

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou



Faculté des Sciences

Mémoire de Master

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Option : Chimie Physique

Thème :

Dépôt de l'oxyde du zinc (ZnO) sur le silicium (Si) poreux.

Présenté par : **IBEGHOUCHE ASSIA**

Soutenu le : **13/07/2023** devant le jury composé de :

Pr. SAAL Amar	Président	UMMTO
Pr. MELLIL Baya	Examinatrice	UMMTO
Dr. BEKDA Ahmed	Encadrant	UMMTO
Dr. BOUDINAR Salem	Co-encadrant	UMMTO

Promotion: 2022/2023

Remerciements

Cher Monsieur Bekda, cher Monsieur Boudinar et chère Madame Mansouri,

Je tiens à vous exprimer ma profonde gratitude pour votre soutien, votre expertise et votre dévouement tout au long de mon séjour au sein du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) durant mon stage de Master.

Pareillement, un grand merci à toute l'équipe du CRAPC de Biskra pour leur aide précieuse dans les analyses DRX."

Monsieur Bekda, votre encadrement a été précieux pour moi. Votre expertise dans le domaine a largement bénéficié à la réussite de mon projet de recherche. Je suis sincèrement reconnaissante de m'avoir accordé votre temps et votre énergie.

Monsieur Boudinar, je vous suis également extrêmement reconnaissante pour votre rôle de co-encadrant. Vos conseils avisés et votre soutien constant ont été d'une importance capitale tout au long de mon parcours. Votre implication dans mon travail a été une source d'inspiration pour moi.

Madame Mansouri, je tiens à vous remercier pour votre soutien et vos conseils précieux. Vos suggestions et votre expertise ont permis d'améliorer la qualité de mon travail. J'ai été honoré de bénéficier de votre encadrement.

Je tiens également à remercier Madame Baya BENFADDA et Monsieur SAAL Amar d'avoir accepté d'examiner ce mémoire de master.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents,

Mes frères,

Toute ma famille,

Et à mes amis,

*Tous qui donnent une contribution à la
réalisation de ce mémoire.*

Liste de figures

Chapitre I : Étude bibliographique

Figure.I.1. (a) Sable hollandais (grains 0,2 à 0,6 mm). (b) Quartz de la mine de La Gardette, Bourg d'Oisans, Isère

Figure.I.2. Atome de silicium cristallisés en structure diamant.

Figure.I.3. Schéma d'un montage d'anodisation de silicium.

Figure.I.4. Maille primitive de la phase würtzite du ZnO.

Figure.I.5. Les modes de croissance cristalline : (a) Franck-Van der Merve ; (b) Volmer-Weber et (c) Stranski-Krastanov.

Chapitre II : Techniques expérimentales

Figure.II.1. Montage utilisé pour la préparation du silicium poreux.

Figure.II.2. Montage de mesures électrochimiques.

Figure.II.3. Allure générale d'un voltampérogramme cyclique $I=f(E)$.

Figure.II.4. Schéma illustrant le principe de la chronoampérométrie.

Figure.II.5. Schéma de principe d'un microscope Électronique à balayage.

Figure.II.6. Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d .

Figure.II.7. Représentation du phénomène d'interaction faisceau de lumière-matière.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Figure. III.1. Les images MEB de silicium avant l'attaque chimique.

Figure. III.2. Diffractogramme de rayons X du silicium de départ.

Figure.III.3. Variation de l'inverse du carré de la capacité en fonction du potentiel.

Figure.III.4. Photographie de silicium avant et après attaque chimique.

Figure.III.5. Images MEB de silicium poreux obtenu dans les quatre différentes solutions (S1(A). S2(B). S3(C). S4(D)).

Figure.III.6. Images MEB de silicium poreux préparé à partir de la deuxième solution (S2).

Figure.III.7. Spectre IR de silicium et de silicium poreux.

Figure.III.8. Voltammétrie cyclique de silicium poreux dans l'électrode support.

Figure.III.9. Voltammogramme de la réaction d'oxydo-réduction du zinc obtenu sur une électrode de silicium poreux, pH=5, V=20 mV/s.

Figure.III.10. Voltammogrammes cycliques de SiP enregistrés à différentes bornes cathodiques.

Figure.III.11. Voltammogrammes cycliques de SiP enregistrés à différentes vitesses de balayage.

Figure.III.12. Évolution du courant cathodique (IPC) en fonction de la racine carrée de vitesse de balayage.

Figure.III.13. Courbes courant-temps enregistrées à différents potentiels durant l'électrodéposition de zinc sur silicium poreux.

Figure.III.14. Courbes courant-temps de l'électrodéposition de zinc sur silicium poreux à différents temps :50, 300 et 600 s.

Figure.III.15. Images MEB des couches minces Zn/SiP élaborées à différents potentiels -1.4, -1.5, -1.6 et -1.7 V.

Figure.III.16. Diffractogramme de rayons X d'une couche mince ZnO/SiP.

Figure.III.17. Spectres (a) d'absorbance et de (b) réflexion de Si et SiP.

Figure.III.18. Spectres d'absorbance de Si, SiP et les couches minces Zn/SiP obtenues par électrodéposition.

Liste des tableaux

Tableau I.1. Les différents types de silicium poreux.

Tableau I.2. Propriétés physicochimiques du Zinc.

Tableau.III.1. Composition des bains utilisés pour la préparation du silicium poreux.

Table des matières :

Introduction Générale	3
Chapitre I : Étude bibliographique	4
I.1. Les matériaux poreux	5
I.2. Le silicium	6
I.3. Le silicium poreux :	8
I.3.1. Méthodes d'élaboration de Silicium poreux :	8
a). Anodisation électrochimique :	8
b). Attaque chimique :	9
I.3.2. Mécanisme de formation des pores	10
I.4. Présentation du Zinc	10
I.5. Électrodéposition	12
I.5.a. principe de l'électrodéposition	12
Chapitre II : Techniques expérimentales	15
II.1. Préparation du silicium poreux	16
II.2. Préparation des film d'oxyde de zinc	16
II.2.1. Potentiostat/Galvanostat	17
II.2.2. Cellule électrochimique	17
a) Électrode de référence.....	18
b) Électrode de travail	18
c) Contre électrode	18
II.3. Techniques d'analyses électrochimiques	19
II.3.1. Voltammétrie Cyclique	19
II.3.2. Chronoampérométrie	20
II.4. Techniques de caractérisation non électrochimiques	21
II.4.a. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	21
II.4.b. Diffraction des rayons X	22
II.4.c. Spectrophotométrie Ultraviolet-visible	23
II.4.d. Spectroscopie infrarouge	24
Chapitre III : Résultats et Discussions.....	27
III.1. Caractérisation morphologique et structurale du silicium	28
III.1.a. Analyse morphologique du silicium non attaqué	28
III.1.b. Analyse structurale du silicium non attaqué	28
III.1.c. Propriétés du silicium	29
III.1.2. Silicium poreux	30
III.3. Analyse de la cinétique électrochimique de dépôt de Zn	33

III.3.1. Électrolyte support	33
III.3.2. Analyse voltampérométrique de la cinétique de dépôt d'oxyde de zinc	35
III.3.3. Analyse chronoampérométrique du dépôt de ZnO.....	38
III.3.3.a. Effet du potentiel.....	38
III.3.3.b. Effet du temps	39
III.4. Caractérisation des couches minces de ZnO/SiP	40
III.4.1. Caractérisation morphologique.....	40
III.4.2. Analyse structurale	42
III.5. Propriétés optiques	43
III.6. Conclusion	46
Conclusion générale	47

Introduction Générale

En raison de ses propriétés uniques, le silicium est largement utilisé dans divers domaines techniques tels que les énergies renouvelables, la microélectronique et l'industrie automobile. Cependant, malgré ses avantages, le silicium pur reste encore limité dans son efficacité à convertir l'énergie lumineuse en électricité. Cela a conduit à se concentrer davantage sur l'amélioration de cette conversion.

Le silicium poreux a une surface spécifique élevée en raison de ses pores de taille nanométrique à micrométrique et est considéré comme une alternative prometteuse au silicium conventionnel. En raison de sa structure poreuse, le silicium peut fournir une meilleure absorption de la lumière dans la région visible du spectre électromagnétique, ce qui en fait un matériau attrayant pour diverses applications.

A cet égard, la modification de la structure poreuse du silicium par un dépôt de nanostructures métalliques (nanoparticules ou des nanofilms ,...) offre des avantages significatifs. A titre d'exemple, l'oxyde de zinc est largement étudié en raison de ses propriétés photocatalytiques intéressantes.

L'objectif de ce travail de recherche était donc de développer la structure poreuse du silicium par une simple attaque chimique et de la modifier par le dépôt d'oxyde de zinc. En conséquence, ce manuscrit est structuré comme suit :

Dans le premier chapitre, "Etude bibliographique ", nous avons donné un aperçu des connaissances actuelles sur le silicium, le silicium poreux, le Zinc, et les différentes méthodes utilisées pour l'élaboration du silicium poreux.

Le chapitre 2 "Techniques expérimentales" présente les techniques expérimentales d'électrodéposition telles que la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie. En outre, des méthodes de caractérisation physique sont présentées, notamment la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X et des méthodes spectroscopiques telles que la spectrophotométrie UV-Vis et infrarouge (IR).

Le chapitre 3, "Résultats et discussions", est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus à partir des expériences réalisées. Nous analyserons les performances du silicium poreux modifié par un dépôt d'oxyde de Zinc en termes d'absorbance de la lumière. Dans la conclusion générale, nous avons résumé les principaux résultats de ce travail. Nous avons abordé également les perspectives de recherches futures, notamment l'introduction du dépôt de ZnO sur silicium poreux, ouvrant ainsi de nouvelles possibilités d'amélioration des dispositifs de conversion d'énergie lumineuse.

Chapitre I : Étude bibliographique

Ce chapitre se scinde en deux principales parties. Dans la première partie, s'intéresser à présente les caractéristiques et les propriétés des matériaux poreux courants, suivi d'une présentation de silicium poreux et un rappel sur les principales méthodes utilisées pour produire du silicium poreux. La deuxième partie présente les propriétés physico-chimiques des éléments étudiés dans cette étude, à savoir le silicium et le zinc.

I.1. Les matériaux poreux

Les différents types de matériaux, sont caractérisés par les surfaces qui entrent en contact avec l'environnement qui déforme le matériau. La taille de cette surface détermine le degré de réaction de ces matériaux aux influences extérieures. En effet, plus la surface est élevée, plus ces matériaux sont réactifs. Dans ce contexte, l'élaboration des nanostructures poreuses de morphologies et de tailles contrôlées a connu un intérêt de plus en plus croissant. Ces cavités peuvent être de différentes tailles et formes, peuvent se connecter les unes aux autres pour former un réseau de pores. Les matériaux poreux sont utilisés dans de nombreuses applications telles que la filtration, le stockage d'énergie, la séparation et la purification des gaz. Les tailles et les diamètres des pores, la porosité et l'organisation des pores, etc... peuvent être contrôlés lors de la synthèse des matériaux poreux, et ce afin de répondre aux besoins spécifiques de chaque application. Ces matériaux peuvent également être fonctionnalisés avec divers groupes chimiques pour améliorer leurs performances dans des applications bien spécifiques. Les matériaux poreux sont souvent utilisés comme supports de catalyseurs, car ils offrent une grande surface spécifique pour les réactions chimiques.

Les structures poreuses telles que les membranes d'oxyde d'aluminium anodique (AAO) [1], nanotubes de titane [2] et le silicium poreux [3] sont largement utilisées dans la littérature.

D'après l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), les matériaux poreux sont classés selon leur diamètre (D) de pores en trois catégories [4] :

a) Les matériaux microporeux : $D < 2\text{nm}$;

La méthode sol-gel est souvent utilisée pour fabriquer des matériaux microporeux qui trouvent une large utilisation dans divers domaines, tels que la catalyse et l'absorption [5].

b) Les matériaux mésoporeux : $2\text{nm} < D < 50\text{ nm}$;

Depuis 1990, les matériaux mésoporeux cristallins ont fait leur apparition, englobant ainsi une catégorie de matériaux. Leurs applications sont variées, allant de la catalyse à la filtration, en passant par la dépollution, l'optique et même l'électronique [5].

c) Les matériaux macroporeux : un diamètre plus de 50 nm ;

Du fait de leurs pores assez larges, ces matériaux sont utilisés dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par des colorants organiques et comme supports de catalyseur pour la photo dégradation [5].

