HNO₃. Cependant, le carbure de silicium n'est pas immergé dans la solution, mais maintenu au-dessus de la solution. La gravure du carbure de silicium se fait par la vapeur dégagée de la solution en question.

III-2-3 Technique de gravure chimique assistée par un métal

La technique de gravure assistée par un métal nécessite le dépôt de particules métalliques ou le dépôt d'un film métallique directement sur le substrat. La métallisation peut être effectuée par différents procédés tels que :

- ✓ pulvérisation cathodique,
- ✓ évaporation thermique,
- ✓ dépôt chimique,
- ✓ ou dépôt électrochimique.

Ensuite, le substrat recouvert de particules métalliques (ou de film métallique mince) est attaqué dans une solution de fluorure (généralement du HF) contenant un agent oxydant comme : H₂O₂, K₂Cr₂O₇, K₂S₂O₈ ou KMnO₄.

Finalement, les particules métalliques sont enlevées par immersion directe des structures dans une solution appropriée, s'il s'agit de particules d'argent une immersion directe dans du HNO₃ pur pendant un laps de temps permet la suppression de ces particules métalliques.

La gravure chimique assistée par un métal est une méthode simple et peu coûteuse pour la nanostructuration du carbure du silicium. Presque toutes les procédures peuvent être accomplies dans un laboratoire de chimie classique sans avoir besoin de matériel coûteux.

Au cours de notre travail, nous allons utiliser la méthode de gravure chimique assistée par un métal pour la porosification du carbure de silicium 6H.

III-2-4 Dépôt chimique du métal (Electroless Metal Deposition) :

Le dépôt chimique du métal sur un substrat dans une solution ionique et d'HF est une technique qui a été largement utilisée dans l'industrie de la microélectronique et aussi dans le revêtement métallique. Le mécanisme de dépôt des particules métalliques sur une surface semiconductrice par dépôt chimique a intéressé plusieurs chercheurs [33,34]. La compréhension de ce mécanisme a permis l'élaboration des nanostructures de semi-conducteurs par gravure chimique assistée par un métal.

III-3 Métallisation des microparticules de SiC

Dans l'objectif d'obtenir des particules métalliques d'argent de tailles nanométriques, de nombreuses stratégies ont été mises en œuvre notamment ces dernières années [35]. Il existe deux approches principales : la première consiste à réduire les dimensions jusqu'à l'échelle nanométrique « top down », la seconde à former les matériaux par assemblage d'atomes « bottom-up ». C'est cette dernière approche qui nous intéresse. Nous allons principalement nous focaliser sur les méthodes permettant d'obtenir des particules métalliques. Nous évoquerons succinctement les méthodes physiques et nous nous intéresserons essentiellement aux méthodes de synthèses chimiques en solution. Car ces dernières permettent d'avoir une gamme de morphologies plus variées et sont plus facilement transposables à une échelle permettant d'obtenir des quantités importantes de matériau. Nous illustrerons quelques unes de ces méthodes par des exemples pris dans la littérature.

Les méthodes physiques permettent de contrôler parfaitement la forme et sont très reproductibles. Cependant elles nécessitent un appareillage lourd et la quantité produite est faible pour effectuer une production de masse.

III-3-1 Méthodes chimiques

Les méthodes dites chimiques sont souvent moins contraignantes et permettent des rendements plus élevés. Elles sont nombreuses. Il existe cependant plusieurs particularités

communes dans certaines synthèses. Nous en présenterons quelques unes et nous les illustrerons par des exemples de formation de particules anisotropes qui nous paraissent significatives pour comprendre les différentes modes de croissance qui sont à l'origine de leur forme.

III-3-1-1 Croissance en solution

III-3-1-1-1 Croissance en milieu aqueux

De nombreuses synthèses de nanoparticules ont été mises en œuvre en milieu aqueux. On distinguera deux modes de synthèse, suivant la présence ou non d'un agent surfactant.

a) Synthèses en présence de surfactants

De nombreuses formes de nanoparticules d'Ag ont été synthétisées en milieu aqueux en présence de surfactants, comme des nano-cubes [36-38], nano-disques [39] et des nano-triangles [40] avec des méthodes de réduction diverses. La difficulté réside dans le contrôle des dimensions, le faible rendement des particules ainsi que l'état de surface des particules lié à la présence de surfactants.

b) Synthèse sans utilisation de surfactants

Il est aussi possible d'obtenir des nanoparticules d'Ag en milieu aqueux sans surfactant. La croissance supposée semble être dirigée par le contrôle de la concentration des espèces en solution grâce à des équilibres de complexation.

III-3-1-1-2 Décomposition thermique d'organométalliques

La décomposition thermique des organométalliques a donné de très bons résultats pour la formation des particules anisotropes. Elle a notamment permis d'obtenir des particules métalliques magnétiques anisotropes qui jusqu'à présent n'avaient pas été synthétisées en milieu aqueux. Les dimensions sont homogènes et atteignent l'ordre de quelques nanomètres. La difficulté de cette méthode réside dans la synthèse des précurseurs organométalliques ainsi que leur injection et le choix des surfactants et du solvant.

III-3-1-1-3 Réduction de nanoparticules d'Ag en milieu polyol

Dans les études antérieures, la synthèse en milieu polyol a permis de produire des particules sphériques métalliques de tailles contrôlables. Mais il est aussi possible d'orienter la synthèse vers la formation de particules anisotropes. Figlarz et al ont obtenu des bâtonnets

d'argent [41] dans le domaine micronique. L'équipe de Xia [42, 43] a réussi à améliorer cette méthode pour obtenir des fils de diamètres nanométriques. En contrôlant l'injection du nitrate d'argent et du PVP à une température donnée dans une solution d'éthylène glycol contenant des germes de platine, elle a montré la possibilité d'obtenir de fils d'argent très homogènes en diamètre de 30-40 nm et de longueurs microniques. Cette équipe a aussi obtenu des nanocubes d'argent métallique d'une centaine de nanomètres en modifiant légèrement les conditions expérimentales. Les auteurs montrent qu'il est possible de contrôler la morphologie des particules avec le rapport entre la quantité de PVP et de sels d'argent [44] (Fig. III-3). En effet la concentration du surfactant par rapport à celle de l'argent va influencer la morphologie des germes d'argent formés et leur croissance. Avec un rapport élevé, les germes se présentent majoritairement dans une symétrie cubooctaédrique. Le PVP va se lier aux faces (100) et diminuer leur énergie de surface pour les stabiliser. L'adsorption des atomes a lieu principalement sur les faces (111) et entraîne le développement des faces (100) et ainsi la formation de cubes à partir des germes cubooctaédriques. Pour les fils, le rapport est moins élevé et les germes décaédriques se forment majoritairement. Et comme pour le modèle des nanobâtonnets d'or avec le CTAB, le PVP s'absorberait chimiquement sur les faces (100), provoquant l'adhésion des atomes sur les faces (111) et est à l'origine de la formation de fils de section pentagonale.

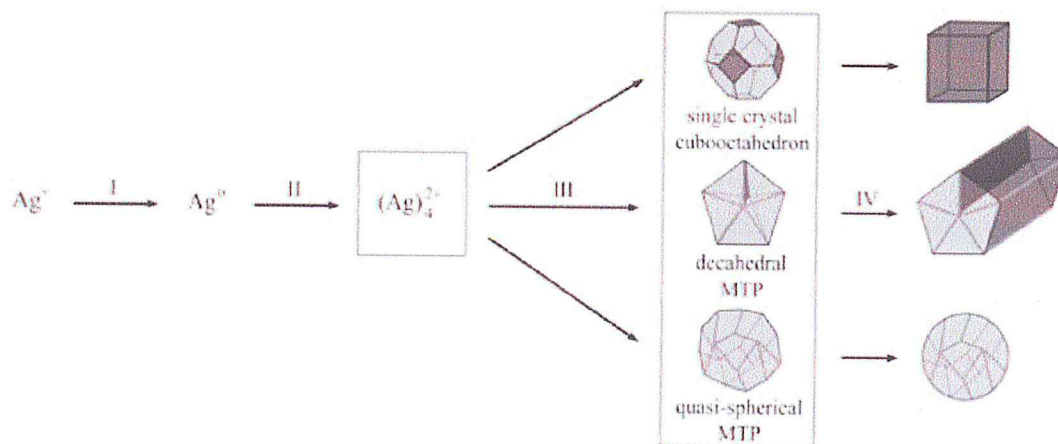


Figure III-3: Mécanisme à l'origine des multiples formes de particules d'argent [42, 43].

La méthode polyol en présence de surfactant a aussi permis d'obtenir des nanocubes de palladium [45], mais aussi des morphologies plus originales pour le platine telles que des oursins de fils [46] ou des particules étoilées [47].

III-4 Protocole Expérimentale

Dans notre travail, nous avons recherché à synthétiser en milieu polyol des nanoparticules sans avoir recours à des surfactants afin d'obtenir des surfaces propres. Juste en jouant sur la basicité du milieu et les conditions expérimentales. Mais avant de commencer notre étude, nous avons procédé à la caractérisation de la poudre de SiC utilisée dans notre étude. L'analyse par MEB, pour l'étude morphologique et l'UV Visible, pour la caractérisation optique, ont été faites et donnée ci-après.

III-4-1 Analyse de la poudre de SiC initiale

a) Morphologie de la poudre 6H-SiC par microscope électronique à balayage (MEB)

Le principe de base du MEB permet une formation d'image électronique correspondant à l'échantillon balayé par une sonde électronique toute en émettant des informations qui sont transformées en signal électrique avec une correspondance ponctuelle entre un point de l'objet et un point de l'image sur l'écran. La **Fig. III-4** illustre la morphologie de la surface du matériau SiC de départ n'ayant subi aucun traitement, où l'image MEB montre une surface avec des grains de forme aléatoire de taille moyenne de 7μ .



Figure III-4: Morphologie de la poudre de 6H-SiC

b) Caractérisation optique : Réflexion de la poudre 6H-SiC

Rappelons que la technique de transmission optique n'est pas applicable aux échantillons opaques tels que la poudre de carbure de silicium. La mesure de la réflexion spéculaire sur des surfaces planes en utilisant une sphère intégrante (recouverte d'un matériau diffusant et peu absorbant), permet d'augmenter la fraction du rayonnement arrivant sur le détecteur, le pourcentage de réflexion est ensuite comparé et envoyée sur l'échantillon.

L'absorption de l'échantillon s'exprime en fonction de la réflectance ou pouvoir de réflexion $R = I/I_0$. Mais comme la relation entre la réflectance et l'absorption réelle de l'échantillon dépend de nombreux facteurs (coefficient d'absorption, profondeur de pénétration, réflexion spéculaire, domaine de longueur d'onde...), on utilise généralement la fonction de *Schuster-Kubelka-Munk*:

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

Où est R est la réflexion

La largeur de la bande interdite apparente a été déterminée par la méthode décrite par *Karvaly et Hevesi* [49], en utilisant la fonction de Schuster-Kubelka-Munk, $F(R)$. La méthode consiste à représenter $[F(R).hv]^2 = f(hv)$, puis à extrapoler la portion linéaire de la courbe obtenue jusqu'à absorption nulle.

Calcul du gap optique

Expérimentalement nous avons déterminé le gap optique de la poudre de 6H-SiC (7 μm). Son ordre de grandeur est de 3.05 eV (**Fig. III-5**), valeur en total adéquation à celle trouvée dans la littérature pour le 6H-SiC qui est de 3.03 eV.

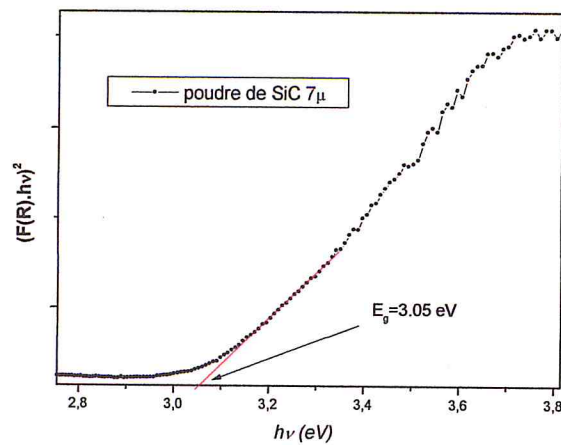


Figure III-5: Détermination du gap optique par la relation Karvaly et Hevesi du 6H-SiC SiC nature type pressé à chaud d'épaisseur 2 mm [48]

III-4-2 Dépôt des nanoparticules d'Ag sur des microparticules de SiC

III-4-2-1 Mode opératoire de dépôt des nanoparticules d'Ag :

Nous avons procédé à la synthèse des nanoparticules d'Ag en suivant le mode opératoire suivant en présence d'un polyol: Dans un bêcher de contenance 50 ml, nous avons introduit 30 ml d'éthylène glycol (EG) lequel mis sous chauffage à une température avoisinant les 100°C. Ensuite, nous avons introduit une quantité de 0.685 g de soude (NaOH) ainsi que 0.33g de la micro-poudre de SiC (diamètre moyen des particules est de 7 μ m) et avons mis le tout sous agitation. Une fois que la réaction atteint la température voulue, une quantité de 0.7 g de nitrate d'argent $AgNO_3$ est vite introduite dans le bêcher contenant l'EG, le NaOH et le SiC tout en maintenant l'agitation et ce pour une période de 5min (Fig. III-6).

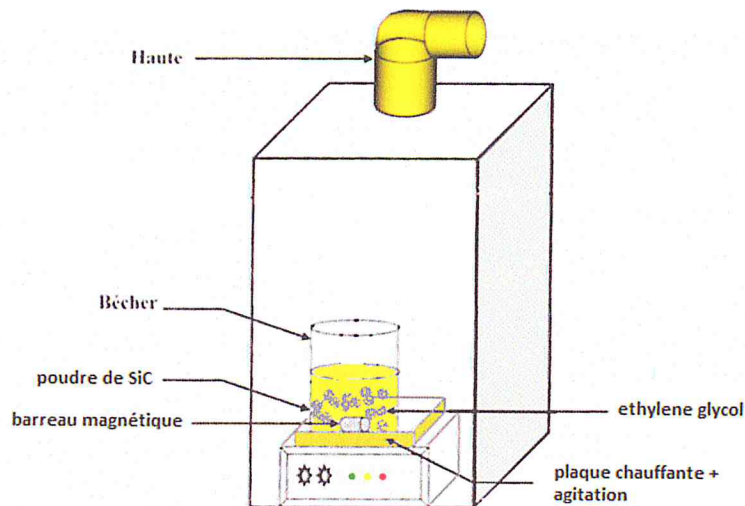
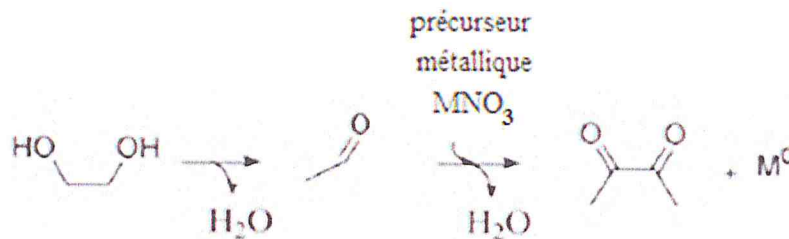


Figure III-6: Schématisation du dépôt des nanoparticules d'Ag par réduction dans un polyol

III-4-2-2 Mécanisme de réduction des ions métallique en présence du polyol

Dans le processus polyol, les alcools polyhydriques comme l'éthylène glycol, le triéthylène glycol ou le polyéthylène glycol sont utilisés comme des agents réducteurs pour réduire les ions métalliques à une température adéquate afin d'obtenir des nanoparticules métalliques. Les oxydes, nitrates, et acétate sont souvent utilisés comme précurseurs des ions métalliques et sont réduits à leurs métaux correspondant suivant l'équation suivante [50]:



Dans l'équation précédente, l'éthylène glycol provoque une déshydratation pour former l'acétaldéhyde (CH_3CHO) ensuite l'acétaldéhyde s'oxyde résultant en diacétyl ($CH_3COCOCH_3$). Comme conséquence, des électrons sont libérés et seront captés par les ions métalliques pour former des atomes qui facilitent la formation de noyaux qui vont croître pour former des nanoparticules. En présence de substrat, comme des particules de SiC, les noyaux se déposent sur les surfaces de ces particules de SiC et commencent à croître pour former des atomes puis des nanoparticules métalliques comme c'est schématisé dans la Fig. III-7.

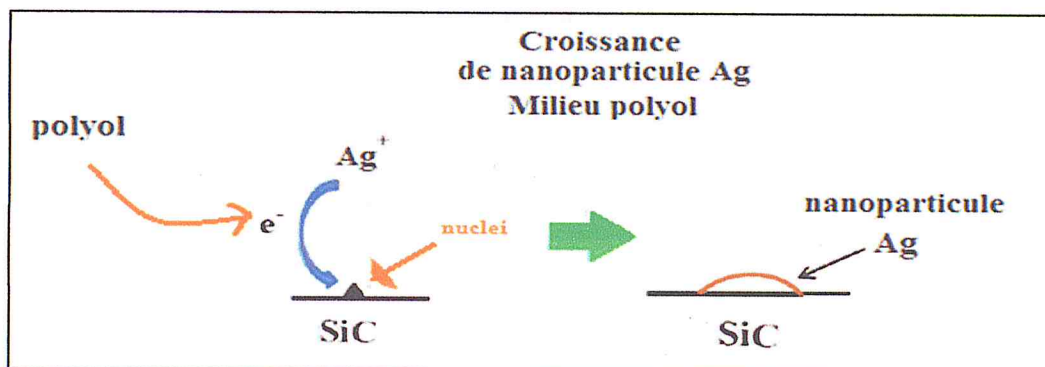


Figure III-7: Schématisation du dépôt des nanoparticules d'Ag par réduction dans un polyol

III-4-3 Caractérisation morphologique

La Fig. III-8 montre une photo prise au microscope électronique à balayage (CRTSE) d'une microparticule de SiC dont la surface est recouverte de fine couche de nanoparticules d'Ag déposée suivant le mode que nous venons de décrire.

