

UNIVERSITE BLIDA 1

Faculté des Sciences

Département de Physique

THESE DE DOCTORAT

En Physique

**ADSORPTION ET CONDENSATION DE GAZ DANS LE SILICIUM
POREUX**

Présentée Par

LACHENANI Hanane

Devant le jury composé de :

DERBAL Mourad	Professeur, Université Blida1	Président
BOUCHENAFI Naima	Professeur, Université Blida1	Examineur
MATTALAH Maghnia	Maitre de conférences, Univ. Blida 1	Examineur
KEFFOUS Aissa	Directeur de recherche, CRTSE, Alger	Examineur
DEHBAOUI Mourad	Maitre de conférences, Univ.Médéa	Examineur
GABOUZE Nouredine	Directeur de recherche, CRTSE, Alger	Rapporteur

Blida, Mars 2020

UNIVERSITE BLIDA 1

Faculté des Sciences

Département de Physique

THESE DE DOCTORAT

En Physique

**ADSORPTION ET CONDENSATION DE GAZ DANS LE SILICIUM
POREUX**

Présentée Par

LACHENANI Hanane

Devant le jury composé de :

Derbal Mourad	Professeur, Université Blida1	Président
Bouchenafa Naima	Professeur, Université Blida1	Examineur
Mattalah Maghnia	Maitre de conférences, Univ. Blida 1	Examineur
Keffous Aissa	Directeur de recherche, CRTSE, Alger	Examineur
Dehbaoui Mourad	Maitre de conférences, Univ.Médéa	Examineur
GABOUZE Noureddine	Directeur de recherche, CRTSE, Alger	Rapporteur

Blida, Mars 2020

ملخص:

يهدف هذا العمل لتطوير مجسات غاز الهيدروجين باستعمال السيليكون والسيليكون المسامي. أجريت دراسة مقارنة على هيكلين استشعار على أساس: السيليكون الصلب المطلي بالبلاديوم (Pd / Si) ، والسيليكون المسامي المستقر بواسطة طبقة واقية CHx وبإضافة طبقة تحفيزية من البلاديوم (Pd / CHx / P Si / Si) .

أكد التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR) وملاحظة SEM نجاعة كل خطوات إعداد هياكل الاستشعار.

كشفت دراسة مقارنة أداء أجهزة الاستشعار الثلاثة أن الطبقة الكاسية بواسطة Pd حسنت بشكل كبير حساسية المجس وزمن استجابته في اكتشاف الهيدروجين على وجه الخصوص عندما يكون سمكها المثالي 10 نانومتر.

تم إجراء دراسة موازية من خلال مقارنة نظرية المبدأ الأول (*ab-initio*) التي تعتمد على طريقة شبه الكمونات والأمواج المستوية (PP-PW) بواسطة نظرية دالة الكثافة (DFT) لفهم تأثير المسامية واتساع المسام على الخصائص الهيكلية والإلكترونية والاهتزازية للسيليكون المسامي في وجود الهيدروجين. تم استخدام نموذج supercell لإنشاء مسامية من 3.12 ، 15.62 ، 28.12 و 40.62 %.

سمحت لنا المقارنة بين طاقات تشكيل المسامية المختلفة بالاستنتاج أن مسامية 40.62% هي الأكثر ملاءمة. أظهرت حساباتنا أن المساميات الأربعة التي تمت دراستها هي انصاف نواقل ذات فاصل مباشر على عكس السيليكون الصلب. تظهر مقارنة بين طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء المتحصل عليه من طرف DFT لمسامية 40.62 % وجود اتفاق جيد مع المحصل عليه في الجزء التجريبي والمتواجد في الاعمال المنشورة.

الكلمات المفتاحية: السيليكون المسامي - مجسات غاز - الهيدروجين - FTIR- DFT

RESUME :

Ce travail consiste à développer des capteurs de gaz d'hydrogène à base de silicium et de silicium poreux. Une étude comparative a été réalisée sur deux structures de capteurs élaborés :

La première structure est réalisée par déposition direct d'une couche de Pd sur le silicium massif (Pd/Si), tandis que dans la deuxième structure le dépôt du palladium est réalisé sur le même substrat après une étape de porosification suivie par protection à l'aide d'une couche CH_x (Pd/CH_x/PSi/Si).

L'analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) et l'observation par MEB ont confirmé l'efficacité de la fonctionnalisation de chaque étape d'élaboration.

La comparaison des performances de détection des trois capteurs a révélé que la couche déposée de Pd a nettement amélioré la sensibilité du capteur et son temps de réponse dans la détection de l'hydrogène, en particulier pour une épaisseur optimale de 10 nm.

En parallèle, une étude par une approche théorique *ab-initio*, basée sur la méthode pseudo-potentielle et d'ondes planes (PP-PW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) périodique, a été menée afin de comprendre l'effet de la porosité et la taille des pores sur les propriétés structurales, électroniques et vibrationnelle du silicium poreux en présence de l'hydrogène. Le modèle supercellule a été utilisé pour créer des porosités de 3.12, 15.62, 28.12 et 40.62%.

Une comparaison des énergies de formation des différentes porosités nous a permis de conclure que la porosité 40.62% est la plus favorable. Nos calculs ont montré que les quatre porosités étudiées possèdent un gap direct, contrairement au silicium massif. Une comparaison du spectre d'absorbance IR obtenu par la DFT pour une porosité de 40,62% montre un bon accord avec celui trouvé dans la partie expérimentale et ceux issus de la littérature.

Mots clés : silicium poreux ; capteur de gaz ; hydrogène ; DFT ; FTIR.

ABSTRACT:

This work involves developing hydrogen gas sensors based on silicon and porous silicon. A comparative study was carried out on two sensor structures: bulk silicon covered by a palladium layer (Pd / Si) and a catalytic layer of palladium deposited on porous silicon stabilized by a protective layer of CH_x (Pd/CH_x / P_{Si} / Si).

Infrared spectroscopic analysis (FTIR) and SEM observation confirmed the effectiveness of the functionalization of each development step.

Comparison of the detection performance of the three sensors revealed that the deposited layer of Pd has significantly improved the sensitivity of the sensor and its response time in the detection of hydrogen, in particular for an optimum thickness of 10 nm.

A parallel study by an *ab-initio* theoretical approach based on the pseudo-potential and plane wave (PP-PW) method in the framework of the periodic density functional theory (DFT) was conducted to understand the effect of porosity and pore size on the structural, electronic and vibrational properties of porous silicon in the presence of hydrogen. The supercell model is used to create porosities of 3.12, 15.62, 28.12 and 40.62%.

A comparison of the formation energies of the different porosities allowed us to conclude that the 40.62% porosity is the most favorable. Our calculations showed that the four porosities studied have a direct gap unlike bulk silicon. A comparison of the IR absorbance spectrum obtained by the DFT for a porosity of 40.62% shows good agreement with that measured in experimental part and those published in the literature.

Key words: porous silicon; gas sensors; hydrogen; DFT; FTIR

REMERCIEMENTS

La partie expérimentale de ce travail a été effectuée au sein de la division surface interface et couches minces au niveau du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE) à Alger.

Je tiens à remercier tout particulièrement mon directeur de thèse, Monsieur GABOUZE Noureddine, Directeur de recherche. C'est grâce à ses conseils attentifs, sa disponibilité et sa patience que j'ai pu mener à bien ce travail. Je le remercie aussi pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques et surtout, pour les conseils qu'il m'a prodigués et ses encouragements durant ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur DERBAL Mourad, Professeur à l'université de Blida 1 et Directeur du laboratoire de recherche LASICOM pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury.

Je suis aussi sensible à l'honneur que m'ont fait Madame BOUCHENAFI Naima, Professeur et Vice-Recteur de la post graduation à l'Université de Blida 1, madame MATTALAH Maghnia, Maître de conférences à l'Université de Blida1, Monsieur KEFFOUS Aissa, Directeur de Recherche au CRTSE d'Alger et Monsieur DEHBAOUI Mourad, Maître de conférences à l'Université de Médéa, pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant d'examiner ce travail.

Mes remerciements les plus sincères à tout le personnel du CRTSE en particulier : A. LARABI, C. YADDADENE, M. AYAT, M. BEROUAKEN, S. BELHOUSSE, S. SAM, Mr H. CHERAGA et Mr H. MENARI, membres de la division couches minces, surface et interfaces du CRTSE pour leurs gentillesse et leurs aides.

Je n'oublie pas l'aide précieuse que m'a apportée Dr BOUMEDDIENE Abdelkader dans la partie calcul, Mme BELAROUSSI et Monsieur GUEDOUAR pour l'aide précieuse dans les analyses des échantillons.

Je remercie aussi Pr KREA Mohamed et Dr MAZARI R. de l'Université de Médéa pour leur soutien en moyens informatiques pour réaliser les calculs par CASTEP ainsi que le Dr GUECCHI pour son aide.

Je remercie vivement Dr OUIR Souad pour son aide, ses encouragements, sa compréhension et l'aide dans les démarches administratives durant tout mon travail de doctorat.

J'exprime aussi ma plus sincère gratitude envers tout le staff administratif et les enseignants de l'Université de Médéa.

Je remercie enfin celles et ceux qui me sont chers et que j'ai quelque peu délaissés ces derniers mois pour achever cette thèse. Leurs attentions et encouragements m'ont accompagnée tout au long de ces années. Je suis redevable à mes cher(e)s : mari, parents, enfants, sœur et frères pour leur soutien moral et leur confiance indéfectible dans mes choix.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	6
TABLE DES MATIERES	8
LISTE DES FIGURES.....	11
LISTE DES TABLEAUX	15
INTRODUCTION GENERALE.....	1
1 PARTIE THEORIQUE	4
1.1 Introduction :	4
1.2 Equation de Schrödinger pour un cristal :	5
1.3 Approximation de Born-Oppenheimer :	6
1.4 Approche de la fonctionnelle densité périodique :	7
1.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn (HK) :	8
1.4.2 Equations de Kohn-Sham (KS) :	8
1.4.3 Fonctionnelles d'échange et de corrélation :	11
1.5 Présentation du code CASTEP :	13
1.5.1 Ondes planes (PW) et théorème de Bloch :	15
1.5.2 Approximation des pseudo-potentiels (PP) :	16
2 SILICIUM POREUX ET CAPTEURS DE GAZ.....	20
2.1 Introduction :	20
2.2 Silicium :	20
2.3 Silicium poreux :	21
2.3.1 Formation du silicium poreux par anodisation électrochimique :	22
2.3.2 Caractéristiques des couches minces de silicium poreux :	25
2.4 Capteur de gaz :	37
2.4.1 Définition d'un capteur chimique de gaz :	37
2.4.2 Différentes familles de capteurs chimiques de gaz	38
2.4.3 Capteurs de gaz à base de silicium poreux :	39
2.5 Application des capteurs à base de silicium poreux pour la détection de l'hydrogène :	39
2.5.1 Caractéristique d'un capteur de gaz :	41
3 REALISATION ET CARACTERISATION D'UN CAPTEUR DE GAZ A BASE DE SILICIUM POREUX.....	44

3.1 Introduction :	44
3.2 Réalisation d'un capteur de gaz :	44
3.2.1 Elaboration du silicium poreux :	44
3.2.2 Caractérisation du silicium poreux :	47
3.2.3 Dépôt de la couche CH _x par plasma Radiofréquence RF:	50
3.2.4 Dépôt d'une couche de palladium :	54
3.2.5 Caractérisation par EDS (Spectroscopie à Dispersion des Energies) :	55
3.2.6 Caractérisation par DRX (Diffraction des rayons X) :	57
3.2.7 Mesure d'angle de contact :	57
3.2.8 Réalisation des contacts ohmiques :	60
3.3 Caractérisations électriques des capteurs de gaz :	61
3.3.1 Caractérisation courant-tension I=f(V) :	62
3.3.2 Caractérisation capacité-tension C=f(V) :	65
3.3.3 Caractérisations électriques des structures élaborées :	66
3.3.4 Performance des structures réalisées :	82
3.3.5 Effet de la pression de H ₂ sur les performances du capteur :	88
3.3.6 Effet de l'épaisseur de la couche du palladium :	89
3.3.7 Mécanisme de détection de l'hydrogène et rôle de la couche du palladium :	

91

4 CALCUL AB INITIO DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES ET VIBRATIONNELLES DU SILICIUM POREUX

POREUX	94
4.1 Introduction :	94
4.2 Détails de calcul :	95
4.2.1 Modèle géométrique	95
4.2.2 Conditions de calcul :	97
4.3 Propriétés structurales :	99
4.3.1 Silicium massif (Bulk) :	99
4.3.2 Silicium poreux :	102
4.3.3 Energie de formation :	104
4.4 Propriétés électroniques :	105
4.4.1 Structure de bandes électroniques :	106
4.4.2 Densité d'états :	112
4.5 Propriétés vibrationnelles :	114
4.6 Propriétés élastiques :	120
4.6.1 Equations d'état :	120

4.6.2 Constantes élastiques et condition de stabilité :	122
CONCLUSION GENERALE	126
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	129

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1: Cycle autocohérent pour la résolution des équations de K.S. ...	10
Figure 1-2: Représentation des principales méthodes existantes de calcul pour la résolution de l'équation de Kohn-Sham dans le cadre de la DFT.	14
Figure 1-3 Représentation de la pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potential, comparaison avec le potentiel et la fonction d'onde réels.....	17
Figure 2-1 : Structure cristalline du silicium.	21
Figure 2-2 : Illustration du mécanisme de dissolution du Si type p dans HF [45]	23
Figure 2-3: Schéma d'un pore au cours de la porosification avec la présence de la zone de charge d'espace (ZCE) [].	24
Figure 2-4 : Caractéristique courant-tension I(V) pour un substrat de type p [47]	25
Figure 2-5 : Variation de la porosité en fonction la densité de courant appliqué pour un substrat type P [].	27
Figure 2-6 : Variation de l'épaisseur de la couche de silicium poreux avec le temps d'anodisation, dans le cas du silicium de type p (1Ω.cm) [].	28
Figure 2-7 : Variation de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux échantillons ayant la même épaisseur (1 μm) et une porosité de départ de : 51% et 65%. [50]	29
Figure 2-8 : Image MEB des nanocristallites et des nanopores qui les entourent [].	30
Figure 2-9 : Image MEB des principales structures poreuses : (a) pores continus non ramifiés de forme cylindrique, (b) pores continus non ramifiés de forme géométrique irrégulière (c) pores ramifiés et (d) des pores discontinus de forme aléatoire [51].	31
Figure 2-10 : Photographie de microscopie électronique en transmission du silicium nanoporeux [44].	32
Figure 2-11 : Effet du confinement quantique sur la structure de bande [].	34
Figure 2-12: Modèles proposés pour l'interprétation des changements des propriétés électriques [] : a) confinement quantique, b) silicium amorphe hydrogéné, c) des hydrures à la surface, d) les défauts, e) les siloxanes, f) les états d'interface.....	36
Figure 2-13 : Principales parties d'un capteur chimique de gaz.	38
Figure 2-14 : Temps de réponse et de recouvrement typique d'un capteur de gaz []	43
Figure 3-1: Cellule d'anodisation du silicium poreux.....	46

Figure 3-2: Image MEB du silicium poreux : a) vue en surface et b) vue en clivage.....	48
Figure 3-3 : Spectre FTIR du silicium poreux anodisé à une densité de courant de 20 mA / cm ² et une durée d'attaque de 20 min.	49
Figure 3-4 : Schéma du réacteur de la pulvérisation RF. (a) coupe longitudinale et (b) transversale	51
Figure 3-5: Image MEB de la surface de la structure CH _x /PSi/Si	52
Figure 3-6: Spectre FTIR de la structure CH _x /PSi/Si.	53
Figure 3-7: Bâti de l'évaporateur.	54
Figure 3-8: Image MEB de la surface de la structure Pd/CH _x /PSi/Si.	55
Figure 3-9 : Spectre EDS et pourcentages atomiques des éléments Si, O, C et Pd d'un échantillon de la structure Pd/CH _x /PSi/Si.....	56
Figure 3-10 : Spectre EDS et pourcentages atomiques des éléments Si, O, C et Pd d'un échantillon de la structure Pd/Si.	56
Figure 3-11 : Spectres DRX de la structure Pd/PSi/Si et Pd/Si.	58
Figure 3-12: Schéma descriptif du montage de mesure d'angle de contact	59
Figure 3-13: Structures finales des capteurs de gaz réalisés.	61
Figure 3-14: Dispositif utilisé pour la détection de l'hydrogène.....	62
Figure 3-15 : Caractéristique courant-tension de la structure Pd/CH _x /PSi/Si à la température ambiante représentée en échelle linéaire.	66
Figure 3-16 : Caractéristique courant-tension de la structure Pd/CH _x /PSi/Si à la température ambiante représentée en échelle logarithmique.....	67
Figure 3-17 : Caractéristique et modélisation courant-tension de la structure Pd/CH _x /PSi/Si à basse tension : a) échelle logarithmique, b) échelle linéaire.....	68
Figure 3-18 : Détermination de R_s et du facteur d'idéalité n pour la structure (Pd/CH _x /PSi/Si) en utilisant $\frac{dV}{d(\ln I)} = f(I)$	69
Figure 3-19 : a) Capacité totale en fonction de la tension C(V) et b) l'inverse du carré de la capacité en fonction de la tension C ⁻² (V) de la structure Pd/CH _x /PSi/Si (S=25mm ²).	70
Figure 3-20 : Caractéristique courant-tension de la structure Pd/Si à la température ambiante.	71
Figure 3-21 : Caractéristique et modélisation courant-tension de la structure Pd/Si en a) échelle logarithmique, b) échelle linéaire a basse tension.....	72
Figure 3-22: Détermination de R_s et du facteur d'idéalité n pour la structure (Pd/Si) en utilisant a) $\frac{dV}{d(\ln I)} = f(I)$ et b) $\frac{dV}{dI} = f(1/I)$	73
Figure 3-23 : a) Capacité totale en fonction de la tension C(V) et b) l'inverse du carré de la capacité en fonction de la tension C ⁻² (V) de la structure Pd/Si avec S=25mm ²	74
Figure 3-24: Réponse de la structure Pd/CH _x /PSi/Si après injection d'hydrogène à T ambiante et une pression d'hydrogène 0.2 bar.	76
Figure 3-25 Caractéristique courant-tension de la structure Pd/CH _x /PSi/Si sous H ₂ à la température ambiante représentée en échelle logarithmique.	77

Figure 3-26 : Détermination de R_s et du facteur d'idéalité n pour la structure (Pd/CH _x /PSi/Si) sous H ₂ en utilisant $\frac{dV}{d(\ln I)} = f(I)$	77
Figure 3-27 : Caractéristique C(V) avant et après injection d'hydrogène pour la structure : Pd/CH _x /PSi/Si à T ambiante et à pression d'hydrogène 0.2 bar.....	78
Figure 3-28 : L'inverse du carré de la capacité en fonction de la tension C ⁻² (V) de la structure Pd/CH _x /PSi/Si sous H ₂ (S=25 mm ²).	79
Figure 3-29 : Réponse de la structure Pd/Si après injection d'hydrogène à T ambiante et une pression d'hydrogène 0.2 bar.	80
Figure 3-30 : Caractéristique C(V) et C ⁻² (V) après injection d'hydrogène pour la structure Pd/Si à Température ambiante et à pression d'hydrogène 0.2 bar (S=25mm ²).	81
Figure 3-31: sensibilité de la structure Pd/CH _x /PSi/Si à l'hydrogène en fonction du potentiel appliqué.....	83
Figure 3-32: Sensibilité de la structure Pd/Si à l'hydrogène en fonction du potentiel appliqué.	84
Figure 3-33 : Réponse dynamique de la structure Pd/CH _x /PSi/Si à l'hydrogène.....	86
Figure 3-34 : Réponse dynamique de la structure Pd/Si à l'hydrogène.....	87
Figure 3-35 : Variation du courant ΔI des structures Pd/CH _x /PSi/Si et Pd/Si en fonction de la pression du gaz H ₂ à une tension appliquée V=1.5V.	88
Figure 3-36: Effet de la couche déposée du Pd sur la caractéristique I(V). Sous air et sous pression de H ₂ de 0.2 bar ; e ₁ =10nm, e ₂ =14nm et e ₃ =20nm.	90
Figure 3-37: Variation de la sensibilité du capteur Pd/CH _x /PSi/Si en fonction de l'épaisseur de la couche déposée Pd. Pression de H ₂ appliquée est de 0.2 bar.	91
Figure 3-38 : Diagramme de bande d'énergie pour la structure Pd-MIS à l'air et au contact de H ₂	93
Figure 4-1: Modèle silicium poreux : A représente une supercellule de 32 atomes (bulk c-Si), et B, C, D et E représentent le silicium poreux avec saturation totale d'hydrogène pour les porosités 3.125%, 15.625%, 28.125%, et 40.625%, respectivement. Les sphères de couleur jaune et bleu désignent respectivement les atomes Si et H.	96
Figure 4-2: Première zone de Brillouin pour cSi (les traits discontinus) et les directions de haute symétrie (les traits rouges) dans la zone de Brillouin irréductible (IFBZ). (g1 , g2 et g3 sont les vecteurs de base du réseau réciproque).	100
Figure 4-3: structure de bande d'énergie du silicium bulk : a) calculée par GGA-PBE et b) trouvée dans la littérature [126,124].	101
Figure 4-4: Variation de l'énergie de formation en fonction de la porosité.	105
Figure 4-5 : Première zone de Brillouin pour PSi, les points et les directions de haute symétrie.....	106
Figure 4-6 : Variation de l'énergie de gap en fonction de la porosité.....	108
Figure 4-7 : Evolution de la largeur des pores d et de la distance de confinement L en fonction de la porosité.....	109

Figure 4-8 : Variation du gap en fonction du largeur du pore et la distance de confinement.....	110
Figure 4-9 : Structure de bande électronique a) bulk Si, b) bulk Si avec le modèle supercellule (2*2*1), c, d, e et f silicium poreux avec les porosités 3.12, 15.62, 28.12, 40.62%.....	111
Figure 4-10 : Densité d'états électroniques totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour a) bulk Si, b) bulk Si avec le modèle supercellule (2*2*1), c, d, e and f silicium poreux avec les porosités 3.12, 15.62, 28.12, 40.62%.....	113
Figure 4-11 : Spectre de vibration IR du silicium poreux avec différentes porosités	115
Figure 4-12 : Spectre de vibration IR du silicium poreux avec différentes porosités. Des agrandissements entre : a) (500-700) cm ⁻¹ . b) (800-950) cm ⁻¹ . c) (2000-2300) cm ⁻¹	116
Figure 4-13 Énergies totales calculées en fonction du volume (équation d'état E(V) du silicium poreux).	121
Figure 4-14 Equation d'état P(V) du silicium poreux ajustées à l'équation d'état de Birch-Murnaghan.	122

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 : Propriétés physiques du silicium :	21
Tableau 2-2 : Diverses familles de capteurs de gaz et leur principe de fonctionnement.....	38
Tableau 2-3 : Structures à base de silicium poreux utilisées comme capteur d'hydrogène.	41
Tableau 3-1 : Principales bandes de vibrations du PSi	50
Tableau 3-2 : Valeurs des angles de contact et image de la goutte d'eau déposée sur les différentes surfaces.....	60
Tableau 3-3 : Valeurs des paramètres électriques extraites des deux structures élaborées.....	75
Tableau 3-4 : Valeurs des paramètres électriques extraites de la structure Pd/CH _x /PSi/Si avant et après injection de H ₂	79
Tableau 3-5 : Valeurs des paramètres électriques extraites de la structure Pd/Si avant et après injection de H ₂	82
Tableau 3-6: Sensibilité et potentiel de fonctionnement optimal des différentes structures.....	85
Tableau 3-7: Temps de réponse et de recouvrement des trois structures.	87
Tableau 3-8 : Résumé des performances des différentes structures.	91
Tableau 4-1: Nombre d'atomes de silicium enlevés, restantes, d'hydrogène rajoutés et la porosité produite dans chaque porosité.....	97
Tableau 4-2: Critères de convergence de l'optimisation géométrique	98
Tableau 4-3: Variation du paramètre de maille (A, B, C), des angles (α , β , γ) et du volume V de la maille élémentaire de chaque porosité.	103
Tableau 4-4: Longueurs des liaisons optimisées par le calcul DFT.	104
Tableau.4-5 : Bandes principales de fréquence (ω) et d'intensité maximale (I_{max}) du spectre de vibration IR pour les différentes porosités déterminées par le calcul.....	117
Tableau.4-6: Attribution des bandes principales de vibration IR pour les différentes porosités déterminées par le calcul	118
Tableau .4-7: Fréquence de vibration IR expérimentale et théorique du silicium poreux pour une porosité de 40.625%.....	119
Tableau 4-8 : Valeurs des constantes élastiques calculées (C _{ij} , en GPa) pour le silicium poreux (dans le système tétragonal) et le silicium massif (dans le système cubique). Comparaison aux résultats disponible dans la littérature.	123
Tableau 4-9 : module de compressibilité B, module de cisaillement G, rapport B/G, module d'Young et coefficient de Poisson ν calculés pour la structure ST1 et le silicium massif. Comparaison aux résultats disponible dans la littérature.	124

INTRODUCTION GENERALE

Au cours de ces dernières années, l'étude et le développement des capteurs de gaz a connu un essor considérable. Les capteurs de gaz ont de nombreuses applications dans le domaine industriel pour : sécuriser contre les fuites de produit volatiles, surveiller l'environnement contre les gaz polluants et les gaz à effet de serre et contrôler les gaz explosifs et les armes chimiques dans le domaine militaire.

Les premiers capteurs de gaz développés sont à base de semi-conducteurs élaborés par Braittain, Bardeen [1] et Heiland plus tard [2] qui ont montré que la conductivité en surface de certains oxydes de métaux (ZnO, SnO₂,...) varie sensiblement en contact avec un gaz environnant. Depuis ces travaux, les recherches se sont multipliées pour mettre en œuvre une variété de capteurs de gaz non sélectifs et sensibles à pratiquement tous les gaz ou d'autres, sélectifs et sensibles à certains types de gaz. Le principe de détection reste le même pour cette variété de capteurs, la présence de gaz induit une variation des propriétés physico-chimiques du capteur, en particulier les propriétés électriques.

Etant donné que le silicium est le semiconducteur le plus répandu dans la microélectronique en raison de son abondance sur terre, son faible coût et sa compatibilité dans divers domaines, un grand intérêt de la recherche a été consacré à l'intégration du silicium et en particulier du silicium poreux (PSi) [3,4] dans le domaine de la détection des gaz depuis 1994 où Ben-chorin [5] et al ont remarqué une variation des propriétés électriques de la surface du silicium poreux exposé à quelques gaz.

L'utilisation du silicium poreux dans le domaine de la détection est justifiée par ces propriétés exceptionnelles, notamment sa grande surface spécifique, sa haute sensibilité à la présence des divers gaz, sa diversité morphologique et structurale ainsi que sa nanostructuration en profondeur [3,4,6]. Néanmoins, des limites ont été rencontrées dans la détection de l'hydrogène par le silicium poreux notamment l'instabilité de sa couche poreuse, suite à son oxydation et à la création

des liaisons SiOH /SiOSi, et sa sensibilité modérée. Ainsi, il est judicieux d'ajouter au silicium poreux des couches supplémentaires pour améliorer ses performances.

Ce travail consiste d'une part, à stabiliser le silicium poreux par un dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma d'une couche hydrocarbonée CH_x (x=1,2,3) pour obtenir une structure CH_x /PSi/Si et d'autre part, à la déposition d'une couche catalytique supplémentaire de palladium sur la structure précédente et d'étudier son effet sur les performances d'une structure type Pd/CH_x /PSi/Si.

Les performances d'un capteur de gaz notamment la sensibilité, la rapidité, la stabilité, la sélectivité et la reproductibilité sont étroitement dépendantes du matériau utilisé et tout particulièrement de : sa composition, sa morphologie à l'échelle nanométrique et son état de surface. Pour comprendre les mécanismes qui se produisent à la surface de la couche sensible des capteurs de gaz à base de silicium poreux, des études théoriques à l'échelle atomique sont menées et ont comme objectif d'approfondir les connaissances sur le fonctionnement et l'utilisation du capteur par une modélisation du comportement ou des mécanismes réactionnels de la surface du capteur. Elles sont confrontées à des difficultés à simuler, par des modèles théoriques, la structure des matériaux nanoporeux présentant une diversité structurale et morphologique causée par la porosité qui induit une variété dans la forme et la taille des pores. La simulation d'un matériau poreux n'est pas clairement décrite, et constitue un défi très difficile, mais intéressant.

Peu de travaux théoriques ont été publiés dans ce sens dont la plupart d'entre elles ont été effectuées sur des agrégats isolés. On cite ceux de Chopra [7] et Liubomyr [8] qui ont utilisé le modèle cluster pour modéliser les nanostructures de silicium, ceux de Marisol [9] qui a utilisé la dynamique moléculaire pour comprendre la dissolution du silicium en présence de l'acide fluorhydrique.

Ce travail s'inscrit dans ce contexte et consiste, dans une première étape, à élaborer des capteurs de gaz (en particulier à l'hydrogène) à base du silicium massif et poreux et étudier leurs performances, en l'occurrence leurs caractéristiques électriques. L'étude comprend aussi la caractérisation morphologique et structurale des structures élaborées.

La seconde partie de cette étude est un calcul *ab-initio* basé sur la méthode pseudo-potentielle et d'ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la

fonctionnelle de densité (DFT) périodique implémentée dans le code de calcul CASTEP, en utilisant le modèle supercellule. Ce code de calcul demande des moyens informatiques très puissants en microprocesseur et en mémoire. En raison des moyens informatiques disponibles, le système simulé est limité à un certain nombre d'atomes et à la seule couche poreuse du PSi.

Les calculs DFT utilisés dans cette thèse et la modélisation géométrique ont été menés pour décrire très précisément, les propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles et élastiques du silicium poreux.

Ce manuscrit est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre porte sur la méthodologie utilisée dans nos calculs. Nous présentons les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, les approximations utilisées pour l'énergie d'échange et de corrélation, l'approche des ondes planes pour l'expansion des orbitales monoélectroniques de Kohn-Sham et l'approche des pseudopotentiels.

Le deuxième chapitre de cette thèse est consacré au substrat de silicium poreux. Nous décrivons les mécanismes qui gèrent les phénomènes de formation des pores et les différentes propriétés des couches poreuses. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présentons des généralités sur les capteurs de gaz et les différents mécanismes de détection d'un gaz dans la couche sensible.

Le troisième chapitre est dédié à la partie expérimentale qui comprend deux parties. Nous avons abordé dans la première partie l'élaboration et la caractérisation du silicium nanoporeux ensuite dans la deuxième partie l'élaboration et la caractérisation des capteurs élaborés.

Dans le dernier chapitre, nous présentons les différents résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles et élastiques de la couche sensible du capteur (PSi) obtenu en utilisant la DFT.

Enfin, nous terminons la thèse par une conclusion qui englobe l'ensemble des résultats obtenus. Ces derniers nous permettent d'évaluer et d'analyser les potentialités des structures élaborées et de présenter des perspectives qui nous paraissent intéressantes à développer.

CHAPITRE 1 :

PARTIE THEORIQUE

1 PARTIE THEORIQUE

1.1 Introduction :

Actuellement l'évolution technologique et industrielle s'oriente vers le développement de nouveaux matériaux présentant des propriétés électroniques et mécaniques ciblées et spécifiques résultant de leurs nanostructures. Un tel objectif peut être concrétisé par la maîtrise de nouveaux procédés d'élaboration et d'analyse.

Le coût élevé de l'expérience nécessaire à l'obtention de ces nanostructures fait de la modélisation et la simulation une étape nécessaire pour la compréhension des propriétés complexes de ce type de matériaux, vu que leur comportement ne peut pas être expliqué uniquement par des lois utilisées à l'échelle macroscopique.

Les mécanismes responsables de la croissance cristalline, les phénomènes qui en résultent et la nature des forces de cohésion entre les constituants du matériau peuvent être prédits par une modélisation moléculaire. Celle-ci est dotée d'une gamme d'outils permettant de traiter de manière précise une problématique à petite échelle et ainsi fournir des données pour la création d'un modèle théorique à une échelle supérieure. Il existe trois grandes familles de méthodes basées sur des modèles théoriques en modélisation moléculaire.

- 1) Les méthodes quantiques qui englobent les méthodes *ab initio* comme les méthodes Hartree-Fock (HF) ou la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui permettent la résolution de l'équation de Schrödinger pour décrire les systèmes étudiés. Ces méthodes exigent des ressources machines et un temps de calcul important pour des systèmes qui dépassent rarement la centaine d'atomes.
- 2) Les méthodes semi-empiriques ; elles sont des techniques de résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant des données ajustées sur des résultats expérimentaux afin de simplifier les calculs de systèmes à plusieurs électrons.

- 3) Les méthodes de la mécanique moléculaire par champs de forces qui permettent de traiter des systèmes 100000 fois plus importants que les méthodes quantiques et pour des temps réduits de simulations. Elles utilisent la mécanique statistique classique pour décrire les interactions entre particules.

Nous allons décrire dans ce chapitre les fondements de la première méthode et en particulier la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en raison de sa relation avec notre travail. Ainsi, dans ce qui suit, nous présentons d'abord brièvement l'équation de Schrödinger et les différentes approximations précurseuses avant l'apparition de la DFT.

Dans tout ce qui suit, les équations seront écrites en unités atomiques (u.a) avec le choix $\hbar = m_e = e = 1$ où m_e est la masse de l'électron et e la charge élémentaire.

1.2 Equation de Schrödinger pour un cristal :

En l'absence de champ externe, l'équation de Schrödinger [10,11] stationnaire non relativiste et indépendante du temps pour un système qui contient n électrons et N noyaux s'écrit :

$$H_T \Psi_T(\vec{r}_i, \vec{R}_A) = E_T \Psi_T(\vec{r}_i, \vec{R}_A) \quad (1.1)$$

Où Ψ_T représente la fonction d'onde multiélectronique, E_T représente l'énergie totale du système et \vec{r}_i et \vec{R}_A sont les coordonnées d'espace des électrons et des noyaux.

L'hamiltonien total du système H_T s'écrit comme la somme des énergies cinétiques nucléaire et électronique T_n et T_e , l'énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux V_{ne} et l'énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux V_{nn} et entre les électrons V_{ee} :

$$H_T = \underbrace{-\sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2}}_{T_e} - \underbrace{\sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{2M_A}}_{T_n} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{ee}} + \underbrace{\sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{V_{nn}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{V_{ne}} \quad (1.2)$$

Où :

A et B sont les noyaux dont les charges sont respectivement Z_A et Z_B ;

$\vec{r}_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ désigne la distance entre deux électrons i et j.

$\vec{r}_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$ désigne la distance entre le noyau A et l'électron i.

$\vec{R}_{AB} = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ désigne la distance entre les noyaux A et B.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (1.1) pour un système physique de N-corps est très difficile, des approximations sur l'hamiltonien et sur la fonction d'onde électronique sont nécessaires.

1.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

Dans le but de simplifier l'équation de Schrödinger, Born et Oppenheimer [12,13] proposent, en 1927, de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. Cela permet de séparer l'hamiltonien en une contribution électronique, H_e et une contribution nucléaire H_n .

$$H_T = H_e + H_n \quad (1.3)$$

Et
$$\Psi_T = \Psi_e \Psi_n \quad (1.4)$$

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, Born Oppenheimer supposa que les noyaux se meuvent lentement dans le réseau contrairement aux électrons. Ceci permet de supposer que l'énergie cinétique des noyaux est égale à zéro et son énergie potentielle est constante. De plus, le terme décrivant le potentiel d'interaction électrons-noyaux peut être assimilé à un potentiel externe indépendant des positions nucléaires ($V_{ne} = V_{ext}$).

La partie électronique de l'équation de Schrödinger se réduit à :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \text{ avec } H_e = -\sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{\vec{r}_{ij}} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{\vec{r}_{iA}} \quad (1.5)$$

La solution de l'équation de Schrödinger n'est que la fonction d'onde électronique décrivant le mouvement des électrons dans le champ des noyaux.

La résolution analytique de l'équation de Schrödinger est toujours impossible à cause du terme V_{ee} qui décrit l'interaction mutuelle des électrons ce qui nécessite d'effectuer d'autres approximations sur l'Hamiltonien et sur la fonction d'onde électronique.

De nombreuses approches ont été développées pour s'affranchir de cette difficulté. Premièrement, on trouve l'approximation de Hartree suivie par l'approximation de Hartree–Fock et aussi l'approximation de la théorie de la DFT.

Les méthodes dérivées de l'approximation de Hartree-Fock ne tiennent pas compte des effets de corrélation électroniques et s'adressent à des petits systèmes. Pour les molécules de taille plus importante ou pour les solides, la méthode utilisée est la DFT. Ainsi, dans la prochaine section nous présentons les principes de la DFT et son application en physique du solide.

1.4 Approche de la fonctionnelle densité périodique :

Historiquement, la DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi [14 , 15] en 1927 qui stipule que toutes les propriétés électroniques d'un système peuvent être calculées à partir de sa densité électronique. Par la suite, ce modèle fut amélioré successivement par Dirac [16] puis par Slater [17]. Mais c'est en 1964 que Hohenberg et Kohn [18] d'une part, et Kohn et Sham [19] d'autre part, ont fondé le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui.

L'objectif principal de DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique $\rho(\vec{r})$ en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est en fonction de trois variables.

Par définition la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est le nombre d'électrons par unité de volume, elle détermine la probabilité de trouver n'importe lequel des n électrons dans l'élément de volume.

$$\rho(\vec{r}) = n \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \quad (1.6)$$

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive dépendant seulement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace (3 variables) qui tend vers zéro quand r tend vers l'infini et dont l'intégrale sur tout l'espace donne le nombre n d'électrons, et elle est observable et mesurable expérimentalement.

1.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn (HK) :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de HK [18]. Leur idée consiste à utiliser la densité électronique pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque notamment l'énergie totale du système.

La fonctionnelle de l'énergie $E[\rho]$ d'un système de n électrons interagissant dans un potentiel externe V_{ext} (où le potentiel externe est le potentiel créé par les noyaux) peut être écrite sous la forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int v_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (1.7)$$

Où $F_{HK}[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de HK qui regroupe les termes universels de l'énergie cinétique des électrons $T[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie potentielle due à l'interaction électrons -électron $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$.

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (1.8)$$

Le deuxième théorème de (HK) s'appuie sur le principe variationnel c'est-à-dire que l'énergie de l'état fondamental est le minimum de la fonctionnelle $E[\rho]$, et la densité qui minimise cette fonctionnelle est exactement la densité de l'état fondamental.

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (1.9)$$

Les théorèmes de HK démontrent l'existence de la fonctionnelle $E[\rho]$, mais n'en donnent pas une expression analytique. C'est en 1965 que Kohn et Sham ont proposé un formalisme qui permet de contourner la difficulté dans la détermination exacte de F_{HK} .

1.4.2 Equations de Kohn-Sham (KS) :

Pour résoudre le problème de la fonctionnelle, Kohn et Sham [19] ont proposé de remplacer le système réel de n électrons en interaction, difficile à étudier, par un système fictif, composé de n électrons indépendants, interagissant

avec un potentiel extérieur. Les deux systèmes réel et fictif doivent avoir la même densité $\rho(\vec{r})$.

Et à partir des expressions connues de l'énergie cinétique $T_0[\rho(\vec{r})]$ des particules non-interagissantes et la contribution coulombienne d'un système classique $V_{e-e}^{classique}[\rho(\vec{r})]$; KS ont reformulé la fonctionnelle d'énergie :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}^{classique}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (1.10)$$

Dans lequel le terme classique de la contribution coulombienne n'est autre que l'énergie de Hartree :

$$V_{e-e}^{classique}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (1.11)$$

Et la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est appelée fonctionnelle d'échange et de corrélation. Elle contient les contributions à la corrélation et l'échange de l'énergie cinétique (correction par rapport au système d'électrons non-interagissants) et la partie non classique de l'interaction électron-électron.

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = [T[\rho(\vec{r})] - T_0[\rho(\vec{r})]] + \left[V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \right] \quad (1.12)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé à partir de la dérivée :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (1.13)$$

Kohn et Sham introduisent la notion de potentiel effectif, agissant sur un électron au point r , et ramènent l'équation de Schrödinger à une équation monoélectronique :

$$(H_{KS}(\vec{r}) - \varepsilon_i)\phi_i(\vec{r}) = 0 \quad (1.14)$$

Dans laquelle H_{KS} est l'Hamiltonien de Kohn- Sham défini par :

$$H_{KS}(\vec{r}) = -\sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V_{eff}(\vec{r}) \quad (1.15)$$

Avec le potentiel effectif :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{e-e}^{classique}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (1.16)$$

La densité électronique est déterminée à partir des N fonctions monoélectroniques $\phi_i(\vec{r})$:

$$\rho[\vec{r}] = \sum_{i=1}^n |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.17)$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente l'ensemble des équations de KS. La Figure 1-1 illustre la procédure de la résolution des équations de Kohn-Sham par un calcul auto-cohérent ou self consistent SCF(Self-consistent field).

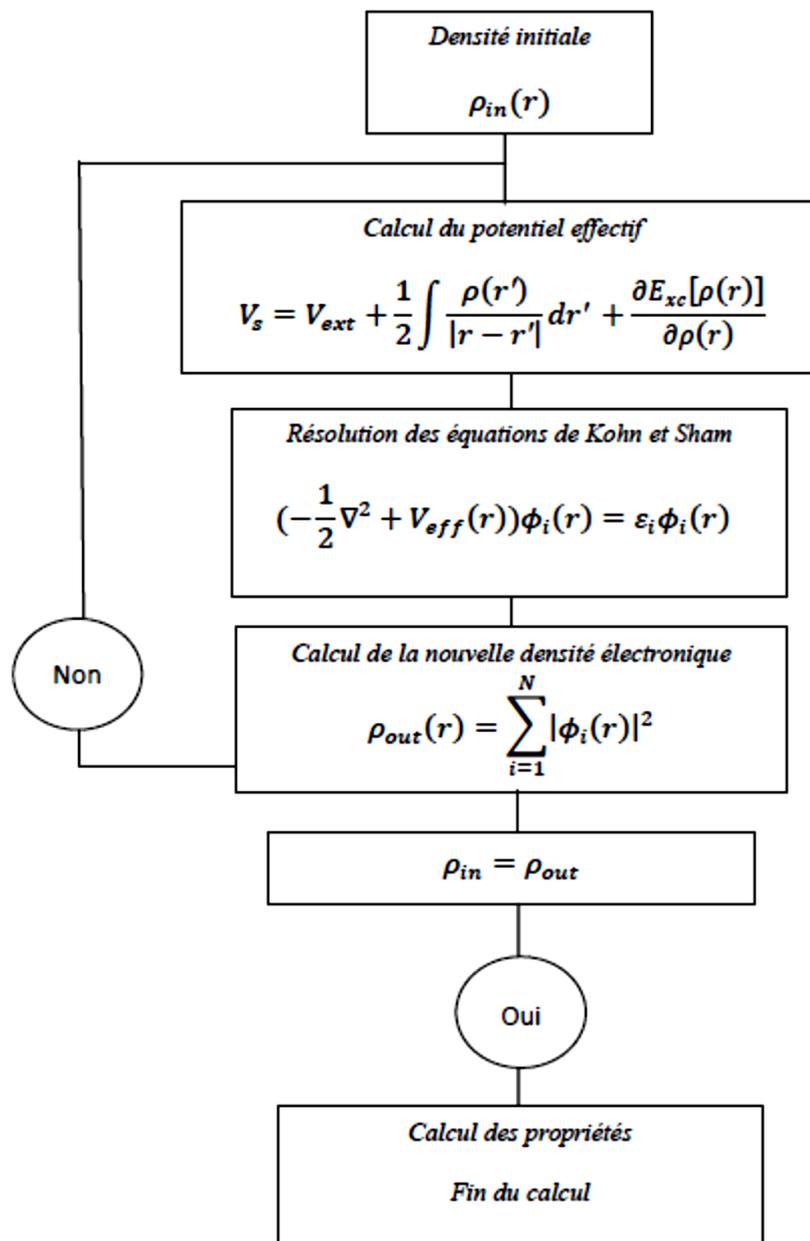


Figure 1-1: Cycle autocohérent pour la résolution des équations de K.S.

Cependant, la résolution de ces équations n'est pas simple en raison de l'évaluation de l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

L'expression de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ne peut être établie d'une manière explicite. Il en résulte une description approximative d'un gaz d'électrons.

1.4.3 Fonctionnelles d'échange et de corrélation :

La difficulté principale dans la résolution des équations de Kohn-Sham réside dans la détermination d'une expression analytique de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Dans ce cadre, diverses approximations ont été proposées.

1.4.3.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

C'est la première approximation proposée par KS. Elle repose sur l'hypothèse que la densité $\rho(\mathbf{r})$ d'un gaz d'électrons est localement constante et uniforme [13,20], et cela en considérant un système électronique non homogène comme étant localement homogène.

L'énergie $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est définie par la relation :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.18)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est la densité d'échange et de corrélation par électron du gaz d'électron uniforme de densité $\rho(\vec{r})$ qui peut être décomposée en termes d'énergie d'échange et d'énergie de corrélation.

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (1.19)$$

L'énergie d'échange est donnée par la formule de Dirac [16]:

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} [\rho(\vec{r})]^{1/3} \quad (1.20)$$

Pour l'énergie de corrélation, plusieurs paramétrisations ont été proposées depuis le début des années 1970. Les plus élaborées sont celles de J. P. Perdew et A. Zunger [21], de J. P. Perdew et Y. Wang [22] et de S. H. Vosko et ses collaborateurs [23].

Bien que la LDA donne de bons résultats sur les systèmes ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace, elle connaît des défaillances dans d'autres cas où l'effet de la non-localité de la densité est non négligeable.

1.4.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Un nouveau type de fonctionnelles a ensuite été développé dans le but d'améliorer les résultats du calcul LDA et de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité de charge électronique $\rho(\vec{r})$, c'est l'approximation du gradient généralisé (GGA).

La GGA propose, en 1986, d'exprimer la fonctionnelle d'échange et de corrélation en fonction de la densité et de son gradient :

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc} [\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.21)$$

Les termes d'échange et de la corrélation de la GGA sont traités séparément :

$$E_{xc} = E_x[\rho, \nabla\rho] + E_c[\rho, \nabla\rho] \quad (1.22)$$

Les fonctionnelles utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles, celle de Becke (B88) [24] pour l'échange ainsi que Lee, Yang et par (LYP) [25] et Perdew et Wang (PW91) pour la corrélation.