I.2.Le silicium



Aujourd'hui nous savons que le silicium est un élément majeur de l'univers. Il est obtenu notamment à partir de l'acide silicique présent dans le sable et le quartz (figure.I.1). La silice dont le nom chimique est le dioxyde de silicium (SiO_2), l'affinage du silicium consiste à séparer ces atomes dans un four, cette étape est très consommatrice d'énergie et permet d'obtenir du silicium liquide qui est classé « métallurgique ». Et est le septième élément le plus abondant dans l'univers après l'hydrogène, l'hélium, l'oxygène, le carbone, l'azote et le néon. La réparation élémentaire est encore plus importante, le silicium est l'élément le plus courant sur terre, entre 25.7% et 27%, suivi de l'oxygène à 46.60% [6].



(a)



(b)

Figure.I.1. (a) Sable hollandais (grains 0,2 à 0,6 mm). (b) Quartz de la mine de La Gardette, Bourg d'Oisans, Isère

Structure du silicium

□ Structure diamant

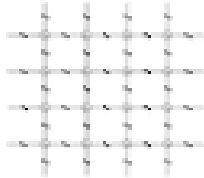
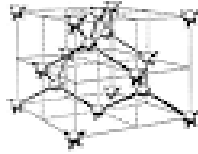
- 2 x cubique à faces centrées (fcc)
- Chaque atome: 4 voisins
 - Tétraédre

□ 4 Liaisons

- Chaque atome donne 1 e⁻
- 2 e⁻ par liaison

□ Paramètre de maille: a

Si	5,43 Å
Ge	5,65 Å



5

Le silicium existe sous une seule forme dans les conditions normales. Il est structurellement identique au diamant (cubique à faces centrées), la distance entre atomes voisins étant 2.352 Å, la masse volumique est de 2.33 g.cm⁻³ à 25 °C, les températures normales de fusion et d'ébullition sont respectivement 1420 °C et environ 2355 °C [7]. Le silicium est

un semi-conducteur avec une bande interdite de 1.12 eV, et est le plus utilisé dans le domaine de la photovoltaïque, précisément dans la fabrication des cellules solaires. Il est également utilisé dans la fabrication des puces électroniques.

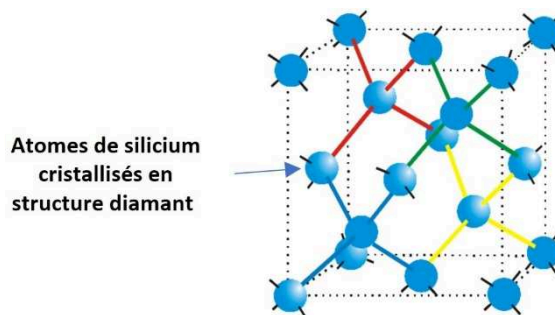


Figure.I.2. Atome de silicium cristallisés en structure diamant.

En 1824, **JJ Berzelius** parvint à obtenir du silicium à l'état **amorphe** en utilisant du K₂SiF₆ avec du potassium fondu. Par la suite, le silicium métallique fut principalement purifié par des procédés chimiques, ce qui permet la formation de silicium **polycristallin** [8], composé d'un grand nombre de petits cristaux. Ces cristaux présentent une structure atomique régulière et périodique dans les trois dimensions de l'espace.

En 1916 [9], le chimiste **polonais Jan Czochralski** a inventé la méthode de **cristallisation Czochralski (CZ)**, largement utilisée dans l'industrie électronique pour faire croître d'importants **monocristaux** de silicium dopé, qui sont des semi-conducteurs. Cette méthode implique une solidification directionnelle à partir de petits germes monocristallins. Supposons que le matériau fondu soit légèrement au-dessus de son point de fusion et que le gradient de température soit contrôlé. Les germes sont placés dans une "navette" suspendue à une tige au-

dessus du liquide. Le liquide se solidifie autour du germe en préservant la même structure cristallographique (épitaxie). Le germe est extrait progressivement vers le haut tout en étant en rotation. Ainsi, à partir d'un cristal de silicium dopé fondu.

Toutes ces opérations sont réalisées sous un milieu désaéré (argon ou azote) afin de prévenir l'oxydation.

À l'état cristallin, le silicium a un aspect **gris ardoise**, dopé avec des impuretés comme le bore, l'arsenic ou le gallium. On obtient **deux types** de dopage : le dopage de type N, qui consiste à produire un excès d'électrons, qui sont négativement chargés, et le dopage de type P, qui consiste à produire un déficit d'électrons, donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés

I.3.Le silicium poreux :

Le silicium poreux est un matériau à base du silicium qui contient des pores dans sa structure cristalline. Les pores sont créés par des procédés de gravure chimique ou électronique [10] et aussi par l'anodisation électrochimique [11.12] qui permettent de contrôler la taille, la densité et leur distribution.

Les propriétés du silicium poreux dépendent principalement de la taille et de la forme des pores, ainsi que leur densité. Le silicium poreux présente une grande surface spécifique, ce qui lui confère une large utilisation. Les propriétés de ce matériau ont été étudiées et utilisées dans divers domaines, tels que les dispositifs optoélectroniques [13], les cellules solaires (photovoltaïque) [14], ainsi que dans la fabrication des capteurs électriques et de pression, isolants, diodes électroluminescentes etc....

I.3.1. Méthodes d'élaboration de Silicium poreux :

Il existe deux procédés couramment utilisés pour l'élaboration du silicium poreux, sont principalement l'anodisation électrochimique et l'attaque chimique.

a). Anodisation électrochimique :

L'**anodisation électrochimique** [15] du silicium monocristallin est apparue comme une technique efficace qui permet la nano structuration du silicium à température ambiante et dans un milieu aéré. En particulier, il permet la fabrication de nanostructures de silicium poreux. Les

connexions qui existent entre les nanoparticules formant la couche poreuse empêchent un confinement complet des porteurs de charge.

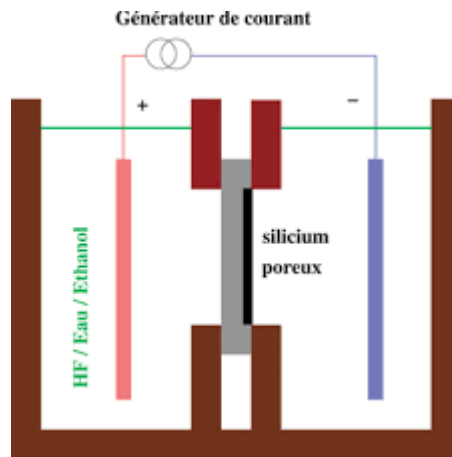


Figure.I.3. Schéma d'un montage d'anodisation de silicium [15].

Dans ce système à deux compartiments le silicium dopé est utilisé comme anode et une électrode de platine comme cathode. Cela permet le passage des électrons et assure le retour de courant. La pré-métallisation sur la face arrière du substrat est nécessaire pour un bon contact ohmique.

b). Attaque chimique :

Le silicium poreux peut également être fabriqué par une **simple attaque chimique** d'un substrat de **silicium monocristallin**. Elle consiste en une attaque chimique du silicium-immersé dans un bain d'acide (HF, H₂O et H₂O₂) pendant un certain temps. Les propriétés morphologiques dépendent de la composition, de la concentration des composants, du pH de l'électrolyte (de bain), de la durée d'attaque, et aussi du type de silicium (type "n ou p"). À partir de ces paramètres on peut obtenir plusieurs types de silicium poreux :

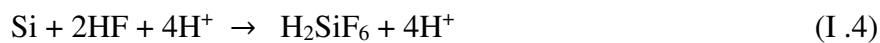
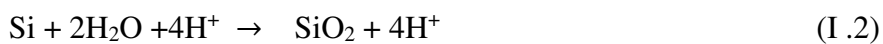
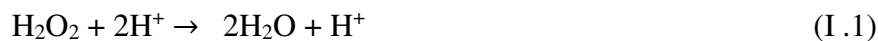
Type du substrat	Type de silicium poreux	Taille des pores (nm)
P ⁻	Nanoporeux	<2
P ⁺ , N ⁺	mésoporeux	2-50
N ⁻	Macroporeux	Plus de 50

Tableau I.1. Les différents types de silicium poreux [16].

I.3.2. Mécanisme de formation des pores

Le mécanisme de formation des pores reste mal connu, on peut l'expliquer de la manière suivante :

Les dépôts métalliques initialement présents sur la face avant du silicium (**Cu, Ag...**) jouent le rôle de **cathodes** lors des réactions chimiques. Ces dépôts permettent de réduire le H_2O_2 et de former des pores à la surface du silicium. En effet, l'argent oxydant est réduit en captant les électrons des particules métalliques. Le côté des particules métalliques faisant face au silicium agit comme une **anode** oxyde le silicium. Le silicium oxydé devient plus réactif avec HF, formant un complexe H_2SiF_6 solide dans l'eau qui crée des trous sur la surface du silicium. Les pores s'approfondissent alors du fait du contact entre les trous formés et les particules métalliques. Les mécanismes de réaction pour ces étapes sont [17] :



I.4. Présentation du Zinc

Le zinc de Symbole Zn et de numéro atomique 30 est **un solide blanc**, qui se décompose à basse température il est malléable et ductile entre 100 °C et 150 °C. C'est un métal réducteur **amphotère** et **hautement électropositif**. Il est le troisième métal de transition le plus couramment utilisé après le fer et le cuivre. Le Tableau I.2 résume les propriétés physicochimiques du Zinc.

Symbole	Zn
Etat ordinaire	Solide
Nombre atomique	30
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
Masse atomique (g/mole)	65,38
Point de fusion (°C)	419.5C°
Point d'ébullition a 1 atm (°C)	907 C°
Electronégativité (v)	1.65
Potentiel normal M ⁿ⁺ / M (V)	-0.76
Rayon atomique (Å)	0,138
Rayon ionique (Å)	0,074
Masse volumique à 20°C (g. cm ⁻³)	7,13
Energie de 1ere ionisation (KL. mol ⁻¹)	906.4
Energie de 2eme ionisation (KJ .mol ⁻¹)	1733.3
Energie de fusion (kJ·mol ⁻¹)	7,322
Energie de vaporisation (kJ·mol ⁻¹)	115,3
Volume molaire (m ³ ·mol ⁻¹)	9,16×10

Tableau I.2. Propriétés physicochimiques du Zinc.

Le zinc et ses composés ont de nombreuses applications industrielles, telles que les revêtements protecteurs dans le bâtiment, la préparation des alliages, la fabrication de piles électriques, ampoules électriques à fluorescence et dans le domaine **des énergies renouvelables**,...

Dans les années 1990 le chimiste Michael Gratzel a inventé les cellules solaires à colorant, une technologie qui transforme l'énergie solaire en énergie électrique [18]. Ces cellules sont composées des matériaux spéciaux. L'effet photovoltaïque permet de convertir des photons solaires en courant électrique, la photo-anode, une fine couche de matériaux semi-conducteurs comme **ZnO** joue un rôle essentiel dans ces cellules.

L'oxyde de zinc (ZnO), également appelé blanc de zinc, est insoluble dans l'eau mais **soluble** dans les solutions acides (sous formes Zn⁺²) et basiques (sous forme d'anions Zn(OH)₄⁻²). Il peut avoir une structure **amorphe** ou **crystalline** avec une forme **hexagonale** et des paramètres spécifiques. On le trouve dans la nature sous forme de **zincite**.

Ce corps blanc est un semi-conducteur avec une largeur de **bande de valence de 3.3 eV**. Sa **masse molaire** est de 81.38 g/mol et sa **masse volumique** est de 5.6 g/cm³ pour la forme

crystalline hexagonale la figure.I.4 montre un exemple sur cette forme, et de 5.47 g/cm^3 pour la forme amorphe. Sa **température de fusion** est de l'ordre de 1975°C , et devient corps amorphe et moins stable au-dessus de 1800°C .

L'oxyde de zinc est utilisé dans de nombreuses applications, telles les fabrications du verre, de la céramique et de la peinture à l'huile,

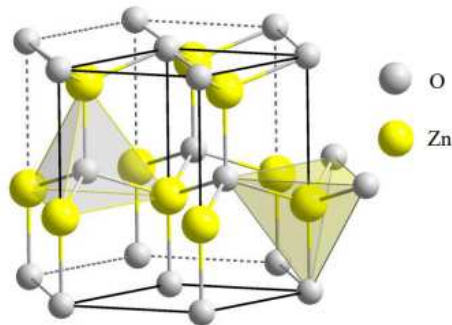
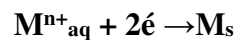


Figure.I.4. Maille primitive de la phase wurtzite du ZnO [19].