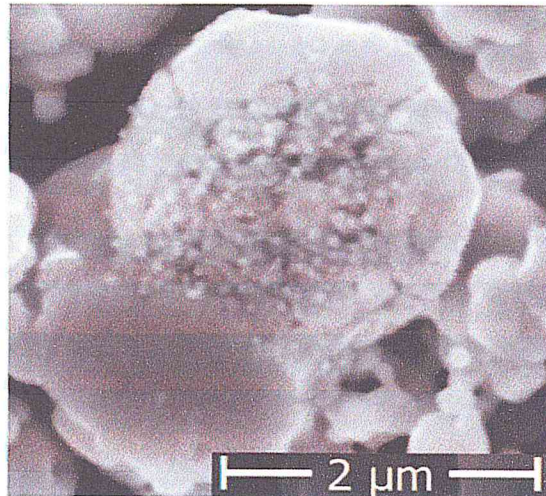


Figure III-8: Image observée au MEB d'une microparticule de SiC recouverte d'une fine couche de nanoparticules d'Ag formée en présence d'EG (photo MEB/CRTSE).

On voit très bien sur cette image la formation des particules d'Ag de taille nanométrique, et recouvre assez bien la particule de SiC. Notons que les particules de SiC n'ont pas toute une forme sphérique mais plutôt des formes aléatoires comme on peut le constater dans les figures **Fig. III-9**.

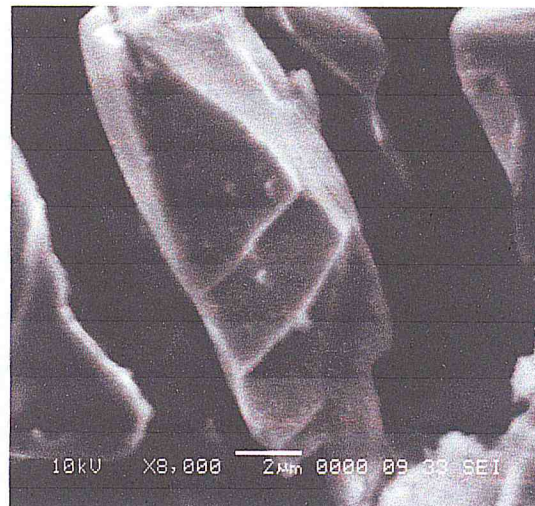


Figure III-9: Image observée au MEB d'une microparticule de SiC métallisée avant attaque chimique (photo MEB/CDTA)

Rappelons que la métallisation de la surface des microparticules de SiC n'est pas au hasard. En effet, cette étape constitue un passage obligé pour le reste de notre travail, car nous avons entrepris de déposer cette fine couche de nanoparticules d'Ag afin qu'elle nous serve d'une couche à la fois catalytique et d'un masque dans le procédé de nanostructuration des microparticules de SiC, objet de notre intérêt.

III-5 Porosification de la micropoudre de SiC métallisée

Nous avons procédé à la structuration de notre micropoudre de SiC métallisée par porosification et ce, en utilisant un procédé d'attaque dans une solution décapante assistée par une lumière UV. Nous avons mené plusieurs expériences en fonction du temps d'attaque, de la longueur d'onde de la lumière UV, de la nature de l'oxydant et enfin en fonction de la température de la réaction. Le montage expérimental utilisé est donné dans la Fig. III-10.

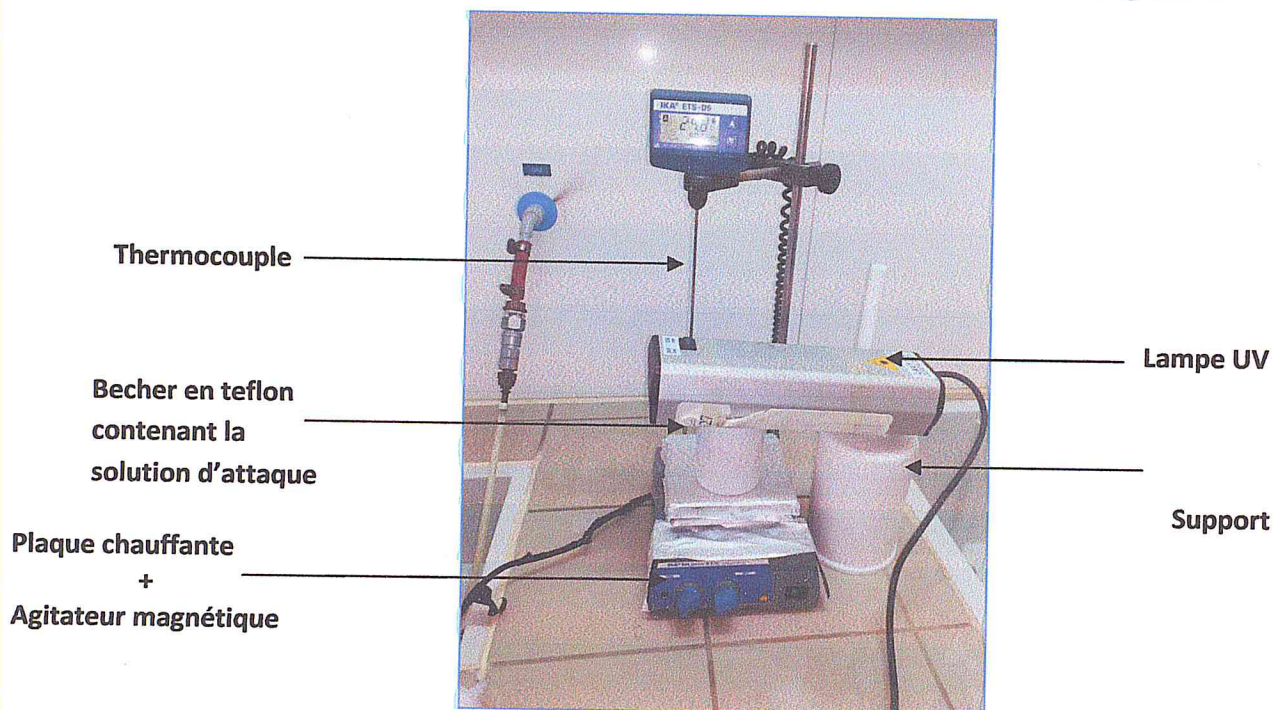


Figure III-10: Montage expérimental utilisé pour la porosification de la micropoudre SiC sous illumination UV

III-5-1 Attaque photochimique dans une solution HF/Na₂Cr₂O₇

III-5-1-1 Morphologie du 6H-SiC traité dans HF/Na₂Cr₂O₇

La Fig. III-11 montre l'image de la micropoudre de SiC-6H obtenue après attaque photochimique dans une solution HF/Na₂Cr₂O₇ sous lumière UV de longueur d'onde $\lambda=365$ nm pendant $t=40$ min à $T=80^{\circ}\text{C}$. Comme on le voit si clairement sur cette image, la plupart des particules de SiC ont bien eu une attaque sur leur surface, traduite par la présence de pores un peu par tout sur la surface de la même particule. Notons que cette image a été prise pour un échantillon de poudre de SiC qui a subi un semi-lavage avec de l'eau régale (1HNO₃+3HCl) pendant 2 min. nous observons sur l'image la présence de nanoparticules de Ag qui n'ont pas été enlevée par le traitement l'eau régale (de manière voulu) afin de pouvoir mettre en évidence la formation des pores au endroit où la nanoparticule d'Ag a été déposée. La

présence d'ombre au dessous de la particule d'Ag peut nous aider à élaborer le mécanisme d'attaque photochimique du SiC en présence d'un métal (Ag).



Figure III-11: image observée au MEB d'une micropoudre de SiC après porosification par attaque chimique dans une solution HF/Na₂Cr₂O₇ (1/1) sous irradiation UV de $\lambda=365$ nm, $t=40$ min, $T=80^{\circ}\text{C}$ (semi-rinçage à l'eau régale), (photo MEB /CDTA)

Nous avons agrandi d'avantage l'image afin de mieux voir. Nous avons joints la photo agrandie dans la **Fig. III-12** suivante

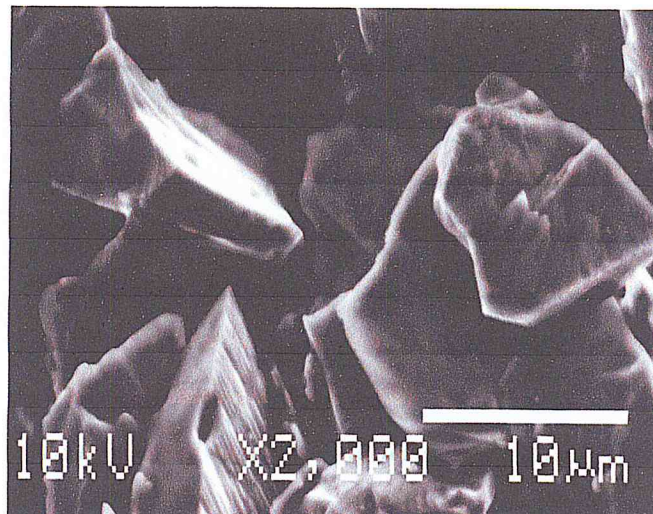


Figure III-12: image observée au MEB d'une micropoudre de SiC après porosification par attaque chimique dans une solution HF/Na₂Cr₂O₇ (1/1) sous irradiation UV de $\lambda=365$ nm, $t=40$ min, $T=80^{\circ}\text{C}$ (semi-rinçage à l'eau régale)

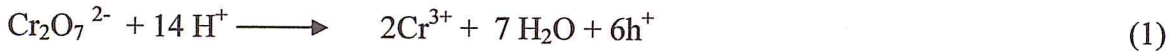
III-5-1-2 Mécanisme de réaction du SiC dans une solution aqueuse HF/ Na₂Cr₂O₇

Le traitement chimique du SiC dans une solution contenant du Na₂Cr₂O₇ conduit à la formation du complexe H₂SiF₆ qui est soluble dans la solution. Le gaz CO₂ a été mis en évidence par les mesures FT-IR faites lors d'une étude antérieures au sein de notre équipe et

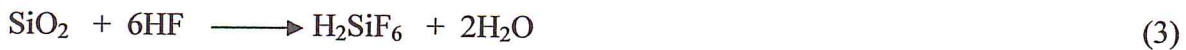
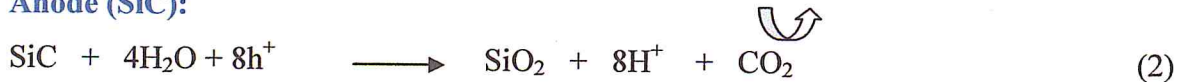
ce, sur des échantillons de SiC sous forme de couches minces déposées sur des substrats de Si(100) [48].

Les réactions qui se produisent sur la cathode (Ag) et l'anode (SiC), lors de la dissolution du SiC dans la solution HF/Na₂Cr₂O₇ sont:

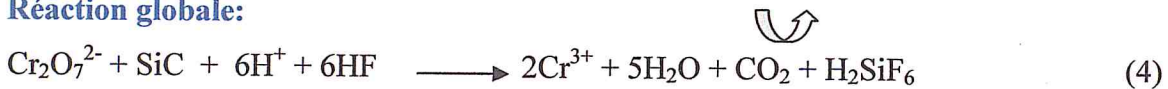
Cathode (Ag):



Anode (SiC):



Réaction globale:



III-5-2 Attaque photochimique dans une solution HF/K₂S₂O₈

III-5-2-1 Morphologie du 6H-SiC traité dans HF/K₂S₂O₈

La Fig. III-13 montre l'image d'une particule de SiC-6H obtenue après attaque photochimique dans une solution HF/K₂S₂O₈ sous lumière UV de longueur d'onde λ=365 nm pendant t=40 min à T=80°C. On constate sur la figure la formation d'une surface poreuse avec une densité de pores nettement supérieure à celle obtenue avec la solution d'attaque utilisant le Na₂Cr₂O₇ comme agent oxydant. Ceci peut aisément être expliqué par le pouvoir oxydant du K₂S₂O₈ supérieur à celui du Na₂Cr₂O₇.



Figure III-13: Image observée au MEB d'une surface d'une microparticule de SiC obtenue après porosification par attaque chimique dans une solution HF/K₂S₂O₈ (1/1), sous irradiation UV de longueur d'onde λ=365nm, t=40 min, T= 80°C

III-5-2-2 Mécanisme de réaction du 6H-SiC dans une solution aqueuse HF/K₂S₂O₈

Un mécanisme réactionnel de dissolution du SiC dans des solutions aqueuses à base de HF a été décrit d'après les spectres FT-IR faites sur des échantillons de couches minces de SiC qui ont montré la présence et l'évolution de la concentration de CO₂ en fonction de la température, de la concentration des solutions, et du temps d'attaque dont il apparaissait clairement qu'il était le produit principal de la réaction [48].

Les réactions qui se produisent sur la cathode (Ag) et l'anode (SiC), lors de la dissolution du SiC dans la solution HF/K₂S₂O₈ sont:

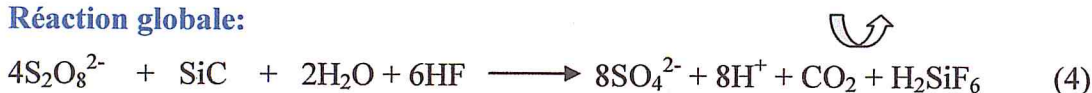
Cathode (Ag):



Anode (SiC):



Réaction globale:



Le mécanisme d'élaboration des pores sur la surface du carbure de silicium a été interprété comme suit :

Les ions Cr₂O₇²⁻ (ou S₂O₈²⁻) qui se trouvent au voisinage de la surface du carbure de silicium injectent des trous dans la bande de valence (VB) du carbure de silicium sous l'action des rayonnements UV, car l'énergie de ses derniers est assez faible pour qu'ils puissent être injectés directement dans la bande de valence du SiC. Comme les nanoparticules d'argent sont plus électronégatives que le silicium, ils attirent les électrons à partir du silicium et deviennent négativement chargés et facilitent l'oxydation du carbure de silicium. Ainsi, les nanoparticules d'argent Ag jouent le rôle à la fois de cathodes locales de réduction des ions Cr₂O₇²⁻ (ou S₂O₈²⁻) et de masque. En effet, le silicium qui se trouve au dessous des nanoparticules d'Ag, communique autant d'électrons qu'une oxydation locale se produit, et du SiO₂ se forme sous ces nanoparticules d'Ag (voir Fig. III-14). Suite à l'attaque de SiO₂ par HF, des puits plus au moins se forment en dessous des nanoparticules d'Ag.

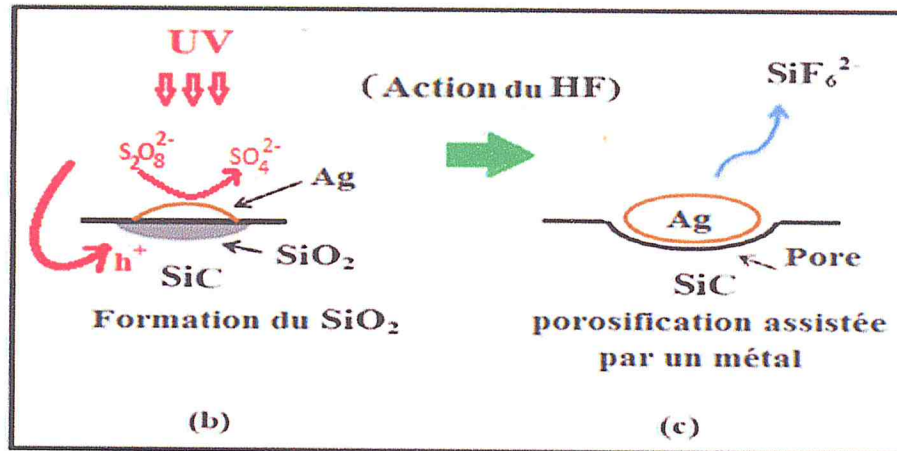


Figure III-14: Mécanisme de porosification du carbure de silicium dans une solution HF/Oxydant sous UV

III-6 Caractérisation structurale

III-6-1 Analyse des différents poudres de SiC par diffraction des rayons X

Pour analyser les échantillons de poudres de SiC obtenues par DRX, les angles 2θ doivent être compris entre 20° et 80° ($20^\circ < 2\theta < 80^\circ$). A partir des pics détectés, il est possible de déterminer la présence de SiC et lui attribuer le polytype correspondant.

