



Université Hadj Lakhder - Batna
Faculté des Technologies
Département Génie Electrique



THESE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR EN SCIENCES
Discipline : Electronique
Option : **MICRO-ELECTRONIQUE**

Présentée par :

Mr. MESSAI Zitouni

(Magister en Microélectronique de l'Université de Batna, 2003)

Thème

**« ELABORATION SUR WAFER Si (100) ET (111) DE
COUCHES SENSIBLES DE (ZnO) PAR
ELECTROCRISTALLISATION EN VUE D'APPLICATION
DANS LES DOMAINES DE L'OPTOELECTRONIQUE ET
DES CAPTEURS »**

Soutenu le : 04 / 07/ 2011

Devant le jury:

Dr N. BOUGUECHAL
Dr Z. OUENNOUGHI
Dr T. DEVERS
Dr Z. DIBI
Dr A. AZIZI
Dr A. BENHAYA

Prof. Univ. Batna
Prof. Univ. Sétif
M.C. HDR. Univ. Orléans
M.C.A. Univ. Batna
Prof. Univ. Sétif
Prof. Univ. Batna.

Président.
Rapporteur.
Co-Rapporteur.
Examineur.
Examineur.
Examineur.

Dédicaces

Je dédie cette thèse:

- ❖ A la mémoire de mes très chers parents.
- ❖ A ma femme.
- ❖ A mes enfants (Rayene, Aya et Rabeh).
- ❖ A mes frères et mes sœurs, et à tous mes neveux et nièces, sans oublier mes beaux parents et ma grande famille.
- ❖ A mes amis.

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'Institut de recherche PRISME/IUT de Chartres/ Université d'Orléans (France) pendant mon séjour comme doctorant durant dix huit mois et au sein du Laboratoire optoélectronique et composants, UFAS 19000.

- J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur Zahir OUENNOUGHI, Professeur à l'Université de Sétif, pour m'avoir reçu au sein de son laboratoire et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant d'être mon directeur de thèse.
- Je tiens à remercier aussi Monsieur Thierry DEVERS, Co-directeur de ma thèse, Maître de Conférences – HDR de l'Université d'Orléans, je suis également reconnaissant envers lui, de m'avoir bien accueilli dans son laboratoire. et m'avoir transmis son savoir dans le domaine des nanomatériaux et nanotechnologie. Je le remercie également de sa participation au jury de ma soutenance.
- Je tiens également à remercier Monsieur Noureddine BOUGUECHAL, Professeur à l'Université de Batna, qui m'a fait l'honneur de faire partie de ce jury et l'avoir présidé.
- J'adresse mes respectueux remerciements à : Zohir DIBI , Abdelhamid BENHAYA et Amor AZIZI pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail de thèse en acceptant d'être examinateurs, C'est un réel honneur pour moi de les avoir parmi mon jury de thèse.
- Je tiens à en remercier : Lévi ALLAM, Nadine SAGOT, Jean Philippe BLONDEAU, Minh-Tri Ta, Ziad DAHER, Olivier VERON, Toufik MOUET, Aomar GAMOURA, Laurianne TRUFFAULT, Cyriaque SIMMONARD, Valérie HAREL, Ouafae BENNIS, Thierry LeGrives, Florence CATHERIN pour m'avoir fourni les moyens nécessaires pour mener à bien mes travaux de thèse.
- Je remercie enfin ma petite famille, sans qui rien de cela n'aurait été possible

MESSAI - Zitouni

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I. Généralités sur les matériaux nanostructurés	5
I.1.Introduction.....	6
I.2.Nanomatériaux et Nanotechnologies.....	7
I.2.1 Nanomatériaux.....	9
I.2.2 Nanotechnologies et nanosystèmes.....	22
I.3.Les techniques d'élaboration des nanomatériaux.....	28
I.3.1. Elaboration par voie physique.....	28
I.3.2. Elaboration par voie chimique.....	31
I.3.3. Les techniques sol-gel.....	32
I.3.4. Elaboration par voie électrolytique.....	32
I.4. Conclusion	33
Chapitre II. Présentation de l'oxyde métallique semiconducteur (ZnO)	34
II.1.Introduction.....	35
II.2. les différentes propriétés du ZnO.....	36
II.2.1. Propriétés structurales du ZnO.....	36
II.2.2. Les propriétés électromécaniques du cristal de ZnO.....	39
II.2.3. Propriétés chimiques et catalytiques.....	39
II.2.4. Les propriétés optoélectroniques de ZnO.....	39
II.2.5. Propriétés électriques.....	41
II.3. Intérêts d'étude et applications de ZnO.....	44
II.4.Conclusion.....	48
Chapitre III. Techniques d'électrodéposition et de caractérisation	49
III.1.Introduction.....	50
III.2. Technique d'élaboration : L'électrodéposition.....	50
III.2.1.Principe de l'électrodéposition.....	51
III.2.2.La cellule d'électrolyse.....	52
III.2.3.Préparation du substrat.....	55
III.3.Techniques d'analyses expérimentales.....	56
III.3.1.Microscopie électronique à balayage.....	56
III.3.2.Microscopie à Force Atomique.....	59
III.3.3.Microscopie Electronique à Transmission.....	61

III.3.4. Diffraction des rayons X en incidence rasante.....	61
III.4. Conclusion	68
Chapitre IV. Elaboration et caractérisation des nanoagrégats de zinc électrocristallisés.....	
IV.1. Introduction.....	70
IV.2. Le Modèle de Chazalviel.....	71
IV.2.1. Solution le long d'une interface plane.....	72
IV.2.2. Solution le long d'une aiguille qui avance.....	75
IV.2.3. Solution le long d'une ligne de grains qui avancent.....	78
IV.2.4. Mécanismes de croissances.....	81
IV.3. Application à l'élaboration de nanostructures de zinc.....	84
IV.3.1. Dépôt à densité de courant constante sur un substrat Si(111)-p.....	89
IV.3.2. Dépôt à densité de courant constante sur un substrat de verre.....	99
IV.4. Analyse structurale et morphologique des nanoagrégats de zinc oxydés.....	112
IV.4.1. Analyse morphologique par le MEB.....	113
IV.4.2. Analyse morphologique par AFM.....	113
IV.4.3. Analyse nanostructurale.....	114
IV.5. Conclusion.....	116
Conclusion Générale	118
Bibliographie.....	121

Introduction générale

Nanotechnologies, nanosciences, nanomatériaux... Jamais sans doute le terme « nano », faisant référence au nanomètre (un milliardième de mètre), n'a fait autant parler de lui. A l'aube du 20^{ème} siècle, l'homme a inventé la voiture, l'avion et le téléphone. En ces temps, on travaillait sur des objets dont la taille était celle de l'homme : un mètre pour un moteur de voiture et quelques centimètres pour un téléphone...

