

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1

Faculté de Technologique
Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention Du Diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCÉDES

Option : Génie des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

Élaboration de l'hétérostructure Polyaniline/V₂O₅ sur silicium poreux pour la détection de gaz(CO₂) et le stockage de (H₂)

Présenté par :

*Medjber Khaoula
Ould-Aklouche Yasmine*

Encadré par :

*Dr. AYOUZ- Chebout Katia (CRTSE)
Dr. AOUDJ Salaheddine*

Année universitaire 2019/2020

Remerciement

Ce travail a été réalisé au centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteur pour l'Énergétique (CRTSE-Alger).

Nous remercions en premier lieu ALLAH tout-puissant de nous avoir accordé la puissance et la volonté pour terminer ce travail.

*Nous tenons à remercier vivement **Mr. Noureddine GABOUZE**, Directeur de recherche au centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique (CRTSE), pour son accueil et la confiance qui nous a accordés dès notre arrivée, pour sa disponibilité et sa patience sans limite, pour les nombreuses discussions qui nous ont permis. Vous avez été toujours là pour répondre à nos questions les plus élémentaires.*

*Notre gratitude s'adresse à **Mme Ayouz Katia** Maître de recherche B au centre de recherche en Technologie des semi-conducteurs pour l'Énergétique (CRTSE-Alger), pour son encadrement, son orientation, ses conseils et la disponibilité qu'elle nous a témoignée pour nous permettre de mener à bien ce travail.*

*Nous tenons à remercier **Mr Aoudj**, professeur de l'université Saad Dahleb Blida, pour avoir accepté de codiriger ce mémoire et pour son encouragement.*

Nous remercions également ; les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant l'évaluation de notre travail.

*Nos remerciements vont également à **Mr. Khlifa** et tous les enseignants du département du génie des procédés qui nous ont aidé, conseillés et guidés afin de finaliser ce présent mémoire dans des bonnes conditions.*

Un grand merci également à tout le personnel de CRTSE qui ont contribué de près ou de loin au déroulement de notre stage pratique.

Ainsi qu'à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin.

Résumé :

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse des couches minces de Polyaniline/ V_2O_5 notamment sur le silicium poreux pour la réalisation d'un capteur de gaz CO_2 mais aussi sur le silicium plat pour le stockage d'hydrogène. Deux techniques ont été utilisées : l'évaporation chimique pour réaliser les films de V_2O_5 , suivi de l'électrodéposition chimique ou électropolymérisation pour le dépôt de la polyaniline (PANI).

Les caractérisations structurales, morphologiques et optiques du silicium nanostructuré et des dépôts de PANI et V_2O_5 ont été réalisées par DRX, MEB et UV. Les propriétés électriques de la structure PANI/ V_2O_5 /PSi, ont été étudiées par les mesures « courant (I)-tension (V) », en présence du gaz à différentes concentrations. Cette étude a permis d'élaborer un capteur très sensible au CO_2 (70%), L'hétérostructure ainsi réalisée a été également testée pour l'insertion d'Hydrogène pour applications probables dans les piles à combustion.

Abstract:

In this work, we are interested in the synthesis of thin layers of PANI/ V_2O_5 , particularly on porous silicon for the detection of a CO_2 gas sensor, but also on flat silicon for the storage of hydrogen. Two methods have been used; the first one is the evaporation method, for uniform layer of V_2O_5 deposited, and the electrochemical deposition for PANI films.

The structural, morphological and optical characterization of Polyanilin and V_2O_5 thin films was performed by DRX, MEB and UV. The electrical properties of the heterojunction PANI/ V_2O_5 /PSi thin films were investigated by the current (I)-voltage (V) measurement, with presence of differents concentrations of gas. This study made possible to develop a very sensitive to CO_2 sensor (70%). The heterostructure was also tested for the insertion of hydrogen for probable application in fuel cells.

ملخص:

في هذا العمل، اهتمنا بتركيب طبقات رقيقة من PANI / V_2O_5 ، خاصة على السيليكون المسامي لاكتشاف مستشعر غاز ثاني أكسيد الكربون ، ولكن أيضًا على السيليكون المسطح لتخزين الهيدروجين. استخدمنا طريقتين: الأولى هي الترسيب الكهروكيميائي ، لطبقة موحدة من PANI ، و الطريقة الثانية هي الترسيب عن طريق التبخر الحراري لإنشاء أكسيد V_2O_5 .

تمت دراسة الخصائص الهيكلية و المورفولوجية للرواسب PANI و V_2O_5 عن طريق عدة تقنيات من بينها: DRX, MEB UV.

الخصائص الكهربائية تمت دراستها عن طريق قياسات تيار- جهد كهربائي. هذه الدراسة تم من خلالها انجاز مستشعر غاز CO_2 ذو 70% تحسس للغاز . تم اختبار البنية غير المتجانسة أيضًا لإدخال الهيدروجين للتطبيق المحتمل في وقود بطاريات الاحتراق

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A l'homme de ma vie, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, mon cher père qui m'a soutenu éternellement et qui a consacré sa vie afin de faire de moi ce que je suis.

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences, et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère.

A ma chère sœur qui m'a encouragé, et mes deux petits frères Mehdi et Abdelmoumen.

A mon cher fiancé l'amour de ma vie qui n'a pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études, et qui m'a aidé et supporté dans les moments difficiles.

A mes chères cousines spécialement : Fella et noor.

A mes grands-parents et mes tantes particulièrement : faiza

A ma belle-famille et mes adorables belles-sœurs Imene et Ahlem pour son soutien morale.

A mon binôme Yasmine, mon amie et au même temps ma copine de toutes les nouvelles aventures Il n'y a jamais eu ni petites disputes, ni compétitions entre nous et honnêtement je pense que ce n'est pas le cas avec tous les binômes.

Je ne saurai terminer sans citer mes meilleures amies : Chaima, Khadidja, ikram et chafika .

Enfin je le dédie à ma meilleure promotrice Ayouz Katia pour ses efforts sa patience et sa compréhension tout au long ce projet.

Medjber Khaoula

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

En premier lieu ceux que personne ne peut compenser les sacrifices qu'ils ont consentis pour mon éducation et mon bien-être, à mes parents, qui se sont sacrifié pour me prendre en charge tout en long de mes études supérieures et qui sont l'origine de ma réussite, que dieu les gardes et les protèges.

A mes chers frères et sœurs, source d'espoir et de motivation.

A tous les membres de ma famille et à toute personne qui occupe une place dans mon cœur.

A toute mes amis, en particulièrement Salwa, qui m'a toujours déstressé durant mes études.

A mon binôme KHAOULA, pour sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

Je tiens à adresser des remerciements très chaleureux à madame Katia pour tous ces conseils et leur soutien moral.

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.

Yasmine Ouldaklouche

Table des matières

REMERCIEMENT

RESUMES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE D'ABREVIATION

INTRODUCTION GENERALE

Chapitre 1 : les semi-conducteurs

1.1 Introduction	4
1.2 Les semi-conducteurs.....	4
1.2.1 Les types de semi-conducteurs.....	5
1.2.2 Dopage des semi-conducteurs.....	5
1.2.2.1 Jonction p-n / Hétérojonction.....	6
1.3 Generalite sur le silicium.....	7
1.3.1 Définition de silicium.....	7
1.3.2 Propriétés de silicium	7
1.3.3 Différents types de silicium.....	8
1.3.4 Elaboration du silicium.....	8
1.3.4.1 Elaboration de silicium métallurgique.....	9
1.3.4.2 Elaboration de silicium de qualité électronique.....	9
1.4 Silicium couche mince.....	12
1.5 Silicium poreux.....	12
1.5.1 Méthode d'élaboration de silicium poreux.....	13
1.5.1.1 Stain etching.....	13
1.5.1.2 Spark etching.....	14
1.5.1.3 Anodisation électrochimique.....	14
1.5.2 Mécanisme d'anodisation électrochimique	15
1.5.3 Paramètre de fabrication de silicium poreux.....	16
1.5.4 Caractéristique de silicium poreux.....	16
1.5.4.1 La porosité.....	16
1.5.4.2 La surface spécifique	17
1.5.4.3 L'épaisseur	17
1.5.4.4 Morphologie.....	17
1.5.5 Propriétés du silicium poreux.....	18
1.5.5.1 Propriétés physiques.....	18
1.5.5.2 Propriétés chimiques.....	19
1.5.6 Les applications de silicium poreux.....	19

1.5.6.1	Les applications dans les dispositifs biomédicaux.....	19
1.5.6.2	Applications optiques.....	19
1.5.6.3	Applications dans la conversion d'énergie	19
1.6	L'oxyde de vanadium.....	19
1.6.1	Le pentoxyde de vanadium V_2O_5	20
1.6.1.1	Structure cristalline V_2O_5	20
1.6.1.2	Les propriétés de V_2O_5	21
1.7	La polyaniline.....	22
1.7.1	Les différentes formes de polyaniline en fonction de son état d'oxydation.....	23
1.7.2	Dopage de polyaniline.....	24
1.8	Le verre conducteur ITO.....	25
1.8.1	Les propriétés d'ITO.....	25
1.8.1.1	Propriétés structurales.....	25
1.8.1.2	Propriétés physiques.....	25
1.8.1.3	Propriétés électriques.....	26
1.8.1.4	Propriétés optiques.....	26

Chapitre 2 : Les Capteurs de gaz et Stockage d'hydrogène

2.1	Les capteurs de gaz.....	28
2.1.1	Capteurs à base de semi-conducteur.....	28
2.1.2	Caractéristiques d'un capteur de gaz.....	28
2.1.3	Intérêt de capteur de CO_2	29
2.2	Stockage d'hydrogène	29
2.2.1	Les différents systèmes de stockage.....	30
2.2.1.1	Le stockage sous pression sous forme gazeuse	30
2.2.1.2	Le stockage sous forme cryogénique ou liquéfiée.....	30
2.2.1.3	Le stockage sous forme solide.....	31

Chapitre 3 : Matériels et méthodes

3.1	Introduction.....	32
3.2	Procedes experimentale.....	32
3.2.1	Préparation des échantillons	32
3.2.1.1	Choix de substrat de dépôt.....	32
3.2.2	Formation de silicium méso-poreux.....	33
3.2.2.1	La cellule électrochimique.....	33
3.2.2.2	Les électrodes utilisées	34
3.2.2.3	Condition de formation.....	34
3.2.3	La préparation des électrodes de travail.....	35

3.2.4 Les techniques de dépôts.....	36
3.2.4.1 Elaboration des couches minces de V ₂ O ₅	36
3.2.4.2 Elaboration des couches minces de PANI.....	36
3.2.5 Etude de capteur en présence de gaz.....	40
3.2.5.1 Réalisation de la diode de l'hétérostructure PANI/V ₂ O ₅ /SiP/Si(p+).....	40
3.2.5.2 Description de l'équipement utilisé pour la détection de gaz.....	41

Chapitre 4 : Résultats et discussion

4.1	
Introduction.....	43
4.2 Caractérisation de silicium poreux élaboré.....	43
4.2.1 Caractérisation de la morphologie de SiP.....	43
4.2.2 Caractérisation par angle de contact	44
4.3 Caractérisation des dépôts	45
4.3.1 caractérisation des dépôts de V ₂ O ₅	45
4.3.1.1 Caractérisation par MEB des dépôts d'oxyde de vanadium.....	45
4.3.1.2 Caractérisation par spectrophotométrie UV-VISIBLE	46
4.3.1.3 Caractérisation des dépôts de polyaniline.....	47
4.3.1.4 Caractérisation par microscopie électronique à balayage MEB.....	48
4.3.1.5 Caractérisation par diffraction des rayons X.....	49
4.3.1.6 Détermination du Gap optique de la structure PANI/V ₂ O ₅ par spectrophotométrie UV-VISIBLE.....	49
4.4 Application d'hétérostructure PANI/V ₂ O ₅ /SiP	50
4.4.1 Interaction capteur (structure PANI/V ₂ O ₅ /SiP) –Gaz CO ₂	50
4.4.2 Etude de la diffusion de l'hydrogène dans la couche de PANI/V ₂ O ₅	50

CONCLUSION GENERALE

References

Liste des figures

Figure 1.1 : schéma de bande de la conductivité intrinsèque dans un semi-conducteur.

Figure 1.2 : mécanisme de dopage d'un semi-conducteur.

Figure 1.3 : diagramme de bandes d'un semi-conducteur de type n et p.

Figure 1.4.a : cristal de silicium.

Figure 1.4.b : structures cristallines de silicium.

Figure 1.5 : méthode de czochralski.

Figure 1.6 : Lingots de silicium monocristallin de différent diamètre.

Figure 1.7 : Fusion de zone.

Figure 1.8 : Coupe schématique d'une couche de silicium poreux sur un substrat de silicium monocristallin.

Figure 1.9 : Dispositif utilisé pour la fabrication du silicium poreux.

Figure 1.10 : Schéma d'un groupe de dépôt de « a-Si:H » intrinsèque ou dopé p/n par PECVD.

Figure 1.11 : Schéma d'une cellule d'anodisation pour l'élaboration du silicium poreux.

Figure 1.12 : Mécanisme de formation du silicium poreux proposé par Lehmann et Gösele.

Figure 1.13.a : Micrographie MEB d'une couche de silicium nano poreux (a) vue en surface et (b) représentation structurale.

Figure 1.13.b : Micrographie MEB du silicium méso poreux de type p+ (a) vues en surface et la représentation structurale.

Figure 1.13.c : Micrographie MEB du silicium macroporeux(a) vues en surface, (b) représentation structurale.

Figure 1.14 : Propriétés électrique des oxydes de Vanadium en fonction de la température.

Figure 1.15 : Représentation de la structure en feuillets de V_2O_5 selon des polyèdres de coordination VO_5 .

Figure 1.16 : diagramme de la structure de bandes du V_2O_5 cristallin.

Figure 1.17 : Processus de dopage de la leuco-éméraldine base par oxydation.

Figure 1.18 : Processus de dopage protonique de la polyaniline éméraldine base.

Figure 1.19 : Représentation du motif élémentaire de la structure bixbyite de l'oxyde d'indium.

Figure 3.1: Plaquette de silicium de type p+.

Figure 3.2: Cellule électrochimique utilisée pour la formation de silicium poreux.

Figure 3.3: Schéma du dispositif utilisé pour la formation de silicium poreux.

Figure 3.4 : formation de silicium poreux par anodisation électrochimique.

Figure 3.5 : Silicium mésoporeux élaboré.

Figure 3.6 : Schéma descriptif de l'évaporateur thermique.

Figure 3.7 : Photos réel des dépôts de V_2O_5 élaborés par évaporation thermique.

Figure 3.8 : Représentation de l'électrodéposition.

Figure 3.9 : Potentiostat/ Galvanostat (VMP3).

Figure 3.10 : Film de la polyaniline sur des substrats de silicium mésoporeux (SiP).

Figure 3.16 : Les étapes de montage de la diode.

Figure 3.17: Schéma de la structure du capteur de gaz « Al/PANI/ V_2O_5 /SiP/Si (P^+) ».

Figure 3.18: Enceinte de détection de gaz.

Figure 4.1 : a) Observations MEB du silicium poreux « vue en surface ». b)

Agrandissement de (a). c) Vue en clivage.

Figure 4.2 : Photographie d'une goutte d'eau de 3 μ L déposée sur la surface de silicium poreux SiP.

Figure 4.3 : Image MEB en surface des couches d'oxyde de vanadium V₂O₅, déposé par évaporation thermique sur silicium poreux. (a) Just déposées (b) après traitement thermique.

Figure 4.4 : (a) Spectre de transmission des films de V₂O₅. (b) Détermination du gap optique du V₂O₅.

Figure 4.5: Voltamogramme cyclique de l'aniline 0,3 M sur la structure V₂O₅/SiP à une vitesse de balayage de 10 V. s⁻¹.

Figure 4.6: Vues MEB du dépôt de PANI sur V₂O₅/SiP après électro-polymérisation dans HCl contenant 0,3 M d'aniline.

Figure 4.7 : Diffractogramme obtenu pour la structure PANI/V₂O₅/Si.

Figure 4.8: Détermination du gap optique de l'hétéro-structure PANI/V₂O₅.

Figure 4.9 : Caractérisation courant-tension I (V) dans le domaine anodique à l'air, sous vide et sous gaz CO₂, entre [0 et 3V].

Figure 4.10 : Variation de courant en fonction de concentration de gaz CO₂.

Figure 4.11 : Variation de sensibilité en fonction du potentiel appliqué.

Figure 4.12: Réponse dynamique de PANI/V₂O₅/SiP en présence de CO₂ à 1V.

Figure 4.13 : Dispositif expérimental pour le stockage d'hydrogène par voie électrochimique.

Figure 4.14 : Voltamogrammes enregistrés à 3 mV/s, de la réponse électrochimique de la structure PANI/V₂O₅/SiP dans une solution aqueuse de H₂SO₄(3M).

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Propriétés du Silicium.

Tableau 1.2 : Température de transition des oxydes de vanadium.

Tableau 1.3 : Propriétés physico-chimique essentielles d'Oxyde d'indium dopé à l'étain.

Tableau 2.1 : effet de la concentration du CO₂ sur la santé.

Tableau 2.5: propriétés de l'hydrogène.

Tableau 4.1 : Les valeurs enregistrés sur le silicium nanoporeux par angle de contact.

Liste des abréviations

CRTSE : Centre de recherche et de technologie des semi-conducteurs

SiP / PSi : Silicium poreux

ITO : Indium Tin Oxide

BC : Bande de conduction

BV : Bande de valence

E_g : l'énergie du gap

MG : metallurgical grade

SoG : solar grade

EG : electronic grade

CO : monoxyde de carbone

HF : acide fluorhydrique

V₂O₅ : L'oxyde de vanadium

PANI : La Polyaniline

PANI-ES : émeraldine sel (PANI-ES).

CV : cyclovoltammogramme

MEB : la microscopie électronique a balayage

SEM : Scanning Electron Microscopy

DRX : la diffraction des rayons X

DI : l'eau dé-ionisée

InGa : indium gallium

ET : électrode de travail

EC : contre électrode

ER : électrode de référence

UV : Ultraviolet

p : Porosité

m₁ : Masse de l'échantillon avant anodisation (g).

m₂ : Masse de l'échantillon après anodisation(g).

m3 : Masse de l'échantillon après dissolution totale de la couche poreuse dans la soude (g)

ρ_{si} : la densité de silicium

ρ_{ps} : la densité de silicium poreux

σ : La conductivité d'un oxyde métallique ($S.m^{-1}$)

d : L'épaisseur de l'échantillon (μm)

Ag : la laque d'argent (Ag)

CVD : Le dépôt chimique en phase vapeur

HCl: L'acide chloridrique

INTRODUCTION GENERAL

La dégradation considérable de la sécurité environnementale, a connu une croissance très inquiétante ces dernières années, le développement industriel est considéré comme étant la première cause de ce phénomène. Pour lutter contre cette pollution [1], l'équipe « NASO-SE » du Centre de Recherche en Technologie des Semi-Conducteur pour l'Energétique (CRTSE-Alger) a entrepris des recherches sur les détecteurs d'espèces chimiques potentiellement nocives, en développant des capteurs de gaz avec des propriétés et des avantages prometteurs, en effet ces capteurs sont de taille réduite et non encombrants, leurs consommation énergétique est très faible aussi, un faible coût, et un temps de réponse au contact du gaz toxique, relativement court.

Ces propriétés font de ces capteurs un bon investissement économique [2]. Sachant que ces dernières années, les statistiques ont montré une nette augmentation du marché des capteurs.

Il existe plusieurs familles de capteurs qui se distinguent par le type de couche sensible et le principe de transduction. Ils peuvent avoir de nombreuses applications : domestique, industrielle, dans le domaine environnemental et la recherche scientifique ... etc.

Depuis 1970, différentes sortes de capteurs ont été développés, comme les capteurs électrochimiques [3], les capteurs à base de polymères [4], les capteurs à ondes acoustiques de surface (SAW) [5] et les capteurs à oxydes métalliques (MOS) [6], etc. Récemment, les capteurs de gaz à base d'oxyde métallique ont connu un grand intérêt et ce en raison de leur sensibilité élevée en présence de substance toxique, de leurs temps de réponse et de recouvrement rapides, de leur faible consommation et de leur faible coût de fabrication [1].

Parmi les nombreuses expériences menées, et les différents matériaux utilisés dans le but d'améliorer les performances de ces dispositifs ; le silicium poreux est un matériau très prometteur, qui constitue une base pour ces capteurs, en raison de ses propriétés intéressantes (optique, électrique...), mais aussi pour sa grande surface spécifique.

Malheureusement, le silicium poreux se dégrade rapidement à cause de son oxydation à l'air, à cet effet et afin d'améliorer les performances des capteurs à base de silicium poreux P_{Si}, nous nous sommes intéressés particulièrement à la modification de la couche superficielle de ce matériau par des dépôts de double couches : L'oxyde de vanadium (V₂O₅), et un polymère, la polyaniline (PANI), et ceux pour leurs multiples propriétés très importantes [7,8]. L'oxyde de vanadium (V₂O₅) est un semi-conducteur à bande large de type « n », avec des propriétés chimiques et physiques stables.

INTRODUCTION GENERAL

La polyaniline est l'un des polymères conducteurs les plus intéressants avec sa conductivité électrique contrôlable [9,10].

La combinaison de ces deux matériaux a été étudiée par plusieurs scientifiques pour diverses applications, cette combinaison peut-être en composite ou en bicouche comme c'est le cas dans notre travail.

Les couches de V_2O_5 et PANI sont synthétisées par voies chimique, physique et électrochimique respectivement sur différents types de substrats (Si, PSi, verre conducteur (ITO)), les dépôts sont caractérisés morphologiquement et structurellement.

La fabrication de capteur de gaz de CO_2 basé sur l'hétéro-structure PANI/ V_2O_5 /PSi, Permet d'améliorer l'adsorption des molécules gazeuses à la surface, et ainsi d'améliorer la sensibilité des capteurs. C'est l'intérêt majeur de ce travail.

Au niveau international, les énergies combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz) s'épuisent rapidement, l'hydrogène représente donc une alternative intéressante pour l'industrie, il représente aujourd'hui un enjeu majeur, tant scientifique qu'environnemental et économique.

Dans cette optique, nous allons donc tester la structure réalisée comme matériau de base pour le stockage de l'hydrogène.