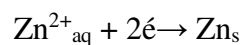
I.5. Électrodéposition

I.5.a. principe de l'électrodéposition

L'**électrodéposition** (ou dépôt électrochimique) est une méthode qui consiste à imposer un courant électrique ou un potentiel entre deux électrodes plongées dans une solution contenant des ions **métalliques** du métal à déposer. La polarisation des électrodes va provoquer **une migration** de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par l'électron fournis par **la cathode** et se dépose sur celle-ci sous forme de métal (Zn) suivant la réaction :



Dans le cas du Zinc



L'équation susmentionnée est associée à un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst suivant :

$$E_{eq(M^{n+}/M_s)} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

E_0 : potentiel standard du couple (ox/red) (V).

R : constante des gaz parfaits (8.314 J. K⁻¹.mol).

T : température à laquelle s'effectue la réaction (K).

z : nombre d'électrons mis en jeu.

F : constante de Faraday (96485,338 C / mole d'électrons).

a : l'activité du réactif ou du produit.

Une surtension doit être appliquée pour activer le processus électrochimique. Un potentiel (E_{app}) inférieur au potentiel d'équilibre du système électrochimique doit être imposé par une source externe

$$\eta = E_{app} - E_{eq}(M^{n+}/M)$$

Le processus d'électrodéposition peut être effectuée selon **trois principales étapes**. Tout d'abord, l'ion métallique présent dans la solution se déplace vers l'électrode (cathode) grâce à des phénomènes de diffusion, de convection ou de migration. Une fois arrivé sur la surface de la cathode, l'ion se fixe (adsorption) et peut être réduit par transfert d'électrons, formant ainsi un adatome. Ce dernier diffuse ensuite à la surface de la cathode et peut être incorporé dans le réseau cristallin de cette dernière. Au fur et à mesure de la formation des adatoms, ces derniers peuvent se regrouper pour les anciennes écuries des germes métalliques (étape de cristallisation), qui continueront ensuite à croître en taille (étape de croissance).

Il existe trois modes de dépôt électrochimique possibles cités dans la figure ci-dessus (Figure.I.7) : la croissance **tridimensionnelle** par îlots (modèle de Volmer-Weber "b"), la croissance **bidimensionnelle** couche par couche (modèle de Frank-van der Merwe "a") et la croissance **mixte**, qui combine la formation d'une couche bidimensionnelle suivie d'une croissance tridimensionnelle par îlots (modèle de Stranski Krastanov "c").

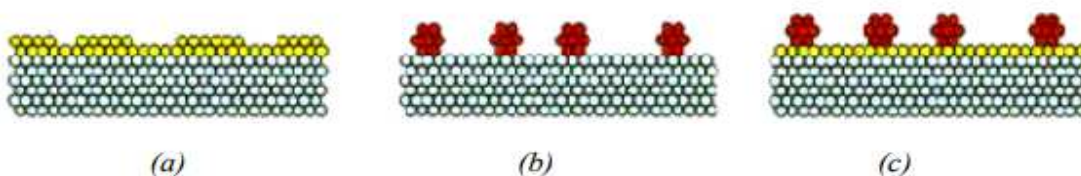


Figure.I.5. Les modes de croissance cristalline : (a) Frank-Van der Merve; (b) Volmer-Webe et (c) Stranski-Krastanov.

Références bibliographique:

- [1] N. Mansouri, N.Benbrahim, E.Chainet, F.Charlotc , T.Encinas, S.Boudinar, B.Benefedda, L.Hamadou A.Kadri. Electrodeposition of equiatomic FeNi and FeCo nanowires: Structural and magnetic properties, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 493, 2020, 165746.
- [2] L. Rekeb, L. Hamadou, A. Kadri, N. Benbrahim, Bi/ α -Bi₂O₃/TiO₂ nanotubes heterojunction with enhanced UV and visible light activity: role of Bismuth, Electrochimica Acta, 256, 2017,162171
- [3] S.Oussidhoum, D.Hocine, M.O. Bensidhoum, D.Chaumont, E.Bourenane , S.Boudinarr, A. Moussi, E.Lesniewska, N.Geffroy, M.S.Belakaid. Effect of bismuth oxide nanoparticles on the physicochemical properties of porous silicon thin films. Bull. Mater. Sci. 2020 ,43:33.
- [4] C. Jeffrey Brinker. Porous inorganic materials. Current Opinion in Solid State Materials Science. 1996. USA
- [5] Abidet Ahlam. Préparation et caractérisation d'un matériau poreux à partir du quartz. 2012/2013.
- [6] M. Minet Jérôme. Thèse de doctorant, Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés Hybrides. Paris XI. Orsay. 2003. 60
- [7] Saliha Guermouche,Chérifa Rabia, cours de chimie Minérale Descriptive, le silicium.(USTHB).
- [8] Drezet Eric, La fabrication du silicium. CNRS, 2010.
- [9] Bernard Ferrand. La méthode de tirage de Czochralski. 2003.
- [10] Loïc COUDRON, Etude de procédés de gravure électrochimique du silicium pour l'intégration monolithique de composants passifs sur silicium poreux et la réalisation de chemins d'interconnexion. Rabelais, 2011.
- [11] SMITH R.L., COLLINS S.D. Porous silicon formation mechanisms. J.A.P., 1992, 71, 8.
- [12] LEHMANN V. GOSELE U. Porous silicon formation, a quantum wire effect, 1991, 58.
- [13] VINCENT G. Optical properties of porous silicon superlattices, 1994, 64.
- [14] MENNA P., DI FRANCIA G. LA FERRARA V. Porous silicon in solar cells: A review and a description of its application as an AR coating, 1995, 37.
- [15] Bernard Gauthier-Manuel. Nouvelles applications de ce matériau aux propriétés remarquables, 2009.
- [16] A. G. Cullis, L. T. Canham, P. D. J. Calcott. The structural and luminescence properties of porous silicon.J, 1997, 909.
- [17] Mezari Lydia, Souidi Manel, mémoire de master. Université Ferhat Abbas, Sétif 1. 2021/2022.
- [18] Laurence M Peter, The Grätzel Cell, University of Bath, 2011.
- [19] GHOMRI Rim. Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé. Prof. Univ. Badji Mokhtar Annaba, 2017.

Chapitre II : Techniques expérimentales

Ce chapitre présente toutes les techniques et méthodes expérimentales utilisées au cours de ce travail. Il est structuré en deux parties, la première concerne la technique d'élaboration et de caractérisation électrochimique. Quant à la seconde partie, est consacrée à la description des techniques utilisées pour caractériser les couches Zn /SiP d'un point de vue morphologique et optique.

II.1. Préparation du silicium poreux

Avant d'amorcer la préparation du silicium poreux, il est nécessaire de découper le wafer de silicium en des échantillons de surfaces de dimensions de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Ensuite, les substrats de silicium sont soigneusement dégraissés en utilisant de l'acétone et de l'éthanol pendant 15 à 20 minutes sous Ultrasons. Par la suite, les échantillons sont soigneusement rincés à l'eau distillée, avant de procéder au séchage complet.

La préparation du silicium poreux implique généralement une réaction électrochimique qui utilise du silicium comme électrode dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) et d'un solvant organique qui contient de l'eau distillée et de l'eau oxygénée (H_2O_2).

La méthode d'attaque électrochimique assistée par UV est une méthode courante pour la préparation du silicium poreux. Elle compte une source de lumière UV, un bécher en téflon contenant la solution d'attaque est un isolant du milieu extérieur.

Après trempage dans la solution, le substrat de silicium est exposé à la lumière UV pendant un certain temps, la figure.II.1 montre le montage utilisé pour la préparation de silicium poreux.

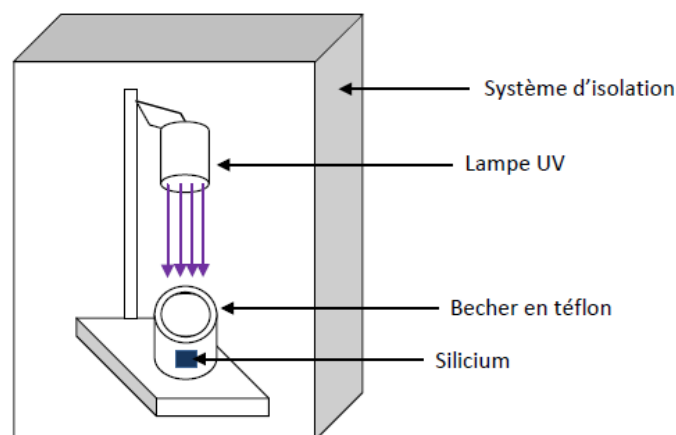


Figure.II.1. Montage utilisé pour la préparation du silicium poreux.

II.2. Préparation des film d'oxyde de zinc

La figure II.2. montre le montage électrochimique employé pour analyser la cinétique électrochimique ainsi que le dépôt de Zinc sur le silicium élaborer. Le montage consiste en une cellule électrochimique à trois électrodes : une électrode de travail, une électrode de référence et une contre électrode, qui sont reliées à un **Potentiostat/Galvanostat** et contrôlées par un ordinateur.

II.2.1. Potentiostat/Galvanostat

Un **Potentiostat/Galvanostat** est un appareil de mesure qui permet un fonctionnement dans deux modes différents, le mode potentiostatique et le mode galvanostatique.

En **mode potentiostatique** l'appareil applique une différence de potentiel entre la contre-électrode (CE) et l'électrode de travail (ET), le courant traversant la contre-électrode et l'électrode de travail est ensuite mesuré. Si l'appareil est utilisé en **mode galvanostatique**, on applique un **courant constant "I"** entre l'électrode de travail (ET) et la contre-électrode (EC), et l'appareil mesure alors le **potentiel "E"** de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence.



Figure.II.2. Montage de mesures électrochimiques.

II.2.2. Cellule électrochimique

La cuve électrochimique utilisée dans ce protocole est un **réipient cylindrique** en pyrex d'une contenance de 300 ml. Un couvercle également en pyrex, doté de cinq orifices, est installé sur la cuve. Trois **orifices sont réservés** pour les électrodes, tandis que les deux autres servent d'entrée et de sortie pour le gaz. Afin d'assurer l'étanchéité parfaite du système, le couvercle et les raccords sont renforcés avec du téflon. Cette cuve électrochimique contient trois électrodes:

a) **Électrode de référence**

Une électrode de référence est une électrode utilisée pour **mesure le potentiel de l'électrode de travail**, ce potentiel reste stable tout long de l'électrochimie.

L'électrode de référence est choisie pour avoir un potentiel constant et bien connue par rapport au potentiel standard de l'hydrogène (E°). Parmi les électrodes de références couramment utilisées ; l'électrode au calomel saturé (ECS), l'électrode au sulfate mercurieux (SMDE). Dans notre cellule, on a utilisé une électrode de référence **Ag/AgCl/KCl (saturé)** (0.197 V/ENH).

b) **Électrode de travail**

L'électrode de travail est généralement fabriquée à partir de métaux nobles tels que l'or, le platine, le cuivre, l'argent ou le carbone, qui sont résistants à l'oxydation au contact de l'air. De plus, ces métaux ont une large gamme de potentiels dans lesquels ils restent électrochimiquement inertes, ce qui permet une large fenêtre de travail pour les expériences électrochimiques. Dans notre cas, nous utilisons du **silicium poreux** comme **électrode de travail**, c'est-à-dire comme substrat pour réaliser nos expériences électrochimiques. On sait que le silicium n'est pas un conducteur. Afin de le rendre conducteur, on le recouvre d'une électrode de travail composée de gallium-indium. Cette électrode assure le déplacement des électrons entre le cuivre de l'électrode et le silicium.

c) **Contre électrode**

En électrochimie, la contre-électrode est généralement composée de matériaux inertes tels que **le platine** et l'or. Son rôle est de permettre **le passage du courant** dans le circuit électrochimique, ainsi que de faciliter la mesure de ce courant. Pour garantir une distribution homogène des lignes de courant, la contre-électrode doit posséder une surface suffisamment large. En somme, la contre-électrode est un élément clé pour assurer le bon fonctionnement du circuit électrochimique et la précision des mesures électrochimiques effectuées.

II.3. Techniques d'analyses électrochimiques

Les techniques d'analyses électrochimiques sont utilisées pour étudier les réactions électrochimiques, les mécanismes de transfert d'électrons et les propriétés électrochimiques des matériaux. Voici quelques-unes des techniques couramment utilisées en électrochimie :

II.3.1. Voltammétrie Cyclique

La voltammétrie est une méthode d'étude du **comportement dynamique** d'un système électrochimique. L'intérêt de la voltammétrie cyclique est le **contrôle du potentiel** de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence et permet de définir la nature de la réaction électrochimique qui se produit à la surface de substrat.

Cette méthode implique de varier linéairement le potentiel de l'électrode de travail à travers un balayage aller-retour. Ensuite, la réponse en courant correspondant de l'électrode est mesurée.