Nous nous focaliserons sur la fonctionnelle d'échange et de corrélation la plus utilisée en physique du solide développée en 1996 par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [26] et utilisée dans ce travail :

$$E_x^{PBE} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{unif}[\rho] F_x(s) d\vec{r} \quad (1.23)$$

Avec $F_x(s)$ est un facteur d'augmentation corrigeant la LDA dans la limite des hautes densités :

$$F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + bs^2/k}; \quad s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho}; \quad \varepsilon_x^{unif} = \frac{-3e^2k_F}{4\pi} \quad \text{et} \quad k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3} \quad (1.24)$$

$$k = 0.804 \quad \text{et} \quad b = 0.2195$$

L'expression de la fonctionnelle de corrélation est donnée par :

$$E_c^{PBE} = \int \rho(\vec{r}) \left[\varepsilon_c^{unif}[\rho] + H \right] d\vec{r} \quad (1.25)$$

Avec

$$H = \gamma \log \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right], \quad A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp(-\varepsilon_c^{unif} / \gamma) - 1 \right]^{-1} \quad (1.26)$$

$$\gamma = 0.03109 \quad \text{et} \quad \beta = 0.066724$$

Les paramètres de la fonctionnelle PBE ne sont pas ajustables par des valeurs expérimentales, ce qui en fait de la PBE une fonctionnelle proprement du premier principe.

En général, la fonctionnelle GGA-PBE est la plus utilisée en physique du solide. Elle a amélioré les résultats de la LDA. Elle donne de bons résultats notamment pour les calculs des propriétés structurales et électroniques des matériaux cristallins.

Un nouveau type de fonctionnelles a ensuite été développé qui consiste à des combinaisons linéaires de différentes fonctionnelles et du potentiel d'échange exact. Ces fonctionnelles sont dites hybrides [27] et ne feront pas l'objet de ce travail.

1.5 Présentation du code CASTEP :

Le CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) est un code de modélisation numérique [28,29].

Il s'agit d'un code qui utilise un calcul *ab-initio* DFT périodique où les systèmes périodiques infinis sont représentés par le modèle de supercellule. Les fonctions d'ondes électroniques sont développées dans une base d'ondes planes et des pseudo-potentiels à norme conservée et ultra doux pour décrire le potentiel électrons-noyaux.

Plusieurs fonctionnelles d'énergie d'échange et de corrélation sont disponibles dans ce code tel que LDA et GGA (PBE, RPBE, PW91...). L'état fondamental électronique des systèmes étudiés dans le CASTEP est déterminé par la méthode

du champ self consistent (SCF) avec les deux algorithmes Density Mixing (DM) et EDFT.

L'échantillonnage de la zone de Brillouin se fait par la méthode Monkhorst-Pack qui permet de générer un quadrillage uniforme le long des axes de l'espace réciproque.

De nombreux choix dans la description du potentiel, des orbitales Kohn-Sham, de la fonctionnelle d'échange et de corrélation et de la densité sont implémentés dans une variété de code de calcul dans le but de minimiser le coût en temps machine et humain, tout en maintenant un niveau de précision élevé sur les résultats obtenus.

La Figure 1-2 illustre les principales méthodes existantes de calcul dans le cadre de la DFT pour la résolution de l'équation de Kohn-Sham de façon autocohérente.

Dans ce qui suit seul, les méthodes encadrées en rouge dans cette figure, en particulier la méthode pseudo-potential à ondes planes (PP-PW), en relation avec ce travail, seront détaillées.

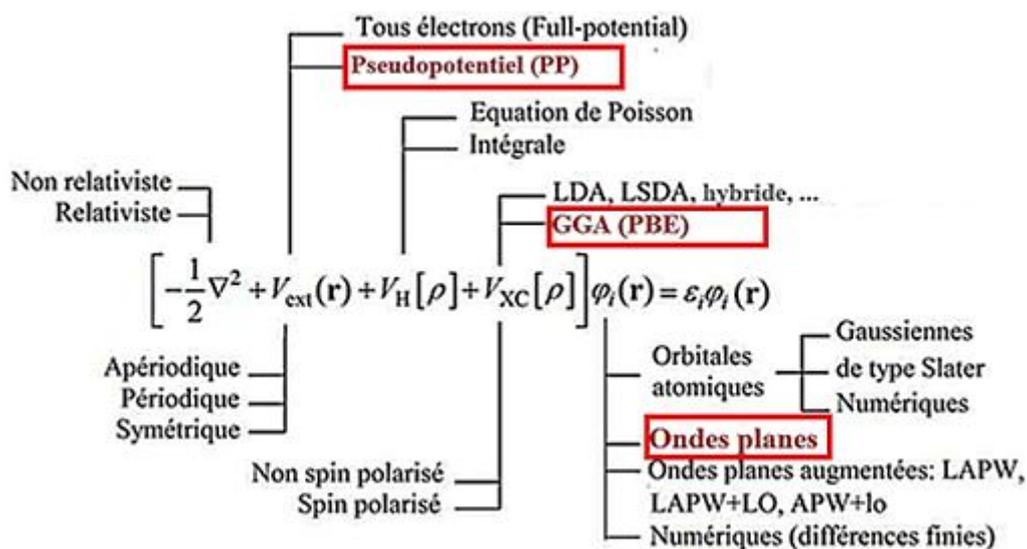


Figure 1-2: Représentation des principales méthodes existantes de calcul pour la résolution de l'équation de Kohn-Sham dans le cadre de la DFT.

1.5.1 Ondes planes (PW) et théorème de Bloch :

En 1929, Bloch [30] démontra que la fonction d'onde monoélectronique dans un cristal, où le potentiel est périodique, pouvait s'écrire sous forme de produit d'ondes planes par une fonction $f_i(\vec{r})$ qui a la périodicité du réseau cristallin :

$$\phi_i(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) f_i(\vec{r}) \quad (1.27)$$

Avec

$$f_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (1.28)$$

\vec{k} est le vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (1ZB) et \vec{R} est le vecteur de translation du réseau directe.

La fonction périodique $f_i(\vec{r})$ peut être décomposée en série de Fourier sur une base d'ondes planes :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,G} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (1.29)$$

\vec{G} est un vecteur du réseau réciproque de la structure cristalline défini par $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$ (m est un entier).

En remplaçant $f_i(\vec{r})$ par son expression (1.29), les fonctions d'onde peuvent être écrites sous la forme d'une somme d'ondes planes :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{k}+\vec{G}} \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \quad (1.30)$$

Théoriquement, la base d'ondes planes est infinie, mais pour des raisons de calcul on limite l'ordre de développement de la fonction d'onde à un nombre fini. Cependant, seules les fonctions d'onde possédant de faibles énergies cinétiques ont une importance. Sachant que l'énergie cinétique étant définie par :

$$E_{cin}(k + G) = (k + G)^2 \quad (1.31)$$

Ainsi toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine énergie cinétique dite de coupure (E_{cutoff}) sont prises en compte [31].

$$|k + G|^2 \leq E_{cutoff} \quad (1.32)$$

La taille de la base d'onde plane est déterminée par l'énergie de coupure qui doit satisfaire un arrangement compromis entre le temps et la précision du calcul.

L'introduction de la base d'ondes plane dans les équations de K.S conduit à résoudre, pour chacun des vecteurs \vec{k} , un système d'équations de la forme suivante :

$$\sum_{G'} \left[\left[\vec{k} + \vec{G} \right] \delta_{GG'} + v_{ext} (\vec{G} - \vec{G}') + \frac{\delta U}{\delta \rho} (\vec{G} - \vec{G}') + v_{xc} (\vec{G} - \vec{G}') \right] C_{i,k+G'} = \varepsilon_{i,k} C_{i,k+G'} \quad (1.33)$$

La résolution des équations se fait par intégration dans la zone de Brillouin irréductible ZBI (ZB réduite) sur un nombre fini de points \vec{k} . De nombreuses techniques existent pour générer les points \vec{k} et échantillonner la zone de Brillouin telles que celles de Chadi et Cohen [32] et de Monkhorst et Pack [33]. Cette dernière, adoptée par le CASTEP, utilise une grille uniforme de points- \mathbf{k} dans la ZBI, déterminée par :

$$\vec{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{j=1}^3 \frac{2n_j - 2 + \delta_j}{2N_j} \vec{G}_j \quad (1.34)$$

Avec : $n_j = 1, 2, \dots, N_j$ et \vec{G}_j est un vecteur primitif du réseau réciproque.

La taille de la grille où le nombre de points spéciaux dans la ZBI dépend de la symétrie dans le réseau réciproque et la taille de la structure.

La structure de bandes électroniques est obtenue en calculant les orbitales de Kohn-Sham sur un échantillonnage de point \vec{k} de haute symétrie dans la zone de Brillouin et le long de direction de haute symétrie.

1.5.2 Approximation des pseudo-potentiels (PP) :

L'utilisation des bases d'onde planes pour tous les électrons des matériaux solides est coûteuse, que ce soit en temps de calcul où en puissance des machines. Et comme les électrons de cœur ne participent pas aux liaisons, il est donc possible de ne traiter explicitement que les électrons de valence et de remplacer les effets des électrons de cœur par un potentiel effectif appelé pseudo-potentiel.

Historiquement, l'approximation des pseudo-potentiels a été développée depuis la fin des années 1950 par les travaux de Phillips, Kleinman et Antoncik [34,35].

L'idée de base de cette méthode est de construire d'une part un pseudo-potentiel identique au potentiel réel (potentiel de tous les électrons AE) et d'autre part, des pseudo-fonctions d'ondes de valences identiques aux fonctions d'ondes réelles et

cela à l'extérieur d'une sphère de rayon de coupure (r_c) autour de l'atome (Figure 1-3).

$$\begin{cases} V_{pp}(r) = V_{ext}(r) \\ \Psi_{pp}(r) = \Psi(r) \end{cases} \quad r \geq r_c \quad (1.35)$$

À l'intérieur de cette sphère, le potentiel et les fonctions d'ondes sont adoucis de manière à supprimer les nœuds et les oscillations (Figure 1-3). Plus le rayon de coupure r_c sera élevé, plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo-potential seront lisses et le nombre d'ondes planes nécessaire diminue par conséquent. Ce pseudo-potential $V_{pp}(r)$ doit remplacer $V_{ext}(r)$ dans les équations de Kohn et Sham (1.16).

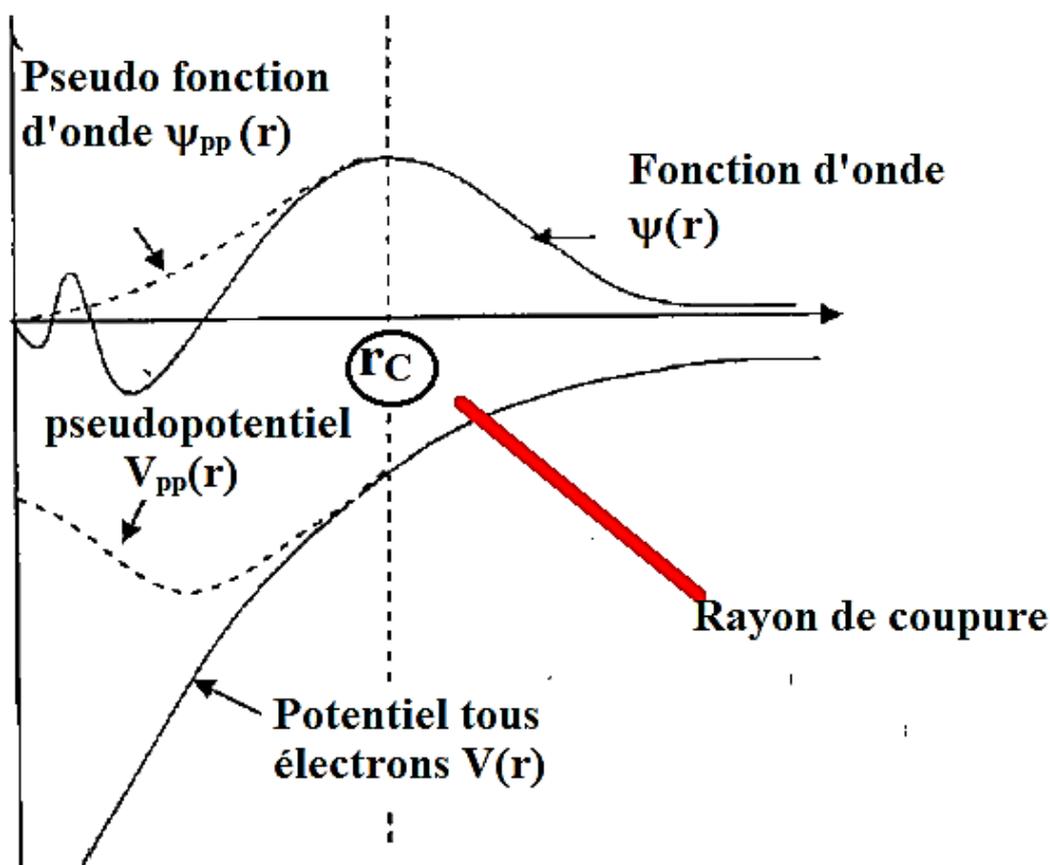


Figure 1-3 Représentation de la pseudo-fonction d'onde et le pseudo-potential, comparaison avec le potentiel et la fonction d'onde réels.

Il existe plusieurs types de pseudo-potentiels, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients. Les pseudo-potentiels utilisés dans nos calculs sont ceux fournis par la bibliothèque du code CASTEP :

- Les pseudo-potentiels à norme conservée introduits par Hamman et al [36].
- Les pseudo-potentiels ultra-doux introduits par Vanderbilt [37].

1.5.2.1 Les pseudo-potentiels à norme conservée :

Le pseudo-potential est dit à norme conservée [36] s'il est construit de manière à respecter certaines conditions :

- Les pseudo-fonctions d'ondes devraient être doux c'est-à-dire nécessitant le moindre d'ondes planes pour assurer une convergence.
- Le pseudo-potential doit être transférable c'est-à-dire qu'on doit pouvoir l'utiliser dans des environnements chimiques différents.
- Au-delà du rayon de coupure r_c et à l'extérieur de la région de cœur les pseudo-fonctions d'ondes sont égaux aux fonctions d'ondes réelles.
- Pour $r < r_c$, et à l'intérieur de la région du cœur, les pseudo-fonctions d'ondes diffèrent des fonctions d'ondes réelles, mais leurs normes sont identiques :

$$\int_0^{r_c} r^2 \Psi^{PP*}(r) \Psi^{PP}(r) dr = \int_0^{r_c} r^2 \Psi^*(r) \Psi(r) dr \quad (1.36)$$

Cette dernière condition représente la conservation de la norme.

1.5.2.1.1 Pseudo-potentiels ultra-doux :

Les pseudo-potentiels ultra-doux sont construits par Vanderbilt en 1990 [37]. Contrairement aux pseudo-potentiels à norme conservée, ils n'obéissent pas à la règle de la conservation de la norme. Ils sont caractérisés par des pseudo-fonctions d'onde lisses dans les régions du cœur.

L'avantage de ce type de pseudo-potentiels réside dans la description des orbitales localisées qui ne demande pas une grande énergie de coupure (E_{cutoff}) avec un grand rayon de coupure r_c comparé avec les pseudo-potentiels à norme conservée.

En plus, ce type de pseudo-potentiels nécessite peu d'ondes planes pour la description des fonctions d'ondes et donc un gain dans le temps de calcul.

Chapitre 2 :

SILICIUM POREUX ET CAPTEURS DE GAZ

2 SILICIUM POREUX ET CAPTEURS DE GAZ

2.1 Introduction :

Ce chapitre, présente le mécanisme de formation du silicium poreux et les propriétés du silicium massif et poreux, et en particulier - du silicium nanoporeux et leur application dans la détection des gaz.

2.2 Silicium :

Le silicium, de symbole Si, est l'élément le plus abondant sur terre après l'oxygène, on ne le trouve pas sous forme de corps simple dans la nature, mais sous plusieurs formes oxydées appelées silicates dont le plus abondant est : le dioxyde de silicium (SiO_2) connu sous le nom de silice.

Le silicium cristallise dans une structure type diamant, constituée de deux réseaux cubiques toutes faces centrées décalées entre elles d'un quart de la diagonale, dont la moitié des sites tétraédriques sont occupés. La cellule est de symétrie d'espace $Fd\bar{3}m$ (N216). Le paramètre de maille expérimental est égal à 5,43 Å. La cellule élémentaire conventionnelle (Figure 2-1) contient huit atomes de silicium : (Si) $\{(0,0,0) ; (1/2,1/2,0) ; (1/2,0,1/2) ; (0,1/2,1/2) ; (1/2,0,0) ; (0,1/2,0) ; (0,0,1/2) ; (1/2, 1/2, 1/2)\}$.

Le silicium, dont les propriétés physiques sont présentées dans le Tableau 2-1, est un semiconducteur dont la structure de bande est caractérisée par un gap d'énergie indirect égal à 1.12 eV à une température proche de 0 K. Les propriétés électroniques du silicium ainsi que son abondance dans la nature lui donnent le privilège d'être l'un des éléments essentiels en électronique.

Le silicium, déjà largement utilisé sous sa forme massive pour ses propriétés semi-conductrices, présente de nouvelles propriétés électriques et optiques lorsqu'il est réduit à des tailles nanométriques tel que le silicium poreux. Ce dernier offre un degré de liberté supplémentaire, qui découle de deux facteurs principaux : les effets de confinement quantique et de surface.

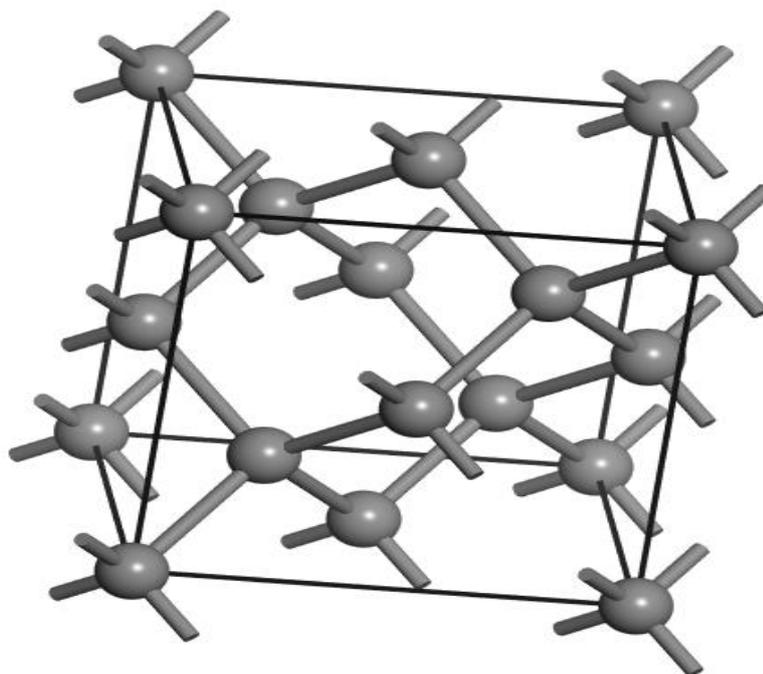


Figure 2-1 : Structure cristalline du silicium.

Tableau 2-1 : Propriétés physiques du silicium :

Numéro atomique	12
Configuration électronique	[Ne] 3s ² 3p ²
Masse volumique (kg/m ³)	2330
Largeur de la bande interdite (eV)	1.12
Mobilité électronique (cm ² .V/sec)	≤1500
Masse atomique (uma)	28,0855
Conductivité thermique (W/cm,K)	1.48
Module d'Young (GPa)	≤190

2.3 Silicium poreux :

En travaillant sur le développement de techniques de polissage électrochimique du silicium dans des solutions d'acide fluorhydrique (HF), A. Uhlir a découvert accidentellement le silicium poreux en 1956 [4]. Il a constaté qu'à une concentration donnée en HF, le polissage de silicium nécessitait l'application d'une densité de courant dépassant un certain seuil en dessous duquel la surface du matériau se couvrait d'un film coloré. Des observations similaires ont été reportées par D.R.Turner en 1958 [3]. Ce n'est qu'au début des années soixante-dix que la structure poreuse du film a été révélée [38,39]. En revanche, l'intérêt de la communauté scientifique pour ce matériau n'a été suscité que vingt ans plus tard

avec la découverte par Canham [40,41] de la photoluminescence du silicium poreux à température ambiante. Depuis, un grand nombre d'études a été réalisé afin de mieux comprendre les propriétés physiques du silicium poreux et de l'adapter à des applications de natures différentes.

2.3.1 Formation du silicium poreux par anodisation électrochimique :

La fabrication du silicium poreux peut se faire par trois grandes méthodes : la gravure par voie gazeuse [42], la dissolution chimique ou « stain etching » [43] et l'anodisation électrochimique [6,44]. Dans ce qui suit, nous allons détailler uniquement la dernière méthode d'anodisation pour son potentiel à réaliser une grande variété de silicium poreux, aussi bien en termes d'épaisseur, de morphologie ou encore de porosité.

Dans le cadre de cette thèse, la porosification du silicium a été réalisée par anodisation électrochimique qui contrairement aux deux premières méthodes permet d'obtenir des couches épaisses du silicium poreux qui dépassent 10 μm , de plus la variation des paramètres d'anodisation permet de réaliser une grande variété de silicium poreux, aussi bien en termes d'épaisseur, de morphologie ou encore de porosité.

2.3.1.1 Mécanisme de formation du silicium poreux :

À ce jour, le mécanisme de dissolution du silicium dans l'acide fluorhydrique reste un sujet de discussion. Plusieurs modèles ont été proposés. Parmi tous les différents modèles de formation présentés dans la littérature, c'est celui proposé par Lehmann et Gösele en 1991[45] qui a obtenu le plus grand consensus (voir Figure 2-2).

Le départ de la réaction se fait à partir de la surface hydrogénée du silicium face à la solution riche en ions H^+ et F^- . L'application d'un champ électrique amène un trou électronique qui va polariser l'une des deux liaisons Si-H de surface. Cette polarisation affaiblit la liaison Si-H au profit de la formation d'une liaison Si-F dont l'énergie de liaison est plus forte (étape A). Cette nouvelle liaison Si-F a un effet polarisant sur la seconde liaison Si-H restante qui cède de la même façon au profit d'une nouvelle liaison Si-F (étape B). Cette partie de la réaction provoque deux libérations : l'une d'un électron attiré dans le substrat par la polarisation ambiante et

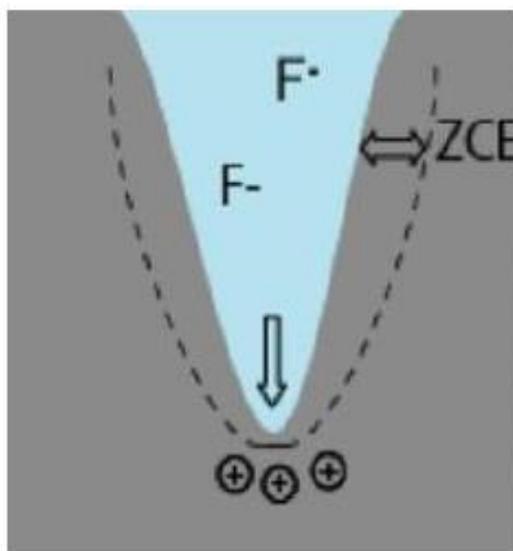


Figure 2-3: Schéma d'un pore au cours de la porosification avec la présence de la zone de charge d'espace (ZCE) [46].

La précédente description du mécanisme de formation du silicium poreux permet de mieux comprendre le rôle de la nature du substrat (type et niveau de dopage) et les paramètres d'anodisation notamment la concentration de la solution et la densité de courant sur la porosité, la profondeur et la morphologie du silicium poreux à réaliser.

2.3.1.2 Régimes d'anodisation électrochimiques :

La caractéristique $I(V)$ de la jonction « semi-conducteur– électrolyte » dépend de la nature du substrat semi-conducteur ainsi que des espèces ioniques et moléculaires présentes dans l'électrolyte. Il existe trois zones qui caractérisent le processus d'anodisation (Figure 2-4) : la zone de porosification, la zone d'électropolissage et la zone de transition. Le régime de formation du silicium poreux s'obtient pour les faibles courants alors que le régime d'électropolissage est observé pour les courants beaucoup plus élevés. On définit ainsi le courant critique j_{ps} , début d'une phase de transition entre ces 2 régimes. Qualitativement, quelle que soit la concentration en HF, les courbes $I(V)$ obtenues sont les mêmes. Elles ne se distinguent que par des courants critiques différents. Plus la concentration en HF est importante et plus le courant critique est élevé [47]. Il en résulte que la plus grande plage de densité de courant de formation est obtenue pour des

concentrations élevées, supérieures à 25%. Cette propriété sera utilisée pour la formation de multicouches à base de silicium poreux.

2.3.2 Caractéristiques des couches minces de silicium poreux :

La couche du Si poreux se caractérise par des paramètres structuraux et morphologiques. Ces paramètres structuraux tels que la porosité, l'épaisseur de la couche poreuse, la surface spécifique ainsi que la distribution en taille des nanocristallites (la taille des pores et des cristallites) sont contrôlés par les paramètres d'anodisation tels que la nature du substrat, la densité de courant, la concentration de HF dans l'électrolyte.

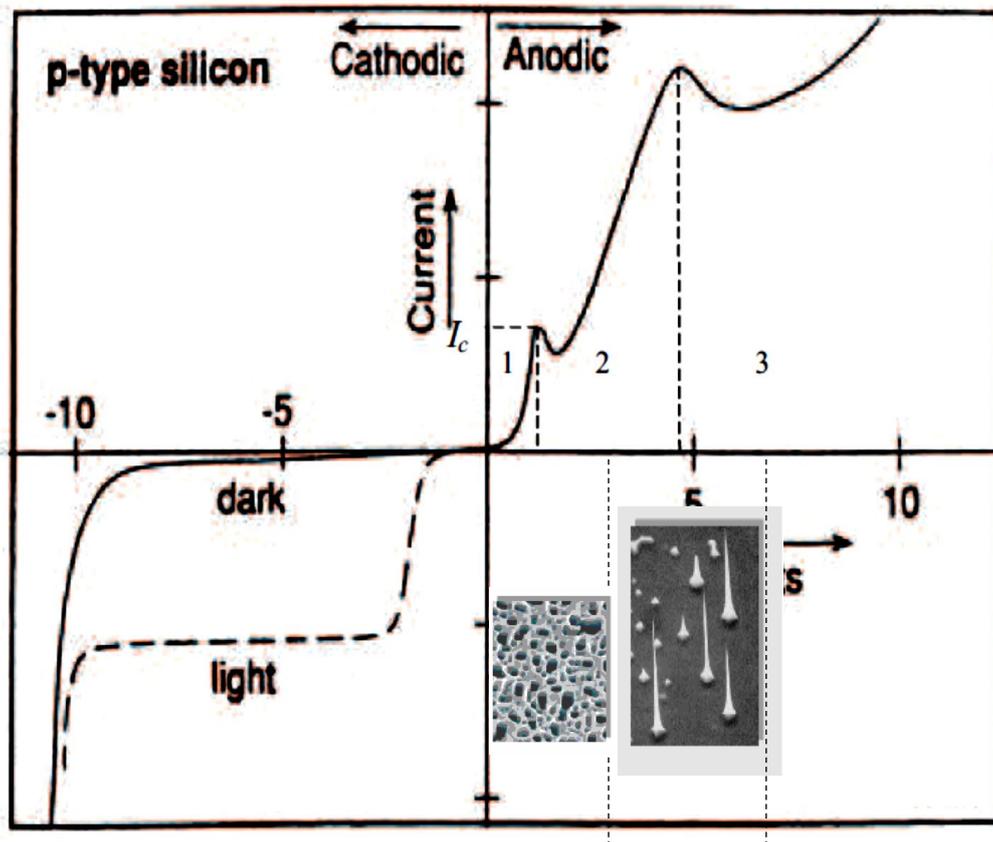


Figure 2-4 : Caractéristique courant-tension I(V) pour un substrat de type p [47]

2.3.2.1 Propriétés structurales :

2.3.2.1.1 Porosité :

La porosité de la couche poreuse P est définie comme étant le rapport du volume de vide créé sur le volume de silicium de départ par :

$$P = \frac{V_{\text{vide}}}{V_{\text{Si}}} \quad (2.1)$$

Les valeurs de la porosité peuvent aller de 4% jusqu'au 95% et on peut avoir différentes morphologies pour une même porosité.

Une des méthodes d'évaluation de la porosité est la méthode gravimétrique. Cette méthode destructive consiste à peser le substrat du silicium avant la porosification (masse m_1), après la porosification (masse m_2) et après dissolution de la couche poreuse dans une solution aqueuse de potasse (KOH) (masse m_3).

La porosité s'obtient ainsi par la formule :

$$P(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100 \quad (2.2)$$

Sachant que $(m_1 - m_2)$ représente la masse du silicium dissous pendant l'anodisation et $(m_1 - m_3)$ représente la masse de l'ensemble constitué du silicium dissous et des cristallites de silicium résultant de la formation de la couche poreuse. La porosité du matériau est contrôlée par les paramètres d'anodisation. Dans le cas d'un substrat type P, utilisé dans le cadre de cette thèse, et pour une densité de courant fixe, la porosité diminue lorsque la concentration de l'électrolyte en HF augmente. Par contre, à concentration fixe en HF, la porosité augmente lorsque la densité de courant augmente (Figure 2-5).

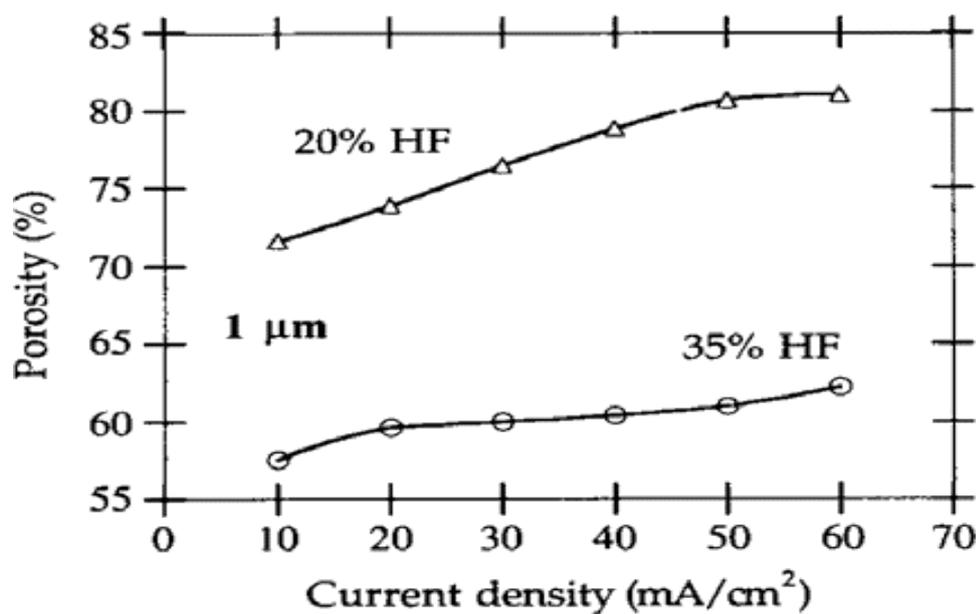


Figure 2-5 : Variation de la porosité en fonction la densité de courant appliqué pour un substrat type P [48].

2.3.2.1.2 Épaisseur de la couche poreuse :

Les épaisseurs des couches poreuses du silicium poreux peuvent varier, allant de quelques nanomètres à plusieurs micromètres d'environ. L'épaisseur peut être déterminée après clivage de l'échantillon à l'aide d'un microscope électronique, ou avec un profilomètre, après la dissolution de la couche poreuse d'une partie du substrat.

Les épaisseurs des couches obtenues sont proportionnelles au temps d'anodisation pour une concentration en HF et un courant d'anodisation donné, et cela pour les différents types du substrat utilisé.

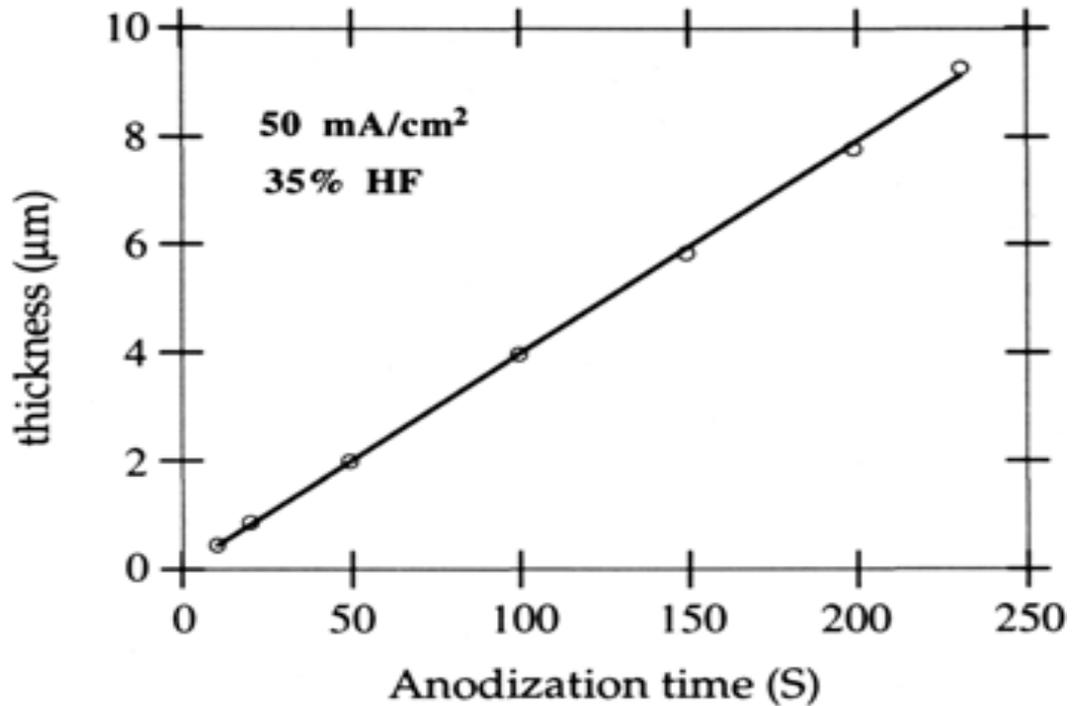


Figure 2-6 : Variation de l'épaisseur de la couche de silicium poreux avec le temps d'anodisation, dans le cas du silicium de type p ($1\Omega\cdot\text{cm}$) [49].

2.3.2.1.3 Surface spécifique du silicium poreux :

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. La détermination de ce paramètre est essentiellement assurée par la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller) d'adsorption de gaz [50]. On note que la surface spécifique diminue quand la porosité augmente et elle peut passer de $900\text{ m}^2/\text{cm}^3$ pour une porosité de 50% à environ $100\text{ m}^2/\text{cm}^3$ pour une porosité de 95% [6] comme l'indique la Figure 2-8.

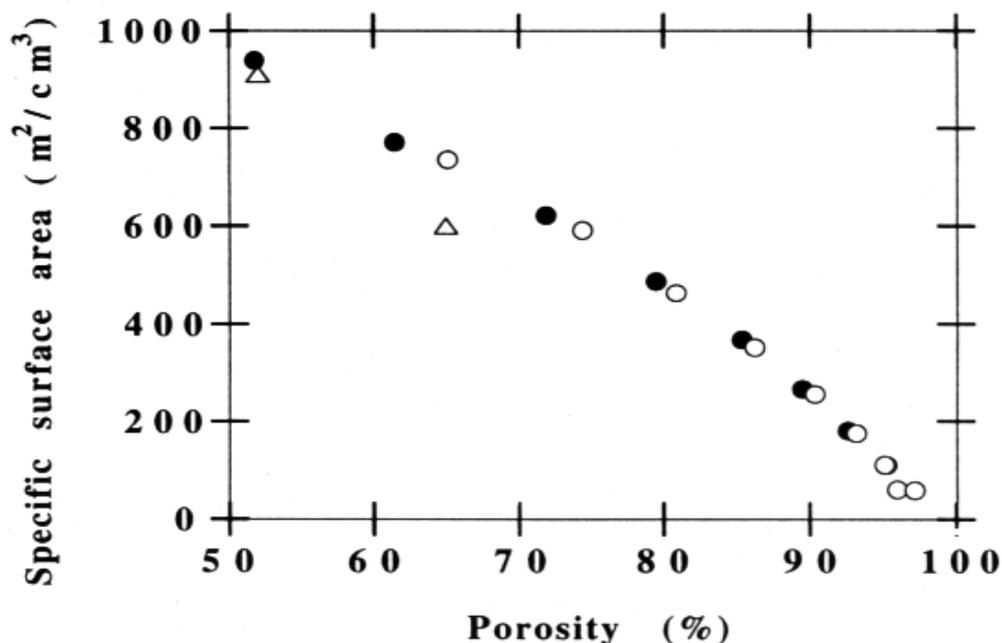


Figure 2-7 : Variation de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux échantillons ayant la même épaisseur (1 μm) et une porosité de départ de : 51% et 65%.[49].

2.3.2.2 Propriétés morphologiques (Taille des pores et des nanocristallites) :

Les études de diffraction de rayon X [51] ont montré que le silicium poreux conservait le caractère monocristallin du substrat initial après anodisation. Le Si poreux est un matériau composé d'un réseau de cristallites de Silicium monocristallin et des pores interconnectés avec augmentation du paramètre de maille en fonction de la porosité.

L'origine de cette augmentation a été attribuée aux liaisons Si-H qui se trouvent à la surface du silicium poreux [52]. Cette théorie a été confirmée par le rétrécissement du paramètre de maille en désorbant l'hydrogène par réchauffement de l'échantillon à une température de 350°C.

L'image donnée par un microscope électronique à balayage (MEB) du silicium poreux (Figure 2-8) montre des nanopores (gris clair) entourés de nanocristallites (gris foncé). La taille moyenne des nanocristallites peut varier de quelques nanomètres à quelques micromètres et dépend du niveau de dopage, du type du substrat et des paramètres d'anodisation. Pour toutes les morphologies, la taille des pores est environ de la même taille que les cristallites obtenues.

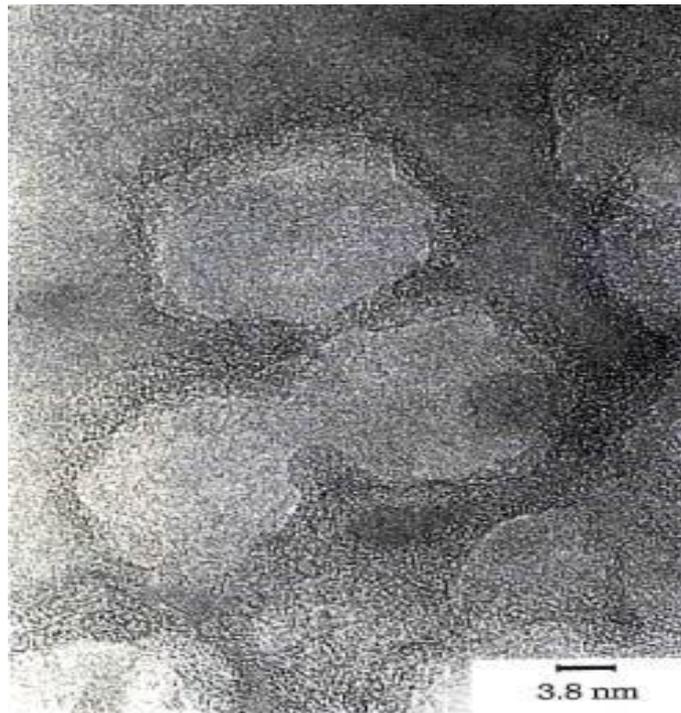


Figure 2-8 : Image MEB des nanocristallites et des nanopores qui les entourent [53].

Selon la taille des cristallites de silicium qui le composent, dont la taille peut varier de quelques nanomètres à quelques micromètres, le silicium poreux peut être classé en trois catégories :

- Nanoporeux : la taille des cristallites est entre 1 et 5 nm. Il est obtenu à partir des substrats de silicium faiblement dopés p (auxquels nous allons nous intéresser pour la fabrication de notre capteur).

- Mésoporeux : la taille des cristallites est entre 5 et 50 nm, fabriqué à partir de substrats fortement dopés p^+ ou fortement dopés n^+ .

- Macroporeux : la taille des cristallites est supérieure à 50 nm. On le fabrique à partir de substrats type n faiblement dopés sous éclaircissement ou type (p) faiblement dopé.

Le deuxième paramètre structural est la forme générale des pores. Ce paramètre a permis à Canham [50] de classer les pores en quatre principaux types : (a) des pores continus non ramifiés de forme cylindrique, (b) des pores continus non ramifiés de forme géométrique irrégulière, (c) des pores ramifiés et (d) des pores discontinus de forme aléatoire (Figure 2-9).

L'identification de ces morphologies et l'estimation de la taille moyenne des pores sont déterminées par MEB et par la microscopie à force atomiques (AFM).

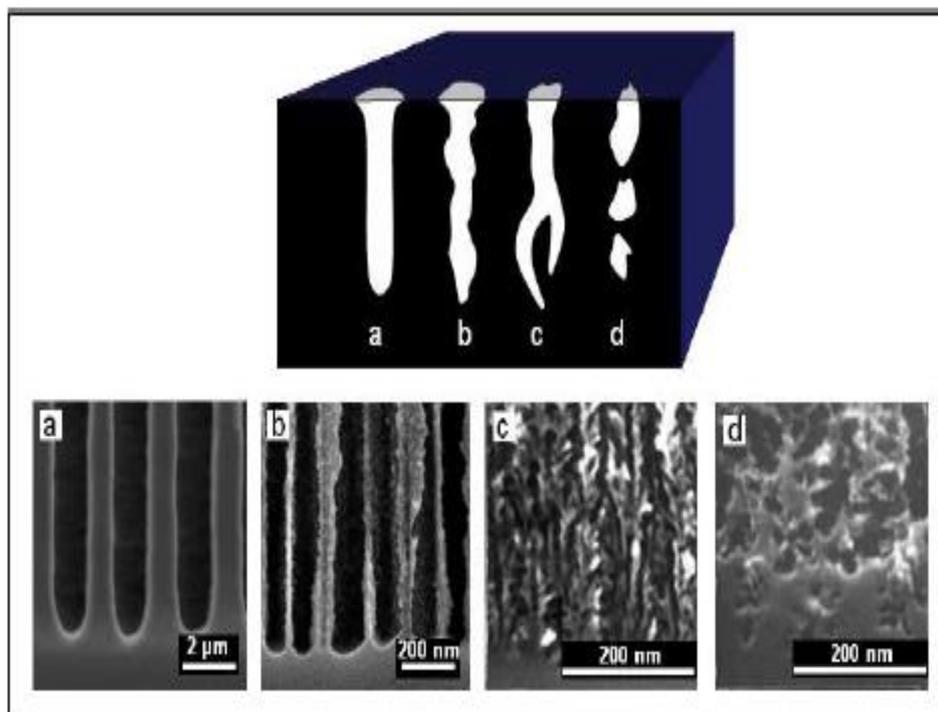


Figure 2-9 : Image MEB des principales structures poreuses : (a) pores continus non ramifiés de forme cylindrique, (b) pores continus non ramifiés de forme géométrique irrégulière (c) pores ramifiés et (d) des pores discontinus de forme aléatoire [50].

Le substrat de type P moyennement dopé présente une structure homogène nanoporeuse sous forme d'éponge et des pores interconnectés de très faibles dimensions (1-5 nm) comme indique la Figure 2-10.

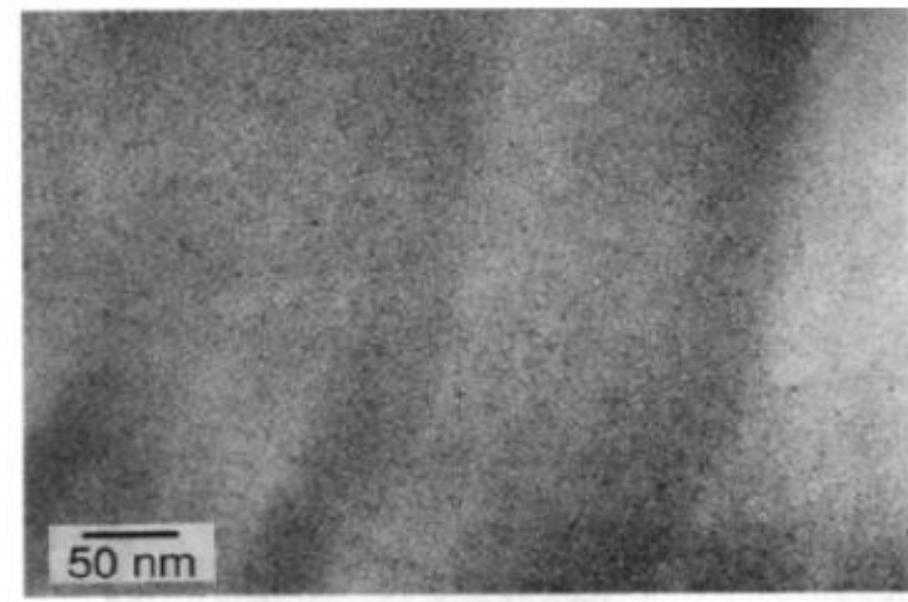


Figure 2-10 : Photographie de microscopie électronique en transmission du silicium nanoporeux [44].

2.3.2.3 Propriétés chimiques :

La surface du silicium poreux fraîchement préparé est passivée avec de l'hydrogène d'où une présence prédominante des fonctions hydrogénosilanes (Si-H) sur cette surface. Ces fonctions chimiques réagissent facilement dans différents types de réactions telles que les réactions d'hydrosilylation (addition sur un composé organique insaturé) et d'oxydation. Il est alors possible de modifier chimiquement la surface du silicium poreux par greffage covalent de molécules organiques. La fonctionnalisation chimique du silicium poreux est une étape cruciale de sa préparation pour des applications de biodétection. En effet, la modification chimique de la surface du silicium poreux permet, d'une part, l'incorporation de l'élément de reconnaissance (biorécepteur) qui confère au futur capteur sa spécificité et d'autre part, elle permet de stabiliser chimiquement la surface du matériau et donc de le protéger (de l'oxydation et la corrosion par exemple), ce qui est indispensable pour l'élaboration d'un biocapteur performant.

2.3.2.4 Propriétés physiques :

Le silicium poreux a été étudié dans les années 1970 et 1980 pour ses propriétés d'isolant électrique et de la largeur de la bande interdite qui dépend de la porosité [54].