Le manuscrit s'articulera de la manière suivante :

- ✓ Dans le premier chapitre, un état de l'art et des généralités sur les différents matériaux utilisés lors de cette étude seront données avec leurs propriétés, les avantages et leurs domaines applications. La définition des capteurs de gaz, leurs propriétés sera aussi donnée dans ce chapitre.
- ✓ Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les techniques utilisées pour élaborer nos couches minces. On exposera également les différentes techniques d'analyses et de caractérisation que nous avons utilisées.
- ✓ Le troisième chapitre englobe tous les résultats obtenus, à savoir la réalisation des nanopores de silicium, les dépôts des couches minces de V_2O_5 et de polyaniline sur différents substrats.

INTRODUCTION GENERAL

Nous exposerons également les résultats obtenus lors de l'exposition de l'hétérostructure PANI/V₂O₅/PSi au contact du gaz CO₂, mais aussi les résultats obtenus pour le stockage de l'hydrogène dans cette structure.

Enfin, nous synthétiserons les différents résultats obtenus concernant les propriétés de la structure réalisée PANI/V₂O₅/PSi. Des perspectives pour la suite du travail seront également données.

PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous donnons un aperçu sur les semi-conducteurs avec les différents types de dopage. Nous évoquerons également un bref rappel sur le matériau utilisé dans notre travail, le Silicium, l'oxyde de vanadium et la polyaniline, leurs propriétés, ainsi qu'un aperçu sur les mécanismes régissant la formation du silicium poreux par anodisation électrochimique.

Enfin, nous dresserons un état de l'art sur les capteurs de gaz avec leurs définitions et leur performance, ainsi que leur principe de détection avec une brève notion sur le stockage d'hydrogène.

1.2 LES SEMI-CONDUCTEURS

Un semi-conducteur est un corps cristallin dont les propriétés de conductibilité électrique sont intermédiaires entre celle des métaux (conducteurs) et celle des isolants [11]. Elle change en modifiant certains paramètres physiques comme la température ou en introduisant au sein de ces corps des impuretés ou en effectuant une irradiation. Les semi-conducteurs sont principalement les éléments de la colonne IV du tableau périodique (silicium (Si)) mais aussi des composés III-V ou II-VI. Ces matériaux sont largement utilisés en électronique pour réaliser des composants tels que des diodes, des transistors, des thyristors, des circuits intégrés ainsi que des lasers à semi-conducteur. [12]

Les électrons externes d'un semi-conducteur forment une bande de valence (BV), au-dessus d'elle est située une bande vide et la bande de conduction (BC), la différence énergétique entre les deux c'est l'énergie du gap (bande interdite). Dans ce type de matériaux l'énergie du gap (E_g) varie de 1 jusqu'à 4eV. [11]

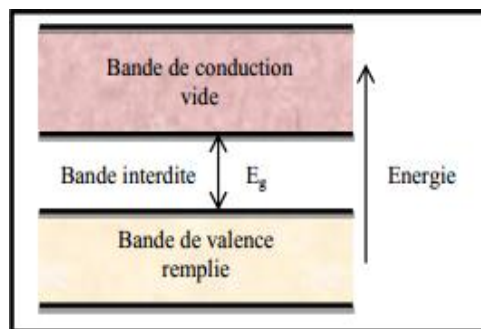


Figure 1.1 : schéma de bande de la conductivité intrinsèque dans un semi-conducteur [11]

1.2.1 Les types de semi-conducteurs

- Un **semi-conducteur intrinsèque** est un semi-conducteur non dopé, un semi-conducteur pur, c'est à dire qu'il contient un nombre égal d'électrons libres et de trous mobiles. [12]

- Un **semi-conducteur extrinsèque** est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques lui conférant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc...) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc...). [13]

1.2.2 Dopage des semi-conducteurs

La conductivité électrique des semi-conducteurs peut être contrôlée par dopage, en introduisant une petite quantité d'impuretés dans le matériau afin de produire un excès d'électrons ou un déficit. Des semi-conducteurs dopés différemment peuvent être mis en contact afin de créer des jonctions, permettant de contrôler la direction et la quantité de courant qui traverse l'ensemble. Le dopage peut être créé de deux façons:

- Si le cristal est dopé avec des atomes possédant un électron de valence supplémentaire, cet électron ne sera pas lié à un atome en particulier et pourra se déplacer librement à travers le réseau: type-n.
- Si le cristal est dopé avec des atomes possédant un électron de valence de moins, il y aura donc un trou parmi les électrons de valence. Ce trou peut être rempli par un électron de valence d'un atome voisin, mais cela créera un autre trou. Ce trou peut être vu comme une charge positive mobile : type-p. [14]

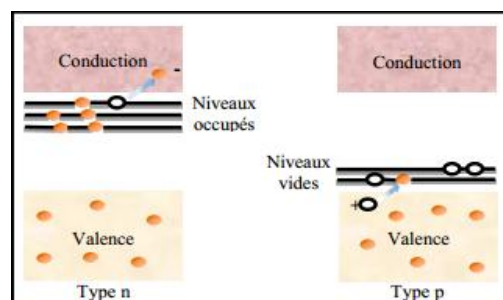


Figure 1.2 : mécanisme de dopage d'un semi-conducteur.[14]

Du point de vue des bandes d'énergie, les atomes d'impureté appelés donneurs produisent des niveaux remplis au-dessous de la bande de conduction. Les électrons de ces niveaux

peuvent donc atteindre aisément ($\sim 0,05$ eV) la bande de conduction. Ce sont les porteurs de charge mobiles (type n).

Les atomes d'impureté (appelés accepteurs) produisent des niveaux vides au-dessus de la bande de valence. Les électrons de la bande de valence peuvent atteindre ces niveaux aisément ($\sim 0,05$ eV). Les trous laissés derrière eux dans la bande de valence sont les porteurs de charge mobiles (type p).

Le niveau de Fermi est la probabilité avec laquelle un électron peut occuper un niveau d'énergie.

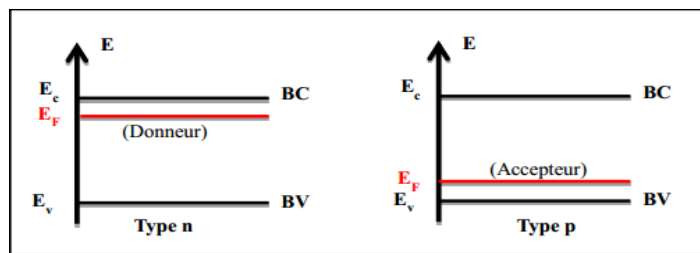


Figure 1.3 : diagramme de bandes d'un semi-conducteur de type n et p[14]

1.2.2.1 Jonction p-n /Hétérojonction

Une jonction p-n est obtenue par mise en contact de deux semi-conducteurs de type n et p. Dans une jonction p-n, l'équilibre est obtenu lorsque l'égalité des niveaux de Fermi dans les deux matériaux est établie. Il en résulte un transfert de charge entre les deux matériaux et l'apparition d'une zone de charge d'espace dans laquelle il n'y a plus de charge libre.

Dans le cas d'une hétérojonction, est une jonction entre deux semi-conducteurs dont le gap (la bande interdite) est différent, formée de deux semi-conducteurs différents ou d'un métal et un semi-conducteur. [1]

Selon le type de dopage utilisé pour les semi-conducteurs, deux hétérojonctions se distinguent :

Les premières sont les hétérojonctions **iso-types**, pour lesquels les deux semi-conducteurs sont de même type de dopage.

Les secondes sont hétérojonctions **anisotypes**, pour lesquelles les deux semi-conducteurs sont dopés différemment, c'est ce dernier type d'hétérojonction qui présente davantage d'intérêt. [15]

1.3 GENERALITE SUR LE SILICIUM

Les semi-conducteurs sont les matériaux utilisés pour la fabrication de dispositifs électroniques et optoélectroniques. Parmi eux le Silicium, distingué par sa capacité à supporter des environnements extrêmes en pression, température et puissance dissipée. La plus grande partie des composants (transistors, diodes et puce en général) sont réalisés en Silicium.

1.3.1 Définition de silicium

Le silicium, **Figure 1.4.a**, est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Si et de numéro atomique 14. Ce métalloïde tétravalent appartient au groupe 14 du tableau périodique.

C'est l'élément le plus abondant sur la Terre après l'oxygène (27,6%). Il n'existe pas à l'état libre, mais sous différents forme de composés : sous forme de dioxyde de silicium (SiO_2), la silice (dans le sable, le quartz, la cristobalite, etc.), ou d'autres silicates.

Le réseau cristallin du Si est celui du diamant, **Figure 1.4.b**, cristallise selon la maille diamant, constituée de la superposition de deux sous-réseaux cubiques à face centré décalés d'un quart de la diagonale principale. Le paramètre de maille du silicium est 5.43 \AA [16]



Figure 1.4.a : cristal de silicium



Figure 1.4.b : structure cristalline de silicium

1.3.2 Propriétés de silicium

Le **tableau**, suivant représente quelques propriétés du silicium :

Tableau 1.1 : Propriétés du Silicium [17.18]

Propriétés	
Nom, symbole, numéro	Silicium, Si, 14
Groupe, période, bloc	14, 3, P
Masse volumique	2330Kg/m ³
Masse atomique	28.0855 UMA
rayon atomique	111 (110) pm
Configuration électronique	[Ne] 3S ² 3P ²
Conductivité électrique	2.52 10 ⁻⁴ S/m
Conductivité thermique	148W/mK
Point de fusion	1414°C
Point d'ébullition	2223°C
Energie de gap	1.12eV
Indice de réfraction	3.44
Couleur	<ul style="list-style-type: none"> • Les cristaux de silicium sont gris-noir avec des reflets métalliques bleutés. • Le silicium amorphe se présente comme une poudre brun foncé.
Solubilité	N'est pas soluble dans l'eau

1.3.3 DIFFERENTS TYPES DE SILICIUM

- **Silicium monocristallin** : Désigne un matériau dont les atomes sont structurés de façon ordonnée et qui est utilisé dans la fabrication de cellules PV. [19]
- **Silicium microcristallin** : Le silicium microcristallin a une structure colonnaire. Il est composé de cristallites de diamètre de 10 à 20nm qui peuvent également s'agglomérer en structure allongée conique. Les propriétés optoélectroniques du silicium microcristallin dépendent fortement de la fraction cristalline. [20]
- **Silicium multi cristallin ou poly cristallin** : Désigne un matériau utilisé dans la fabrication de cellules PV composé d'une multitude de cristaux appelés cristallites. Les atomes sont rangés de façon ordonnée dans chaque cristal.

- **Silicium amorphe** : Désigne un silicium qui n'est pas cristallin c'est à dire dans lequel les atomes ne sont pas rangés de façon ordonnée. Il est utilisé dans la fabrication de cellules couches minces. [19]

1.3.4 Elaboration du silicium

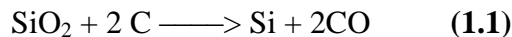
Malheureusement le silicium n'est pas disponible à l'état natif mais sous forme de composants extrêmement stable (silicates ou oxydes SiO₂, qui n'est autre que sable)

Le niveau de pureté de Silicium dépend fortement de son utilisation industrielle on distingue trois niveaux :

- silicium métallurgique (pureté à 99%): MG-silicium (metallurgical grade) pour des alliages d'aluminium, silicones...
- silicium solaire (pureté à 99,999 9%): SoG-silicium (solar grade) pour des cellules photovoltaïques...
- Silicium électronique (pureté à 99,999 999 99%) : EG-silicium (electronic grade) pour puces électroniques ... [21]

1.3.4.1 Elaboration de Silicium métallurgique

La fabrication industrielle du silicium s'effectue par métallurgie, selon la réaction :



La silice est mélangée avec des réducteurs tels que le coke de pétrole, des charbons bitumineux, la houille et des copeaux de bois. En fonction des applications finales du silicium, la silice doit être relativement pure, en particulier, elle doit avoir une faible teneur en oxyde de fer ; de plus, les réducteurs doivent être soigneusement choisis.

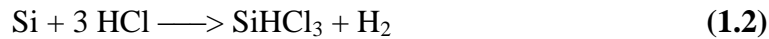
Ce mélange est versé dans un creuset de plusieurs mètres de diamètre équipé d'électrodes de carbone. La température est d'environ 1700°C mais peut atteindre 3000°C à la pointe des électrodes. Du silicium à l'état liquide est recueilli dans des « poches », grâce à des orifices pratiqués dans le creuset.

Le volume de monoxyde de carbone (CO) formé est très important : plus de 5000m³ par tonne de silicium. De plus, la réduction est délicate car il faut éviter la formation de SiC. Le silicium obtenu (qualité métallurgique) a une teneur de 98 à 99 % de Si. Dans le cas où le silicium est destiné à des applications en micro-électronique, il doit ensuite subir une purification poussée. [21]

1.3.4.2 Elaboration du silicium de qualité électronique

1. Élaboration du silicium polycristallin

Pour obtenir du silicium de qualité électronique, le silicium métallurgique est transformé en trichlorosilane (SiHCl_3). La réaction a lieu vers 300°C , en présence de catalyseur :



Ensuite, SiHCl_3 est purifié par distillation, puis réduit par l'hydrogène (H_2) à $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$. On obtient du silicium poly cristallin. [21]

2. Élaboration du silicium monocristallin : il existe deux principales méthodes :

A. Obtention de silicium

- Procédure de Czochralski

La méthode Czochralski, représentée sur la **figure 1.5**, est l'une des seules permettant d'obtenir de gros monocristaux de qualité optique suffisante. [22]

Le matériau à élaborer est d'abord porté à fusion dans un creuset. Un germe monocristallin est approché du centre de la surface du bain, avec laquelle il est mis en contact. Le liquide remonte par capillarité le long du germe, créant une interface triple liquide-solide-gaz, le germe est ensuite lentement tiré vers le haut, à des vitesses de l'ordre du millimètre par heure, pour former un monocristal. L'ensemble de la croissance est effectué en maintenant le cristal en rotation, de manière à homogénéiser le bain et contrôler la forme de l'interface solide/liquide.

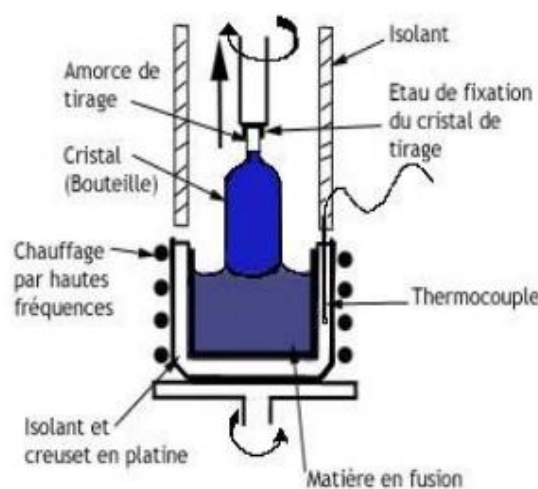


Figure 1.5 : méthode de czochralski[22]

La forme finale des lingots de silicium monocristallin obtenus par la méthode Czochralski sont représentés sur la figure suivante



Figure 1.6 : Lingots de silicium monocristallin de différent diamètre[22]

Cependant, les simples cristaux de silicium développés par cette méthode contiennent des impuretés car il arrive que le creuset qui contient la fonte se dissout.

Pour certains dispositifs électroniques, en particulier ceux exigés pour des applications de puissance élevée, le silicium développé par la méthode de Czochralski n'est pas assez pur. Pour ces applications, le silicium de flotter-zone (FZ-Si) peut être employé. [23]

- **La fusion de zone :**

La fusion de zone permet de fabriquer des monocristaux de très haute pureté en comparaison avec les autres méthodes. Elle s'est donc imposée dans le domaine des semi-conducteurs (Si, Ge, ...). La méthode, comme illustrer sur **la figure 1.7**, consiste à faire fondre localement un lingot poly-cristallin en le faisant passer au travers d'une bobine (l'inducteur). Le passage du lingot au travers de l'inducteur se fait verticalement de haut en bas à une vitesse très lente. La recristallisation en un lingot monocristallin de même diamètre a lieu sous la zone de fusion.

Le lingot effectue un mouvement de rotation afin que la matière fondue ne converge pas au milieu mais qu'elle se répartisse uniformément vers l'extérieur. Lors de la fusion, les matières étrangères diffusent vers le haut, ce qui donne sa grande pureté au monocristal.

La vitesse de déplacement du lingot cristallin est de l'ordre du millimètre par minute, la fabrication du lingot monocristallin dure plusieurs heures. [23]

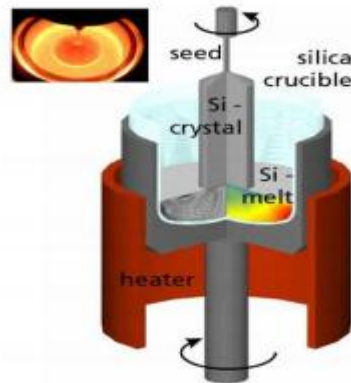


Figure 1.7 : Fusion de zone[23]

B. Préparation des plaquettes

✓ Orientation et découpage

Une fois la croissance finie, le lingot est coupé en deux parties ou bouts, la partie supérieure servira comme germe monocristallin pour la croissance suivante.

La partie inférieure contient une concentration d'impureté plus importante que dans le corps du lingot. Le lingot est ensuite rectifié au bon diamètre sur un tour pour donner un lingot parfaitement rond. L'orientation cristalline du lingot est déterminée grâce à un appareil aux rayons X. Connaître cette orientation est nécessaire pour les étapes ultérieures de fabrication. En particulier, la séparation des circuits d'une plaquette les uns des autres, doit se faire d'un plan atomique.

✓ Nettoyage des substrats de Silicium :

Pour éviter toute mauvaise adhérence des couches minces sur le substrat de Si, il doit être nettoyé pour éliminer toutes traces d'impuretés (poussière, humidité...). On utilise un bain à ultrasons afin d'éliminer les dernières traces d'impuretés accrochées sur les surfaces des substrats de silicium. On trempe ensuite les substrats dans des bains contenant chacun l'acétone, l'éthanol, ensuite dans de l'eau distillée. Pendant le nettoyage les bains sont soumis à des vibrations ultrasonores. [23]

1.4 SILICIUM COUCHE MINCE

Le silicium en couche mince a connu d'intenses travaux de recherches pour élucider ces propriétés physico-chimiques. Le concept des couches minces consiste à déposer des films très minces de silicium (de quelques dizaines de nanomètres à quelques microns) par voie

chimique ou physiques sur un substrat approprié. Cette technologie présente quelques avantages considérables tels que la réduction jusqu'à 100 fois de la matière première utilisée, l'utilisation de substrats bon marché de grandes surfaces, autorisée par les procédés d'élaboration des matériaux. En effet, la possibilité de déposer sur de très grandes surfaces ($>1\text{m}^2$) rend cette technologie très intéressante pour la fabrication des écrans plats, dans le photovoltaïque, ... etc. [24]

1.5 SILICIUM POREUX

L'histoire du silicium poreux a commencé depuis maintenant un demi-siècle. En effet, la première réalisation d'une couche de silicium poreux a été faite par Uhlirt. [17]

Le Silicium poreux (SiP) est une forme texturée du Silicium et peut être décrit comme une structuration du silicium comprenant des pores et des cristallites, il est obtenu indifféremment à partir d'un substrat monocristallin, polycristallin ou amorphe, il possède une importante surface spécifique entre 200 et 600 ($\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$) [24].

L'intérêt grandissant pour le silicium poreux (SiP) est porté par l'essor de l'électronique moderne sur silicium. Depuis sa découverte par Arthur et Ingeborg Uhlir. Ce matériau, à la morphologie spongieuse et nanostructurée (**Figure 1.8**), issu de la gravure du silicium monocristallin, suscite d'abord l'intérêt comme isolant diélectrique. En effet, son énorme surface interne, appelée surface spécifique, lui confère une forte réactivité chimique et par conséquent une grande facilité à s'oxyder. [25]



Figure 1.8 : Coupe schématique d'une couche de silicium poreux sur un substrat de silicium monocristallin. [25]

1.5.1 Méthodes d'élaboration de silicium poreux

Trois méthodes de fabrication du silicium poreux sont répertoriées :

- ❖ la dissolution chimique ou « stain etching ». [26]
- ❖ la structuration de surface par gravure plasma ou « spark etching ». [27]
- ❖ l'anodisation électrochimique. [28]

Les deux premières méthodes sont limitées à la réalisation de fines couches de l'ordre de quelques micromètres. La principale méthode est l'anodisation électrochimique qui permet l'obtention de couches épaisses de silicium poreux et l'accès à un large éventail de morphologies [28]. Cette dernière méthode est celle que nous avons adoptée dans ce travail pour l'élaboration des couches méso-poreuses de silicium.

1.5.1.1 Stain etching

Le Stain-Etching s'effectue sans application ni de lumière ni de tension électrique, il exige seulement d'immerger le substrat de silicium dans une solution chimique adéquate à base d'acide fluorhydrique et d'un oxydant [29]. Cette technique est particulièrement utile pour rendre poreuses des structures à base de silicium déposées sur des substrats électriquement isolants (par exemple Si/saphir), et des structures de silicium de formes complexes.

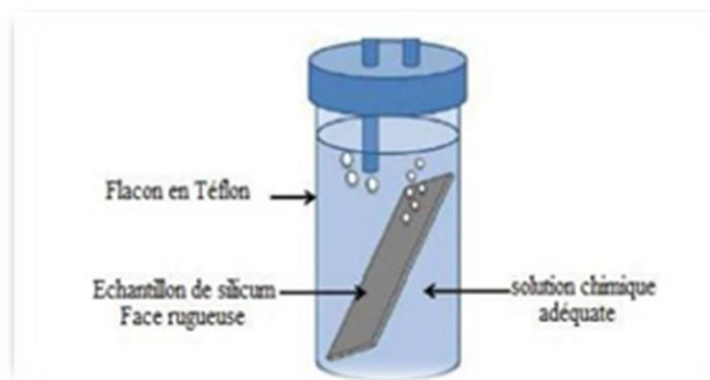


Figure 1.9 : Dispositif utilisé pour la fabrication du silicium poreux.

1.5.1.2 Spark etching

L'érosion par plasma appelée « spark-procès » du silicium permet l'obtention de couches photoluminescentes de silicium poreux. Cette méthode ne nécessite ni solution aqueuse ni anodique. Une haute fréquence (plusieurs kilo Hertz), haute tension (milliers de Volts) et un courant moyen (mA) sont appliqués durant un intervalle de temps défini entre le silicium (cathode) et une contre-électrode (fil de tungstène) [29]. Cette méthode utilise une décharge plasma entre les deux électrodes et dépend de la pression du bâti (sous air ou azote).