Polytype	20 (°) hkl Inten.	20 (°) hkl Inten.	20 (°) hkl Inten.	20 (°) hkl Inten.	20 (°) hkl Inten.	20 (°) hkl Inten.	20 (°) hkl Inten.	20 (°) hkl Inten.	20 (°) hkl Inten.	20 (°) hkl Inten.	20 (°) hkl Inten.	20 (°) hkl Inten.	20 (°) hkl Inten.	20 (°) hkl Inten.	20 (°) hkl Inten.	20 (°) hkl Inten.	20 (°) hkl Inten.	20 (°) hkl Inten.	
2H	33.55 100 79		35.67 002 51		38.15 101 100	-	49.77 102 24				59.99 110 37	65.71 103 34	70.52 200 5	71.78 112 24	73.35 201 11	75.53 004 2		95.08 203 8	102.3 211 6
3C	-	-	35.60 111 100		-	41.38 200 20				59.98 220 35			71.78 311 25		75.49 222 5	90.00 400 5		100.7 331 10	
4H	33.55 100 25	34.75 101 100	35.67 004 65		38.15 102 94	43.3 103 16	49.77 104 7		57.29 105 20	59.99 110 47	65.71 106 32	70.52 200 2	71.78 114 30	73.35 202 10	75.53 008 2	87.6 205 4	95.08 206 7	100.2 211 4	
6H	23.52 004	34.18 101 40	35.6 102 100	35.8 0006	38.23 103 20	41.50 104 10		45.322 105 5	54.683 107 6	60.15 110 35	65.81 109 15	71.783 202 28	71.97 116 40	73.59 203 15	75.65 0012 7	90.25 208 15	95.33 209 7	100.2 211 15	
15R (R3m)	33.7 101 48u	35.0 104 78	35.6 0015 100u		37.6 107 68	38.8 018 42	41.50 1010 15	42.99 0111 23	57.92 1019 27	60.10 0120 86u	64.54 1022 32	67.00 0123 24	71.90 1025 55u	73.21 027 13	75.75 0030 6u	94.26 0222 17	96.43 2023 10	100.7 214 10u	
C 3D	26.4 100	42.36 10	44.46		54.5 101										77.25 110	83.19 112			
C 2D	26.4 100	43 10			54.5 101														

Tableau III-1. Principaux pics de DRX $2\theta(^\circ)$ pour les différents polytypes de SiC obtenus à partir des mesures effectuées par la méthode des poudres.

L'analyse par diffraction de rayons X de notre poudre micronique 6H-SiC (7 μ m) a été effectuée en utilisant un diffractomètre de type D8 Advance Bruker AXS (LMI-CDTA). Le résultat du dépouillement du diagramme illustré de la Fig. III-15 a révélé en utilisant des fichiers ASTM, correspondant à ASTM 409-21-2, que la poudre SiC est cristallisée en phase Hexagonale de type 6H [48].

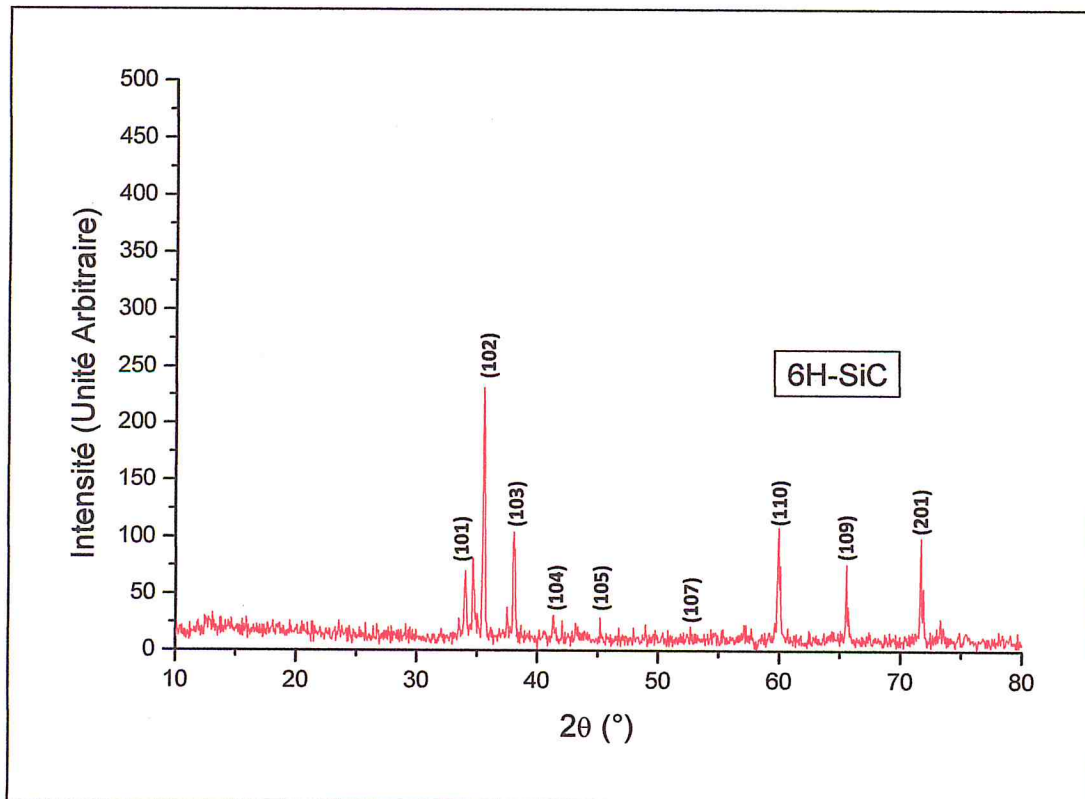
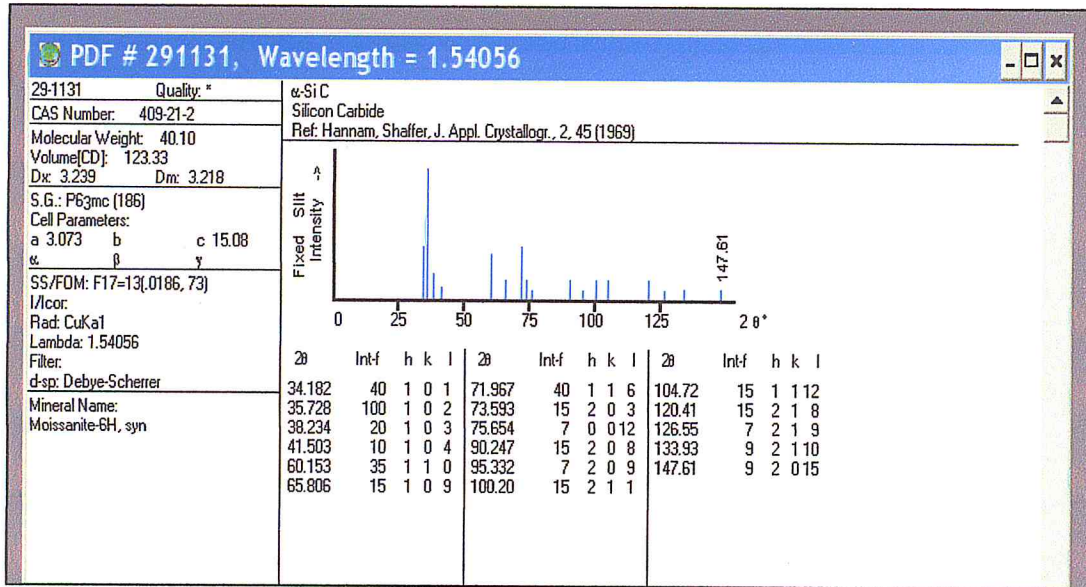


Figure III-15: Spectre DRX de la micropoudre de SiC de 7 μ m utilisée pour nos expériences

La Fig. III-16 représente le spectre de diffraction des rayons X de Ag/6H-SiC. En comparant les positions des pics avec celles rapportés sur les fiches JPDS, relatives à celle de l'Ag et du 6H-SiC, on peut déduire la présence de particules d'Ag déposées sur la micropoudre de SiC présentant une structure cubique d'après les données de la fiche JPDS de l'Ag avec un paramètre de maille $a = 4.0862 \text{ \AA}$, qui est en parfaite accord avec la valeur standard de la carte JCPDS N° 04-0783 de l'Ag ($a = 4.0862 \text{ \AA}$) et son groupe spatial (Fm3m). On n'observe pas d'autres pics de diffraction en dehors de ceux de l'Ag et du SiC, ce qui confirme sa pureté avec les pics caractéristiques bien identifiés. De plus, d'après le spectre, on peut noter que l'enrobage a été bel et bien réalisé et que la plupart de la micropoudre de SiC a été bien recouverte de nanoparticules d'argent de tailles estimées inférieures à 100 nm. Le pic le plus intense est situé à $2\theta = 30.18^\circ$ et correspond à la raie (200), ce qui montre que la majorité des cristallites d'Ag/SiC sont orientées selon la direction (200). On peut dire que la fine couche mince de nanoparticules d'Ag présente une orientation préférentielle (texturation) selon le plan (200). Les spectres DRX de nos poudres présentent tous une structure typiquement polycristalline avec une excellente cristallinité.

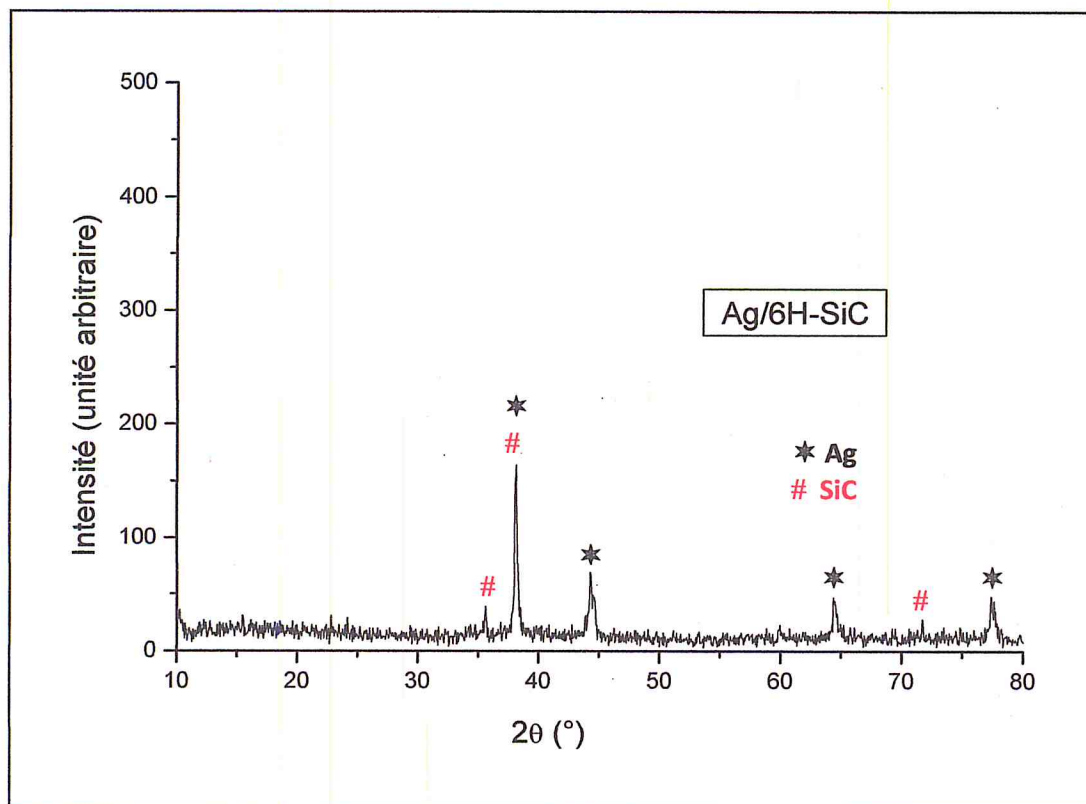


Figure III-16: Spectre DRX de la micropoudre de SiC de 7µm enrobée de nanoparticules d'Ag

La présence de pics aux angles 2θ de valeur 38.1° , 44.09° , 64.36° , 77.29° correspondent aux plans (111), (200), (220), (311) de l'argent (Ag), respectivement. Ainsi, le spectre DRX confirme la structure cristalline de l'Ag. Tous les pics observés dans le spectre DRX peuvent être indexé pour une structure cubique à faces centrées de l'argent (Ag) comme mentionné dans la littérature (JCPDS, File No. 4-0783) (Fig. III-17). Le paramètre de maille calculé à partir de ces données est de $a=0.4085$ nm, qui coïncide exactement à la valeur standard de $a=0.4086$ nm. La taille de cristallites est évaluée en utilisant la formule de Debye Scherrer.

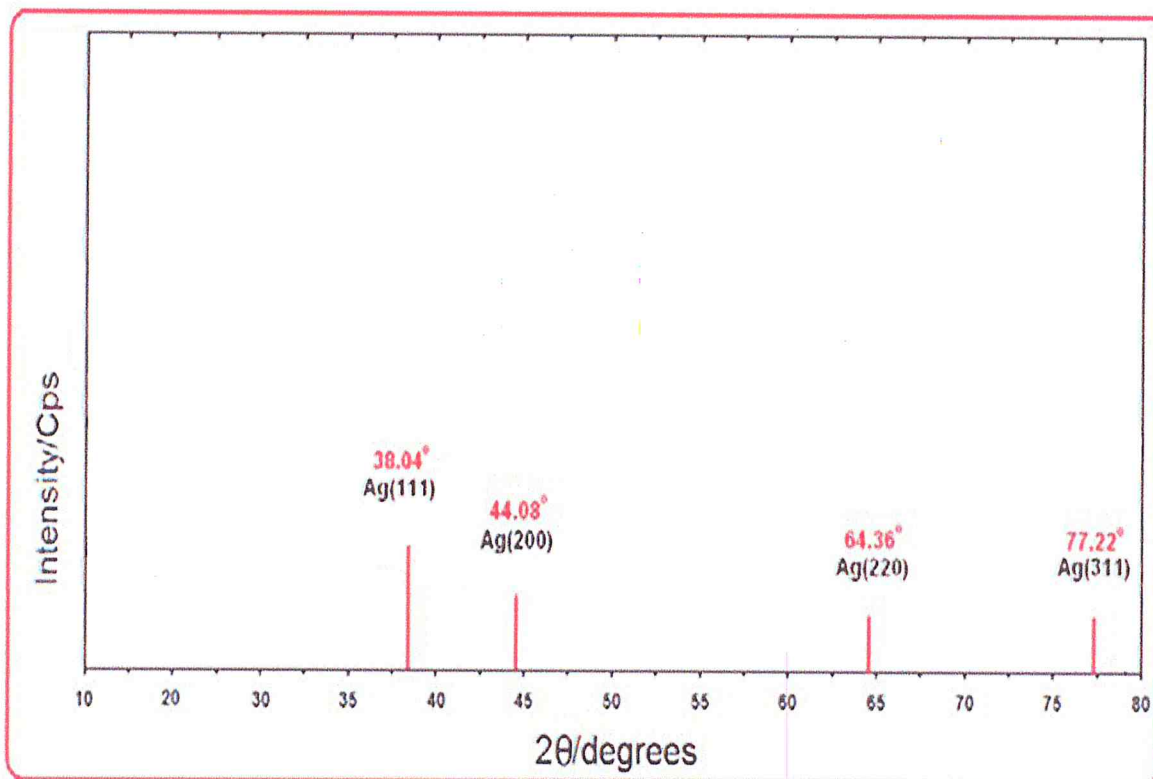


Figure III-17: Spectre DRX de nanoparticules d'Ag

La Fig. III-18 montre l'analyse DRX de la micropoudre de SiC enrobée de nanoparticules d'Ag attaquée dans une solution HF concentré/ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sous lumière UV de longueur d'onde $\lambda=365$ nm pendant une durée de 10 min à $T=80^\circ\text{C}$, a révélé l'augmentation de l'intensité des pics obtenus dans ce cas par rapport à ceux obtenus dans le diagramme du Ag/6H-SiC avant attaque chimique. Ceci est dû sûrement au changement de l'état de surface survenu après l'attaque chimique sous illumination, on a enregistré l'apparition de pic assez important en intensité à $2\theta = 45^\circ$, qui correspond à l'Ag, confirmant ainsi que l'attaque chimique a lieu influençant ainsi l'orientation de la fine couche d'Ag déposée sur le 6H-SiC.