Toutefois, au fil du temps et grâce à la miniaturisation, la technologie s'est radicalement transformée et voilà que, depuis une trentaine d'années les chercheurs explorent le comportement de la matière à l'échelle nanométrique, aux frontières de l'échelle atomique (un atome mesure environ 0,1 nm). Un sujet d'étude touchant à la fois la physique, la chimie et la biologie.

Dans ce nano monde, où les seules briques d'assemblage sont des agrégats d'atomes et de molécules, les comportements de la matière nous apparaissent très différents de ceux qui régissent le monde « classique », et ce type de matériaux présente de nombreuses caractéristiques physico-chimiques originales.

En diminuant la taille des particules jusqu'à l'échelle du nanomètre, des modifications de propriétés électriques, chimiques et mécaniques apparaissent.

De nombreux domaines industriels tels que l'électronique, la métallurgie, la photographie, l'agroalimentaire, les produits cosmétiques, l'industrie des céramiques, les matériaux magnétiques, utilisent ou désirent utiliser des matériaux nanocristallins de taille comprise entre quelques dizaines de nanomètres et un micron, qu'ils soient métalliques, semiconducteurs, céramiques, polymères ou composites constitués de l'un ou l'autre des éléments cités.

Si de nombreuses études ont également été menées sur des particules d'un ordre de grandeur plus petit (dans la gamme entre 1 et 100 nm), rares sont cependant les applications industrielles qui les exploitent.

Dans le domaine des capteurs, une grande attention a été portée dernièrement sur les capteurs de type Taguchi. Le matériau dont le capteur est constitué est un oxyde semiconducteur sous forme polycristallin. Le capteur fonctionne en mesurant la conductivité d'un échantillon de ce matériau. Il se trouve que la conductivité varie en fonction de la teneur en molécules réductrices dans l'atmosphère, particulièrement la teneur en CO.

Pour augmenter la sensibilité de ces capteurs, il convient de disposer des grains de tailles plus petites possibles, de façon à ce que la surface spécifique soit plus

grande. Les travaux récents visant à améliorer ce type de capteur ont donc pour visée de réduire la taille des grains. Il convient cependant de maintenir une connectivité physique entre ces grains, de sorte que, a priori, ils "percolent" physiquement sinon électriquement, et que, dans le régime où chaque grain est conducteur, une conductivité nette soit effectivement mesurée. Les capteurs commerciaux ont des tailles de grains de l'ordre de 1 micromètre.

Il existe des procédés de laboratoire permettant de fabriquer des grains de taille de 1 à 100 nanomètres, mais ces grains n'ont pas permis la fabrication, à cette date, un capteur commercial fonctionnel, et de meilleure qualité que les capteurs existants.

Nous présentons dans cette thèse une méthode d'élaboration du matériau sensible réalisé à partir de nanostructures de zinc. Cette méthode présente plusieurs avantages :

- Le premier réside dans le mode de fabrication, par voie électrochimique. En effet, cette méthode présente tous les atouts classiques des méthodes électrochimiques : milieu liquide, température ambiante, pas de mise en œuvre technique délicate, contrôle du dépôt par le courant appliqué, pureté des matériaux déposés, etc...

A ces avantages classiques, s'ajoutent d'autres plus spécifiques, tenant aux propriétés du procédé de dépôts métalliques par cette technique nouvelle: vitesse de dépôt réglable et contrôle de la morphologie.

- Le deuxième réside dans le type de dispositif que l'on peut fabriquer avec cette technique. On peut en effet déposer une couche sensible sur un wafer de silicium ou une lame de verre, de sorte que l'on fabrique un capteur facile à incorporer à une chaîne de mesure électrique.
- Le troisième concerne la texture du dépôt : le procédé permet très facilement d'obtenir des dépôts constitués de grains de taille de 10 à 80 nanomètres, soit des grains de taille inférieure aux grains actuellement exploités dans les dispositifs commerciaux.

Cette thèse comporte quatre chapitres:

Le premier chapitre est consacré aux nanomatériaux et leurs applications. Après quelques rappels de généralités tels que l'intérêt et la structure de ces nanomatériaux, les applications dans les nanotechnologies sont présentées.

Différentes méthodes d'élaboration y sont également présentées. Dans le domaine des semiconducteurs, particulièrement dans le champ des matériaux sensibles aux molécules réductrices de gaz, un accent est mis sur l'importance de la taille des grains et la sensibilité.

Le deuxième chapitre décrit une étude bibliographique générale sur l'oxyde de zinc utilisé dans ce travail. En raison de ses propriétés variées (structurales, électriques, optiques...), il possède une multitude d'applications telles que : les transducteurs piézo-électriques, les guides d'onde optiques, les électrodes transparentes (cellules solaires), les varistors, les Nanogénérateurs d'électricité, les diodes luminescentes.....

Nous avons montré que l'oxyde de zinc sous forme de nanostructures, présente des propriétés nouvelles qui en font un matériau pour possibles application surtout dans le domaine des capteurs de type Taguchi.

Le troisième chapitre décrit la technique d'élaboration des nanoagrégats de zinc utilisée dans notre travail: l'électrodéposition. Dans un premier temps, un historique de cette méthode est rappelé ainsi que la particularité utilisée dans ce travail pour l'élaboration des couches minces. Les techniques de caractérisations structurales sont ensuite présentées.