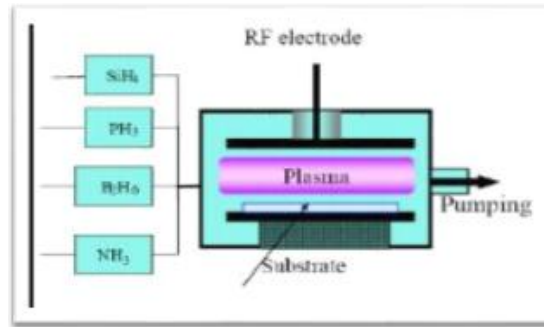


Figure 1.10 : Schéma d'un groupe de dépôt de a-Si:H intrinsèque ou dopé p/n par PECVD [27]

1.5.1.3 Anodisation électrochimique

Le silicium poreux est obtenu par attaque électrochimique d'un substrat de silicium monocristallin placé comme anode dans une cellule d'électrolyse contenant une solution d'acide fluorhydrique (HF) et éthanol [15]. La **figure 1.11** représente la cellule d'anodisation utilisée pour la fabrication du silicium poreux. Dans la cellule, une face de silicium (anode) est en contact avec du cuivre et l'autre face avec l'électrolyte dans lequel on plonge une électrode de platine ou d'or (cathode). L'établissement d'un courant entre les deux électrodes déclenche le processus d'anodisation. [30]

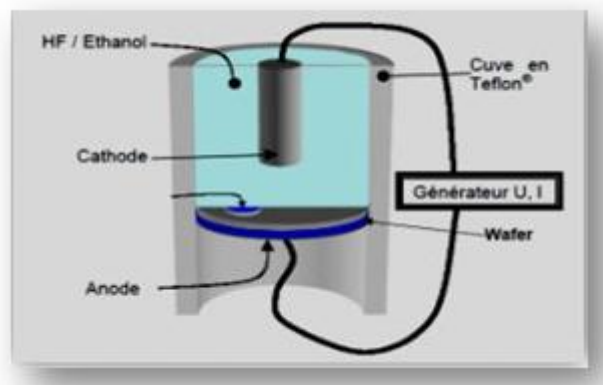


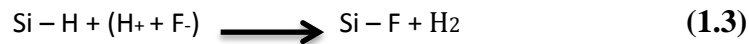
Figure 1.11 : Schéma d'une cellule d'anodisation pour l'élaboration du silicium poreux [30]

1.5.2 Mécanisme d'anodisation électrochimique

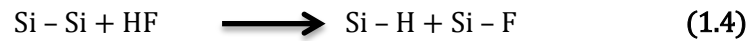
Plusieurs mécanismes de formation ont été présentés dans la littérature seul celui proposé par Lehmann et Gösele [31], a obtenu le plus grand consensus. La réaction

chimique qui dissout l'anode de silicium est contrôlée par les énergies des liaisons en jeu, la plus forte étant la liaison silicium-fluor.

Le substrat de silicium, après avoir été immergé dans l'acide fluorhydrique et avant qu'il y ait passage de courant dans le système, a une surface saturée en liaisons Si-H, qui stabilisent la structure en complétant l'octet électronique externe du silicium. Quand le circuit électrique est fermé, un électron arrive à la cathode et un trou à l'anode. La présence d'un ion fluor favorise la rupture d'une liaison Si-H selon la réaction (1) : [31]



Pour casser deux liaisons superficielles Si-H, deux électrons sont donc nécessaires; pour mettre un atome de Silicium en solution, il faut casser les deux liaisons Si-Si selon la réaction:



Ce type de processus est appelé divalent ; il faut en effet deux trous pour mettre en solution un atome de silicium sous la forme d'une molécule de SiF₄, pendant que la surface est à nouveau passivée par des liaisons Si-H qui permettent à la réaction de continuer.

La surface est donc alternativement recouverte d'atomes d'hydrogène et de fluor. Le mécanisme est expliqué sur la figure suivante. [1]

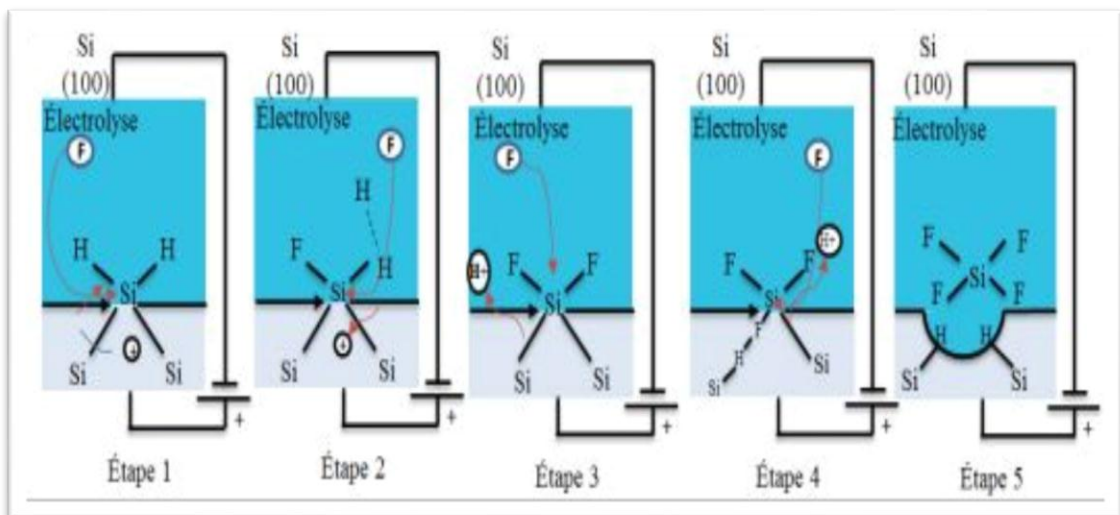


Figure. 1.12 : Mécanisme de formation du silicium poreux proposé par Lehmann et Gösele [33]

1.5.3 Paramètres de fabrication de silicium poreux

Les propriétés des couches de silicium poreux telles que la porosité, le diamètre des pores et l'épaisseur des couches, dépendent des conditions d'anodisation. Ces paramètres sont :

- La concentration d'HF.
- La densité de courant.
- Le type des plaquettes (n,p).
- Le temps d'anodisation.

Seule la prise en compte et le contrôle de tous ces paramètres permet d'obtenir une reproductibilité optimum des couches réalisées. [31]

1.5.4 Caractéristique de silicium poreux

1.5.4.1 La porosité

La couche de silicium poreux se caractérise premièrement par sa porosité (P) qui définit comme la fraction de volume inoccupé au sein d'une couche de silicium poreux :

$$P = \frac{P_{Si} - P_{SiP}}{P_{Si}} \quad (1.5)$$

P_{Si} : densité du silicium

P_{SiP} : densité du silicium poreux

Elle peut varier de 15 à 95%. Elle est déterminée par gravimétrie en utilisant la formule suivante :

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (1.6)$$

m_1 : masse de l'échantillon avant anodisation

m_2 : masse de l'échantillon après anodisation

m_3 : masse de l'échantillon après dissolution totale de la couche poreuse dans la soude. Ou par adsorption de gaz BET.

1.5.4.2 La surface spécifique

Du fait de sa nature poreuse, la couche présente une surface interne importante. On définit la surface spécifique comme le rapport entre la surface développée et le volume de la couche. [31]

1.5.4.3 L'épaisseur

L'épaisseur de la couche poreuse peut être déterminée soit par observation de l'échantillon en coupe par microscopie électronique à balayage, soit par pesée de l'échantillon et en utilisant la formule suivante : [32]

$$d = \frac{m_1 - m_2}{\rho_{Si} A} \quad (1.7)$$

d : épaisseur de la couche poreuse

ρ_{Si} : Densité du silicium

A : aire de la surface porosifiée

m_1 : masse de l'échantillon avant anodisation

m_2 : masse de l'échantillon après dissolution totale de la couche poreuse dans la soude.

1.5.4.4 Morphologie

La morphologie (la taille et la forme des pores) du silicium poreux est assez complexe et variée à cause du nombre élevée de paramètre entrant en jeu dans la nature du substrat et la fabrication, il existe trois familles différentes du silicium poreux selon IUPAC, définies en fonction du diamètre moyen « L » des trous :

- **Le nano-poreux** ($L < 5$ nm), Il est obtenu à partir de plaquettes de silicium de type p faiblement dopé. Ou bien à partir de type n faiblement dopé et éclairé. [17]

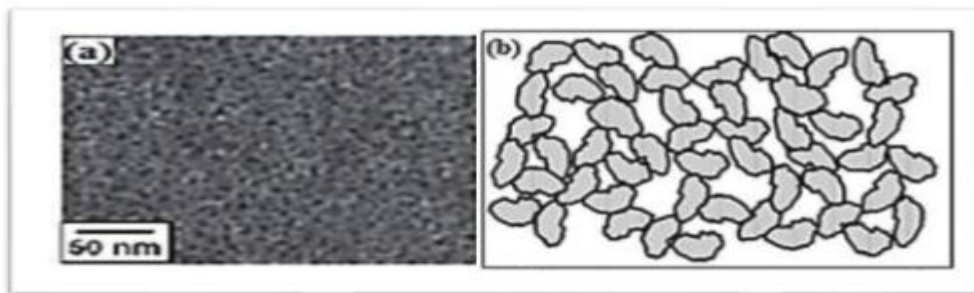


Figure 1.13.a : Micrographie MEB d'une couche de silicium nano poreux (a) vue en surface et (b) représentation structurale [35]

- **Le méso-poreux** ($5 < L < 50$ nm), Obtenu à partir de plaquettes de silicium de type p + ou n + fortement dopé. Le diamètre des pores est entre 10 et 100 nm. [31]

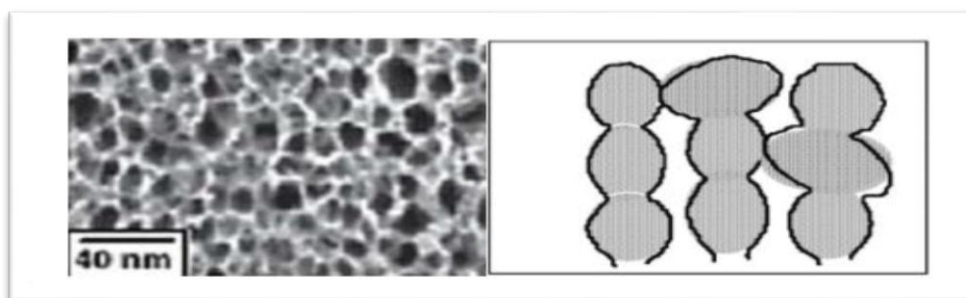


Figure 1.13.b : Micrographie MEB du silicium méso poreux de type p+ (a) vues en surface et la représentation structurale [35]

- **Le macroporeux** ($L > 50$ nm), Obtenu à partir de plaquettes de silicium de type n faiblement dopé placé dans le noir. Le diamètre des pores est entre 0,1 et 1 μ m. [31]

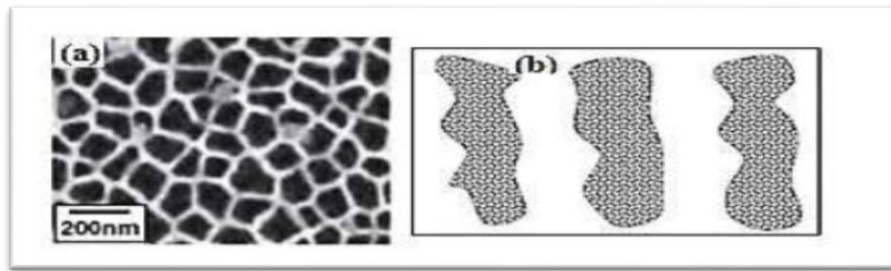


Figure 1.13.c Micrographie MEB du silicium macroporeux(a) vues en surface, (b) représentation structurale [35]

1.5.5 Propriétés du silicium poreux

1.5.5.1 Propriétés physique

La structure spongieuse et la grande surface spécifique du Silicium poreux confèrent à la couche une grande résistivité électrique. La conductivité thermique de SiP décroît avec la porosité, une couche de Silicium nano poreux est un bon isolant thermique. La micro dureté de la couche poreuse décroît également avec la porosité. [36]

1.5.5.2 Propriétés chimique

La surface de Silicium poreux fraîchement préparé est totalement recouverte de liaisons hydrures Si-H, ces liaisons de surface peuvent être mises en évidence par spectroscopie infrarouge (FTIR). Ces terminaisons hydrures sont métastables et sont vite oxydées à l'air et à température ambiante.

1.5.6 Les applications de silicium poreux

1.5.6.1 Applications dans les dispositifs biomédicaux

- Dispositifs in-vivo : diagnostic et réparation des fonctions défailantes (biocapteurs, patches transcutanés, simulateurs électriques, dispositifs micro fluidiques).
- Dispositifs in-vitro : biotechnologies, diagnostic et ciblage de médicaments (micro matrices de biocapteurs, laboratoires sur puces). [34]

1.5.6.2 Applications optiques

- Optoélectroniques (LED, guides d'onde, mémoire optique) ;
- Micro-optiques (filtre Fabry-Pérot, structures à gap photonique).

1.5.6.3 Applications dans la conversion d'énergie

- Revêtement antireflets ;
- Cellule photo-électrochimique.

➤ **Applications en micro-électroniques**

- ✓ Micro condensateurs ;
- ✓ Couche isolante.

➤ **Applications dans la détection**

- ✓ Capteurs de gaz ;
- ✓ Biocapteurs.

1.6 L'OXYDE DE VANADIUM

Le dipentoxyde de vanadium. Communément appelé pentoxyde de vanadium est un solide jaune orangé de masse moléculaire 182, de densité $d = 3,4 \text{ g/cm}^3$ qui a un point de fusion relativement bas, 680 °C . Il a une structure rhomboédrique avec des chaînes d'octaèdre d'oxygènes unis par leurs sommets et leurs faces.

Le vanadium possède une large gamme d'oxydes, allant des oxydes métalliques (V_7O_{13}), aux oxydes isolants (V_2O_5) en passant par un éventail d'oxydes possédant une transition métal-isolant à des températures critiques allant de 70 à 430K (**Tableau 1.2**), la variation de la résistivité des différents états d'oxydation est représentée sur le **figure 1.14**.

Tableau 1.2 : Température de transition des oxydes de vanadium

Oxyde	Température de transition (T_c)
V_3O_5	157 °C
VO_2	68 °C
V_4O_7	-23 °C
V_6O_{11}	-96 °C
V_2O_3	-108 °C
V_5O_9	-138 °C
VO	-147 °C
V_8O_{15}	-203 °C

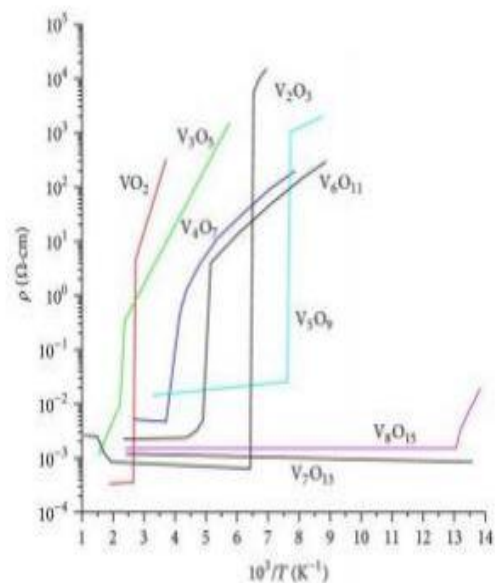


Figure 1.14 : Propriétés électrique des oxydes Vanadium en fonction de la température.

1.6.1 Le pentoxyde de vanadium (V_2O_5)

Le pentoxyde de vanadium (V_2O_5) est classiquement considéré comme un isolant diamagnétique. Le vanadium est formellement au degré d'oxydation +5 correspondant à une configuration électronique « d_0 ». [37]

1.6.1.1 Structure cristalline V_2O_5

Cristallise dans une structure orthorhombique avec le groupe d'espace $PM\ mN(59)$. Les paramètres de maille sont $a = 11.512(3) \text{ \AA}$, $b = 3.564(1) \text{ \AA}$ et $c = 4.368(1) \text{ \AA}$. [37]

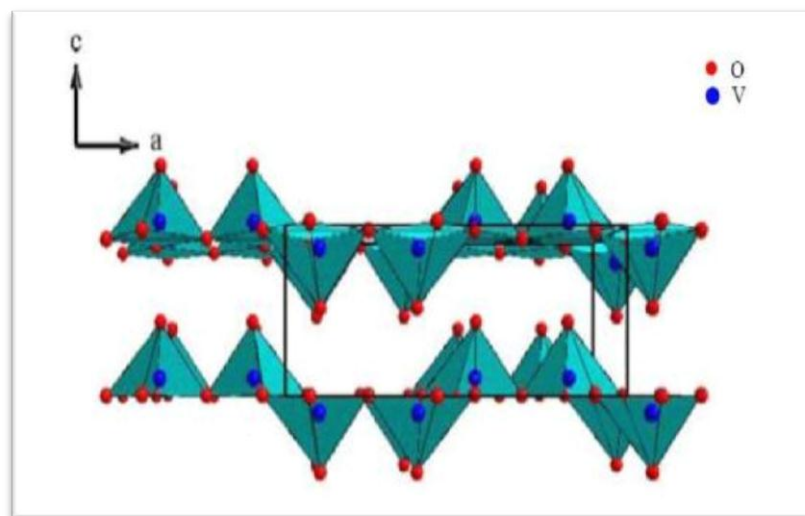


Figure 1.15 : Représentation de la structure en feuillets de V_2O_5 selon des polyèdres de coordination VO_5 . [37]

Sa structure lamellaire peut être décrite par une succession de paires de pyramides VO_5 à base à peu près carrée partageant une arête. Dans ces pyramides, le vanadium est entouré de cinq atomes d'oxygène dont quatre se trouvent à une distance d'environ 2 \AA , alors que le cinquième est situé dans la position apicale à une distance plus courte d'environ 1.54 \AA (cela correspond à une liaison vanadyle).

Deux paires de pyramides sont liées entre elles par une arête et créent ainsi des doubles chaînes en zig-zag le long de l'axe b . Ces chaînes sont reliées les unes aux autres par des sommets le long de l'axe a et forment ainsi un feuillet (**Figure 1.15**). Il est également possible de décrire la structure en utilisant des octaèdres VO_6 très irréguliers ; le sixième atome d'oxygène se trouve à une distance plus grande d'environ 2.79 \AA . Cette liaison est

une liaison de type Van der Waals perpendiculaire au plan (a, b) qui assure la cohésion entre les feuillets.

Cette structure présente donc un caractère très marqué avec deux types de tunnel, l'un orienté perpendiculairement au plan (a, b) et le second parallèlement à l'axe b. [38]

1.6.1.2 Les propriétés de V_2O_5

- **Les propriétés physiques de V_2O_5**

L'oxyde de vanadium V_2O_5 synonyme de pentoxyde de vanadium possède les propriétés physiques suivantes :

- ❖ Couleur : jaune orange
- ❖ aspect : solide cristallin, cristal liquide ou bien sous forme de poudre
- ❖ point de fusion : 670°C à 690°C
- ❖ Point d'ébullition : 1800°C
- ❖ Densité : $3,36\text{ g/cm}^3$. [37]

- **Les Propriétés électriques des couches minces de V_2O_5**

Le solide V_2O_5 orthorhombique est un semi-conducteur dégénéré de type n possédant des gaps optiques indirect et direct de l'ordre de 2eV et 3.3eV respectivement à température ambiante [25]. Du fait de sa structure, la conductivité d'un monocristal est anisotrope : elle est plus grande le long de l'axe b, et plus faible le long de l'axe c (la conductivité le long de l'axe a étant intermédiaire entre les deux précédentes), elle est de l'ordre de $6.10^{-4}\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}$.