La découverte de la luminescence du silicium poreux à la température ambiante vers les années entre 1980 et 1990 a suscité un vif intérêt dans la communauté scientifique, et a fait l'objet de nombreuses recherches. De larges bandes de photoluminescence (PL) ont été observées dans le proche infrarouge (IR), le visible et le proche ultraviolet (UV). De nombreuses hypothèses étaient proposées pour expliquer ce phénomène, la plus fréquente est celle donnée dans les années 1990-19991, par les travaux de Streetman, Canham et Lehmann. Ils ont expliqué l'émission du silicium poreux par un phénomène de confinement quantique des porteurs dans les cristallites qui constituent la structure poreuse [55,40,45]. La variation de la dimension des cristallites, en jouant sur les conditions de formation des couches de silicium poreux, permet d'expliquer le fait que l'énergie d'émission puisse varier du proche infrarouge au vert-bleu du spectre visible. Ce confinement quantique dans les cristallites explique l'augmentation de l'énergie de la bande interdite du silicium poreux par rapport au silicium massif. Selon ce modèle, les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence sont confinés à cause de la barrière de potentiel, due à la présence de la surface d'un nanocristal.

2.3.2.4.1 Confinement quantique :

Les matériaux nanostructurés sont des matériaux dans lesquels une ou plusieurs dimensions de la microstructure sont de l'ordre du nanomètre. Cela signifie que leurs caractéristiques locales (densité atomique, composition chimique, etc.) varient à l'échelle nanométrique. Dans le cas du silicium poreux, on parle d'un confinement dans deux directions (2D) avec un mouvement des porteurs libre dans une seule direction.

Le modèle du confinement quantique [40] repose sur l'hypothèse suivante : lorsqu'une paire électron-trou est créée, ces charges interagissent entre elles sur

une distance de 5 nm dans le cas du silicium. Cette distance est appelée rayon de Bohr excitonique. Si les dimensions des nanostructures sont plus petites que cette distance, on parle d'un confinement de paire électron-trou. Ainsi, l'énergie de la paire électron-trou créée est modifiée et l'énergie de gap de la nanostructure E_{gap}^{nano} n'est plus celle du matériau massif E_{gap}^{Si} .

$$E_{gap}^{nano} = E_{gap}^{Si} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2} \left[\frac{1}{w_x^2} + \frac{1}{w_y^2} + \frac{1}{w_z^2} \right] \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] \quad (2.3)$$

Avec \hbar la constante de Planck réduite, w_x, w_y, w_z sont les dimensions de la région confinée, et m_e^* et m_h^* sont les masses effectives des électrons et des trous.

Il est donc possible de contrôler et d'augmenter le gap en diminuant les dimensions des cristallites dans le silicium poreux.

Bien que dans le silicium massif le gap est indirect et la transition radiative est donc peu probable, dans le silicium poreux la largeur de la bande interdite augmente lorsque la taille des particules diminue (Figure 2-11), permettant de contrôler la longueur d'onde des photons émis lors de la recombinaison cela d'une part, et d'autre part les fonctions d'onde des porteurs de charge s'élargissent dans l'espace des k , augmentant les probabilités de recombinaison et par conséquent une augmentation notable du rendement émissif.

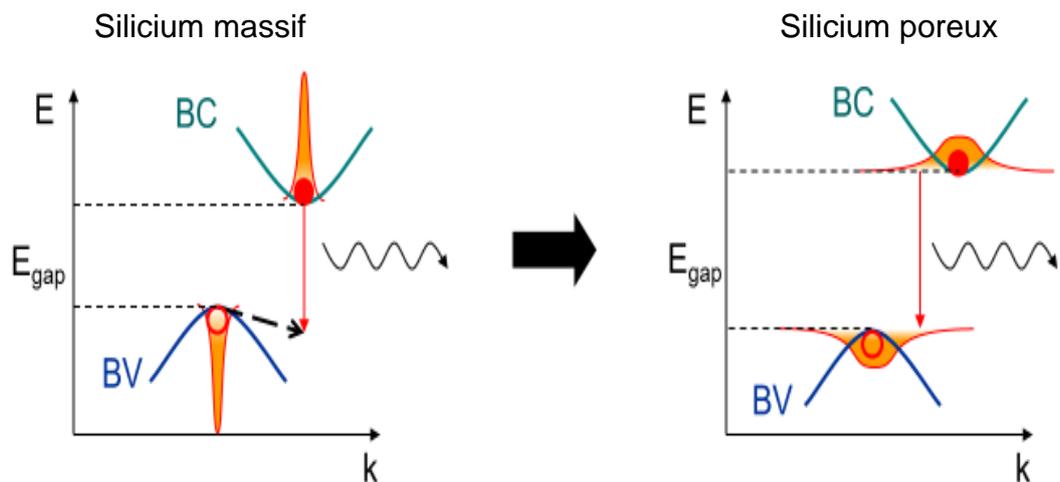


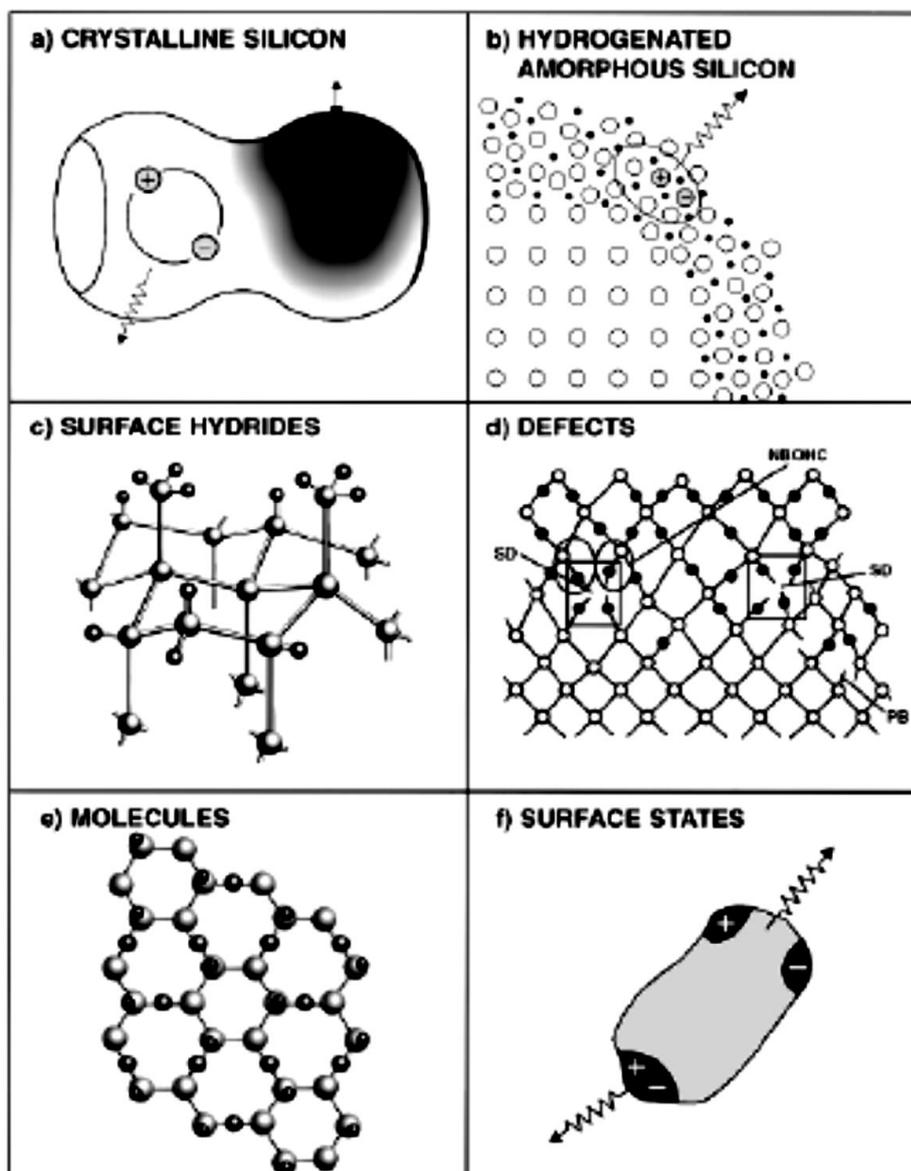
Figure 2-11 : Effet du confinement quantique sur la structure de bande [56].

La littérature propose plusieurs méthodes de calcul du gap par simulation numérique. La plus cohérente avec l'expérimentale est celle proposée par Delerue [57, 58]. En se basant sur une approche semi-empirique, il donne l'expression de la largeur de la bande interdite E_g (eV) en fonction du diamètre des pores d (nm) par l'expression :

$$E_g = 1.167 + \frac{3.73}{d^{1.39}} \quad (2.4)$$

Bien que l'effet de confinement soit important sur la structure électronique, d'autres effets contribuent d'une manière significative en outre : les états de la surface, l'interface entre le silicium et son environnement, les défauts radiatifs et les mécanismes combinés.

La plupart des modèles expliquant l'origine de la luminescence et la variation de la structure électronique dans les nanostructures de silicium, proposés à ce jour, peuvent être classés dans six groupes principaux. Ces derniers sont résumés par Cullis *et al.* [59] dans la Figure 2-12. Celle-ci illustre le rôle des liaisons pendantes présentes à l'interface (figure d) [58,60], les états de l'interface du silicium poreux (Figure 2-11 f) [61] et la formation potentielle d'hydrures de silicium (Figure 2-12 b et c) [62,63].



- Silicium.
- Oxygène.
- Hydrogène.

Figure 2-12: Modèles proposés pour l'interprétation des changements des propriétés électriques [64] : a) confinement quantique, b) silicium amorphe hydrogéné, c) des hydrides à la surface, d) les défauts, e) les siloxanes, f) les états d'interface.

2.4 Capteur de gaz :

Ces dernières années, et en raison des considérations environnementales, de sécurité ou de contrôle de procédé, la demande en méthodes de détection des gaz et leur analyse a considérablement augmenté.

Bien que les analyseurs de gaz tels que les chromatographes et les divers spectromètres permettent d'avoir une analyse complète et précise de l'échantillon de gaz, ils sont généralement des systèmes relativement complexes, onéreux, encombrant et énergivore, ce qui limite leur emploi sur site. Par contre les capteurs chimiques des gaz sont généralement des systèmes simples moins encombrement, de faible consommation énergétique et coût, et présente des temps de réponse relativement courts. Tous ces avantages en font des instruments de choix pour leur emploi sur site.

2.4.1 Définition d'un capteur chimique de gaz :

Un capteur chimique est un dispositif qui transforme une information chimique, comme la concentration ou la composition d'un échantillon à analyser, en un signal exploitable. Le principe est basé sur le changement de ses propriétés physiques quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux.

Les capteurs chimiques (Figure 2-13) comportent deux principales parties [65] :

- Une couche sensible permettant la reconnaissance du gaz avec le lequel elle interagit en modifiant ses propriétés physiques et/ou électriques du matériau (variation de conductivité, masse, permittivité, indice optique...).
- Un système transducteur transformant l'interaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal électrique ou optique.

Pour quelques capteurs, la couche sensible et le transducteur sont confondus

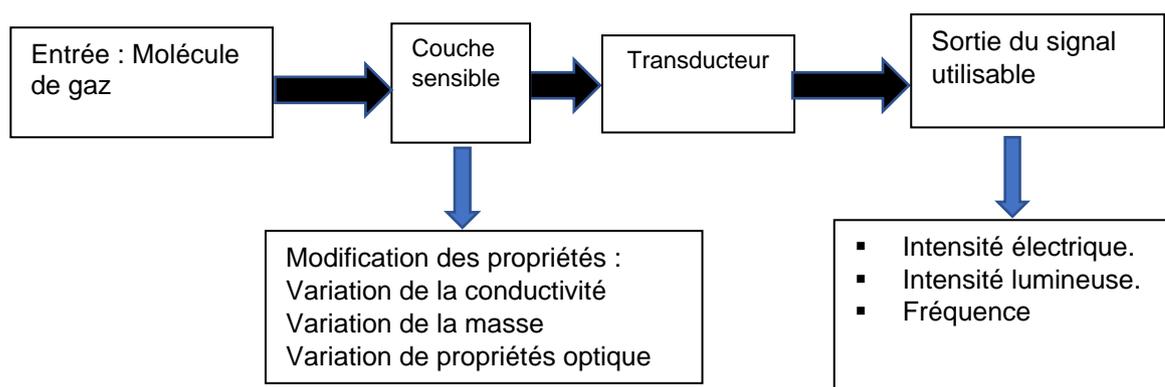


Figure 2-13 : Principales parties d'un capteur chimique de gaz.

2.4.2 Différentes familles de capteurs chimiques de gaz

La classification des capteurs de gaz est en fonction de leur principe de détection. Le Tableau 2-2 illustre les diverses familles de capteurs de gaz et le principe de détection.

Tableau 2-2 : Diverses familles de capteurs de gaz et leur principe de fonctionnement.

Type de capteur	Principe de fonctionnement
Capteurs électrochimiques	L'absorption du gaz dans un électrolyte engendre une réaction d'oxydation induisant une force électromotrice liée au transfert de charges entre le gaz et la cellule [66].
Capteurs à ondes acoustiques de surface	L'adsorption du gaz à détecter aura lieu sur une couche sensible déposée sur le trajet d'une onde entre deux électrodes. Le gaz adsorbé modifie la propagation de la fréquence de l'onde [67].
Capteurs à fibres optiques	La présence du gaz à détecter modifie la propagation de la lumière [66].
Capteurs à transistors à effet de champ (Gas FET)	Modification de la conductance d'un transistor MOS (où la grille est remplacée par un oxyde métallique sensible au gaz) à effet de champs par l'absorption d'un gaz accepteur ou donneur d'électrons [68].
Capteurs à microbalance à quartz	La variation de la fréquence de résonance du matériau sensible (piézoélectrique) provoquée par l'adsorption du gaz à sa surface [69].
Capteurs à base de semi-conducteurs	Le principe est basé sur la mesure de la variation de conductivité électrique d'un semiconducteur lorsqu'un gaz est adsorbé à sa surface.

2.4.3 Capteurs de gaz à base de silicium poreux :

Depuis la découverte de la variation des propriétés électriques du PSi en présence des gaz par les travaux de Ben-Chorin [5], de nombreuses études ont été publiées sur ce matériau concernant son utilisation comme couche sensible dans les capteurs de gaz [70,71]. Il a été utilisé dans la détection des composés organiques volatils [72] et en raison de sa grande sensibilité aux différents gaz étudiés, il a trouvé un succès dans la détection des gaz tels que le CO₂, NO₂, SO₂ [71] et en particulier l'hydrogène [73,74,75,76,77,78].

La grande surface spécifique du PSi le rend instable dans le temps et sujet à l'oxydation, même à de faibles températures, ce qui influe sur sa sélectivité. Pour remédier à cet inconvénient des traitements qui consiste à la modification de la couche sensible en utilisant des oxydes métalliques [75], des catalyseurs [79, 80] et des filtres et en particulier la couche hydrocarbonée CH_x [81,82,73,83].

2.5 Application des capteurs à base de silicium poreux pour la détection de l'hydrogène :

H₂ est un élément chimique présent en grandes quantités sur notre planète. Il est en effet présent sous forme d'eau dans les océans, les aquifères et les glaciers. Son potentiel d'utilisation est avéré depuis le milieu du XIX^{ème} siècle grâce à la découverte du principe de la pile à combustible par William Grove [84].

Néanmoins, ce n'est qu'au milieu du XX^{ème} siècle qu'un regain d'intérêt à l'égard de cette technologie a émergé. L'hydrogène est en effet pressenti pour remplacer à moyen terme une partie des énergies fossiles utilisées dans un grand nombre d'applications notamment dans le domaine des transports. Sa densité énergétique massique élevée en fait un candidat de choix pour remplir ce rôle.

De plus, le stockage de l'énergie produite par des technologies utilisant les sources renouvelables et potentiellement intermittentes continue à être l'objet d'intenses recherches. Le stockage d'énergie sous forme chimique stable et donc d'un agent chimique tel que l'hydrogène est une solution méritant alors une attention toute particulière.

Des réticences des usagers potentiels des technologies hydrogène provient du caractère explosif de ce dernier et de sa difficulté à le densifier sans avoir recours à de très basses températures ou à des pressions élevées.

Afin de minimiser les contraintes de pression et de sécurité, des solutions de type stockage phase solide, c'est-à-dire dans ou sur des matériaux particuliers, sont envisagées depuis plusieurs décennies.

C'est dans cette optique que la communauté scientifique s'est tournée vers l'exploitation des technologies à base d'énergies vertes. Ces dernières années, l'hydrogène est considéré comme l'une des sources d'énergies les plus propres et est, par conséquent, de plus en plus exploité [5]. L'hydrogène présente, en effet, de nombreux avantages qui font de lui un incontournable des énergies vertes. C'est une source d'énergie propre et renouvelable. Il dispose de la possibilité d'une production à l'échelle mondiale contrairement aux énergies fossiles. Bien que sa combustion ne produise pas des gaz à effet de serre, l'hydrogène dispose de quelques inconvénients qu'il faudra prendre en considération lors de son exploitation. C'est un gaz, inodore, incolore et possédant une grande plage d'inflammabilité (4% - 75%), ce qui nécessite des prises de mesures de sécurité afin de protéger les utilisateurs des technologies à base de cette source d'énergie [6]

C'est dans la perspective d'exploiter les avantages offerts par l'hydrogène, pour diminuer les émissions des gaz à effet de serre, que les véhicules à hydrogène ont vu le jour. Ce genre de véhicule ne produit que de l'eau et de la chaleur, cependant, pour assurer la sécurité des utilisateurs de ces véhicules à hydrogène, l'utilisation de dispositifs de sa détection est requise. Ces capteurs à hydrogène doivent répondre aux exigences de l'industrie automobile à la fois en matière de performance et de prix.

Le Tableau 2-3 rassemble les différentes structures de capteurs à base de silicium poreux dans la détection de l'hydrogène.

Tableau 2-3 : Structures à base de silicium poreux utilisées comme capteur d'hydrogène.

Structure	Référence
Cu-Pd/PSi/Si	[85]
Pd/PSi/Si	[79,80]
CHx/PSi/Si	[82, 86]
PSi/TiO/Pt	[86]
PSi/ZnO(Al)/Pt	
Pd-Ag/ZnO/Si/Al Pd-Ag/ZnO/PSi/Si/Al Pd-Ag/ZnO/Pd:PSi/Si/Al Pd-Ag/Pd:ZnO/PSi/Si/Al Pd-Ag/Pd:ZnO/Pd:PSi/Si/Al	[75]
Pd-Pt/SiC/PSi)	[78]
PSi/TiO ₂ x	[87]

2.5.1 Caractéristique d'un capteur de gaz :

Les performances d'un capteur de gaz s'évaluent au moyen de ses principales caractéristiques : la sensibilité, la sélectivité et la stabilité ainsi que la reproductibilité, la réversibilité et le temps de réponse. Nous énumérerons ici les principales.

2.5.1.1 Sensibilité :

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

La définition générale de la sensibilité est donc :

$$s = \frac{|I - I_0|}{I_0} = \frac{|\Delta I|}{I_0} \quad (2.5)$$

Où : I_0 et I représente le courant avant et après l'exposition du capteur de gaz à gaz à l'hydrogène [72,88].

(On peut remplacer la grandeur mesurée I par d'autres grandeurs comme : R pour une résistance, U pour une tension, I pour une intensité électrique ou ϕ pour une intensité lumineuse).

Le courant augmente ou diminue selon la nature du gaz : oxydant ou réducteur.

2.5.1.2 Sélectivité :

La sélectivité de détection est la capacité à pouvoir détecter un gaz parmi d'autres. Elle est définie comme le rapport de la sensibilité d'un gaz sur la sensibilité d'un autre gaz pour des concentrations données [89]. Un capteur est dit sélectif si sa sensibilité à un gaz est très peu affectée par la présence d'autres gaz.

2.5.1.3 Stabilité :

La stabilité d'un capteur qualifie sa capacité à conserver ces performances pendant une longue durée (problème de la dérive dans le temps dû au vieillissement de la couche sensible du capteur).

2.5.1.4 Reproductibilité :

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

2.5.1.5 Réversibilité :

Elle définit la capacité du capteur à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation gazeuse. Dans le cas contraire on assiste à un empoisonnement du capteur.

2.5.1.6 Temps de réponse et de recouvrement :

Les temps de réponse et de recouvrement sont le temps nécessaire mis par le capteur pour atteindre 90% de l'amplitude maximale de la réponse lors de son exposition au gaz et le temps nécessaire pour revenir à 90% de la valeur initiale après évacuation de gaz respectivement (Figure 2-14).

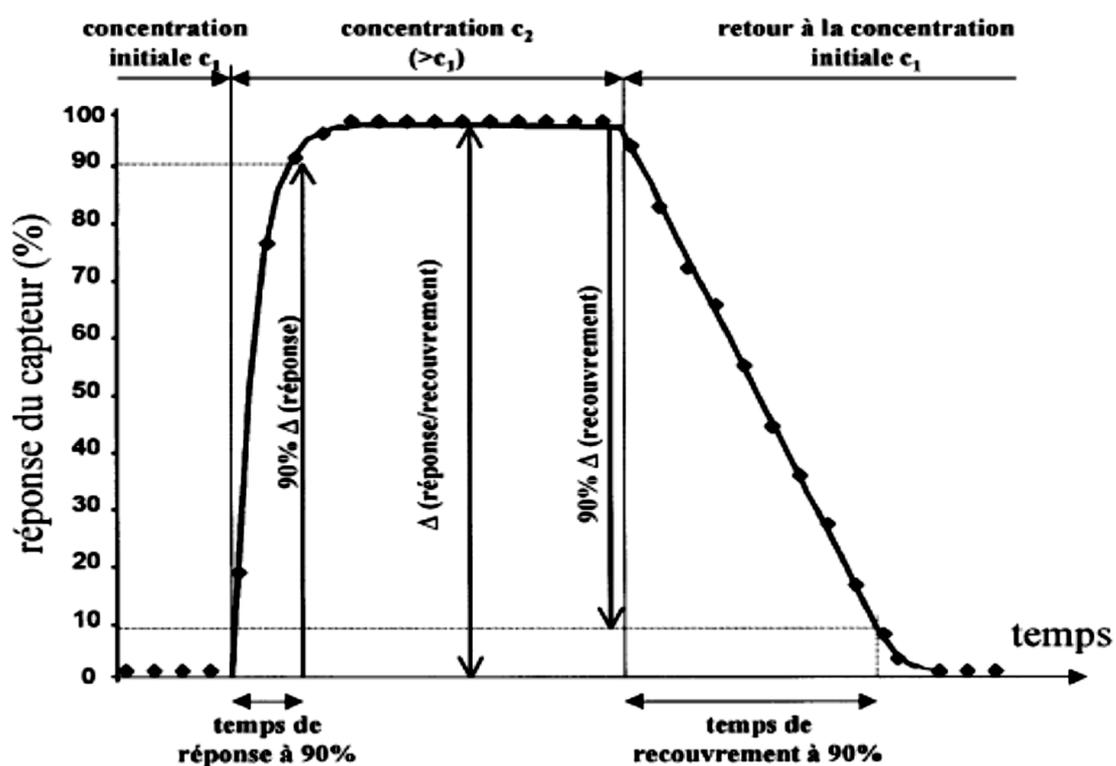


Figure 2-14 : Temps de réponse et de recouvrement typique d'un capteur de gaz [90]

CHAPITRE 3
REALISATION ET CARACTERISATION D'UN
CAPTEUR DE GAZ A BASE DE SILICIUM POREUX.

3 REALISATION ET CARACTERISATION D'UN CAPTEUR DE GAZ A BASE DE SILICIUM POREUX.

3.1 Introduction :

Plusieurs chercheurs ont utilisé le silicium nanoporeux comme couche sensible de capteurs de gaz avec succès. Des changements ont été appliqués à la structure du silicium poreux pour améliorer les performances de ces capteurs par déposition de couches isolantes comme le CH_x ou de catalyseurs à base des métaux nobles.

Ce travail consiste à élaborer des capteurs d'hydrogène à base de silicium et silicium poreux et comparer leurs performances. Ainsi, une étude comparative a été réalisée au sein du laboratoire CRTSE sur trois structures : du silicium massif recouvert par une couche de palladium (Pd/Si), silicium poreux (PSi) stabilisé par une couche protectrice hydrocarbonée ($\text{CH}_x/\text{PSi}/\text{Si}$) et en rajoutant à cette dernière structure une couche catalytique de palladium (Pd/ $\text{CH}_x/\text{PSi}/\text{Si}$).

Ce chapitre comprend deux parties, la première est consacrée à décrire en détail la procédure d'élaboration du capteur, par contre, la seconde est dédiée à sa caractérisation morphologique et électrique.

3.2 Réalisation d'un capteur de gaz :

Dans cette partie, nous allons décrire les conditions nécessaires d'élaboration des échantillons de silicium poreux et des capteurs de gaz. A cet effet, nous avons procédé comme suit :

3.2.1 Elaboration du silicium poreux :

Partant des travaux antérieurs qui ont montré que les caractéristiques du silicium poreux notamment la morphologie des pores, l'épaisseur et la porosité sont

dépendantes des conditions de son élaboration par anodisation électrochimique du silicium massif dans l'obscurité, nous avons joué sur les trois conditions suivantes :

- Le type du substrat (le silicium) concernant son dopage et sa nature, sa résistivité et son orientation cristalline.
- La concentration de l'acide fluorhydrique (HF) dans l'électrolyte.
- La densité de courant et le temps d'anodisation.

3.2.1.1 Le substrat :

Des échantillons carrés de surface $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ ont été découpés à partir des plaquettes de silicium (monocristallin de type p, dopé au Bore et orientées suivant l'orientation cristallographique (100)). Leur résistivité est de $1-10 \Omega \cdot \text{cm}$ (la résistivité des échantillons est mesurée par la méthode des quatre pointes est environ $1.349 \Omega \cdot \text{cm}$) et d'épaisseur entre $350-400 \mu\text{m}$ (l'épaisseur des échantillons est d'environ $375 \pm 15 \mu\text{m}$).

3.2.1.2 Prétraitement du substrat :

Ce prétraitement a pour objectif d'avoir une surface des échantillons de silicium dépourvue d'impuretés, de graisse et d'oxydes pour assurer la reproductibilité et la qualité du silicium poreux.

Le processus du prétraitement consiste en un :

- Dégraissage des échantillons par le solvant trichloréthylène chauffé pendant 15 minutes.
- Chauffage des échantillons dans l'acétone pendant 5 minutes.
- Chauffage des échantillons dans le méthanol pendant 5 minutes.
- Rinçage abondant à l'eau désionisée.
- Séchage sous un flux d'azote sec.

3.2.1.3 Préparation du silicium poreux :

La formation du silicium poreux est réalisée dans une cellule d'anodisation usinée en téflon, matériau inerte aux attaques de l'acide fluorhydrique (Figure 3-1).

La dissolution peut être effectuée, soit à courant constant (mode galvanostatique), soit à tension constante (mode potentiostatique).

Dans le montage de cette cellule, le substrat Si est placé horizontalement au fond de la cellule et joue le rôle d'une anode. La face supérieure du substrat en contact avec l'électrolyte subit la dissolution anodique, par contre la face inférieure est plaquée contre une feuille mince en cuivre qui assure le contact électrique. Seule la partie supérieure est en contact avec la solution HF grâce à un joint de Viton qui assure l'étanchéité de la face inférieure (Figure 3-1). Une électrode en platine sous forme de grille est positionnée en face du substrat de silicium et joue le rôle de la cathode. Une électrode de calomel est utilisée comme électrode de référence qui permet de déterminer la différence de potentiel (ddp) entre l'électrode de travail (anode en Si) et l'électrolyte en maintenant le potentiel de référence constant.

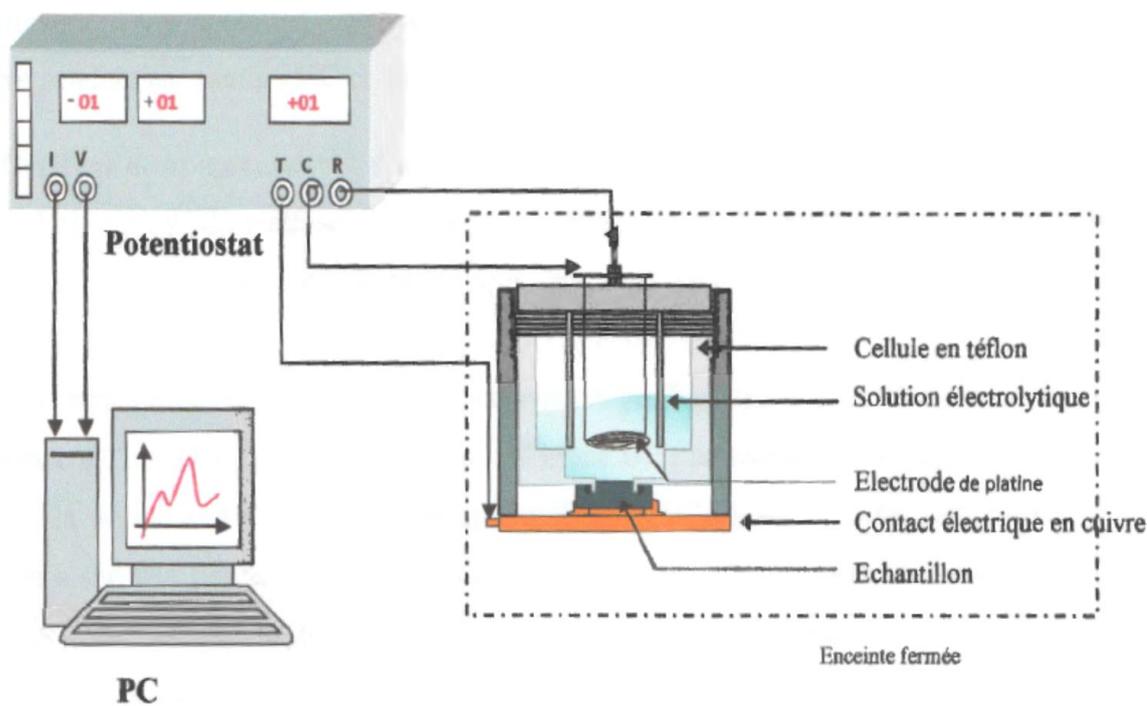


Figure 3-1: Cellule d'anodisation du silicium poreux

3.2.1.4 Conditions d'élaboration du silicium poreux :

Dans le but d'élaborer des échantillons de silicium nanoporeux destinés à un usage de capteur de gaz, nous nous sommes inspirés des travaux antérieurs qui ont permis d'optimiser les conditions d'élaboration [82] pour avoir :

- Des porosités comprises entre 40 et 85%.
- Des épaisseurs de la couche poreuse allant de 1 μm à 10 μm .
- Des surfaces spécifiques de 200-600 m^2/cm^3 .

Ces conditions sont les suivantes :

- a) Electrolyte : un mélange équivolumique d'éthanol et d'une solution de HF (49% massique).
- b) Temps d'anodisation : La durée d'anodisation a été choisie de 2min -20min.
- c) Densité de courant : 10 mA/cm^2 - 50 mA/cm^2 .

Les échantillons de silicium poreux ainsi élaborés subissent un rinçage à l'éthanol et un séchage sous un flux d'azote avant leur conditionnement.

3.2.2 Caractérisation du silicium poreux :

3.2.2.1 Caractérisation morphologique par MEB de la structure PSi/Si

La **Figure 3-2** montre une image donnée par un microscope électronique à balayage (MEB) de la surface du silicium poreux formé à partir d'un substrat type P de résistivité égal à 1 $\Omega.\text{cm}$ pour une densité de courant appliquée de 10 mA/cm^2 pendant 10min. La **Figure 3-2.a** représente la surface du silicium nanoporeux. On observe une structure spongieuse avec formation de pores nanométrique de section circulaire de disposition aléatoire les uns par rapport aux autres.

L'utilisation d'un microscope électronique à balayage de marque Philips XL30 ESEM (CRNA), nous a permis d'obtenir la vue en clivage (Figure 3-2.b) qui montre des pores perpendiculaires à la surface suivant la direction [100] qui est celle du substrat avec une profondeur de l'ordre de 15 μm .

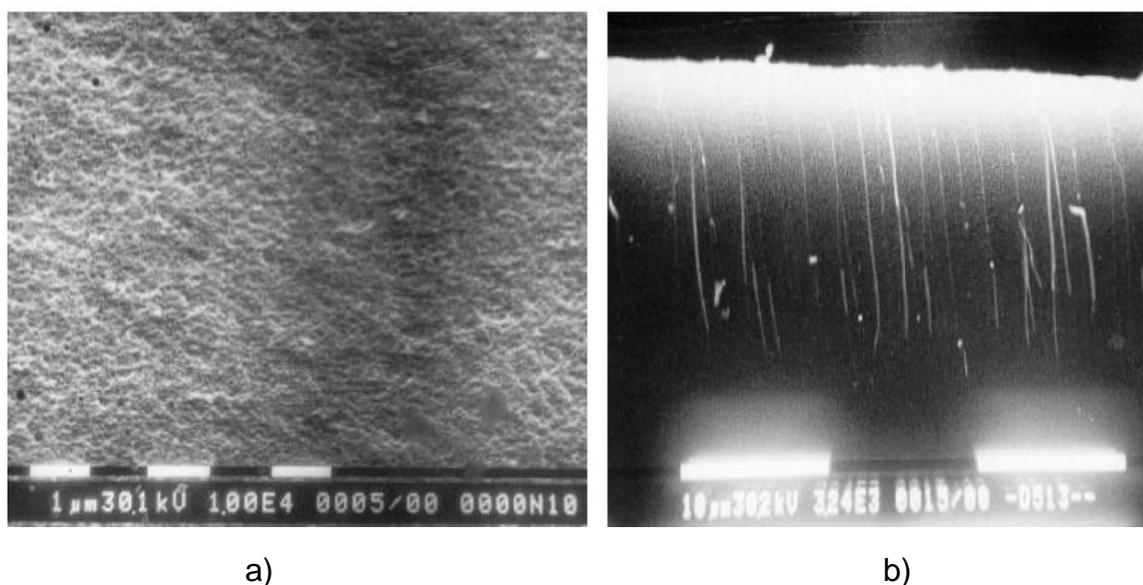


Figure 3-2: Image MEB du silicium poreux : a) vue en surface et b) vue en clivage.

3.2.2.2 Caractérisation par spectrométrie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) de la structure P_{Si}/Si :

Des mesures de spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier dans l'infrarouge moyen ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), à une résolution de 4 cm^{-1} ont été réalisées sur un échantillon du silicium poreux.

L'échantillon du silicium poreux analysé est élaboré dans les conditions suivantes : densité de courant de 20 mA / cm^2 , une durée d'attaque de 20 min et un mélange équimolaire d'éthanol et d'une solution de HF 49% massique. Ces conditions conduisent à l'obtention d'une porosité proche de 40% qui sera utilisée comme référence pour la comparaison avec les FTIR déterminés par le calcul DFT.

Le spectre d'absorption FTIR (Figure 3-3) du silicium poreux dans la gamme $580\text{-}640\text{ cm}^{-1}$ décrit des pics intenses à 607 et 617 cm^{-1} , qui sont attribués aux modes d'étirement Si-C et Si-Si, respectivement [93]. Le pic situé à 628 cm^{-1} est attribué au mode de flexion (déformation) de liaison de Si-H [93] qui est proche de la vibration Si-Si. Le pic à 675 cm^{-1} est affecté au mode d'étirement de Si-H₂. En outre, le spectre présente des pics caractéristiques des modes d'étirement Si-H, à savoir les bandes à 2085 , 2115 et 2140 cm^{-1} qui sont attribuées aux contributions du monohydride, dihydride et du trihydride de silicium respectivement. Les modes de flexion correspondants à la liaison Si-H₂ sont observés à 908 cm^{-1} [94,95]. La

présence des liaisons Si-H_x dans le spectre IR est une caractéristique du silicium poreux. En effet, pour un échantillon du silicium poreux fraîchement préparé par anodisation électrochimique, les oxydes de silicium sont rapidement dissous et la passivation est assurée par la formation de liaisons Si-H à la surface du pore, plus fortes que les liaisons Si-Si. Nous remarquons que la surface du PSi est exempte d'oxydes en raison de l'absence de toute contribution significative dans la gamme 1000-1200 cm⁻¹ [91,33,34]. En outre, le spectre révèle également l'absence d'une large bande de OH dans la plage 300-3600 cm⁻¹, indiquant l'absence de traces d'eau dans les pores. On peut noter que tous les pics IR attribués précédemment sont en bon accord avec ceux indiqués dans la littérature (voir Tableau 3-1).

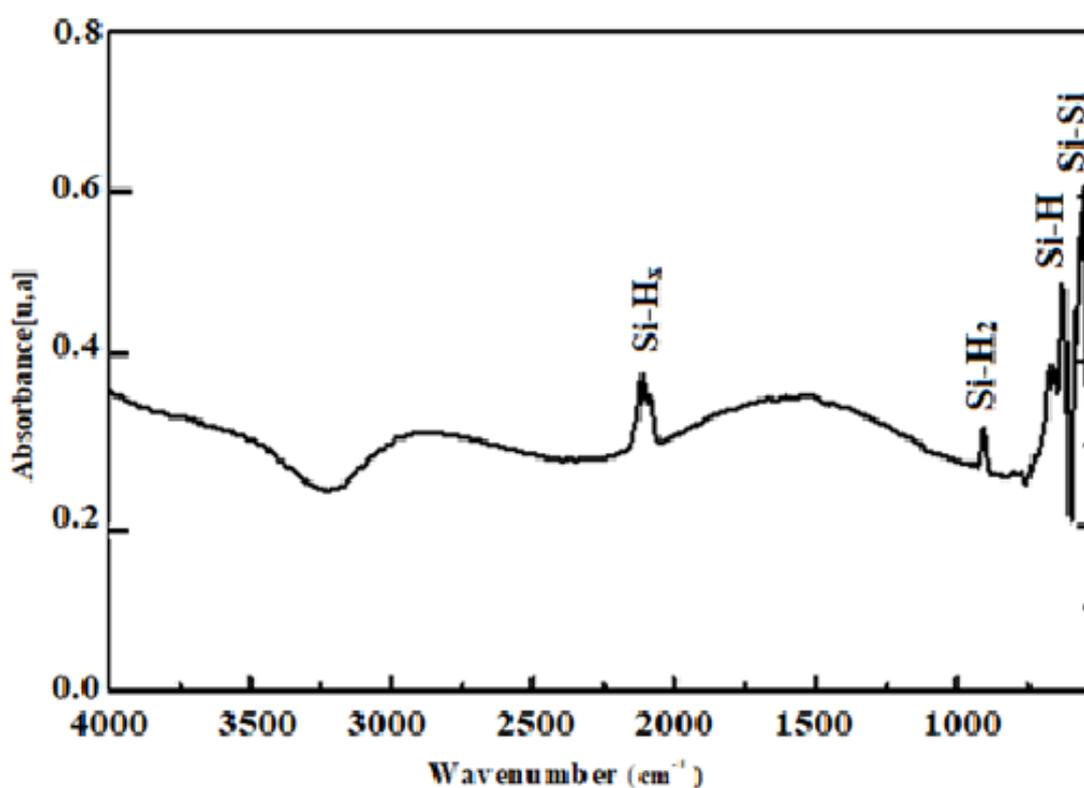


Figure 3-3 : Spectre FTIR du silicium poreux anodisé à une densité de courant de 20 mA / cm² et une durée d'attaque de 20 min.

Tableau 3-1 : Principales bandes de vibrations du PSi

Liaisons	Fréquence (cm ⁻¹)	
	Ce travail	Reference
Si-Si	617	620 [92]
SiH	628	626 [93]
SiH ₂	666-675	662 [93]
SiH ₂	908	880-910 [94, 95]
SiH	2085	2084-2112[92,94, 95]
SiH ₂	2115	2082-2121 [92,93,96]
SiH ₃	2140	2130-2140 [93,94]

3.2.3 Dépôt de la couche CH_x par plasma Radiofréquence RF:

Suite à la saturation des liaisons pendantes du silicium par des atomes d'hydrogène, la surface du silicium poreux fraîchement préparée après anodisation est recouverte de liaison SiH_x. Après un certain temps, les liaisons SiH_x sont remplacées par les liaisons SiOH ou SiOSi (oxydation), ce qui rend cette couche instable. Il est donc nécessaire de stabiliser cette couche poreuse. Pour cela, plusieurs méthodes sont proposées dans la littérature telles que l'oxydation anodique [97], l'oxydation thermique [98] ou dépôt de couches protectrices (CN_x, CH_x...). C'est cette dernière méthode qui a été choisie pour la stabilisation de nos échantillons.

Dans le but d'avoir un capteur de gaz de surface du silicium poreux bien stable, une couche hydrocarbonée CH_x (x=1, 2, 3) a été déposée sur la surface des échantillons de PSi préparés précédemment, par plasma de méthane créé dans un réacteur Radiofréquence à 13.56 MHz synchronisé, sous atmosphère d'argon.

La couche CH_x déposée par plasma est produite sous l'effet de la dissociation d'un mélange gazeux (Argon et Méthane) par collisions inélastiques entre les molécules du gaz et des électrons accélérés par un champ électrique [99,100].

3.2.3.1 Dispositif expérimental

La Figure 3-4 représente le dispositif expérimental utilisé pour la réalisation de couches de CH_x disponible au niveau du laboratoire de plasmas de Décharge de la division des Milieux ionisés et Lasers du CDTA. Le corps principal du réacteur est constitué d'une enceinte de forme cylindrique dans laquelle ont été placées deux électrodes parallèles planes séparées par une distance ajustable.

L'introduction des échantillons s'effectue par une ouverture située dans la partie supérieure constituée d'une flasque à laquelle est fixée l'électrode porte cible.

Des caches (anneaux de garde) entourent les deux électrodes à une distance de 2mm environ et sont reliés à la terre, délimitant ainsi les surfaces utiles des électrodes. Sur les parties latérales du corps cylindrique, des ouvertures servent à la mesure de pression et l'introduction des gaz par l'intermédiaire de micro-vannes.

Deux hublots diamétralement opposés sont disposés à mi-hauteur pour un contrôle visuel du processus. Une pompe primaire à palettes couplée à une pompe secondaire turbo-moléculaire, permettent d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-5} Torr. Le groupe de pompage ainsi constitué est relié à l'enceinte de dépôt par une ouverture située sur la flasque inférieure et séparé du tube d'évacuation à vide par une grille en acier inoxydable reliée à la masse ainsi qu'à l'enceinte du réacteur pour empêcher la décharge vers l'intérieur du tube. L'électrode supérieure est reliée au générateur RF, elle joue le rôle de cathode. L'électrode inférieure ou l'anode joue le rôle de porte-échantillon qui est relié à la terre.

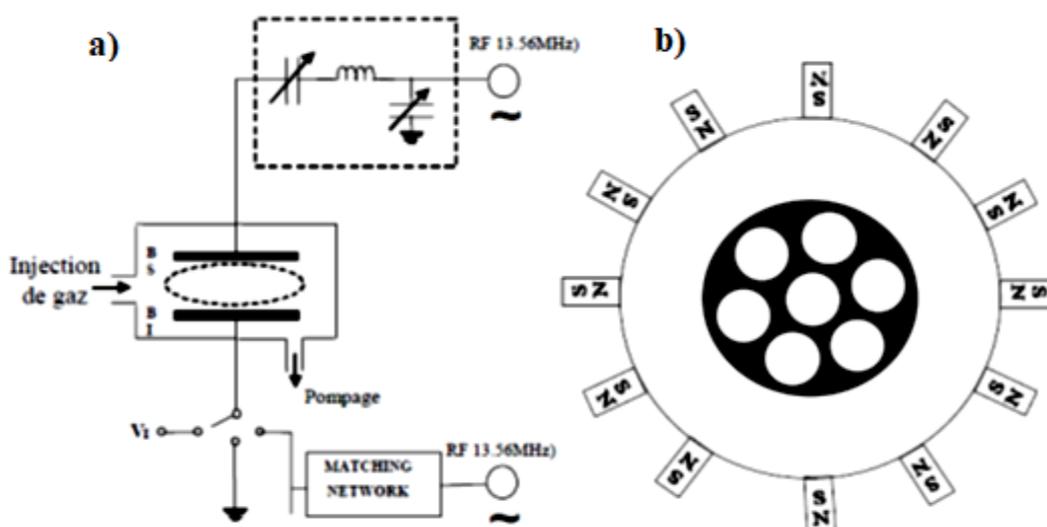


Figure 3-4 : Schéma du réacteur de la pulvérisation RF. (a) coupe longitudinale et (b) transversale

3.2.3.2 Caractérisation morphologique de la structure CH_x/PSi/Si par MEB :

La Figure 3-5 montre une image donnée par un microscope électronique à balayage (MEB) de la surface du silicium poreux après le dépôt du film CH_x. On observe une surface rugueuse du substrat avec la présence de grains de CH_x de couleur blanche par contre la couleur foncée représente la couche nanoporeuse.

L'épaisseur de la couche est d'environ 240 Å et dépend du temps de dépôt. On note qu'au-delà d'une épaisseur du film CH_x de 720 Å la diode devient bloquante [101,102].



Figure 3-5: Image MEB de la surface de la structure CH_x/PSi/Si

3.2.3.3 Caractérisation par spectrométrie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) de la structure CH_x/PSi/Si :

Des mesures FTIR ont été réalisées sur la structure CH_x/PSi/Si à la température ambiante (Figure 3-6) afin de comprendre et de visualiser les différentes modifications apportées par la couche hydrocarbonée par rapport au spectre du silicium poreux.

On remarque la conservation des bandes situées autour de 2100 cm⁻¹ provenant de la vibration des liaisons SiH_x. Par contre, nous remarquons l'apparition

de nouveaux pics provenant du dépôt de la couche CH_x dont on cite les principales bandes suivantes [103] :

- Une bande intense et large est observée autour de 2900 cm^{-1} qui est attribuée au mode stretching (élongation) du groupe C-H_x ($x=1,2,3$), ce qui confirme la forte présence de l'hydrogène dans la couche CH_x .
- Des pics caractéristiques à 1450 et 1380 cm^{-1} correspondent aux modes de vibration de flexion de la liaison $\text{sp}^3\text{ CH}_3$.
- Un pic à 1155 cm^{-1} qui peut être attribué à la vibration de la liaison C-H.
- Un pic à 1250 cm^{-1} correspond au mode de vibration élongation de la liaison $\nu\text{Si-CH}_3$.

On constate l'apparition d'un pic caractéristique de la liaison $\nu\text{Si-O}$ et $\nu\text{C=O}$ à la fréquence 1150 et 1720 cm^{-1} , respectivement.