L'objectif est **de mesurer le courant** résultat des processus électrochimiques qui se produisent à différentes valeurs de potentiel appliqué. Ces dernières sont ensuite tracées par rapport aux courants correspondant pour créer un **voltammogramme cyclique**, ou bien on peut l'appeler **une courbe voltammogramme** (figure.II.3).

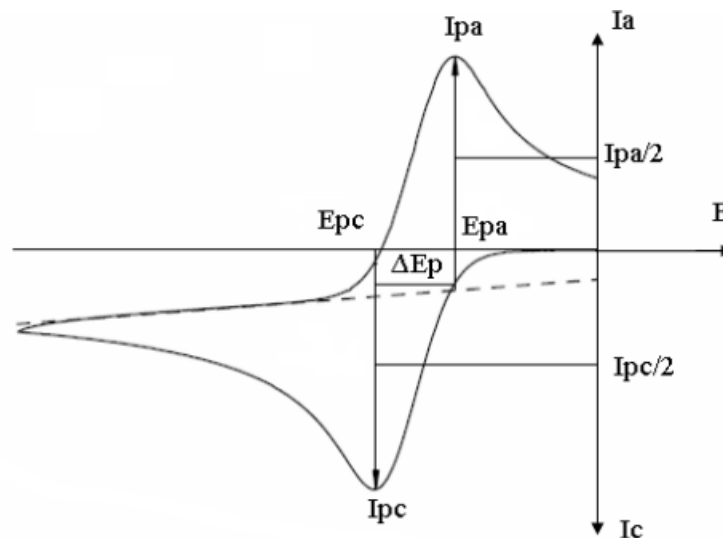


Figure.II.3. Allure générale d'un voltampérogramme cyclique $I=f(E)$.

I_{pc} et I_{pa} : courant de pic cathodique et anodique.

E_{pc} et E_{pa} : potentiel de pic cathodique et anodique.

$E_{p_{c/2}}$ et $E_{p_{a/2}}$: potentiel à mi-hauteur des pics cathodique et anodique.

ΔE_p : différence de potentiel entre E_{p_c} et E_{p_a} .

Un voltammogramme cyclique comprend deux parties, **cathodique** et **anodique**, qui correspondent aux processus électrochimiques se déroulant à l'électrode de travail. Des études antérieures remontant à 1964 [1] ont démontré par simulations quantitatives, que la forme des courbes de voltammogramme cyclique peut être utilisée pour décrire trois mécanismes de réactions électrochimiques différents : irréversibles ou **quasi réversible** (comme dans notre cas), réversible [1].

Une expérience voltammétrique implique plusieurs paramètres, tels que :

- Le potentiel de circuit ouvert, qui représente l'équilibre de l'électrode de travail en contact avec l'électrolyte.
- La vitesse de balayage.
- Le potentiel E_1 , imposé par l'expérimentateur : ou potentiel en circuit ouvert.
- Le potentiel E_2 , il peut être égal au potentiel d'abandon ou supérieur à lui.

II.3.2. Chronoampérométrie

La Chronoampérométrie est une technique électrochimique qui permet de suivre **l'évolution du courant** en fonction du temps appliqué à un **potentiel fixe**. Dans ce procédé l'électrode de travail subit un changement de potentiel, généralement d'un potentiel d'équilibre (potentiel de circuit ouvert) auquel aucune réaction électronique se produit, la figure ci-dessus montre un exemple de chronoampérogramme.

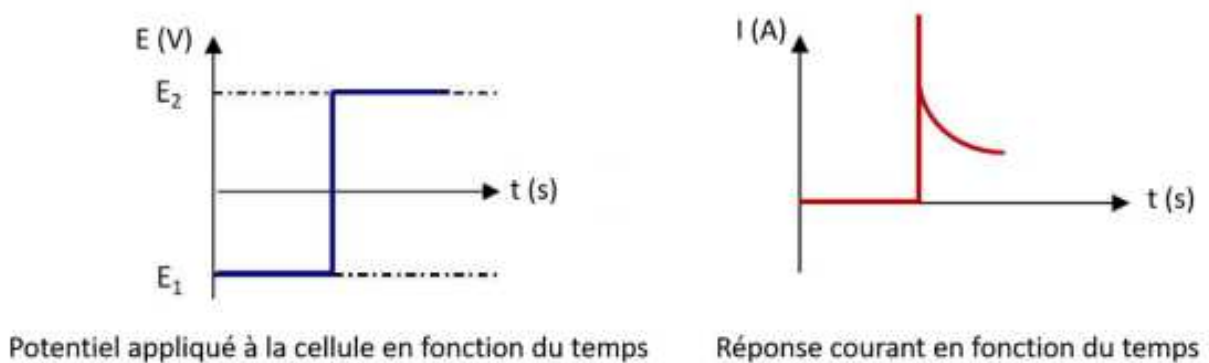


Figure.II.4. Schéma illustrant le principe de la chronoampérométrie.

Cette méthode est particulièrement utile pour étudier la formation de nouvelles phases, en particulier dans le cas des dépôts métalliques. Elle permet de mettre en évidence de manière précise et quantitative (grâce à des modèles théoriques) les phénomènes transitoires de nucléation, suivis de la croissance des cristaux.

II.4. Techniques de caractérisation non électrochimiques

II.4.a. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode qui **permet d'observer** en détail la **topographie des surfaces** avec des hautes résolutions. Elle se base sur l'émission d'électrons de la cathode et la détection de signaux générés par l'interaction de ces électrons avec l'échantillon.

Le principe du MEB consiste à balayer la surface d'un échantillon point par point et ligne par ligne avec un faisceau d'électrons très fin. Un microscope Electronique à Balayage se **compose principalement** des composants suivants (figure.II.5)

- Une source d'électrons.
- Une colonne maintenue sous vide partielle.
- Un ensemble de lentilles électromagnétiques appelées condenseur.
- Un porte-échantillon permettant de déplacer l'échantillon dans trois directions (X, Y, Z).
- Un détecteur qui analyse le signal émis par l'échantillon.

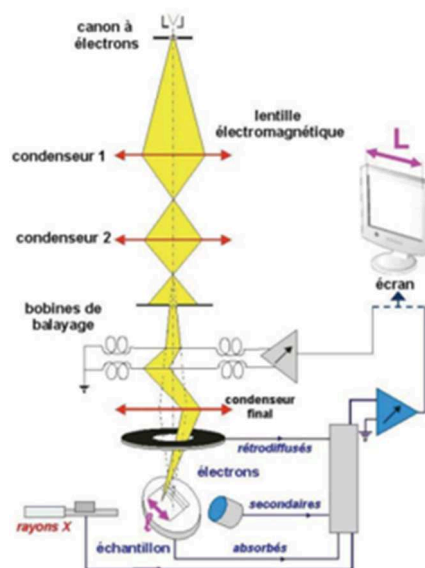


Figure.II.5. Schéma de principe du Microscope Électronique à balayage [2].

Le microscope électronique à balayage est associé à un système de **microanalyse X** (EDX, spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie). Le spectre des **photons X** détectés est enregistré en fonction de leur énergie, ce qui permet d'identifier et d'analyser chimiquement les éléments de manière semi-quantitative. En d'autres termes, cela nous permet de savoir quels **types d'atomes** sont présents et dans quelles proportions.

II.4.b. Diffraction des rayons X

Découvertes en 1895 par le physicien Allemand Röntgen, les rayons X sont utilisés dans différentes techniques d'analyses telles que la radiographie et la diffractométrie [3]. Ces rayonnements électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström (0.1 à 100 Å). La méthode de diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour étudier les matériaux **cristallins** qui ont une structure atomique périodique.

Le principe de cette méthode consiste à diriger un faisceau de rayons X monochromatique vers l'échantillon et à **mesurer l'intensité** des rayons réfléchis par les plans cristallins de l'échantillon. Les rayons diffractés par les atomes de la substance sont en phase et satisfont la **loi de Bragg** :

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

$d_{(hkl)}$: La distance inter-réticulaire des plans d'indice de Miller (hkl) diffractant (Å).

θ : Angle de diffraction des rayons X (degré).

n : Ordre de la diffraction (entier naturel).

λ : Longueur d'onde des rayons X incidents (Å).

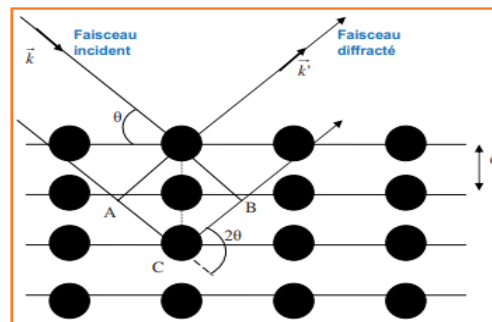


Figure.II.6. Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d [3].

II.4.c. Spectrophotométrie Ultraviolet-visible

La spectrophotométrie Ultraviolet-visible est une méthode d'analyse d'un échantillon en étudiant son **interaction** avec la lumière. Lorsque la lumière rencontre un échantillon, une partie est **absorbée**, une partie est **réfléchi**e et une partie **transmise** dans l'échantillon.

Pour mesure ces interactions lumineuses, on détecte le rayonnement absorbé, réfléchi ou transmis par l'échantillon, selon la **longueur d'onde** de lumière utilisée. Le résultat de cette mesure est appelé **spectre d'énergie**.

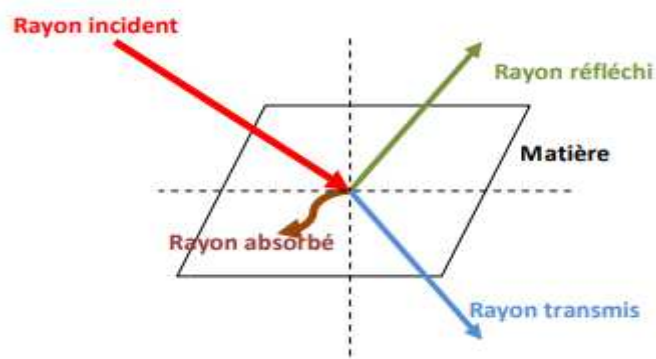


Figure.II.7. Représentation du phénomène d'interaction faisceau de lumière-matière.

Au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (LPCM), nous avons utilisé un spectrophotomètre de marque Thermo Scientific évolution séries 220 pour mesurer l'absorbance et la réflectance. Il est équipé d'un **monochromateur** qui permet une sélection de différentes longueurs d'onde, couvrant ainsi toute la gamme de mesure. Le faisceau émis traverse un monochromateur et est dirigé **vers deux miroirs** qui permettent au faisceau lumineux de traverser la cellule de mesure ou l'échantillon que l'on va analyser (figure.II.7). Cette étape est essentielle pour étudier l'interaction entre la lumière et l'échantillon et obtenir des informations sur son absorbance ou sa réflectance.

Pour des résultats plus précise, nous utilisons un amplificateur pour comparer l'intensité lumineuse de sortie avec l'intensité d'émission initiale. Cela nous permet d'effectuer des mesures quantitatives de l'absorbance ou de la réflectance d'un échantillon.

II.4.d. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transmission de fourier (FTIR) est une méthode qui utilise **l'interaction du rayonnement infrarouge** (généralement sont entre 4000 et 400 cm^{-1}) avec la matière. Cette technique permet d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques contenues dans le matériau.

Dans les appareils FTIR, toutes les **longueurs d'ondes** infrarouges sont mesurées simultanément, ce qui rend le processus d'acquisition plus rapide et plus précis qu'avec les instruments dispersifs. Le signe du récepteur est appelé **interférogramme** qui est ensuite traité par une transformée de Fourier. Cette transformation permet d'obtenir des **spectres infrarouges** de matériaux.

L'analyse de la position des pics de transmission ou d'absorbance dans le spectre correspond aux vibrations caractéristiques des liaisons chimiques contenues dans le matériau considéré.

Références bibliographique

- [1] R.S. Nicholson, I.Shain, Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems., Analytical Chemistry. 36, (1964) ,706-723.
- [2] Laurent Maniguet, Monique Repoux, Jacky Ruste, Francine Roussel-Dherbey. 5,(2019)
- [3] Principes et applications d'une méthode de caractérisation des arrangements atomiques dans les solides cristallisés, Christophe Aronica. 346, (2010).

Chapitre III : Résultats et Discussions

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus sur l'élaboration du silicium poreux et le dépôt Zn/SiP.

Dans la première partie, nous avons détaillé les conditions de préparation du silicium poreux et évalué ses propriétés morphologiques ; telles que le diamètre, la densité et l'épaisseur. Nous avons également examiné les aspects : structures et optiques des matériaux obtenus. La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'étude électrochimique de la cinétique de dépôt de zinc sur le silicium poreux. Enfin nous avons présenté les principaux résultats des analyses effectuées sur le dépôt de zinc sur le silicium poreux. Ces analyses comprennent l'étude de la structure cristalline du dépôt, de sa morphologie et de ses propriétés optiques.