La conductivité électrique de l'oxyde de vanadium résulte des liaisons vacantes de l'oxygène ou de l'existence des atomes interstitiels de vanadium. La bande de conduction, constituée principalement par les orbitales 3d du vanadium, est en fait scindée en deux bandes, la première bande est étroite et située à $0,6\text{eV}$ en dessous de la seconde bande, plus large représentée à **la figure 1.16**. [39]

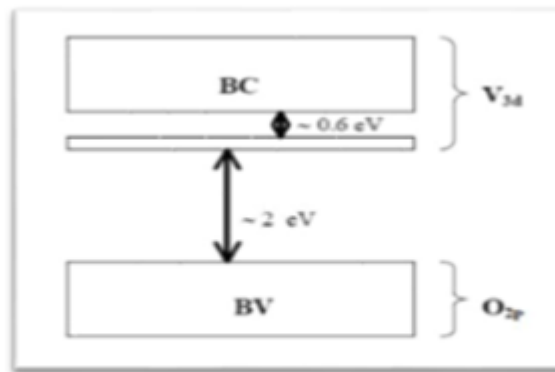


Figure 1.16 : diagramme de la structure de bandes du V₂O₅ cristallin [32]

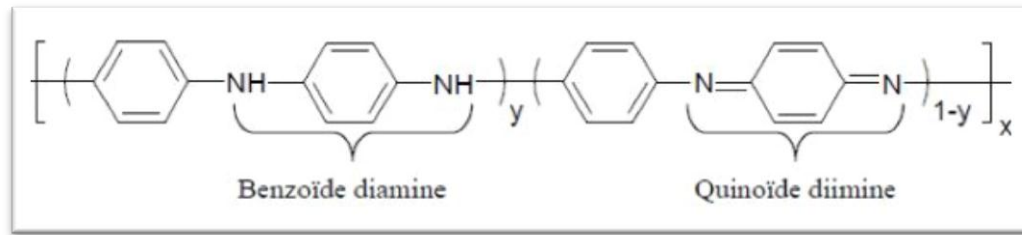
1.7 LA POLYANIINE

La Polyaniline (**PANI**) est l'un des polymères conducteurs les plus intéressants ayant une conductivité électrique contrôlable et variant entre celle d'un isolant, un semi-conducteur et un métal [26], sa formule idéale en forme base est consisté de 3 (-C₆H₄-NH-) unité benzoïde et une unité quinoïde (-N=C₆H₄=N-) [27]. La PANI peut être synthétisée par voie chimique et électrochimique, elle est stable chimiquement, ayant une forte absorption dans le spectre visible et une haute mobilité des porteurs de charge, ses propriétés physiques sont contrôlées par les deux états d'oxydation et de protonation. La Polyaniline possède une propriété unique entre les polymères conducteurs est le dopage-dédopage réversible et relativement simple par l'ajout d'acide-base, ce qui permet de contrôler ces propriétés électriques et optiques. [40]

Le changement de ces propriétés est une fonction de la structure moléculaire de la PANI [28]. La gamme de la conductivité électrique du PANI varie entre celle des polymères plastiques ou isolants (10⁻⁹ S/cm) et des métaux (10⁺⁴ S/cm). Cette conductivité est contrôlable en raison du type de la polymérisation utilisée pour former la PANI, de la quantité et de la nature du dopant. [40]

1.7.1 Les différentes formes de Polyaniline en fonction de son état d'oxydation

La structure de la Polyaniline synthétisée par voie chimique ou électrochimique en fonction de son état d'oxydation peut être décrite par la formule suivante :



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

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

Dans leur forme base, elles ont toutes une conductivité inférieure à $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. En revanche la forme dopée de l'éméraldine base, le sel d'éméraldine (vert ou violet), a une conductivité de l'ordre de 15 S.cm^{-1} . Un nouvel intérêt pour les propriétés conductrices de la polyaniline a permis de relancer la recherche et de développer de nouvelles applications par exemple comme couche sensible pour un capteur de gaz. [41]

1.7.2 Dopage de polyaniline

La polyaniline peut être dopée par oxydation chimique ou électrochimique de la leuco-éméraldine, il y aura une modification dans le nombre d'électron π , c'est un dopage de type p, introduction d'espèces accepteuses. [31]

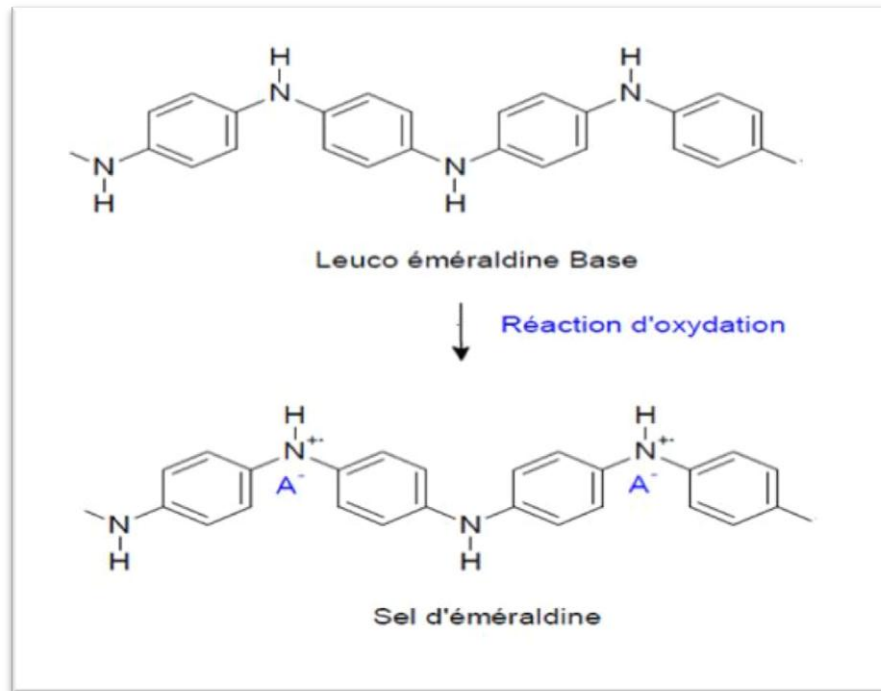


Figure 1.17 : Processus de dopage de la leuco-émeraude base par oxydation[31]

Il peut aussi être dopé par réaction avec un acide de Lewis, ou par protonation de la forme émeraude base par un acide de Brönstedt.

Lors du dopage par protonation, il y a transfert de protons (H^+) entre le dopant (un acide AH) et la base et formation de charges partielles. Comme la forme benzénique est plus stable que la forme quinone, il y aura un réarrangement interne.

Ce réarrangement entraîne la formation des polarons positifs. La présence de ces polarons, permet la complexation ionique entre le polymère chargé positivement et le contre ion A^- de l'acide chargé négativement, qui assurera l'électroneutralité du système. Une fois dopée, la polyaniline est appelée émeraude sel (PANI-ES).

Il a été démontré que la nature de l'ion dopant affecte les propriétés finales de la polyaniline telles que la conductivité, la solubilité...etc. [31]

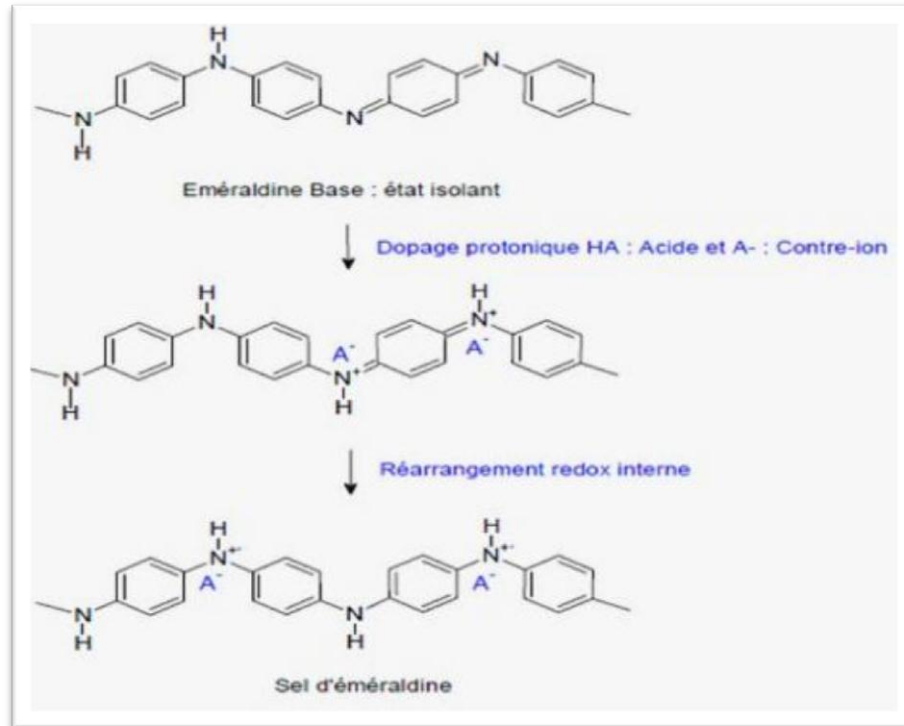


Figure 1.18: Processus de dopage protonique de la polyaniline émeraude base[33]

1.8 LE VERRE CONDUCTEUR ITO

L'oxyde d'indium dopé à l'étain $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$, ou encore ITO (Indium Tin Oxyde), est un solide d'oxyde d'indium et d'oxyde d'étain. Il est composé typiquement de 90% d' In_2O_3 et de 10 % de SnO_2 , il est transparent et incolore en couches minces. Il devient réfléchissant en infrarouge [42]. L'ITO est un oxyde transparent conducteur, communément utilisé sur substrat de verre dans divers dispositifs :

- l'optoélectronique comme électrode et couche antireflet, antistatique, plaque chauffante transparente, protection contre les champs électromagnétiques, isolation thermique.

1.8.1 Les propriétés d'ITO

1.8.1.1 Propriétés structurales

L'ITO possède une structure très proche de celle de l'oxyde d'indium, In_2O_3 , avec des lacunes d'oxygène. L'ITO peut avoir une forme cubique ou hexagonale

1.8.1.2 Propriétés physiques

L'ITO a une structure très proche de celle de l'oxyde d'indium, In_2O_3 dont le motif élémentaire est représenté **figure 1.19**. [43]

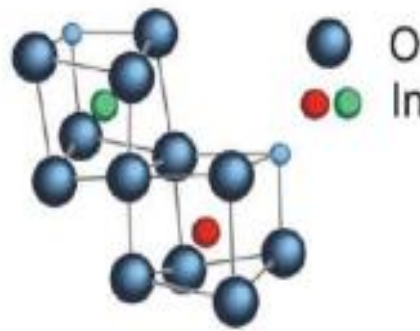


Figure 1. 19 : Motif élémentaire de la structure bixbyite de l'oxyde d'indium.[43]

Les propriétés d'Oxyde d'indium dopé à l'étain sont résumées dans le **tableau 1 .3** :

Tableau 1 .3 : Propriétés physico-chimique essentielles d'Oxyde d'indium dopé à l'étain.

Propriétés	Valeurs
Synonymes	Oxyde d'indium dopé à l'étain Indium Tin Oxide
Formule	ITO
Structure	Cubique ,hexagonale
Point de fusion	1900 C°
Densité	7.14 (g/cm ³)

1.8.1.3 Propriétés électriques

L'ITO est un semi-conducteur de type n généralement dégénéré. Le niveau de fermi est situé au-dessous de la bande de conduction et le dopage d'oxyde d'indium par l'étain élève le niveau d'énergie à l'intérieure de la bande de condition, donc le comportement de l'ITO est quasi-métallique. L'ITO est caractérisé par une faible résistivité, qui peut atteindre 10⁻⁴ Ωcm [44,45]. La conductivité élevée de l'ITO résulte de la formation de lacunes d'oxygène présente dans la structure d'oxyde d'indium.

1.8.1.4 Propriétés optiques

L'ITO est caractérisé par une large bande interdite, directe, qui varié entre 3,5- 4,3eV [44], possédant une absorption élevée dans le domaine de l'ultraviolet, une bonne

transmission dans le visible, généralement supérieur à 85%, et une réflexion importante dans le domaine infrarouge. La valeur de l'indice de réfraction de l'ITO se situe entre 1,66 et 2,48 [46]. La transmission du film ITO est influencée par certains facteurs tels que la microstructure, la rugosité et l'homogénéité de la surface.

2.1 LES CAPTEURS DE GAZ

Les capteurs chimiques de gaz sont les plus utilisés grâce à leur grand nombre d'avantages par rapport aux différentes techniques classiques utilisées aujourd'hui pour mesurer le niveau de concentration de différents polluants dans l'atmosphère.

Leur faible encombrement, leur faible consommation énergétique, leur simplicité d'utilisation, leur faible coût et les temps de réponse relativement courts explique l'intérêt suscité depuis plusieurs années par ces dispositifs. [45]

2.1.1 Capteurs à base de semi-conducteur

Les matériaux à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs sont les plus utilisés dans le domaine de la détection gazeuse car l'adsorption d'un gaz à la surface de ces oxydes provoque des variations de propriétés électriques.

Les premières études sur ce type de matériaux ont été effectuées dans les années 50 pour montrer l'effet de l'interaction solide gaz sur les propriétés semi-conductrices. Suite à ces travaux, de nombreuses recherches ont été menées sur les oxydes métalliques pour que ces résultats soient exploités et appliqués à la détection gazeuse. Le premier capteur de gaz à base de SnO_2 a été développé par « Tagushi » puis commercialisé au Japon. En 1968, « Figaro » est devenu la première compagnie au monde développant et commercialisant des capteurs de gaz à base de semi-conducteurs. Plusieurs autres dispositifs ont été élaborés par la suite et le nombre de matériaux utilisés pour la détection de gaz n'a cessé de croître. [46]

2.1.2 Caractéristiques d'un capteur de gaz

Les principales caractérisations d'un capteur de gaz :

a) Sensibilité

Variation d'une grandeur physique caractérisant le matériau sensible (conductivité par exemple) avec la concentration en gaz. Cette sensibilité devra être associée à une dynamique importante de la concentration : quelques ppm à 100% [45]

b) La sélectivité

Elle représente la capacité du capteur à détecter un gaz dans une atmosphère contenant plusieurs gaz interférents. Cette sélectivité va permettre de discriminer un gaz cible au sein d'un mélange de gaz.

c) Temps de réponse et de recouvrement

Il s’agit de quantifier le temps que met le capteur à réagir à un événement (temps de réponse t_{rep}) et le temps mis pour revenir dans la configuration initiale une fois l’événement disparu (temps de recouvrement t_{rec}) en pratique, ces temps sont mesurés lorsque 90% du signal est atteint. [47]

2.1.3 Intérêts des capteurs de CO₂

Parmi les pollutions gazeuses qui affectent notre environnement le dioxyde de carbone ce dernier est un gaz inodore présent dans l’air que nous respirons à une concentration d’environ 0.04%.

Le CO₂ devient dangereux lorsque sa concentration dépasse 3%. Les effets du CO₂ sur la santé en fonction de sa concentration sont présentés dans le Tableau suivant : [46]

Tableau 2.4 : effet de la concentration du CO₂ sur la santé

[CO ₂]%	Effets
0.04	Air frais
0.1-0.3	Haut niveau dans les bureaux
0.5	Taux maximal toléré en environnement de travail.
1.0	Possibilité de difficulté de respiration.
3.0	Accélération du rythme respiratoire et du pouls
4.0	Danger pour la vie
7.0	Léthargie (sommeil profond), vomissement, céphalalgies (violents maux de tête), réduction de l’irrigation de cerveau.
10.0	Perte de connaissance, décès à terme.
20.0	Décès en quelques secondes.

2.2 STOCKAGE D’HYDROGENE

L’hydrogène, comme vecteur d’énergie, a occupé l’esprit de la nouvelle génération du génie énergétique, ainsi que des néo-environmentalistes [17]. Ce gaz, utilisé comme combustible, peut servir de carburant dans diverses applications tout en permettant de répondre à la demande de la société en termes de développement durable.

Cela nécessite toutefois que plusieurs verrous technologiques soient surmontés. Le **tableau 2.5** résume les différentes propriétés de l’hydrogène. [19]

Tableau 2.5: propriétés de l'hydrogène.

Poids moléculaire	2.015g/mol
Point de fusion	14K(-259°C)
Densité liquide (20K)	70kg/m³
Densité gazeuse(52/73K)	90kg/m³

Il faut savoir que l'hydrogène est très abondant sur terre sous forme atomique, connu pour son non toxicité étant une forme d'énergie propre très légère avec un pouvoir énergétique très élevé (Le plus énergétique des combustibles par unité de masse). C'est un produit habituel pour l'industrie pétrolière, chimique et l'aérospatial, les rendements du dihydrogène sont presque trois fois supérieurs à celui de l'essence.

2.2.1 Les différents systèmes de stockage

Le stockage de l'hydrogène est au cœur des enjeux actuels, qu'il s'agisse d'optimiser les ressources énergétiques ou d'en favoriser l'accès. Il peut être stocké de trois manières différentes [19] :

2.2.1.1 Le stockage sous pression sous forme gazeuse

Le stockage sous forme comprimée est le plus couramment utilisé actuellement pour des applications de transport (alimentation de pile à combustible). Par contre, cette technologie présente plusieurs inconvénients comme :

- La faible densité volumétrique
- Pose des problèmes d'encombrement et de sécurité
- Réservoirs résistants et adaptables aux véhicules pour embarcations

2.2.1.2 Le stockage sous forme cryogénique ou liquéfiée

L'hydrogène est refroidi à -253 °C et devient liquide ce qui lui confère une plus grande densité énergétique [19]. Dans ces conditions, le liquide est 800 fois plus dense que le gaz à température ambiante et selon le type de réservoir cryogénique utilisé. Le réservoir nécessite moins de place qu'un réservoir sous pression. Les problèmes de la conservation de l'hydrogène liquide sont :

- La nécessité d'utiliser des cryostats à forte isolation thermique.

- La liquéfaction et le maintien à très basse température de l'hydrogène liquide entraînent des coûts énergétiques importants
- Le phénomène de *boil-off* (évaporation par échauffement).
- le coût de la liquéfaction de l'hydrogène, qui comprend trois étapes distinctes : la purification, la transformation ortho-para et la liquéfaction proprement dites.

2.2.1.3 Le stockage sous forme solide

De nombreux métaux, alliages et composés intermétalliques ont la propriété de stocker l'hydrogène avec de bonnes propriétés en termes de sécurité, de rendement énergétique et de stockage à long terme. Cependant, pour pouvoir répondre aux applications, ils doivent présenter une grande capacité, une bonne réversibilité et une grande réactivité.

Cette technique est réservée pour des applications de : stockage stationnaire ou véhicules lourds, navires, sous-marins... [20].

a) Stockage de l'hydrogène dans les hydrures métalliques :

L'hydrogène peut être stocké dans les hydrures métalliques, technique qui est déjà connue et utilisée. Il réagit avec différents types de poudres métalliques et/ou solide ce qui crée un stockage solide à basse pression. L'intérêt d'utiliser les hydrures métalliques pour stocker l'hydrogène est de minimiser le risque associé au stockage d'importantes quantités d'hydrogène.

Cette méthode a comme autres avantages le fait que les pressions mises en jeu, à température ambiante, sont faibles et que l'hydrogène obtenu est très pur. Comme toutes les méthodes elle présente aussi quelques inconvénients : la densité énergétique est encore limitée (140 kg/m^3), la cinétique de remplissage est lente à basse température.

b) Stockage de l'hydrogène dans le silicium poreux

Le silicium poreux a une grande surface ($200\text{-}600 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$) et si cette zone est couverte par un catalyseur métallique tel que le palladium qui réagit facilement à l'hydrogène à basses températures et sous pression, ce qui en fait un bon catalyseur pour les réactions d'hydrogène, et donc la capacité de stockage de l'hydrogène pourrait être améliorée. Néanmoins, cette efficacité de stockage est fortement liée à la morphologie de silicium poreux.

MATERIELS ET METHODS

3.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons décrire la préparation de nos échantillons, le principe et les conditions expérimentales des techniques utilisées au cours de ce travail la préparation du silicium méso-poreux, le dépôt de PANI et V_2O_5 sur ce dernier. Puis nous allons présenter les méthodes de caractérisation.

3.2 PROCÉDES EXPERIMENTALE

3.2.1 Préparation des échantillons

3.2.1.1 Choix de substrat de dépôt

Dans notre étude, le dépôt des couches minces (PANI et V_2O_5) a été effectué sur deux types de substrats différents. Le choix du substrat dépend de la caractérisation à effectuer sur la couche.

L'ITO est utilisé pour l'étude des propriétés structurales et optique, par contre le silicium poreux pour l'étude des propriétés électriques et optique

a. Substrat en silicium (type p+)

Le silicium poreux est obtenu par voie électrochimique à partir de plaquettes de silicium monocristallin de type p^+ , d'orientation (100) et de résistivité (0,06-0,08 $\Omega.cm$).

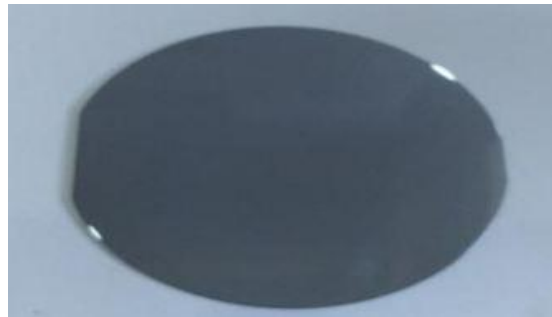


Figure 3.1: Plaquette de silicium de type p+

- **Nettoyage de silicium (type p+)**

Avant tout traitement envisagé on a pris soin de nettoyer les échantillons. Car la qualité et la reproductibilité des mesures de caractérisation effectuées sur une électrode de silicium dépendent fortement de l'état de la surface, il est donc fondamental de disposer d'une surface chimiquement propre. Les échantillons de silicium sont découpés sous forme carrée $1x1\text{ cm}^2$, le nettoyage est effectué juste après le découpage et le polissage dont le processus décrit ci-dessous et l'ordre dans lequel sont énumérés les solvants est très important :

- ✓ Trichloroéthylène à chaud pendant 5 mn ;

- ✓ L'Acétone à chaud 5 mn ;
- ✓ Ethanol à chaud 5mn ;
- ✓ Rinçage abondant à l'eau désionisée H₂O (EDI) ;
- ✓ Séchage sous azote sec.

b. Substrat en verre conducteur « ITO »

Les substrats sont des lames de verre conducteur « ITO », découpés sous forme de rectangle, et bien nettoyés. Le choix du verre conducteur est dû, à ses bonnes propriétés optiques.

3.2.2 Formation du silicium méso-poreux

3.2.2.1 La cellule électrochimique :

La fabrication du silicium poreux s'effectue dans une cellule en polytrifluorochloréthylène qui résiste aux attaques de l'acide fluorhydrique HF et qui assure le contact arrière du substrat. Ce dernier est fixé sur le disque en cuivre sur la surface arrière avec la laque d'argent. Le contact ohmique est réalisé avec l'indium gallium (InGa) [48] « contact silicium-métal(Cu) » [1]. La face avant (surface polie) est exposée à l'électrolyte (HF/éthanol) avec un rapport volumique (1/1). L'étanchéité au niveau du substrat est garantie par un joint en Viton. Dans cette configuration, le substrat de silicium constitue l'anode. La cathode est une électrode en platine. Le principe expérimental de la cellule d'anodisation est représenté sur les **figures** suivantes.

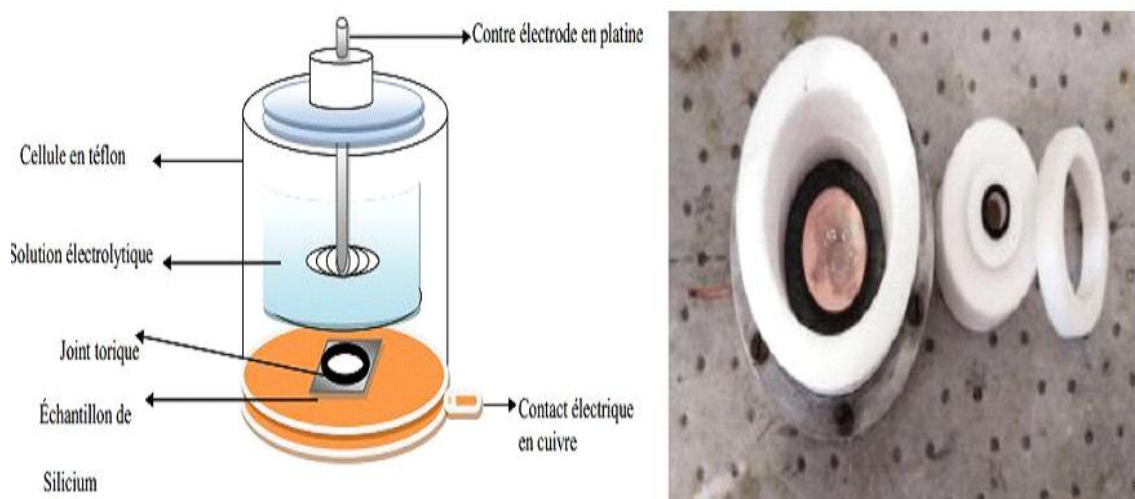


Figure 3.2: Cellule électrochimique utilisée pour la formation de silicium poreux.