Le quatrième chapitre présente l'influence des paramètres opératoires (densité de courant, concentration de l'électrolyte, ...) sur les mécanismes et caractéristiques structurales des dépôts. Le modèle de diffusion de Chazalviel y est présenté comme étant une base théorique de la formation de ces nanoagrégats. Les paramètres optimaux des dépôts sont étudiés. L'étude des courbes de potentiel en fonction du temps est reliée à la nature et à la structure des dépôts et présente aussi l'étude nanostructurale des couches minces obtenues à différentes densités de courant avant et après oxydation. Les phases obtenues et les paramètres cristallins sont déterminés par les différentes méthodes. Ces études concernent la morphologie microscopique et macroscopique des nanoagrégats.

Chapitre I

Généralités sur les matériaux

nanosstructurés

I.1. Introduction.

« There is plenty of room at the bottom », c'est par ces mots que le lauréat du prix Nobel Richard Feynman¹ soulignait en 1959, l'importance des recherches à venir sur l'infiniment petit. Il suggéra que l'on pourrait mettre toutes les informations de l'encyclopædia Britannica sur une tête d'épingle si l'on pouvait écrire en mettant des atomes bout à bout. Autrement dit Feynman prédit la possibilité d'utilisation des atomes comme des briques de construction par arrangement atome par atome en tenant compte des forces d'interactions entre eux. Ce physicien est l'un des premiers à avoir introduit le concept de ce qui allait devenir plus tard la nanotechnologie moléculaire [1]. Eric Drexler est le premier chercheur après Feynman à avoir reparlé de ce concept de nanotechnologie dans un travail de recherche sur les protéines moléculaires [2]. Ses écrits suivants [3,4] et en particulier son ouvrage "Nanosystems" [5] où l'étude des interactions entre atomes en vue de la fabrication de nano-machine y est relatée, ont montré les énormes potentialités de la nanotechnologie en général. Cependant, un intérêt croissant de la recherche ne s'est porté sur les nanomatériaux et la nanotechnologie que depuis quelques années faisant l'objet actuellement de centaine de publications par mois dans les revues scientifiques. La nanotechnologie fait référence au monde tel qu'il existe à l'échelle du nanomètre voire quelques dizaines ou centaines de nanomètres. C'est une branche interdisciplinaire qui unit pratiquement tous les domaines scientifiques. Les moyens d'élaboration de ces systèmes avec une dimension réduite au nanomètre nécessitent la maîtrise des échelles nanométriques dans le domaine des matériaux, d'où le concept de nanomatériaux.

L'étude des propriétés physiques (électriques, optiques, magnétiques, mécaniques...), biologique, chimiques des matériaux de tailles nanométriques ou nanostructurés, présente un grand intérêt à la communauté scientifique et industrielle [6]. En effet, lorsque l'on diminue la taille d'un objet pour atteindre une taille nanométrique, les propriétés de ces objets s'en trouvent modifiées.

De récentes études ont montré que ces propriétés pouvaient être différentes et meilleures que celles des matériaux d'origine [6]. La richesse de ces propriétés et leurs diversités ouvrent des perspectives inégalées du point de vue des concepts fondamentaux. Les applications sont nombreuses tant dans le domaine des nanotechnologies (dispositifs électronique, stockage magnétique de l'information,

¹ Prix Nobel de Physique 1965

télécommunications, capteurs, etc.), que dans celui de l'environnement et de l'industrie pharmaceutique.

Ce chapitre est donc consacré à l'étude bibliographique sur les nanomatériaux et nanotechnologies en général et en particulier celle relative aux capteurs de gaz semiconducteurs.

I.2. Nanomatériaux et nanotechnologies.

Aujourd'hui les nanomatériaux et la nanotechnologie proposent une véritable révolution des technologies, à la plus petite échelle de la matière, impliquant la physique, la chimie et la biologie, comme l'a été la microtechnologie avec les microprocesseurs et les micro-ordinateurs dans les années 1970-1980, donc on peut dire qu'une révolution technologique à l'échelle du nanomètre est en route: matériaux fonctionnels, miniaturisation des dispositifs, nouvelles thérapies...

Au niveau mondial, les nanomatériaux et les nanotechnologies sont un secteur stratégique essentiel, en croissance rapide, avec un énorme potentiel de développement économique. Les termes de nanomatériaux et de nanotechnologies recouvrent tout un domaine de réalisations dont le pas est inférieur au micron. Ils sont obtenus soit par des technologies qui permettent une réduction de la taille des composants, soit par la production de nano-objets qui s'auto-organisent. Le terme de nanomatériau est devenu, depuis quelques années, d'un usage courant, mais il est dans une certaine mesure ambiguë ; en tous cas il demande à être précisé car il ne fait pas nécessairement référence, comme son nom le suggère, au nanomètre, distance peu supérieure à la distance entre atomes voisins dans une structure cristalline ou moléculaire. Il nous faut, pour le faire, revenir sur les évolutions qui sont intervenues dans le domaine des sciences et des technologies. Les objets que nous sommes conduits à envisager ont au moins une dimension proche du nanomètre. Ce sont les agrégats pour lesquels certains points de physique méritent d'être précisés, Les modes de production et les propriétés des systèmes bidimensionnels (et des puits quantiques), des autres systèmes unidimensionnels (nano fils) et des boîtes quantiques seront évoqués au fil des autres chapitres. Les agrégats sont des amas d'atomes dont la taille est de l'ordre de quelques nanomètres, qui présentent de ce fait une valeur élevée du rapport surface sur volume et qui peuvent être ou ne pas être, selon les cas, de structure cristalline. Les agrégats sont en général obtenus par des techniques physiques qu'on va les voir par la suite. Ils entrent dans la fabrication de dispositifs nanostructurés comme par exemple les dispositifs électroniques où la

réduction constante de la taille des dispositifs électroniques, qui conditionne à la fois le nombre des éléments constitutifs et la rapidité des circuits, rencontre dans l'approche *top-down* un certain nombre de difficultés techniques que l'on continue à surmonter, mais au-delà d'une borne inférieure, il faudra lui substituer une approche *bottom-up* partant de l'échelle moléculaire (Figure I.1), fondée sur des principes de physique quantique différents. Nous tenterons de décrire successivement ces deux approches et l'illustrerons par deux types de transistors à effet de champ : les MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistors) et les SET (*Single Electron Transistors*), puis évoquerons succinctement les problèmes relatifs aux interconnexions [7].