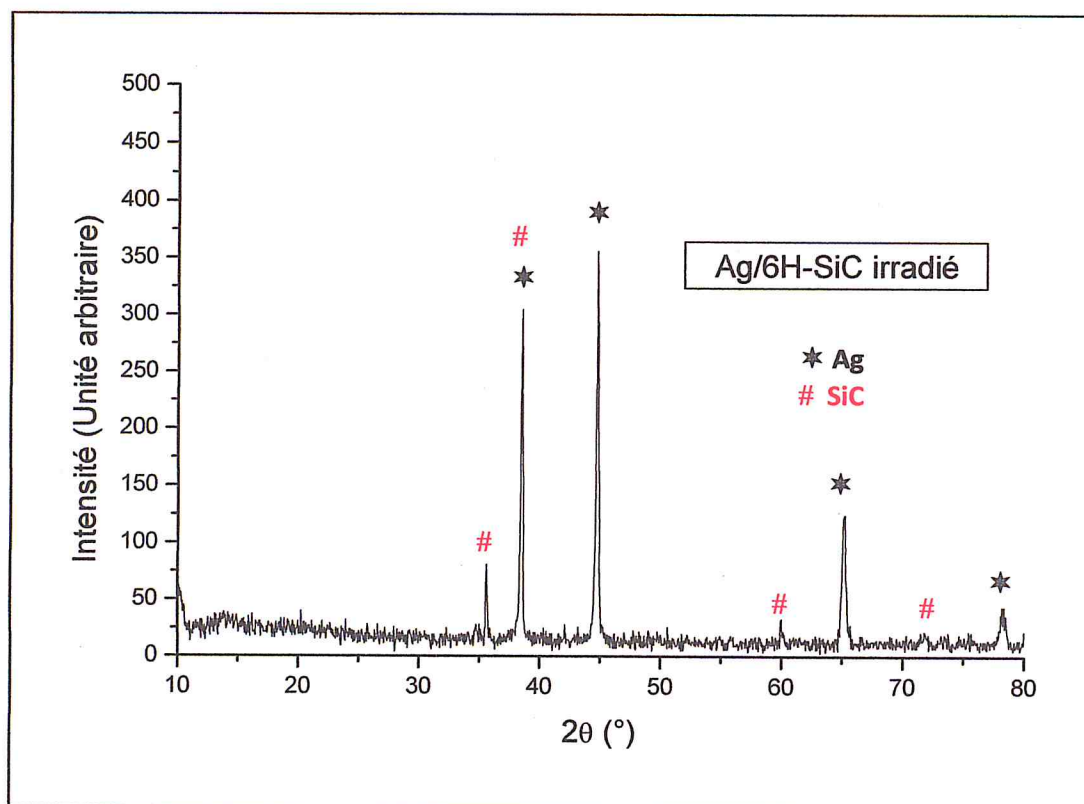


Figure III-18: Spectre DRX de la micro-poudre de SiC de 7μ décorée avec des nanoparticules d'Ag attaquée dans une solution HF/ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sous lumière UV de $\lambda = 365$ nm pendant $t = 10$ min à $T = 80^\circ\text{C}$

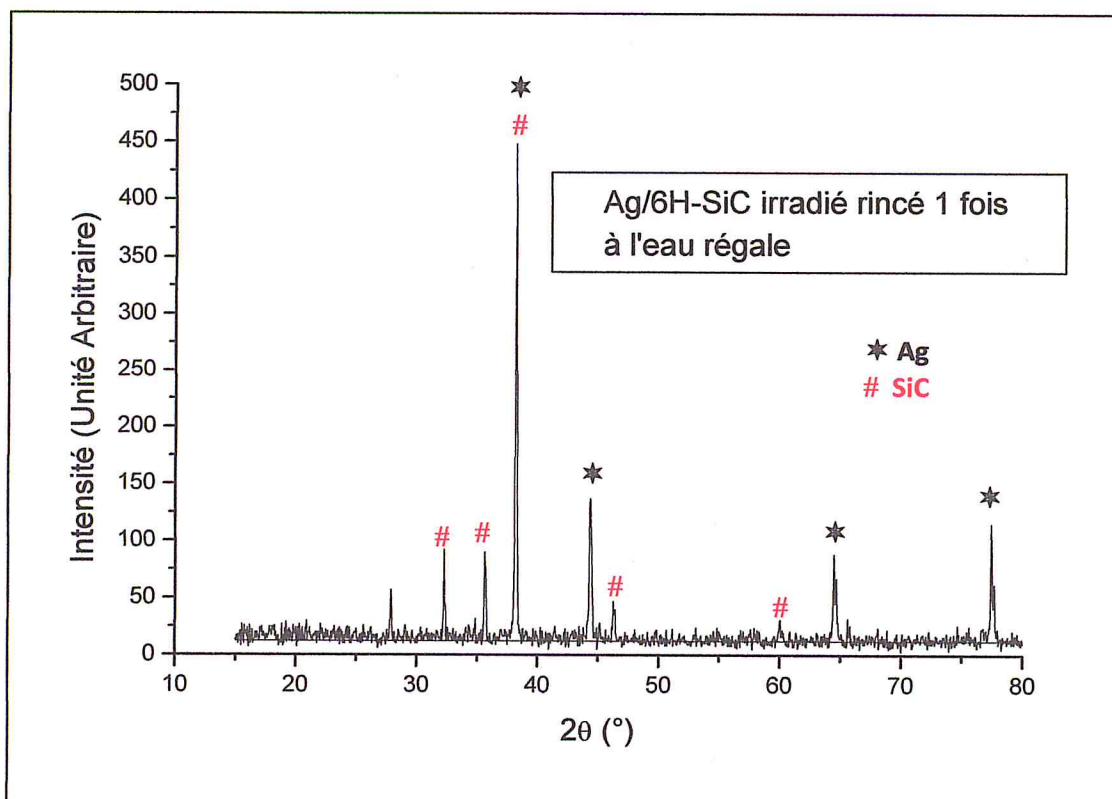


Figure III-19: Spectre DRX de la micro-poudre de SiC de 7μ décorée avec des nanoparticules d'Ag attaquée dans une solution HF/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sous lumière UV de $\lambda = 365$ nm pendant $t = 40$ min à $T = 80^\circ$

Conclusion :

Dans cette partie, nous avons entrepris une étude de l'effet l'attaque chimique dans différentes solution à base HF/oxydant sur la morphologie des microparticules de SiC. Nous avons procédé chimiquement au dépôt métallique par electroless. Les résultats obtenues sur la base des caractérisations faites par MEB, DRX ont révélé l'efficacité de cette méthode pour le dépôt métallique de nanoparticules d'argent sur la surface de la microparticule de SiC. Le choix des conditions d'attaque de la surface des microparticules de SiC est primordiale pour réaliser une porosification efficace. L'utilisation cependant de la solution d'attaque HF/K₂S₂O₈ donnerai une bonne porosification de surface de la micropoudre de SiC et ce à T=80°C et sous une lumière UV de longueur d'onde $\lambda=254$ nm.

Référence :

- [33] H. Morinaga, M. Suyama, T. Ohmi, *J. Electrochem. Soc.* (1994) 141.
- [34] K. Peng, Y. Yan, S. Gao, J. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* (2003) 13.
- [35] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *Adv. Mat.* 15 (2003), 353.
- [36] T.S. Ahmadi, Z.L. Wang, T.C. Green, A. Henglein, M.A. El-Sayed, *Science* 272 (1996) 1924.
- [37] D. Yu, V.W.W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 13200.
- [38] R. Jin, S. Egusa, N.F. Scherer, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 9900.
- [39] S. Chen, D.L. Carroll, *Nanoletters* 2 (2002) 1003.
- [40] G. S. Métraux, C.A. Mirkin, *Adv. Mat.* 17 (2005) 412.
- [41] C. Ducamp-Sanguesa, R. Herrera-Urbina, M. Figlarz, *J. Sol. State. Chem.* 100 (1992) 272.
- [42] Y. Sun, Y. Yin, B.T. Mayers, T. Herricks, Y. Xia, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4736.
- [43] Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, Y. Xia, *Nanoletters* 2 (2002) 165.
- [44] B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers and Y. Xia, *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 454.
- [45] Y. Xiong, J. Chen, B. Wiley, Y. Xia, Y. Yin, Z-Y Li, *Nanoletters* 5 (2005) 1237.
- [46] J. Chen, T. Herricks, M. Geissler, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 10854.
- [47] T. Herricks, J. Chen, Y. Xia, *Nanoletters* 4 (2004) 2367.
- [48] A. Keffous, Thèse de Doctorat, « *Croissance et Etude Propriétés Electriques, Optiques, et Structurales de Couches Minces de Carbure de Silicium. Application à la Formation de SiC Poreux* ». USTHB, Faculté de Physique, (2009).
- [49] B. Karvaly, I. Hevesi *Z. Naturforsch. A.*, 26 (1971) 245.
- [50] R. J. Joseyphus, K. Shinoda, D. Kodama, B. Jeyadevan. *Mater. Chem. Phys.* 123 (2010) 487.
- [51] Z. D. Sha, X. M. Wu, L. J. Zhuge, *Physics Letters A.* 346 (2005) 86.
- [52] L. J. Zhuge, X. M. Wu, Q. Li, W. B. Wang, S. L. Xiang, *Physica E.* 23 (2004) 86.

CHAPITRE IV

**PASSIVATION DE LA MICROPOUDRE DE
SIC NANOSTRUCTURÉE**

Cette partie du travail consiste, en premier lieu, à réaliser des dépôts des couches minces à base de micropoudre de SiC. En second lieu, l'étude des propriétés optiques des couches minces ainsi obtenues a été réalisée.

IV-1 Définition de la passivation

La passivation par définition est une technique de protection de la surface. Il est bien connu que la densité des états de surface d'un semiconducteur peut changer par l'intrusion de diverses contaminations environnementales. Comme les performances des diodes photoémettrices ou photo-déetectrices de rayonnement à semiconducteur, sont particulièrement vulnérables à la moindre variation des états de surface, il s'avère très important donc, de protéger les surfaces de ce type de dispositifs afin d'éliminer leur vulnérabilité à tout environnement hostile, et ce, en utilisant la technique de passivation. Et même si certain matériau, comme le SiC, sont connus pour leur résistance dans les milieux les plus hostiles, il est toujours utile de protéger leur surfaces pour une meilleures performance.

IV-2 Les techniques de passivation

Les couches passivantes sont très utilisées dans l'industrie de la micro-électronique pour l'amélioration des performances, et de la fiabilité de divers types de dispositifs. Plusieurs matériaux et techniques ont été utilisés pour l'application de ces couches. Parmi les méthodes les plus répondues on peut citer :

- La passivation par les oxydes [53]
- La passivation par les semiconducteurs amorphes [54]
- La passivation par les polymères [55].

Nous avons opté, dans notre travail, pour la passivation des microparticules de SiC par l'emploi d'un polymère hydrosoluble. Nous allons détailler, dans ce qui suit, la méthode utilisée pour passiver la micropoudre de SiC, le choix de la méthode ainsi que le protocole expérimentale suivie pour déposer les couches minces en vue.

IV-3 Passivation suivant la méthode sol-gel modifiée

Dans notre travail, nous avons entrepris la passivation de la micropoudre de SiC, nanostructurée, en se basant sur la méthode dite sol-gel mais modifiée, et ce, en utilisant des produits de départ prêts pour l'emploi, c'est-à-dire, absence de réaction chimique au cours du procédé. En effet, lors d'une synthèse par voie sol-gel ordinaire, les précurseurs moléculaires

contenus dans la solution de départ « le sol » polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau « le gel ». Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau inorganique solide. Dans notre cas, la solution de départ est déjà polymérisée, c'est-à-dire le gel est directement obtenu à partir d'un polymère hydrosoluble facile à mettre en œuvre, comme le polyvinyle alcool, alias PVA. C'est pour cette raison qu'on a parlé de procédé sol-gel modifié. Ce dernier est particulièrement bien adapté pour l'enrobage et la passivation homogène d'un matériau, qu'il soit sous forme de poudre et/ou de films minces, tout en garantissant des performances optiques élevées.

D'une manière générale, la solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films minces par différentes méthodes, à savoir, le *dip-coating* ou le *spin coating* :

- Le "*dip-coating*" ou trempé : procédé moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt.
- le "*spin-coating*" ou centrifugation : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt.

La grande diversité de matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications. Un secteur particulièrement exploité est celui de l'optique. L'incorporation de colorants, de semiconducteurs, de particules métalliques, de terres rares permet de développer des systèmes, tels des cellules solaires, des lasers, des miroirs à conjugaison de phase, des luminophores, ...

IV-3-1 Le choix du procédé

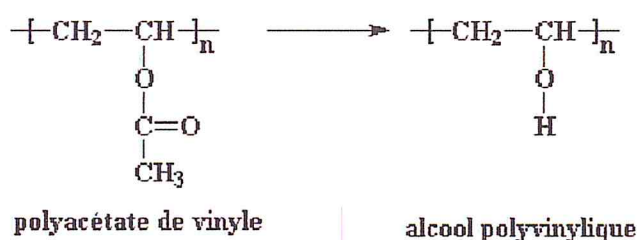
L'élaboration des couches minces de SiC utilisées en tant que couches sensibles dans les photodiodes ont été principalement déposées par les méthodes de pulvérisation cathodique d'une cible solide où par une décharge dans un gaz, ce qui nécessite des moyens matériels énormes. Pour cette raison, la méthode de dépôt par passivation chimique par spin coating, de micropoudre de SiC dispersée dans un polymère en solution aqueuse, se présente comme une alternative ayant les avantages suivants:

- ✓ Mise au point relativement simple et facilement réalisable.
- ✓ Banc de dépôt non encombrant, non dangereux et surtout à bas prix.
- ✓ Donne des résultats satisfaisants.

Toutes ces considérations nous ont amenés à opter pour cette technique comme moyen d'élaboration des couches minces à base de micropoudre de SiC.

IV-3-2 Le choix du polymère : L'alcool polyvinylique

Les alcools polyvinyliques résultent de la polyaddition de monomères contenant une liaison éthylique, tel l'alcool vinylique ($\text{CH}_2=\text{CHOH}$). La fabrication industrielle de l'alcool polyvinylique s'effectue actuellement par saponification (totale ou partielle) de l'acétate de polyvinyle. Il en résulte des produits contenant d'autant moins de groupements acétyles que le degré d'hydrolyse est plus élevé.



L'alcool polyvinylique (PVA) est un polymère soluble dans l'eau (il forme des liens H avec celle-ci) et insoluble dans les solvants organiques courants. Il s'avère que la solubilité du copolymère (alcool vinylique et acétate de polyvinyle) dans l'eau augmente avec l'indice d'hydrolyse et diminue avec le degré de polymérisation.

L'alcool polyvinylique (PVA) a de nombreuses applications. Il possède notamment un pouvoir de collage élevé et est employé pour la fabrication de nombreuses colles. On l'utilise également comme agent épaississant, mais aussi pour le traitement d'emballages de produits alimentaires étant donné qu'il donne des films transparents et stables à la lumière et que l'on obtient des revêtements résistants aux huiles et graisses et qu'ils sont insolubles dans la plupart des solvants [56].

IV-4 Protocole expérimentale

IV-4-1 Formation du gel

La première étape de fabrication des films est la préparation de la solution de PVA. Les indications du fournisseur sont suivies pour dissoudre le PVA dans l'eau. On utilise de l'eau désionisée dans laquelle on ajoute le PVA sous forme solide. Le gel de PVA utilisé dans la préparation des couches minces à base de SiC a été préparé suivant le mode opératoire suivant : nous avons introduit dans un becher de 100 cc une quantité de 0.5 g de PVA ($M_m=17000\text{g/mol}$) dans 50 ml d'eau désionisée. La solution est chauffée à 60°C sous

agitation continue pendant 30 min, puis la température est augmentée durant 1h progressivement jusqu'à 90°C. Cette température est maintenue pendant 1h, puis la solution est laissée à refroidir à l'air libre jusqu'à ce qu'elle atteigne la température ambiante une fois que ce dernier commença à devenir visqueux. Afin d'avoir un gel d'une certaine viscosité, le mélange est introduit dans un flacon muni d'un couvercle hermétique et conservé pendant toute une nuit. On obtient ainsi un gel assez visqueux prêt à être utilisé.

IV-4-2 Formation des couches minces

Les manipulations que nous avons entreprises consistent tout d'abord en la mise au point d'une suspension disons instable (PVA/SiC) constituée de micropoudre de SiC porosifiée dispersée dans du PVA sous forme de gel. On avait constaté qu'après laisser ce GEL pendant une certaine durée « t », les particules de SiC, parfaitement enrobées par le PVA, finissent par se précipiter au fond du tube à essai.

En se basant sur cette Observation, nous avons constaté qu'un même phénomène est obtenu lorsque quelques gouttes de ce même GEL seront déposées sur un substrat en verre comme c'est schématisé dans la **Fig. IV-1**, avant d'entamer la déposition par spin coating des couches minces en vue, illustrée clairement dans la **Fig. IV-2**. Le GEL dit " humide", sous forme de couche mince, est ensuite transformé en matière sèche amorphe par évacuation du solvant (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel).

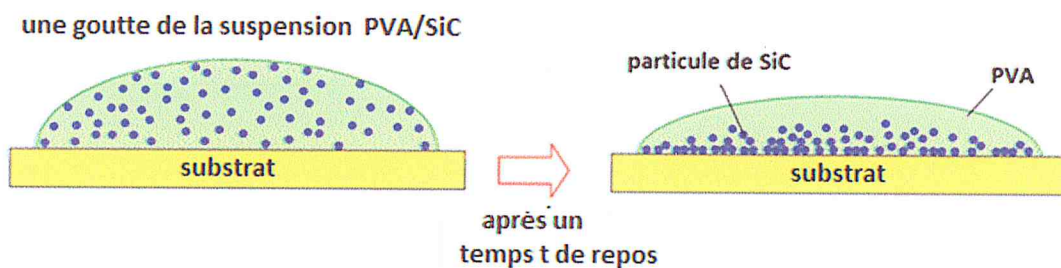


Figure IV-1 : Schématisation du processus de passivation des particules de SiC par le PVA

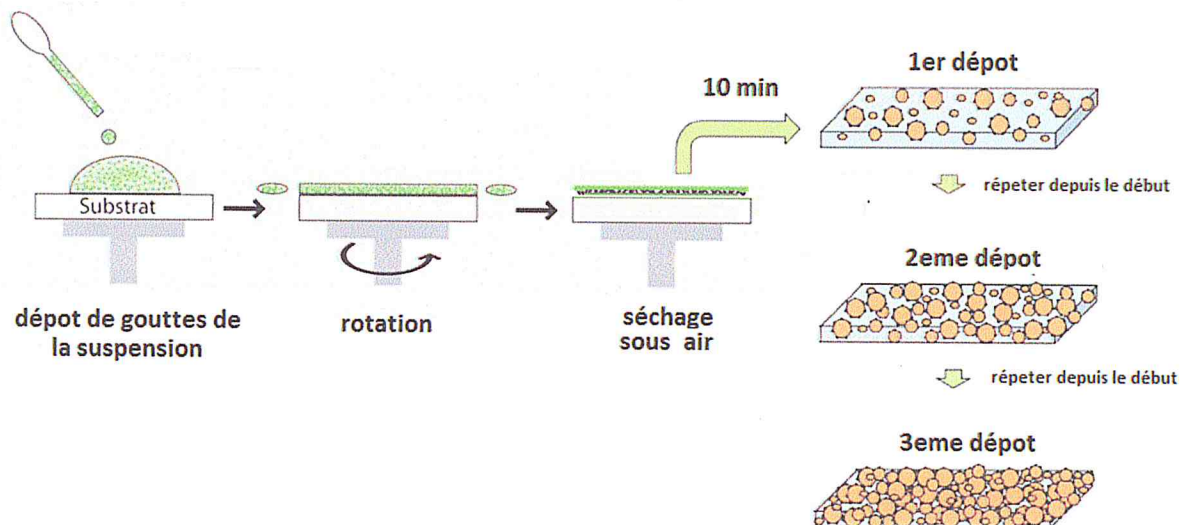


Figure IV-2 : Schématisation du procédé de dépôt par spin coating des couches minces obtenues par passivation des particules de SiC par le PVA

Nous avons rapporté dans la **Fig. IV-3**, les différentes étapes suivies pour l'élaboration des couches minces à base des différentes microparticules de SiC obtenues dans le chapitre précédant, en utilisant la méthode spin coating et ce, à l'aide d'un spin coater (CRTSE) comme c'est illustré ci-après.