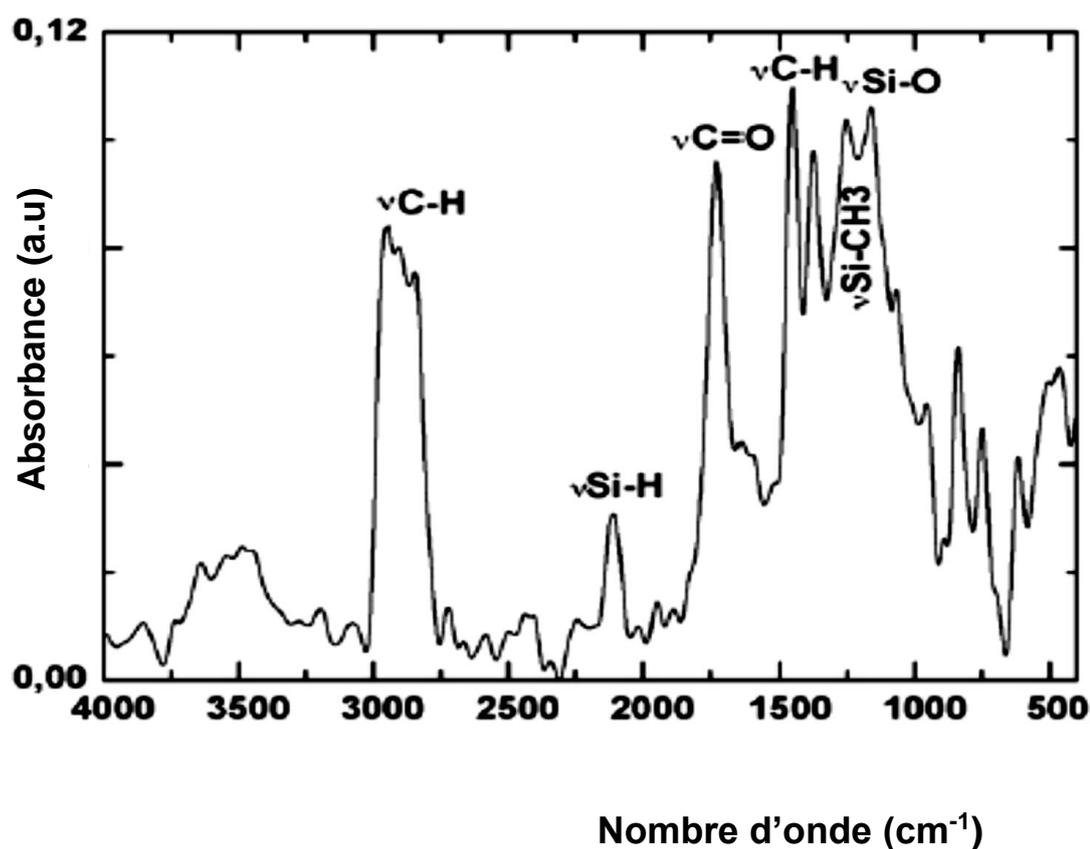


Figure 3-6: Spectre FTIR de la structure $\text{CH}_x/\text{PSi}/\text{Si}$.

3.2.4 Dépôt d'une couche de palladium :

Pour améliorer et augmenter la sensibilité de notre capteur à certains gaz notamment l'hydrogène nous avons déposé une couche supplémentaire de palladium sur la surface de la structure $\text{CH}_x/\text{PSi}/\text{Si}$ et sur Si cristallin.

3.2.4.1 Dispositif expérimental :

Le dépôt est réalisé par la méthode d'évaporation sous vide à une pression de 1×10^{-6} Torr où le palladium placé dans un creuset en Tungstène a été chauffé et évaporé pour être condensé sur le substrat ($\text{CH}_x/\text{PSi}/\text{Si}$ et Si cristallin) froid en formant ainsi une couche mince stable (voir Figure 3-7). Les échantillons subissent ensuite un recuit à 450°C pour améliorer l'adhérence.

Plusieurs épaisseurs de la couche du palladium ont été réalisées en contrôlant la masse de la quantité du palladium évaporé dans le creuset et déposé sur l'échantillon.

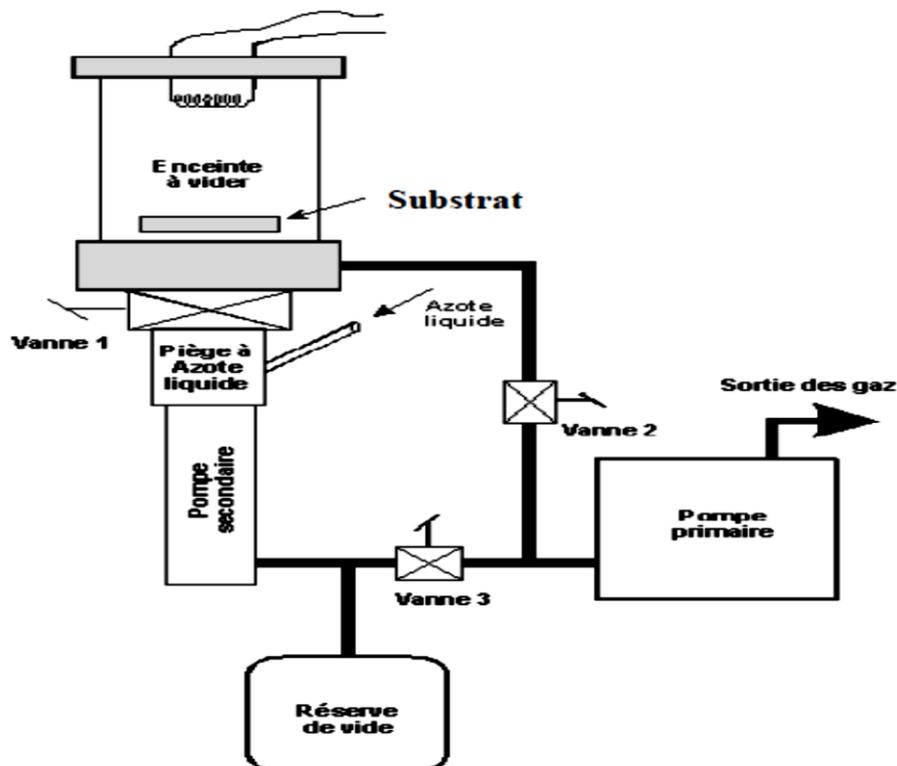


Figure 3-7: Bâti de l'évaporateur.

3.2.4.2 Caractérisation morphologique de la structure Pd/CH_x/PSi/Si par MEB :

La Figure 3-8 montre une image donnée par un microscope électronique à balayage (MEB) de la surface de l'échantillon Pd/CH_x/PSi/Si après la déposition du palladium. Elle montre l'aspect granulaire de la couche de palladium et les différentes tailles des grains déposés. Les taches (les agrégats) claires sont celles du palladium, par contre les plus sombres représentent la surface du silicium poreux.

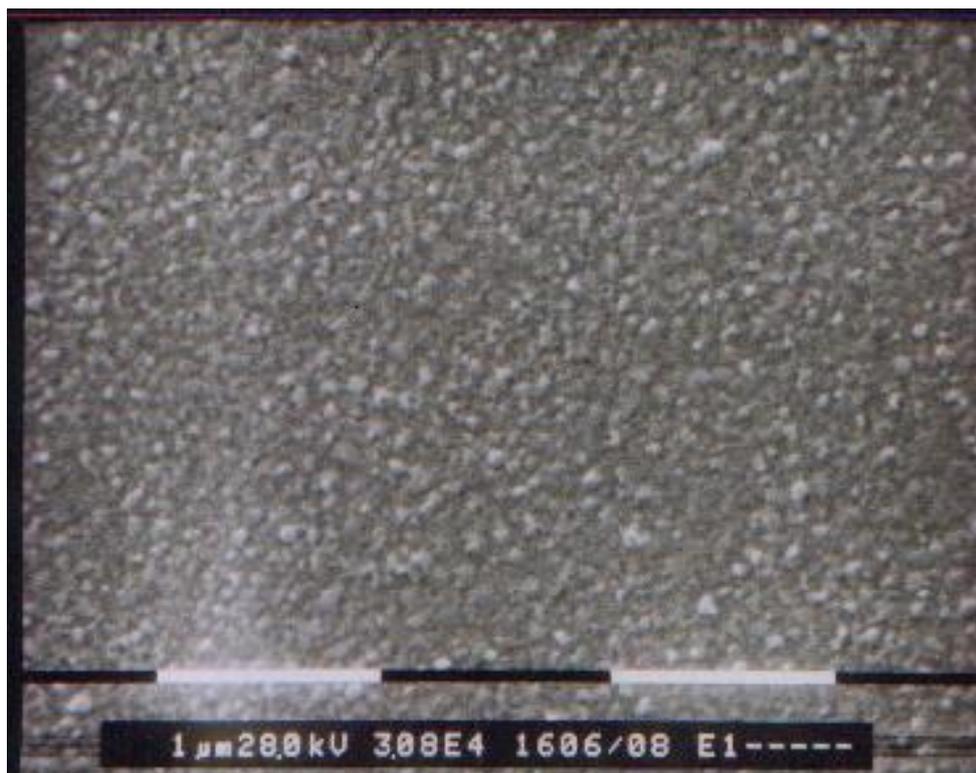
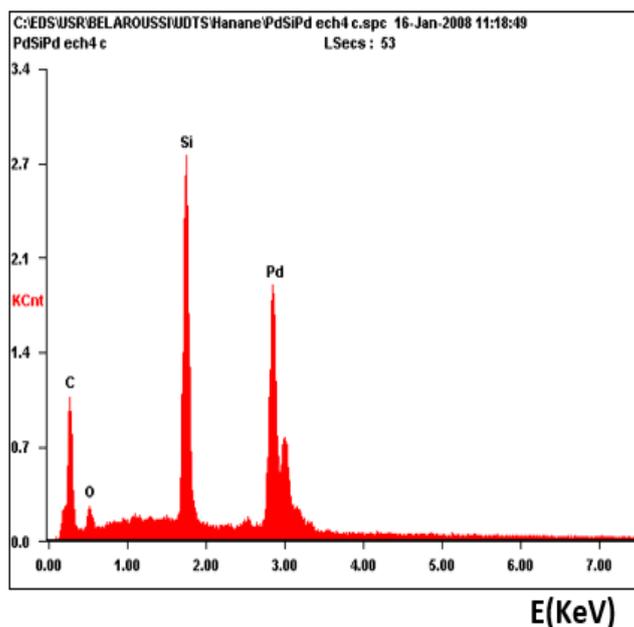


Figure 3-8: Image MEB de la surface de la structure Pd/CH_x/PSi/Si.

3.2.5 Caractérisation par EDS (Spectroscopie à Dispersion des Energies) :

3.2.5.1 Analyse quantitative de la structure Pd/CH_x/PSi/Si par EDS :

Cette technique permet la détermination des éléments chimiques contenus dans un échantillon. La Figure 3-9 illustre le spectre EDS d'un échantillon Pd/CH_x/PSi/Si. Il montre la présence des éléments Si, C, Pd. La présence du carbone est due à la couche CH_x. On note aussi la présence d'oxygène due à l'oxydation possible de l'échantillon avant la déposition de la couche isolante CH_x. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de Andrea [104].

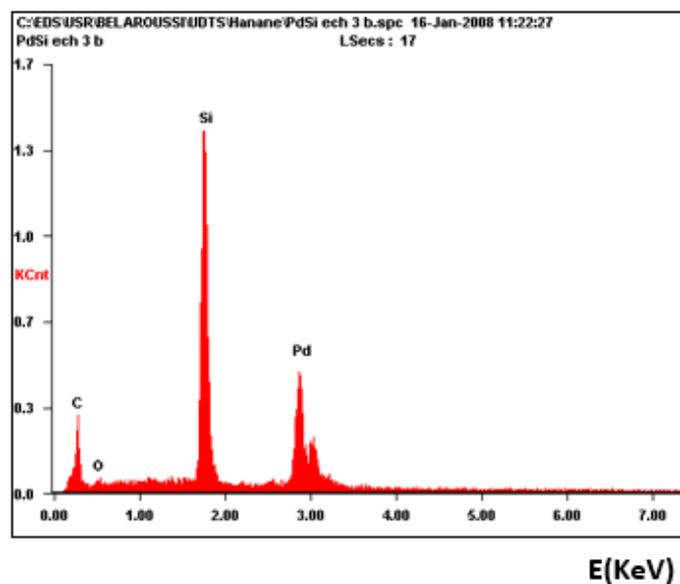


<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>C K</i>	16.28	47.19
<i>O K</i>	04.14	09.01
<i>Si K</i>	19.46	24.13
<i>Pd L</i>	60.12	19.67

Figure 3-9 : Spectre EDS et pourcentages atomiques des éléments Si, O, C et Pd d'un échantillon de la structure Pd/CH_x/PSi/Si.

3.2.5.2 Analyse qualitative de la structure Pd/Si par EDS :

De la même façon, nous avons analysé par EDS la structure Pd/Si. La Figure 3-10 montre la présence des éléments Si, Pd et C. La présence du carbone est due à une contamination.



<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>C K</i>	16.83	44.21
<i>O K</i>	03.16	06.23
<i>Si K</i>	31.25	35.10
<i>Pd L</i>	48.76	14.46

Figure 3-10 : Spectre EDS et pourcentages atomiques des éléments Si, O, C et Pd d'un échantillon de la structure Pd/Si.

3.2.6 Caractérisation par DRX (Diffraction des rayons X) :

Des mesures de DRX ont été effectuées sur les deux structures Pd/PSi/Si et Pd/Si (Figure 3-10 a et b). Un pic caractéristique significatif du Si substrat est détecté dans les deux structures à l'angle de diffraction 2θ de 52° . Dans le cas du Si poreux, deux pics supplémentaires sont observés aux angles de diffractions 50.5° et 56° qui peuvent correspondre soit à la formation des oxydes de palladium [105] soit à la formation du siliciure Pd_2Si [106,107]. D'autres analyses supplémentaires sont nécessaires pour attribuer clairement ces pics.

3.2.7 Mesure d'angle de contact :

L'angle de contact entre le silicium poreux et l'eau permet d'évaluer le caractère hydrophobe/ hydrophile des matériaux développés. Il permet d'avoir une idée sur la mouillabilité du silicium après chaque étape de fonctionnalisation.

L'appareil de mesure DigiDrop GBX comprend une caméra vidéo qui permet de filmer et de visualiser sur un PC l'image d'une goutte d'un liquide donné déposée par une seringue sur une surface solide (Figure 3-12). Cet appareil permet de déposer une goutte d'eau ultra pure de $3\mu\text{L}$. Un logiciel 'Visio drop ' livré avec l'appareil permet le traitement des images transmises par la caméra et le calcul de l'angle de contact.

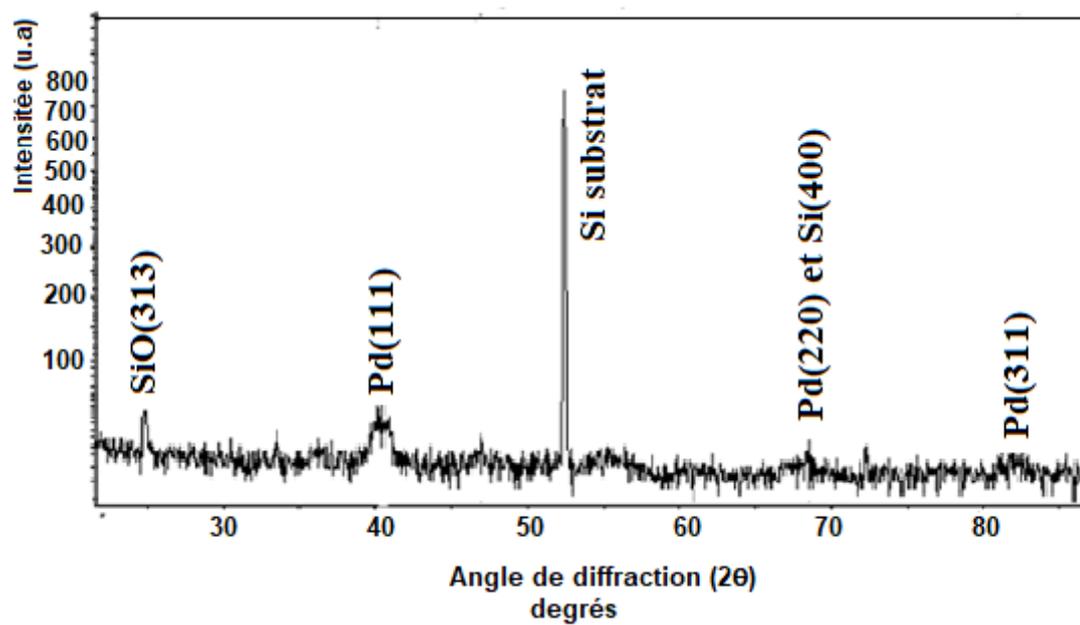
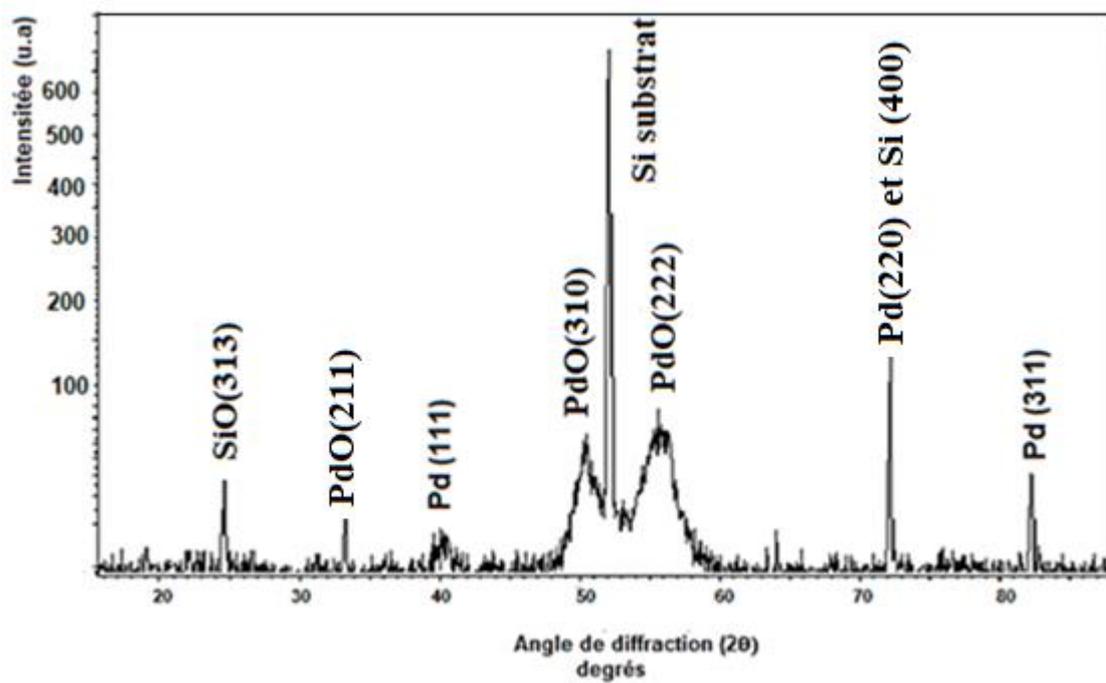


Figure 3-11 : Spectres DRX de la structure Pd/PSi/Si et Pd/Si.

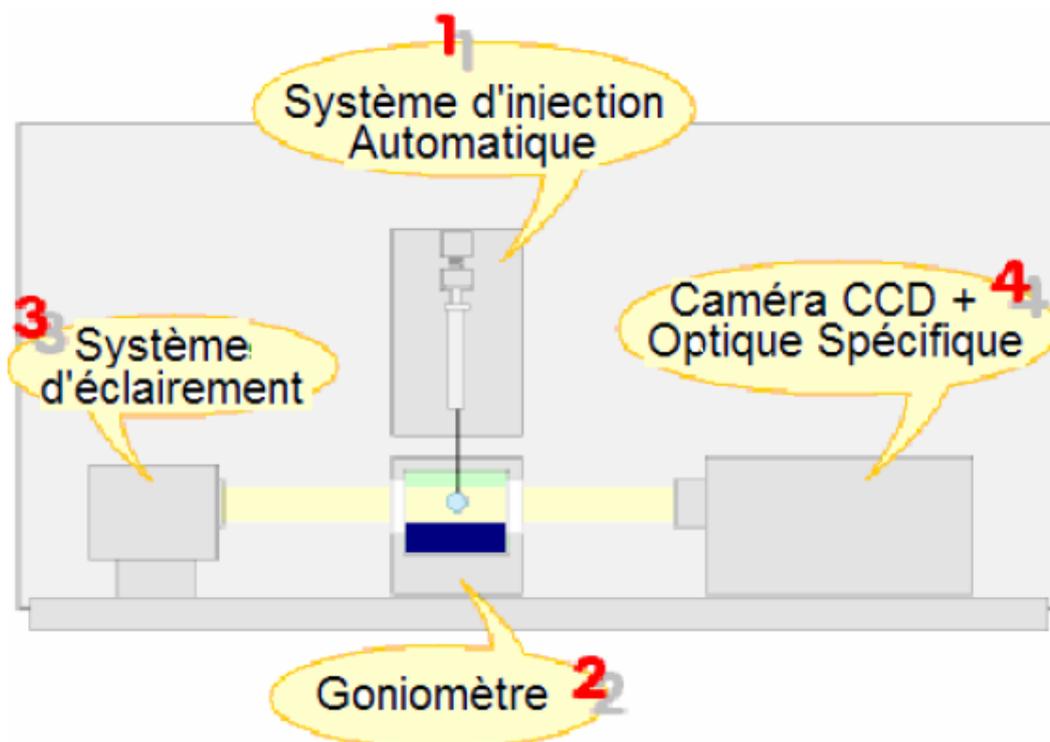


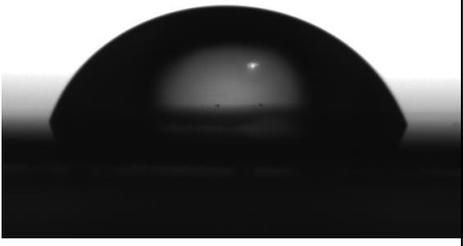
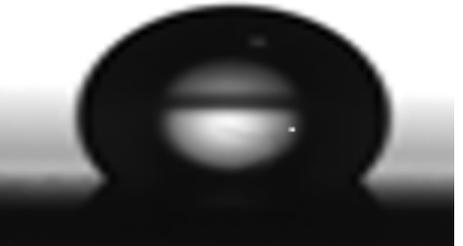
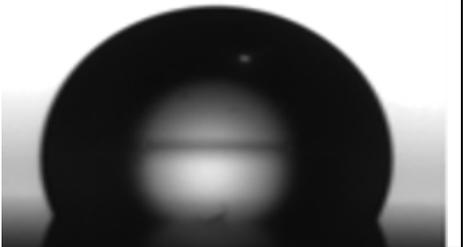
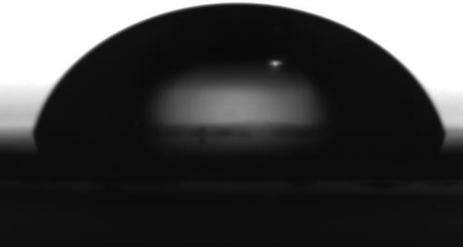
Figure 3-12: Schéma descriptif du montage de mesure d'angle de contact

La mesure de l'angle de contact permet de confirmer s'il y a une modification en surface ou non. Ainsi, après chaque étape, nous avons mesuré l'angle de contact. Les résultats (Tableau 3-2) montrent bien un changement de l'état des différentes surfaces.

La mesure d'angle de contact a été réalisée sur un échantillon fraîchement préparé du silicium poreux. L'angle mesuré est égal à $126.9 \pm 2^\circ$ alors que celui du silicium du substrat ne dépasse la valeur de $67.4 \pm 2^\circ$. L'angle de contact du PSi est supérieur à 90° ce qui confirme son caractère hydrophobe. Ce caractère apolaire de la surface de l'échantillon découle de la passivation de sa surface par des liaisons Si-H_x et l'absence de toute présence de groupement silanol.

D'autre part nous remarquons une légère diminution de l'angle de contact de la surface du silicium poreux après le dépôt de la couche hydrocarbonée CH_x (113°). Contrairement à d'autres résultats où la présence du carbone fait augmenter légèrement l'angle de contact [108], cela peut être expliqué par la présence de fonction oxydée (C=O) comme confirmé par les analyses FTIR et EDS.

Tableau 3-2 : Valeurs des angles de contact et image de la goutte d'eau déposée sur les différentes surfaces.

		
	Silicium	Silicium poreux (PSi)
Angle de contact (°)	67.4	126.9
		
	CH_x/PSi	Pd/Si
Angle de contact (°)	113.7	73.1

3.2.8 Réalisation des contacts ohmiques :

Un contact ohmique à la surface de la face avant de l'échantillon est réalisé par un dépôt d'aluminium pur (99,99%) sur la surface des échantillons réalisés.

Le dépôt (la métallisation) est réalisé sous vide par le chauffage de l'aluminium, posé sur le creuset, jusqu'à sa température d'évaporation. Les atomes de l'aluminium se propagent et se fixent sur la surface froide exposée de l'échantillon.

La Figure 3-13 représente les deux structures finales des capteurs de gaz réalisés.

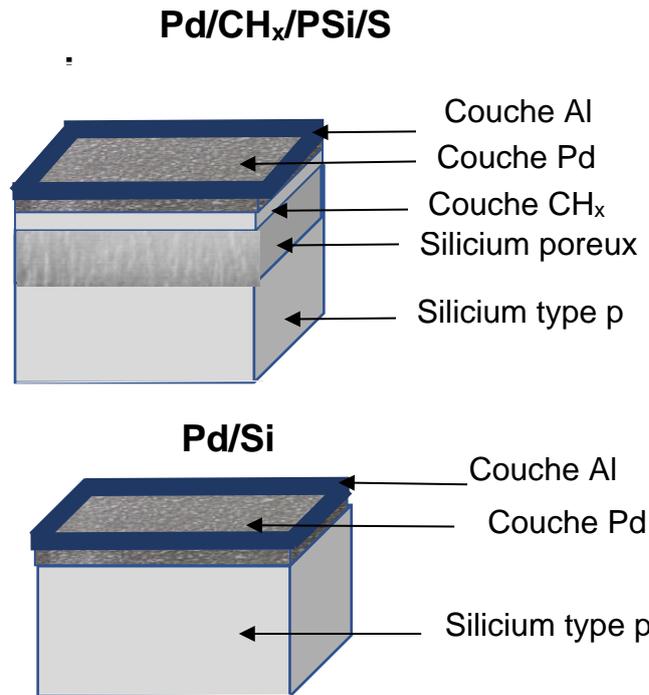


Figure 3-13: Structures finales des capteurs de gaz réalisés.

3.3 Caractérisations électriques des capteurs de gaz :

L'étude de la variation des propriétés électriques des deux capteurs élaborés lors de leur exposition au gaz d'hydrogène a été réalisée grâce à un dispositif de mesure au niveau du laboratoire CRTSE (Figure 3-14).

Le capteur est placé dans une chambre en acier inoxydable. Celle-ci est maintenue à la température ambiante et reliée par une vanne à la bouteille de gaz d'hydrogène. Un manomètre permet de mesurer la pression de l'hydrogène à injecter dans la chambre. Un potentiostat est utilisé pour appliquer une gamme de tension entre l'anode et la cathode (dans les deux sens de polarisation) et mesurer le courant qui les parcourt. Les caractéristiques $I(V)$ sont ensuite tracées directement par un logiciel sur un ordinateur connecté au potentiostat. Les mesures électriques effectuées sont celles du courant et de la capacité de la structure.

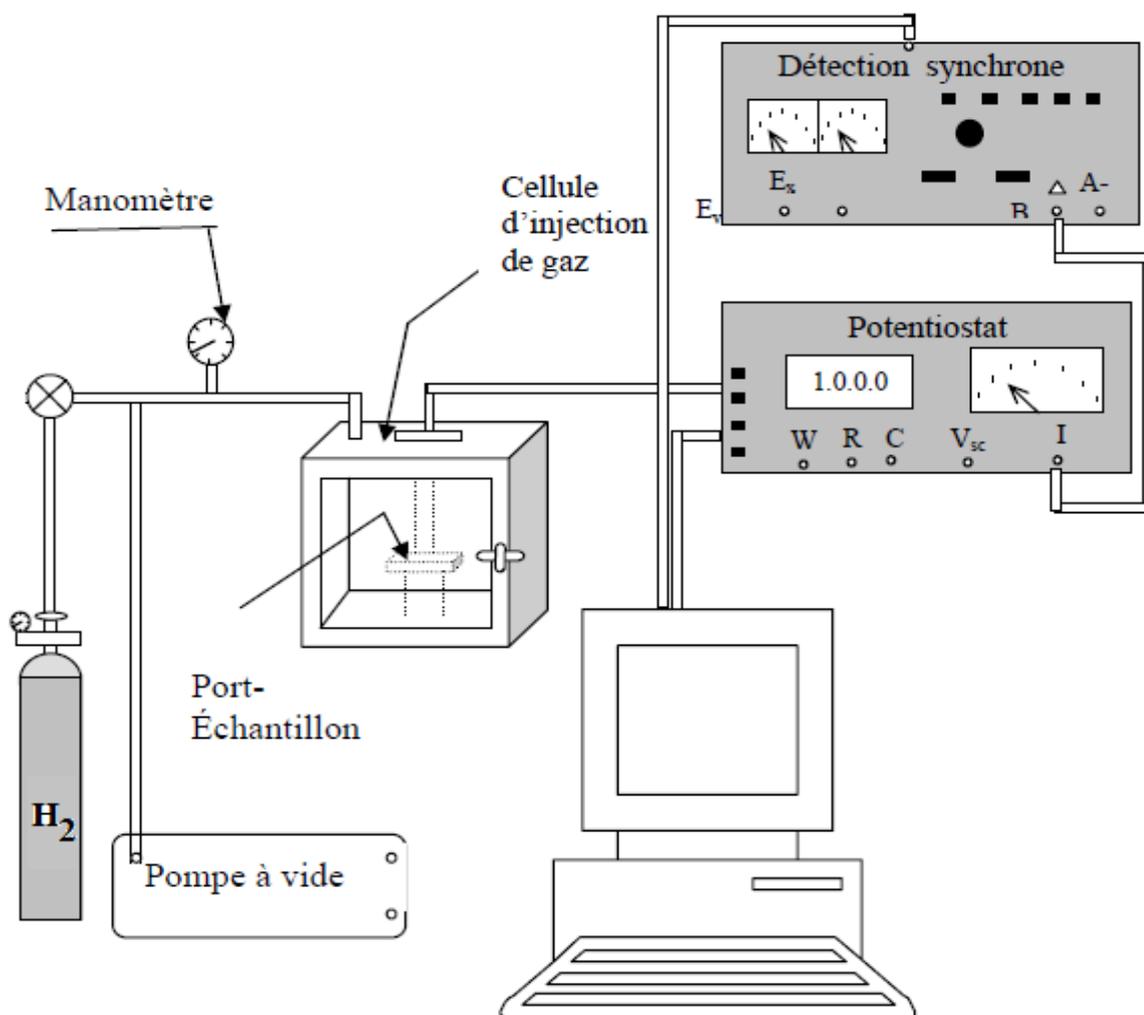


Figure 3-14: Dispositif utilisé pour la détection de l'hydrogène

3.3.1 Caractérisation courant-tension $I=f(V)$:

La caractérisation $I(V)$ de la jonction consiste à appliquer une tension entre l'anode et la cathode (dans les deux sens de polarisation) et à mesurer le courant qui circule dans le but de faire apparaître les différents mécanismes de conduction qui sont mis en jeu et d'extraire les paramètres électriques de la jonction notamment le facteur d'idéalité n , la concentration des accepteurs N_a , la tension de seuil V_s et la résistance en série R_s .

L'extraction du facteur d'idéalité et le courant de saturation nécessitent l'utilisation de l'équation de l'émission thermoïonique qui décrit le comportement en régime direct de la diode Schottky [109,110,111,112] est donnée par :

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV_D}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (3.1)$$

Avec : k la constante de Boltzmann, T la température absolue, q la charge d'électron, n le facteur d'idéalité, I_s le courant de saturation et V_D la tension appliquée à la diode.

Le facteur d'idéalité n nous renseigne sur l'origine des courants circulant dans la jonction. Il prend la valeur 1 s'il s'agit d'un mécanisme de diffusion, la valeur 2 s'il s'agit d'un mécanisme de recombinaison. Lorsque les deux courants sont comparables, le facteur n a une valeur comprise entre 1 et 2. S'il prend d'autres valeurs, cela signifie que d'autres mécanismes interviennent pour le transport du courant.

Le courant de saturation I_s circulant dans la jonction quel que soit le type de polarisation, il est dû au phénomène de diffusion des porteurs minoritaires vers les régions neutres (les trous vers la région de type p et les électrons vers la région de type n) et au phénomène de génération de porteurs libres dans la zone de charge d'espace, il est donné par :

$$I_s = A_{eff} A^{**} T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_{BP}}{kT}\right) \quad (3.2)$$

Où A_{eff} est la surface effective de la diode et A^{**} est la constante de Richardson, donnée par :

$$A^{**} = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \quad (3.3)$$

L'effet de la résistance série R_s des diodes est généralement modélisé avec une combinaison en série d'une diode et d'une résistance. La tension V_D est exprimée comme $V_D = V - R_s I$ et l'expression courant-tension devient dans ce cas comme suit :

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{q(V - R_s I)}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (3.4)$$

Plus la valeur de R_s est grande, plus la diode s'éloigne du modèle idéal. Elle est due à la résistance des régions neutres du matériau semi-conducteur et aux prises de contacts ohmiques métal semi-conducteur.

Pour extraire numériquement les valeurs des paramètres électriques d'une diode, dont on connaît la caractéristique $I(V)$, Cheung et Laplaze [109,113] ont décrit une méthode numérique en utilisant la méthode des moindres carrés.

Dans ce travail, la détermination des paramètres électriques a été faite sur deux parties :

Partie 1 : à la température ambiante et aux basses tensions supérieures à $\frac{3kT}{q}$, on

peut négliger le terme -1 face à l'exponentielle d'une part, et la tension $R_s I$ devant V d'autre part. Par conséquent l'équation (3.1) devient :

$$I \approx I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \right] \quad (3.5)$$

La linéarisation de cette équation donne :

$$\ln I = \ln I_s + \frac{q}{nkT} V \quad (3.6)$$

La valeur de l'extrapolation du courant à $V=0$ de la droite représentée par l'équation précédente correspond à $\ln I_s$. Quant à la valeur du facteur d'idéalité n ,

elle est proportionnelle à la pente de la droite est égale à $n = \frac{q}{kT} \frac{dv}{d \ln(I)}$.

Pour la barrière de potentiel, ϕ_{BP} nous l'avons calculé à partir de la relation (3.2) selon :

$$\phi_{BP} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{A_{eff} A^{**} T^2}{I_s}\right) \quad (3.7)$$

Partie 2 : dans le cas des tensions élevées et dans la partie non linéaire de la caractéristique $\ln(I) = f(v)$, nous calculons la résistance série à partir de la dérivée de l'équation :

$$V = R_s I + n \left(\frac{kT}{q} \right) (\ln I - \ln I_s) \quad (3.8)$$

Où :

$$\frac{dV}{dI} = R_s + n \left(\frac{kT}{q} \right) \frac{1}{I} \quad (3.9)$$

Étant donné que la relation entre $\frac{dV}{dI}$ et $\left(\frac{1}{I}\right)$ est linéaire, la valeur de l'ordonnée à l'origine de cette droite correspond à la valeur de la résistance R_s . D'autre part, Cheung [109] a développé une autre expression pour calculer la résistance série :

$$\frac{dV}{d \ln(I)} = IR_s + n \left(\frac{kT}{q} \right) \quad (3.10)$$

3.3.2 Caractérisation capacité-tension C=f(V) :

La mesure de la capacité du Métal-Isolant-Semiconducteur (MIS) est une technique qui permet de déterminer les propriétés électriques de la structure.

La technique de mesure de la capacité se fait en polarisant la structure en inverse par une tension V pour étendre la zone de charge d'espace (ZCE) et on applique une oscillation à la tension de polarisation pour mesurer l'impédance et extraire la capacité. La largeur de la ZCE est donnée par [114,115] :

$$W(V) = \left(\frac{2\varepsilon_{sc}}{qN_a} (v_D - V) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.11)$$

Sachant que :

ε : La permittivité électrique relative du semiconducteur.

N_a : La concentration des accepteurs.

v_D : Le potentiel de diffusion.

L'intégration de la charge dans la ZCE nous donne :

$$Q_{sc} = qN_a W \quad (3.12)$$

En dérivant cette équation par rapport à la tension appliquée, on obtient la capacité [116] :

$$C(V) = \left(\frac{a^2 \varepsilon_{sc} q N_a}{2(v_D - V)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

Où a est la surface du contact Schottky.

L'inverse au carré de la capacité, appelée « équation de Mott-Schottky » s'apparente à une variation linéaire de $(1/C^2)$ en fonction de la tension appliquée :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{a^2 \epsilon_{sc} q N_a} (v_D - V) \quad (3.14)$$

La concentration des accepteurs N_a et le potentiel de diffusion v_D sont déterminés à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite $1/C^2=f(V)$.

3.3.3 Caractérisations électriques des structures élaborées :

Cette partie est consacrée à l'étude des caractéristiques courant-tension des structures Pd/CH_x/PSi/Si et Pd/Si avant (sous air) et après l'injection de l'hydrogène à une pression de 0,2 bar. Les mesures de courant ont été prises pour une gamme de tension appliquées de -1 à +1.5V.

3.3.3.1 Caractérisations électriques des structures (Pd/CH_x/PSi/Si) :

3.3.3.1.1 Caractérisations courant-tension I(V) :

Comme on peut le voir sur la Figure 3-15, la forme de la caractéristique I(V) de la structure Pd/CH_x/PSi/Si en échelle linéaire prélevée à température ambiante est typique de la diode Schottky.

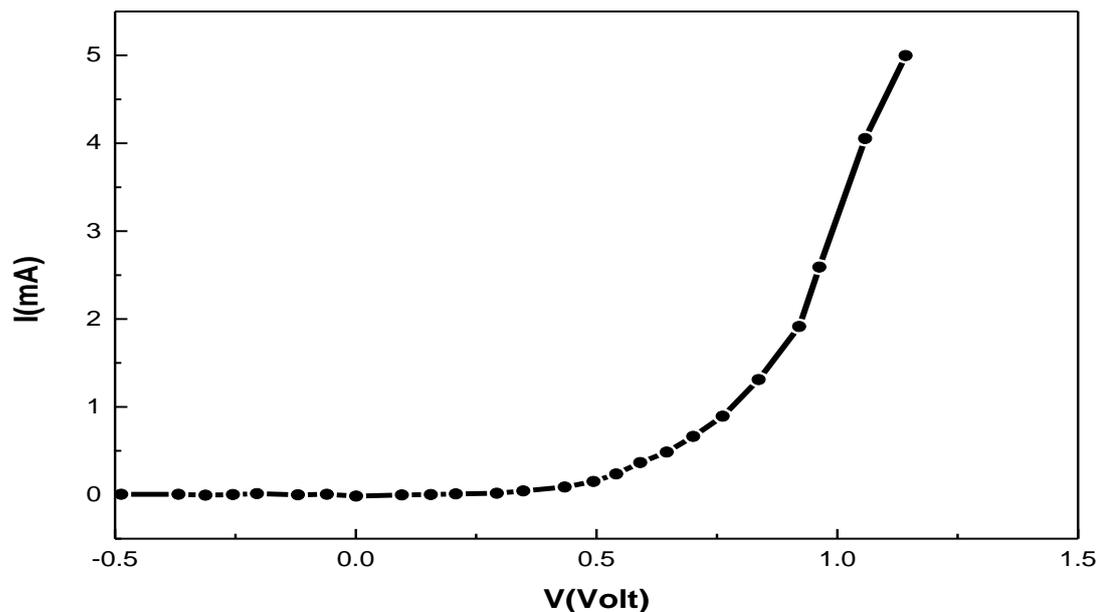


Figure 3-15 : Caractéristique courant-tension de la structure Pd/CH_x/PSi/Si à la température ambiante représentée en échelle linéaire.

La forme de la caractéristique $I(V)$ en échelle logarithmique (Figure 3-16) en polarisation directe est divisée en deux zones. Nous avons appliqué les méthodes d'extraction (cité ci-dessus) des paramètres électriques sur les deux zones.

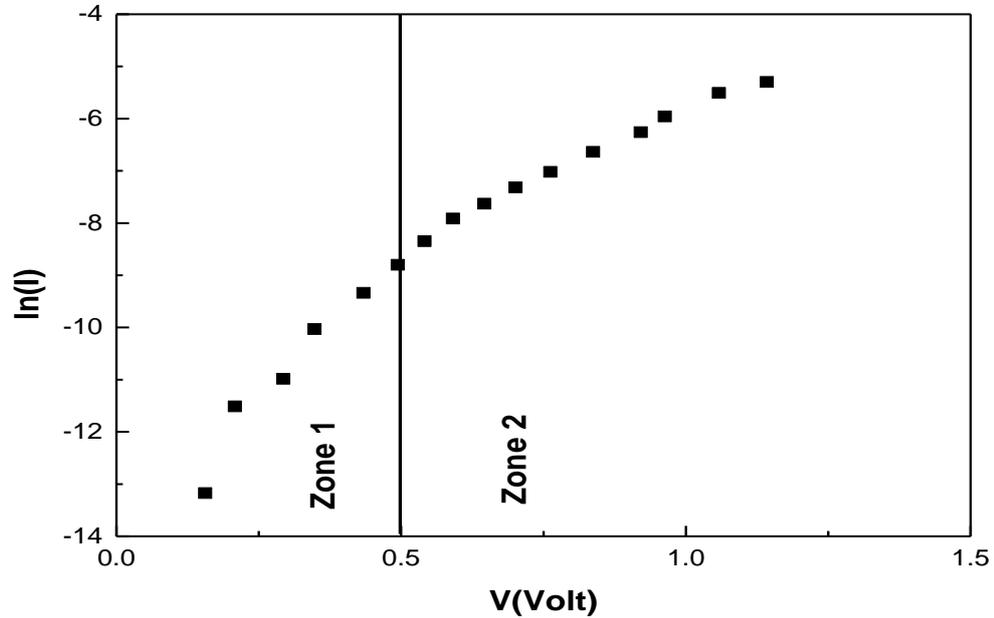


Figure 3-16 : Caractéristique courant-tension de la structure Pd/CH_x/PSi/Si à la température ambiante représentée en échelle logarithmique.

3.3.3.1.2 Extraction du facteur d'idéalité et du courant de saturation de la Zone 1:

Nous présentons les caractéristiques $I(V)$ de la structure Pd/CH_x/PSi/Si de la zone 1 des basses tensions dans les deux échelles logarithmique et linéaire (Figure 3-17).

Le tracé de la droite $\ln(I)=f(V)$ (Figure 3 17.a) nous permet de déterminer les valeurs de n et I_s à partir de l'équation 3.6. Nous avons trouvé :

$$\begin{cases} n = \frac{q}{kT} \frac{dv}{d \ln(I)} = \frac{1}{0.025} \frac{1}{\text{tg} \alpha} = 5.14 \\ I_s = \exp(\beta) = 3.26 \cdot 10^{-6} \text{ A} \end{cases}$$

Sachant que : $T=299$ (26°), $\frac{kT}{q} \approx 25.9 \text{ mV}$, $A_{\text{eff}} \approx 25 \text{ mm}^2$; $A^{**} = 32 \text{ Acm}^{-2} \text{ K}^{-2}$.

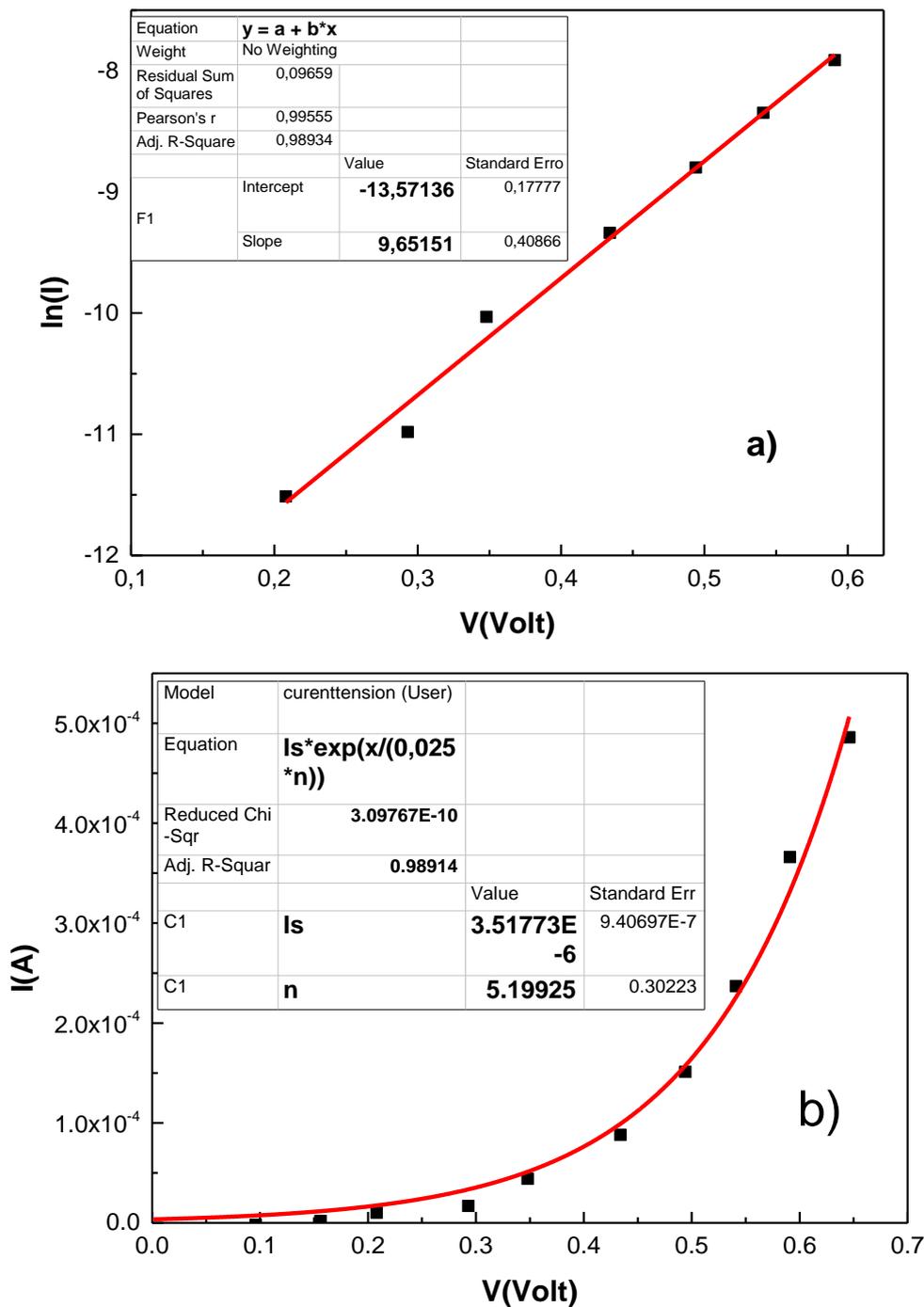


Figure 3-17 : Caractéristique et modélisation courant-tension de la structure Pd/CH_x/PSi/Si à basse tension : a) échelle logarithmique, b) échelle linéaire.