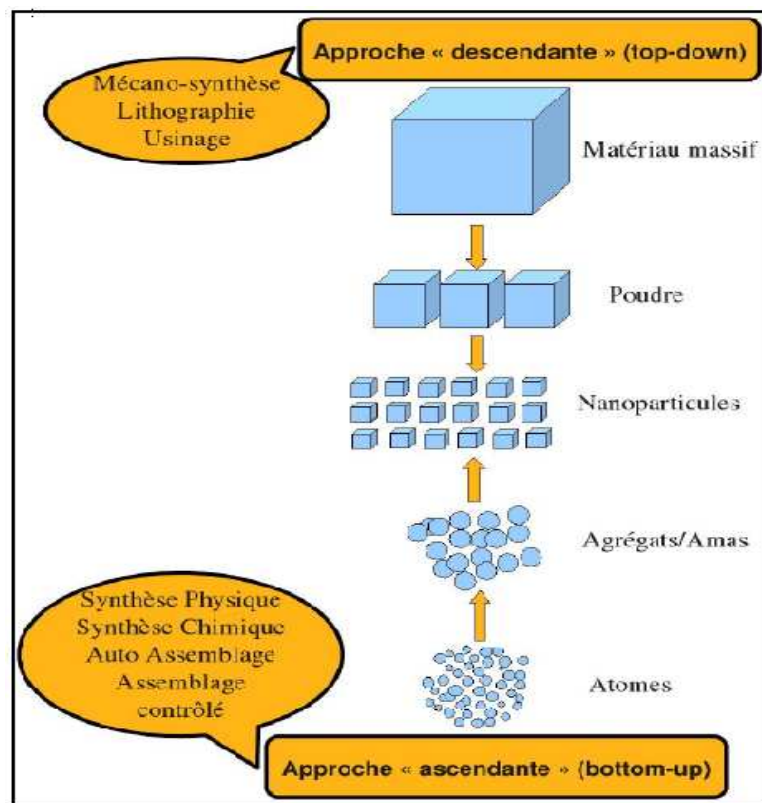


Fig. I.1: Approches « bottom-up » et « top-down »

On construit aussi à partir d'un dépôt et assemblage organisé d'atomes ou d'agrégats des dispositifs comme les capteurs: On sait bien qu'un capteur est un dispositif qui élabore une réponse de type électrique à partir d'une grandeur physique (pression, débit, température...) à laquelle il est soumis. Cette réponse qui se traduit

par des changements de polarisation, de conductivité ou de capacité est exploitée [8]. Il existe plusieurs types de capteurs parmi lesquels on peut citer les capteurs de température, de pression, d'accélération, de lumière, d'humidité et de gaz [9].

Ces dernières années, de grands intérêts économiques, aussi bien sur les nanomatériaux que sur les nanotechnologies, sont portés sur certains de ces capteurs. Les capteurs de lumière de type CCD (Charge-Coupled Device) : dispositif à transfert de charge) pour les appareils numériques peuvent être cités comme exemple concernant leur grande résolution en pixel et leur miniaturisation (on trouve des appareils de plus en plus petits).

Par ailleurs, pour des raisons écologiques, de contrôle de qualité d'air, les capteurs basés sur des matériaux dont les propriétés (volumiques ou surfaciques) varient en fonction d'une interaction avec un gaz connaissent également une grande expansion.

On peut en citer comme exemple les capteurs de gaz de type semiconducteur [10].

Pour les semiconducteurs, l'intérêt réside dans le fait qu'ils possèdent une résistivité élevée pouvant varier en fonction de la concentration en molécules réductrices de gaz environnant. Des études [11-13] ont montré que la sensibilité de ces capteurs augmente avec la réduction de la taille des grains constituant ces capteurs.

I.2.1. Nanomatériaux

I.2.1.1. Classification

L'organisation complexe des nanomatériaux a conduit le monde scientifique à élaborer quelques regroupements afin de mieux les étudier. Ainsi, plusieurs classifications basées essentiellement pour la majorité sur les structures et la géométrie de leurs particules ou phases constituantes furent proposées. Dans la littérature, les classifications de Siegel [14] et de Niihara [15] nous semblent les plus intéressantes :

1. Siegel propose une classification basée sur la structure de ces nanomatériaux. Comme le montre la figure I.2, il ya différentes catégories composent cette classification:
 - Les nanomatériaux de dimension 0 : Sont constitués d'agrégats d'atomes ou des nanoparticules isolées obtenus à partir d'une phase vapeur sursaturée. Les agrégats d'atomes sont des particules nanométriques contenant moins de 10^4 atomes ou molécules. L'étude de leurs propriétés chimique et physique

permet d'explorer la transition progressive des systèmes atomiques ou moléculaires vers la matière condensée. Ils fournissent système unique pour la compréhension des mécanismes de nucléation.

- les nanomatériaux de dimension 1: Sont regroupés sous forme de nanofils ou de nanotubes ; dont les dimensions vont d'un nanomètre à quelques dizaines de nanomètres pour la section et de 500 à 10.000 nanomètres pour la longueur. Ils sont généralement utilisés pour la transmission de signaux électriques, optiques et même chimiques. Les nanotubes de carbone par exemple sont constitués d'un ou de plusieurs tubes concentriques. Ils sont formés d'atomes de carbone disposés en réseau hexagonal ainsi que de deux demi-molécules de fullerènes à chaque extrémité.
- les nanomatériaux de dimension 2: Elaborés en forme de couche ultrafine par dépôts d'agrégats ou d'atomes; Cette catégorie regroupe aussi les multicouches, dans lesquels la dimension nanométrique caractérise l'épaisseur ; il est important de signaler que la couche est soit homogène soit constituée de nanoblocs. La caractéristique principale de ces multicouches est la haute densité d'interface. Généralement, les multicouches possèdent des interfaces dont la nature et la composition chimique peuvent différer de celles des couches individuelles. Notons aussi que la faible distance entre les interfaces successives entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. Les techniques couramment employées pour la préparation des nanocouches sont :
 - ✓ l'épitaxie par jet moléculaire.
 - ✓ l'électrodéposition.
 - ✓ la technique de spin coating pour les films minces de polymères.
 - ✓ l'irradiation d'un matériau cible par une impulsion laser.
- les nanomatériaux de dimension 3: Sont essentiellement des matériaux nanophasés qui se présentent sous une forme compacte et sont composés de grains mono ou polyphasés dont la taille caractéristique est de l'ordre de 1 à 100 nm. En général, ils sont constitués de deux grandes familles d'atomes : ceux appartenant aux grains cristallisés et ceux appartenant aux interfaces et présentant une distribution différente. L'échelle de taille nanométrique des

grains confère à ces nanomatériaux d'excellentes propriétés magnétiques (haute perméabilité magnétique, forte aimantation à saturation).