III.1. Caractérisation morphologique et structurale du silicium

III.1.a. Analyse morphologique du silicium non attaqué

Avant d'entreprendre la préparation de la surface du silicium poreux, nous avons commencé par la caractérisation du silicium de base. La Figure.III.1. Présente les images MEB obtenues par la microscopie électronique à balayage de la surface de silicium avant l'attaque chimique.

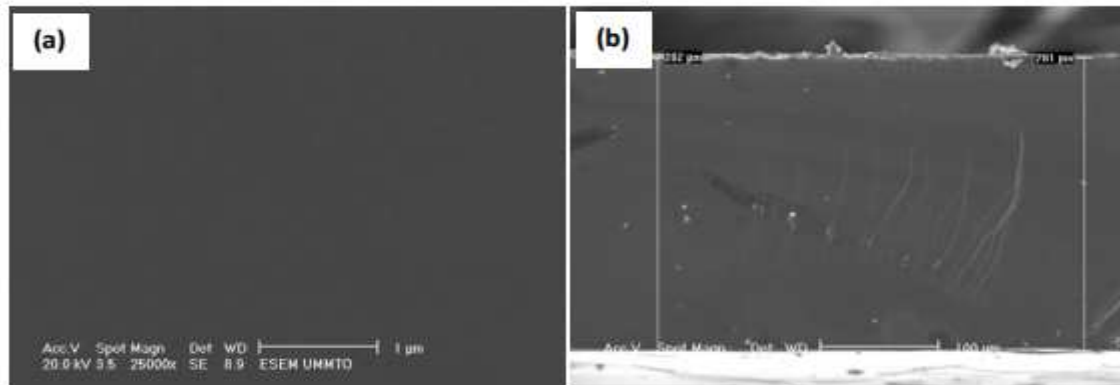


Figure. III.1. Images MEB de silicium avant l'attaque chimique.

D'après ces images MEB, on peut observer une surface plane et brillante d'une couleur gris souris avec un épaisseur d'ordre de 282 μm .

III.1.b. Analyse structurale du silicium non attaqué

Par ailleurs, l'analyse de diffraction des rayons X de notre substrat (Si) (Figure. III.2 ci-dessus) a montré un pic de diffraction avec une grande intensité, confirmant ainsi que le silicium utilisé est monocristallin et d'orientation (111).

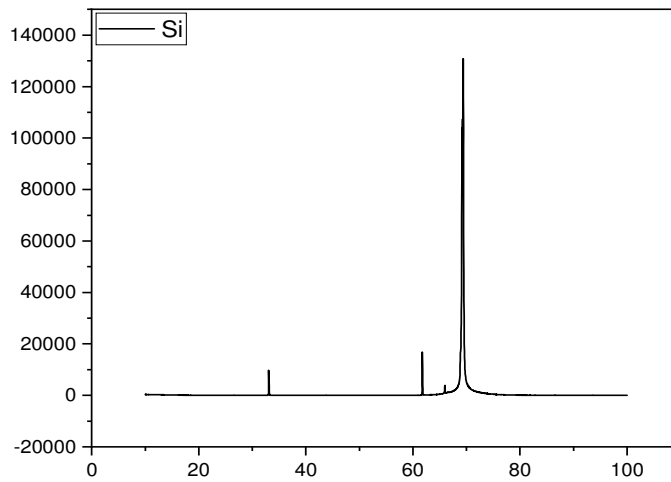


Figure. III.2. Diffractogramme de rayons X du silicium de départ.

III.1.c. Propriétés du silicium

Pour déterminer le type de silicium n ou p, nous procédés à une mesure électrochimique qui consiste à la mesure de l'inverse du carré de la capacité de la surface de Si en fonction du potentiel appliqué (mesure de MottSchotky). La figure.III.3 présente une courbe avec une pente positive, ce qui indique qu'il s'agit d'un silicium de type 'n' dans l'électrolyte support.

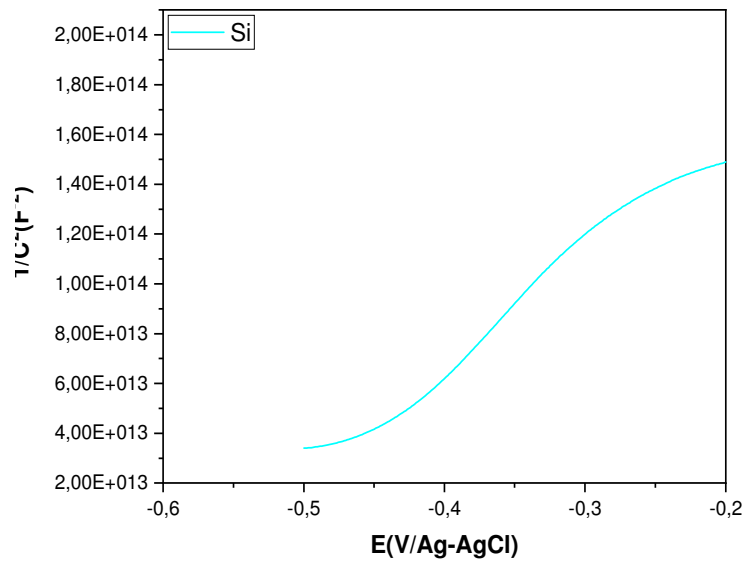


Figure. III.3. Variation de l'inverse du carré de la capacité en fonction du potentiel

III.1.2. Silicium poreux

Le silicium poreux (SiP) est fabriqué en attaquant chimiquement une tranche de silicium. Dans cette réaction, le silicium est exposé à une solution aqueuse contenant de l'acide fluorhydrique (HF), de l'eau oxygénée (H₂O₂) et l'eau distillée (H₂O). Ensuite, il est exposé à un rayonnement UV pendant 60 minutes. La Figure III.4 montre une photographie numérique de la surface de Si avant et après attaque chimique.

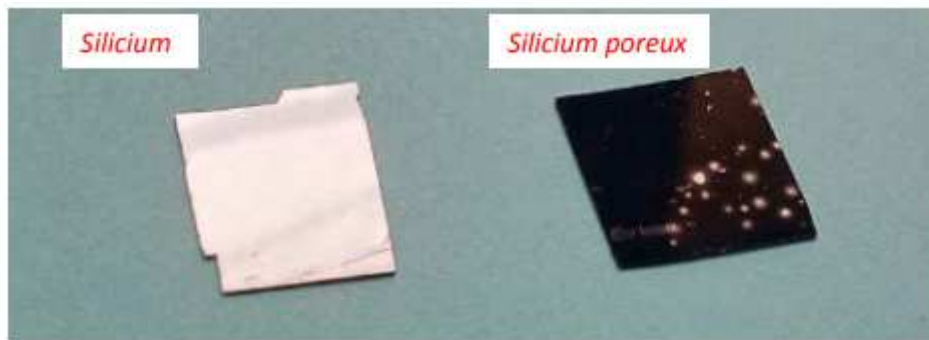


Figure.III.4. Photographie de silicium avant et après l'attaque chimique.

Pour améliorer la morphologie du silicium poreux, nous avons réalisé plusieurs expériences visant à optimiser les conditions (températures, bains, temps, ...). Au terme de cette étude, nous avons déterminé une durée d'attaque de 60 minutes et une concentration du mélange (HF/H₂O₂/H₂O) de (1.1.8) en volume. Pour ce faire, nous avons utilisé plusieurs mélanges. Les différentes concentrations ont été regroupées dans le tableau III.1 ci-dessus :

	HF	H ₂ O ₂	H ₂ O
S1(A)	1	7	1
S2(B)	2	8	1
S3(C)	3	6	1
S4(D)	4.5	4.5	1

Tableau.III.1. Composition des bains utilisés pour la préparation du silicium poreux

La Figure III.5 illustre les images MEB de silicium poreux obtenu à partir des quatre solutions citées dans le Tableau III.1

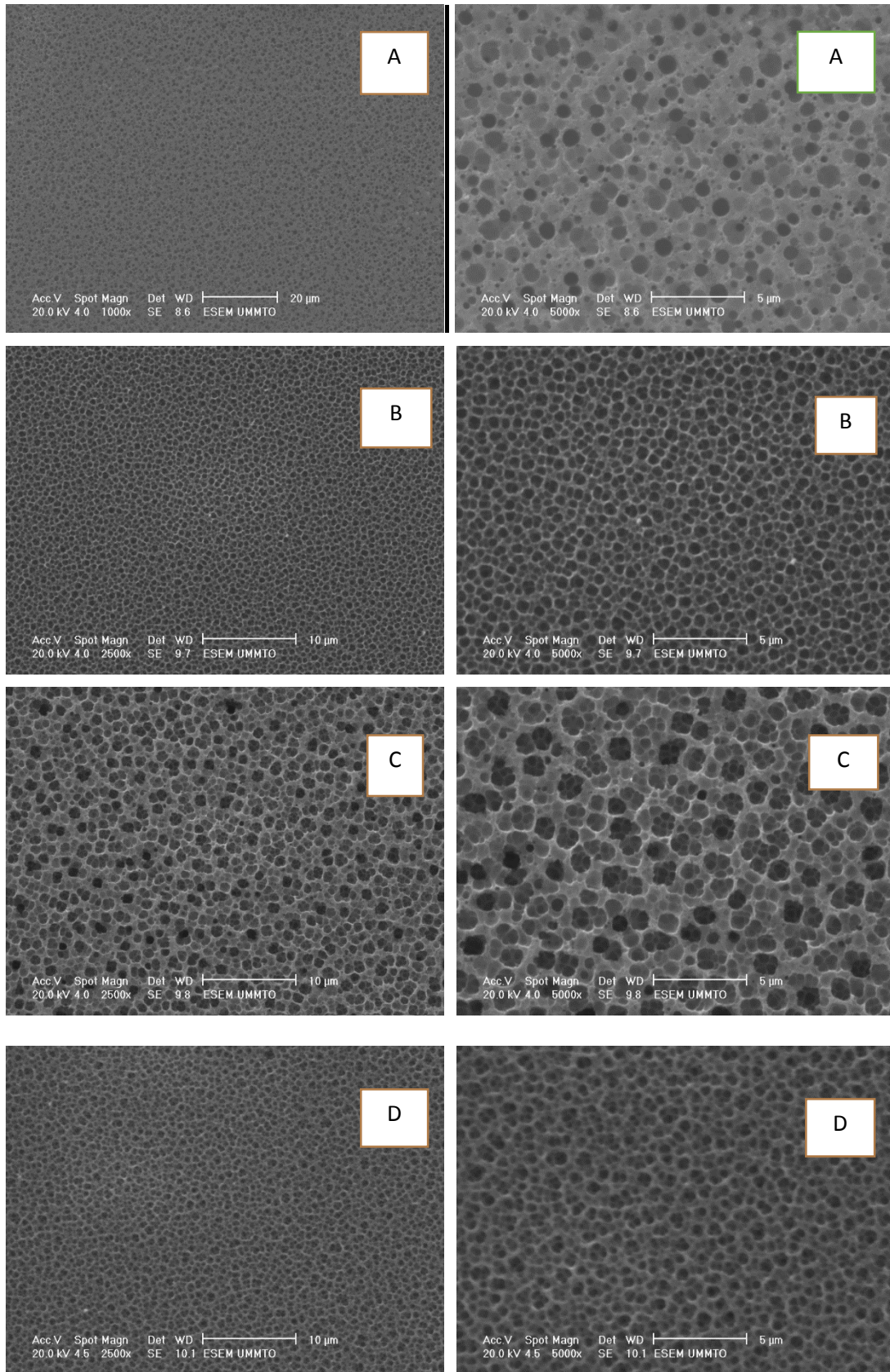


Figure.III.5. Images MEB de silicium poreux obtenu dans différentes solutions (S1(A). S2(B). S3(C). S4(D)).

Les images MEB ci-dessus montrent clairement que la structure poreuse obtenue à partir de la deuxième solution (S₂) est nettement améliorée par rapport aux celles obtenues dans les autres solutions plus concentrées en (HF). On distingue des pores plus visibles, bien que leur diamètre ne soit pas très régulier. Ces résultats nous ont amené à poursuivre tous les travaux de notre étude avec le deuxième bain (S₂).

Nous observons effectivement que la porosité est répartie sur toute la surface analysée, le diamètre moyen des pores est d'environ de 400 jusqu'à 700 nm ce qui indique que le silicium poreux est macroporeux. L'épaisseur de la couche de SiP est d'environ de 1.6 µm.