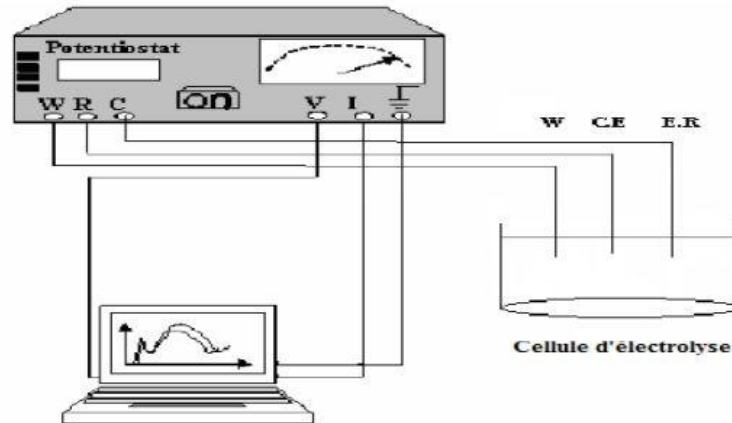


Figure 3.3: Schéma du dispositif utilisé pour la formation de silicium poreux.

3.2.2.2 Les différentes électrodes

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

- **Electrode de travail :**

Elle est définie par l'échantillon. La nature de l'électrode de travail est choisie principalement en fonction de son domaine de polarisation. Dans notre cas, c'est le silicium de type p+. [49]

- **Contre électrode :**

Ce type d'électrode utilisée au cours des essais électrochimiques, est une plaque de platine [1]. Elle est maintenue parallèlement à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant. [49]

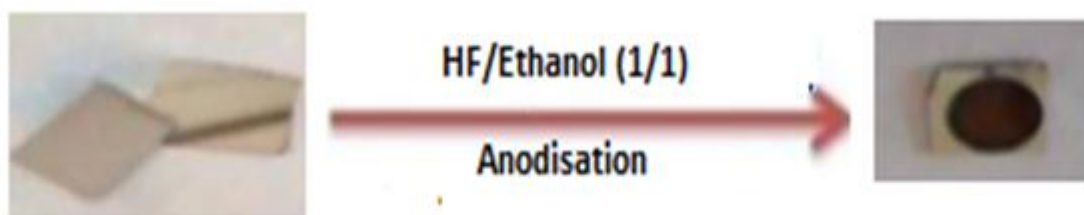


Figure 3.4 : formation de silicium poreux par anodisation électrochimique

3.2.2.3 Conditions de formation

Le silicium méso-poreux est obtenu en utilisant les conditions d'anodisation suivantes :

- **Substrat :** silicium de type p⁺, d'orientation (100) et de résistivité (0.06-0.08 ohm.cm)
- **Electrolyte :** mélange HF/éthanol (48 %d'HF)
- **Temps d'anodisation :** 120 secondes

➤ Densité de courant « J » : 80 mA/cm²

➤ Surface de l'électrode : $S = \pi \cdot r^2 = 3.14 \cdot (0.4)^2 = 0.520 \text{ cm}^2$

Courant appliqué: $J = I/S \longrightarrow I = S \cdot J \longrightarrow \boxed{I = 40.19 \text{ mA}}$

• Calcul de porosité

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100$$

Après la pesée de notre échantillon par la microbalance nous avons obtenue les résultats suivants :

$m_1 = 0.1137515 \text{ g}$ « la masse de l'échantillon avant anodisation »

$m_2 = 0.1124407 \text{ g}$ « la masse de l'échantillon après anodisation »

$m_3 = 0.1120435 \text{ g}$ « la masse de l'échantillon après décapage »

Application numérique

$$P = \frac{0.1137515 - 0.1124407}{0.1137515 - 0.1120435} \times 100 \longrightarrow \boxed{P = 77\%}$$

3.2.3 La préparation des électrodes de travail

• Préparation de l'électrode de travail de silicium plat :

1. Après la découpe de silicium (type p+) on rince les échantillons puis on les sèche avec l'azote sec.
2. On gratte la surface arrière de ces échantillons avec l'indium galium (InGa) pour assurer le contact arrière.
3. On fixe les substrats de Si sur la base anodique d'une cellule électrochimique (le disque en cuivre sur la surface arrière) avec de la laque d'argent (Ag) pour assurer un bon contact électrique.
4. On relie la cellule d'électrolyse au potentiostat pour appliquer une densité de courant $J = 80 \text{ mA/}$.
5. Une fois les pores formés, l'échantillon est immédiatement immergé dans une solution d'éthanol afin d'éviter tout contact avec l'air et les tensions de surfaces. La face arrière de l'échantillon est rincée avec de l'acétone et ensuite avec de l'eau DI afin d'éliminer la laque d'argent préalablement déposée sur cette face, le substrat finalement séché à l'azote.

En suivant ces étapes expérimentales, nous avons obtenus des couches mésoporeuses, représentées sur **la figure 3.5**.



Figure 3.5 : Silicium mésoporeux élaboré.

3.2.4 Les techniques de dépôt

3.2.4.1 Elaboration des couches minces de V_2O_5

De nombreuses techniques nous permettent de produire des matériaux sous forme de couches minces dont l'évolution technologique est étroitement liée à la croissance de la demande industrielle. Parmi les techniques les plus connues nous citons :

- L'évaporation sous vide,
- La pulvérisation cathodique (sputtering),
- Le spray ultrasonique,
- L'ablation laser,
- Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD),
- Le Sol-gel (Dip-coating et spin-coating).

Dans cette partie du travail, et pour la déposition des couches minces de V_2O_5 , nous avons adopté la méthode de dépôt par évaporation thermique.

A. L'évaporation thermique

Le dispositif d'évaporation utilisé pour la réalisation de couches minces représenté sur la **figure 3.6**, il est composé de :

- ❖ Une cloche en verre Pyrex de diamètre 300 mm.
- ❖ Un porte substrat.
- ❖ Un platine inférieur recevant un creuset.
- ❖ Un groupe de pompage comprenant une pompe à diffusion d'huile qui permet de faire le vide jusqu'à 10^{-6} mbar.

La technique d'évaporation thermique consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui s'évapore et se dépose sur les substrats. Le matériau à déposer est placé dans un creuset (en tungstène). La température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset.

Cette technique est applicable notamment pour le dépôt d'aluminium dont la température de fusion ($T^{\circ}\text{F}= 660.32^{\circ}\text{C}$) est inférieure à celle du creuset (en tungstène $T^{\circ}\text{F}= 3422^{\circ}\text{C}$).

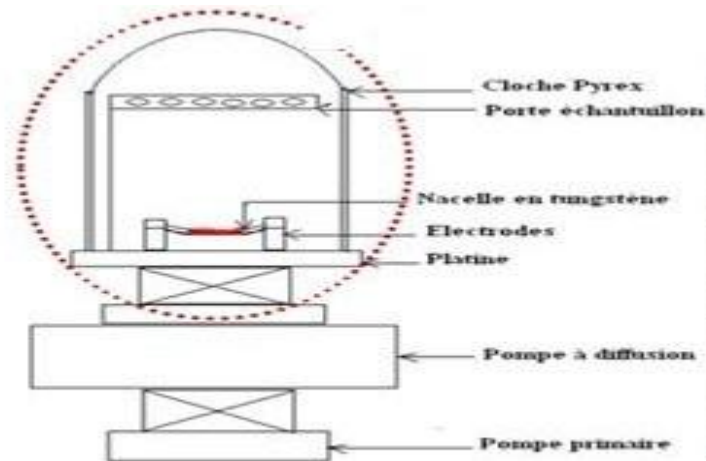


Figure 3.6 : Schéma descriptif de l'évaporateur thermique [1]

Dans cette partie du travail nous avons effectué plusieurs dépôts sur des substrats de Silicium monocristallin de type p+, silicium poreux, et du vert conducteur ITO. Les dépôts de d'oxyde de vanadium par évaporation thermique ont été réalisés à partir du V_2O_5 en poudre de pureté 99% Sigma Aldrich(Germany).

- **La procédure expérimentale**

Avant chaque dépôt, les substrats sont nettoyés selon la procédure définie, ces derniers sont ensuite fixés sur un porte-substrat.

Le dépôt se fait selon les étapes suivantes :

- ❖ Une quantité du pentoxyde de vanadium V_2O_5 en poudre, est placée dans le creuset en tungstène, qui est fixé entre les deux électrodes en cuivre.
- ❖ Application d'un vide de 10-5 mbar à l'intérieur de l'enceinte en pyrex.
- ❖ Application d'un courant en flash, sur les électrodes des deux côtés du creuset.

Le dioxyde de vanadium (V_2O_5) atteint sa température de fusion ; s'évapore pour se déposer sur les substrats placés en dessus, les couches obtenues juste après dépôts sont

amorphes, Les dépôts ainsi obtenus sont soumis à un traitement thermique afin d'avoir une structure cristalline du V_2O_5 , comme observer sur la **figure 3.7**.

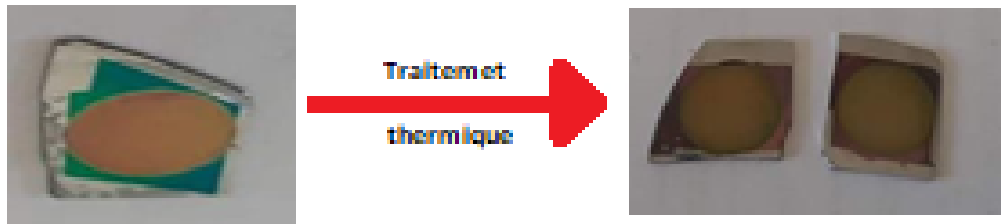


Figure 3.7 : Photos réel des dépôts de V_2O_5 élaborés par évaporation thermique.

3.2.4.2 Elaboration des couches minces de PANI

a) La préparation de la solution

L'électropolymérisation de la polyaniline (PANI) sur les surfaces de silicium méso poreux SIP ou sur les surfaces des couches minces de V_2O_5/SiP , a été réalisée à partir d'une solution composée de la monomère aniline 0.3 M, et un l'acide dopant (HCl), et le solvant.

1. Produits chimiques

- A. Monomère :** Aniline [0.3M], sa forme brute est C_6H_7N , (99.5 % de pureté) Sigma Aldrich(Germany).
- B. Solvant :** Le solvant utilisé est de l'eau désionisée (H_2O).
- C. Dopant :** L'acide chloridrique HCl [0,3M], (97% de pureté).
- D. Substrats :** Silicium méso poreux (SiP), V_2O_5/SiP , ITO (Oxyde d'indium et d'étain).

❖ **Méthode de calcul des volumes :** Pour avoir une solution de polymère PANI de volume de 50 ml. Sachant que :

$$M = \frac{n}{v} \quad \text{et} \quad Ma = \frac{m}{n} \quad \text{et} \quad \rho = \frac{m}{Vt}, \quad \text{Donc :} \quad v = \frac{\rho \cdot Vt}{Ma \cdot M} \quad (3.1)$$

❖ **Condition opératoire** de formation de dépôt de PANI :

- Substrat :PANI, V_2O_5/PSi .
- Electrolyte : mélange de C_6H_7N , HCl, H_2O
- Méthode de dépôt : cycle-volta métrique
- Intervalle de potentiel : [-1V et 2V]
- La vitesse de balayage : 10 mV/s

b) Dépôt de PANI

1. Méthode par voie électrochimique : électrodéposition

C'est une technique de dépôt par voie électrochimique qui permet de réduire les espèces, en vue de l'obtention un dépôt sur un substrat.

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un substrat pour conférer à cette surface les propriétés : magnétique, et/ou électrique, **figure 3.8. [49]**

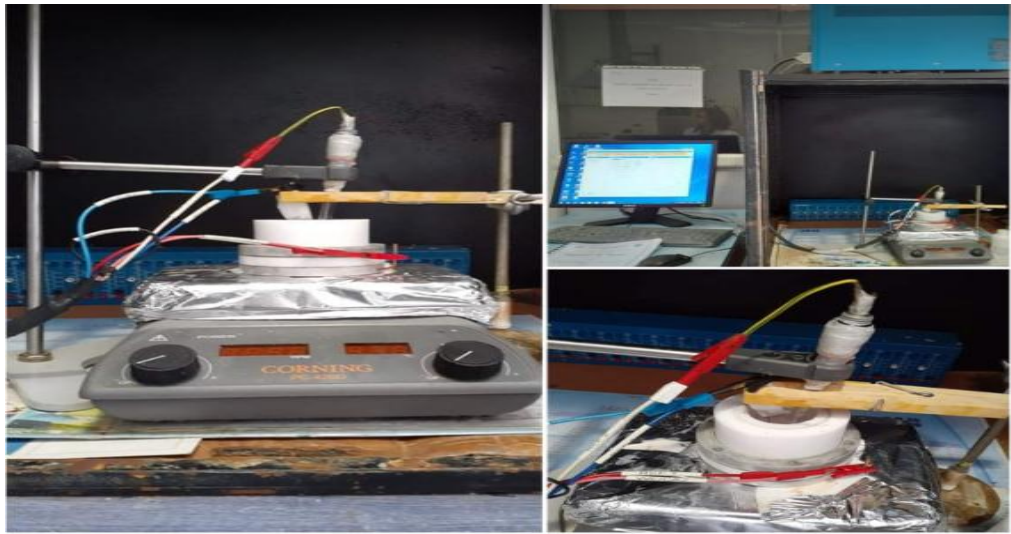


Figure 3.8 : Représentation de l'électrodéposition.

2. Montage de polymérisation

Le dispositif expérimental est effectué dans une cellule électrochimique (comme la cellule présentée ci-dessus) contenant trois électrodes ; électrode de travail qui constitue notre anode (ITO, SiP, V_2O_5/SiP), la contre électrode en pt et l'électrode de référence (Ag/AgCl). L'ensemble du dispositif électrochimique est géré à l'aide d'un potentiostat (VMP3), représenté sur la **figure 3.9**, comme représenté sur **la figura 3.10**. Les dépôts sont réalisés par Voltamétrie cyclique (CV), dans un intervalle de potentiel entre [-1V et 2V], avec une vitesse de balayage de 10 mV/s.

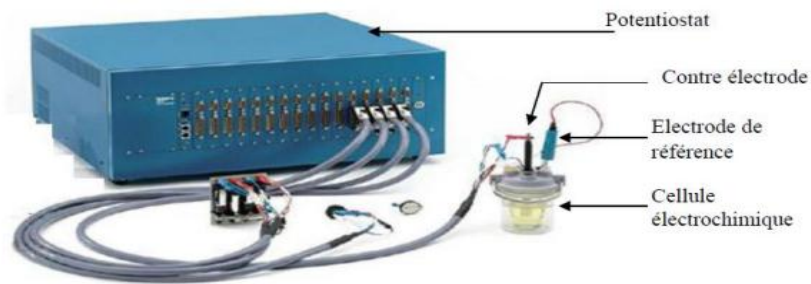


Figure 3.9 : Potentiostat/ Galvanostat (VMP3).

- Les films de polymère PANI obtenu par voltamétrie cyclique sur une plaque de silicium méso poreux, sont observés sur la **figure** suivante :



Figure 3.10 : Film de la polyaniline sur des substrats de silicium mésoporeux (SiP).

3.2.5 Etude de capteur en présence de gaz

3.2.5.1 Réalisation de la diode de l'heterostructure PANI/V₂O₅/SiP/Si (p⁺)

Après l'obtention de silicium méso-poreux et le dépôt V₂O₅ par vaporisation, et de la PANI par l'électrodéposition, les substrats PANI/V₂O₅/SiP/Si (p⁺), sont ensuite montés en diode selon les étapes suivantes :

- ❖ On assure le contact avant (en surface) de la structure PANI/V₂O₅/SiP/Si (p⁺) en réalisant un dépôt d'aluminium sur la bordure de la face avant.
- ❖ On assure le contact arrière avec un support de la diode par un mélange eutectique d'Indium-Galium (In-Ga) sur la surface arrière de silicium.
- ❖ On fixe deux fils conducteurs sur les deux contacts (avant et arrière) pour avoir une connexion électrique avec le circuit extérieur.

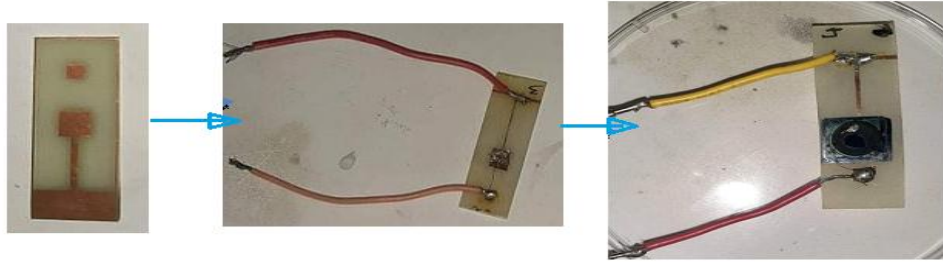


Figure 3.16 : Les étapes de montage de la diode

Le schéma des diodes réalisées sont représentées sur les **Figure 3.16** et **3.17**:

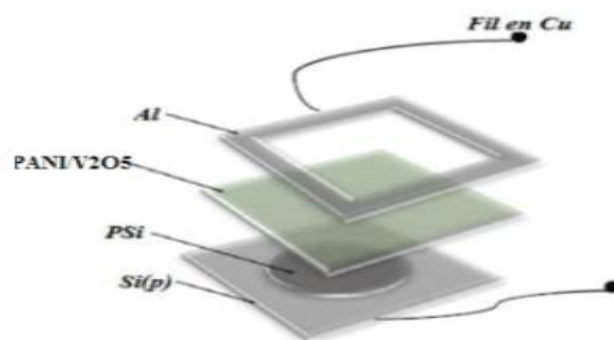


Figure 3.17: Schéma de la structure du capteur de gaz « Al/PANI/V₂O₅/SiP/Si (P⁺) [1] »

3.2.5.2 Description de l'équipement utilisé pour la détection de gaz

Le système de détection est constitué principalement de :

- **L'Enceinte de mesure** : cette cellule est en inox, elle est constituée de deux électrodes ou nous allons brancher notre diode, nous trouvons aussi deux vannes contrôlables l'une pour faire le vide, à l'aide d'une pompe primaire, et l'autre afin d'injecter le gaz (CO₂). Cet appareil représenté sur la **figure 3.18**, dispose d'une cloche en inox étanche, avec lequel on ferme le dispositif.



Figure 3.18: Enceinte de détection de gaz [1,49].

- **Pompe** : c'est la pompe à vide ; pour faire sortir tout l'air de l'enceinte de mesure.
- **La bouteille à gaz** : c'est la bouteille qui contient le gaz que l'on veut détecter
- **Le Potentiostat et l'ordinateur** : après avoir réalisé tous le branchement ; nous allons obtenir la caractéristique courant/tension à l'aide de potentiostat (VMP3) relié à l'ordinateur qui affiche toutes les mesures (IV/IT...).

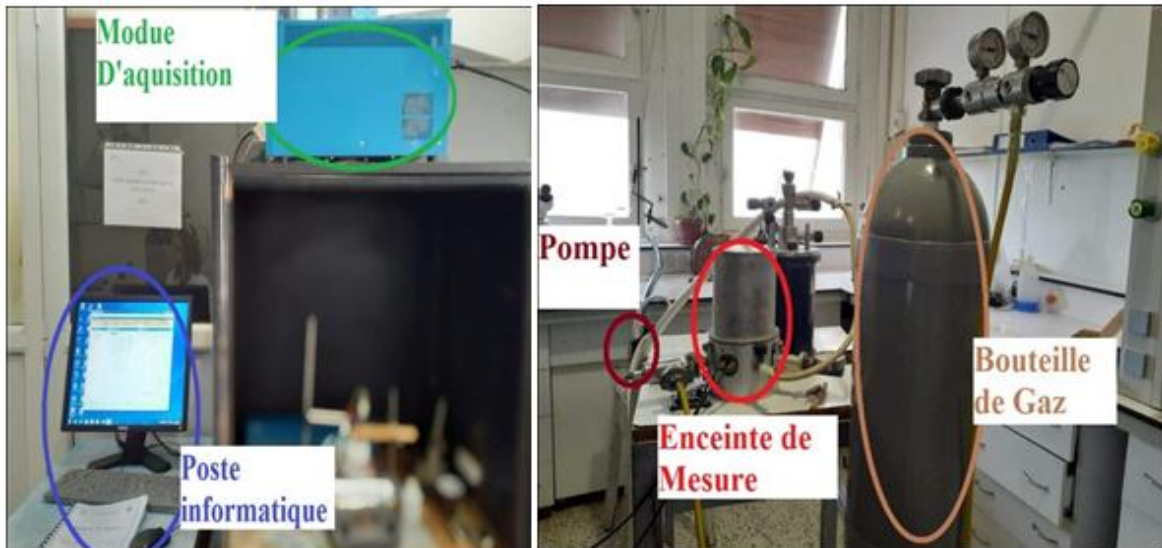


Figure 3.19: Dispositif expérimental utilisé pour la caractérisation électrique [1,49].

**RESULTATS ET
DISCUSSION**

4.1 INTRODUCTION

Ce chapitre est dédié à la présentation des résultats expérimentaux des dépôts de V_2O_5 et du PANI sur le silicium poreux de type p+ et l'ITO.

Nous présenterons les résultats obtenus et les caractérisations des couches minces obtenues, par microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), et la spectroscopie UV-Visible.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée aux résultats expérimentaux obtenus sur la structure élaborée (V_2O_5 /PANI/PSi/Si) en présence de gaz CO_2 , sous différentes conditions. La troisième partie de ce chapitre sera consacrée à l'insertion de l'hydrogène et stockage de l'énergie.

4.2 CARACTERISATION DE SILICIUM POREUX ELABORE

4.2.1 Caractérisation de la morphologie du SiP

L'analyse topographique de la surface des échantillons et de leur profil en clivage a été étudiée au moyen de l'imagerie en microscopie électronique à balayage (MEB). **JOEL JSM7_7610F PLUS** du CRTSE.

L'analyse topographique de la surface des échantillons et de leurs profils en clivage a été étudiée au moyen de l'imagerie en microscopie électronique à balayage (MEB).

Les images du silicium poreux réalisé dans cette partie du travail montrent une couche poreuse, homogène, spongieuse et régulière sur toute la surface analysée Figure 4.1 a.