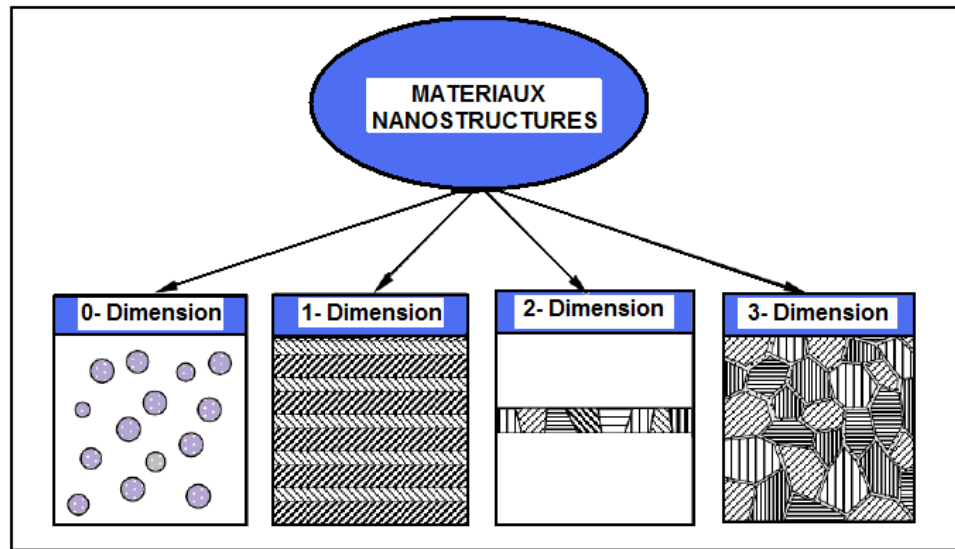


Fig. I.2: Classement de nanomatériaux selon Siegel [14].

2. La classification de [NIIHARA 1991] est basée sur la structure des nanocomposites. Ces composites peuvent être constitués à la fois d'un mélange de phases nanométriques et micrométriques ou uniquement plusieurs phases nanométriques. Les figures I.3 (a, b et c) illustrent le cas d'une répartition d'une phase nanométrique dans une phase micrométrique (respectivement type intragranulaire, intergranulaire, ou mixte). Outre ces types composites, on peut distinguer également sur les figures I.3 (c et d) les composites nanométriques entre deux phases percolées ou non.

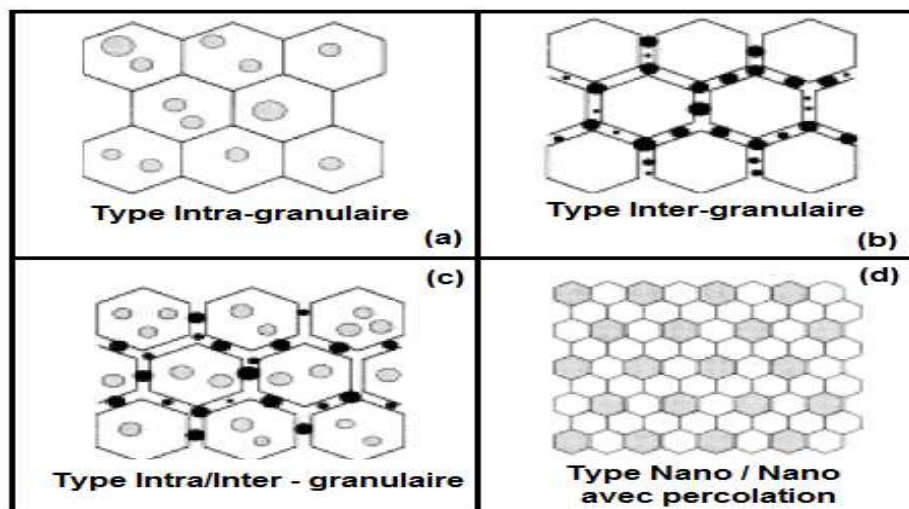


Fig.I.3: Classements de nanomatériaux selon Niihara [15].

De même que pour la classification, nous pouvons ainsi noter la famille des céramiques. Leurs usages dans le domaine de hautes technologies est réalisable. Cet usage a permis la miniaturisation des condensateurs vu que l'augmentation de leur capacité C par unité de volume V est donnée par la loi [16]:

$$C/V = \epsilon_r / e^2 \quad \text{I.1}$$

Où e est la réduction du condensateur, ϵ_r la permittivité relative.

La réduction de la taille des grains influe largement sur la propriété de la permittivité relative. En effet, sur la figure I.4 est présentée l'évolution de la permittivité relative du titane de baryum (BaTiO_3 : matériau céramique à l'état polycristallin) en fonction de la taille de ses grains. Cette évolution de ϵ_r admet un maximum pour des tailles de grains comprises entre $0,8$ et $1 \mu\text{m}$. Ce maximum est d'environ trois fois supérieur à la valeur mesurée lorsque la taille des grains est supérieure à $2 \mu\text{m}$. Dans les céramiques à base de ce matériau, c'est cette valeur de la taille de grain qui est recherchée.