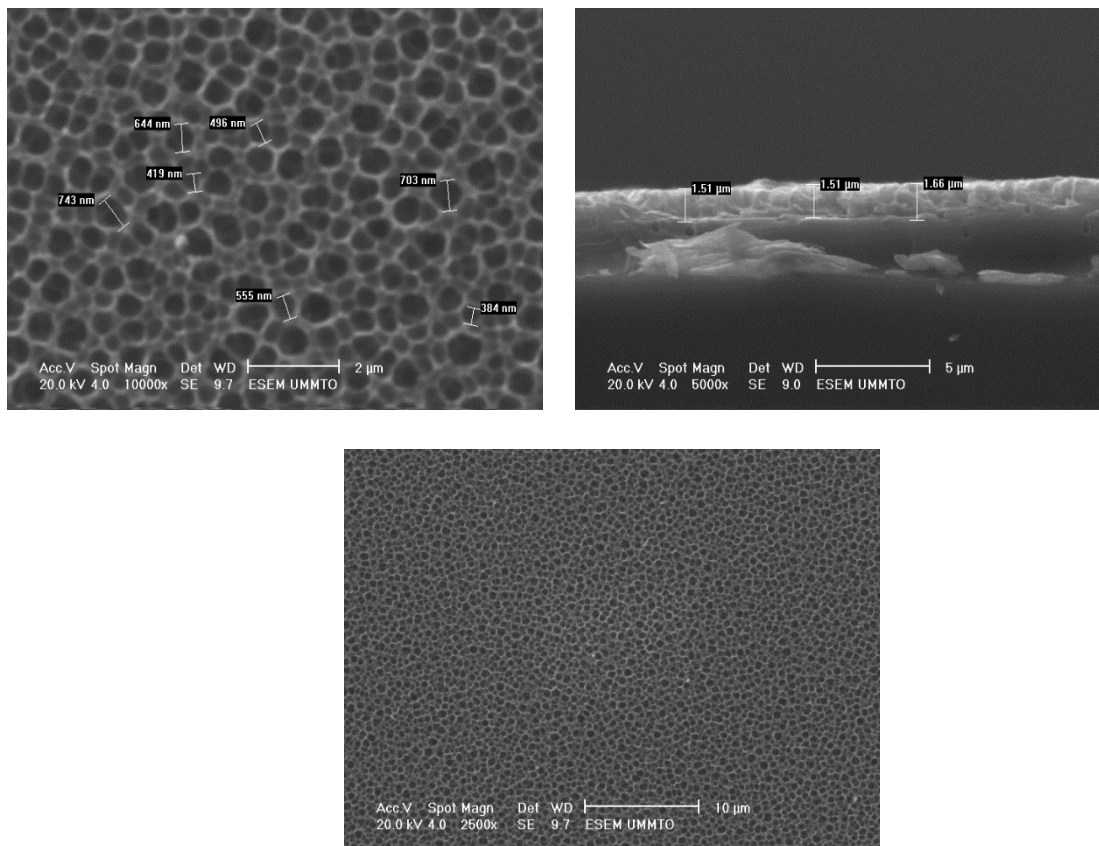


Figure.III.6. Images MEB de silicium poreux préparé à partir de la deuxième solution (S₂).

Afin de vérifier la présence de l'oxyde de silicium ou on a simplement du silicium, on a comparé les spectres IR enregistrés sur le Silicium et le Silicium poreux (figure.III.7). Les deux spectres présentent de mêmes pics caractéristiques (même position, nombre de pic), ce qui indique que la couche poreuse formée est composée de Silicium et pas de l'oxyde de Silicium.

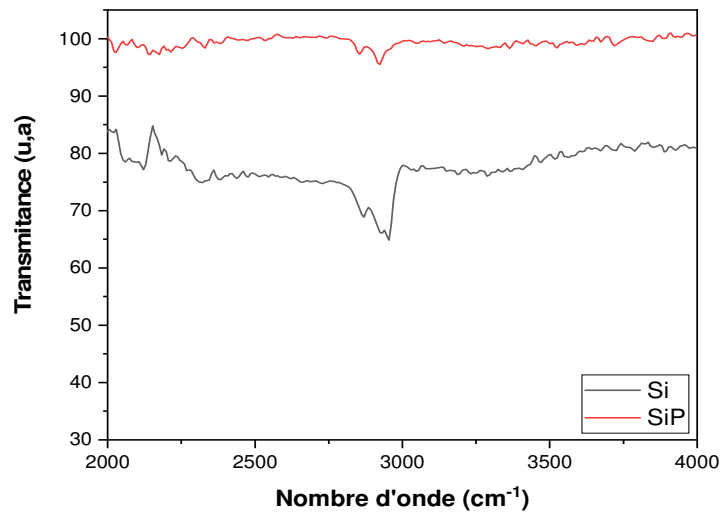


Figure.III.7. Spectre IR de silicium et silicium poreux.

III.3. Analyse de la cinétique électrochimique de dépôt de Zn

Le bain d'électrolyse utilisé pour déposer les couches de zinc sur le silicium poreux est composé de $ZnCl_2$ (pour avoir des ions Zn^{+2} qui vont se déposer sur la surface du silicium) et de KCl (qui jouera le rôle de l'électrolyte support) dans 50 ml avec un pH = 5.

III.3.1. Électrolyte support

Avant de commencer le dépôt de zinc, nous avons abordé le comportement électrochimique du silicium poreux dans l'électrolyte support (En absence des ions Zn^{2+}). La figure III.8. montre le voltammogramme enregistré sur le silicium poreux.

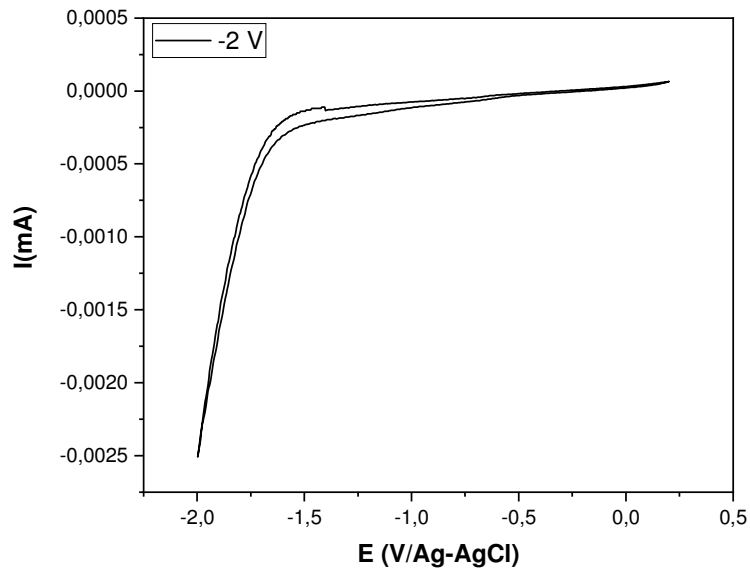
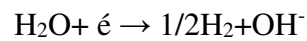
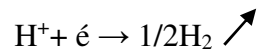


Figure.III.8. Voltamétrie cyclique de silicium poreux dans l'électrolyte support.

La Figure III.8 montre l'apparition d'un **courant cathodique** à partir de -0.5 V/Ag-AgCl attribué à la **réduction** de l'hydrogène. A des potentiels inférieurs à -1.5 V/Ag-AgCl une augmentation brutale du courant a été observée ce qui peut être attribué à la réduction simultanée des ions H^+ et de l'eau selon les deux réactions ci-dessous :



III.3.2. Analyse voltampérométrique de la cinétique de dépôt d'oxyde de zinc

Afin de déterminer les potentiels de réduction et d'oxydation de Zn sur la surface de SiP nous avons procédé à une caractérisation par voltammétrie cyclique dans le bain complet.

Le voltammogramme a été enregistré à une vitesse de balayage de 20 mV/s sur une plage de tensions allant de 0.5 à -2 V/Ag-AgCl .

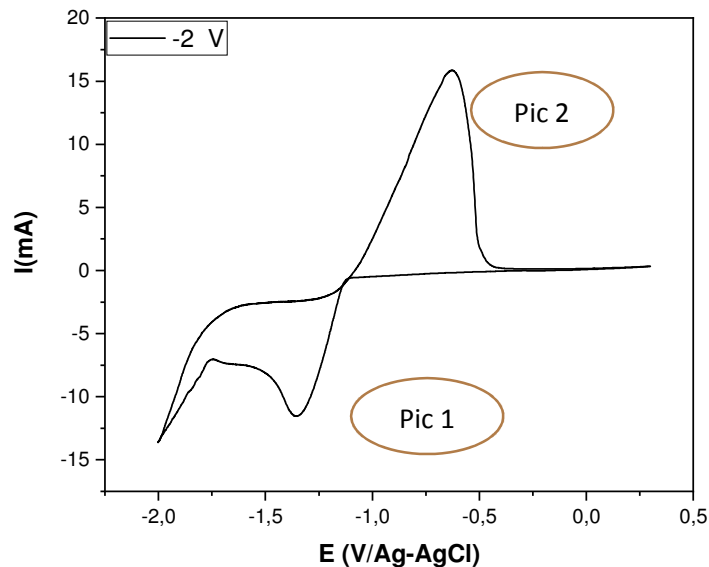
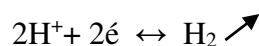
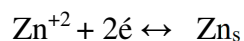


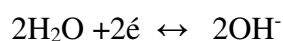
Figure.III.9. Voltammogramme de la réaction d'oxydo-réduction du zinc obtenu sur une électrode de silicium poreux, pH=5, V=20 mV/s.

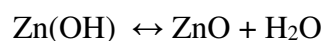
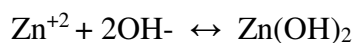
Au balayage aller des potentiels un **pic cathodique** (pic 1) est observé à -1.3 V/Ag-AgCl, correspond à la réduction des ions Zn^{+2} en Zinc métallique ou bien un oxyde de zinc, il est suivi par une chute importante du courant qui est dû au fort dégagement de l'hydrogène à cette gamme de potentiels.

La réduction des ions de zinc en zinc métallique :

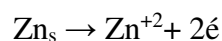


Pour la réduction des ions de zinc en oxyde de Zinc :





Au balayage retour (**partie anodique**) un pic de dissolution (pic2) est enregistré à environ 0.2 V/Ag-AgCl mettant en évidence le dépôt du Zinc durant le balayage aller.



Afin d'observer les effets ou l'influence de la vitesse et du potentiel sur les deux pics d'oxydo-réduction, plusieurs essais ont été réalisés.

Les voltammogrammes ont été tracés pour **différents potentiels**. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure.III.10.

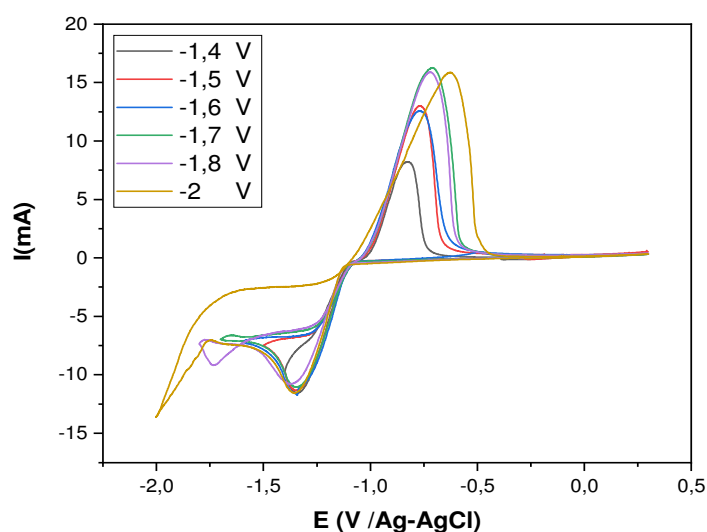


Figure.III.10. Voltammogrammes cycliques de SiP enregistrés à différentes bornes cathodiques.

Les résultats obtenus montrent **une augmentation des pics cathodiques et anodiques** avec l'augmentation de potentiel cathodique.

Le suivi de la cinétique de dépôt de Zn, permet de déterminer les étapes limitantes et le processus réactionnel dans notre milieu. Pour cela, nous avons réalisé une étude par

voltammétrie cyclique à **différentes vitesses de balayage**, à savoir 10, 20, 50, 100, 150 mV/s. Les voltammogrammes obtenus sont présentés dans la figure.III.11.