La vue en grossissement Figure 4.1 b, montre des pores uniformes et homogènes sur toute la surface, de diamètre d'environ 100 nm à 120 nm. En clivage, Figure 4.1 c, on distingue clairement les canaux en profondeur, qui se propagent perpendiculairement dans le matériau. L'épaisseur des couches poreuses réalisées est de l'ordre de 300 nm.

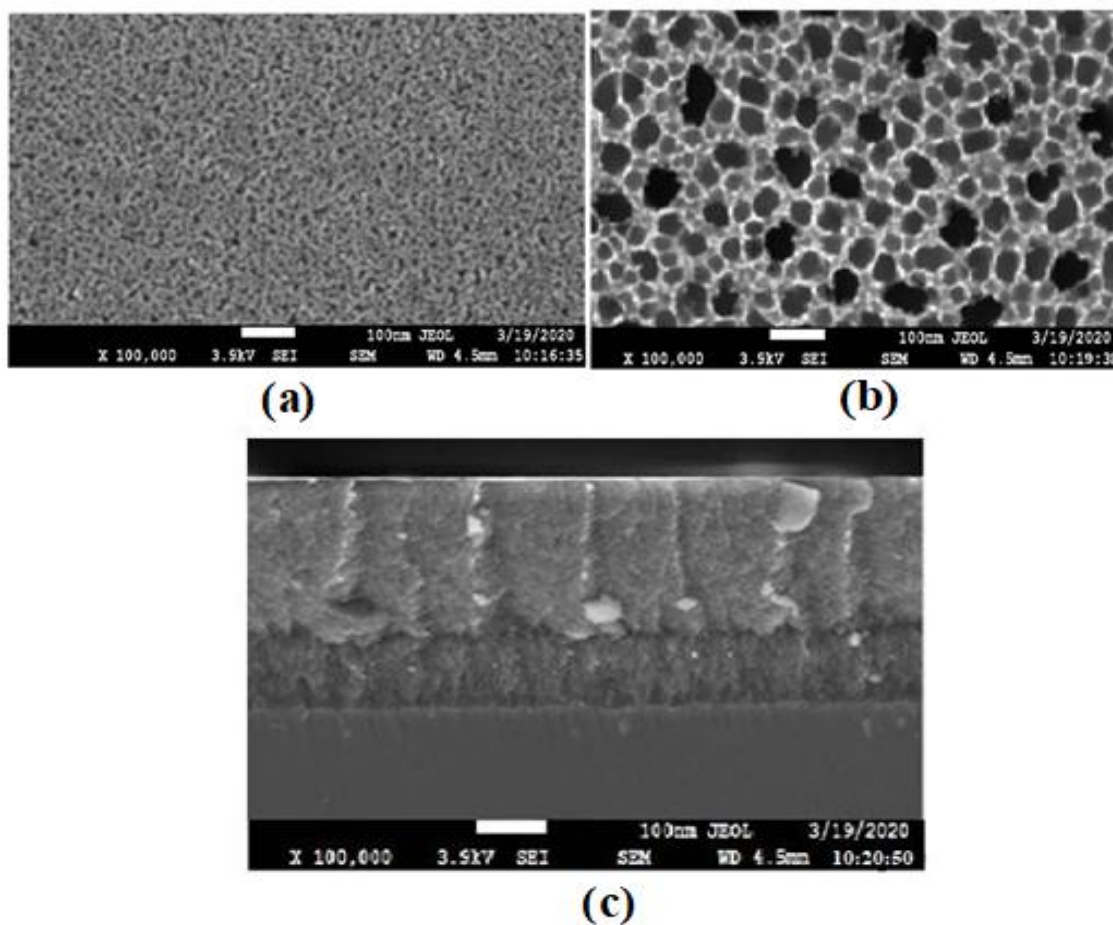


Figure 4.1 : a) Observations MEB du silicium poreux « vue en surface ». b) Agrandissement de (a). c) Vue en clivage.

4.2.2 Caractérisation par angle de contact

La mouillabilité caractérise la facilité avec laquelle une goutte de liquide s'étale sur une surface solide. La mesure de l'angle de contact θ entre la surface et la goutte de liquide nous informe sur la mouillabilité d'un matériau.

L'Angles de contact d'une valeur inférieure à 90° ($\theta < 90^\circ$) correspondent à surface est hydrophile, tandis que pour un angle supérieur à 90° ($\theta > 90^\circ$), la surface est hydrophobe.

L'angle de contact a été mesuré en utilisant $3\mu\text{L}$ d'eau désionisée à température ambiante, et un système de géométrie contrôlée (Visio drop), la mesure d'erreur est estimée à 2° .

La première mesure en utilisant cette technique a été réalisée sur une surface de silicium mésoporeux (Silicium mésoporeux) fraîchement préparé, le résultat obtenu **Figure 4.2**, montre que la valeur de l'angle de contact est égale à 93.9° , la surface du matériau est donc dite hydrophobe. Ce résultat montre que la surface de Si-H obtenue est totalement recouverte de liaisons hydrures (Si-H_x) hydrophobes, sans d'oxydation en surface.

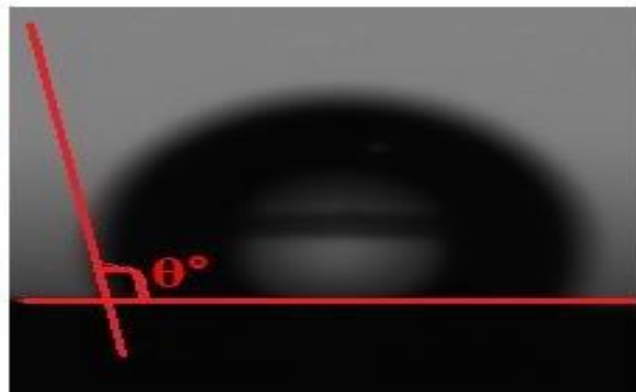


Figure 4.2 : Photographie d'une goutte d'eau de $3\mu\text{L}$ déposée sur la surface de silicium poreux SiP.

Tableau4.1 : Les valeurs enregistrés sur le silicium nanoporeux par angle de contacte

Nb	Liquid	Substr.	LAngle	RAngle	Average	Cos	WA=yL.(1+Cos)	S=yL.(Cos-1)
1	Eau	SiP	<u>110.8</u>	110.0	110.4	-0.34	25.08	-51.92

4.3 CARACTERISATION DES DEPOTS

4.3.1 Caractérisation des dépôts de V_2O_5

Les couches minces de V_2O_5 ont été élaborées par évaporation thermique, sur des substrats de silicium, verre conducteur et sur silicium mésoporeux.

4.3.1.1 Caractérisation par MEB des dépôts d'oxyde de vanadium

La caractérisation topographique des films déposés étudiée a été faite toujours au moyen de l'imagerie en microscopie électronique à balayage (MEB), microscope JOEL JSM7_7610F PLUS du CRTSE.

L'analyse microscopique des dépôts d'oxydes de vanadium fraîchement déposés sur le substrat de silicium poreux, montre une morphologie granulaire et homogène sur toute la surface comme

présenter sur **la figure 4.3(a)**, les grains sont de forme sphérique et de tailles légèrement différentes, cette différence est due en réalité à une agglomération des grains du vanadium. La croissance cristalline des dépôts d'oxydes nécessite un traitement thermique, ce qui donne naissance à une structure en forme de tiges ou de bâtonnets irréguliers et orientés aléatoirement, **figure 4.3(b)**.

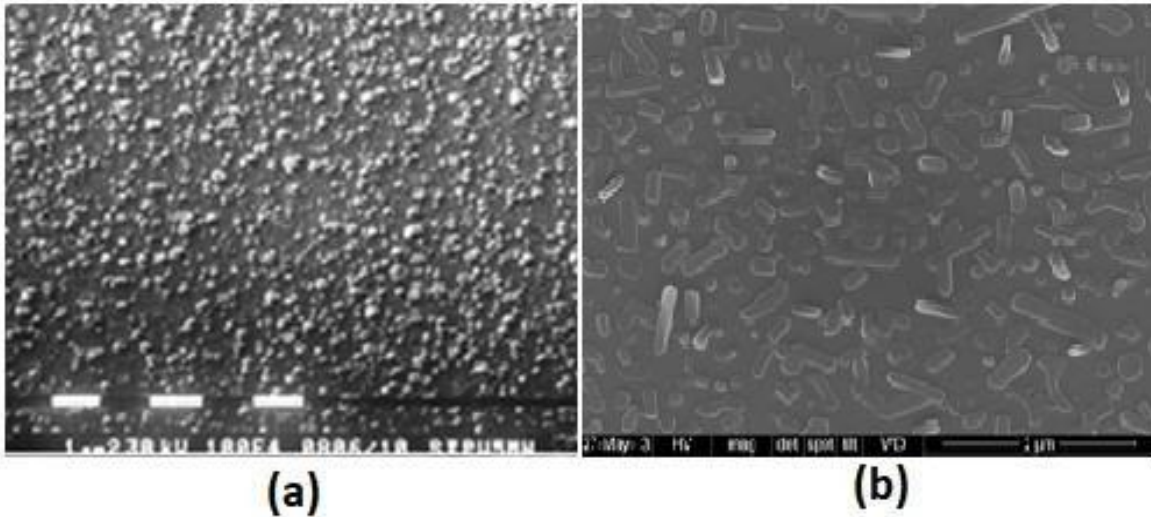


Figure 4.3 : Image MEB en surface des couches d'oxyde de vanadium V_2O_5 , déposé par évaporation thermique sur silicium poreux. (a) Just déposées (b) après traitement thermique.

4.3.1.2 Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible

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

$$\alpha = \frac{1}{e} \text{Ln} \frac{T_0(\lambda)}{T(\lambda)} \quad (4.1)$$

Où : T et T_0 sont des transmittances mesurées avec et sans couche, respectivement.

La détermination du gap optique E_g est basée sur le modèle proposé par Tauc [50], où E_g est relié au coefficient d'absorption par : $(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g)$

Avec : A est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe. E_g : le gap optique du semi-conducteur.

$h\nu$: L'énergie du photon en eV.

m : Transition optique = 2 dans le cas du V_2O_5 .

Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$, donne la valeur du gap optique $E_g = 2,5 \text{ eV}$, par extrapolation de la partie linéaire de la courbe, comme présenté sur la **Figure 4.4.b**. Cette valeur est comparable aux résultats de la bibliographie [49-51].

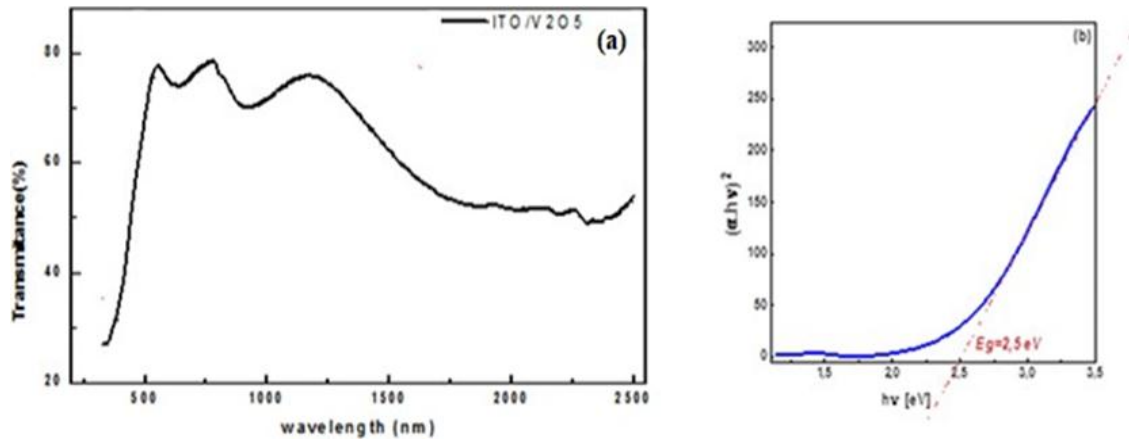


Figure 4. 4 : (a) Spectre de transmission des films de V₂O₅. (b) Détermination du gap optique du V₂O₅.

4.3.1.3 Caractérisation des dépôts de Polyaniline (PANI)

La polyaniline a été déposée sur la structure V₂O₅/PSi, par électrodéposition chimique, à partir d'une solution Aniline 0,3 M dans une solution d'acide HCL sur la surface de la structure V₂O₅/PSi, enregistré dans une gamme de potentiel entre [-1 et 2 V] (vs Ag/AgCl).

La figure 4 .5 représente le Voltamogramme cyclique de l'aniline 0,3 M dans une solution d'acide HCL sur la surface de la structure V₂O₅/SiP, enregistré à une vitesse de balayage de 10 V.s⁻¹. Le premier cycle montre, un premier épaulement ou augmentation du courant à -0,22V correspond à l'oxydation du monomère (Aniline) [52 ,53], cette dernière se transforme en un cation radical à cause du milieu acide, et une deuxième oxydation du polymère [53] à 1,32 V, ces oxydations augmentent avec le nombre de cycles effectuer, on observe également une réduction du polymère à environ -0,7 V.

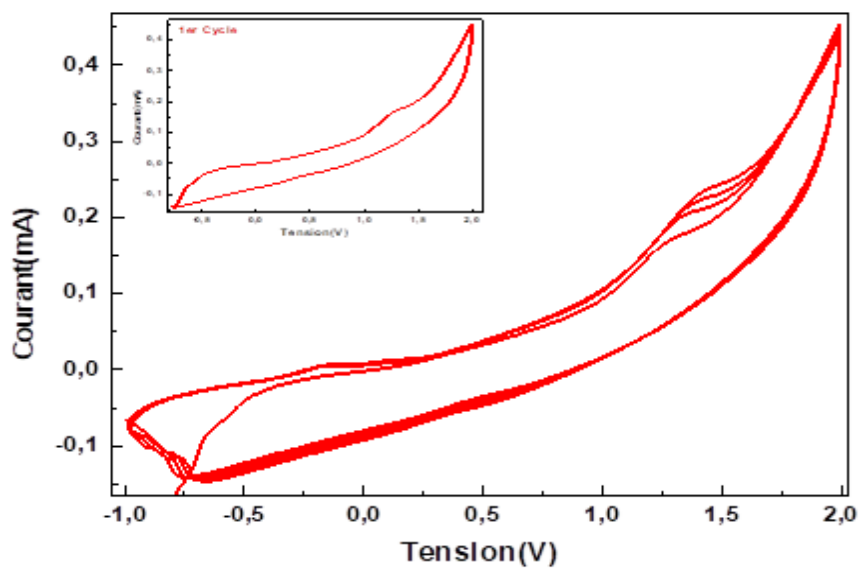


Figure 4.5: Voltamogramme cyclique de l'aniline 0,3 M sur la structure V₂O₅/SiP à une vitesse de balayage de 10 V. s⁻¹.

4.3.1.4 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La **figure 4.6**, montre la formation de la PANI sur la surface. Nous constatons la forme d'une couche poreuse qui enrobe la structure de V₂O₅.

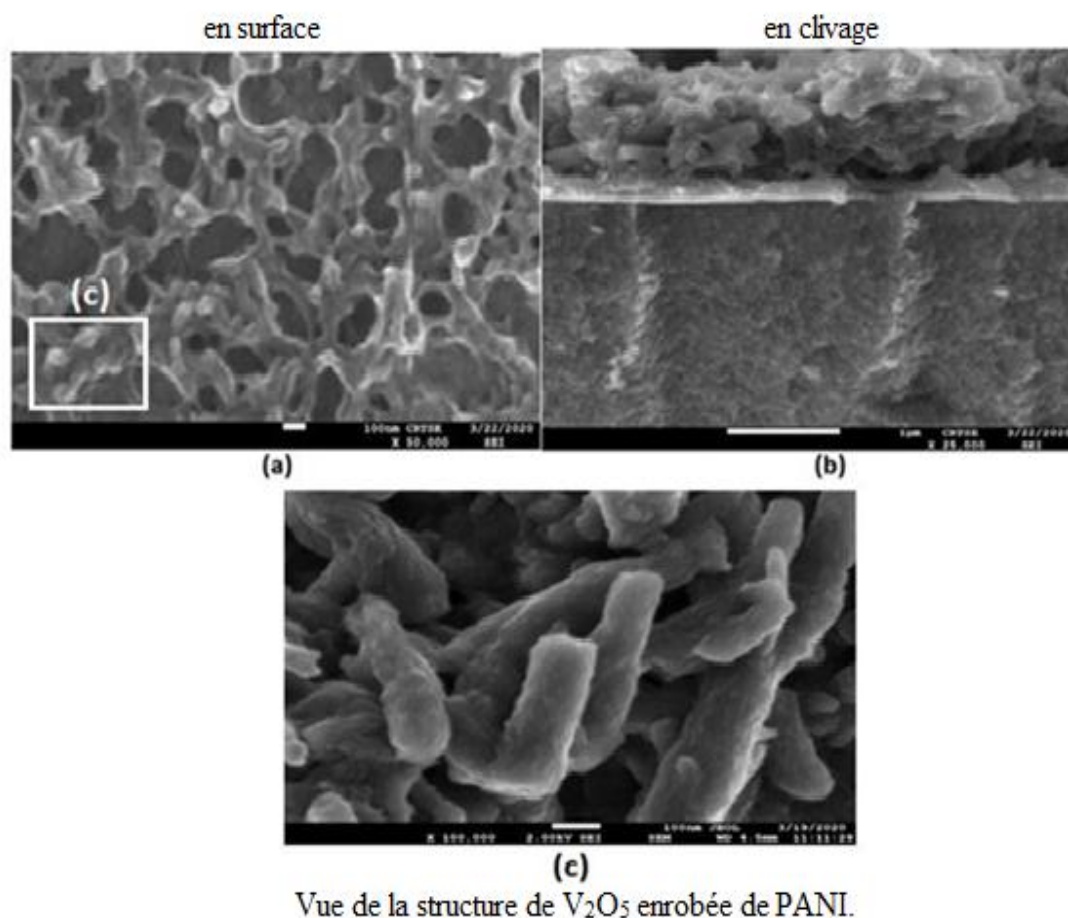


Figure 4.6: Vues MEB du dépôt de PANI sur V₂O₅/SiP après électropolymérisation dans HCL contenant 0,3 M d'aniline.

4.3.1.5 Caractérisation par diffraction des rayons X

Afin d'analyser les propriétés structurales des films déposés, l'étude par diffraction des rayons X a été faite sur les couches obtenues sur silicium monocristallin (100), avec une radiation CuK α . Ces mesures sont enregistrées sur un diffractomètre Brukers D8 Advance. Avec un angle incident de 0,8°. Le diffractogramme obtenu sur la structure PANI/V₂O₅/Si, est présenté ci-dessous.

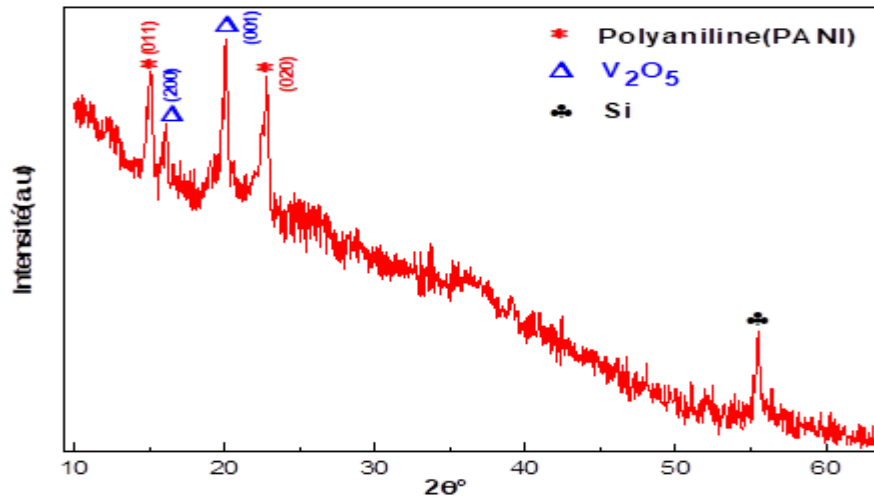


Figure 4.7 : Diffractogramme obtenu pour la structure PANI/V₂O₅/Si.

Le diffractogramme enregistré montre des raies indexées dans la maille V₂O₅ orthorhombique du groupe d'espace Pmmn à environ 20°, correspondant au V₂O₅ avec une direction préférentielle (001) [1], on constate également la présence des raies indexées correspondants à la polyaniline (PANI), avec deux directions préférentielles (011) à 14°, et (020) à environ 24° [54, 55].

Ce résultat prouve clairement que nous avons réussi à électrodeposer la polyaniline (PANI) sur la structure V₂O₅/Si.

4.3.1.6 Détermination du Gap optique de la structure PANI/V₂O₅ par spectrophotométrie UV-Visible

Nous avons déterminé le gap optique E_g , toujours en se basant sur le modèle proposé par Tauc [50], où E_g est relié au coefficient d'absorption par : $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$

En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, comme présenté sur **la figure 3.8**, on peut déterminer par extrapolation jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$, la valeur du gap optique E_g de la structure PANI/V₂O₅/ITO, nous avons obtenu une valeur de $E_g = 3,49\text{eV}$. On constate donc que la valeur du gap optique à augmenter après par rapport à celle du V₂O₅, après avoir déposé le polymère (PANI), ce résultat est très intéressant, ce qui rend la structure élaborée très prometteuses dans différentes applications.

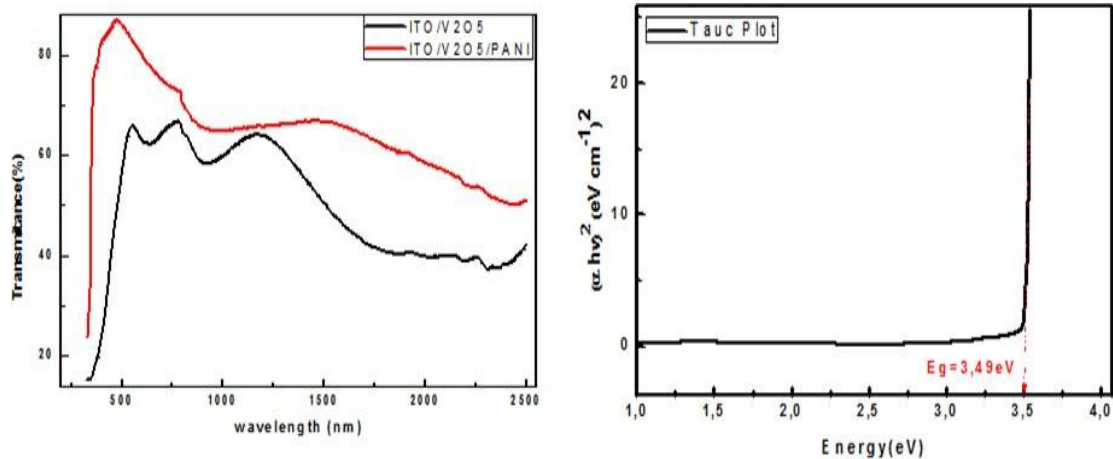


Figure 4.8: Détermination du gap optique de l'hétérostructure PANI/V₂O₅.