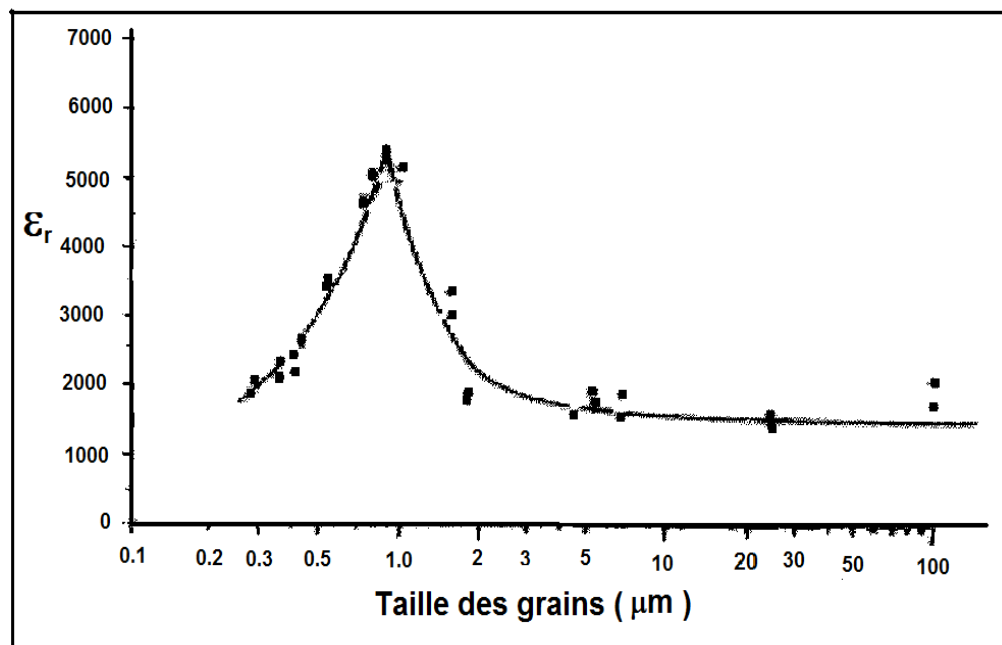


Fig. I.4: Modèle de permittivité relative en fonction de la taille des grains (BaTiO_3) [17,18].

De même, la figure I.5 présente la microstructure en domaines ferroélectriques du titane de baryum $BaTiO_3$ en fonction de la taille de grains. On peut noter que le maximum de permittivité relative coïncide avec le passage entre le domaine constitué uniquement de grains (taille inférieure à $0,8 \mu m$) polarisés orthogonalement (90°) et le domaine constitué de grains qui sont soit polarisés antiparallèles (180°) soit à 90° . Ainsi, lorsque la taille de grain est supérieure à $0,8 \mu m$, les grains constituant cette céramique ont deux types de polarisations, antiparallèles et orthogonales.

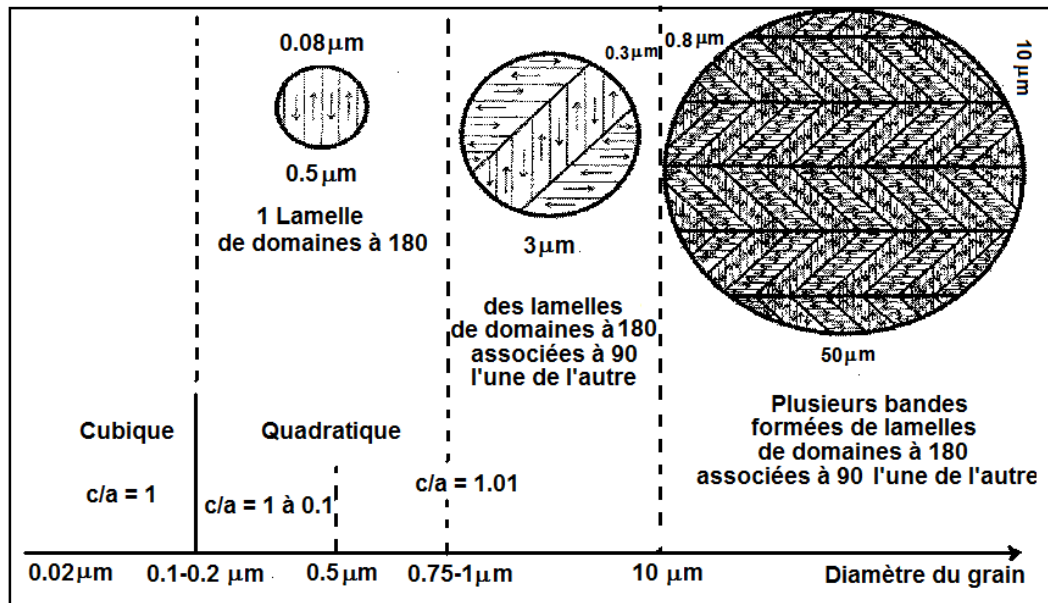


Fig. I.5: Domaine ferroélectrique organisé du titane de baryum ($BaTiO_3$) [19].

On peut en outre citer dans la famille des carbones montré: les nanofils (Figure I.6a) [20], les nanotubes (Figure I.6b) [21,22] (découverts par une équipe japonaise en 1985), les nanocables (Figure I.6c) [23], et les fullerènes² (Figure I.6d) [24] (découverts par une équipe anglo-américaine en 1985) de carbone. Ce sont des formes d'organisation microstructurale d'atomes de carbone. Un nanotube se compose de deux parties [22] :

- Un feuillet graphitique constitué d'atomes de carbone organisés en réseau hexagonal, comme un grillage et enroulé sur lui-même pour former un cylindre. Ce tube admet un diamètre compris entre $0,7$ et 10 nm [21].
- A chacune des extrémités de ce tube, se trouve une demi-molécule de fullerène.

² Rappelons qu'une molécule de fullerène (C_{60}) est constituée de soixante atomes de carbone disposés en réseau hexagonal ou pentagonal organisés sous forme sphérique.

Ils sont souvent associés à des structures unidimensionnelles à cause du rapport de leur longueur sur leur diamètre qui peut atteindre des valeurs aussi grand que 10^4 - 10^5 [21].

De nombreuses études y sont actuellement consacrées [22], [25-27] notamment dans les domaines de l'électronique et la mécanique [28]. Leurs potentiels d'applications sont très grands. On peut citer les nanotransistors à effet de champ, les diodes moléculaires, les nanoémetteurs dans l'électronique.