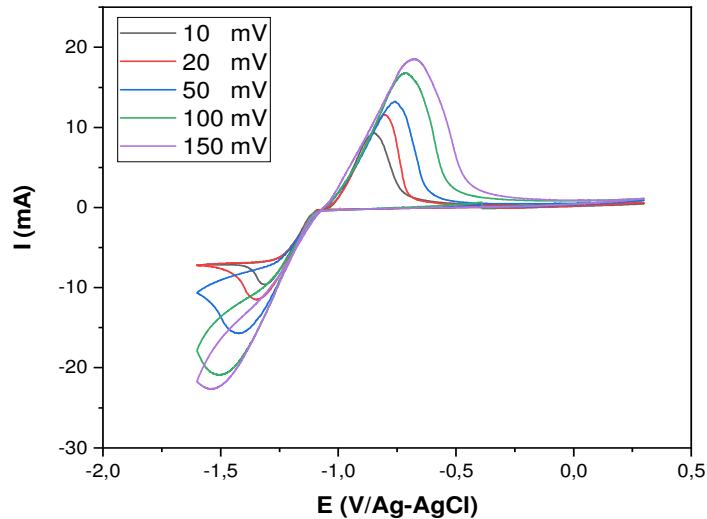


Figure.III.11. Voltammogrammes cycliques de SiP enregistrés à différentes vitesses de balayage.

Les différentes courbes illustrées dans la figure.III.11. présentent des **pics cathodiques** distinctifs qui témoignent de **la réduction** des ions de zinc et des **pics anodiques** concernant la réaction d'oxydation de zinc. Le pic de réduction se déplace à des potentiels plus négatifs(Cathodiques) lorsque la vitesse de balayage augmente, ce comportement est associé à une réaction électrochimique **quasi- réversible**.

Le tracé de la variation du courant pic cathodique I_{pc} en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (figure.III.12) montre que le courant augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

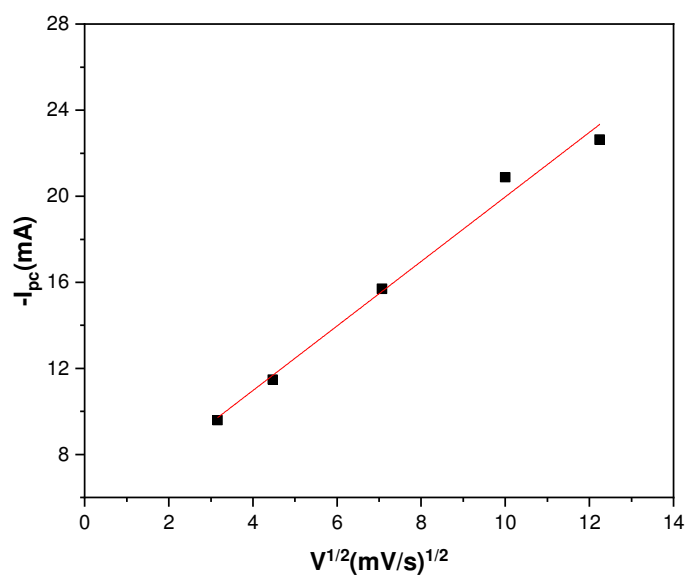


Figure.III.12. Évolution du courant cathodique (I_{PC}) en fonction de la racine carrée de vitesse de balayage.

III.3.3. Analyse chronoampérométrique du dépôt de ZnO

III.3.3.a. Effet du potentiel

Les oxydes conducteurs, comme dans notre cas (oxyde de zinc), jouent un rôle essentiel dans le domaine des cellules photovoltaïques et dans plusieurs d'autres domaines. L'utilisation croissante des couches minces d'oxyde de zinc dans ce domaine au cours de ces dernières décennies a motivé notre choix de préparer des couches minces d'oxyde de zinc sur le silicium poreux par **voie électrochimique**. Nous avons utilisé la chronoampérométrie, une technique qui permet de suivre l'évolution du courant en fonction du temps sous l'application d'une tension.

Pour mieux illustrer **l'influence du potentiel**, nous avons effectué une analyse chronoampérométrique à différents potentiels (-1.4, -1.5, -1.6, -1.7, -1.8 V).

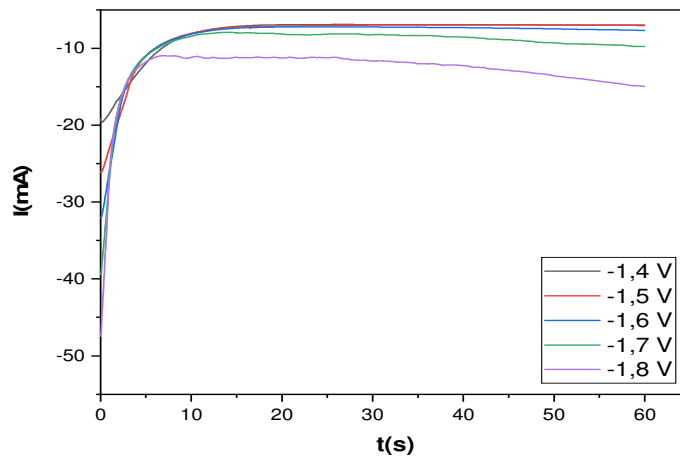


Figure.III.13. Courbes courant-temps enregistrées à différents potentiels durant l'électrodéposition de zinc sur silicium poreux.

La figure.III.13. illustre les résultats enregistrés pour l'électrodéposition de zinc sur le silicium poreux à différents potentiels.

Les courbes $I=f(t)$ présentent pratiquement la même allure. Les courbes montrent une augmentation rapide de courant lors des dix premières secondes ce qui attribué à la formation des premiers germes de Zn sur le SiP, puis une stabilisation pour les potentiels -1.4, -1.5 et -1.6 V/Ag-AgCl. Par contre une toute petite diminution du courant pour les potentiels -1.7 et -1.8 V/ Ag-AgCl ce qui est prévisible du fait que la réaction de réduction de l'hydrogène est dominante à ces potentiels.

III.3.3.b. Effet du temps

Afin d'illustrer **l'influence du temps**, nous avons fait varier la durée du dépôt. La figure.III.14. ci-dessus présente les résultats enregistrés pour **l'électrodéposition** de zinc sur le silicium poreux à différents intervalles de temps : 50, 300 et 600 s.

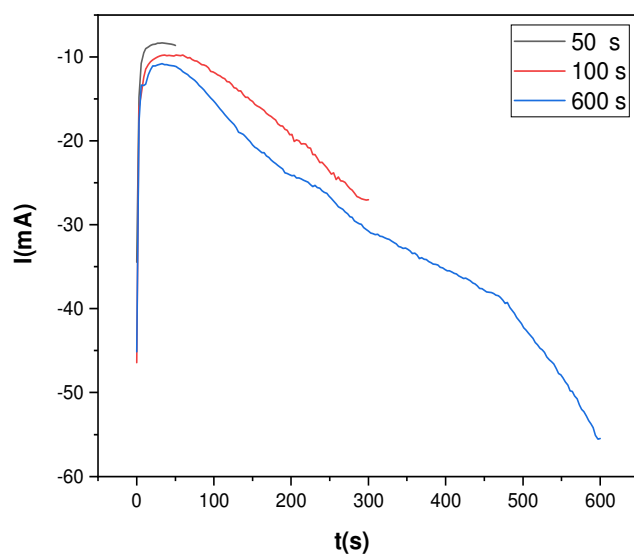


Figure.III.14. Courbes courant-temps de l'électrodéposition de zinc sur silicium poreux à différents temps :50, 300 et 600 s.

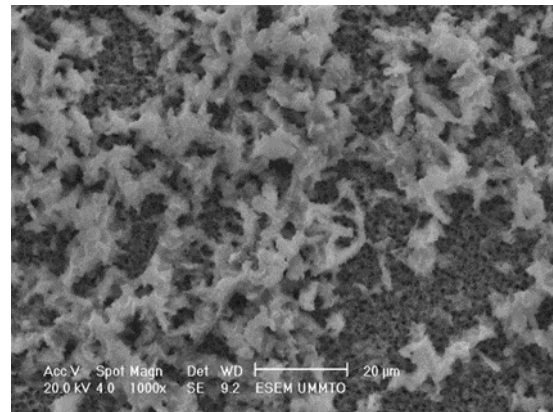
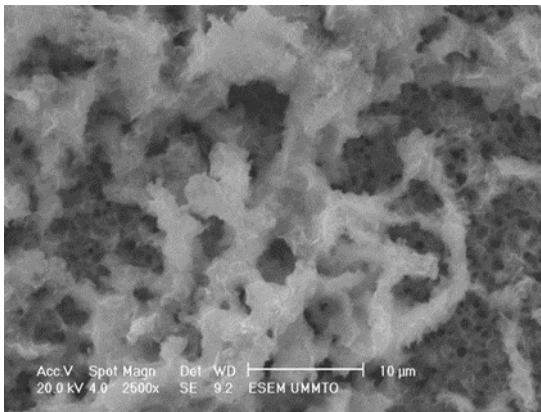
Le courant présente une augmentation significative au cours des 50 premières secondes, puis il commence à décroître progressivement pour des valeurs élevées du temps, du fait que le dépôt se forme avec des surtension plus faibles (le dépôt de forme sur lui-même), on peut expliquer aussi la décroître de la courbe par une augmentation de la densité.

III.4. Caractérisation des couches minces de ZnO/SiP

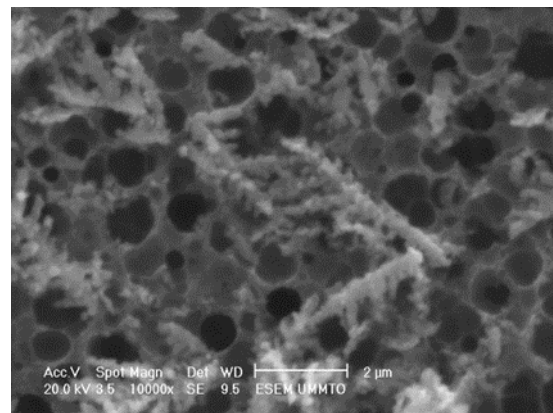
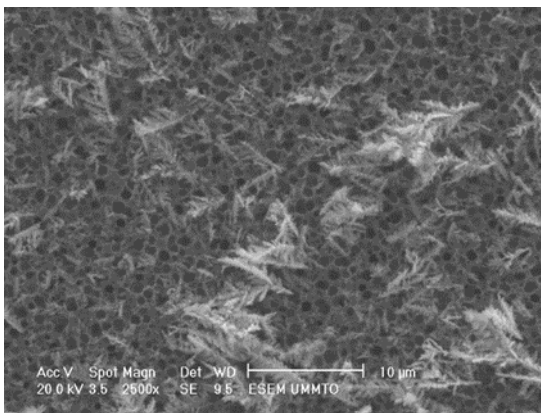
III.4.1. Caractérisation morphologique

L'électrodéposition du zinc sur le silicium poreux a été effectuée à partir d'un bain chlorure à différents potentiels pour une durée de dépôt de 300s et pH=5. La figure.III.15. présente les images (MEB) des couches minces de zinc électrodesposées sur les surfaces du silicium poreux.

E=-1.5 V



❖ **E=-1.6 V**



❖ **E=-1.7 V**

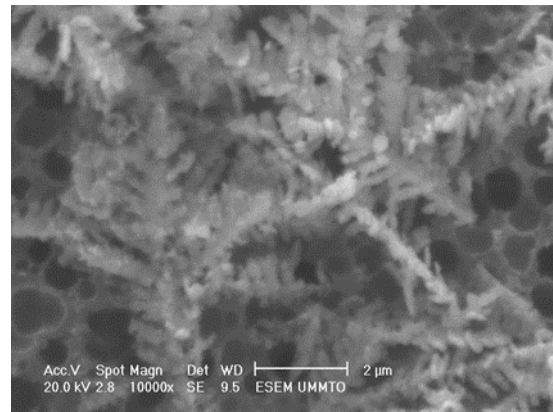
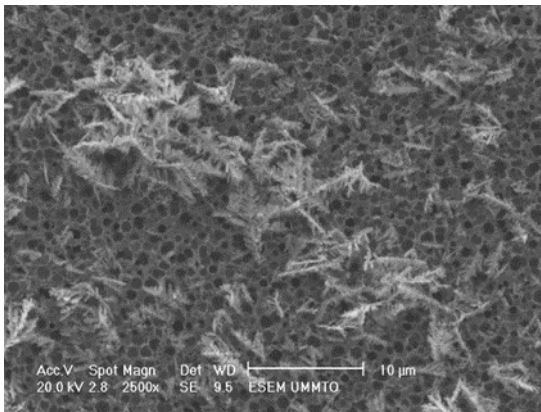


Figure.III.15. Images MEB des couches minces Zn/SiP élaborées à différents potentiels -1.4, -1.5, -1.6 et -1.7 V.

En observant attentivement la figure.III.15, on peut noter que le dépôt de zinc sur le silicium poreux se manifeste par de fines **extensions ramifiées** (morphologie dendritique) qui ne

recouvre pas sur toute la surface du substrat (des îlots). Avec l'augmentation du potentiel, on remarque que la **morphologie dendritique** s'agrandit.