Une goutte de solution est déposée sur un substrat en verre qui est ensuite mis en rotation, ce qui a pour effet d'étaler la solution. Lorsque le film liquide est formé, le solvant s'évapore. Les films minces subissent un recuit à 100°C.

À la fin du processus un film mince et plat est obtenu. L'étalement de la solution dépend de la vitesse et l'accélération initiale de la rotation, de la nature chimique de la solution et du substrat, mais aussi de la viscosité de la solution. Un modèle pour décrire la formation d'un film de liquide newtonien a été proposé par Emslie et al. [57]. Ils ont défini une équation dans laquelle l'épaisseur du liquide dépend de la vitesse de rotation ω , de la densité du liquide et de η_0 la viscosité initiale du liquide.

Les paramètres sélectionnés pour nos préparations d'échantillons sont une vitesse de rotation $\omega = 1000$ tr/min et une accélération $a = 500$ tr.min/s et temps de total de rotation de $t = 120$ s. Le temps total de rotation est volontairement long afin de s'assurer du séchage complet du film.

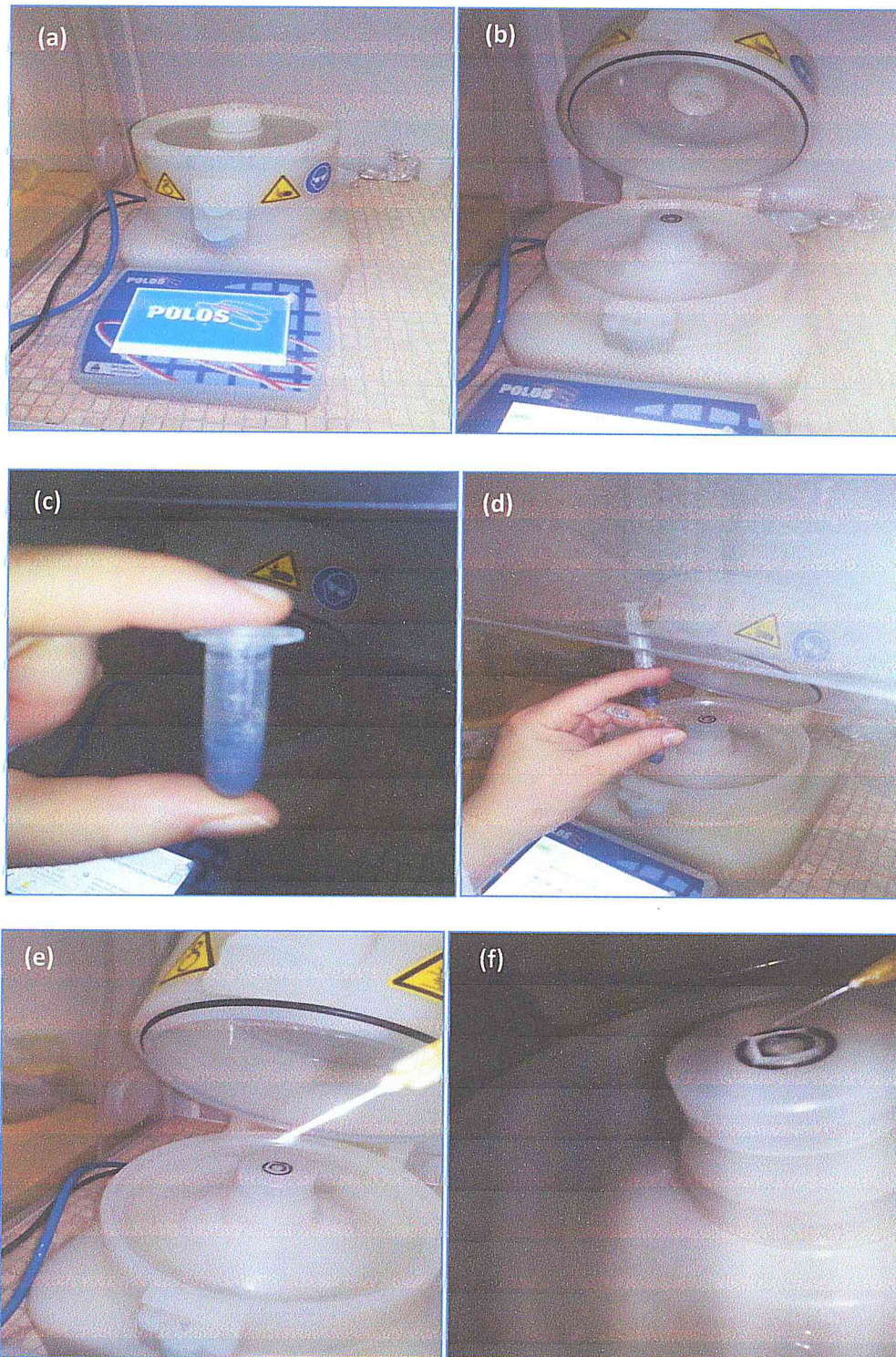


Figure IV-3: Ensemble d'images retraçant les différentes étapes de déposition des couches minces

(a) et (b) les images du spin coater

(c) et (d) préparation de la suspension PVA/microparticules de SiC

(e) et (f) prélèvement et déposition des gouttes de la suspension préparée

IV-5 Caractérisation des couches minces

IV-5-1 Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

Nous avons observé au MEB (de l'Université de Blida) un des films minces de micropoudre de SiC passivée par le PVA et déposée par spin coating. La **Fig. IV-4** illustre celle obtenue avec 10% de la micropoudre de SiC n'ayant subi aucune attaque chimique, passivée par le PVA. On voit clairement un étalement homogène de la micropoudre sur toute la surface du substrat (verre) montrant ainsi que, la méthode adaptée pour déposer nos films minces de SiC, peut être employée dans la fabrication d'un dispositif optoélectronique. On remarque l'existence, tout de même, de quelques points de concentration résultants d'un cumule de microparticules de SiC entassées les unes aux autres mais sans risque d'altérer les propriétés de la couche mince (vu qu'ils sont minimes).

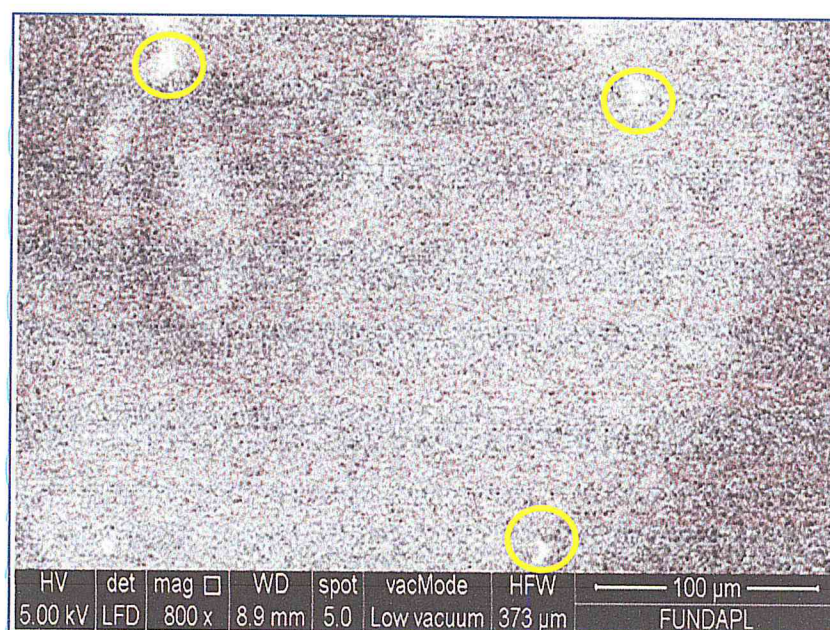


Figure IV-4 : Observation au MEB d'une couche mince de SiC obtenue par passivation de la micropoudre avec du PVA

IV-5-2 Caractérisation par absorbance des échantillons élaboré UV-Visible

Nous avons utilisé la spectroscopie UV-Visible-PIR pour observer les propriétés optiques de nos échantillons. Nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-visible proche infrarouge en transmission de type Cary 500 – Varian du CRTSE-Alger, qui permet de déterminer quelques paramètres optiques tels que : l'épaisseur, l'indice statique, le coefficient d'absorption et le gap optique. La **Fig. IV-5** montre les spectres de transmission des couches minces : de PVA pure, et micropoudre de SiC passivée par le PVA.

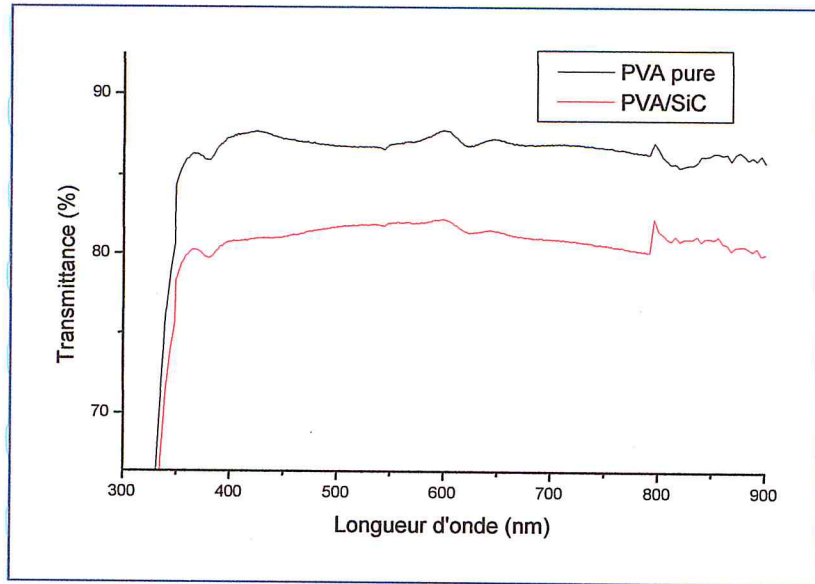


Figure IV-5 : Spectre UV Visible de couches minces (a) PVA pure et (b) PVA/SiC_{non traité}

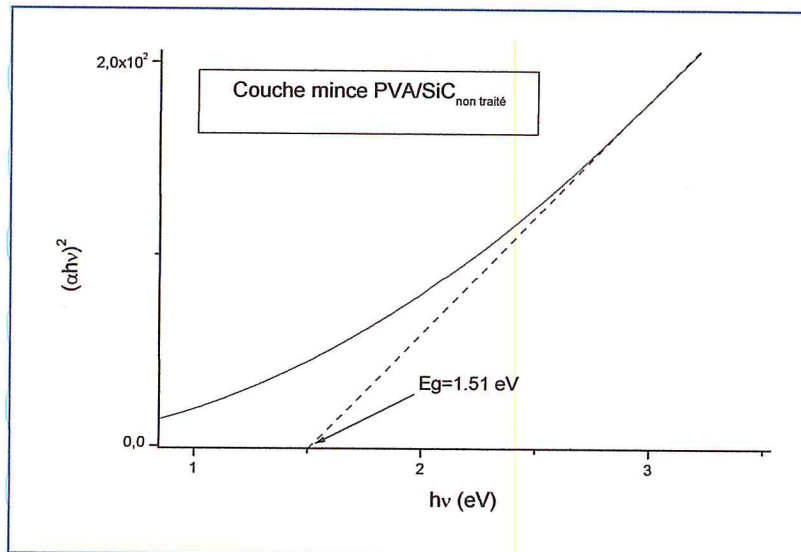


Figure IV-6 : Détermination du gap par le tracé de $(\alpha hv)^2$ en fonction de $h\nu$

D'après ces spectres, on observe que les deux types de couches minces absorbent principalement dans le domaine du visible avec des transmittances de près de 90% et de 80% respectivement. La présence de la couche mince de la micropoudre de SiC passivée par PVA est constatée par la diminution de la transmission. L'homogénéité de la transmission dans la gamme spectrale observée confirme l'homogénéité de la couche mince déposée. Ceci indique des évolutions comparables pour les autres films minces élaborés. Le gap de la couche mince PVA/SiC est estimé à 1.51 eV. Ce qui prédit une éventuelle utilisation de ce type de film mince dans des cellules destinées pour une application dans le photovoltaïque.

Nous rapportons dans ce qui suit les différents spectres de transmission des couches minces étudiées en fonction de la température, de la longueur d'onde de la lumière UV et de la nature de l'oxydant. Ces caractérisations nous seront très utiles pour pouvoir interpréter les caractérisations par photoluminescence de ces films minces prévue plus loin.

IV-5-2-1 Traitement dans HF/Na₂Cr₂O₇

a) Influence de la longueur d'onde de la lumière UV

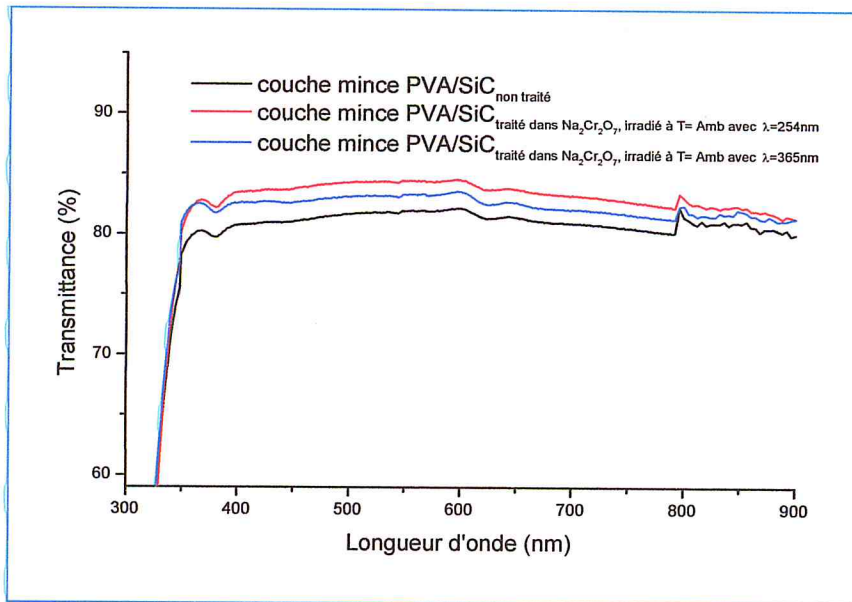


Figure IV-7 : Comparaison des spectres de transmittance des différents films minces de PVA/SiC

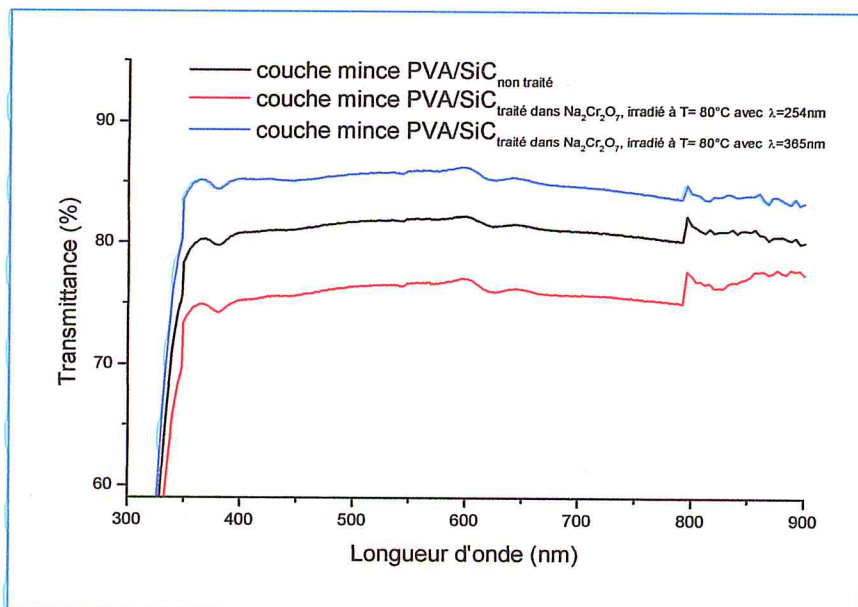


Figure IV-8 : Comparaison des spectres de transmittance des différents films minces de PVA/SiC

b) Influence de la température

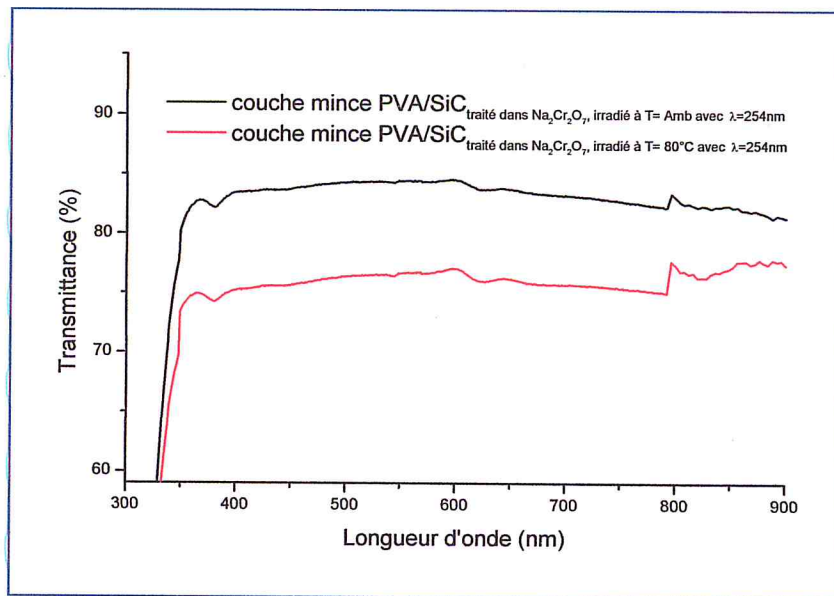


Figure IV-9 : Comparaison des spectres de transmittance des différents films minces de PVA/SiC