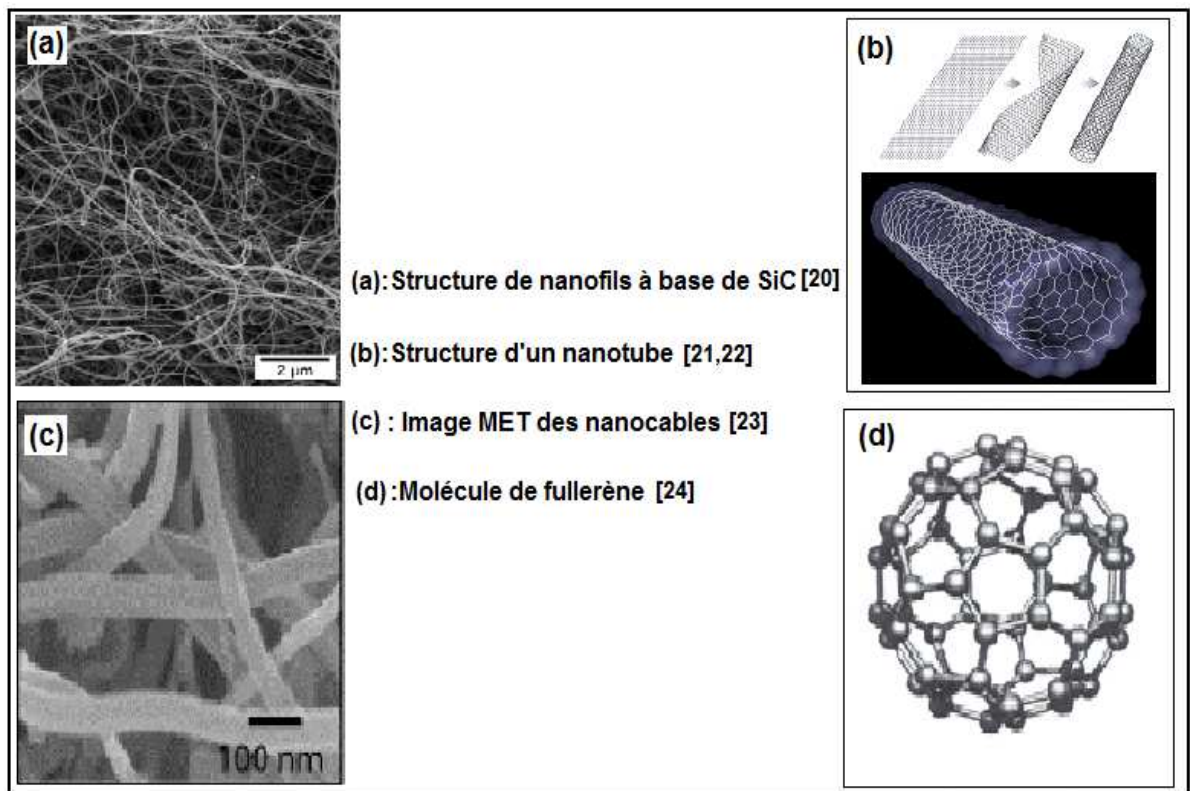


Fig. I.6: Formes d'organisation microstructurale d'atomes de carbone

I.2.1.2. Structures et effets des joints de grains

Les matériaux cristallins utilisés couramment, sont généralement polycristallins. Ils ne sont pas formés d'un seul grain (monocristal) mais d'un ensemble de petits grains (ou agrégats) cristallins eux-mêmes. Ces grains sont juxtaposés et les régions où les différents grains sont en contact sont appelés les joints de grains. Ces joints assurent la cohésion de ces grains. Les atomes qui se trouvent sur ces joints occupent des positions intermédiaires entre deux plans cristallins sans pour autant qu'il y ait rupture de liaisons atomiques. Leur épaisseur est souvent de l'ordre de deux à trois distances interatomiques.

Lorsque la taille des agrégats devient nanométrique, la proportion des atomes qui se trouvent sur ces joints devient importante. En effet à cette échelle, la surface occupée par les agrégats devient non négligeable par rapport à leur volume. La dimension transversale de ces joints croît alors dès que la taille de grain devient inférieure à 30 nm [29]. Une partie importante des propriétés des nanomatériaux sont liées à ces joints. Parmi ces propriétés, on peut citer les propriétés mécaniques telles que les interactions des dislocations [30] et dans certains cas les propriétés de changement de structure cristallographique [29].

En plus de ces propriétés, on peut également citer une relation entre la croissance des grains nanométriques et la diffusion aux joints de grains. En effet, une loi liée aux joints de grains permet de maintenir quasi-constante la taille r du grain (à l'instant t) durant la densification [31]:

$$r^N - r_0^N = At \quad \mathbf{I.2}$$

Où r_0 est le rayon initial du grain, $2 \leq N \leq 4$ un exposant, A un coefficient proportionnel à l'énergie d'activation pour la diffusion.

En outre, le nombre d'atomes constituant les agrégats des matériaux ne varie pratiquement pas lorsque la taille des grains atteint une certaine valeur, nanométrique [29]. En effet, des mesures par spectrographie [32] réalisées sur certains nanomatériaux ont révélé que le nombre d'atomes n formant leurs agrégats est assez stable à partir d'une certaine taille de grain. Cette stabilité est similaire au nombre d'électrons limite pour le remplissage des couches de valence en atomistique ($n=2, 8, \dots$). Pour le sodium, cette stabilité des valeurs de n a été notée à partir des tailles de grains inférieurs à 3 nm [33].

La structure des joints de grains pour les nanomatériaux est très différente des matériaux massifs:

- pour les matériaux de taille de grains micrométriques, les atomes prennent des positions de part et d'autre des joints qui respectent le plus possible l'organisation cristallographique. Il apparaît ainsi dans certains cas, une organisation cristallographique privilégiant une orientation des grains suivant un plan de sorte que l'énergie libre de Gibbs aux joints soit minimum.
- lorsque la taille des grains est nanométrique, les atomes dans les joints de grains deviennent moins organisés (Figure I.7) [33,34].