III.4.2. Analyse structurale

Le spectre DRX enregistré sur échantillon ZnO/SiP élaboré à -1.6V/Ag-AgCl, illustré dans la figure III.16. montre les pics caractéristiques du silicium (substrat) et les pics de diffraction correspondant à l'oxyde de zinc (ZnO) dans phase hexagonale avec les orientations suivants : (002), (101), (102), (110), (103), (200).

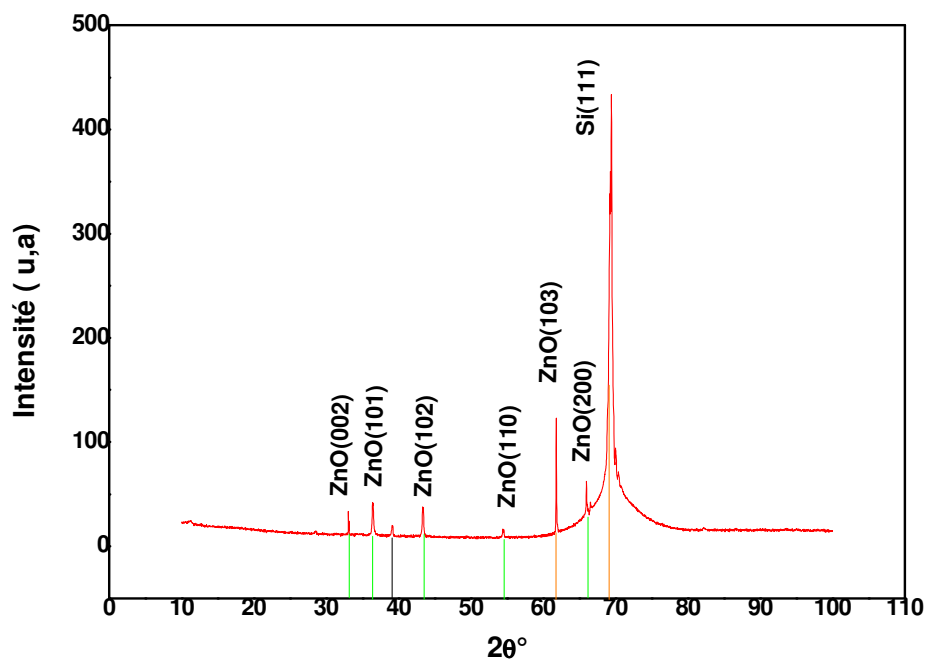


Figure.III.16. Diffractogramme de rayons X d'une couche mince ZnO/SiP.

III.5. Propriétés optiques

Dans cette partie, nous étudions les propriétés optiques du silicium, du silicium poreux et des couches minces de zinc élaborées en tenant compte de la technique de dépôt utilisée (électrodéposition). Les propriétés optiques ont été analysées par spectrophotométrie UV-Vis. Les figure.III.17-b et figure.III.17-b montrent les spectres d'absorbance et de la réflectance obtenus pour le silicium et le silicium poreux.

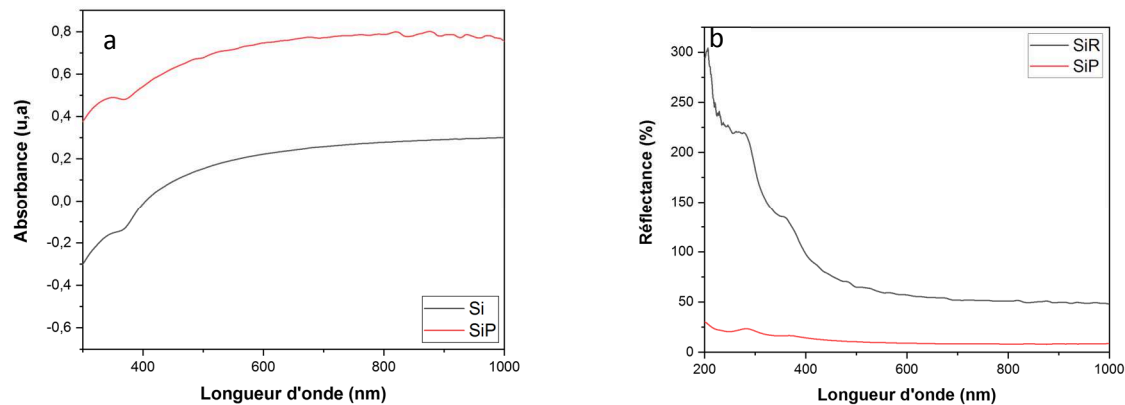


Figure.III.17. Spectres (a) d'absorbance et de (b) réflexion de Si et SiP.

Les résultats obtenus par spectrophotométrie UV-Vis (figure.III.17-a) montre une augmentation remarquable de l'absorbance du SiP par rapport au silicium pur, notamment le domaine spectral visible.

Le spectre de réflectance (figure.III.17-b) montre une diminution significative de l'intensité de la réflectivité du silicium poreux par rapport au silicium pur. Cette réduction de la réflectivité est localisée entre 400 et 1000 nm (pour SiP). Avec un taux de réflectivité estimé à 15%.

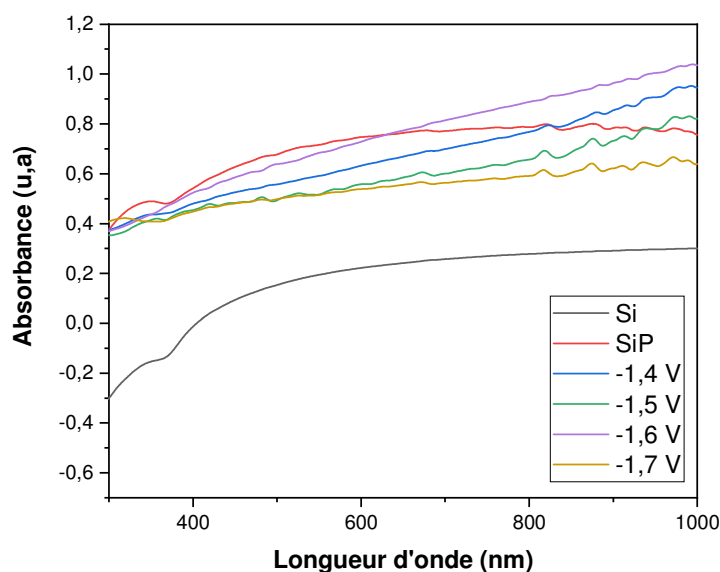


Figure.III.18. Spectres d'absorbance de Si, SiP et les couches minces Zn/SiP obtenues par électrodéposition.

Les propriétés optiques du dépôt de Zn sur le silicium poreux ont été également étudiées. La figure.III.18 présente les spectres UV-Vis enregistrés sur les films minces de zinc électrodéposés sur le silicium poreux. En effet, on observe une nette augmentation de l'absorbance à mesure que les potentiels augmentent. Ce qui explique que la présence de zinc sur la surface du silicium poreux entraîne une augmentation de l'absorbance (Sauf pour le cas du potentiel -1,7 V, où on a observé une diminution inexplicable de l'absorbance, qui est peut-être due au fait que les faisceaux UV n'ont pas traversé les zones de dépôts).

Cette augmentation peut être interprétée par le fait que le dépôt de zinc sur le silicium poreux a pu modifier la bande interdite du nouveau matériau composite formé.

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur avec une bande interdite de (3.3 eV) plus étroite que celle du silicium (1.12 eV). Lorsqu'il est déposé sur le silicium poreux, il peut modifier la structure électronique du matériau composite, en utilisant ainsi l'énergie de la bande interdite. Cette modification de la bande interdite peut permettre une absorption plus efficace de la lumière visible, car une plus grande partie du spectre de la lumière visible peut correspondre à l'énergie de la bande interdite réduite. Ainsi, le dépôt d'oxyde de zinc peut améliorer l'efficacité d'absorption de la lumière visible par le matériau.

Aussi, **Les hétérostructures** se forment lorsque deux matériaux différents sont combinés pour créer des interfaces entre eux. Dans le cas du **silicium poreux** (type n) avec un **dépôt de**

l'oxyde de zinc (type p), la formation de jonctions entre les deux matériaux une hétérostructure. **La jonction p-n** est une interface entre une région de **type p** (excès de trous) et une région de **type n** (excès d'électrons) dans un semi-conducteur.

Les hétérostructures entraînent la séparation des charges lors de l'absorption de **la lumière visible**. Lorsque la lumière est absorbée par le matériau composite, les électrons et les trous sont générés. Dans une jonction p-n, les électrons peuvent se déplacer de la région de type n vers la région de type p, tandis que les trous peuvent se déplacer de la région de type p vers la région de type n. Cette séparation des charges facilite le transport des charges et contribue à une meilleure efficacité d'absorption de la lumière visible.

III.6. Conclusion

Cette étude permet de déduire plusieurs informations importantes :

- ✓ Le silicium poreux obtenu à partir du deuxième bain (1HF/1H₂O/8H₂O₂) présente une porosité nettement plus élevée que celle obtenue dans les quatre autres bains, simplement en variant la concentration HF dans la solution d'attaque.
- ✓ L'analyse électrochimique par la voltammétrie cyclique indique que le dépôt de zinc commence à des potentiels à -1.3 V (par rapport Ag-AgCl).
- ✓ Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) et les images par microscopie électronique à balayage (MEB) confirment la formation du dépôt d'oxyde de zinc à la surface de silicium poreux.
- ✓ Enfin, les caractérisations optiques réalisées ont produit une augmentation de l'absorbance du silicium poreux suite au dépôt d'oxyde de zinc.

Conclusion générale

L'objectif de cette étude consistait à déposer l'oxyde de zinc sur un substrat de silicium poreux (SiP). Dans l'idée initiale, nous cherchions à effectuer un dépôt de ZnO/SiP sur de courtes périodes afin d'éviter de recouvrir entièrement la surface de silicium poreux. Ainsi, nous avons préféré parler de la modification de la surface de Si en effectuant un dépôt de ZnO, pour ensuite tenter de combiner leurs propriétés.

Le travail expérimental réalisé dans ce mémoire est divisé en deux parties : tout d'abord, nous avons optimisé les conditions de fabrication de la surface de silicium poreux, puis dans une seconde phase, nous avons procédé au dépôt de zinc sur le SiP.

La méthode utilisée pour élaborer le SiP s'avère très favorable pour former une structure nanoporeuse avec une porosité nettement visible. Au moyen du microscope électronique à balayage (MEB), nous avons constaté la formation d'une structure macroporeuse de SiP avec un diamètre moyen des pores allant de 400 jusqu'à 700 nm.

Les résultats de l'étude voltampérométrique indiquent que l'électrodéposition du zinc commence à partir des potentiels inférieurs à -1,3 V /Ag-AgCl. Les images MEB montrent un dépôt de zinc présentant une morphologie dendritique et constituée d'une très fine couche.

Les caractérisations par spectrophotométrie UV-Vis ont révélé des résultats très intéressants pour le silicium poreux. En comparaison avec le silicium massif, les propriétés optiques du silicium poreux se distinguent principalement en raison de sa morphologie différente. En effet, nous avons constaté un taux de réflectivité inférieur à 15 % pour le silicium poreux, et le dépôt de l'oxyde de zinc à contribuer à l'amélioration de ses propriétés optiques. Nous avons pu observer une nette augmentation de l'absorbance en présence de ZnO sur la surface de SiP.

Résumé

Dans cette étude, nous avons procédé à la préparation des surfaces de silicium nanoporeux par une simple attaque chimique du silicium monocristallin de type n, d'orientation (111), de résistivité 0.03-2 Ωcm et d'épaisseur proche de 400 μm . Nous avons ensuite analysé les caractéristiques morphologiques et optiques des échantillons pour différentes conditions de préparation. Les résultats obtenus ont mis en évidence la formation d'une structure macroporeuse dans le silicium avec une réflectivité inférieure à 15%. De plus, les dépôts de ZnO réalisés sur le silicium poreux présentent une morphologie dendritique, formant ainsi une fine couche qui ne recouvre pas toute la surface du SiP. L'analyse optique des échantillons Zn/SiP a révélé une augmentation significative de l'absorbance par rapport au silicium poreux seul. Cette observation témoigne donc d'une modification notable des propriétés optiques suite au dépôt du ZnO.

En conclusion, nos travaux démontrent que la préparation du silicium nanoporeux suivi du dépôt de ZnO permet non seulement d'obtenir une structure macroporeuse mais également un changement important dans les propriétés optiques du matériau résultant. Ces résultats ouvrent ainsi plusieurs perspectives intéressantes pour l'utilisation potentielle dans divers domaines tels que l'électronique ou encore l'énergie solaire.