4.4 APPLICATION DE L'HETERO-STRUCTURE PANI/V₂O₅/SiP

4.4.1 Interaction capteur (structure PANI/V₂O₅/SiP) – gaz CO₂

1. Caractérisation courant-tension (I-V)

Les mesures de la caractéristique courant-tension (I-V) sur la structure PANI/V₂O₅/SiP, ont été effectuées à température ambiante, en présence du gaz CO₂ à différentes concentrations, Les mesures enregistrées sont représentées sur **la Figure 4.9**.

Comme illustré sur la figure, la courbe sous air montre un comportement redresseur, on observe qu'après exposition au gaz CO₂, le comportement redresseur est maintenu, avec la réduction ou diminution de l'intensité du courant après l'injection de gaz CO₂. En effet, nous observons que plus la concentration du gaz CO₂ injecté augmente, plus le courant enregistré n'est moins important que le courant sous air.

Cette variation de courant au contact du gaz signifie que notre structure PANI/V₂O₅/SiP est sensible à la molécule du gaz.

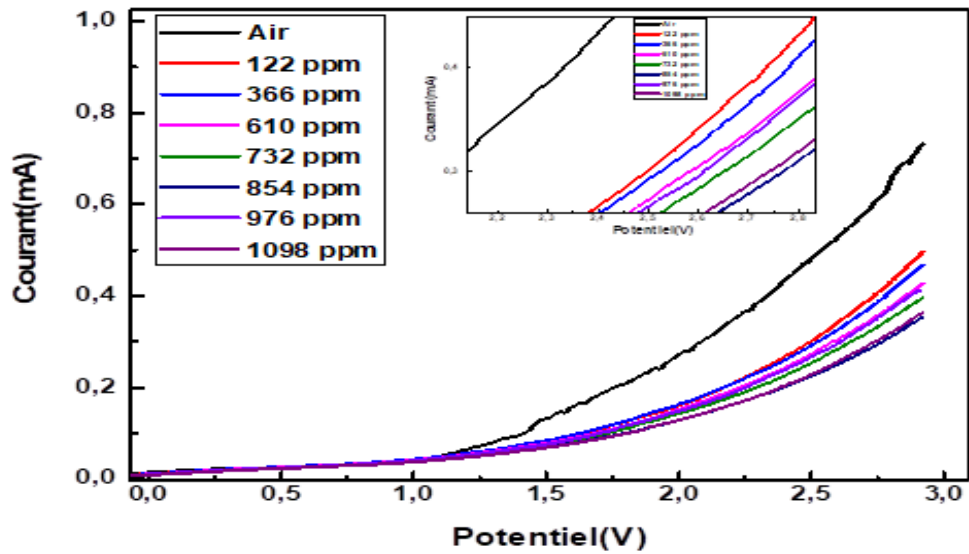
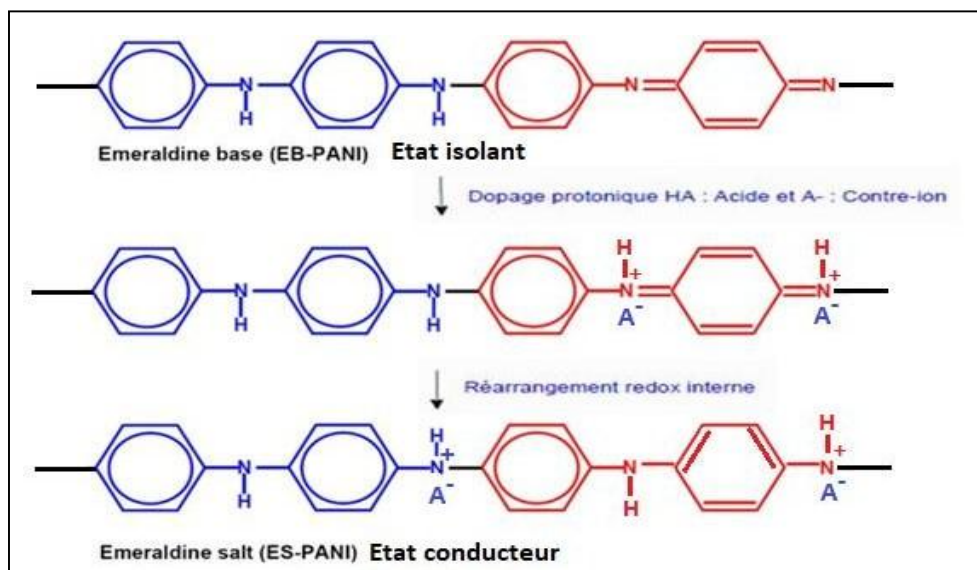


Figure 4. 9 : Caractérisation courant-tension I (V) dans le domaine anodique à l’air, sous vide et sous gaz CO₂, entre [0 et 3V].

D’après tous les essais effectués sur les capteurs, nous remarquons qu’en présence de CO₂, l’intensité de courant diminue.

L’étude du mécanisme d’adsorption, ou du comportement des capteurs à base PANI en présence de gaz CO₂ présentée dans ce travail s’appuie sur des recherches antérieures notamment ceux d’Ogura et all [56 ,57]. Le mécanisme est constitué de quatre étapes :

1- La réaction de protonation de la PANI (Emeraldine base) est obtenue grâce à la dissociation en solution acide de type HA (dans notre cas on utilise le HCL) en un proton, H⁺, et en un anion, A⁻.

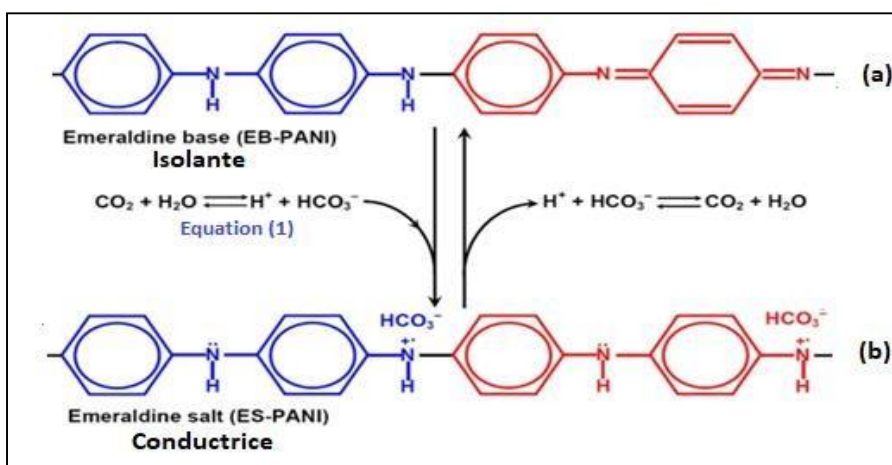


Le sel d'émeraude est conducteur contrairement à l'émeraude base qui est une forme isolante de la PANI.

En présence de CO₂ dans l'atmosphère la couche du polymère (PANI), qui est en surface, va réagir avec ce gaz.

2- Il faut savoir que selon la littérature, le mécanisme de détection de CO₂ est principalement basé sur l'adsorption d'un groupe hydroxyle (OH⁻) selon l'équation réversible (1), qui induit la formation d'un ion hydrogène-carbonyle (anion bicarbonate HCO₃⁻), dissocié en H⁺ et HCO₃⁻.

3- Le HCO₃⁻ va doper la polyaniline isolante (a) et la transforme en polyaniline conductrice (b).



4- En se déplaçant dans le volume de l'hétérostructure PANI/V₂O₅/SiP, les ions carbonates conduisent à un appauvrissement de la barrière de potentiel, et donc à une diminution de l'intensité de courant, cette variation est parallèlement liée à la pression de CO₂ injectée.

2. Performances du capteur de CO₂ basé sur la structure PANI/V₂O₅/PSi

➤ Variation du courant

La **Figure 4.10**, montre la variation du courant en fonction de la concentration de CO₂ à température ambiante pour différentes tensions de polarisation.

Nous remarquons une augmentation rapide de la variation de courant pour les très faibles pressions de gaz de CO₂ (< 650ppm), au-delà de cette dernière pression, on observe une stabilisation de la variation, pour des concentrations de gaz supérieures. Cela veut dire que l'adsorption de gaz a atteint son maximum et que les sites d'adsorption à la surface de la structure PANI/V₂O₅/SiP sont saturés par les molécules de CO₂.

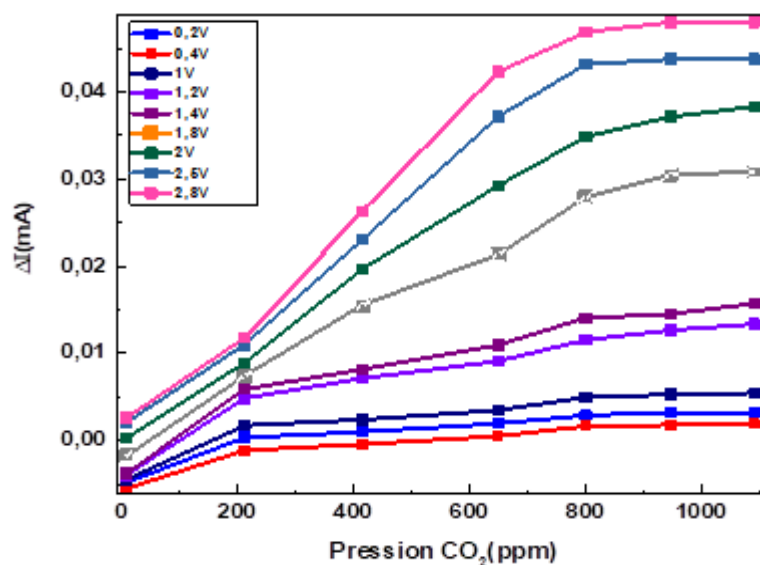


Figure 4.10 : Variation de courant en fonction de concentration de gaz CO₂.

➤ Sensibilité :

La figure 4.11, représentent la sensibilité (%) en fonction de la tension de polarisation.

On peut noter que la sensibilité augmente parallèlement avec la concentration du CO₂ injecté, et atteint un maximum d'environ 70% pour un potentiel fixe de 1,69 V. Le maximum de sensibilité est donc enregistré pour la concentration de 1098ppm.

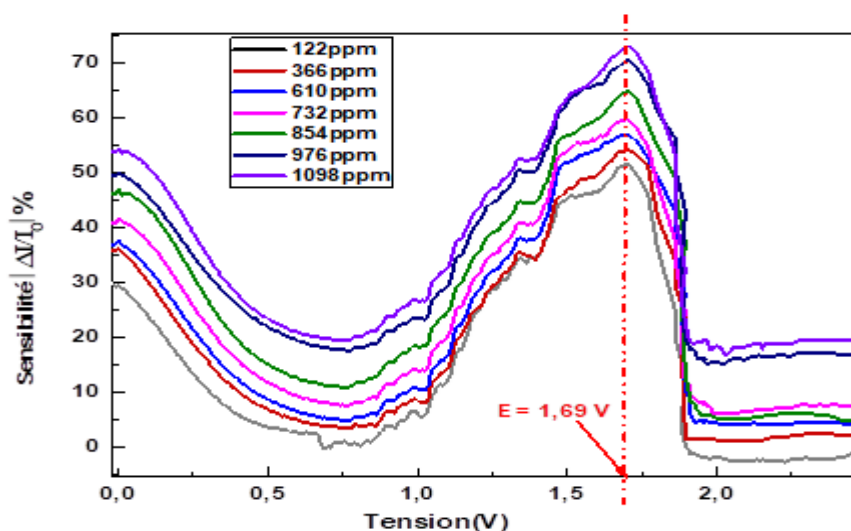


Figure 4.11 : Variation de sensibilité en fonction du potentiel appliqué.

➤ Temps de réponse :

La réponse dynamique représentée sur la **Figure 4.12**, du capteur basé sur l'hétéro-structure PANI/V₂O₅/SiP, a été enregistrée pour une pression fixe de 700ppm en CO₂ et à tension de polarisation de 1 V.

Nous avons constaté que la structure PANI/V₂O₅/SiP, présente un temps de réponse d'environ 60 secondes, cette période correspond au temps nécessaire pour adsorber les molécules de CO₂, et un temps de recouvrement ou de désorption d'environ 15 secondes. On note ainsi une désorption rapide par rapport à l'adsorption.

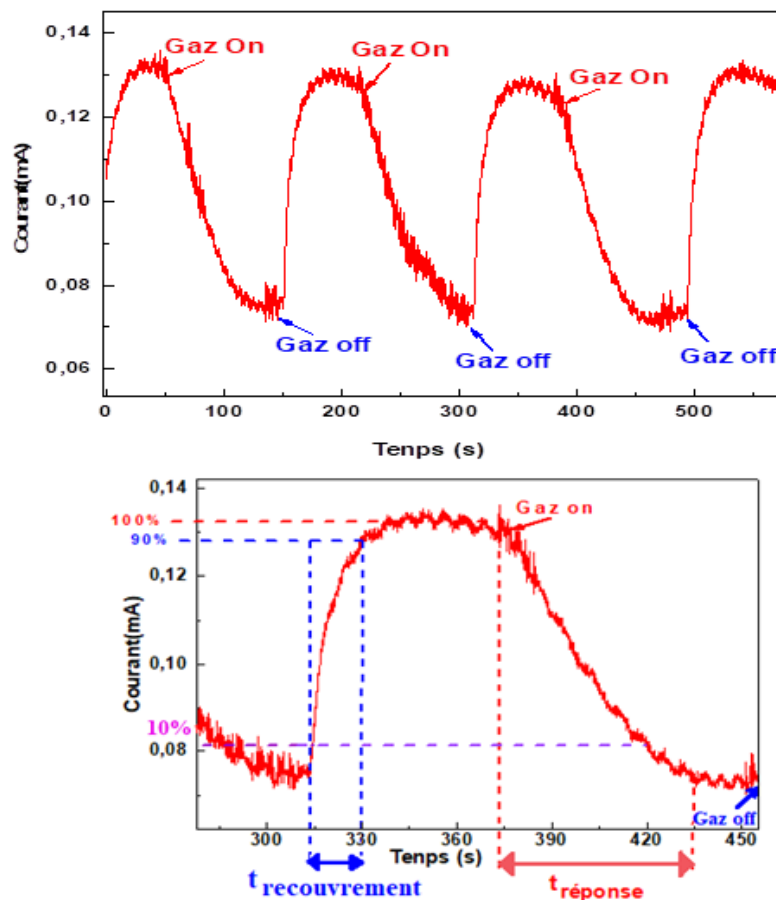


Figure 4.12: Réponse dynamique de PANI/V₂O₅/PSi en présence de CO₂ à 1V.

4.4.2 Etude de la diffusion de l'hydrogène dans la couches de PANI/V₂O₅

On se basant sur des études antérieures [24], nous avons choisis le H₂SO₄ comme électrolyte avec une concentration de 3M, cette dernière permet une cinétique d'adsorption et de désorption de l'hydrogène.

Dans cette partie, nous avons donc procédé au chargement de l'hétérostructure en hydrogène, par

voie électrochimique, dans le but de le stocker.

Nous avons donc effectué une voltammétrie cyclique dans une solution aqueuse de $\text{H}_2\text{SO}_4(3\text{M})$ à température ambiante. Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la **Figure 4.13**, le balayage a été réalisé dans le sens cathodique en utilisant les trois électrodes, l'anode ou l'électrode de travail à base de la structure PANI/ $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiP}$, la cathode ou contre électrode en platine (Pt), placée face au substrat, et une électrode de référence Ag/AgCl.

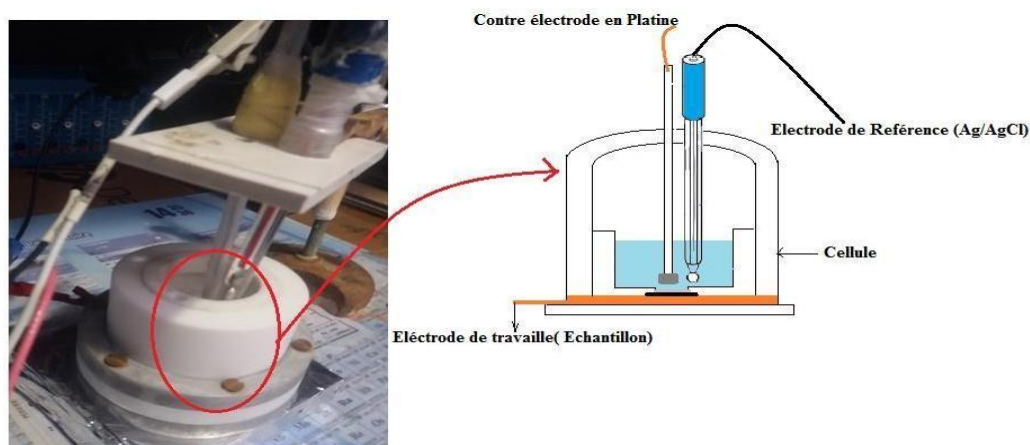


Figure 4.13 : Dispositif expérimental pour le stockage d'hydrogène par voie électrochimique.

Les cyclo-voltammogrammes ont été enregistrés dans une gamme de potentiel entre $[-1 \text{ V et } 5 \text{ V}]$, avec une vitesse de 3mV/s .

On observe sur la **Figure 4.14**, que dans l'électrolyte acide, la courbe intensité-potential est caractérisée par deux pics d'oxydation (A-B) à environ $0,9 \text{ V}$ et $2,5\text{V}$ respectivement. Ces deux pics observables lors du premier cycle et résulte sans doute de la protonation de la polyaniline dans l'électrolyte acide [58]. Le voltamogramme présente également un pic de réduction (A') à environ $2,8\text{V}$.

Les deux pics d'oxydation correspondent à une désorption de l'hydrogène de la surface de la structure dans l'acide HCL, et le pic de réduction correspond à la sorption de l'hydrogène, par réarrangement redox interne de la PANI [58].

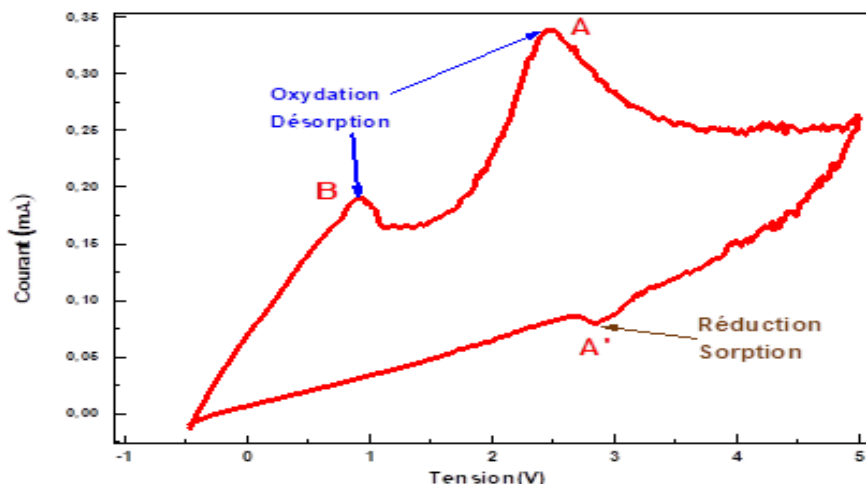


Figure 4.14 : Voltammogrammes enregistrés à 3 mV/s, de la réponse électrochimique de la structure PANI/V₂O₅/PSi dans une solution aqueuse de H₂SO₄(3M).

* loi de FARADAY, représentée par la forme suivante :

$$m(H_2) = (Q / F).(M/z) \tag{4.2}$$

Avec :

m : Masse de la substance libérée à l'électrode en grammes

Q : Charge électrique totale passée à travers la substance

F : Constante de Faraday = 96485 C mol⁻¹.

- Dans le cas simple d'une électrolyse à courant constant, (Q=It) donc :

$$m(H_2) = (It/F).(M/z) \tag{4.3}$$

Ce qui donne : $n(H_2) = (It/F). (1/z)$

Avec : n : la quantité de matière libérée : $n = m/M$

t : le temps durant lequel le courant est appliqué.

Nous avons utilisé cette équation pour calculer la concentration de l'hydrogène adsorbé.

Loi de faraday : $m/M= n/Na$

Avec : $n = (m*Na)/M \rightarrow$

$$C = (m*Na)/(M*V)$$

Où Na : le nombre d'Avogadro = 6,022 140 76 × 10²³ (mol⁻¹).

Conclusion et Perspectives

Cette étude a été consacrée à l'élaboration de la structure PANI/V₂O₅/PSi/Si(p⁺), pour application comme capteur de gaz CO₂ et en stockage d'hydrogène.

Cette structure est basée sur un substrat de silicium monocristallin de type p⁺(100) et de résistivité entre (0,06-0,08) Ωcm, le silicium a été nanostructuré par anodisation électrochimique dans une solution électrolyte HF/Eth.

La couche mésoporeuse obtenue d'environ 300nm d'épaisseur a été caractérisée par différentes techniques, comme le microscope électronique à balayage (MEB), et l'angle de contact.

Le silicium poreux (SiP) étant sujet à une dégradation rapide due principalement à son oxydation à l'air ou dans un environnement ouvert, plusieurs méthodes ont été utilisées pour réaliser un changement de la composition superficielle de ce matériau pour un meilleur contrôle chimique, tel que le dépôt d'une couche d'oxyde, ou de polymères. Ceci afin d'améliorer les performances des capteurs à base de silicium poreux.

Nous nous sommes intéressés dans cette étude, aux dépôts de couche d'oxyde semi-conducteur de type n, le pentoxyde de vanadium (V₂O₅), et d'un polymère (La polyaniline), pour leurs propriétés électriques et structurelles très intéressantes.

Les dépôts d'oxyde de vanadium ont été effectués par l'évaporation thermique, les couches fraîchement réalisées sont amorphes, ce qui nécessite un traitement thermique, permettant la croissance cristalline du matériau, les couches de pentoxyde de vanadium élaborées ont été caractérisées par MEB, et spectrophotométrie UV-Visible, cette dernière a permis de déterminer la valeur du gap optique du V₂O₅, qui est de $E_g = 2,5 \text{ eV}$.