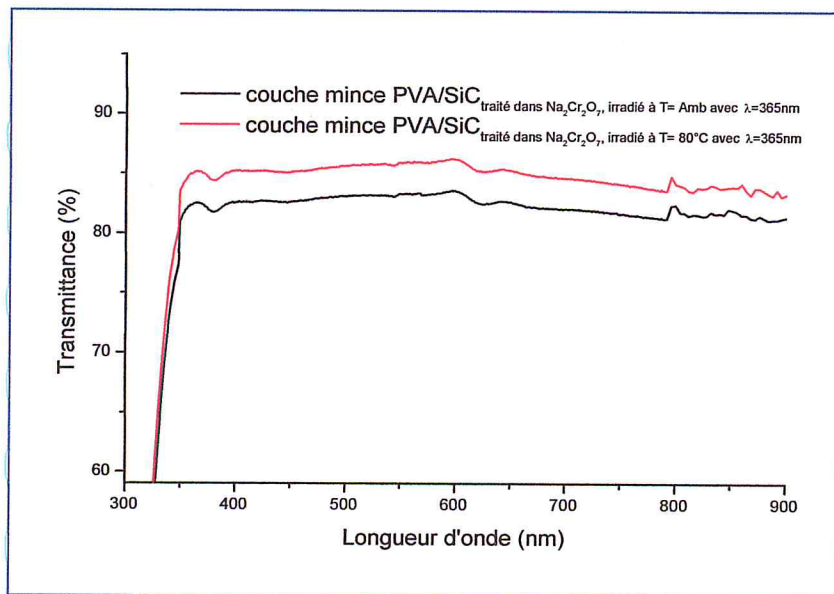


Figure IV-10 : Comparaison des spectres de transmittance des différents films minces de PVA/SiC

Détermination du gap optique

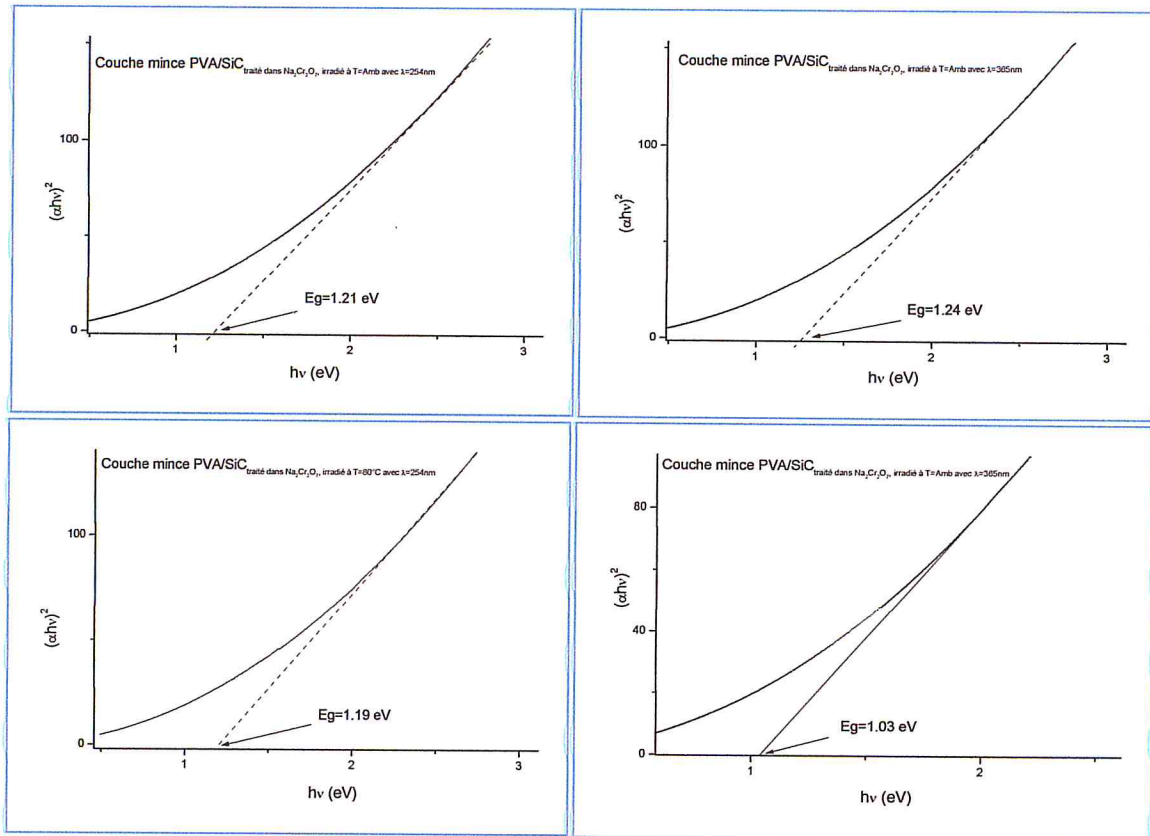


Figure IV-11 : Détermination du gap optique des différents films minces par le tracé de $(\alpha hv)^2$ en fonction de $h\nu$

Nous avons dressé un tableau récapitulatif de l'ensemble des gaps optiques calculés pour chacune des couches minces élaborées. On remarque que le gap dépend grandement de la longueur d'onde, de la température ainsi que de la nature de l'oxydant.

	Solution HF/Na ₂ Cr ₂ O ₇			
	254 nm		365 nm	
Longueur d'onde				
Température	Amb	80°C	Amb	80°C
Eg (eV)	1.21	1.19	1.24	1.03

Tableau IV-1: Résumé des gaps optiques calculés obtenues dans le cas HF/Na₂Cr₂O₇

IV-5-2-2 Traitement dans HF/K₂S₂O₈

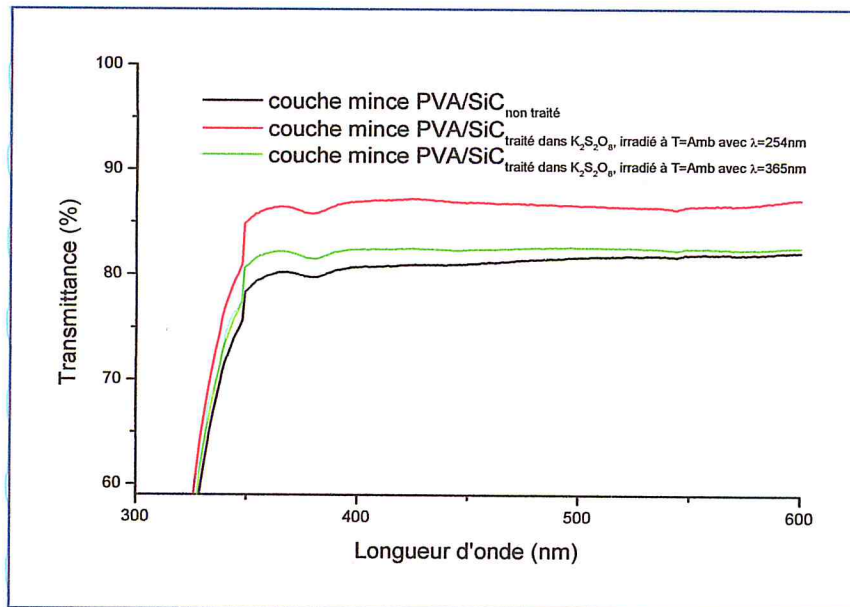


Figure IV-12 : Comparaison des spectres de transmittance des différents films minces de PVA/SiC

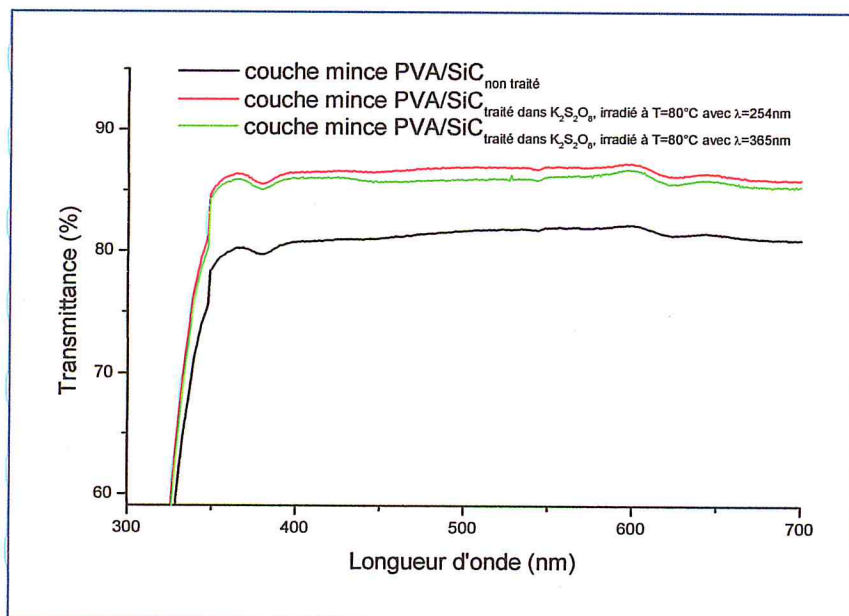


Figure IV-13 : Comparaison des spectres de transmittance des différents films minces de PVA/SiC

a) Influence de la température

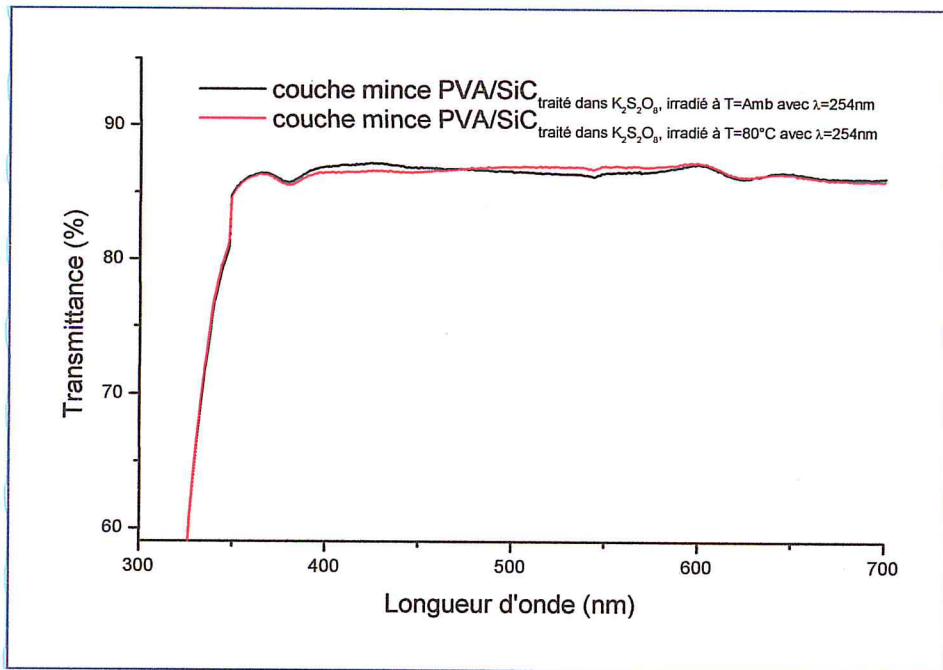


Figure IV-14 : Comparaison des spectres de transmittance des différents films minces de PVA/SiC

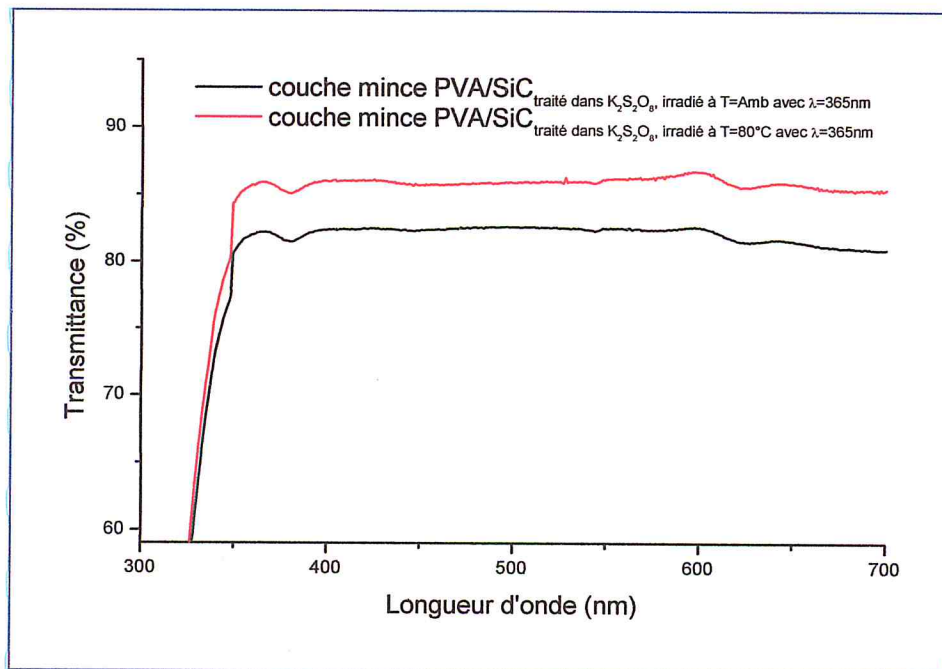


Figure IV-15 : Comparaison des spectres de transmittance des différents films minces de PVA/SiC

Détermination du gap optique

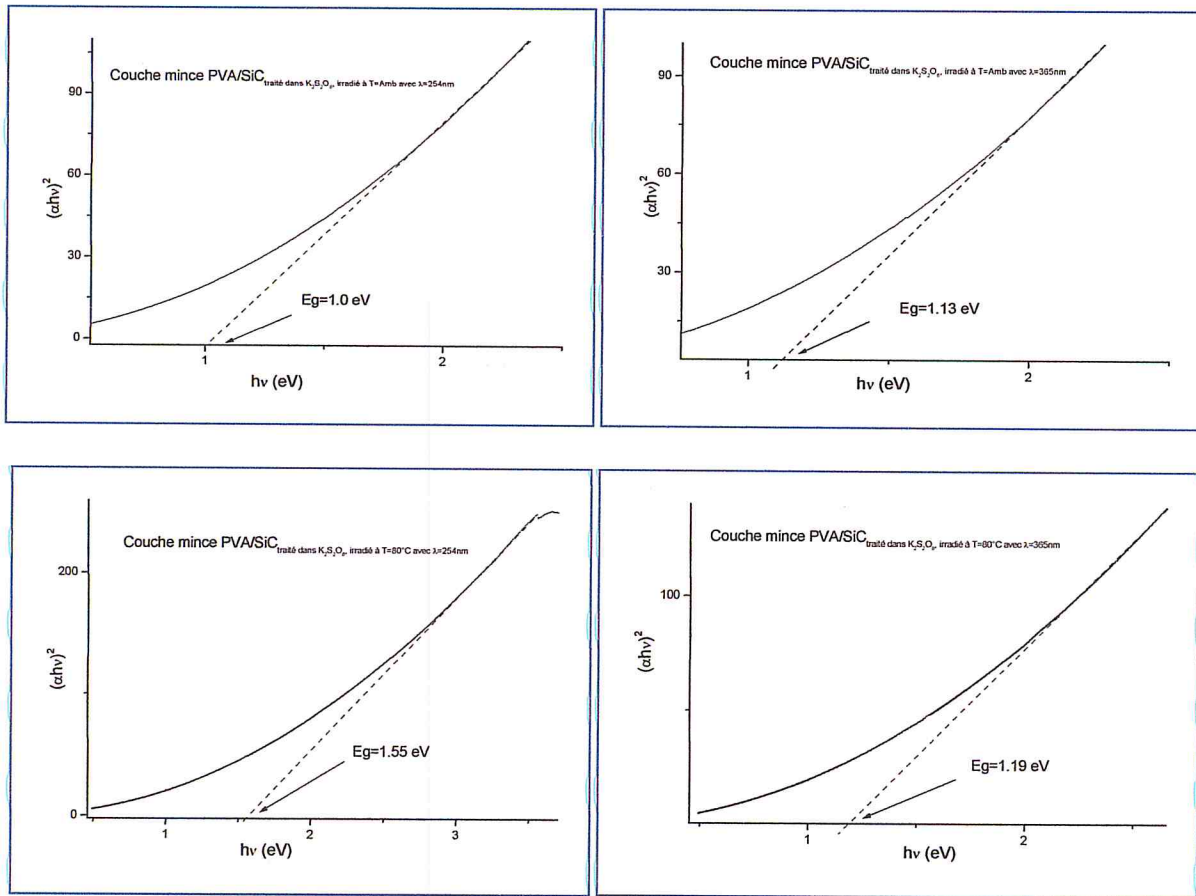


Figure IV-16 : Détermination du gap par le tracé de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv

Nous avons dressé un tableau récapitulatif de l'ensemble des gaps optiques calculés pour chacune des couches minces élaborées. On remarque que l'énergie de gap dépend grandement de la longueur d'onde, de la température ainsi que de la nature de l'oxydant.