La déviation importante de la valeur du facteur d'idéalité trouvée $n = 5.14$ par rapport à celle d'une diode idéale de Schottky $n = 1$ est attribuée dans la littérature, à divers effets, tels que la présence de couche interfaciale, la résistance série, la

distribution particulière des états interfacial [117,118] et même des états de surface. Ce qui indique que le phénomène thermoïonique n'est pas dominant. Le résultat de la modélisation à l'échelle linéaire donne directement (Figure 3-17b) les valeurs suivantes : $n = 5.199$ et $I_s = 3.517 * 10^{-6} A$.

3.3.3.1.3 Extraction du facteur d'idéalité et de la résistance série Rs de la Zone

2 :

Pour des tensions supérieures à 0,8 V, la loi en exponentielle n'est plus vérifiée à cause de la résistance série.

La méthode d'extraction de la droite $\frac{dV}{d \ln(I)} = f(I)$ (Figure 3-18) nous a permis de

déterminer : $\begin{cases} n = 7.74 \\ R_s = 44.25 \Omega \end{cases}$

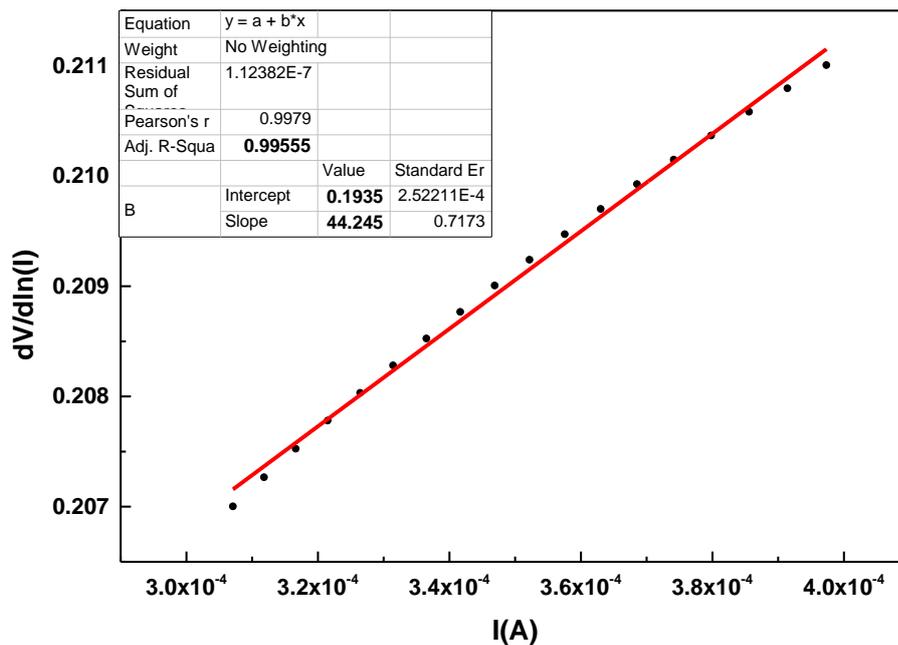


Figure 3-18 : Détermination de R_s et du facteur d'idéalité n pour la structure

(Pd/CH_x/PSi/Si) en utilisant $\frac{dV}{d(\ln I)} = f(I)$.

On remarque une différence de la valeur du facteur d'idéalité obtenue par la méthode d'extraction de la zone 1 et 2 et cela, car chaque zone est caractérisée par un mécanisme de courant approprié.

3.3.3.1.4 Caractérisations capacité -tension C(V) :

Les mesures de capacité ont été effectuées à une fréquence constante de 5 kHz. La Figure 3-19 a et b illustre respectivement les variations de la capacité C et l'inverse du carré de la capacité en fonction de la tension de la structure Pd/CH_x/PSi/Si.

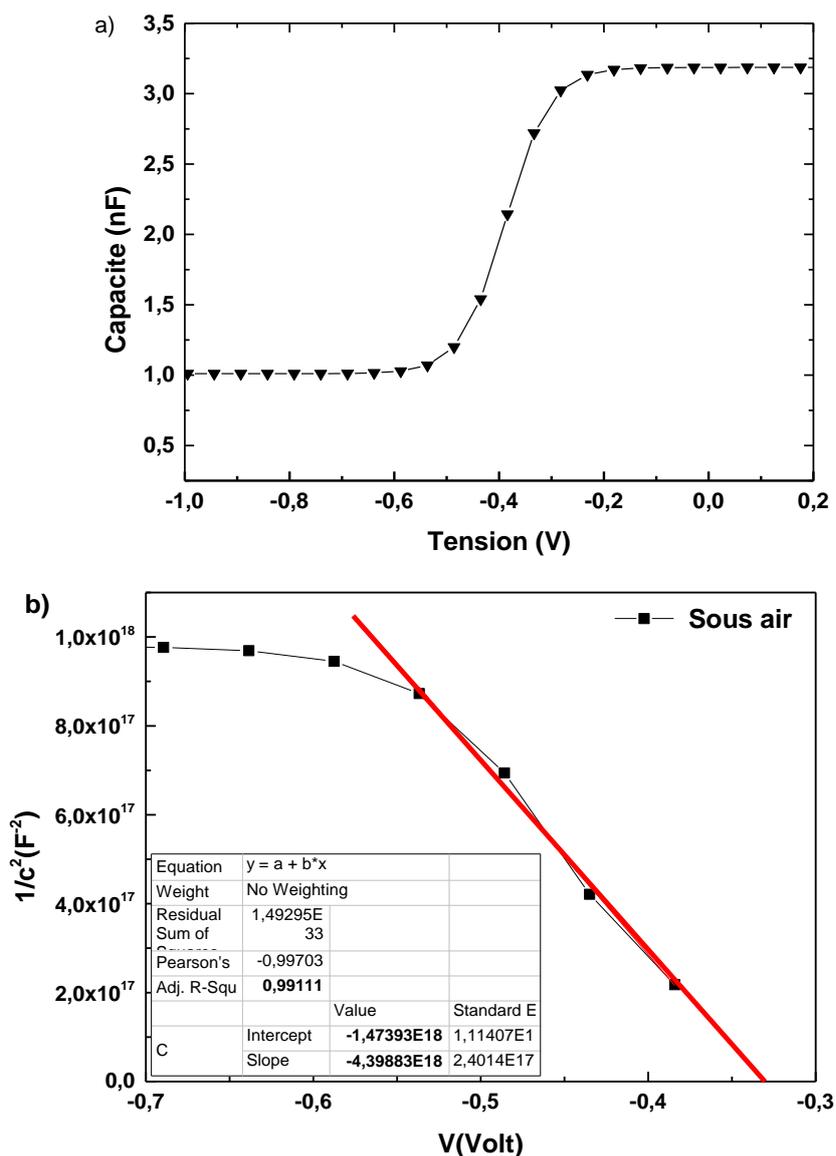


Figure 3-19 : a) Capacité totale en fonction de la tension C(V) et b) l'inverse du carré de la capacité en fonction de la tension C⁻² (V) de la structure Pd/CH_x/PSi/Si (S=25mm²).

Cette mesure nous permet de déterminer la valeur du dopage réel de la diode Schottky.

La pente des courbes $C^{-2}(V)$ permet de remonter à la concentration des accepteurs

$$N_a \cdot N_a = -\frac{2}{a^2 \varepsilon_{sc} q (\operatorname{tg} \alpha)} = 4.35 * 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

3.3.3.2 Caractérisations électriques de la structure (Pd/Si) :

3.3.3.2.1 Caractérisations courant-tension I(V) :

L'allure des courbes (Figure 3-20) ressemble à celle d'une diode Schottky, mais l'absence de la couche poreuse a fait diminuer le courant dans la diode (on passe des mA à des μA).

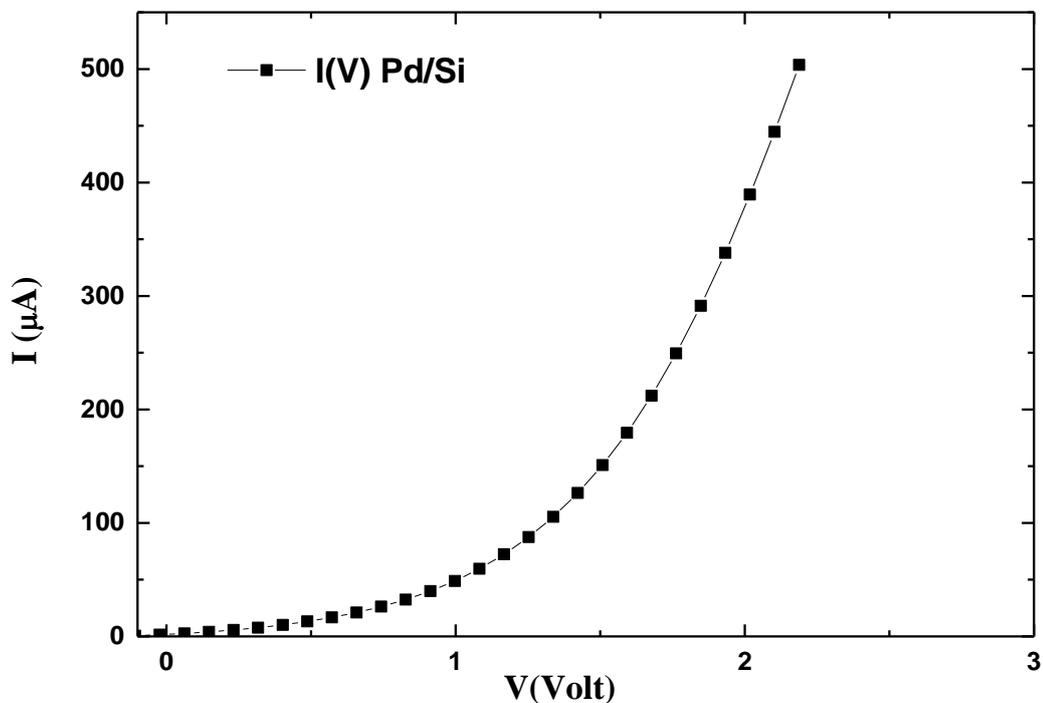


Figure 3-20 : Caractéristique courant-tension de la structure Pd/Si à la température ambiante.

Pour déterminer les paramètres électriques de la structure Pd/Si, à partir de la caractéristique courant-tension, nous exécutons les mêmes étapes d'extraction utilisées précédemment pour les faibles tensions. La méthode d'extraction de la

droite $\ln(I)=f(V)$ (Figure 3-21 a) nous a permis de déterminer les valeurs de n et I_s .

$$\text{Nous avons trouvé : } \begin{cases} n = \frac{q}{kt} \frac{dv}{d \ln(I)} = \frac{1}{0.025} \frac{1}{\text{tg} \alpha} = 9.907 \\ I_s = \exp(\beta) = 2.12 * 10^{-6} \text{ A} \end{cases}$$

Le résultat de la modélisation à l'échelle linéaire donne directement (Figure 3-21b) les valeurs suivantes : $n = 10.89$ et $I_s = 2.357 * 10^{-6} \text{ A}$.

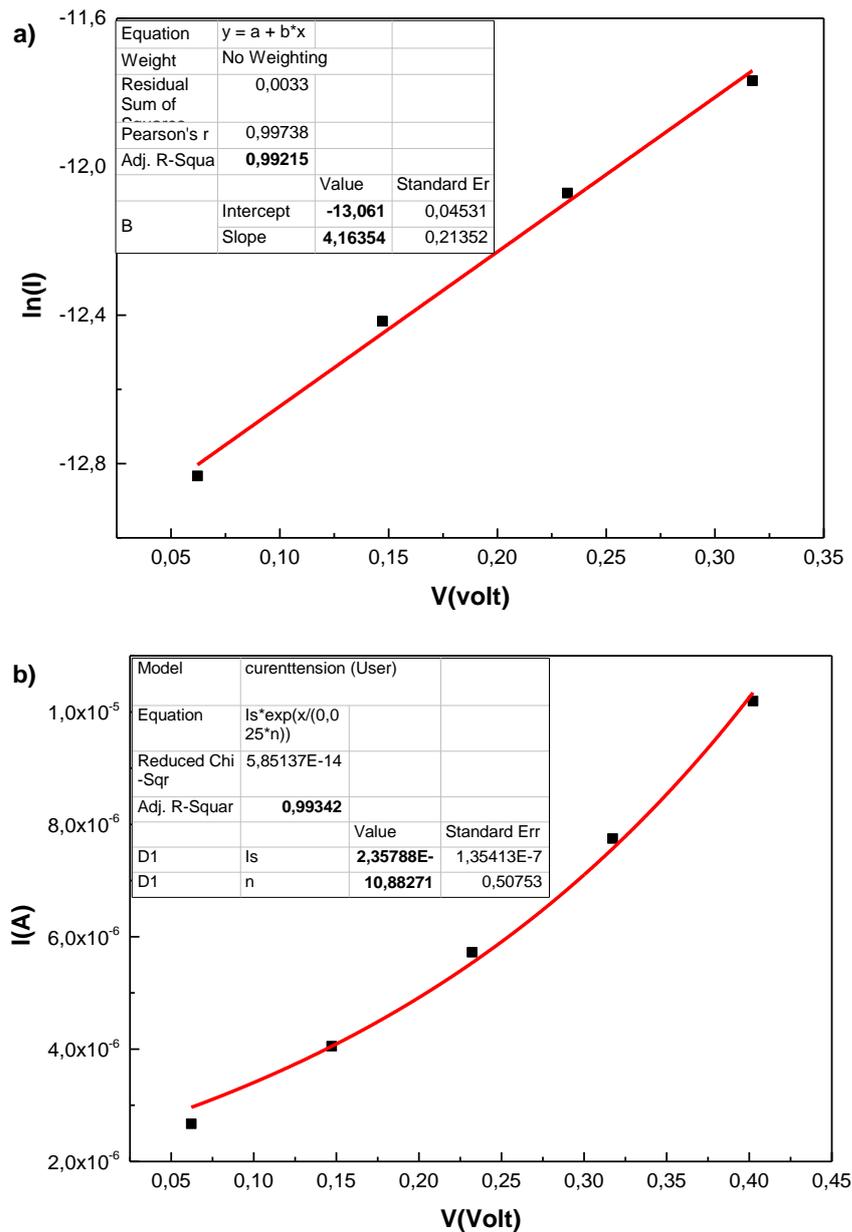


Figure 3-21 : Caractéristique et modélisation courant-tension de la structure Pd/Si en a) échelle logarithmique, b) échelle linéaire à basse tension.

Dans le cas des tensions élevées ($V > 0.8V$) et dans la partie non linéaire de la caractéristique $\ln(I) = f(v)$, nous calculons la résistance série et le facteur d'idéalité n à partir de la modélisation des courbes $\frac{dV}{d(\ln I)}$ et $\frac{dV}{dI}$ en fonction de (I) et de $(1/I)$ respectivement (Figure 3-22 a et b).

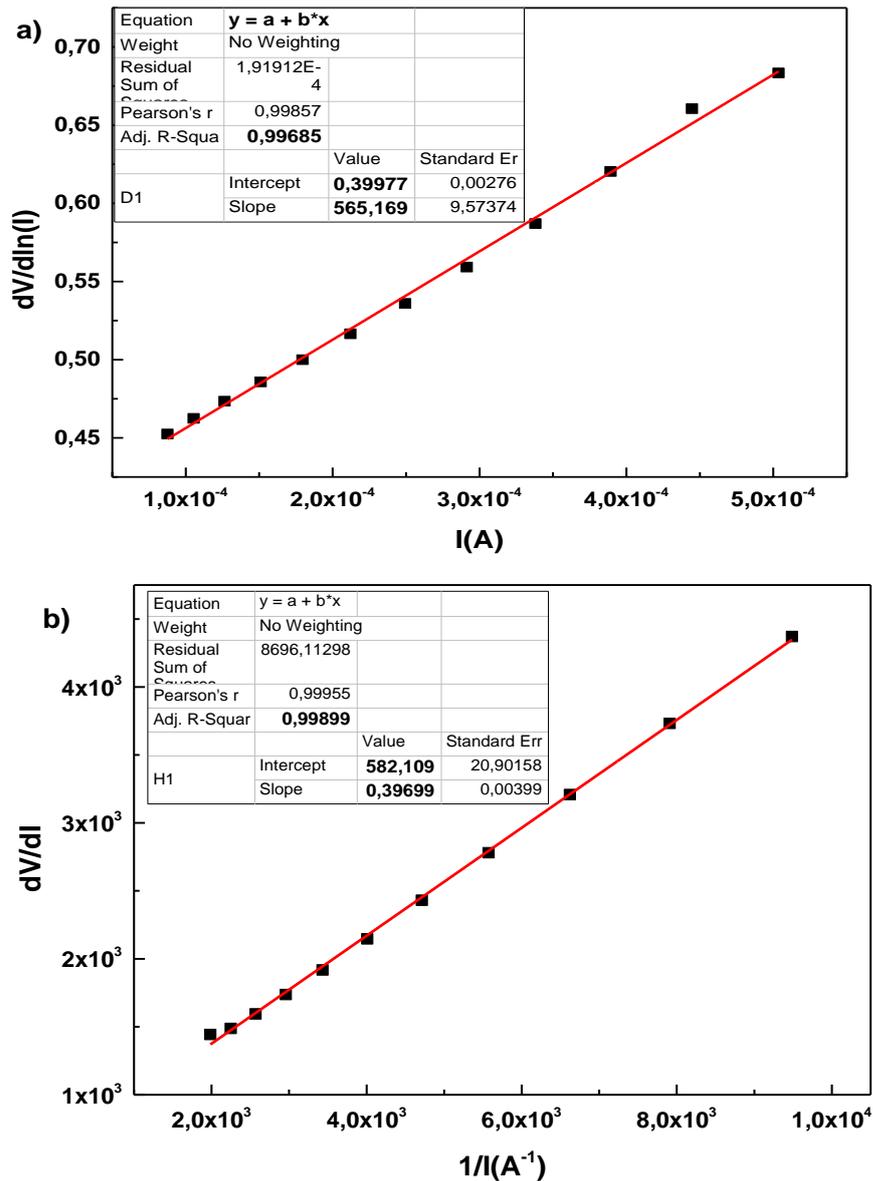


Figure 3-22: Détermination de R_s et du facteur d'idéalité n pour la structure (Pd/Si) en utilisant a) $\frac{dV}{d(\ln I)} = f(I)$ et b) $\frac{dV}{dI} = f(1/I)$.

La méthode d'extraction de la droite $\frac{dV}{d(\ln I)} = f(I)$ (Figure 3-22 a) nous a permis de déterminer : $n = 15.96$ et $R_s = 565.16\Omega$.

La méthode d'extraction de la droite $\frac{dV}{dI} = f(1/I)$ (Figure 3-22 b) nous a permis de déterminer : $n = 15.88$ et $R_s = 582.10\Omega$.

3.3.3.2.2 Caractérisations capacité -tension C(V) :

La même procédure suivie précédemment et à partir de la Figure 3-23 nous a

permis d'obtenir : $N_a = -\frac{2}{a^2 \varepsilon_{sc} q (\text{tg} \alpha)} = 8.29 * 10^{15} \text{ cm}^{-3}$,

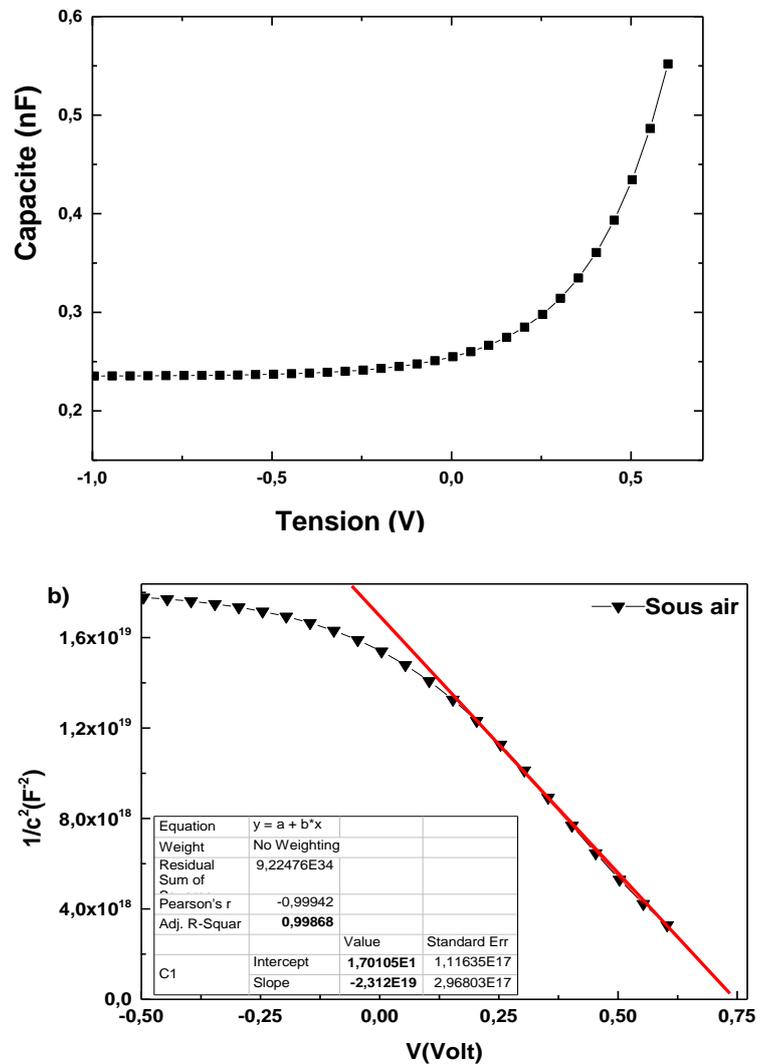


Figure 3-23 : a) Capacité totale en fonction de la tension C(V) et b) l'inverse du carré de la capacité en fonction de la tension C⁻² (V) de la structure Pd/Si avec S=25mm².

Les valeurs des paramètres électriques extraites des deux structures sont résumées dans le Tableau 3-3 suivant :

Tableau 3-3 : Valeurs des paramètres électriques extraites des deux structures élaborées.

Structure	Pd/CH _x /PSi/Si	Pd/Si.
<i>n</i>	5.19	10.89
<i>I_s</i> (A)	3.51*10 ⁻⁶	2.35*10 ⁻⁶
<i>N_a</i> (cm ⁻³)	4.35*10 ¹⁶	8.29*10 ¹⁵
<i>R_s</i> (Ω)	44.25	565

Ce tableau montre clairement l'amélioration des propriétés électriques avec l'ajout de CH_x, Pd et PSi (la structure Pd/CH_x/PSi/Si). Ceci se traduit par une diminution *R_s* et *n* des propriétés importantes pour la détection de gaz.

3.3.3.3 Caractérisations électriques des structures sous hydrogène (Application capteur de gaz) :

3.3.3.3.1 Caractérisations électriques des structures (Pd/CH_x/PSi/Si) :

Nous présentons sur la Figure 3-24 la courbe donnant la variation du courant en fonction du potentiel appliqué avant et après injection de H₂.

L'introduction de l'hydrogène dans la chambre de détection diminue le courant pour toute la plage de tension appliquée. Cette diminution du courant montre que la structure Pd/CH_x/PSi/Si réagit avec l'hydrogène. De même cette diminution montre le caractère réducteur de H₂.

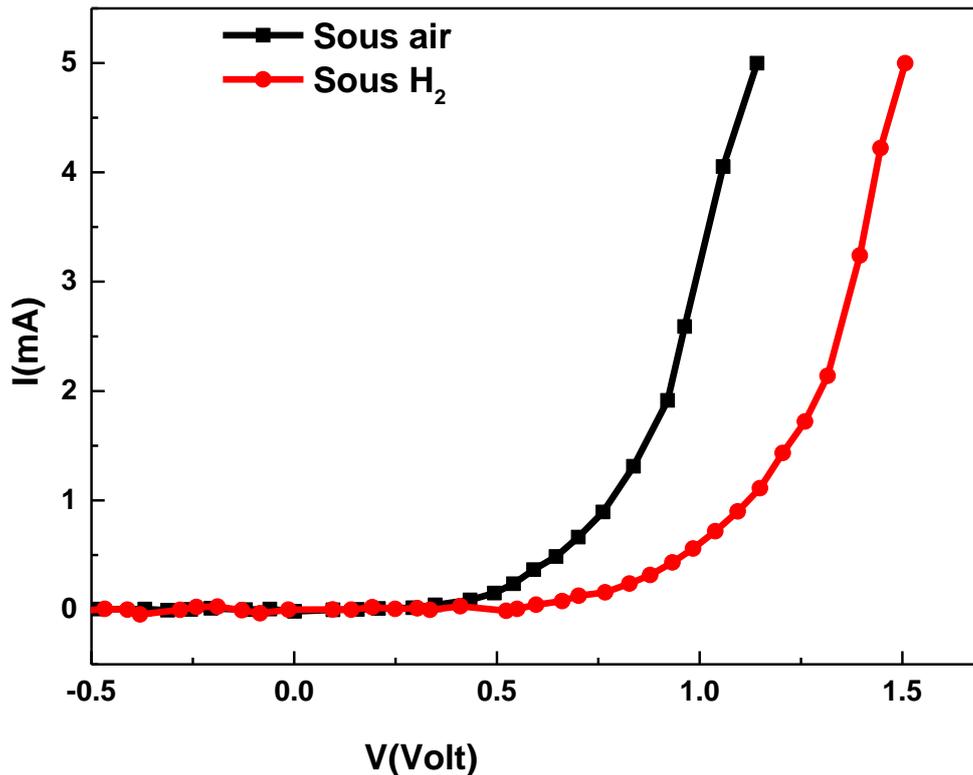


Figure 3-24: Réponse de la structure Pd/CH_x/PSi/Si après injection d'hydrogène à T ambiante et une pression d'hydrogène 0.2 bar.

Dans le but de comprendre le changement dans la conduction de la surface en présence de l'hydrogène un calcul des paramètres électriques de la structure Pd/CH_x/PSi/Si en présence de H₂ a été réalisé.

3.3.3.3.2 Caractérisations courant-tension I(V) de la structure Pd/CH_x/PSi/Si en présence de H₂ :

La méthode d'extraction de la droite $\ln(I)=f(V)$ (Figure 3-25) nous a permis de déterminer les valeurs de n et I_s . Nous avons trouvé :

$$\begin{cases} n = \frac{q}{kt} \frac{dv}{d \ln(I)} = \frac{1}{0.025} \frac{1}{\text{tg} \alpha} = 8.19 \\ I_s = \exp(\beta) = 4.821 * 10^{-6} \text{ A} \end{cases}$$

Le résultat de la modélisation à l'échelle linéaire donne directement les valeurs suivantes : $n = 8.77$ et $I_s = 5.6624 * 10^{-6} \text{ A}$

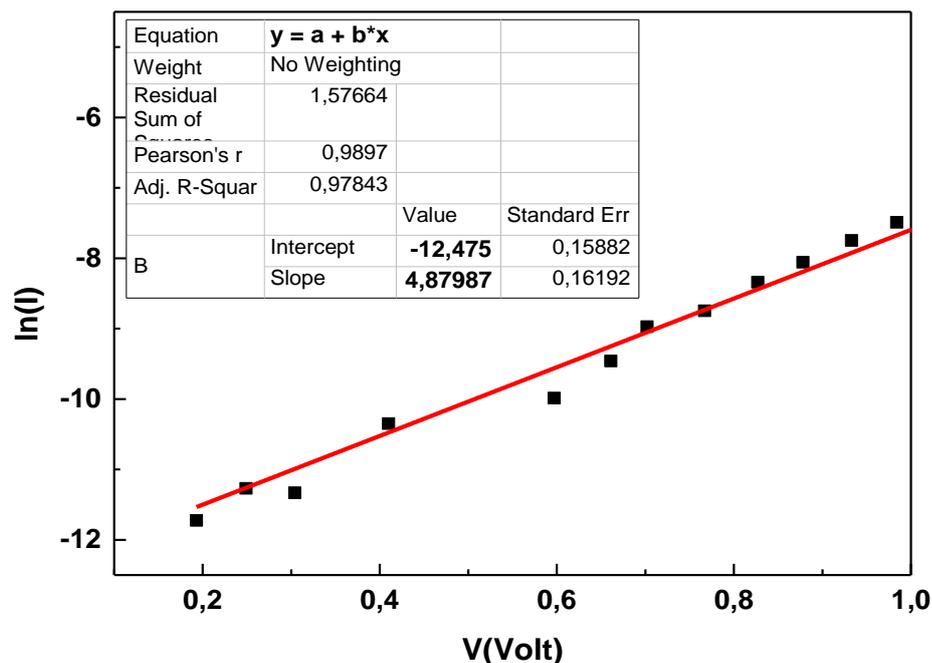


Figure 3-25 Caractéristique courant-tension de la structure Pd/CH_x/PSi/Si sous H₂ à la température ambiante représentée en échelle logarithmique.

La résistance série et le facteur d'idéalité sont déterminés à partir de la modélisation de la courbe $\frac{dV}{d(\ln I)}$ en fonction de $(1/I)$ (Figure 3-26). Ceci donne $n = 5.28$ et $R_s = 135.43 \Omega$.

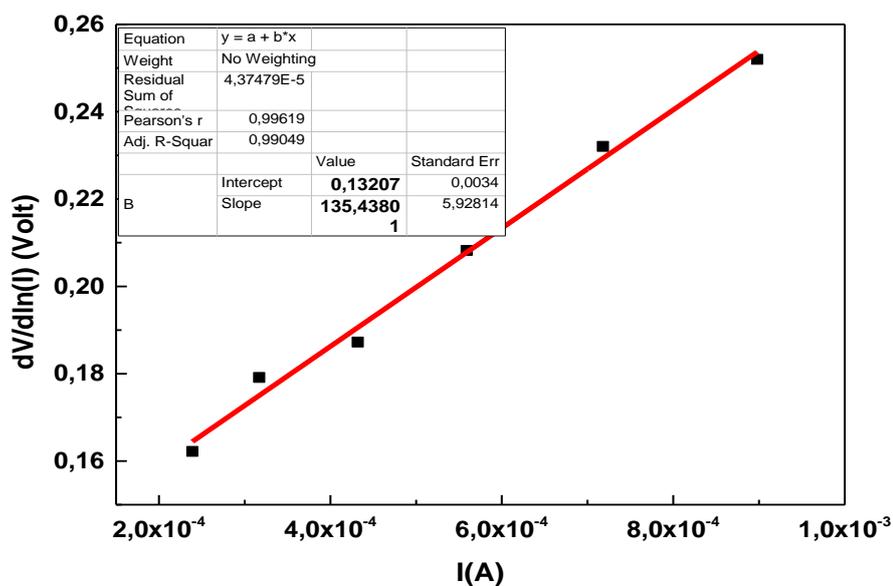


Figure 3-26 : Détermination de R_s et du facteur d'idéalité n pour la structure

$$\text{(Pd/CH}_x\text{/PSi/Si)} \text{ sous H}_2 \text{ en utilisant } \frac{dV}{d(\ln I)} = f(I) .$$

3.3.3.3 Caractérisations capacité-tension C(V) de la structure Pd/CH_x/PSi/Si en présence de H₂ :

La Figure 3-27 présente les variations de la capacité en fonction de la tension. Les valeurs de la courbe C(V) de la structure Pd/CH_x/PSi/Si changent en présence de l'hydrogène.

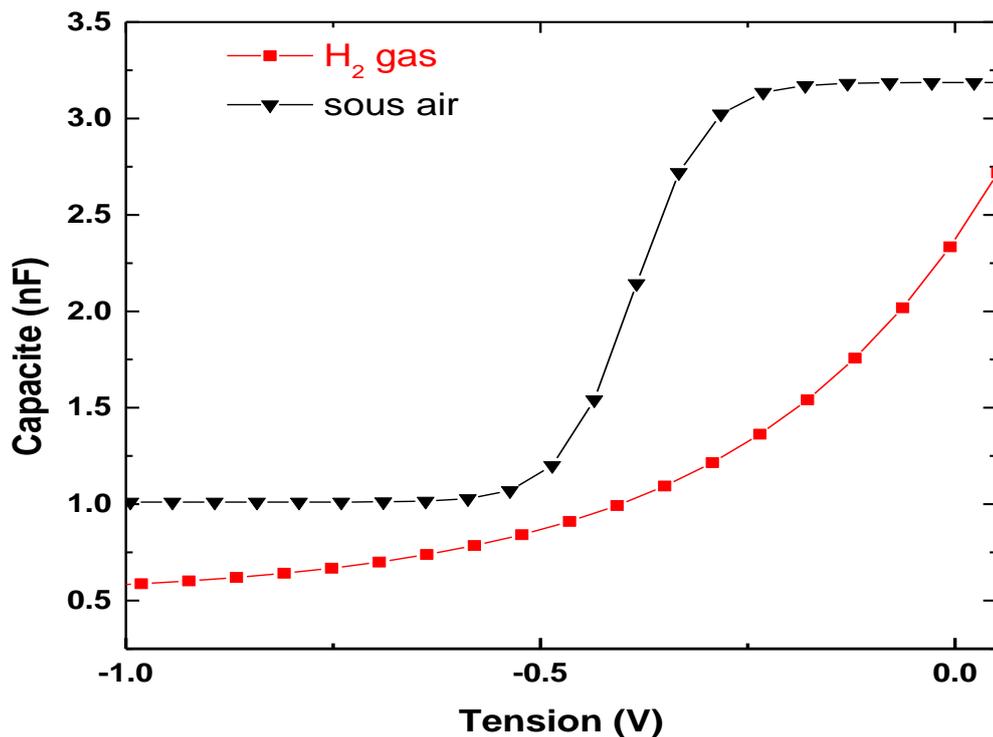


Figure 3-27 : Caractéristique C(V) avant et après injection d'hydrogène pour la structure : Pd/CH_x/PSi/Si à T ambiante et à pression d'hydrogène 0.2 bar.

La capacité décroît avec la tension pour une polarisation négative. On assiste à un changement important de la capacité quand la polarisation passe de -0.15 à -1 V ce qui peut être expliqué par un changement de la concentration des (porteurs de) charges et par conséquent un élargissement de la zone d'espace de charge. La valeur de la concentration des accepteurs N_a après injection d'hydrogène est déterminée à partir de la courbe C^{-2} (V) (Figure 3-28.)

$$N_a = -\frac{2}{a^2 \varepsilon_{sc} q (\operatorname{tg} \alpha)} = 5.8 * 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

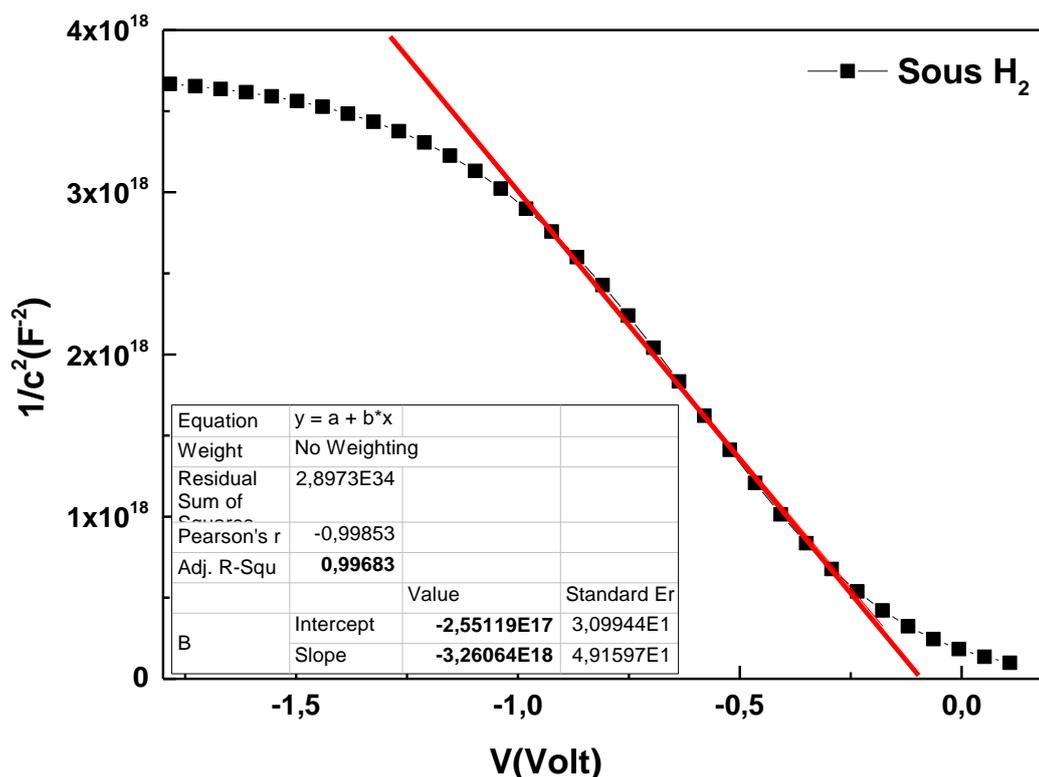


Figure 3-28 : L'inverse du carré de la capacité en fonction de la tension C^{-2} (V) de la structure Pd/CH_x/PSi/Si sous H₂ (S=25 mm²).

Les valeurs des paramètres électriques extraites de la structure Pd/CH_x/PSi/Si avant et après exposition de l'hydrogène sont récapitulées dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-4 : Valeurs des paramètres électriques extraites de la structure Pd/CH_x/PSi/Si avant et après injection de H₂.

Structure : Pd/CH _x /PSi/Si	Paramètres	Sous air	Sous H ₂
	n	5.19	8.77
	I_s (A)	$3.51 \cdot 10^{-6}$	$5.66 \cdot 10^{-6}$
	R_s (Ω)	44.25	135.43
	N_a cm ⁻³	$4.35 \cdot 10^{16}$	$8 \cdot 10^{16}$

On peut noter que l'introduction de gaz réducteur (H₂) dans la chambre à gaz provoque une augmentation de la barrière de potentiel et par conséquent une réduction de la conductivité de la structure [80]. Il apparaît aussi que compte tenu du caractère réducteur de (H₂), le facteur d'idéalité augmente.

3.3.3.4 Caractérisations électriques des structures (Pd/Si) en présence de H₂ (Réponse électrique sous H₂) :

Nous présentons sur la Figure 3-29 la courbe donnant la variation du courant en fonction du potentiel appliqué avant et après injection de H₂.

Nous remarquons que le courant diminue en présence de H₂ ce qui indique d'une part que la structure a réagi en présence de gaz, et que d'autre part H₂ se comporte comme un gaz réducteur.

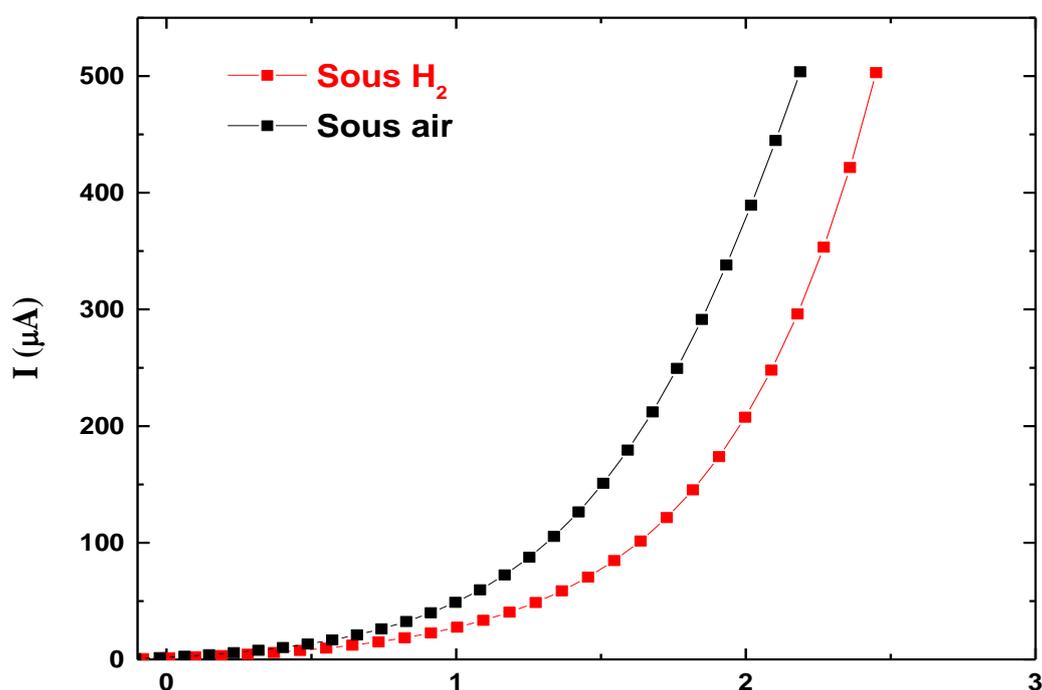


Figure 3-29 : Réponse de la structure Pd/Si après injection d'hydrogène à T ambiante et une pression d'hydrogène 0.2 bar.

L'exécution des mêmes étapes utilisées précédemment dans l'extraction des paramètres électriques sur la structure Pd/CH_x/PSi/Si à partir de la caractéristique courant-tension sont appliquées à la structure Pd/Si en présence de l'hydrogène pour comprendre le changement dans la conduction de la surface.

3.3.3.4.1 Caractérisations capacité-tension $C(V)$ de la structure Pd/Si en présence de H_2 :

La Figure 3-30 présente les variations de la capacité en fonction de la tension de polarisation. Les valeurs de la capacité $C(V)$ de la structure Pd/Si changent en présence de l'hydrogène. Le même comportement est observé pour la structure Pd/Si que celui de la structure Pd/CH_x/PSi/Si. D'autre part la comparaison des courbes $C(V)$ montre que la variation de la capacité (ΔC) pour la structure Pd/CH_x/PSi/Si obtenue à un potentiel de -1 V est 32 fois supérieures à celle obtenue pour la structure Pd/Si. Cela indique que le transfert de charge est moins important pour la structure Pd/Si que la structure Pd/CH_x/PSi/Si.

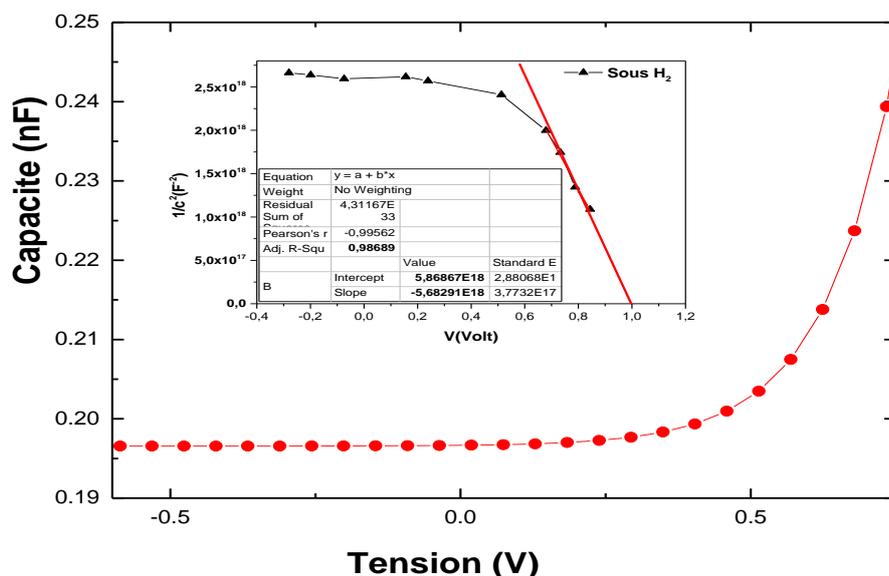


Figure 3-30 : Caractéristique $C(V)$ et $C^{-2}(V)$ après injection d'hydrogène pour la structure Pd/Si à Température ambiante et à pression d'hydrogène 0.2 bar ($S=25\text{mm}^2$).

Les valeurs des paramètres électriques extraites de la $I(V)$ et de la $C(V)$ pour la structure Pd/Si avant et après exposition de l'hydrogène sont récapitulées dans le Tableau 3-5.

Tableau 3-5 : Valeurs des paramètres électriques extraites de la structure Pd/Si avant et après injection de H₂.

	Paramètres	Sous air	Sous H ₂
Structure : Pd/Si	n	10.89	12.75
	I_s (A)	$2.35 \cdot 10^{-6}$	$1.757 \cdot 10^{-6}$
	N_a cm ⁻³	$8.29 \cdot 10^{15}$	$3.3 \cdot 10^{15}$
	R _s (Ω)	565	73.85

Les résultats montrent une variation des paramètres électriques en présence de H₂ ce qui indique un changement dans la conduction de la surface en présence de l'hydrogène.

3.3.4 Performance des structures réalisées :

3.3.4.1 Sensibilité :

la sensibilité S d'un capteur est définie comme étant la variation

relative du courant :

$$s = \frac{|I - I_0|}{I_0} = \frac{|\Delta I|}{I_0} \quad (3.15)$$

Où : I_0 et I représente le courant avant et après l'exposition du capteur de gaz à l'hydrogène.

3.3.4.1.1 Sensibilité de la structure Pd/CH_x/PSi/Si :

La Figure 3-31 illustre la sensibilité de la structure à l'hydrogène en fonction du potentiel appliqué de la structure Pd/CH_x/PSi/Si [80].

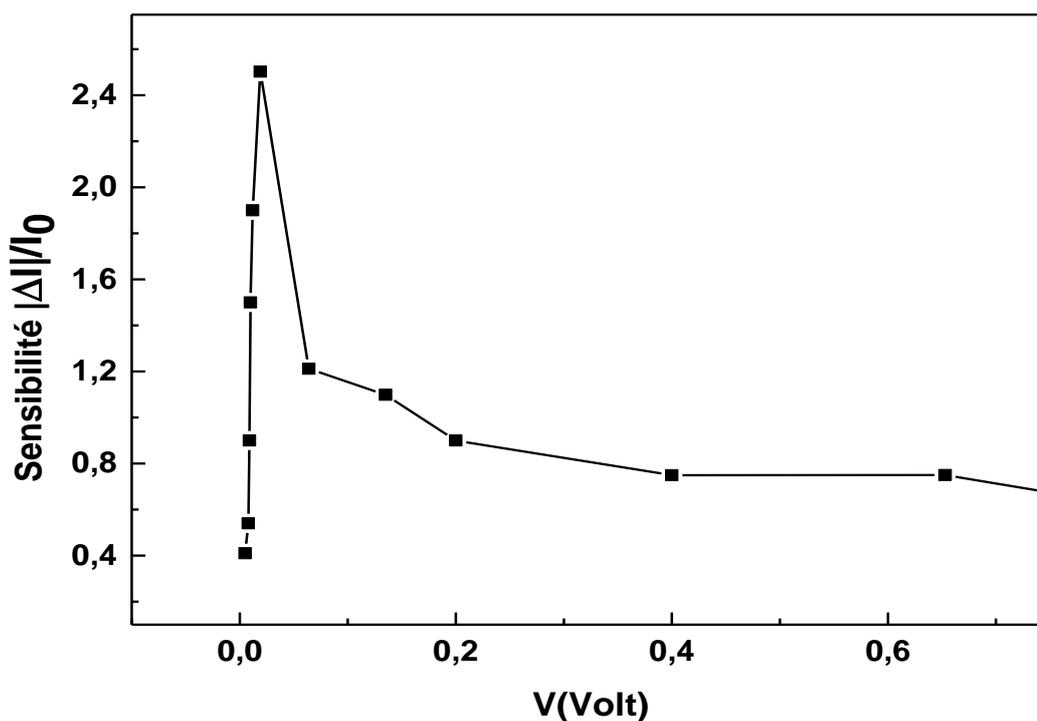


Figure 3-31: sensibilité de la structure Pd/CH_x/PSi/Si à l'hydrogène en fonction du potentiel appliqué.