La polymère (PANI) a été par la suite déposée électrochimiquement, sur la structure V₂O₅/PSi, à partir d'une solution Aniline 0,3 M dans un acide HCL, en fixant une gamme de potentiel entre [-1 et 2 V] (vs Ag/AgCl), et à vitesse de balayage de 10 V.s⁻¹.

Les dépôts réalisés ont été caractérisés selon plusieurs techniques, la microscopie électronique à balayage (MEB), à montrer la formation du dépôt de PANI sur la surface, sous forme d'une couche poreuse qui enrobe la structure de V₂O₅.

La caractérisation par DRX, a montré la présence de raies indexées dans la maille V₂O₅ orthorhombique à environ 20°, correspondant au V₂O₅ avec une direction préférentielle (001),

Conclusion et Perspectives

mais aussi des raies indexées correspondants à la polyaniline (PANI), avec deux directions préférentielles (011) à 14° , et (020) à environ 24° .

La valeur du gap optique E_g des dépôts de PANI sur la structure V_2O_5/ITO , mesuré par spectrophotométrie UV-Visible, est de $3,49\text{eV}$. On constate donc que la valeur du gap optique à augmenter par rapport à celle du V_2O_5 , après avoir déposé le polymère (PANI), ce résultat est très intéressant, ce qui rend la structure élaborée très prometteuse dans différentes applications.

Dans la seconde partie de cette étude, l'hétérojonction basée sur la structure PANI/ V_2O_5 /PSi/Si(p^+) a été réalisée, avec des contacts ohmiques. Des mesures électriques ont été effectuées dans un environnement d'air et sous un gaz oxydant (le dioxyde de carbone CO_2). Ces mesures, montre une variation de courant au contact du gaz signifiant que notre structure PANI/ V_2O_5 /PSi est bien sensible au molécules du gaz CO_2 , nous avons constaté également que la structure étudiée, présente un temps de réponse d'environ 60 secondes, et un temps de recouvrement ou de désorption d'environ 15 secondes. On note ainsi une désorption rapide par rapport à l'adsorption.

Nous avons aussi testé la structure réalisée PANI/ V_2O_5 /PSi, pour le stockage de l'hydrogène comme vecteur énergétique en vue de probable application comme matériau pour les piles à combustion. Dans cette partie, nous avons donc procédé au chargement de l'hétérostructure en hydrogène, par voie électrochimique, dans une solution aqueuse de $H_2SO_4(3M)$ à température ambiante. La caractéristique courant-tension a montré la présence d'un seul pic de réduction autour de $2,8V$, correspondant à l'adsorption de l'hydrogène, et deux pics d'oxydation qui sont dus à la désorption de l'hydrogène.

Concernant cette dernière application, et en perspective, il serait intéressant de poursuivre l'étude de l'évolution du courant en fonction du nombre de balayage est prévue, ainsi que le calcul de la concentration de l'hydrogène stocké (C), selon la loi de FARADAY*, ce calcul nous permettra de connaître la capacité de stockage en Hydrogène de notre structure.

Références

- [1] : K.Ayouz, « Elaboration et étude des deux hétéro structures, V₂O₅/Si(p) et V₂O₅/SiP/Si(p), Application à la détection de CO₂ et des vapeurs d'éthanol».Thèse de doctorat en sciences, Université M'hamed bougara –boumerdes, 2018.
- [2] : K.M'hammedi, Thèse de doctorat USTHB/Alger 2018, « Elaboration de couches minces d'oxyde métalliques. Application à la détection de gaz ».
- [3] : Do- J.-S, Shier R.-Y., Electrochemical nitrogen dioxide gas sensor based on solid polymeric electrolyte. Sensors and Actuators B : Chemical, vol. 37, p. 19-26 (1996).
- [4] : Hoherakova Z, Opekar F, Au/PVC composite-a new material for solid-state gas sensors : Detection of nitrogen dioxide in the air. Sensors and Actuators B : Chemical, vol. 97, p. 379386, (2004).
- [5] : Horrillo M.C, Fernandez M. J, Fontecha J. L. et al. Optimization of saw sensors with a structure ZnO-SiO₂-Si to detect volatile organic compound. Sensors and Actuators B : Chemical, vol. 118, p. 356-361, (2006).
- [6] : L.Canham, Properties of Porous Silicon, INSPEC, London, 44, (1997).
- [7] : Yifu Zhang, « Synthesis and characterization of hollow V₂O₅ microspheres for supercapacitor electrode with pseudocapacitance » Materials Science-Poland, 35(1), 2017, pp. 188-196 <http://www.materialsscience.pwr.wroc.pl/>. DOI : 10.1515/msp-2017-0015
- [8] : Jinhuan Yao a, Yanwei Li, « Revitalized interest in vanadium pentoxide as cathode material for lithium-ion batteries and beyond » Energy Storage Materials, <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.10.014>.
- [9] : Prakash R. Somani. Synthesis, « characterization and charge transport mechanism in conducting polyaniline/V₂O₅ composites », Polymer 42 (2001) 2991-3001.
- [10] : Prince, Sterling, "CHARACTERIZATION OF ELECTRODEPOSITED POLYANILINE BIOSENSOR PLATFORM FOR ESCHERICHIA COLI O157 :H7 DETECTION", Master's report, Michigan Technological University, 2015. <https://digitalcommons.mtu.edu/etds/895>
- [11] : <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/matiere-semi-conducteur-3875/>
- [12] : S. SAM, « Complexes bio-inorganiques de silicium poreux fonctionnalisé avec des métaux de transition », Thèse d'état, USTHB, Juillet 2010.
- [13] : www.optique-ingenieur.fr/OPI_fr_M05_C02/co/Grain_OPI_fr_M05_C02_3 ;
- [14] : R.L. SMITH, Collins S.D. « Porous silicon formation mechanisms», J. Appl. Phys, Vol71, 1-21, (1992).
- [15] : A. CHARANE, I. TOUNSI, Thèse de Magistère, « Elaboration de couches minces du CuO/Cu₂O : Application dans l'environnement » USTHB/Alger (2018).

- [16] : I. Rahmoun, « Réalisation et caractérisation de Silicium poreux pour des applications optoélectroniques », mémoire de Magister, USTO, (2009)
- [17] : S ET W : Michael J. sailor« Porous silicon in practice » (2012)
- [18] : M. Hecini, « Optimisation des conditions d'élaboration du silicium poreux par voie électrochimique : application à la conception d'un biocapteur », Université de Blida, Alger (2014) ;
- [19] : S. Bebrdjane, K. Hasnat, « batterie », Mémoire de master, CRTSE, USTHB
- [20] : K. ISHIKAWA, M. OZAWA, C.H. Oh, and M. Matsumura, Jpn. Journal. Appl. Phys. 37,731, (1998).
- [21] : <https://ecoinfo.cnrs.fr/2010/10/20/3-fabrication/>
- [22] : B. N. BENAHMED. Propriétés physiques des semiconducteurs (Si monocristallin et Ge) et Simulation des cellules solaires à base de Si et SiGe-URMER -Juillet (2006).
- [23] : http://www.microchemicals.com/products/wafers/silicon_ingot_production.html
- [24] : H. KERRAR, A. KADRI « Préparation et caractérisation des couches de SiP : Stockage de l'hydrogène par électrochimie ». Thèse de master en Génie des procédés, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, (2018).
- [25] : UHLIR A. Electronic shaping of germanium and silicon. Bell Syst. Tech. J., 1956, pp.333-347
- [26] : V. LEHMANN, U. GOSELE, «Porous silicon formation : a quantum wire effect», Applied Physics Letters, 63, 2771-2789, (1993) ;
- [27] : L.T. CAHNAM, Applied Physics Letters, 57 (10), 1046, (1990) ;
- [28] : R. LEHMAN, U. Chaung and S. D. COLIINS, «Porous silicon morphologies and formation mechanism», Sensors and Auctuators, 21,825-829, (1996) ;
- [29] : R. LIN, P. HUANG, J. SEGALIN and al, «Solvent effect on the ion adsorption from ionic liquid electrolyte into sub-nanometer carbon pores», Electrochimica Acta, vol. 54(27), p. 7025-7032, (2009) ;
- [30] : M. AMRANDI « électrodéposition de la Polyaniline sur le silicium poreux Application à la détection de vapeurs d'amoniac ».These de master en chimie industrielle, Université Saad Dahleb Blida, (2012) ;
- [31] : V. LEHMAN and U. Gösele, Appl. Phys. Lett, 58, 856, (1991) ;
- [32] : A. HALIMAOU, «Poroussilicon science and technology lecture», 3, 33-50, LesEditions de Physique-Springer, (1994) ;
- [33] : M. Yala-AITHAMMOUDA « Étude et réalisation de microcapteurs de flux thermique en technologie silicium » Université des sciences et technologies de Lille, (2007) ;
- [34] : U. GRUNING, A. YELON. Thin Solid Films., Vol. 255, p. 135, (1995) ;
- [35] : F. Ferhatu «Elaboration de l'oxyde de vanadium V2O5 par APCVD

Application photovoltaïque» Thèse de Magister en Electronique, Université MOULOUD MAMMERI TIZI-OUZOU

[36] : Astrid Gies. Synthèse et caractérisation de couches minces de V₂O₅ dopé ou non pour une utilisation dans des microbatteries au lithium. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, (2005). Français.

[37] : X. ROCQUEFELTE, Thèse doctorat « Modélisation du comportement électrochimique de matériaux pour batteries au lithium à partir de calculs de premiers principes », Université de Nantes, 2 octobre (2001) ;

[38] : V. CHABUKSWAR. S BHAVSAR. Synthesis and characterization of organically soluble and electrically conducting acids doped polyaniline. Chemistry & Chemical technology, 2010, Vol. 4, N°4, Pp280

[39] : H. KEBICH. These de doctorat. Sétif : Université Ferhat Abbas Sétif, (2014) ;

[40] : N. A. R. Vázquez, R. S. Delgado. E. G. Hernández. A. M. M. Martínez. Characterization of copolymer based in polyurethane and polyaniline (PU/PANI). Sociedad Química de México, 2009, Vol. 53, N. 4, Pp 249. ISSN 1870-249X

[41] : R.L. David, Handbook of Chemistry and Physics 85ème edition. (2005): CRC Press, Boca Raton, Florida.

[42] : B. MALIKA, H. VIRGINIE, P. Anne, Etude et Caractérisation de couches minces transparentes pour les électrodes de cellules solaires, France : Université lille, (2009)

[43] : A. EL HICHOU, A. KACHOUANE, J. L. Bubendorff, M. Addou, J. Ebothe, M. Troyon, A. Bougrine, Thin Solid Films 458, 263–268, (2004).

[44] : J.-C. Manificier, L. SZEPESSY, J. F. Bresse, NI. Perctin, R. Stuck, Mat. Res. Bull. 14 163-175, (1979).

[45] : F.O. HASSANI, « couches minces d'oxydes spinelles et de nano composites spinelle-CuO a propriétés semi-conductrices destinées à la réalisation de capteurs de gaz ». P6-7,200 (2009) ;

[46] : Benzarouk H, Thèse de magister ubma/annaba, (2008) ;

[47] : C. Badr, thèse de doctorat, université de pierre et Marie-curie, paris, (2007) ;

[48] : M.Touati, M.SMAOUN, «Élaboration et Caractérisation de ZnO sur le silicium et le silicium poreux pour application comme capteur de gaz» Thèse de master en Chimie des matériaux, Université A. MIRA – Bejaïa (2016) ;

[49] : S.Benmalem, W.Boughella, «Elaboration des couches minces de NiO/V₂O₅ sur le silicium poreux pour la détection de gaz et stockage d'énergie» Thèse de master en génie des procédés industriels. Université des Sciences et de la Technologie Houari

Boumediene (2019) ;

[50] : J.Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst.Sol, 569 (1972), 8-10

[51] : M. A. Kaid, Egypt. J. Solids, Vol. (29), No (2), (2006).

[52] : Xianping Chen, « Impact of the functional group on the working range of polyaniline as carbon dioxide sensors » *Sensors and Actuators B* 175 (2012) 15– 21.

[53] : Amit L. Sharma, « Nanostructured polyaniline films on silicon for sensitive sensing of ammonia » *Sensors and Actuators A* 198 (2013) 107– 112.

[54] : Samapti Kundu « heterojunction photocatalyst for visible light induced photodegradation of organic pollutants and non-absorbing colorless molecules » *Journal of Hazardous Materials* 339 (2017) 161–173.

[55] : Fritz Huguenin, « Lithium Electroinsertion into an Inorganic-Organic Hybrid Material Composed from V₂O₅ and Polyaniline » *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (5) A546-A553(2002).

[56] : Mude K.M., Mude B.M, « Conducting Polymer Polyaniline as CO₂ gas sensor », *International Journal of Chem Tech Research* Vol.10 No.7, pp 494-500, 2017.

[57] : S. Neethirajan, M.S. Freund, D.S. Jayas, C. Shafai, D.J. Thomson, N.D.G. White, *Biosyst. Eng.* 106 (2010) 395–404.

[58] : Nesrine HARFOUCHE « Electrodéposition de revêtements composites à base de polyaniline pour des applications de batterie Lithium-ion et de protection contre la corrosion », ÉCOLE DOCTORALE. LMPIEM, p 120- 122 (2016).

[59] : Le Floch, F. ; Thuaire, A. ; Bidan, G. ; Simonato, J.-P., “The electrochemical signature of functionalized singlewalled carbon nanotubes bearing electroactive groups », *Nanotechnology*, V.20, n°14, (2009), 145705;

[60] : Audebert. P, Miomandre. F, « Electrochemistry of conducting polymers. » In *Handbook of Conducting Polymers*, vol. 3, Skotheim, T. ; Reynolds, J. R., Eds.CRC Press : Boca Raton, (2006) ;

[61] : A.I.Beloul, K.Aougbi, «Elaboration et caractérisation de Polyaniline (PANI) dopé sur des couches minces de carbure de silicium amorphe », Thèse de Master en Physico-chimie des matériaux inorganique, Université M’HAMED BOUGARA – boumerdes, (2016)

[62] : B. Boudine, Thèse de doctorat d’état Université Mentouri de Constantine (2005)

[63] : J. P. EBERHART, "Analyse structurale et chimique des matériaux", Dunod, Paris, [1997) 191

[64] : SURYANARAYANA C., Norton M-G. : *X-Ray diffraction a pratical approach*, Springer Science Business Media, New York, (1998).

Annexes

ANNEXE 1 : L'évaporation thermique

Est une technique de dépôt de couche mince (généralement métallique), elle est très simple et consiste à chauffer jusqu'à évaporation par effet Joule un matériau placé dans un creuset (en tungstène) pour qu'il se dépose sur les substrats. [1-4]

Cette technique est applicable notamment pour le dépôt d'aluminium dont la température de fusion ($T^{\circ}\text{F}= 660.32^{\circ}\text{C}$) est inférieure à celle du creuset (en tungstène $T^{\circ}\text{F}= 3422^{\circ}\text{C}$).

Le bâti est similaire à celui de la technique de dépôt par canon à électrons.

Le dispositif est ensuite fermé avec une cloche en verre pyrex est soumis à un vide secondaire d'environ 10^{-6} mbar, un courant électrique est appliqué en flash de part et d'autre du creuset provoquant ainsi l'évaporation du matériau, ce dernier se condense sur le substrat placé en regard de la source d'évaporation.

Afin de contrôler l'épaisseur des couches déposées, on utilise une balance à quartz. [2,3].

ANNEXE 2 : Caractérisation électrochimique (Voltammétrie cyclique)

La voltammétrie cyclique est la technique la plus utilisée en électrochimie car elle possède la particularité de pouvoir à la fois élaborer un matériau et de caractériser par mesure électrochimique.

La voltampérométrie cyclique est un type de mesure potentiodynamique qui permet d'étudier le comportement redox d'un matériau. La technique consiste à effectuer un balayage de potentiel et de mesurer le courant résultant. L'allure générale du graphique du courant en fonction du potentiel appliqué, aussi appelé cyclovoltammogramme (CV), est présenté sur la **figure 1** ci-dessus

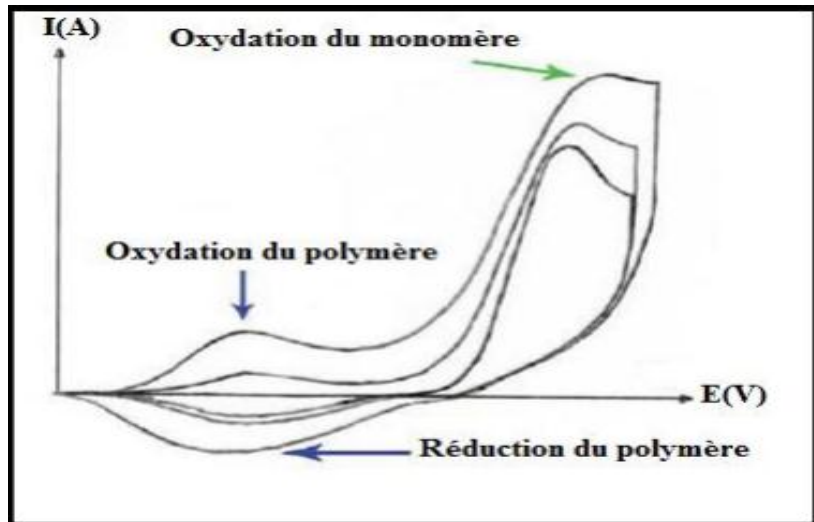


Figure 1 : Voltammogramme classique d'une électropolymérisation d'un polymère

Lors de la réaction électrochimique, le polymère s'accumule à la surface de l'électrode et les amplitudes des courants correspondants à l'oxydation et à la réduction augmentent. [5-8]

ANNEXE 3 : Techniques de caractérisation optique

Microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) occupe une place privilégiée dans le domaine de la caractérisation microstructurale des matériaux. Elle permet de donner des renseignements sur l'échantillon relatifs à la morphologie et à la répartition des constituants mais aussi des informations cristallographiques et compositionnelles [3,6].

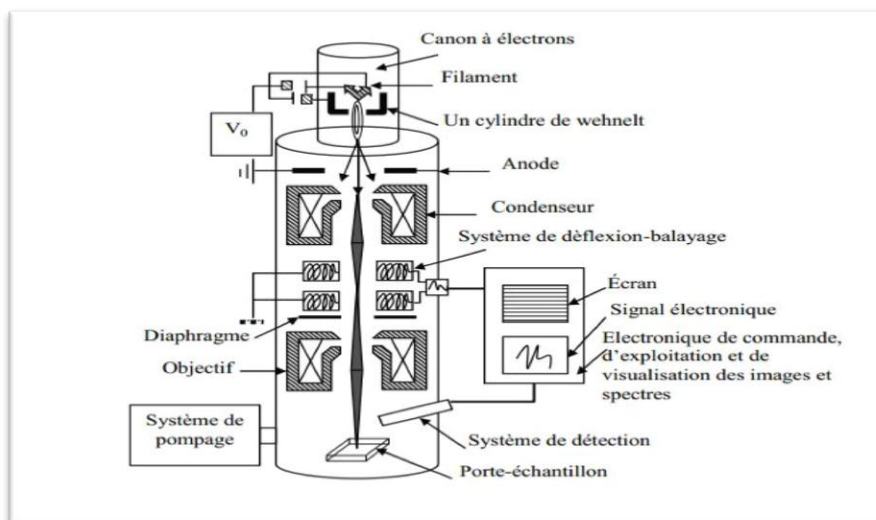


Figure 2 : schéma d'un microscope électronique à balayage

Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (0.2-2 Å). Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale des couches minces. [11, 5]

❖ Principe de la méthode :

La diffraction des rayons X dans les matériaux se fait en considérant le faisceau de rayon X de longueur d'onde λ tombant avec une incidence Θ sur une famille de plans cristallins (hkl) définis par leur distance inter-réticulaire hkl. Il y a diffraction si la loi de Bragg, est vérifiée [9].

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\Theta)$$

- λ : la longueur d'onde des rayons X
- d : la distance entre les plans réticulaires
- Θ : l'angle du faisceau incident (généralement 20)
- n : l'ordre de diffraction

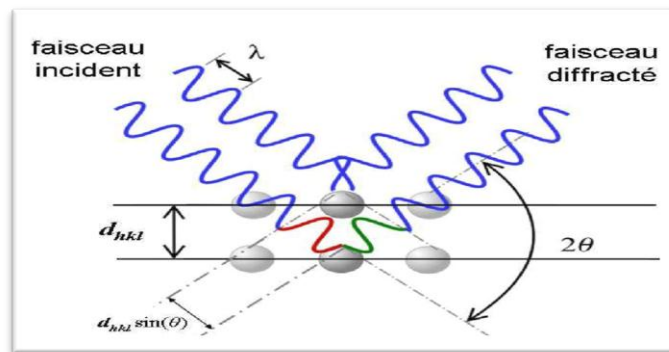


Figure 4 : Faisceau de rayons X diffracté par un réseau.

La spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation dans le domaine allant de 190 à 800 nm par une onde électromagnétique. Le principe

de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible [5]. Un spectrophotomètre est constitué de 4 parties essentielles [10] :

- Source lumineuse
- Monochromateur (un prisme) : son rôle est d'isoler le rayonnement de mesure.
- Compartiment échantillon.
- détecteur.

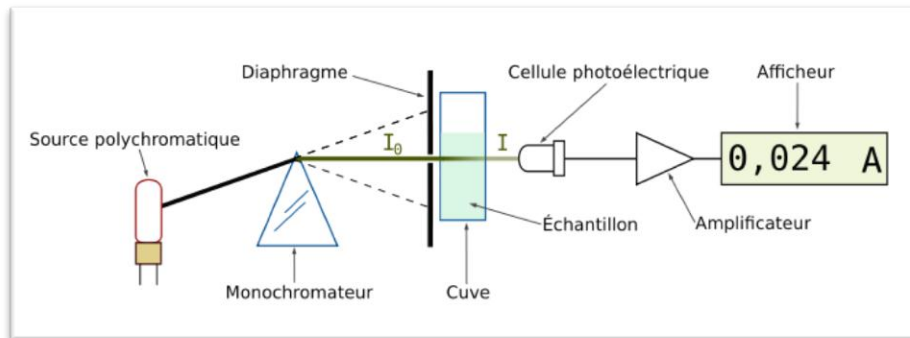


Figure 5 : Principe de spectrophotomètre UV-visible