	Solution HF/K ₂ S ₂ O ₈			
Longueur d'onde	254 nm		365 nm	
Température	Amb	80°C	Amb	80°C
Eg (eV)	1.0	1.55	1.13	1.19

Tableau IV-2: Résumé des énergies de gap calculées obtenues dans le cas HF/K₂S₂O₈

IV-5-3 Caractérisation par photoluminescence (PL)

La photoluminescence des couches minces de SiC non traité et traité a été effectuée à l'aide d'un spectromètre *Perkin Elmer LS-50B* en utilisant une lampe de Xénon de puissance 150 Watts, de longueur d'onde d'excitation de 325 nm (3.80 eV) et un filtre de longueur d'onde de 390 nm. L'anodisation du 6H-SiC a été réalisée en fonction de l'effet du dépôt métallique (Al) et du temps d'anodisation pour une densité de courant de 10 mA/cm².

Par définition, la photoluminescence (PL) est un processus par lequel une substance absorbe des photons puis réémet des photons.

Dans le cas d'un semiconducteur, le principe est d'exciter des électrons de la bande de valence avec un photon d'une énergie supérieure à l'énergie de gap du composé, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. L'excitation fait donc passer les électrons vers un état d'énergie supérieure avant qu'ils ne reviennent vers un niveau énergétique plus bas avec émission d'un photon. Après un temps très court (de l'ordre de 10 nanosecondes, qui peut cependant être allongé à des minutes voire des heures), l'électron se recombine et retourne dans la bande de valence avec émission d'un phonon (lorsque le matériau est à gap indirect), d'un photon ou dans certains cas d'un électron Auger. La PL s'intéresse au cas d'un photon émis.

En science des matériaux, la photoluminescence est une méthode spectroscopique avec laquelle il est possible d'analyser des matériaux semiconducteurs ou isolants, en fournissant des renseignements sur les propriétés du matériau (l'énergie de bande interdite, la composition du matériau dans des alliages), les défauts superficiels radiatifs tels que les accepteurs et les donneurs, et les impuretés qui présentent des transitions internes.

Il existe un moyen simple et économique de déterminer si un composé ou un mélange est photoluminescent. Par exposition sous lampe UV, l'échantillon analysé émet de la lumière visible. Cela dit, ce n'est qu'une condition suffisante, puisqu'un composé peut ne pas présenter de photoluminescence dans la gamme du visible.

Nous avons regroupé dans ce qui suit, l'ensemble des mesures de la photoluminescence étudiée en fonction de plusieurs paramètres comme la longueur d'onde de la lumière UV, la température de la solution d'attaque ainsi que la nature de l'oxydant employé dans la solution d'attaque HF/Oxydant.

IV-5-3-1 Influence de la longueur d'onde de la lumière UV

a/ Attaque dans une solution HF/Na₂Cr₂O₇ à température ambiante

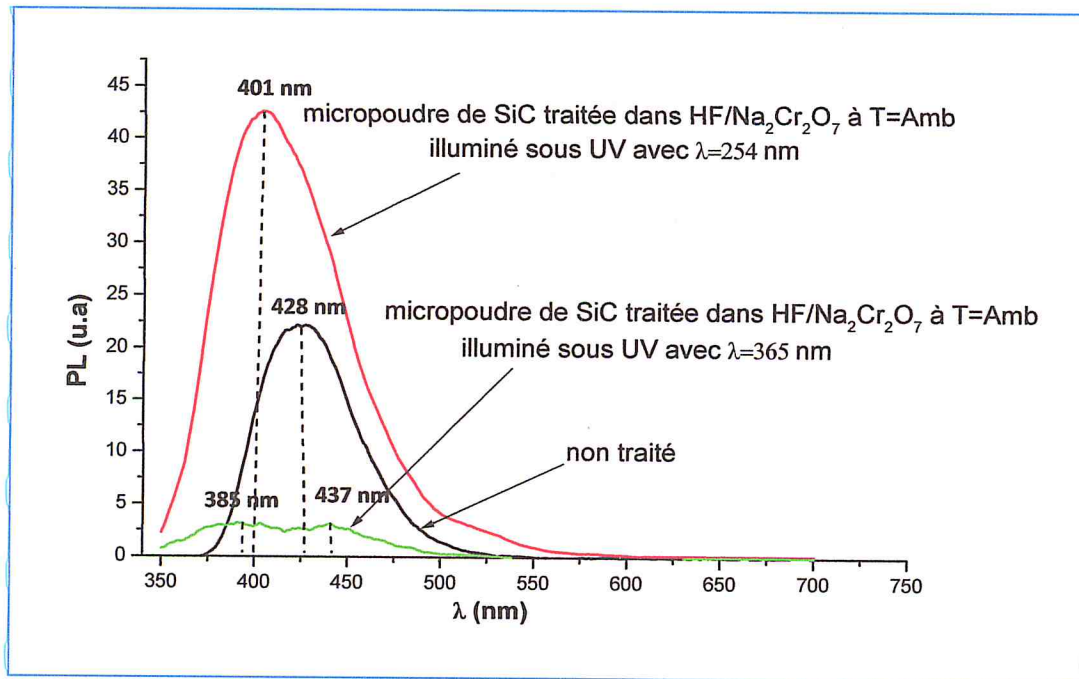


Figure IV-17 : Spectre d'émission PL de la couche mince de micropoudre de SiC attaquée dans une solution HF/Na₂Cr₂O₇ à T=Amb.

b/ Attaque dans une solution HF/Na₂Cr₂O₇ à T=80°C

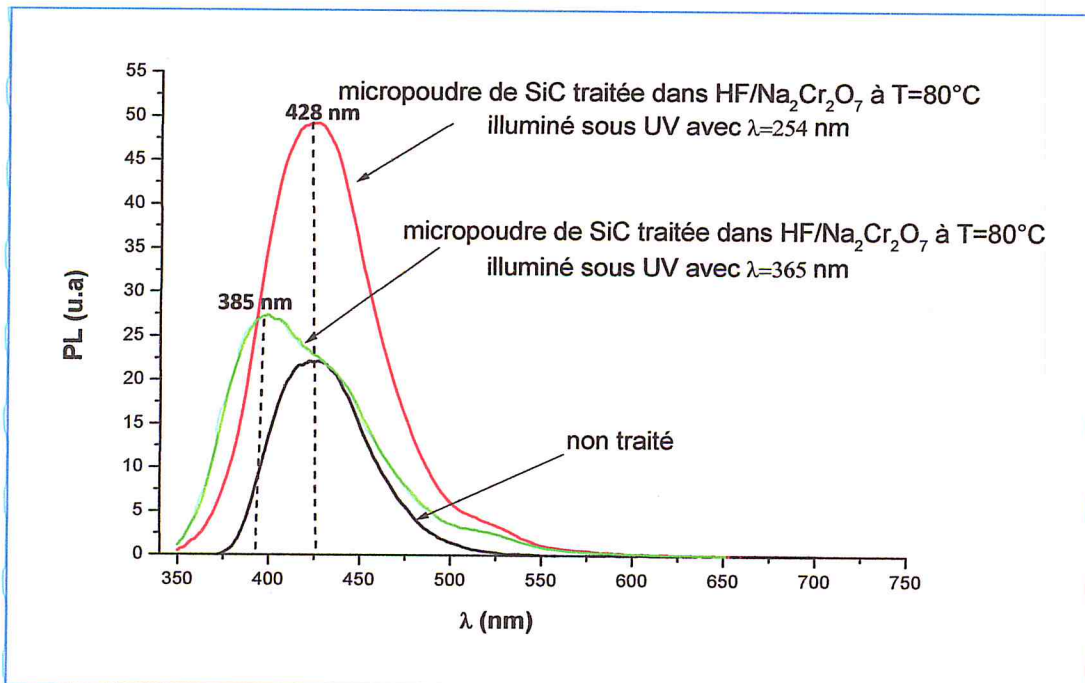


Figure IV-18 : Spectre d'émission PL de la couche mince de micropoudre de SiC attaquée dans une solution HF/Na₂Cr₂O₇ à T=80°C.

c/ Attaque dans une solution HF/K₂S₂O₈ à température ambiante

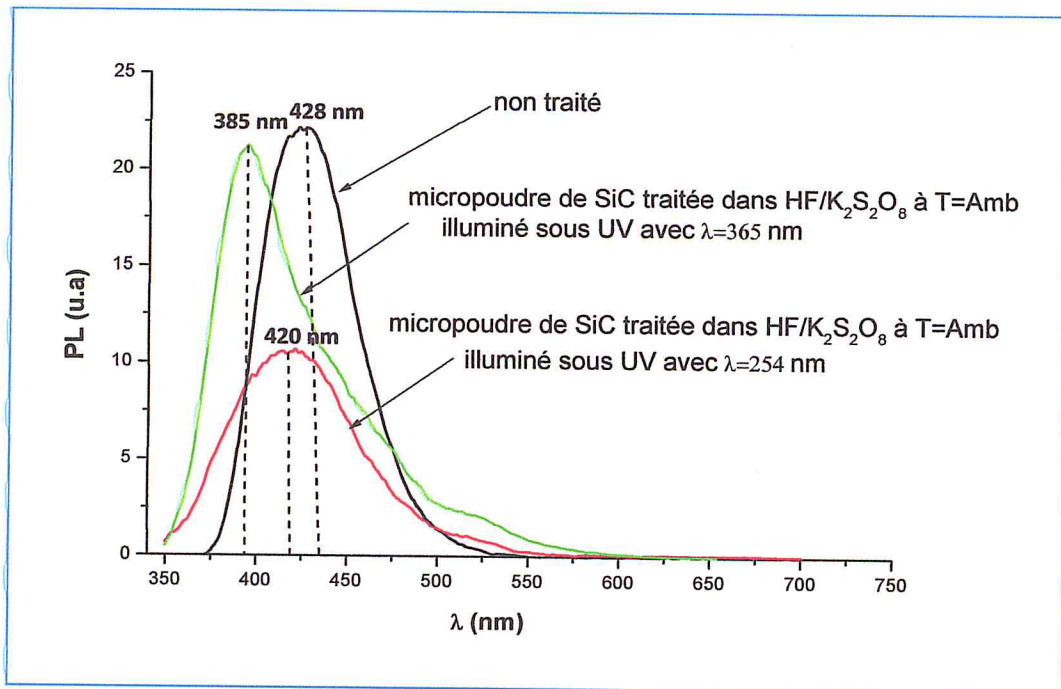


Figure IV-19 : Spectre d'émission PL de la couche mince de micropoudre de SiC attaquée dans une solution HF/K₂S₂O₈ à T=Amb.

d/ Attaque dans une solution HF/K₂S₂O₈ à T= 80°C

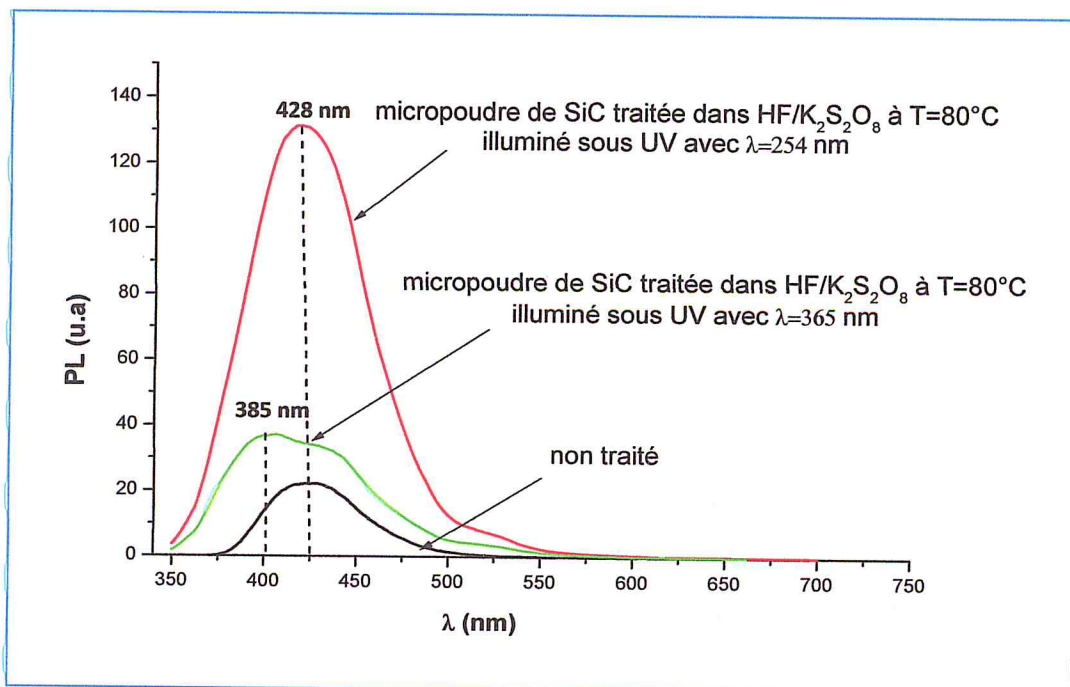


Figure IV-20 : Spectre d'émission PL de la couche mince de micropoudre de SiC attaquée dans une solution HF/K₂S₂O₈ à T=80°C.

IV-5-3-2 Influence de la température de la solution

a/ Attaque dans une solution HF/Na₂Cr₂O₇

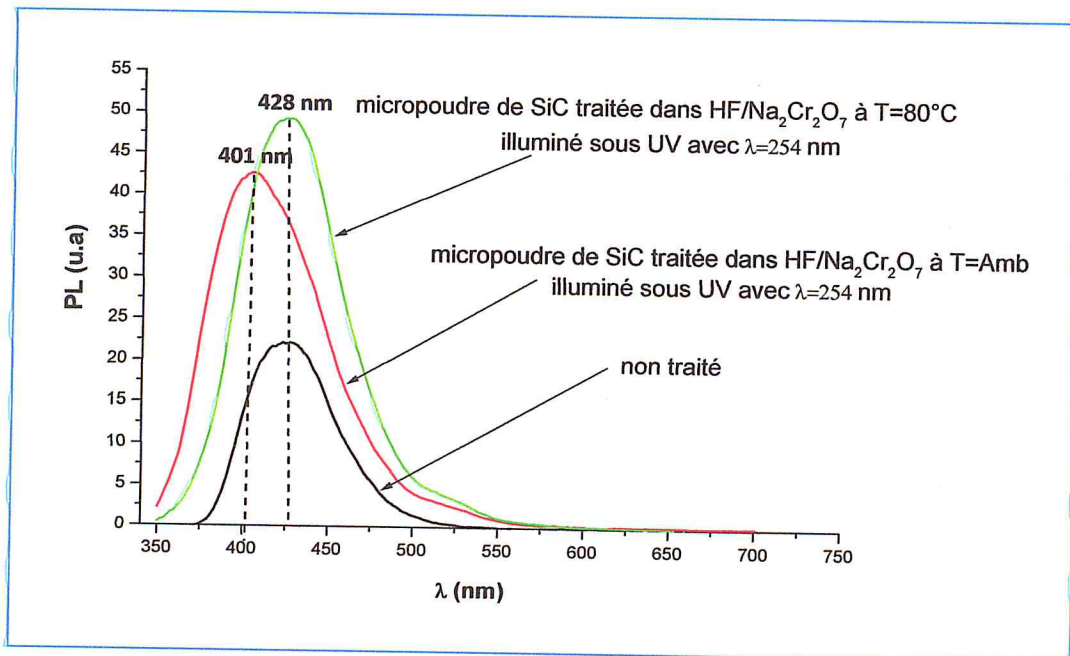


Figure IV-21 : Spectre d'émission PL de la couche mince de micropoudre de SiC attaquée dans une solution HF/Na₂Cr₂O₇ sous illumination UV de $\lambda=254$ nm.

b/ Attaque dans une solution HF/K₂S₂O₈

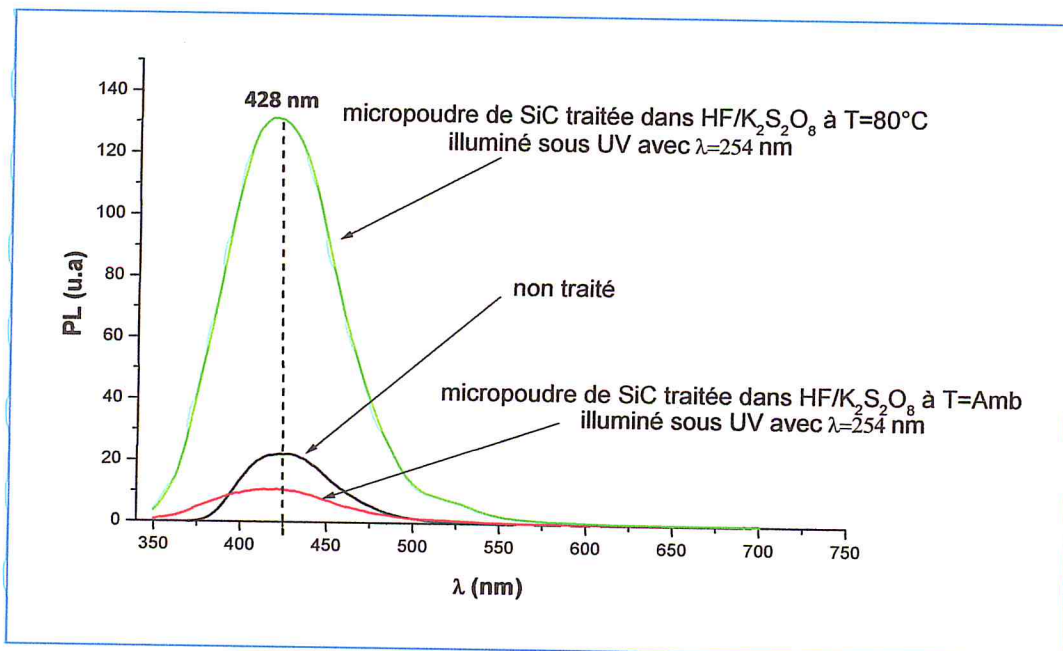


Figure IV-22 : Spectre d'émission PL de la couche mince de micropoudre de SiC attaquée dans une solution HF/K₂S₂O₈ sous illumination UV de $\lambda=254$ nm.