Nous remarquons que la structure présente une sensibilité maximale ($S=2.5$) pour une faible tension de polarisation (20 mV) correspondant au potentiel de fonctionnement optimal. Cela indique que le capteur peut fonctionner à faible polarisation avec une moindre consommation d'énergie.

3.3.4.1.2 Sensibilité de la structure Pd/Si :

La sensibilité de la structure Pd/Si (Figure 3-32) montre une augmentation rapide de la sensibilité avec le potentiel pour atteindre un maximum de $V=35\text{mV}$, puis décroît.

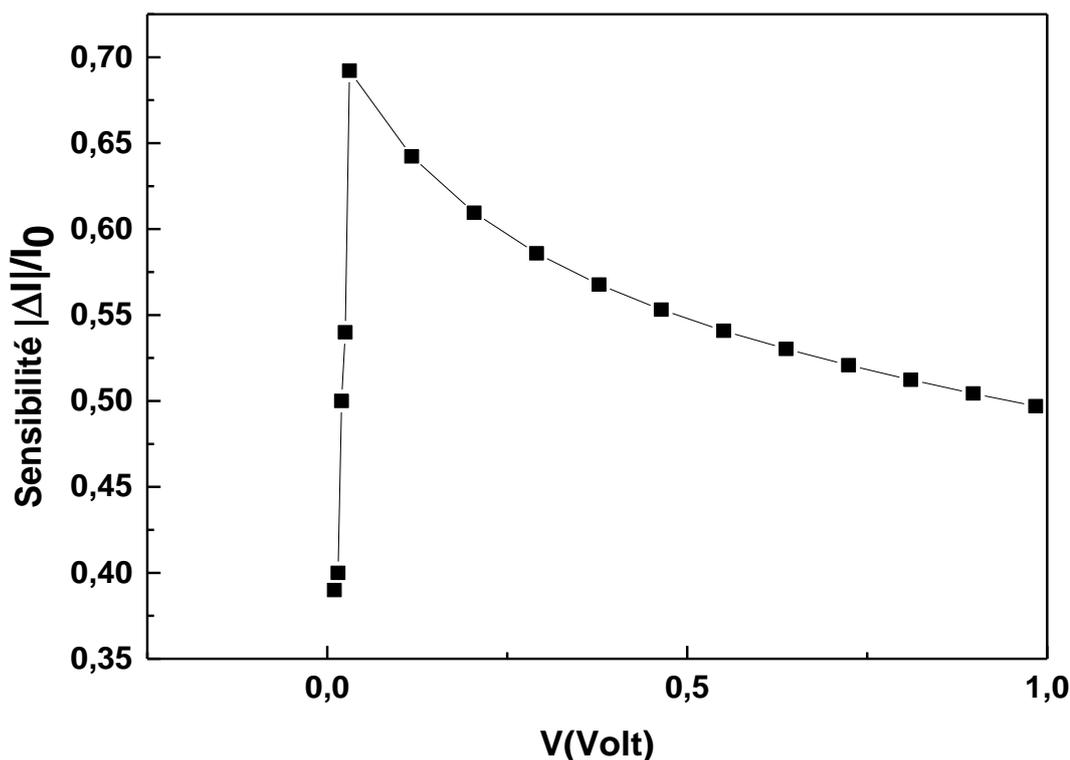


Figure 3-32: Sensibilité de la structure Pd/Si à l'hydrogène en fonction du potentiel appliqué.

La comparaison des variations de courant des deux structures lors de leurs expositions à H_2 , à une tension donnée, montre une augmentation remarquable de la variation de courant du capteur Pd/CH_x/PSi/Si. La variation de courant (ΔI) de la structure Pd/CH_x/PSi/Si obtenue à un potentiel de 1,5 V est environ 23 fois supérieures à celle obtenue pour la structure Pd/Si dans les mêmes conditions. Cela montre que Pd/CH_x/PSi/Si est plus sensible à l'hydrogène que la structure Pd/Si. Ceci est dû à l'augmentation de la surface spécifique de la couche poreuse. De plus, on remarque qu'à une tension appliquée de 1,5 V, la variation du courant est deux fois supérieure à celle de la structure sans dépôt de Pd (CH_x/PSi/Si), résultat obtenu dans une étude antérieure au sein du laboratoire CRTSE [73]. Cette amélioration de la sensibilité met en évidence le rôle de la couche du Pd dans la détection de l'hydrogène.

Le Tableau 3-6 résume les résultats obtenus de la sensibilité et du potentiel de fonctionnement optimal des différentes structures.

Il indique que les capteurs à base de silicium poreux peuvent fonctionner à faible polarisation (tension) avec des valeurs de sensibilité élevées

Tableau 3-6: Sensibilité et potentiel de fonctionnement optimal des différentes structures.

Structure	Sensibilité	Tension optimale de fonctionnement (mV)
Pd/CH _x /PSi/Si	2.5	20
CH _x /PSi/Si [81, 73]	1.3	30
Pd/Si	0.7	35

Comparées à la structure non poreuse Pd/Si, les structures poreuses Pd/CH_x/PSi/Si et CH_x/PSi/Si ont une sensibilité meilleure, ce qui leur confère une possibilité d'utilisation industrielle. Il apparait aussi que le dépôt de Pd sur la surface de la structure CH_x/PSi/Si améliore nettement la sensibilité du capteur de plus de deux fois par rapport à la structure non revêtue.

3.3.4.2 Temps de réponse et de recouvrement :

Deux autres paramètres qui décrivent la performance d'un capteur, c'est le temps de réponse et le temps de recouvrement définis précédemment en 2.5.1.6.

3.3.4.2.1 Temps de réponse et de recouvrement de la structure Pd/CH_x/PSi/Si:

La Figure 3-33 montre la réponse dynamique du capteur Pd/CH_x/PSi/Si sous une pression de 0,2 bar d'H₂ à une polarisation de 1.5V.

De ce graphe, on peut extraire le temps de réponse et de recouvrement de la structure Pd/CH_x/PSi/Si. Le courant récupère rapidement et complètement jusqu'à la valeur initiale. Les temps de réponse et de recouvrement sont 6s et 15s respectivement, indiquant une réponse très rapide du capteur.

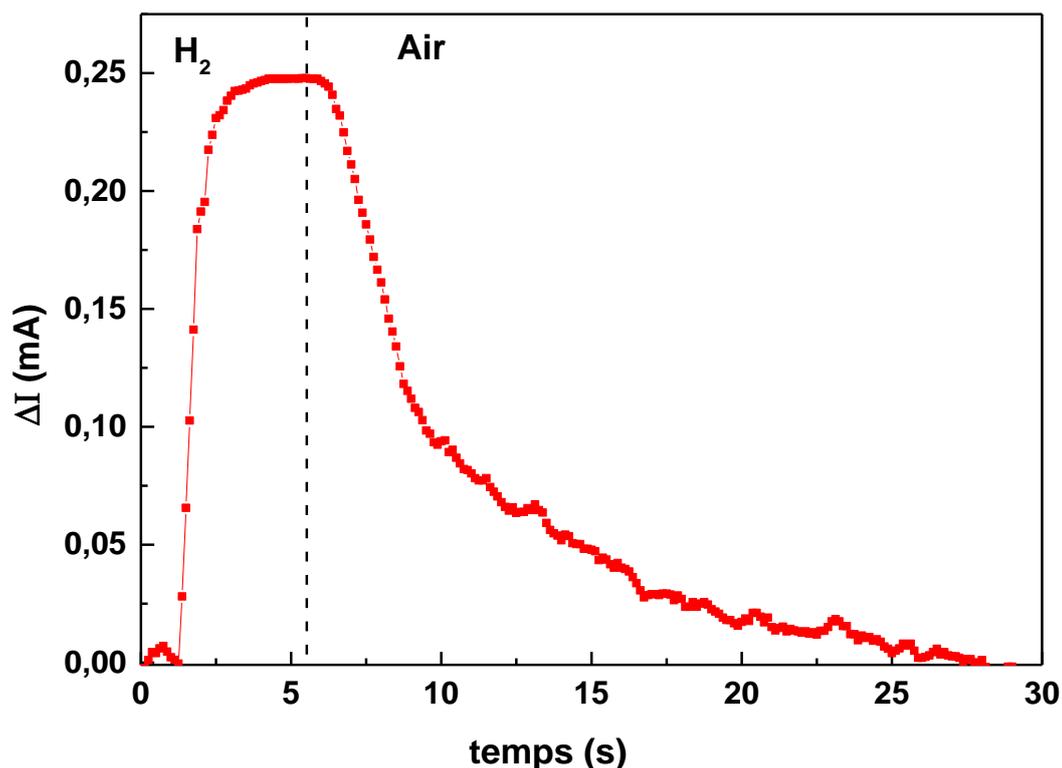


Figure 3-33 : Réponse dynamique de la structure Pd/CH_x/PSi/Si à l'hydrogène.

3.3.4.2.2 Temps de réponse et de recouvrement de la structure Pd/Si:

La Figure 3-34 représente la réponse dynamique de la structure Pd/Si. Les temps de réponse et de recouvrement sont de 19s et 40.25s respectivement et le courant ne retrouve pas complètement sa valeur initiale.

Une amélioration notable de la réponse de la structure Pd/CH_x/PSi/Si est observée. Une diminution du temps de réponse de la structure Pd/CH_x/PSi/Si d'environ 3 et 1.7 fois que celui des structures Pd/Si et CH_x/PSi/Si, respectivement.

Le temps de recouvrement de la structure Pd/CH_x/PSi/Si est plus petit d'environ 2.5 et 6 fois que celui des structures Pd/Si et CH_x/PSi/Si, respectivement.

En conséquence, une surface spécifique plus grande est un paramètre déterminant pour obtenir une adsorption et une désorption rapide du gaz hydrogène, et l'ajout de la couche catalytique du Pd a fortement contribué à l'amélioration de la réponse et par conséquent les performances du capteur.

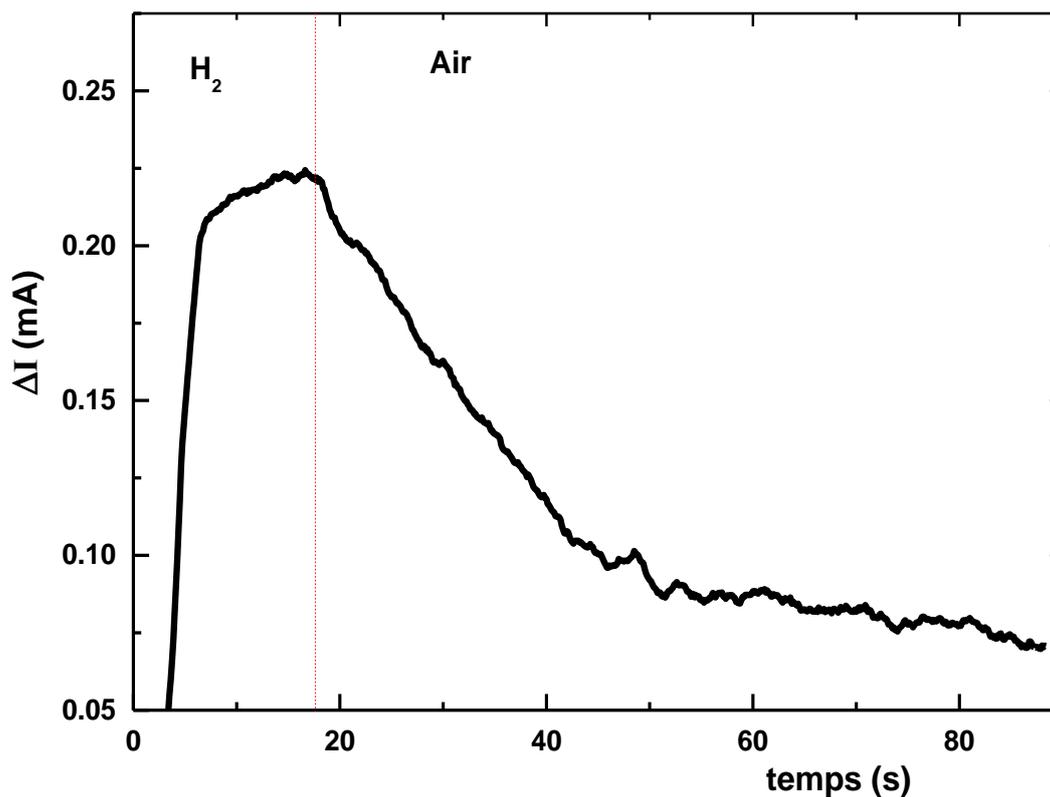


Figure 3-34 : Réponse dynamique de la structure Pd/Si à l'hydrogène.

Le Tableau 3-7 rassemble les valeurs du temps de réponse et de recouvrement des différentes structures.

Tableau 3-7: Temps de réponse et de recouvrement des trois structures.

Structures	Temps de réponse (s)	Temps de recouvrement (s)
Pd/CH _x /PSi/Si	6	15.35
Pd/Si	19	40.25
CH _x /PSi/Si [77,79]	10	100

3.3.5 Effet de la pression de H₂ sur les performances du capteur :

Les deux structures sont exposées à différentes pressions d'hydrogène. La Figure 3-35 montre la variation du courant (ΔI) en fonction de la pression du gaz H₂ pour les deux structures étudiées, à une tension appliquée $V = 1,5$ V.

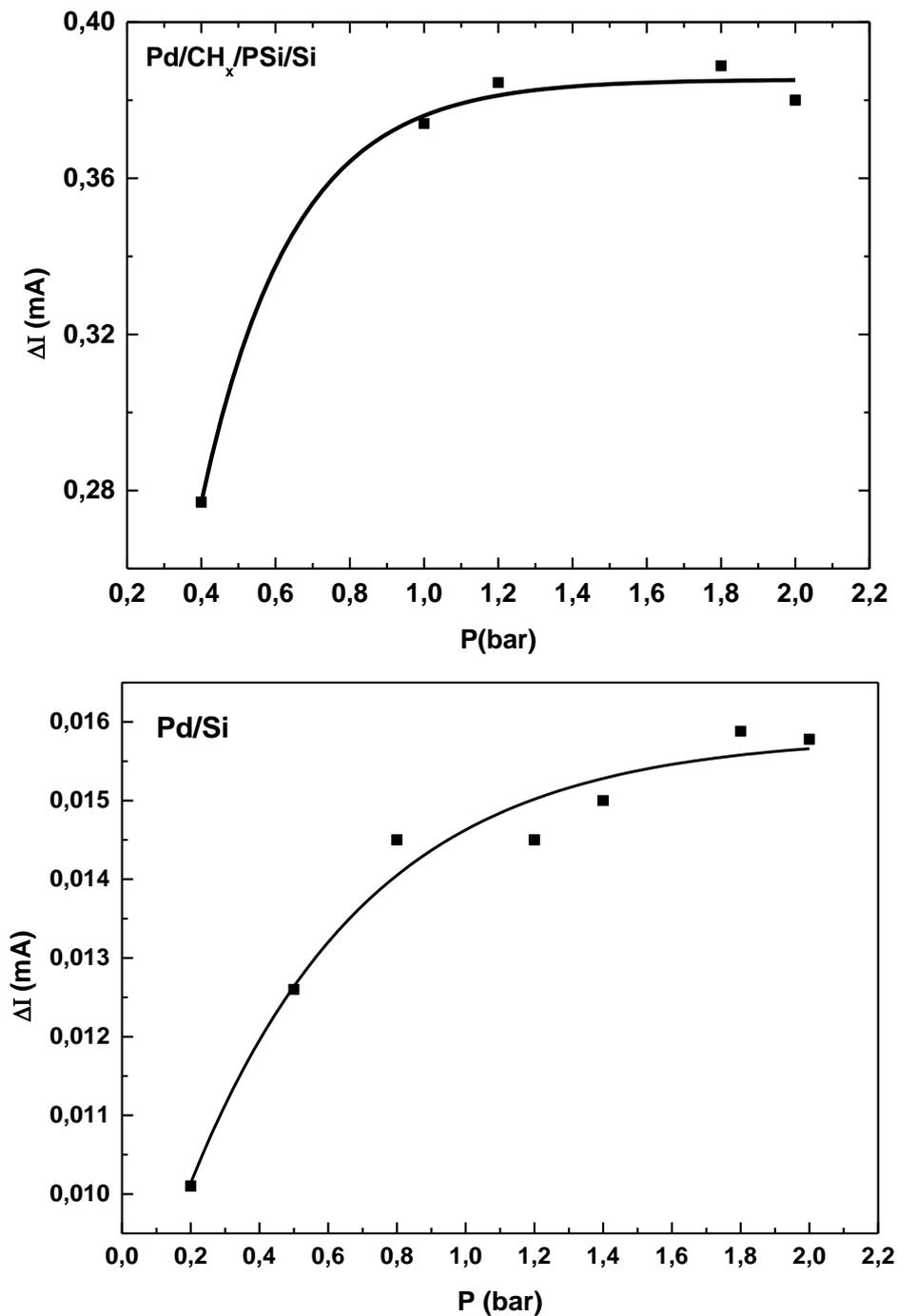


Figure 3-35 : Variation du courant ΔI des structures Pd/CH_x/PSi/Si et Pd/Si en fonction de la pression du gaz H₂ à une tension appliquée $V = 1.5$ V.

Nous remarquons que la variation du courant (ΔI) augmente considérablement sous la pression du gaz H_2 jusqu'à atteindre des valeurs maximales constantes pour des pressions à environ 1,2 et 0,8 bar pour les structures Pd/CH_x/PSi/Si et Pd/Si respectivement. La structure CH_x/PSi/Si se sature autour de 1500ppm (0.16 bar) et cela selon les travaux antérieurs [73,77]. Dans la plage de pression H_2 , la structure Pd/CH_x/PSi/Si présente des réponses en amplitude (ΔI) nettement plus élevées que celles des structures Pd/Si (Figure 3-35) où CH_x/PSi/Si.

3.3.6 Effet de l'épaisseur de la couche du palladium :

Différentes épaisseurs de couche de Pd ont été déposées sur CH_x/PSi/Si et étudiées afin de mieux comprendre le rôle du palladium et d'optimiser l'épaisseur de la couche déposée. Nous avons choisi des épaisseurs allant de [0 à 50 nm]. Les caractéristiques courant tension de la structure Pd/CH_x/PSi/Si avec différentes épaisseurs sous air et l'hydrogène sont illustrées dans la Figure 3-36. Comme on peut le voir sur cette figure, les caractéristiques courant-tension sont typiques d'une diode Schottky lorsque l'épaisseur est inférieure à 20 nm. Au-dessus de cette valeur, les caractéristiques courant-tension montrent un comportement ohmique avec une faible réponse pour la détection de H_2 . Cela peut être expliqué par la quantité de Pd déposée ($e > 20$ nm). À partir de cette épaisseur se forme une couche métallique, homogène, uniforme et épaisse de palladium qui couvre totalement la surface. Cette couche de Pd forme un écran qui empêche le gaz H_2 de pénétrer dans les pores d'où l'absence du rôle catalytique du palladium.

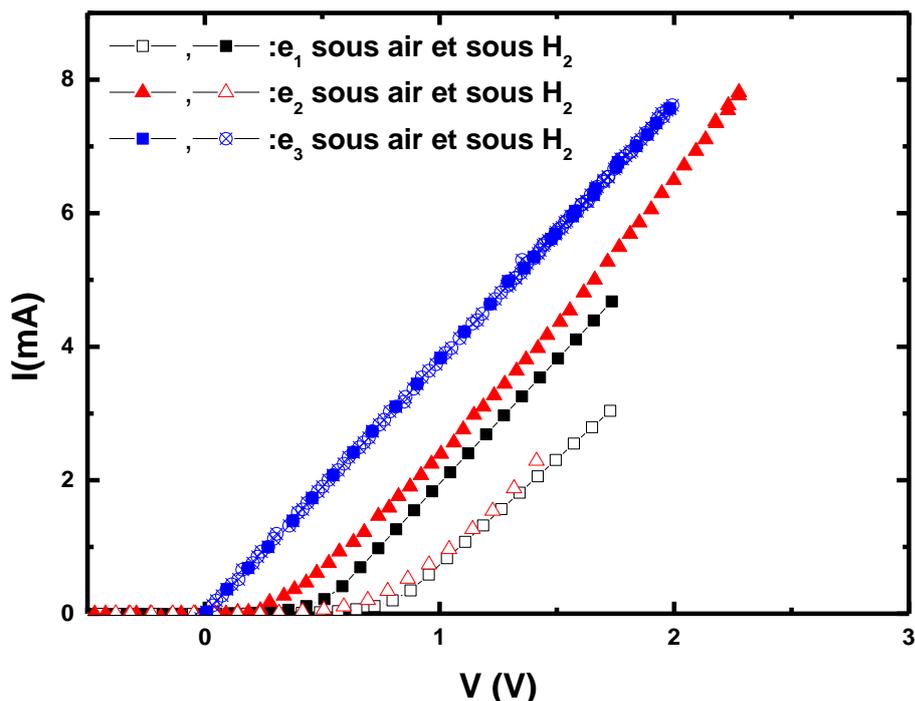


Figure 3-36: Effet de la couche déposée du Pd sur la caractéristique $I(V)$. Sous air et sous pression de H_2 de 0.2 bar ; $e_1=10\text{nm}$, $e_2=14\text{nm}$ et $e_3=20\text{nm}$.

La sensibilité de la structure Pd/ CH_x /PSi/Si pour différentes épaisseurs de Pd et sous la même pression de gaz est représentée sur la Figure 3-37.

Nous observons :

- La quantité du palladium déposé est un paramètre important qui influe sur la sensibilité des capteurs.
- La sensibilité maximale est obtenue pour une épaisseur de palladium de 10 nm.
- Au-delà de 20nm, le capteur n'est plus sensible à l'hydrogène (L'effet catalytique n'est plus efficient).
- L'amélioration de la réponse dynamique et des temps de récupération de la structure e1 produit une adsorption et désorption rapide de l'hydrogène.

Il est recommandé donc de déposer une couche mince de palladium sur la surface du silicium poreux pour avoir des capteurs qui présentent les meilleures réponses à l'hydrogène.

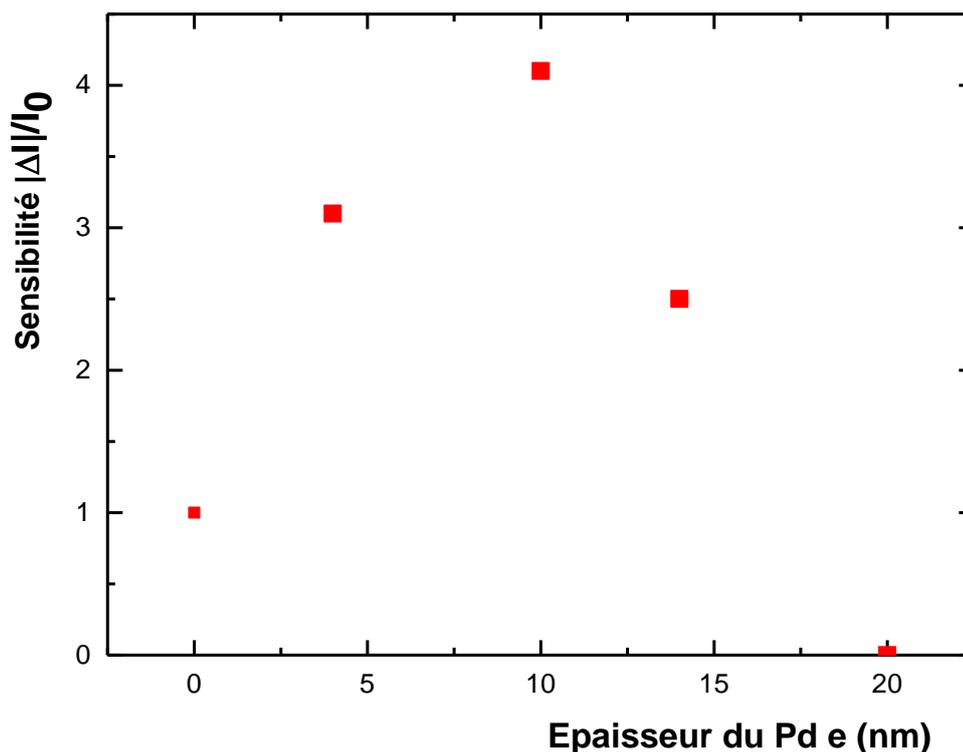


Figure 3-37: Variation de la sensibilité du capteur Pd/CH_x/PSi/Si en fonction de l'épaisseur de la couche déposée Pd. Pression de H₂ appliquée est de 0.2 bar.

3.3.7 Mécanisme de détection de l'hydrogène et rôle de la couche du palladium :

Afin de comprendre le rôle du palladium et l'effet de l'adsorption d'hydrogène sur la couche du palladium déposé sur du silicium poreux, une comparaison des performances des différentes structures : Pd/CH_x/PSi/Si, CH_x/PSi/Si et Pd/Si sont résumé dans le Tableau 3-8.

Tableau 3-8 : Résumé des performances des différentes structures.

Structures	Pd/CH _x /PSi/Si	CH _x /PSi/Si	Pd/Si
		[77,79]	
Paramètres			
Sensibilité	2.5	1.3	0.7
Tension de fonctionnement (mV)	20	30	35
Temps de réponse (s)	6	10	19
Temps de recouvrement (s)	15.35	100	40.25

Nous remarquons une amélioration des performances de détection de l'hydrogène par des structures, à base du silicium poreux, couvertes d'une couche catalytique de palladium.

La différence de sensibilité à l'hydrogène du silicium poreux avec et sans Pd peut être expliquée par le modèle d'une hétérojonction métal/isolant/semiconducteur et la variation des distributions des porteurs libres de charges dans la zone de charge d'espace (l'interface métal/semi conducteur). Le dépôt du Pd sur la structure CH_x/PSi/Si diminue la résistance électrique. En effet, lorsque l'hydrogène est introduit dans le système, les molécules d'hydrogène sont dissociées en atome d'hydrogène à la surface du Pd (grâce à ses propriétés catalytique) et puis diffusent, avec un grand coefficient de diffusion, dans le réseau [85,119,120]. Cela donne naissance à trois phénomènes qui se produisent simultanément :

- Premièrement, la résistance électrique du palladium augmente en raison de l'adsorption d'hydrogène [119] par conséquent, une augmentation de la résistivité des parties du trajet du courant qui traverse la barrière de Schottky entre la couche des grains de palladium et silicium poreux.

- Deuxièmement, et selon Litovchenko [85] les atomes dissociés d'hydrogène forment des dipôles et par conséquent, une couche polarisée est formée au niveau de l'interface métal-silicium poreux et provoquent une augmentation de la barrière d'énergie à l'interface du métal /CH_x/silicium poreux (Figure 3-38). Ce phénomène augmente la résistivité du trajet du courant qui traverse la couche du silicium poreux.

- Troisièmement, les paramètres du réseau de Pd montrent une augmentation graduelle continue avec l'augmentation de la quantité d'hydrogène adsorbée (phénomène d'expansion du Pd [119, 120]). Ainsi, les particules de palladium qui ont une distance suffisamment proche se rejoignent après l'adsorption d'hydrogène et les trajets du courant (à travers la couche Pd/PSi) sont éliminés. Suite à cette élimination, le courant électrique augmente.

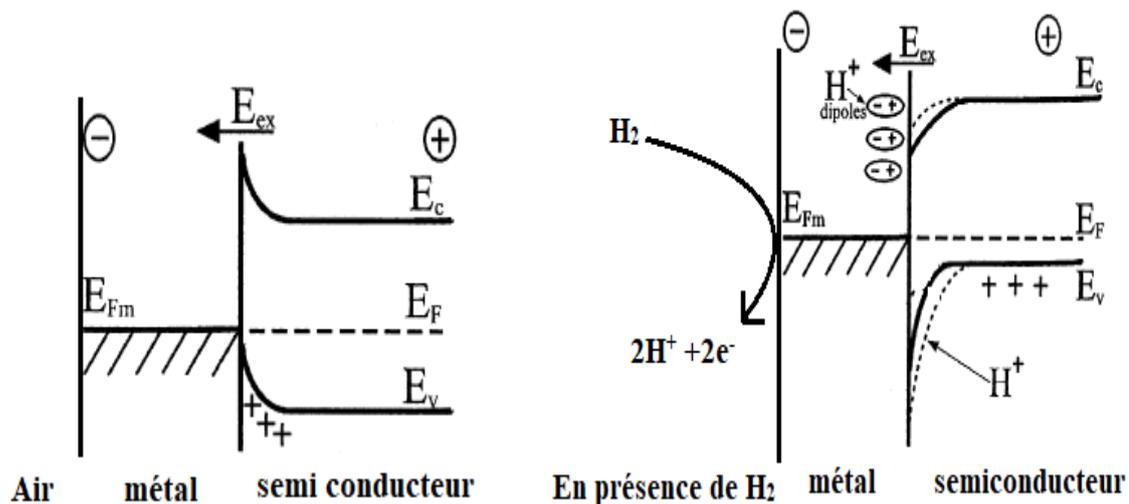


Figure 3-38 : Diagramme de bande d'énergie pour la structure Pd-MIS à l'air et au contact de H₂.

Le Pd déposé n'est pas le facteur unique qui agit favorablement sur la détection de H₂. Il ressort clairement de la comparaison des performances des capteurs obtenues à base du silicium poreux que la couche poreuse augmente considérablement la surface disponible à l'adsorption du gaz.

CHAPITRE 4
CALCUL AB INITIO DES PROPRIETES
STRUCTURALES, ELECTRONIQUES ET
VIBRATIONNELLES DU SILICIUM POREUX

4 CALCUL AB INITIO DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES ET VIBRATIONNELLES DU SILICIUM POREUX

4.1 Introduction :

Les performances des capteurs de gaz notamment la sensibilité, la rapidité, la stabilité, la sélectivité et la reproductibilité de la réponse sont étroitement dépendants du matériau utilisé et tout particulièrement de sa composition, de sa morphologie à l'échelle nanométrique et de son état de surface.

Pour comprendre les mécanismes qui se produisent à la surface de la couche sensible de notre capteur de gaz qui est celle du silicium poreux, nous nous plaçons à l'échelle atomique par une étude *ab-initio*. Les calculs DFT utilisés dans ce chapitre vont nous permettre de décrire très précisément, les propriétés structurales, électronique, élastique et vibrationnelle de la couche sensible du capteur. Néanmoins, cette méthode est très lourde en calculs et le système simulé doit être limité à un certain nombre d'atomes et à la couche du silicium poreux seule.

Dans une première partie de ce chapitre, nous avons sélectionné les meilleures conditions de calcul pour l'étude de la structure du silicium poreux en fonction de la porosité.

Dans ce travail, l'énergie de formation, les paramètres de maille, les longueurs de liaison sont calculés pour les différentes structures en se basant sur le modèle géométrique supercellule périodique.

L'impact de la porosité sur les propriétés du P_{Si} est évalué à partir des valeurs de bandes interdites, de la structure de bande, de la densité d'état et de l'analyse infrarouge.

4.2 Détails de calcul :

Le calcul *ab-initio* utilisé est basé sur la méthode pseudo-potentielle et d'ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) périodique implémentée dans le code de calcul CASTEP [28,29]. La fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation est traitée avec l'approximation gradient généralisé (GGA). Le modèle géométrique utilisé est le modèle de supercellule. Les calculs sont effectués en utilisant la méthode du champ self consistent (SCF).

4.2.1 Modèle géométrique

Le silicium poreux est représenté par le modèle géométrique : supercellule périodique [121,122]. Le point de départ est une maille conventionnelle type diamant (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$) qui contient 8 atomes de silicium. La supercellule de silicium est obtenue par doublement de la maille précédente dans les 2 directions x et y ce qui forme 4 mailles du silicium de 32 atomes convenables à nos moyens disponibles de calcul. Le paramètre de maille est fixé initialement à la valeur expérimentale du bulk de $2*5.43 \text{ \AA}$ soit $10,32\text{\AA}$ pour la supercellule dans la direction de x et y. Ce choix des valeurs fixes proches de l'expérimentale est justifié par le nombre élevé de paramètres à optimiser ce qui va augmenter la complexité et le temps du calcul *ab-initio*. La supercellule créée ($2*2*1$) représentée en Figure 4-1 permet de modéliser des structures poreuses à partir de la supercellule avec différentes porosités. Pour les obtenir, nous enlevons un nombre d'atomes de silicium donné suivant la direction (001) au centre de la supercellule.

La porosité P est définie comme étant le rapport entre le nombre enlevé et le nombre total d'atomes de silicium dans la supercellule, elle est donnée par :

$$P(\%) = \frac{\text{nombre des atomes Si enlevé}}{\text{nombre totale des atomes Si dans la supercellule}} * 100 \quad (4-1)$$

Du moment qu'il y a plusieurs porosités à réaliser dans cette supercellule, nous avons retenu uniquement les porosités de même groupe de symétrie d'espace pour réduire les paramètres à optimiser. Cette limitation ne laisse la possibilité de

créer que cinq porosités. Ainsi, un nombre de 1, 5, 9, 13 et 15 des atomes du Si a été enlevé pour produire des porosités de 3.12, 15.62, 28.12, 40.62 et 46.87%, respectivement (Figure 4-1). Pour éviter tous les phénomènes qui se produisent à la surface des pores, nous avons saturé les liaisons pendantes de la surface des pores par des atomes d'hydrogène pour éviter les phénomènes d'oxydation, de reconstruction, et le déséquilibre de charge [123].

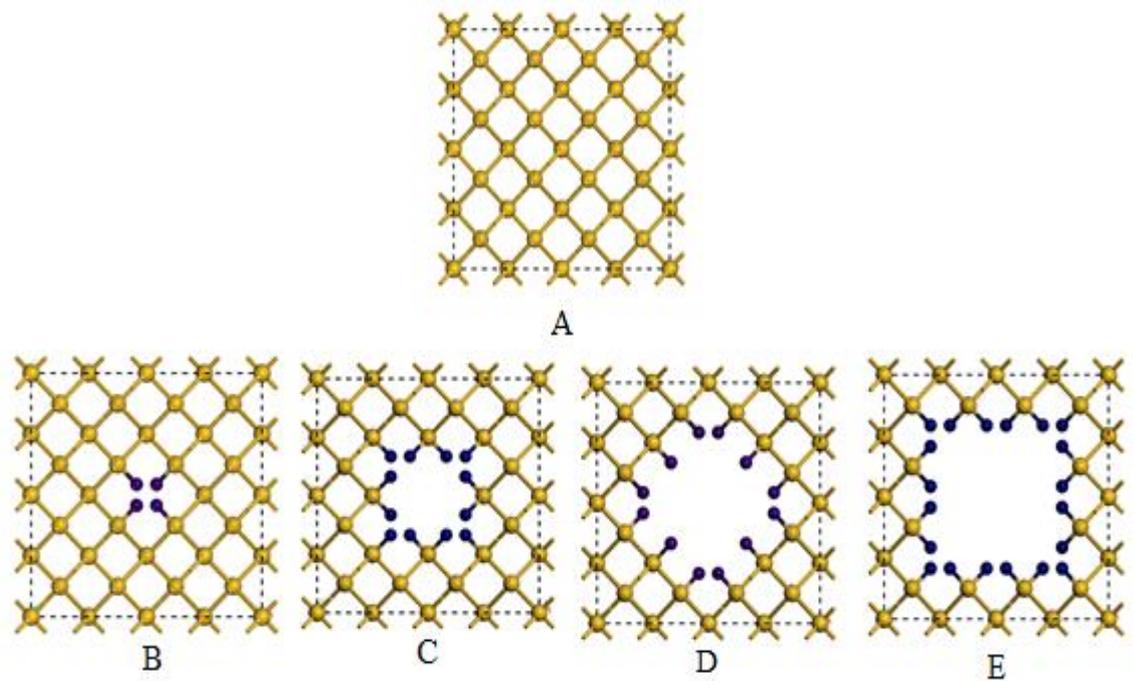


Figure 4-1: Modèle silicium poreux : A représente une supercellule de 32 atomes (bulk c-Si), et B, C, D et E représentent le silicium poreux avec saturation totale d'hydrogène pour les porosités 3.125%, 15.625%, 28.125%, et 40.625%, respectivement. Les sphères de couleur jaune et bleu désignent respectivement les atomes Si et H.

Les cinq porosités ainsi obtenues ont été utilisées dans l'étude de l'influence de la porosité sur les propriétés physiques du silicium poreux. La périodicité infinie du cristal est assurée par les conditions de périodicité.

Le *Tableau 4-1* présente le nombre d'atomes de silicium enlevés, le nombre d'atomes de silicium restant, le nombre d'atomes d'hydrogène rajoutés et la porosité produite dans chaque supercellule.

Tableau 4-1: Nombre d'atomes de silicium enlevés, restantes, d'hydrogène rajoutés et la porosité produite dans chaque porosité

Porosité	$n_{\text{Si}^{\text{enlevé}}}$	$n_{\text{Si}^{\text{restant}}}$	$n_{\text{H}^{\text{rajouté}}}$
3.12%	1	31	4
15.62%	5	27	12
28.12%	9	23	15
40.62%	13	19	20
46.87%	15	17	20

4.2.2 Conditions de calcul :

Dans nos calculs nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) pour décrire la fonctionnelle d'échange et de corrélation. La base d'onde plane en association avec un pseudopotentiel est utilisée pour décrire les fonctions d'onde.

Deux pseudopotentiels atomiques ont été choisis pour traiter l'interaction électron-ion : pseudopotentiels ultra doux de Vanderbilt a été utilisé pour optimiser la structure et étudier les propriétés électroniques et celle du pseudo-potentiels à norme conservée utilisée pour étudier les propriétés vibrationnelles. On cite que la bibliothèque Materials Studio (Accelrys) est la source de ces pseudo-potentiels.

La configuration électronique du silicium et de l'hydrogène considérés dans notre calcul est celle des électrons de valence Si : $3s^23p^2$; H : $1s^1$.

Des critères de convergence ont été fixés pour des calculs d'optimisation géométrique (les coordonnées internes) exécutés selon l'algorithme BFGS [124,125] (Tableau 4.2). Cet algorithme est basé sur la convergence de quatre paramètres cités dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4-2: Critères de convergence de l'optimisation géométrique

Critères de convergences	
Tolérance de convergence d'énergie totale.	10^{-7} eV/atome
Tolérance de convergence de déplacement atomique maximum	10^{-5} Å
Tolérance de convergence de force maximale agissant sur les atomes	0.002eV/Å
Tolérance de convergence du stress maximal	0.02 Gp

En parallèle, le critère de convergence de l'énergie totale est de 10^{-7} eV pour le cycle SCF.

4.2.2.1 Energie de coupure E_{cutoff} :

Le choix du nombre d'ondes planes entrant dans la décomposition de la fonction d'onde est capital pour la qualité de nos résultats. La taille de la base d'onde plane est déterminée par l'énergie de coupure E_{cutoff} qui doit satisfaire un arrangement compromis entre le temps et la précision du calcul. Plus précis seront les résultats et plus longs seront les temps de calcul.

Les optimisations que nous avons effectuées ont abouti à une valeur de $E_{\text{cutoff}} = 900$ eV. Cette valeur est utilisée pour toutes les porosités étudiées et cela, car les différentes porosités adoptent la même structure cristalline tétragonale, avec des paramètres de mailles proches.

L'utilisation du pseudopotentiel à norme conservée pour les calculs des IR nécessite cette grande valeur de E_{cutoff} pour avoir de bons résultats.

4.2.2.2 Echantillonnage en points k :

Un autre point crucial pour la qualité et la précision de notre calcul est le nombre fini de points k dans la zone de Brillouin. Pour choisir ce dernier, le maillage du Monkhorst-Pack a été adopté et il consiste à choisir un nombre de points spéciaux dans la zone de Brillouin irréductible tout en respectant la symétrie dans le réseau réciproque et la taille de la structure [33].

Dans notre cas, nous avons utilisé des supercellules où ($A = B = 2C$), c. a. d la dimension de la supercellule a été multipliée par deux le long de l'axe x et y et comme l'augmentation de la dimension dans l'espace réel correspond à une diminution de l'espace réciproque. Par conséquent, nous avons utilisé une grille de $1 \times 1 \times 3$ points-k du réseau Monkhorst-Pack.

Les tests de convergence de l'énergie totale en fonction du point k ont pris en considération le nombre de points-k dans l'espace du réseau réciproque, soit suffisant pour décrire ces supercellule dans un temps de calcul raisonnable.

On note que dans tous les calculs réalisés dans ce travail et dans le but de réduire le nombre de paramètres à optimiser et l'erreur commise (si on utilise différents paramètres) nous avons utilisé une énergie de coupure $E_{\text{cutoff}} = 900\text{eV}$ et une grille de $1 \times 1 \times 3$ points-k pour les différentes structures.

4.3 Propriétés structurales :

4.3.1 Silicium massif (Bulk) :

Afin de valider le choix de la précédente méthode de calcul, nous avons d'abord comparé les résultats, de son application à l'étude des propriétés structurales et électroniques du silicium cristallin (massif ou bulk), aux résultats expérimentaux et aux autres calculs théoriques utilisant la méthode utilisant tous les électrons.

Le paramètre de maille du Si bulk (cSi), déterminé par l'optimisation géométrique est de $5,465\text{\AA}$ à une température $T=0\text{K}$. Il est de 0.7% inférieur à la valeur expérimentale du Si massif ($a=5,43\text{\AA}$) [126, 127,128] et très proche avec celui obtenu par des calculs utilisant tous les électrons.

La distance entre les atomes les plus proches voisins Si-Si calculée est de $2,38\text{\AA}$, très proche de la valeur mesurée pour le Si massif ($2,35\text{\AA}$).

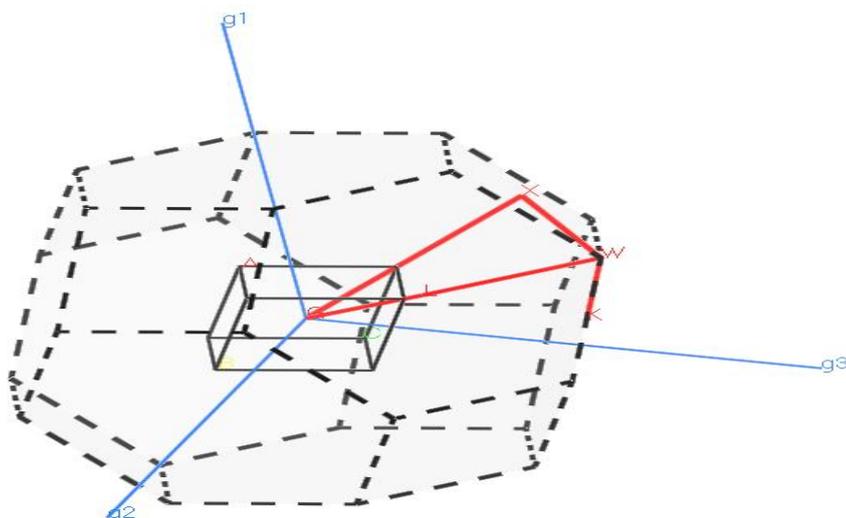


Figure 4-2: Première zone de Brillouin pour cSi (les traits discontinus) et les directions de haute symétrie (les traits rouges) dans la zone de Brillouin irréductible (IFBZ). ($\mathbf{g1}$, $\mathbf{g2}$ et $\mathbf{g3}$ sont les vecteurs de base du réseau réciproque).

D'autre part, nous avons calculé la structure de bandes d'énergie du silicium bulk suivant les directions de haute symétrie (Figure 4-2) et en utilisant 21 points spéciaux de la zone de Brillouin irréductible.

On rappelle que la structure de bande électronique a fait l'objet de plusieurs études expérimentales et théoriques, dont la Figure 4-3 b représente un exemple de la structure de bande théorique (trouvée dans la littérature).

La Figure 4-3 a montre une structure de bande d'énergie du Si Bulk ayant un maximum de bande de valence au point Γ (0,0,0) qui ne coïncide pas avec le minimum de la bande de conduction au point X (0.5,0,0.5) ce qui signifie un gap indirect. Cette propriété rend le Si Bulk un mauvais matériau pour l'émission de lumière.

La valeur de gap d'énergie (0.6 eV) est sous-estimée de 53 % par rapport à la valeur expérimentale (1.12 eV) [129], mais en général les méthodes DFT, y compris la GGA, sous-estiment systématiquement la largeur de la bande interdite sans affecter l'allure générale des bandes d'énergie [130,131]. Cette sous-

estimation est dû à l'utilisation de la DFT qui décrit de façon incorrecte les états électroniques excités des solides.

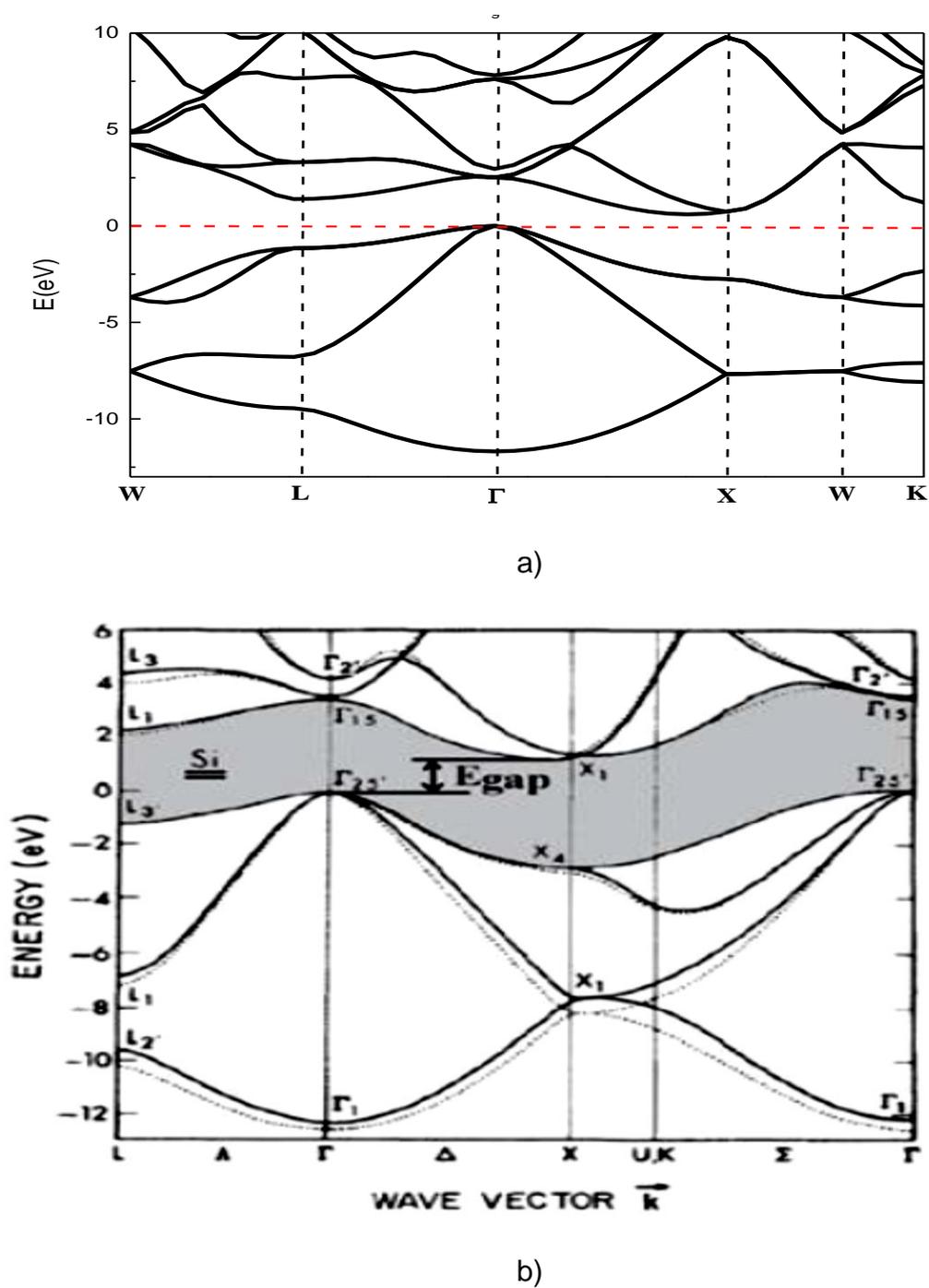


Figure 4-3: structure de bande d'énergie du silicium bulk : a) calculée par GGA-PBE et b) trouvée dans la littérature [129,127].

Une comparaison de la structure de bande calculée par le code utilisé Figure 4-3.a et trouvée dans la littérature Figure 4-3.b montre une cohérence entre les bandes de valences. Cependant, une sous-estimation du gap d'énergie engendré par le déplacement des bandes de conduction vers des niveaux énergétiques les plus bas.

Les résultats du Si bulk sont cohérents avec ceux obtenus expérimentalement ce qui indique que les critères de calcul choisis sont convenables pour l'étude du silicium poreux.

4.3.2 Silicium poreux :

Dans le but de prédire les structures d'équilibre du silicium poreux avec les différentes porosités, une optimisation géométrique est réalisée comme une première étape en utilisant le code CASTEP et la méthode GGA-BPE.

Les résultats de l'optimisation géométrique montrent la transformation de la maille du système cubique ($A=B=C$ avec $\alpha=\beta=\gamma$) à une maille du système tétragonal ($A=B\neq C$ avec $\alpha=\beta=\gamma$). La création de pores a réduit également la symétrie en passant du groupe d'espace du système cubique $Fd\bar{3}m$ (N°.227) au groupe d'espace $P\bar{4}2m$ (N°.111) du système tétragonal.

Notant que les supercellules utilisées sont choisies de manière à avoir le même groupe de symétrie d'espace, ce qui nous permet de réduire les paramètres à optimiser. Nos calculs montrent une dilatation des supercellules décrite par l'augmentation de chaque paramètre de maille (A, B, C) par rapport à la valeur du paramètre de maille théorique de la supercellule de départ (Tableau 4.3).

Cette dilatation de A et B est de l'ordre de 1.5 %, 3.2%, 1.4% et 10.6% pour les porosités 3.12, 15.62, 28.12 et 40.62%, respectivement.

La dilatation de C est moins remarquable et elle est de l'ordre de 0.43, 1.05 et 1.77% pour les porosités 3.12, 15.62 et 28.12%, respectivement. Cependant, une compression de l'ordre de 4.71% est observée pour la porosité de 40.62% [132].

Cette dilatation de la structure est due probablement à l'interaction hydrogène-hydrogène, cette dernière remarque s'accorde avec les résultats trouvés par Cisneros et al [133] en utilisant la méthode LDA et GGA et une seule porosité de 40 %.

D'autre part, pour la porosité de 46.87 % on remarque une distorsion et un changement de phase de la structure cristalline. Cela constitue une limite de la porosité à créer dans cette supercellule (2*2*1). En effet, le choix de la taille de la supercellule de départ impose une limite du nombre d'atomes Si à enlever et notre moyen de calcul disponible ne permet pas de travailler avec une autre supercellule de taille plus grande. Par conséquent, cette dernière porosité a été éliminée de cette étude.

Tableau 4-3: Variation du paramètre de maille (A, B, C), des angles (α , β , γ) et du volume V de la maille élémentaire de chaque porosité.

		Paramètres de maille (Å).		Volume V (Å ³).	Angles(α,β,γ) (deg).
		A=B	C		
Bulk Si (cSi)		10.860	5.430	644.030	90
Porosité (P%)	3.12	11.023	5.453	662.667	90
	15.62	11.205	5.487	688.933	90
	28.12	11.014	5.526	670.293	90
	40.62	12.012	5.174	746.459	90
	46.87	A= 9.6796 B= 4.966	12.360	590.680	$\alpha=\gamma=90$ deg $\beta =83.85$ deg

Les résultats de l'optimisation géométrique montrent que la longueur de liaison Si-Si de la surface est plus faible que celle de Si-Si en volume pour les différentes porosités (Tableau 4-4). Cette liaison a pour valeur 2.38 Å pour le Si bulk.

Ces résultats montrent aussi que la passivation de la surface avec l'hydrogène n'a pas modifié le mode de la surface (reconstruction) et n'a pas affecté le caractère covalent de la liaison.

Pour les différentes porosités étudiées, on observe une augmentation de la longueur de la liaison Si-Si dans un pore en partant de la surface de la structure vers son volume (bulk). Cette différence entre la surface et le volume est plus prononcée pour les grandes porosités. D'autre part, on note que la distance Si-H est de l'ordre de 1.486 Å en accord avec d'autres résultats publiés [134].

Tableau 4-4: Longueurs des liaisons optimisées par le calcul DFT.

Porosité \ Longueur Liaison Si-Si	Nos calculs				Si massif
	3.12 %	15.62 %	28.12 %	40.62 %	
Si-Si (Å) en surface	2.35794	2.35163	2.32782	2.37750	2.38
Si-Si (Å)	2.36293	2.37592	2.35611	2.39296	
Si-Si (Å)	2.36773	2.39490	2.37660	2.40513	
Si-Si (Å) en volume	2.38809	2.40973	2.38767	2.41590	
Si-H (Å)	1.47915	1.48223	1.49566	1.48923	-

4.3.3 Energie de formation :

Pour étudier l'effet de la porosité sur la stabilité de la structure poreuse, nous évaluons l'énergie de formation de la structure poreuse, exprimée selon [121] :

$$E_f = E_{PSi} - \sum_{i=Si,H} n_i \mu_i \quad (4-2)$$

Où E_{PSi} représente l'énergie totale du silicium poreux (PSi), n_i le nombre d'atomes du silicium et de l'hydrogène dans la supercellule et μ_i le potentiel chimique de chaque espèce i .

Les potentiels chimiques, négatifs pour l'état fondamental, sont calculés à partir du bulk pour le silicium Si. Le potentiel chimique de l'hydrogène μ_H est déterminé à partir de la moitié de l'énergie de la molécule H_2 .

Les énergies de formation calculées pour les structures optimisées (Figure 4-4) sont négatives ce qui indique que les quatre structures sont favorables.

La comparaison des énergies de formation des différentes porosités nous permet de conclure que plus la porosité est élevée plus le système est stable. Par conséquent, la porosité 40.62% est la plus favorable [132].

On rappelle qu'avec cette supercellule de 32 atomes on ne peut pas créer une porosité plus grande que de 40.62%.

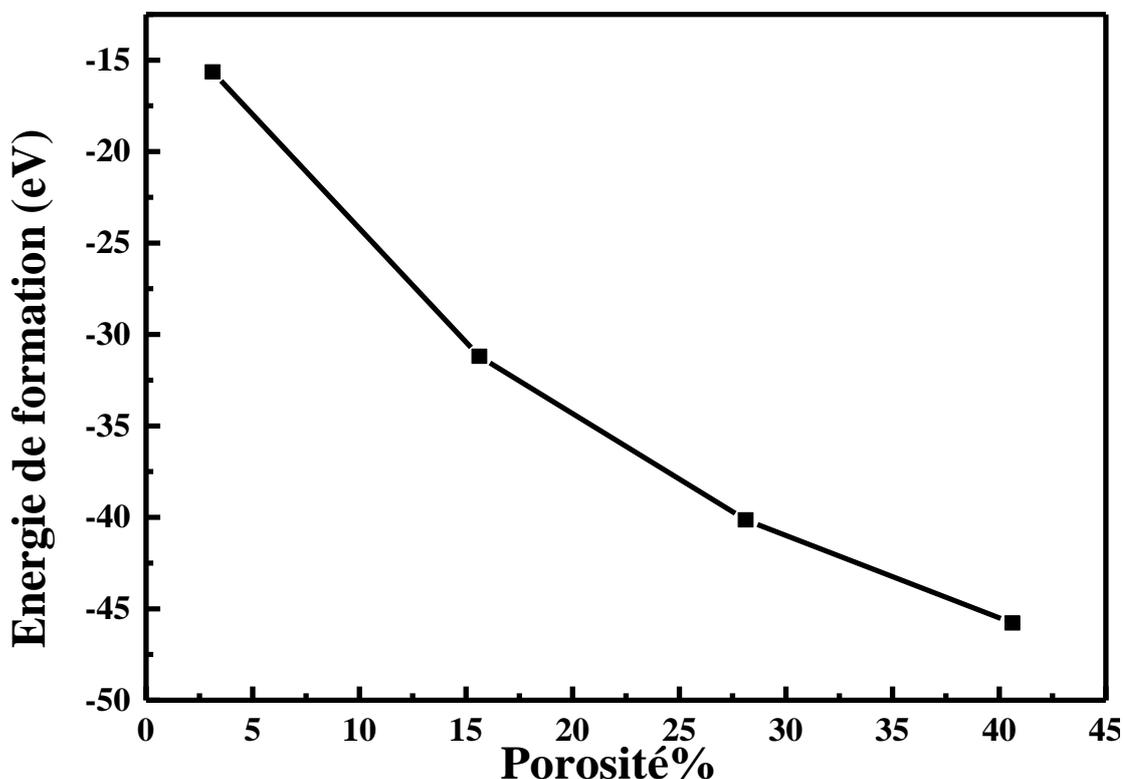


Figure 4-4: Variation de l'énergie de formation en fonction de la porosité.

4.4 Propriétés électroniques :

Depuis la découverte du silicium poreux, ses propriétés électroniques ont fait l'objet d'un nombre important d'études expérimentales et théoriques.

Dans le but d'étudier la variation des propriétés électroniques en fonction de la porosité, nous avons calculé, les structures de bandes électroniques, les densités d'états électroniques, ainsi que les distributions de charges électroniques pour chaque porosité et cela à pression nulle dans une première étape.

4.4.1 Structure de bandes électroniques :

La structure de bandes d'énergie du Si poreux PSi et du bulk cSi a été calculée le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin.

On note que les directions de haute symétrie pour les 4 structures poreuses (Figure 4-5) sont : $Z(0, 0, 0.5) \rightarrow A(0.5, 0.5, 0.5) \rightarrow M(0.5, 0.5, 0) \rightarrow G(\Gamma)(0, 0, 0) \rightarrow Z(0, 0, 0.5) \rightarrow R(0, 0.5, 0) \rightarrow X(0, 0.5, 0) \rightarrow G(0, 0, 0)$.

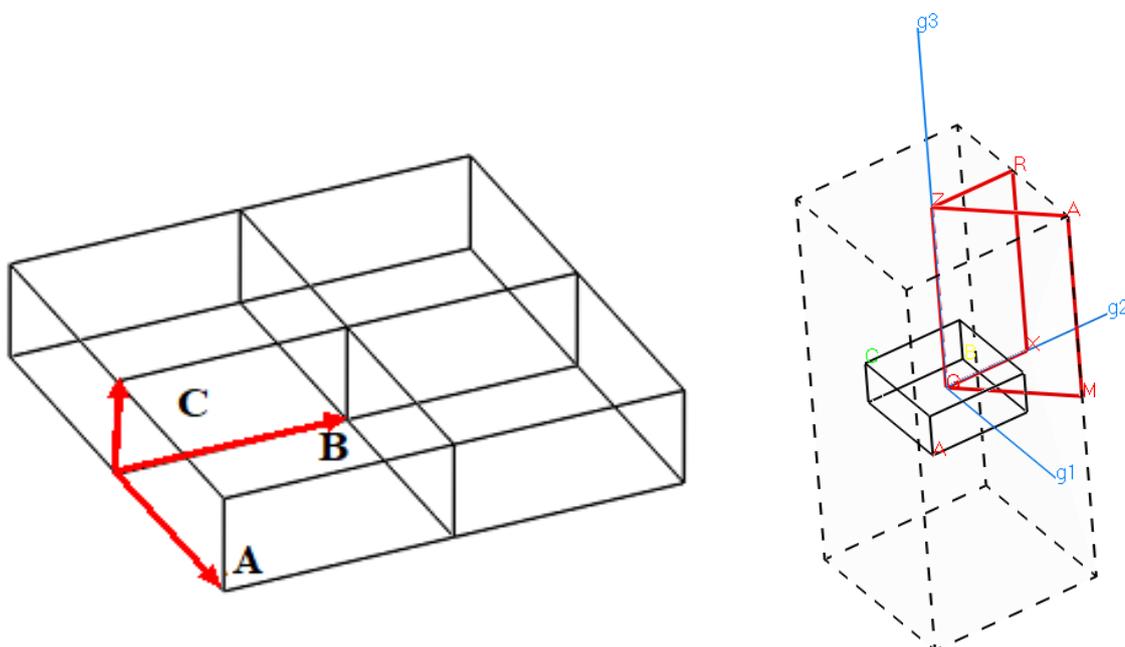


Figure 4-5 : Première zone de Brillouin pour PSi, les points et les directions de haute symétrie.

Traits discontinus : Première zone de Brillouin ; traits rouges : Directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin irréductible (IFBZ) ; traits bleus : vecteurs de base du réseau réciproque.

Contrairement à la structure de bande du Si massif qui possède une structure de gap indirect, les quatre structures étudiées possèdent un gap direct (Figure 4-9). Cela peut être expliqué par un recouvrement (folding) dans la zone de brouillon qui devient réduite à la suite de la création des pores dans une grande maille qui est la supercellule dans notre cas (Figure 4-9.b). Ce recouvrement provoque le

déplacement du point le plus bas de la bande de conduction c-Si vers le centre de la zone de Brillouin, ce qui entraîne le passage d'un gap indirect à un gap direct.

Ce résultat est en accord avec celui trouvé par Cisneros *et al* [133], Trejo *et al* [123] ainsi que d'autres travaux expérimentaux [135] ce qui confirme qu'un gap direct est observé dans les matériaux poreux semiconducteurs nanostructurés. D'autres études comme celle menée par Canham [41] ont tenté d'expliquer ce phénomène par des effets quantiques en particulier le confinement quantique qui se produit dans des structures dont les dimensions sont inférieures à quelques nanomètres.

Ce confinement quantique entraîne une augmentation de l'énergie de la bande de conduction du silicium poreux comparé au bulk.

4.4.1.1 Evolution du gap en fonction de la porosité :

Afin de mieux illustrer l'effet de la porosité sur la bande interdite, nous avons tracé la variation de l'énergie de gap en fonction de la porosité (Figure 4-6).

L'augmentation de la porosité provoque une augmentation du gap. Des valeurs de 0.739, 1.205, 1.787 et 2.133 eV ont été obtenues pour les porosités 3.12, 15.62, 28.12 et 40.62% respectivement. En effet, une grande porosité nécessite une grande énergie de formation pour créer les pores avec un important confinement quantique dans la structure résultante.

D'autres phénomènes, autres que le confinement quantique, peuvent contribuer à l'élargissement de la bande interdite tel que l'état de surface et interface. En effet, l'augmentation de la porosité entraîne une augmentation importante de la surface spécifique et par conséquent des interactions du silicium avec son environnement par formation de liaison pendante et en particulier la formation potentielle d'hydrures de silicium.

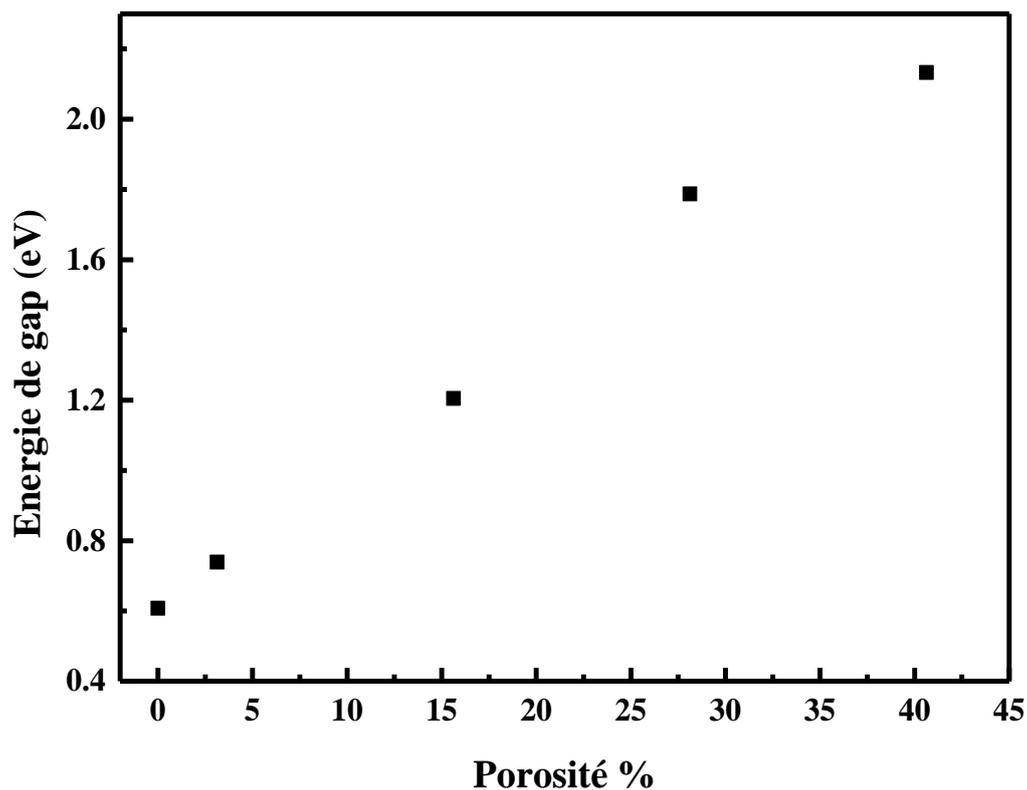


Figure 4-6 : Variation de l'énergie de gap en fonction de la porosité

Un autre facteur est important pour comprendre l'élargissement de la bande interdite est la largeur des pores d ainsi que la distance L qui les sépare. Celle -ci correspond à la distance de confinement entre les pores, dans les 4 porosités, choisies d'une manière à avoir la même forme géométrique (Figure 4-7).

Ces deux paramètres sont reliés entre eux et toute augmentation de d engendre une diminution de la distance de confinement L comme indiqué sur Figure 4-8.

Une tendance linéaire entre la largeur de la bande interdite et d est observée (Figure 4-8). La pente positive confirme que la bande interdite augmente avec la porosité et la largeur des pores.

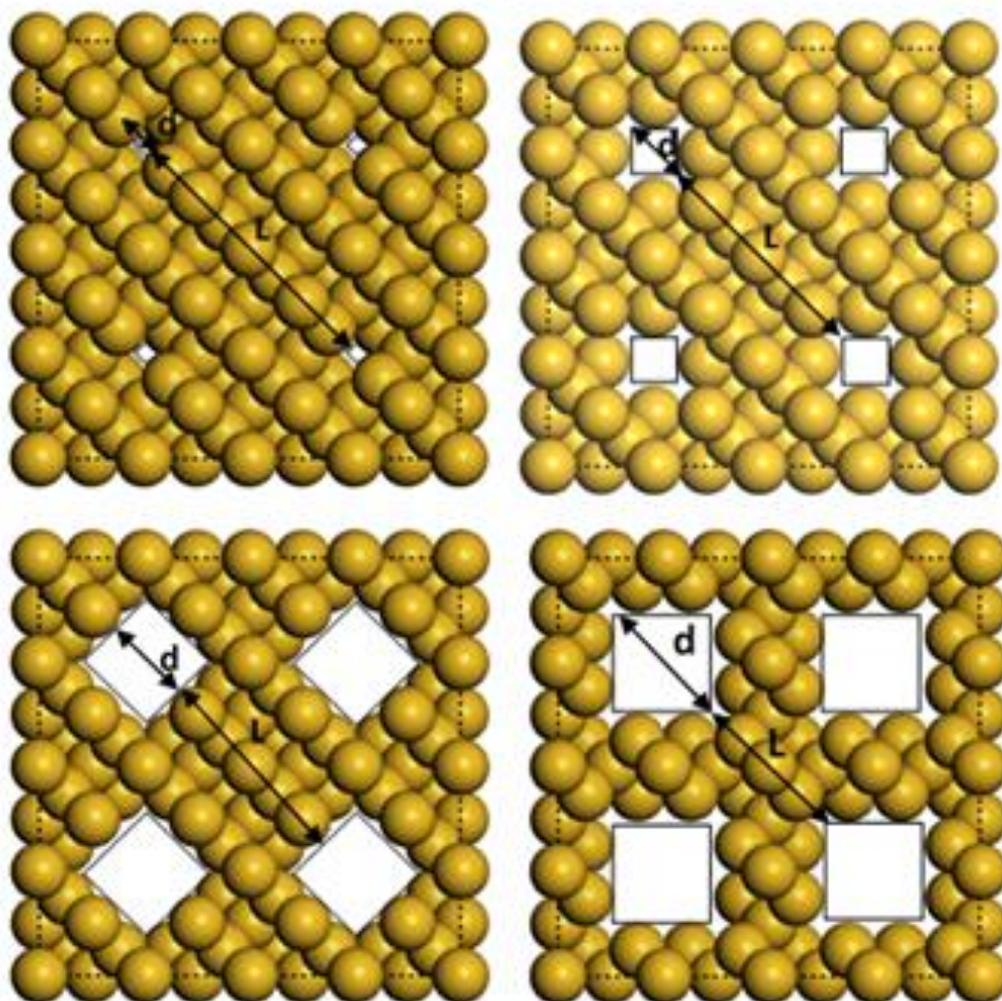


Figure 4-7 : Evolution de la largeur des pores d et de la distance de confinement L en fonction de la porosité.

Dans notre cas où la distance de confinement est très faible de l'ordre de l'angström \AA , le comportement de la largeur de la bande interdite en fonction de la porosité est différent de celui observé dans le cas où l'ordre est du nanomètre. Cela peut être attribué à un confinement incomplet ou un pseudo confinement (quasi confinement). En effet, en raison de la faible valeur de L , les pores se touchent et l'électron peut trouver un chemin entre les pores (pores interconnectés) [123]. D'autre part, l'augmentation de la porosité augmente la surface spécifique du matériau ce qui peut expliquer l'augmentation du gap avec la porosité. Un autre paramètre peut contribuer à l'élargissement du gap, la formation des hydrures à la surface du PSi. En effet, ce phénomène est plus accentué en raison de l'augmentation importante de la surface du PSi en fonction de la porosité.

Par ailleurs, il a été prouvé expérimentalement que la formation des hydrures favorise le confinement quantique en augmentant la taille des cristallites et leur densité [40,91].

Dans la littérature consultée, des gaps de 2.5 et 2.46 eV ont été calculés pour des porosités proches de 40% par Cisneros et al [133] en utilisant la LDA et Cruz et al [134] en utilisant la tight-binding. D'autre part, les fonctions d'onde dont les longueurs d'onde sont supérieures à la distance entre les nœuds ne seront pas accessibles pour le système [134].

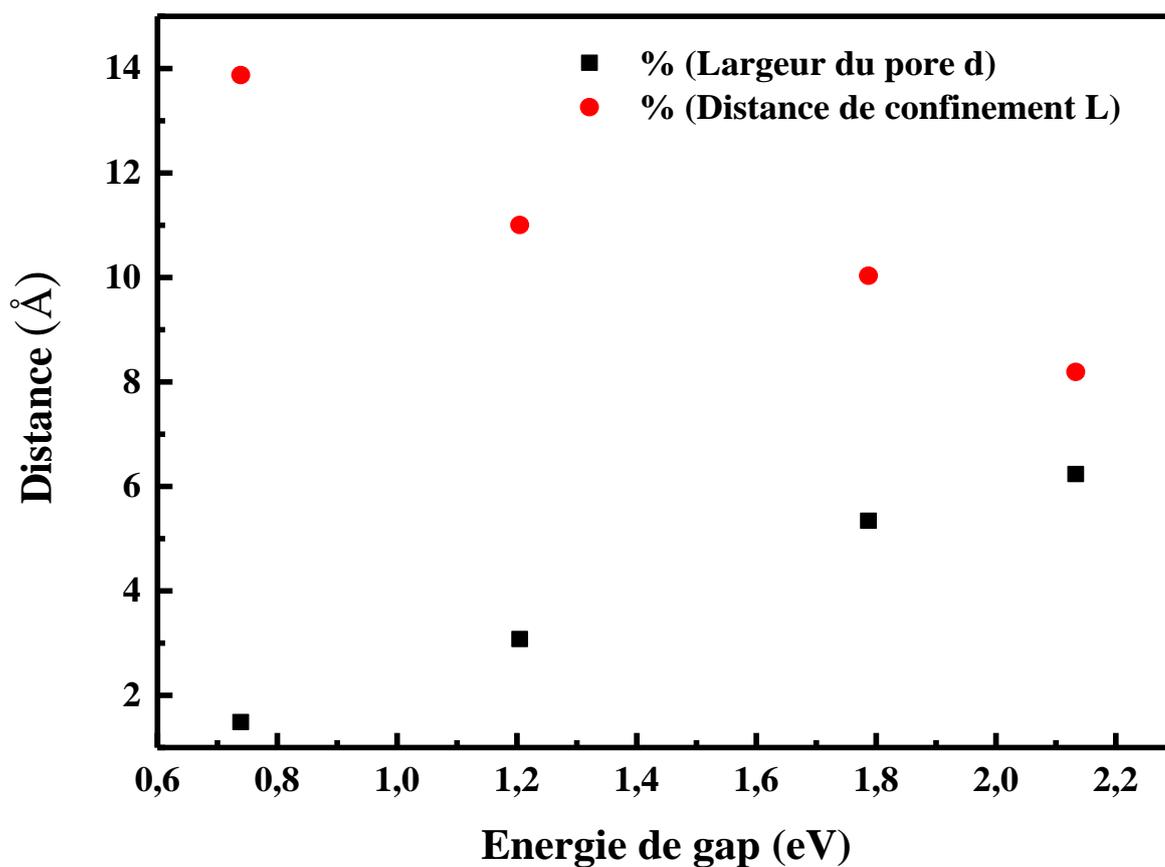


Figure 4-8 : Variation du gap en fonction du largeur du pore et la distance de confinement

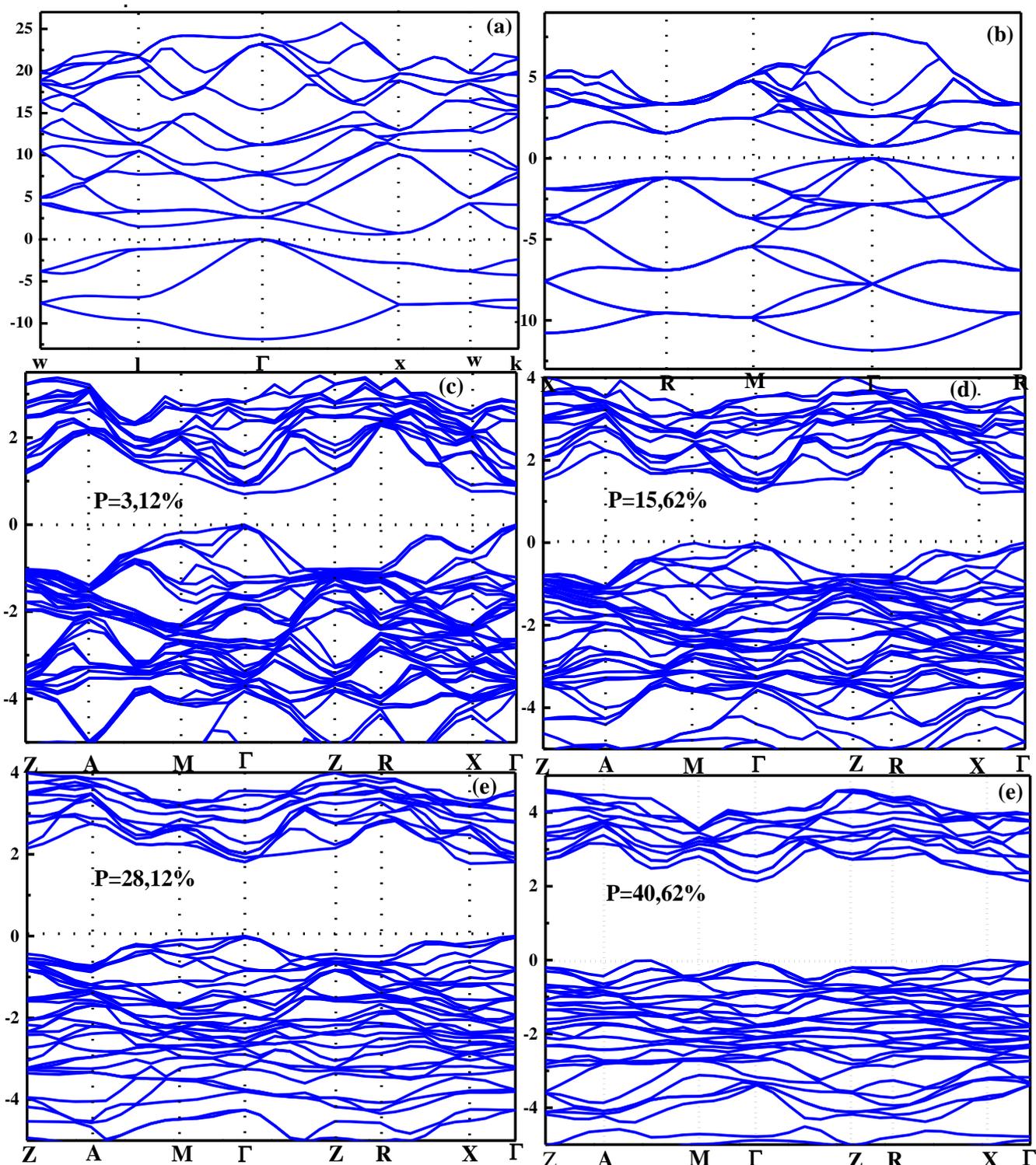


Figure 4-9 : Structure de bande électronique a) bulk Si, b) bulk Si avec le modèle supercellule ($2 \times 2 \times 1$), c, d, e et f silicium poreux avec les porosités 3.12, 15.62, 28.12, 40.62%.

Une comparaison des structures de bandes énergétiques calculées par la GGA-PBE pour les quatre structures poreuses (Figure 4-9) indique une allure topologie générale presque similaire. Le haut de la bande de valence entre -5.0 eV et le niveau de Fermi E_F présente des bandes qui deviennent plus dispersées et plates en augmentant la porosité.

La même remarque est valable pour les bandes du bas de la bande de conduction, au-dessus de la bande interdite.

A l'inverse, la structure de bande du Silicium bulk montre une bande de conduction et de valence fortement dispersées.

4.4.2 Densité d'états :

La densité d'état électronique est une analyse qui permet de déterminer la composition des orbitales atomiques et la nature des liaisons entre les atomes.

Le Figure 4-10 désigne les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) du silicium massif et poreux obtenues par la GGA-PBE. Le niveau de Fermi coïncide avec l'origine des énergies. Il est claire la ressemblance en allures du TDOS et du PDOS des différentes structures étudiées avec une augmentation de la porosité qui se manifeste par un changement de la position et une diminution de l'intensité et de la largeur des pics du DOS.

La Figure 4-10, montre clairement que la bande de valence est composée de deux parties : la partie supérieure plus intense est localisée à environ [-5,0] eV, composée principalement des orbitaux p du silicium et une faible contribution de l'orbitale s de l'hydrogène, la deuxième se situe à environ [-12.5,-5] eV, est composé des orbitales s du silicium.

D'autre part, le bas de la bande de conduction est composé principalement des orbitales p du silicium avec son déplacement vers des niveaux élevés d'énergie en fonction de l'augmentation de la porosité.

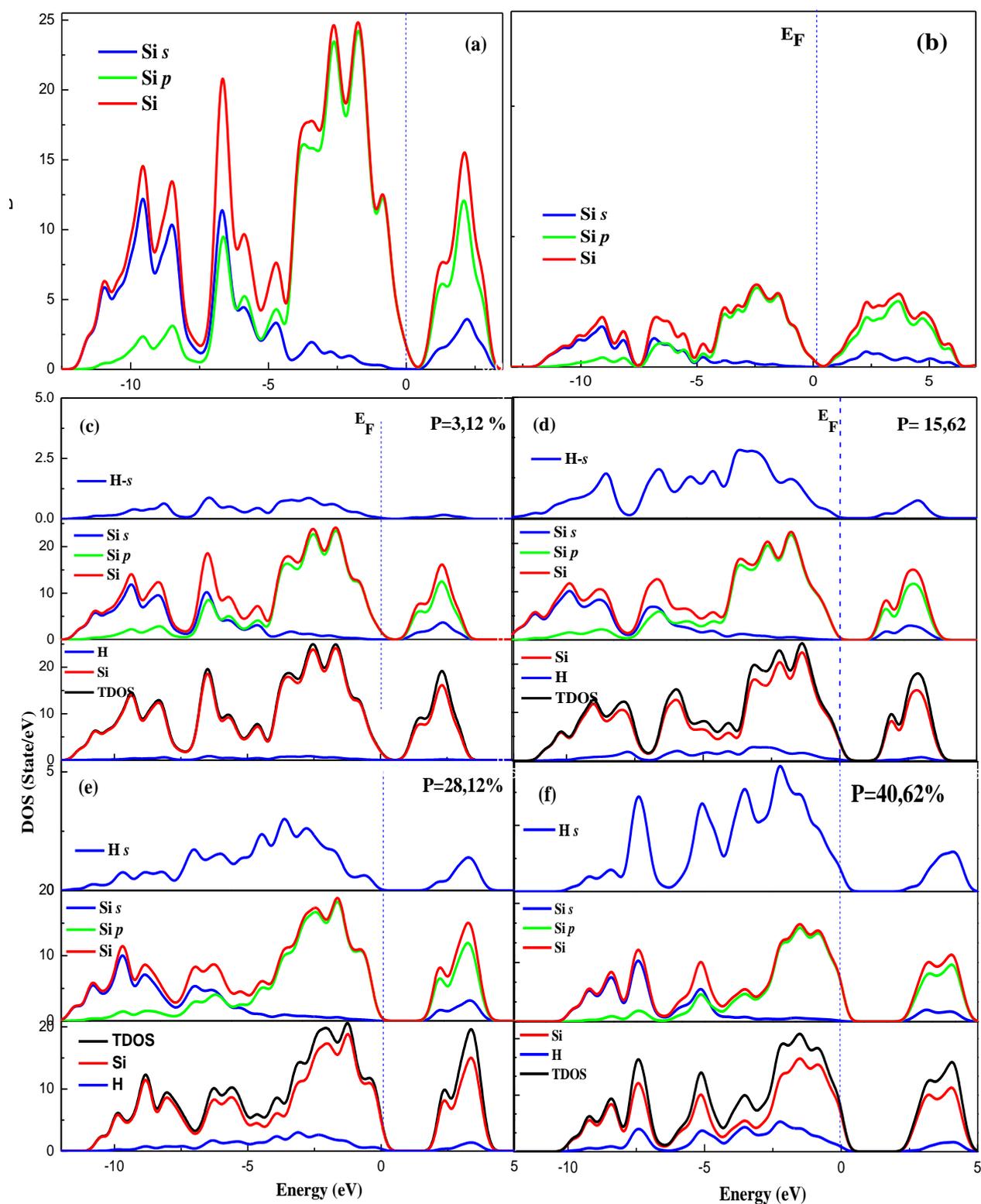


Figure 4-10 : Densité d'états électroniques totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour a) bulk Si, b) bulk Si avec le modèle supercellule ($2 \times 2 \times 1$), c, d, e and f silicium poreux avec les porosités 3.12, 15.62, 28.12, 40.62%.

4.5 Propriétés vibrationnelles :

Les différents calculs pour déterminer les modes de vibration et les spectres d'absorption IR ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité perturbée DFPT [136]. Les critères de convergence du calcul utilisés dans cette partie sont ceux utilisés dans la section précédente.

Après la détermination des structures géométrique d'équilibre, les spectres d'absorption IR ont été effectués en supposant les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre lors de l'interaction avec le rayonnement électromagnétique.

Le nombre de modes de vibrations est déterminé par le CASTEP à partir de la théorie des groupes.

Ce nombre est réparti sur 5 modes de vibration du silicium poreux de symétrie D_{2d} au centre de la première zone de Brillouin Γ :

$$\Gamma = E + A_1 + A_2 + B_1 + B_2 \quad (4-3)$$

Ces notations sont utilisées pour indiquer les modes de vibration. Seuls 2 modes sont actifs pour l'infrarouge.

L'évolution des bandes infrarouges en fonction de la porosité est illustrée dans la Figure 4-11. On rappelle que les liaisons pendantes sont saturées complètement par les atomes d'hydrogène.

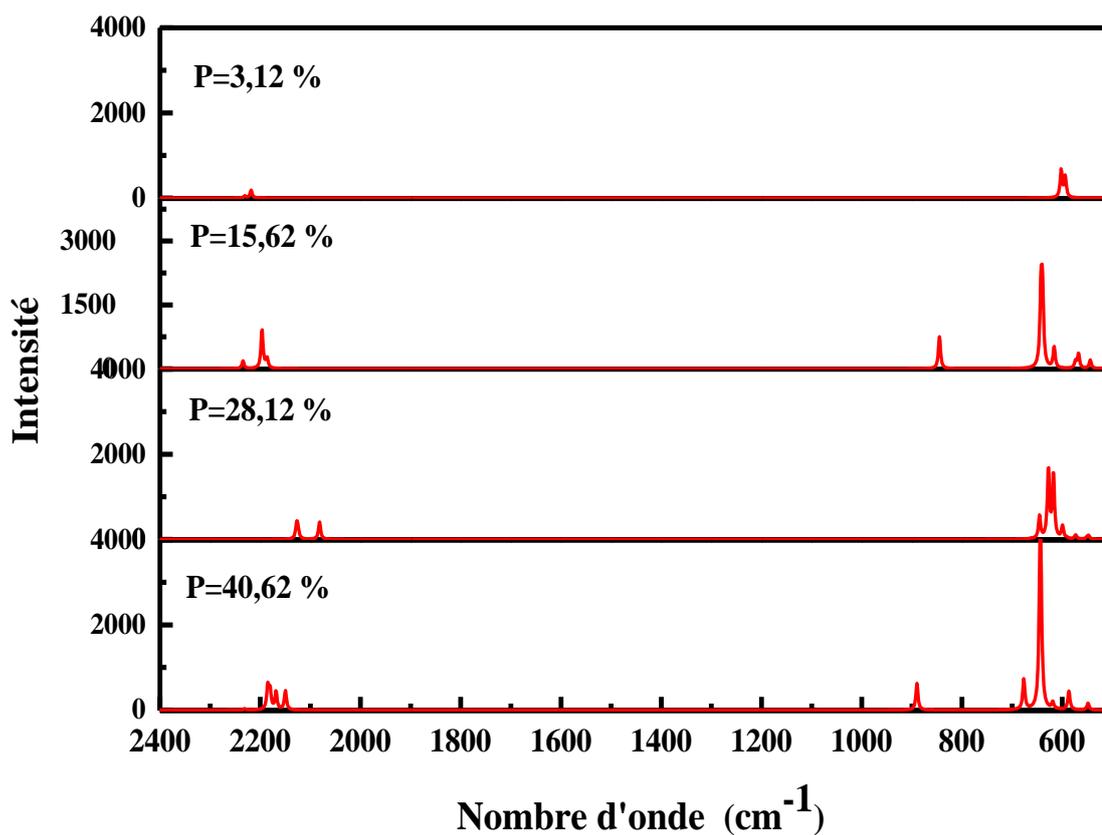


Figure 4-11 : Spectre de vibration IR du silicium poreux avec différentes porosités

Le code de calcul CASTEP permet de calculer toutes les bandes d'absorption IR qu'il sont mentionnés dans le Tableau.4-5.

Pour mieux voir les bandes d'absorption IR nous avons superposé les spectres précédents et réalisé des agrandissements autour des déplacements et des pics importants dans la Figure 4-12.

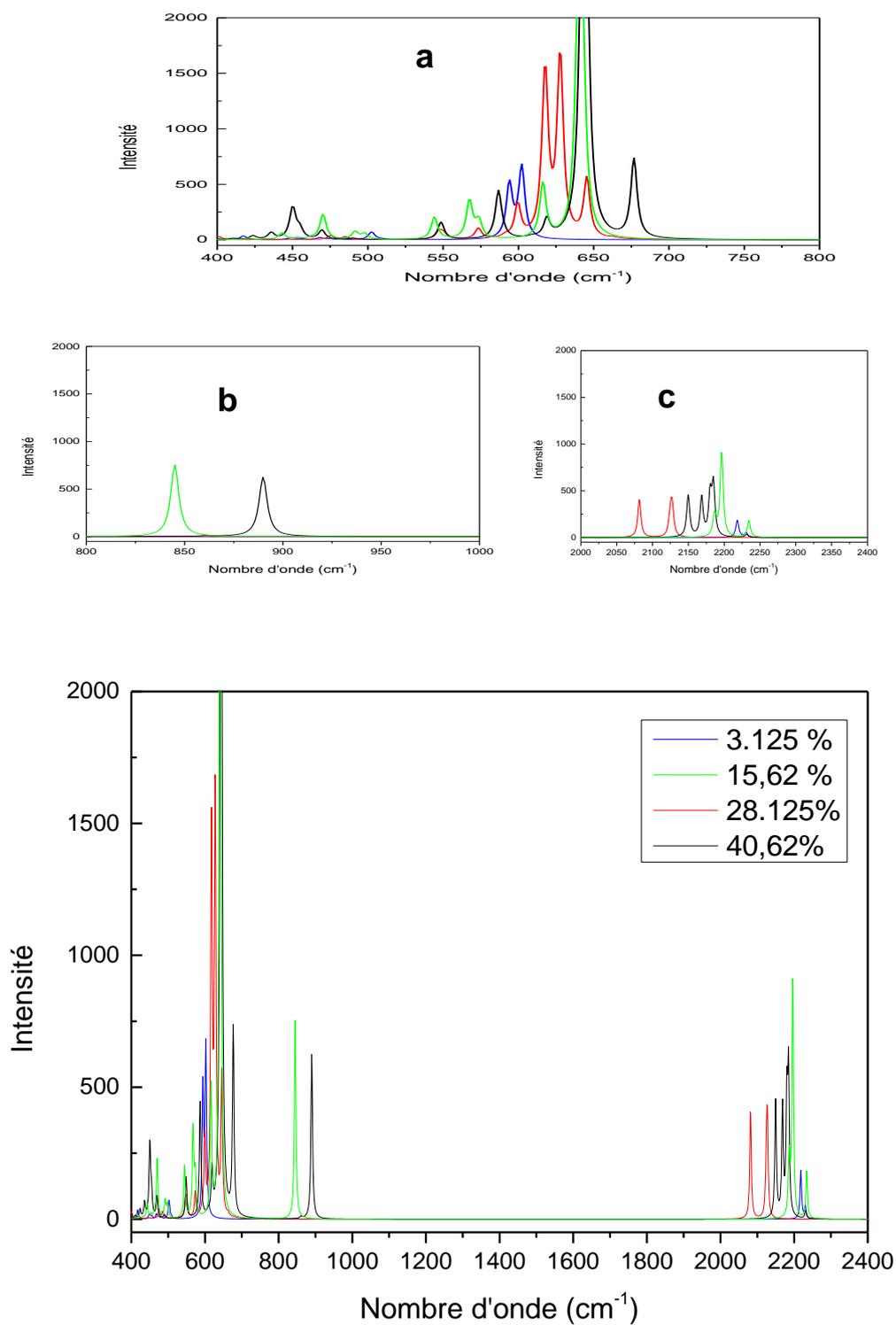


Figure 4-12 : Spectre de vibration IR du silicium poreux avec différentes porosités. Des agrandissements entre : a) (500-700) cm^{-1} . b) (800-950) cm^{-1} . c) (2000-2300) cm^{-1} .

La porosité affecte le nombre, l'intensité, la position et la largeur des bandes d'absorption IR. Il est clairement visible à partir du *Tableau.4-5* que l'augmentation de porosité augmente le nombre de pics et leur intensité.

Tableau.4-5 : Bandes principales de fréquence (ω) et d'intensité maximale (I_{\max}) du spectre de vibration IR pour les différentes porosités déterminées par le calcul

symétrie	Porosité							
	P=3.125%		P=15.62%		P=28.125%		P= 40.62%	
	ω (cm ⁻¹)	I_{\max}						
B2			2234.38	4.29	2126.22	4.84	2184.83	12.64
	2230.54	1.13	2185.97	4.17	2081.56	4.84	2149.89	8.57
	594.13	11.49	639.64	39.95	627.76	38.55	642.32	35.05
	501.93	0.09	573.70	3.72	599.56	7.06	586.75	10.17
					547.31	1.70		
E	2218.24	2.16	2196.41	10.79	2127.75	2.55	2180.28	5.04
	602.23	7.58	845.01	8.88	2124.03	1.41	2168.47	4.95
	502.51	0.78	642.55	19.32	2081.67	2.45	2149.12	1.02
			616.29	5.77	645.47	6.29	889.92	7.37
			567.55	4.04	617.84	17.75	676.73	8.36
							644.20	39.34

Une comparaison entre les fréquences calculées théoriquement par la théorie de groupe et les fréquences expérimentales collectées dans la bibliographie a permis d'attribuer les principales fréquences de vibration au mode de vibration.