IV-5-3-3 Influence de la température de la nature de l'oxydant

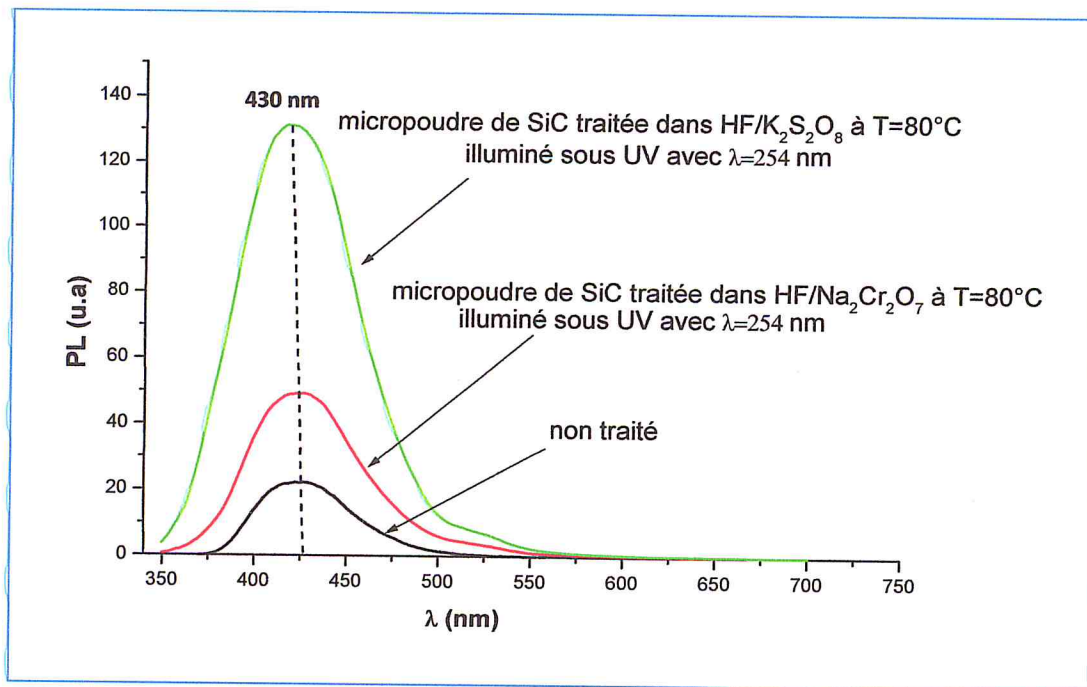


Figure IV-23 : Spectre d'émission PL de la couche mince de micropoudre de SiC attaquée dans les solutions HF/Na₂Cr₂O₇ et HF/K₂S₂O₈ sous illumination UV de λ=254 nm à T=80°C.

IV-5-4 Discussion

Les Fig. IV-17 à IV-23 illustrent les spectres d'émission de photoluminescence des couches minces de micropoudres de SiC/verre avant et après traitement photochimique assisté par métal, et à différents conditions d'attaques.

L'observation de l'ensemble des résultats obtenus dans cette section de travail révèle une forte dépendance de la propriété de photoluminescence aux conditions de traitement de la micropoudre de SiC passivée par le PVA. La photoluminescence de la couche mince constituée de la micropoudre de SiC attaquée chimiquement dans une solution HF/Oxydant a été déterminée par soustraction de celles mesurées pour les deux types de films minces PVA pure et PVA/SiC. En observant la Fig. IV-17, on remarque que la photoluminescence des poudres traitées à température ambiante dans une solution HF/Na₂Cr₂O₇ a eu une amélioration significative avec un blue shifting dans le cas de la poudre attaquée utilisant la lumière UV de longueur d'onde λ=564 nm, pour celle attaquée avec λ=365 nm, la photoluminescence a subi carrément un fort quenching. Pour les mêmes traitements d'attaque mais à T=80°C (Fig. IV-18), on remarque une nette amélioration de la propriété de photoluminescence des micropoudres de SiC illuminées avec λ=365 nm par rapport à la non traitée. Nous supposons

que dans le cas où la poudre est traitée à températures ambiante, avec $\lambda=365$ nm, cette dernière subit un amincissement plutôt qu'une porosification (en se basant sur les mesures de la transmittance), tandis que pour celles traitées à $T=80^{\circ}\text{C}$, nous pouvons certifier qu'elles ont bien été porosifiées. Dans les deux cas, les attaques chimiques procédées sous illumination UV avec $\lambda=254$ nm montrent de meilleures photoluminescences.

En observant cette fois-ci les résultats de photoluminescence des micropoudres de SiC traitées dans une solution d'attaque $\text{HF}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, dans le cas où l'expérience est menée à température ambiante, la photoluminescence de la poudre illuminée avec une longueur d'onde UV de $\lambda=365$ nm prend le dessus (**Fig. IV-19**) avec un blue shifting. Dans ce cas, nous pensons que, la micropoudre a subi un amincissement (perte de la matière sans provocation de pores) contrairement à la constatation faite pour la poudre attaquée dans une solution $\text{HF}/\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, alors que l'évolution reste la même lorsque les micropoudres de SiC sont traitées à $T=80^{\circ}\text{C}$ pour les deux longueurs d'ondes (**Fig. IV-20**).

En maintenant la longueur d'onde de la lumière UV fixe, et en variant la température de la solution d'attaque chimique, nous constatons que pour les micropoudres de SiC traitées dans une solution $\text{HF}/\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, avec $\lambda=254$ nm, la propriété de photoluminescence est nettement améliorée à n'importe quelle température mais elle est plus prononcée à haute température (**Fig. IV-21**). Dans le cas des traitements dans une solution $\text{HF}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, l'évolution de la photoluminescence se voit maintenue dans le cas de la micropoudre de SiC traitée avec $\lambda=80^{\circ}\text{C}$ alors qu'elle régresse dramatiquement à température ambiante (**Fig. IV-22**). Le rôle de la solution d'attaque chimique sous illumination UV utilisant deux types d'oxydant a été étudié dans la **Fig. IV-23**. Nous avons constaté que les attaques chimiques des micropoudres de SiC donnaient de meilleurs résultats dans le cas où ces dernières sont traitées dans une solution $\text{HF}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et ce à n'importe quelle température et longueur d'onde. Ceci est confirmé par les mesures des propriétés optiques et morphologiques (une meilleure porosification est obtenue dans le cas des traitements se déroulant en présence du $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (**Fig. III-11**)).

La luminescence des couches minces de micropoudres de SiC déposées sur du verre préparées par méthode sol-gel modifiée présente, avant traitement, une bande "bleue" avec un pic principal centré à 428 nm (2.89 eV). Après un traitement de la micropoudre de SiC par la méthode photochimique assistée par un métal (Ag) dans une solution aqueuse de 1HF/1Oxydant (14M/0.075M) à 80°C et à un temps d'attaque de 40 min, les mesures de luminescence ont révélé l'existence, en plus du pic précédent, d'autres pics, en fonction des conditions d'attaques, sont observés par rapport au spectre de l'échantillon micropoudre

SiC/verre, non traité. D'après la littérature, l'origine des pics de luminescence de SiC et PSC reste à ce jour inconnu dans la plus part des cas, néanmoins selon Torchynska et al [58], l'origine des pics centrés autour de 385 nm (3.22 eV), 400 nm (3.1 eV) et 420 nm (2.95 eV) peut être attribuée à l'effet du confinement électron-trou, dans les nanocristaux présents dans la couche poreuse PSC.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode de déposition des couches minces de SiC obtenues par passivation chimique de la micropoudre de SiC porosifiée et mis en relief leurs propriétés de photoluminescence. La mise au point d'un procédé de déposition qui minimisera la densité des défauts dans les films minces de SiC était le principal objectif et résultat de cette partie du travail. Une nette amélioration de la propriété de photoluminescence dont l'efficacité était fonction de la nature plus au moins parfaite des dépôts a été atteinte. Nous estimons que le procédé adopté pour déposer les couches minces de SiC dépend étroitement de la nature de la porosification de la surface des micropoudres de SiC qui est elle-même fonction des conditions opératoires, à savoir, la longueur d'onde de la lumière UV, de la température de la solution d'attaque et de la nature de l'oxydant utilisé.

⌘ VALORISATION ⌘

Références

- [53] Z. D. Kovziridze, N. S. Nizharadze, G. Tabatadze, M. Mshvildadze, E. Nikoleishvili, Z. Mestvirishvili, *J. Elect. Cool. Therm. Cont.*, 3 (2013) 74
- [54] X. Liu, J. Zhang, Z. Yan, S. Ma, Y. Wang, *Mater. Phys. Mech.* 4 (2001) 88.
- [55] J. Bouclé, A. Kassiba, N. Herlin-Boime, I.V. Kityk. E-MRS Fall Meeting, Symposium F : Nanomaterials for Optoelectronics and functional Nanomaterials, Warsaw, Poland, (2003)
- [56] C. Thomas, J. De Decker, V. Debruycker, C. Guissart, R. Lavendomme, A. Ozkan, L. Van Overmeir, F. Verhaegen, *Printemps des Sciences*, Bruxelles, (2010)
- [57] A. G. Emslie, F. T. Bonner, and L. G. Peck, *J. Appl. Phys.* 29 (1958) 858.
- [58] T. V. Torchynska, A. Díaz Cano, M. Dybic, S. Ostapenko, M. Mynbaeva, *Physica B: Condensed Matter.*, 376 (2006) 367.

❧ CONCLUSION GÉNÉRALE ❧

Conclusion générale

Chercher à exploiter le matériau SiC sous toutes ses formes, que se soit des micropoudres, ou en couches minces, ou même à l'état massif, constitue le centre d'intérêt de plusieurs études et travaux au sein de l'équipe SCGG-CMSI2, du centre de recherche sur la technologie des semiconducteurs pour l'énergétique, (CRTSE), où le thème de ce travail a été développé.

Le but de l'étude était précis et claire : l'exploitation de la micropoudre de SiC dans l'élaboration de couches minces par une méthode qui soit facile à mettre en œuvre et qui permettra de maîtriser les propriétés du matériau SiC à très basse échelle, c'est-à-dire, la plus miniaturisée, qui est la micropoudre, et en faire à la base d'elle, des films minces qui puissent être incorporés, dans n'importe quel dispositif optique, et ce, quelque soit la forme ou la taille du support.

Nous avons donc penché à étudier l'une des propriétés du SiC, qui est la photoluminescence, et ce, sous sa forme de poudre micronique. Une nanostructuration de cette dernière, par formation de pores sur la surface des microparticules de SiC, était une étape incontournable, à l'issue de notre étude bibliographique.

Dans l'étape expérimentale, nous avons donc cherché à améliorer cette propriété en faisant subir à la micropoudre de SiC, une série d'attaques photochimiques assistées par un métal (Ag) sous sa forme nanométrique. Un dépôt métallique d'Argent (Ag) nanostructuré a été réalisé sur la surface des microparticules de SiC avant l'attaque chimique afin qu'il catalyse le milieu réactionnel. Une fois les pores ont été formés, des couches minces à base de la micropoudre de SiC, ainsi porosifiées, ont été déposées par la méthode Sol-Gel modifiée, utilisant le polyvinyl alcool (PVA) comme substance passivante des surfaces des microparticules de SiC.

Une nette amélioration de la propriété de photoluminescence, dont l'efficacité était fonction de la nature plus au moins parfaite des dépôts, a été atteinte. Nous estimons que le procédé adopté permet de déposer des couches minces de SiC dont la propriété de photoluminescence dépend étroitement de la nature de la porosification de la surface des micropoudres de SiC qui est elle-même fonction des conditions opératoires, à savoir, la longueur d'onde de la lumière UV, de la température de la solution d'attaque et de la nature de l'oxydant utilisé.

Nous avons constaté que les attaques chimiques des micropoudres de SiC donnaient de meilleurs résultats dans le cas où ces dernières sont traitées dans une solution HF/K₂S₂O₈ et ce à n'importe quelle température et longueur d'onde. Ceci est confirmé par les mesures des propriétés optiques et morphologiques (une meilleure porosification est obtenue dans le cas des traitements se déroulant en présence du K₂S₂O₈

**3rd INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPUTATIONAL
AND EXPERIMENTAL SCIENCE AND ENGINEERING
(ICCESEN-2016)**

19-24 October 2016, ANTALYA-TURKEY

Dear author,

Kaci Samira, Mansouri Houria

I am pleased to inform you that your paper detailed below has been accepted after peer review processes for presentation in ICCESEN-2016. The conference will be taken place in Kemer-Antalya (TURKEY) at the 19-24 October 2016.

I thank you very much for your interest to ICCESEN and I look forward to see you in Antalya-TURKEY. This letter can also be used for possible financial support from your University, as well as for VISA application.

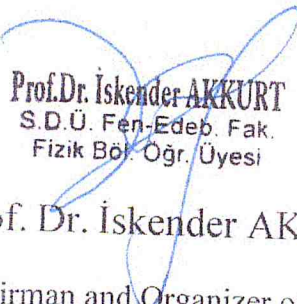
Title: *Study of Luminescence Properties of PVA Capped Porous Silicon Carbide Microparticles Thin Films Deposited by Spin Coating Method*

Theme: 6

Abstract No: 217

Presentation type: *poster*

Sincerely yours,


Prof. Dr. İskender AKKURT
S.D.Ü. Fen-Edeb. Fak.
Fizik Böl. Öğr. Üyesi

Prof. Dr. İskender AKKURT

Chairman and Organizer of ICCESEN

Résumé

Le but de cette étude consiste en l'exploitation de la micropoudre de SiC dans l'élaboration de couches minces par une méthode qui soit facile à mettre en œuvre et qui permettra de maîtriser les propriétés du matériau SiC à très basse échelle, c'est-à-dire, la plus miniaturisée, qui est la micropoudre, et en faire à la base d'elle, des films minces qui puissent être incorporés, dans n'importe quel dispositif optique, et ce, quelque soit la forme ou la taille du support. Nous avons donc penché à étudier l'une des propriétés du SiC, qui est la photoluminescence et ce, sous sa forme de poudre micronique.

Nous avons cherché à améliorer cette propriété en faisant subir à la micropoudre de SiC, une série d'attaques photochimiques assistées par un métal (Ag) sous sa forme nanométrique. Des couches minces à base de la micropoudre de SiC, ainsi porosifiées, ont été déposées par la méthode Sol-Gel modifiée, utilisant le polyvinyl alcool (PVA) comme substance passivante des surfaces des microparticules de SiC.

Nous avons constaté que les attaques chimiques des micropoudres de SiC donnaient de meilleurs résultats dans le cas où ces dernières sont traitées dans une solution HF/K₂S₂O₈ et ce à n'importe quelle température et longueur d'onde. Ceci est confirmé par les mesures des propriétés optiques et morphologiques (une meilleure porosification est obtenue dans le cas des traitements se déroulant en présence du K₂S₂O₈

Abstract

An electroless method was used for producing porous silicon carbide powder under UV irradiation was investigated. The electroless process was chosen because it does not require electrical contact during etching like in anodic one. Silver nanolayer coated SiC particles was formed by polyol process prior the etching and served both as an anode, catalyst and mask for the reduction of a chemical oxidant. The etchant was composed of HF and different oxidants in water. Various porous morphologies are presented and studied as a function of etchant concentration, oxidant type, etching time, and wavelength of irradiation. Morphological, optical and photoluminescence characterizations of SiC micropowder embedded in PVA matrix and deposited as thin films on glass substrates are reported. We concluded that the chemical etching conditions of SiC powder seems to have a large impact on the resulting photoluminescence property. We noticed that SiC powder etched under UV light of 365 nm using K₂S₂O₈ as oxidant, at reaction temperature of 80°C for t=40min exhibited the best photoluminescence property.

ملخص
لقد عمدنا من خلال هذه الاطروحة على عرض اهم النتائج المتحصل عليها في ما يخص انماء خاصية الاشعاع الضوئي لرقائق كابور السيليسيوم المتحصل عليها بطريقة الـ Spin coating ذلك عن طريق التأثير على بودرة الكربور السليسيوم الميكرونيية بالاستعمال طريقة الحفر بوجود الحمض الفليوريدري زاءد عامل مؤكسد تحت تأثير الضوء ما فوق البنفسجي لقد لاحظنا تطور ملموس لهذه الخاصية وذلك عند استعمال ثاني كبريتات البوتاسيوم عند درجة حرارة تعادل الـ 80 درجة مئوية لمدة 40 دقيقة تحت انارة ضوئية دات $\lambda = 365$ نانومتر