Les spectres obtenus peuvent être divisés en trois plages (Tableau.4-6). Dans la plage de nombres d'onde compris entre 2000 et 2300 cm⁻¹ et pour toutes les porosités, le spectre IR calculé indique la présence de pics intenses relativement élevés avec un certain décalage en fonction de la porosité et, correspond à la bande d'étirement (allongement) de la liaison Si-H (mode stretching). Pour les deux porosités de 40,62 et 15,62%, nous observons l'apparition d'autres pics, dans cette plage, qui peuvent être attribués à la liaison SiH₂.

Tableau.4-6: Attribution des bandes principales de vibration IR pour les différentes porosités déterminées par le calcul

Liaisons	Fréquences (cm ⁻¹)			
	Porosité (Nos calculs)			
	3.125%	15.625%	28.125%	40.625%
Si-Si	594.13	639.64	627.75	642.32
SiH	602.23	616.29	617.84	644.20
SiH₂		642.55		676.73
SiH₂	/	845.01	/	889.92
SiH	2218.24	2196.41	2127.75	2149.89
SiH₂	/	2185.97	/	2184.83

La deuxième gamme étroite comprise entre 840 cm⁻¹ et 900 cm⁻¹, observée uniquement pour les deux porosités de 15,62 et 40,62%, montre un pic unique avec un léger décalage, et on peut l'attribuer à la présence de liaison SiH₂ (mode déformation).

La troisième plage comprise entre 590 et 680 cm⁻¹ est observée pour toutes les porosités étudiées. Le pic principal dans cette zone présente un ou des pics d'intensité élevée et correspond à la vibration Si-Si surface en mode stretching. Ce dernier devient plus intense en augmentant la porosité. Par contre, un autre pic dans le même intervalle décroît en intensité en augmentant la porosité peut être attribué à la vibration des atomes Si-Si du bulk (volume). Nous notons également la présence d'autres pics de faible intensité, qui peuvent être attribués aux liaisons SiH_x(x=1,2). Dans cette zone, on observe également un déplacement des pics d'absorbance vers des nombres d'ondes plus élevés lorsque la porosité augmente.

L'orientation des pores créés dans la supercellule choisie affecte les spectres IR. Les deux porosités 15,62 et 40,62%, de même orientation, sont accompagnés d'apparition des bandes supplémentaires par rapport aux autres porosités (3.125 et 28.125% d'orientation différente de la précédente).

Vu le nombre important de pics (114 modes théoriques), nous avons procédé à l'identification des principaux pics IR selon la littérature consultée.

En comparaison avec les données FTIR expérimentales, la bande vibratoire de SiH₃ est absente dans les spectres obtenus par le calcul. En fait, le processus de création de pores dans le modèle de supercellule choisi tout en respectant la symétrie ne permet pas la formation de liaison SiH₃. Elle nécessite l'emploi d'un autre modèle géométrique.

Pour valider les résultats de calcul des bandes de fréquence IR obtenus, nous avons procédé à une comparaison avec les résultats expérimentaux d'absorption IR sur un échantillon de PSi de porosité proche à celui de 40,62%. Ce choix a été dicté par les conditions expérimentales dans lesquelles l'élaboration de l'échantillon de PSi a été réalisée.

La comparaison avec la littérature disponible montre que nos résultats expérimentaux et calculés des fréquences de vibration du silicium poreux sont en bon accord. La cohérence entre nos résultats expérimentaux et par calcul et ceux de la littérature est résumée dans le Tableau .4-7.

Tableau .4-7: Fréquence de vibration IR expérimentale et théorique du silicium poreux pour une porosité de 40.625%.

Liaisons	Fréquences (cm ⁻¹)		
	Silicium poreux avec p =40.62% (Nos calculs)	Expérimental (Ce travail)	Littérature
Si-Si	642.32	617	620 [92]
SiH	644.20	628	626 [93]
SiH₂	676.73	666-675	662 [93]
SiH₂	889.92	908	880-910 [93,95]
SiH	2149.89	2085	2084-2112 [92,95]
SiH₂	2184.83	2115	2082-2121 [92,93,95, 96]
SiH₃	/	2140	2130-2141 [93,94]

4.6 Propriétés élastiques :

L'étude du comportement élastique du silicium poreux, soumis à une contrainte mécanique extérieure, permet de déterminer les constantes élastiques et la stabilité mécanique de la structure. La connaissance des caractéristiques mécaniques tels que le rapport B/G , le module d'Young et le coefficient de Poisson permet de déduire les propriétés mécaniques d'un matériau en l'occurrence l'anisotropie, la ductilité ou la fragilité et la rigidité.

4.6.1 Equations d'état :

La variation de l'énergie totale de la maille en fonction d'une contrainte imposée (variation du volume, variations de la forme de la maille) permet de déterminer différentes constantes mécaniques d'un matériau notamment le module de compressibilité B , qui mesure la résistance à une modification du volume sous une pression hydrostatique, et sa dérivée B' .

Dans ce qui suit, l'étude des propriétés élastiques concerne uniquement la structure très stable correspondant au silicium poreux ayant une porosité 40.62% (St1). Dans un premier temps les paramètres de cette structure sont déterminés par minimisation d'énergie, à pression et température nulles, par un calcul DFT-GGA.

Un second calcul DFT-GGA est effectué pour déterminer les variations des paramètres structuraux, notamment le volume et les paramètres de la maille, par l'application d'une pression hydrostatique à la supercellule de St1 dans une plage de pression variant de 0 à 20 GPa.

La Figure 4-13 montre la variation de l'énergie totale de St1 en fonction du volume. La variation $E(V)$ a été obtenue et interpolée par la formule de l'équation d'état de Birch Murnagha [137] donnée par l'équation :

$$E(V) = E_0 + \frac{9BV_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right]^3 B' + \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} \right] \right\} \quad (4-4)$$

Où E_0 et V_0 sont respectivement l'énergie totale et le volume d'équilibre à pression et température nulles.

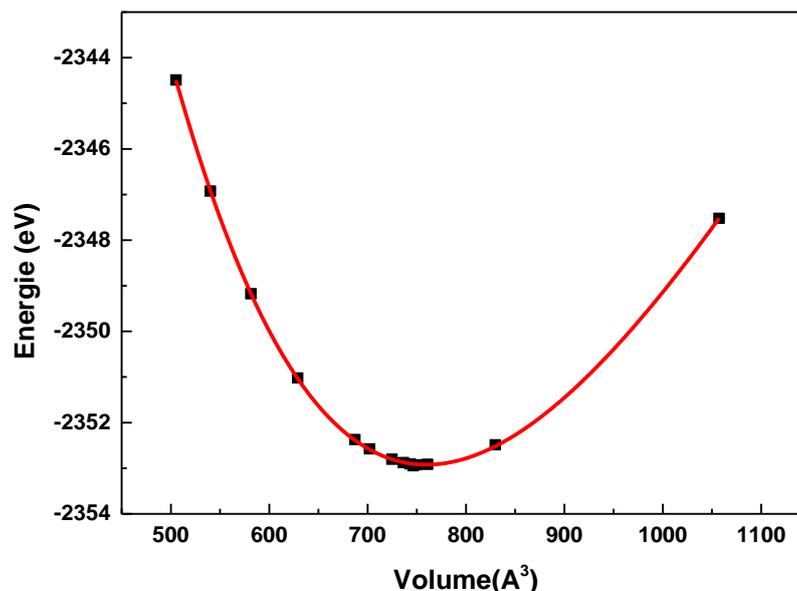


Figure 4-13 Énergies totales calculées en fonction du volume (équation d'état $E(V)$ du silicium poreux).

La valeur du module de compressibilité B obtenue par l'ajustement de $E(V)$ est de 22.13GPa et sa dérivée par rapport à la pression B' est de 2.27.

D'autre part, La Figure 4-14 présente l'équation d'état du silicium poreux, sous forme de variation du volume en fonction de la pression hydrostatique $P(V)$. Le diagramme de l'équation d'état $P(V)$ a été ajusté par l'équation d'état du troisième ordre de Birch-Murnaghan donnée par la forme suivante :

$$P(V) = \frac{3}{2}B \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4}(B' - 4) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right] \right\} \quad (4-5)$$

De même, les valeurs de B et B' obtenues par l'ajustement de $P(V)$ sont respectivement 23.98GPa et 2.22.

L'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur le volume du silicium poreux montre que le volume de la supercellule décroît de 44%.

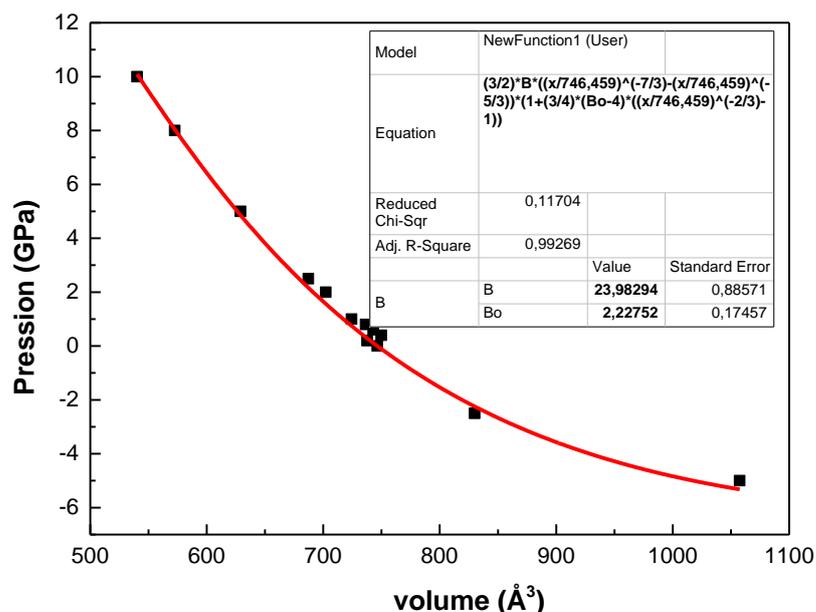


Figure 4-14 Equation d'état P(V) du silicium poreux ajustées à l'équation d'état de Birch-Murnaghan.

4.6.2 Constantes élastiques et condition de stabilité :

Les constantes élastiques sont des grandeurs qui caractérisent le comportement élastique d'un cristal en reliant les contraintes aux déformations. Et comme le nombre des constantes élastiques indépendantes dépend de la symétrie des cristaux (réduction de 21 composantes pour le système triclinique à 3 composantes pour le système cubique). Ainsi, l'élasticité d'un cristal tétragonal est caractérisée par 6 constantes élastiques indépendantes, C_{11} , C_{12} , C_{44} , C_{33} , C_{13} et C_{66} . Et le tenseur de rigidité des constantes élastiques s'écrit comme suit :

$$c_{ij} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{bmatrix} \quad (4-6)$$

Le tenseur de rigidité du silicium poreux est déterminé, à 0 GPa, à partir d'un calcul DFT-GGA et mentionné sur le Tableau 4-8.

Un calcul supplémentaire du tenseur de rigidité est effectué pour le silicium bulk afin de comprendre le changement des propriétés mécaniques lors des créations des pores. On note que le silicium massif est représenté par une maille cubique caractérisée par 3 constantes élastiques indépendantes : C_{11} , C_{12} et C_{44} .

Tableau 4-8 : Valeurs des constantes élastiques calculées (C_{ij} , en GPa) pour le silicium poreux (dans le système tétragonal) et le silicium massif (dans le système cubique). Comparaison aux résultats disponible dans la littérature.

C_{ij} (GPa)		C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
Structure							
Silicium poreux		52.79	7.94	24.20	24.88	23.71	3.83
Silicium massif	Ce travail	153.38	56.26			75.84	
	Littérature	165 [138,139]	63.9 [138]			79.5 [138]	

- C_{33} est plus petite que C_{11} ce qui implique que la force de liaison le long de la direction x et y est plus grande que celle de la liaison le long de la direction z. Par conséquent la structure est plus compressible le long de cette direction z.
- La constante C_{66} est inférieure à C_{44} indiquant que le cisaillement le long du plan (100) est plus facile par rapport au cisaillement le long du plan (001) et (010).
- Les coefficients de rigidité du silicium poreux sont beaucoup plus faibles que celle du silicium bulk.

La condition de stabilité mécanique imposée par Born et Huang [140,141] pour le système tétragonal nécessite que les constantes élastiques indépendantes C_{ij} soient positives et obéissent aux conditions suivantes [142] : $(C_{11} - C_{12}) > 0$; $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$; $(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) > 0$; $C_{11} > 0$; $C_{33} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{66} > 0$.

Les valeurs des constantes élastiques calculées (Tableau 4-8) sont positives et remplissent les critères de Born, ce qui montre la stabilité mécanique de la structure tétragonale du silicium poreux.

L'étude des propriétés mécaniques nécessite la connaissance de certains paramètres comme le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E et le rapport B/G . dans ce qui suit ces paramètres sont calculés à partir des constantes élastiques à 0 GPa dans le cadre de l'approximation de Voigt-Reuss-Hill(H) [143].

On constate :

- Un bon accord entre la valeur du module de compressibilité B_H calculé à partir des C_{ij} (Tableau 4-9) avec ceux, obtenus à partir des équations d'états $E(V)$ et $P(V)$.
- La valeur du module de cisaillement G_H est inférieure à celle de B_H , ainsi le matériau est plus résistant à la compression qu'au cisaillement.
- Comme le rapport B/G est supérieur à la valeur limite $B/G = 1.75$ (la valeur limite introduite par Pugh [144] qui sépare les matériaux ductiles et les matériaux fragiles), le silicium poreux de porosité 40.62% est considéré comme un matériau ductile.

Tableau 4-9 : module de compressibilité B , module de cisaillement G , rapport B/G , module d'Young et coefficient de Poisson ν calculés pour la structure ST1 et le silicium massif. Comparaison aux résultats disponible dans la littérature.

Constantes élastiques	Silicium		Silicium poreux	
	Nos calculs	Autres résultats	Nos calculs	Autres résultats
B (GPa)	88.63		25.91	
G (GPa)	64.92	79.5 [138]	12.51	15.30
Rapport B/G	1.35		2.07	
E (GPa)	E = 123.18 ($E_x=E_y=E_z=123.18$)	130 [138]	E=50.713 ($E_x=E_y=21,$ $E_z=5.6$)	39.50 [145]
ν	0.268		0.32	

Le module de Young décrit la déformation du matériau dans la direction d'application d'une contrainte mécanique uniaxiale. Plus sa valeur est importante

pour un matériau donné, plus il est difficile de le déformer. Comme on peut le voir, les valeurs mentionnées au tableau montrent que le comportement mécanique du silicium poreux est différent en fonction des directions d'application de la contrainte mécanique contrairement au silicium massif. Ainsi, on assiste à une forte anisotropie du module de Young.

Du Tableau 4-9 le module de Young prend une faible valeur selon la direction de z qui correspond à la direction de formation du pore, dans les autres directions x et y le module de Young est plus important, ce qui indique qu'il est plus difficile de le déformer dans ces directions par rapport à z.

D'autre part, une comparaison au silicium bulk permet de constater que la porosification du Si réduit son module de Young.

Concernant le coefficient de Poisson ν qui caractérise la déformation de la matière perpendiculairement à la direction de la contrainte appliquée et qui peut être calculé à partir de la formule suivante :

$$\nu = (3B_H - 2G_H) / 2(3B_H + G_H) \quad (4-7)$$

La valeur calculée (Tableau 4-9) est comprise dans l'intervalle [0.25;0.35] ce qui caractérise le caractère élastique de la structure.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail a été l'élaboration de structures à base de silicium et de silicium poreux et l'étude de leurs performances dans la détection de l'hydrogène d'une part, et d'autre part de comprendre les interactions hydrogène-silicium du silicium poreux à l'échelle atomique par un calcul *ab-initio*.

Le silicium poreux P_{Si}/Si a été élaboré à partir d'un substrat de silicium type P par voie électrochimique dans une solution HF. L'analyse réalisée par MEB sur un échantillon P_{Si}/Si obtenu dans les conditions optimisées a montré la formation d'une couche nanoporeuse avec une épaisseur de 15 μm.

La structure CH_x/P_{Si}/Si a été élaborée par dépôt chimique, sur P_{Si}/Si, en phase vapeur assistée par plasma d'une couche hydrocarbonée CH_x (x=1,2,3). Son rôle est de stabiliser la couche poreuse du P_{Si}. Une déposition d'une couche catalytique supplémentaire de palladium sur la structure précédente et sur le silicium massif a été réalisée pour comprendre et comparer les performances de détection des différentes structures élaborées.

Les caractérisations par spectroscopie infrarouge (FTIR) et les observations par MEB ont confirmé l'efficacité de la fonctionnalisation de chaque étape d'élaboration de ces trois structures Pd/CH_x/P_{Si}/Si, CH_x/P_{Si}/Si, Pd/Si.

Pour mettre en évidence leur application à la détection de l'hydrogène, les trois structures ont subi des tests d'adsorption et de désorption d'hydrogène tout en suivant leurs réponses électriques. Le suivi de la réponse électrique des structures élaborées, lors de l'adsorption de l'hydrogène à leurs surfaces, a permis de définir les caractéristiques de la diode Schottky formée dans les différents cas et de calculer les performances essentielles du capteur (la sensibilité, la réversibilité et la rapidité).

La comparaison des performances de détection des 3 capteurs a révélé que la sensibilité et le temps de réponse est meilleurs pour la structure Pd/CH_x/PSi/Si.

La couche Pd a amélioré nettement la sensibilité du capteur Pd/CH_x/PSi/Si et son temps de réponse dans la détection de l'hydrogène en particulier pour une épaisseur optimale de 10 nm de Pd.

Le deuxième volet de ce travail a été consacré à la compréhension des mécanismes qui se produisent à la surface de la couche sensible des capteurs de gaz. L'étude des propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles du silicium poreux, en présence de l'hydrogène, est basée sur un calcul (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité périodique (DFT) utilisant la fonctionnelle d'échange et de corrélation PBE. Nous avons proposé un modèle géométrique de la supercellule pour étudier l'évolution des différentes propriétés en fonction de la porosité et de la taille des pores tout en gardant la même symétrie de la structure. Une fois les structures avec les différentes porosités sont optimisées, leurs énergies de formation ont été calculées et donnent des valeurs qui augmentent avec la porosité et la taille des pores. Elles montrent que la structure ayant une porosité de 40.62% est la plus stable.

Les calculs ont aussi montré une dilatation des supercellules décrites par l'augmentation de chaque paramètre de maille (A, B, C) par rapport à la valeur du paramètre de maille théorique de la supercellule de départ. Cette dilatation de A et B est de l'ordre de 1.5 %, 3.2%, 1.4% et 10.6% pour les porosités 3.12, 15.62, 28.12 et 40.62%, respectivement. La dilatation de C est moins remarquable et elle est de l'ordre de 0.43, 1.05 et 1.77% pour les porosités 3.12, 15.62 et 28.12%, respectivement. Cette dilatation de la structure est due probablement à l'interaction hydrogène-hydrogène.

Les calculs ont montré ensuite que les quatre porosités étudiées possèdent un gap direct contrairement au silicium massif. Des valeurs de gap de 0.739, 1.205, 1.787 et 2.133 eV ont été obtenues pour les porosités 3.12, 15.62, 28.12 et 40.62% respectivement. L'élargissement de la bande interdite en fonction de la porosité est dû à l'augmentation du confinement quantique dans les structures résultantes d'une part, et d'autre part, à l'augmentation de la surface spécifique en fonction de la

porosité. Ceci favorise la formation des hydrures et augmente par la suite la taille des cristallites et leur densité.

La présence des hydrures Si-H_x dans les différentes structures, prouvée expérimentalement par FTIR, a été confirmée par le calcul GGA-PBE des spectres IR.

Une comparaison du spectre d'absorbance IR obtenu par la DFT pour une porosité de 40,62% montre un bon accord avec celui trouvé dans la partie expérimentale et ceux issus de la littérature.

Comme perspectives, nous envisageons l'utilisation de ces capteurs à base de silicium poreux pour la détection d'autres gaz pour voir leurs sélectivités.

Dans la partie calcul, d'autres propriétés physiques du silicium poreux méritent d'être explorées par une étude *ab-initio*, telles que les propriétés optiques.

Nous proposons également d'utiliser des supercellules de plus grande taille et contiennent un nombre d'atomes élevé pour se rapprocher plus de l'observation expérimentale et de calculer les isothermes d'adsorption de l'hydrogène.

**REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Brattain, W.H., Bardeen, J., "Surface Properties of Germanium". Bell System Technical Journal, V.32, n°1, (1953), 1– 41.
2. Heiland, G., Z. Phys., 138 (1954) 459.
3. Turner, D. R., "Electropolishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions", Journal of The Electrochemical Society, V.105, (1958), 402-408.
4. Uhlir, A. "Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon", Bell System Technical journal, vol.35, (1956) 333–347.
5. Chorin, M.B., Kux, A., "Adsorbate effects on photoluminescence and electrical conductivity of porous silicon", Applied Physics Letters, V.64, n°4, (1994), 481-483.
6. Halimaoui A., "Porous silicon: material processing, properties and applications", in " Porous Silicon Science and Technology", Springer, Berlin, (1995),p 33-52
7. Chopra, S. et al; "DFT/TDDFT study of electronic and optical properties of Surface passivated Silicon nanocrystals Si_n ($n= 20, 24, 26$ and 28) ", Journal of Nanostructure in Chemistry, V.5, (2015), 195–203.
8. Liubomyr, S., et al; "Electronic Structure of Silicon Nanowires Matrix from Ab Initio Calculations", Nanoscale Research Letters V.11, (2016), 25.
9. Arcos, M. R., Wang Chen, C., "Fluorine etching in porous silicon: An ab-initio molecular dynamics study", ECS Journal of Solid State Science and Technology, V.6, n°4, (2017). P172-P177.
10. Feynman, R., "Le Cours de physique de Feynman : Mécanique quantique". Inter éditions, DUNOD, (1988).
11. DIRAC, P. A. M., "Quantum mechanics of many-electron systems". Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character V.123, n°792, (1929), 714–733.
12. M. Born, J. R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln", Annalen der Physik, V.84, (1927) 457.

-
13. Szabo, A., Ostlund, N. S., «Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory», McGraw-Hill, New York, first (revised) edition, (1989), 480p.
 14. Thomas, L. H., "The calculation of atomic fields", *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, V23, (1927), 542-548.
 15. Fermi, E., "Note on ionization potentials in the Thomas–Fermi theory" *Zeitschrift für Physik*, V.8, (1928), 73-79.
 16. Dirac, P. A. M., "Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom", *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* V.26, (1930), 376-385.
 17. Slater, J. C., "Note on Hartree's Method", *Physical Review*, V.35, n°2, (1930), 210–211.
 18. Hohenberg, P. and Kohn, W., "Inhomogeneous Electron Gas", *Physical Review B*, V.136, (1964), 864-871
 19. Kohn, W., Sham, L. J., "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Physical Review*, V.140, (1965), A1133.
 20. Labanowski, J.K., Andzelm, J.W., "Density Functional Method in Chemistry", Springer-Verlag, New-York (1991), 443p.
 21. Perdew, J. P., Zunger, A., "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems", *Physical Review B*, V.23, (1981), 5048-5079.
 22. Perdew, J. P., Wang, Y., "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", *Physical Review B*, V.45, n°23, (1992), 13244–13249.
 23. Vosko, S. H., Wilk, L., & Nusair, M., "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis", *Canadian Journal of Physics*, V.58, n°8, (1980), 1200–1211.
 24. Becke, A.D., "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", *Physical Review A*, V.38, n°6, (1988), 3098-3100.
 25. Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", *Physical Review B*, V.37, (1988), 785-789.

-
26. Perdew, J., Burke, K., Ernzerhof, M., "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Physical Review Letters* V.77, n°18, (1996), 3865-3868
 27. Becke, A. D., "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange", *The Journal of Chemical Physics*, V.98, (1993), 5648-5652.
 28. Clark, S.J., Segall, M.D., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Probert, M.I.J., Refson, K., Payne, M.C., "First principles methods using CASTEP", *Zeitschrift für Kristallographie* V.220 (2005), 567–570.
 29. Segall, M. D.; Lindan, Philip J. D.; Probert, M. J.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Clark, S. J.; Payne, M. C., "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code", *Journal of Physics: Condensed Matter*, V.14, (2002), 2717.
 30. Kittel, C. "Introduction to solid state physics", Wiley, New York, 1986.
 31. Ceperley, D. M. Alder, B. J. "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method". *Physical Review Letters*, 45(7), (1980). 566.
 32. Chadi, D. J. and Cohen, M. L. "Special Points in the Brillouin Zone". *Physical Review B*, V.8, (12), (1973), 5747–5753.
 33. Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. "Special points for Brillouin-zone integrations". *Physical Review B*, V.13, (12), (1976), 5188–5192.
 34. Phillips, J. C., and Kleinman, L. "New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules ". *Physical Review*, V.116, (2), (1959). 287–294.
 35. Antoncik, E. "Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, V.10, (4), (1959), 314–320.
 36. Hamann, D. R. Schlüter, M., and Chiang, C. "Norm-Conserving Pseudopotentials". *Physical Review Letters*, V.43, (20), (1979), 1494–1497.
 37. Vanderbilt, D. "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism " *Physical Review B*, 41(11), (1990), 7892–7895.
 38. Watanabe, Y. and Sakai, T., "Application of a thick anode film to semiconductor devices". *Review of the Electrical Communication Laboratory*, V.19, (1971), 899-903.
 39. Theunissen, M.J.J., "Etch channel formation during anodic dissolution of n-type silicon in aqueous hydrofluoric acid". *Journal of The Electrochemical Society*, V.119, (1972), 351.

-
40. Canham, L.T., "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution", *Applied Physics Letters*, V 57, (1990), 1046 - 1048.
 41. Canham, L.T., and Cullis, A.G., "Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon". *Nature*, V. 353, (1991), 335–338.
 42. Hummel, R. E., & Chang, S., "Novel technique for preparing porous silicon", *Applied Physics Letters*, V.61, n°16, (1992),1965–1967.
 43. Dimova-Malinovska, D., Sendova-Vassileva, M., Tzenov, N., et Kamenova, M. "Preparation of thin porous silicon layers by stain etching". *Thin Solid Films*, V.297, n°1-2, (1997), 9–12.
 44. Smith, R. L., Collins, S. D., "Porous silicon formation mechanisms". *Journal of Applied Physics*, V.71, n°8, (1992), R1-R22.
 45. Lehmann, V., Gosele, U., "Porous silicon formation : a quantum wire effect", *Applied Physics Letters*, , V.58, n°25, (1991), 856-858.
 46. Porcher, .A, "Silicium poreux pour capteurs et MEMS résonants intégrés ». Thèse de doctorat, l'INSA de Lyon, France, (2009).
 47. Zhang, G., Collins, S.D., Smith, R.L., "Porous Silicon Formation and Electropolishing of Silicon by Anodic polarisation in HF Solution", *Journal of The Electrochemical Society*, V.136, n°5, (1989), 1561-1565.
 48. Bisi, O., Ossicini, S., & Pavesi, L., "Porous silicon : a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics", *Surface Science Reports*, V.38, n°1-3, (2000), 1-126.
 49. Setzu, S., "Réalisation et étude de structures à modulation d'indice optique en silicium poreux", Thèse de doctorat, Grenoble I, France, (1999).
 50. Canham, L., "Pore type shape, size, volume and surface area". In L Canham, editor, *Porous silicon in Properties of Porous Silicon*, page 84". Institution of Engineering and Technology, London, (1997).
 51. Young, I.M, "Xray double crystal diffraction study of porous silicon, *Applied Physics Letters*, 46,n°12, (1985), 1133 - 1135;
 52. Sugiyama, H., "Microstructure and Lattice Distortion Of Anodized Porous Silicon Layers", *Journal of Crystal Growth*, V.103, (1990), 156—163.
 53. BOMCHIL, G., et al., "Porous silicon: material properties, visible photo- and electroluminescence", *Applied Surface Science*, V. 65/66, (1993), 394-407.

-
54. Parkhutik, V., "Analysis of Publications on Porous Silicon: From Photoluminescence to Biology," *Journal of Porous Materials*, V.7, (2000), 363–366,.
 55. Streetman, B. G., "Solid state electronic devices", Prentice-Hall, (1990), 462p.
 56. Roussel, M. "Étude et modélisation de la précipitation de particules de silicium dans des couches de silice nanométriques", thèse de doctorat, Université de Rouen.
 57. Proot, J. P, Delerue, C., Allan, G., "Electronic structure and optical properties of silicon crystallites: application to porous silicon", *Applied Physics Letters*, V. 61, n° 16, (1992), 1948-1950.
 58. Delerue, C., Allan, G., Lannoo, M., "Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon", *Physical Review B*, V.48, n°15, (1993), 11024-11036.
 59. Cullis, A. G., Canham, L. T., Calcott, P. D. J., "The structural and luminescence properties of porous silicon", *Journal of Applied Physics*, V.82, n°3, (1997), 909-965.
 60. Min, K. S. et al., "Defect-related versus excitonic visible light emission from ion beam synthesized Si nanocrystals in SiO₂", *Applied Physics Letters*, V.69, (1996), 2033.
 61. Kanemitsu, Y., "Excitons in silicon quantum structures", *Journal of Luminescence*, V.83-84, (1999), 283-290.
 62. Brandt, M. S., Fuchs, H. D., Stutzmann, M., Weber, J., et Cardona, M., "The origin of visible luminescence from porous silicon – a new interpretation", *Solid State Communications*, V.81, (1992), 307.
 63. Prokes, S. M., "Study of the luminescence mechanism in porous silicon structures", *Journal of Applied Physics*, V.73, (1993), 407.
 64. Nychporuk, T. "Nouvelles Morphologies du Silicium Nanostructuré Issues de l'Anodisation Electrochimiques : Elaboration, Propriétés Physico-Chimiques et Applications", thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon France, (2006).
 65. Montmeat, P. et al, "Capteurs chimiques pour la détection d'explosifs", *Techniques de l'Ingénieur*, P1 (2003), 141-148
 66. Vincent, S., " Influence du prétraitement thermique sur les propriétés électriques du dioxyde d'étain polycristalin. Application à la détection du méthane", Thèse, Ecole des Mines de St Etienne (1992).

-
67. Murakami, N., Tanaka, K., Sasaki, K., Ihokura, K., "The influence of sintering temperature on the characteristics of SnO₂ combustion monitor sensors", Analytical Chemistry Symposia Series, V.17, (1983), 165-170.
68. Hieu, N. V., Thuy, L. T. B, Chien, N. D., "Highly sensitive thin film NH₃ gas sensor operating at room temperature based on SnO₂/MWCNTs composite", Sensors and Actuators, B V.129, (2008), 888-895.
69. Nguyen, K. T. Gaur, A. and FanoShim, M. "lineshape and phonon softening in single isolated metallic carbon nanotubes", Sensors and Actuators, B V.131, (2008), 174-182.
70. Boarino, L., Baratto, C., Geobaldo, F., Amato, G., Comini, E., Rossi, A. M., Faglia, G., Lrondel, G., & Sberveglieri, G., "NO₂ monitoring at room temperature by a porous silicon gas sensor". Materials Science and Engineering: B, V.69-70, (2000), 210-214.
71. Ozdemir, S. & Gole, J. L., "The potential of porous silicon gas sensors", Current Opinion in Solid State and Materials Science, V.11, (5), (2007), 92-100.
72. Chvojka, T., Vrkoslav, V., Jelínek, I., Jindřich, J., Lorenc, M., & Dian, J., "Mechanisms of photoluminescence sensor response of porous silicon for organic species in gas and liquid phases. Sensors and Actuators B": Chemical, V.100, n° (1-2), (2004), 246–249.
73. Gabouze, N., Belhousse, S., Cheraga, H., Ghellai, N., Ouadah, Y., Belkacem, Y., & Keffous, A., "CO₂ and H₂ detection with a CH_x/porous silicon-based sensor". Vacuum, V.80, (9), (2006), 986-989.
74. Ali, N. K., Hashim, M. R., & Aziz, A. A., "Effects of surface passivation in porous silicon as H₂ gas sensor", Solid-State Electronics, V.52, (7), (2008), 1071-1074.
75. Kanungo, J., Saha, H., & Basu, S., "Pd sensitized porous silicon hydrogen sensor-Influence of ZnO thin film". Sensors and Actuators B: Chemical, V.147, (1), (2010), 128-136.
76. Naderi, N., Hashim, M. R., & Amran, T. S. T., "Enhanced physical properties of porous silicon for improved hydrogen gas sensing". Superlattices and Microstructures, V.51, (5), (2012), 626-634.
77. Manilov, A. I. & Skryshevsky, V. A., "Hydrogen in porous silicon GÇö A review". Materials Science and Engineering: B, V.178, (15), (2013), 942-955.
78. Mourya, S., Kumar, A., Jaiswal, J., Malik, G., Kumar, B., & Chandra, R., "Development of Pd-Pt functionalized high performance H₂ gas sensor based on

silicon carbide coated porous silicon for extreme environment applications". *Sensors and Actuators B: Chemical*, V.283, (2019), 373-383.

79. Gabouze, N. Cheraga, H. Belhousse, S. Ghellai, N. Zouadi, Y, N. Ouadah, Y. and N.-E. Chabane-Sari, "Influence of Pd layer on the sensitivity of CH_x/PS/Si as structure for H₂ sensing", *Physica Status Solidi V204* (2007) 1412-1416.

80. Lachenani, H. Cheraga, H. Menari, H. Gabouze, N. "Hydrogen sensor: Effect of palladium thickness and porous structure of silicon ", *Materials Science Forum, Vol 609 (2009) pp 225-230.*

81. Belhousse, S., Cheraga, H., Gabouze, N., & Outamzabet, R., "Fabrication and characterisation of a new sensing device based on hydrocarbon groups (CH_x) coated porous silicon". *Sensors and Actuators B: Chemical*, V.100, (1), (2004), 250-255.

82. Belhousse, S., Gabouze, N., Cheraga, H., & Henda, K., "CH_x/PS/Si as structure for propane sensing". *Thin Solid Films*, V.482, (1), (2005), 253-257.

83. Benyahia, B., Gabouze, N., Haddadi, M., Guerbous, L., & Beldjilali, K., "Enhancement of the porous silicon photoluminescence by surface modification using a hydrocarbon layer". *Thin Solid Films*, V.516, (23), (2008),

84. Grove, W. R., "On voltaic series and the combination of gases by platinum", *Philosophical Magazine and Journal of Science*, V. 14, (1839), 127-130.

85. Litovchenko, V. G., Gorbanyuk, T. I., Solntsev, V. S., & Evtukh, A. A., "Mechanism of hydrogen, oxygen and humidity sensing by Cu/Pd-porous silicon structures". *Applied Surface Science*, V.234, (1), (2004), 262-267.

86. Galstyan, V. E., Martirosyan, K., Aroutiounian, V. M., Arakelyan, V. M., Arakelyan, A. H., & Soukiassian, P. G., "Investigations of hydrogen sensors made of porous silicon". *Thin Solid Films*, V.517, (1), (2008), 239-241.

87. Arakelyan, V. M., Galstyan, V. E., Martirosyan, K., Shahnazaryan, G. E., Aroutiounian, V. M., & Soukiassian, P. G., "Hydrogen sensitive gas sensor based on porous silicon/TiO₂ structure". *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, V.38, (1), (2007), 219-221.

88. Azim-Araghi, M. E., & Jafari, M. J., "Electrical and gas sensing properties of polyaniline-chloroaluminium phthalocyanine composite thin films", *The European Physical Journal Applied Physics*, V.52, n°1, (2010). 10402.

89. Duarte, K., Justino, C. I. L., Freitas, A. C., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. A. P., "Direct-reading methods for analysis of volatile organic compounds and

-
- nanoparticles in workplace air", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, V.53, (2014), 21–32.
90. Menil, F., "Modélisation des temps de réponse des capteurs chimiques", *Chemistry*, V.4, (2001), 899-905.
91. Feng, C.Z., Tsu, R., "Porous silicon", World scientific, (1994), 488p.
92. Alfaro, P., Cisneros, R., Bizarro, M., Cruz-Irisson, M., Wang, C., "Raman scattering by confined optical phonons in Si and Ge nanostructures", *Nanoscale*, V.3, (2011), 1246-1251.
93. Young, T.F., Che, C.P., Liou, J.F., Chang, T.C., "Study on the vibrational state of the near surface region of porous silicon", *Journal of Porous Materials*, V.7, (2000), 339–343.
94. Salcedo, WJ., Fernandez, F.J.R., Galeazzo, E., "Structural characterization of photoluminescent porous silicon with FTIR spectroscopy", *Brazilian Journal of Physics* V.27, n°4, (1997), 158–161.
95. Liua, F-M., Rena, B., Yana, J.W., Mao, B.W., Tian, Z.Q., "Initial oxidation processes on hydrogenated silicon surfaces studied by in situ Raman spectroscopy", *Journal of The Electrochemical Society*, V.149, n°1, (2002), G95–G99.
96. Palavicini, A., Wang, C.M., "Infrared transmission in porous silicon multilayers", *Optics and Photonics Journal*, V.3, (2013), 20–25.
97. Guerrero-Lemus, R. et al., "Anodic oxidation of porous silicon bilayers", *Journal of Luminescence*, V.80, n°1, (1999), 173-178.
98. Debargea, L. et al., "Rapid thermal oxidation of porous silicon for surface passivation", *Materials Science in Semiconductor Processing*, V.1, (1998), 281-285.
99. Keudell, A., "Formation of polymer-like hydrocarbon films from radical beams of methyl and atomic hydrogen", *Thin Solid Films*, V.402, (2002), 1-37.
100. Cheng, Y. Wu, J. Chen, D. Xu, X. Qiao, C. Xie, "Influence of deposition parameters on the internal stress in a-C:H films", *Surface and Coatings Technology* V.111, (1999), 141-147.
101. Benzekkour, N., Gabouze, N., Ferdjani, K., Sam, S., Hend, K., "The influence of CH_x coating on the optical properties of porous silicon". *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, V.38, (2007) 168–171.

-
102. Gabouze, N. et al., "Study and applications of plasma-modified Si and porous Si surfaces", *Surface Science*, V. 254, (2008), 3648–3652
103. Michae, I. P., Stewart, and Jillian, M., "Buriak Exciton-Mediated Hydrosilylation on Photoluminescent Nanocrystalline Silicon", *Journal of the American Chemical Society*, V.123, (2001), 7821-7830.
104. Pap, A. E., Kordás, K., Peura, R., & Leppävuori, S. " Simultaneous chemical silver and palladium deposition on porous silicon; FESEM, TEM, EDX and XRD investigation". *Applied Surface Science*, V.201, n°1-4, (2002), 56–60.
105. Ferhat-Hamida, Z. Barbier, Jr. Labruquere, S. Duprez, D. « The chemical state of palladium in alkene and acetylene oxidation A study by XRD, electron microscopy and TD-DTG analysis» *Applied Catalysis B: Environmental* 29 (2001) 195–205.
106. Abhaya, S., Amarendra, G., Padma Gopalan., Reddy, G L N. and Saroja, S., "Study of surface segregation of Si on palladium silicide using Auger electron spectroscopy", *Journal of Physics D: Applied Physics*, V. 37, (2004), 3140–3144.
107. Levy, D. Grob, A. Grob, J. J., and Ponpon, J. P. « Formation of Palladium Silicide by Rapid Thermal Annealing». *Applied Physics. A* 35, (1984) 141-144.
108. Coffinier, Y. Piret, G. Das, R. Boukherroub, R. "Effect of surface roughness and chemical composition on the wetting properties of silicon-based substrates". *Comptes Rendus Chimie* 16 (2013) 65–72.
109. Cheung. S. K., and N. W. Cheung." Extraction of Schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics". *Applied Physics Letters*. 49, 85 (1986);
110. Padovani, F.A., et Stratton, R., « Field and thermionic-field emission in Schottky barriers ». *Solid. State. Electron*. 9.7 (1966), p. 695–707.
111. Crowell, C. et Sze, S. M., «Current transport in metal-semiconductor barriers ». *Solid. State. Electron*. 9.11-12 (1966), p. 1035–1048.)
112. C.R. Crowell. « The Richardson constant for thermionic emission in Schottky barrier diodes ». *Solid. State. Electron*. 8.4 (1965), p. 395–399.
113. Laplaze, D. et al, "Modélisation d'une cellule photovoltaïque II: Détermination des paramètres à partir de la caractéristique courant-tension à l'obscurité". *Solar Cells*, V 14, (2), (1985), 179-186.

-
114. Sze, S. M. Kwok, K. Ng "Physics of Semiconductor Devices", 3 edition, Ed. JOHN WILEY & SONS, New York, 1981.
115. Kudryk, Ya.Ya., Shynkarenko, V.V., Slipokurov, V.S. , R.I. Bigun² , R.Ya. Kudryk "Determination of the Schottky barrier height in diodes based on Au–TiB₂–n-SiC 6H from the current-voltage and capacitance-voltage characteristics" *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 2014. V. 17, (4) 398-402.
116. Spitzer, W. G. MEAD, C. A. "Barrier Height Studies on Metal-Semiconductor Systems". *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* (34). NUMBER 10 (1963).
117. Baba Ahmed, L. Naama, S. Keffous, A. Hassen-Bey, A., & Hadjersi, T. H₂ sensing properties of modified silicon nanowires. *Progress in Natural Science: Materials International*, 25(2), (2015). 101–110.
118. Gabouze, N. Ait-Hamouda, K. Ouendadji, S. Henda, K. Saoula, N. « Electrical and optical characterizations of TiC/porous Si/Si structures) Superlattice. *Microstruct.* V.36, (2004), 87.
119. Rahimi, F. and Irajizad, A., "Effective factors on Pd growth on porous silicon by electroless-plating: response to hydrogen", *Sensors and Actuators, B* 115 (2006) 164-169.
120. Luongo, K. Sine, A. and Bhansali, S., "Development of a highly sensitive porous Si-based hydrogen sensor using Pd nano-structures", *Sensors and Actuators B* 111-112, (2005) 125-129.
121. Calvino, M., Trejo, A., Iturrios, M. I., Crisóstomo, M. C., Carvajal, E., & Cruz-Irisson, M. "DFT study of the electronic structure of cubic-sic nanopores with a c-terminated surface", *Journal of Nanomaterials*, (2014),
122. Trejo, A., Calvino, M., Ramos E, Cruz-Irisson, M., "Computational simulation of the effects of oxygen on the electronic states of hydrogenated 3C-porous SiC", *Nanoscale Research Letters*, V.7, n°1, (2012), 471.
123. Trejo, A., Calvino, M., Cruz-Irisson, M., "Chemical surface passivation of 3C-SiC nanocrystals: a first-principle study". *International Journal of Quantum Chemistry* V.110, (2010), 2455–2461.
124. Pfrommer, B.G, Côté, M., Louie, S.G., Cohen, M.L., "Relaxation of crystals with the quasi-newton method", *Journal of Computer Physics*, V.131,(1997), 233–240.

-
125. Fischer, T.H., Jan Almlı, W., "General methods for geometry and wave function optimization", *The Journal of Physical Chemistry*, V.96: (1992), 9768–9774.
126. Sze, S.M., "The physics of semiconductor devices" , Wiley, New York (1969), 12-20.
127. Chovet, A. and Masson, P., "Physique des semi-conducteurs", Cours de l'école polytechnique universitaire de Marseille, 2004.
128. Von, R E., Grieken, A. A. Markowicz. "Hand Book of X Ray spectrometry Methodes and techniques", Marcel Dekker, Inc., New York, 1993, 704p.
129. Lehman, V., "Electrochemistry of silicon: instrumentation, science, materials and applications". Wiley-VCH, Weinheim. (2002) ISBN 3- 527-29321-3
130. Sham, L., and Schlüter, M., "Density-functional theory of the energy gap", *Physical Review Letters*, V. 51, n°20, (1983), 1888,
131. Perdew, J. P., and Levy, M., "Physical content of the exact kohn-sham orbital energies : band gaps and derivative discontinuities", *Physical Review Letters*, V. 51, n°20, (1983), 1884–1887.
- 132. Lachenani, H. Larabi, A. Gabouze. N, "Study of Structural, Electronic and Vibrational Properties of Porous Silicon with Different Porosity ", *Silicon (2019)*. <https://doi.org/10.1007/s12633-019-00137-1>.**
133. Cisneros, R., Ramirez, C., Wang C., "Ellipsometry and ab initio approaches to the refractive index of porous silicon", *Journal of Physics: Condensed Matter* V.19, (2007), 395010.
134. Cruz-Irison, .M and Wang, C, "Electronic and Vibrational Properties of Porous Silicon", *Journal of Nano Research*, V. 5, (2009), 153-160.
135. Lyer, S.S., and Xie, Y-H., "Light emission from silicon", *Science*, V.260, n°5104, (1993), 40 – 46.
136. Baroni, S. de Gironcoli, S. Dal Corso, A. Giannozzi, P. "Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory" *Reviews of Modern Physics* V.73,(2), (2001), 515-562.
137. Birch,F, "Finite Elastic Strain of Cubic Crystals," *Physical Review B*, V. 71, (1947), 809-824.
138. Gong, X. Bustillo, J. Blanca L. et Gautier. G. "FEM Simulation on Elastic Constants of Porous Silicon for Acoustic Propagation Investigation" 14^{ème} congrés Francais d'Acoustique" CFA'18 LE HAVRE".

-
139. Aliev, G. N., Goller, B., & Snow, P. A. "Elastic properties of porous silicon studied by acoustic transmission spectroscopy". *Journal of Applied Physics*, 110(4), (2011), 043534.
140. M. Born et K. Huang, "Dynamical Theory of Crystal Lattices", édité par Clarendon Press, Oxford (1954).
141. M. Born "ON THE STABILITY OF CRYSTAL LATTICES. I BY MAX BORN". *Cambridge Philosophical Society*, V.36, (1940) 160.
142. Yang, Z. Wang, W. Yang, S. Su, S. "Density functional theory studies on elastic and electronic properties of tetragonal ZnP₂" *Solid State Sciences* 13 (2011) 1604-1607.
143. Hill, R. "The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate". *Proceedings of the Physical Society. Section A*, V.65(5), (1952), 349–354.
144. Pugh, S. F. XCII. "Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals". *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, V.45(367), (1954).823–843.
145. Blanchard, N. P. Boucherif, A. Regreny, P. Danescu, A., Magoariec, H. Penuelas, J. "Engineering Pseudosubstrates with Porous Silicon Technology. *Engineering Materials*, (2011),47–65.