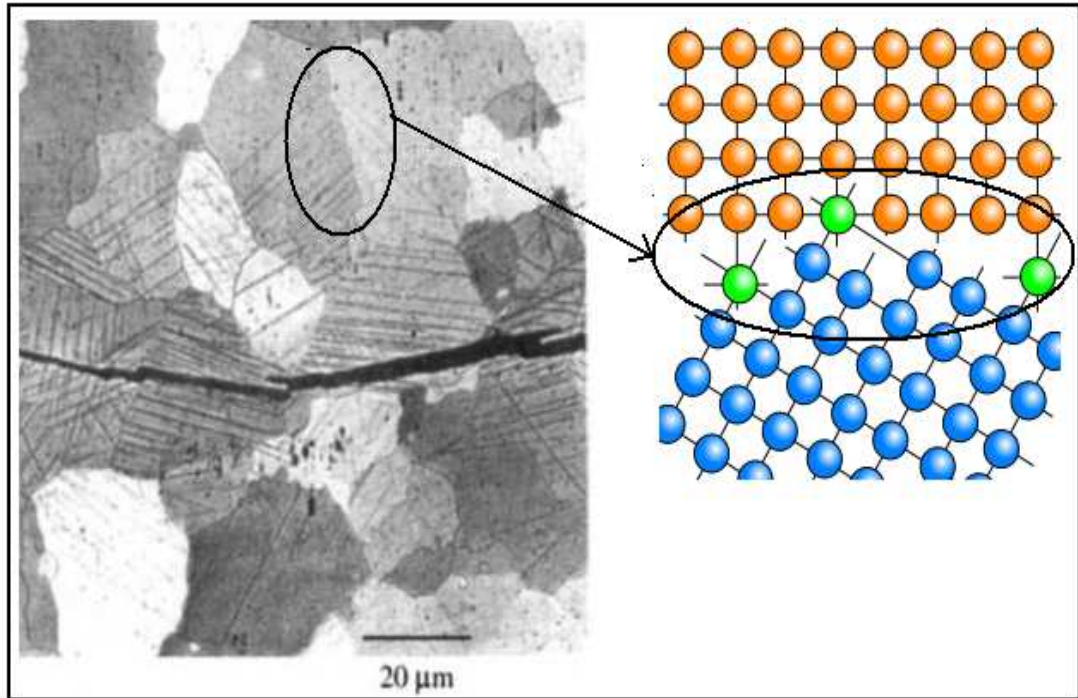


Fig. I.7: Exemple de répartition des atomes dans les cristaux et dans les joints des nanomatériaux [34].

Ils occupent un volume libre dans ces joints de grains qui peut atteindre jusqu'à 25 % du volume de la matrice occupée par l'échantillon. Des études ont montré que ces volumes libres sont fortement compressibles [35] donnant lieu à une image d'interfaces fortement désordonnées [29].

I.2.1.3. Diffusion

La diffusion des atomes dans les solides est régie par les équations de Fick. La première équation relie le flux de diffusion est donnée par la formule ci-après [36]:

$$J_N = - D \text{ grad } N \quad \text{I.3}$$

Où J_N est le nombre d'atomes qui traversent une unité d'aire pendant une unité de temps, D est le coefficient de diffusion et N est le nombre d'atomes par unité de volume.

Ce coefficient de diffusion D varie souvent avec la température suivant la loi:

$$D = D_0 \exp(-Q/kT) \quad \text{I.4}$$

Où D_0 est le coefficient de diffusion extrapolé à la température infinie, Q l'énergie d'activation, k la constante de Boltzmann et T la température.

Comparées aux cas des matériaux massifs, l'énergie d'activation Q des nanomatériaux est différente. En effet, elle diminue avec la taille de grain. Des études menées sur des matériaux de taille de grain nanométrique ont montré que cette énergie pouvait atteindre une valeur trois fois plus faible. Par exemple, pour le cuivre nanométrique, l'énergie d'activation est de l'ordre de $0,64 \text{ eV}$ au lieu de 2 eV à l'état massif. Ce phénomène conduit à un «modèle de diffusion par substitution aux joints de grains» [29]. La grande mobilité aux joints entraîne une croissance des grains qui s'effectue à des températures basses voire à température ambiante pour certains matériaux [37].

1.2.1.4. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des nanomatériaux dépendent en partie de l'épaisseur de l'échantillon déposé. En dessous d'une certaine épaisseur x_0 , les grains ne sont pas "percolés" et la conductivité devient très faible voire nulle.

Des propriétés électriques nouvelles apparaissent quand la taille de grain devient nanométrique. On peut citer les notions de magnétorésistance, de super-réseaux :

- La magnétorésistance correspond à la variation de la résistance électrique lors de l'application d'un champ magnétique aux matériaux. Des effets très importants de magnétorésistance sur les structures d'empilement alternées de matériau ferromagnétique et de matériau magnétique neutre ont été observés dans les nanostructures. Si le champ magnétique est nul, le couplage magnétique entre les couches minces ferromagnétiques présente un caractère oscillant. Ce couplage varie en fonction de l'épaisseur des couches neutres entraînant soit un alignement soit un antialignement des divers moments magnétiques des diverses couches [30]. Si à champ nul, les moments sont "antialignés", l'introduction d'un champ magnétique croissant conduit à un alignement continu de ces moments et entraîne une forte diminution de la résistance mesurée orthogonalement aux couches selon la loi [30]:

$$R = R_0 \left(1 - \alpha \frac{M^2}{M_s^2} \right) \quad \mathbf{I.5}$$

Où M est l'aimantation, M_s l'aimantation à saturation, α le coefficient de magnétorésistance et R_0 la Résistance initiale.

- Les super-réseaux semiconducteurs sont des multicouches d'épaisseurs nanométriques avec des largeurs de bande d'énergie interdite (gap) différentes. Il apparaît ainsi sur les couches de ces super-réseaux (qui ont des bandes d'énergies plus étroites), des puits de potentiels quasi infinis dans les deux directions (plan des dépôts XY) et dans la direction perpendiculaire de faible dimension Z. Ainsi, les énergies des ondes électromagnétiques planes se propageant suivant ces directions seront quantifiées. La figure I.8 montre le cas d'un super réseau GaAs\Al_xGa_{1-x}As [30].

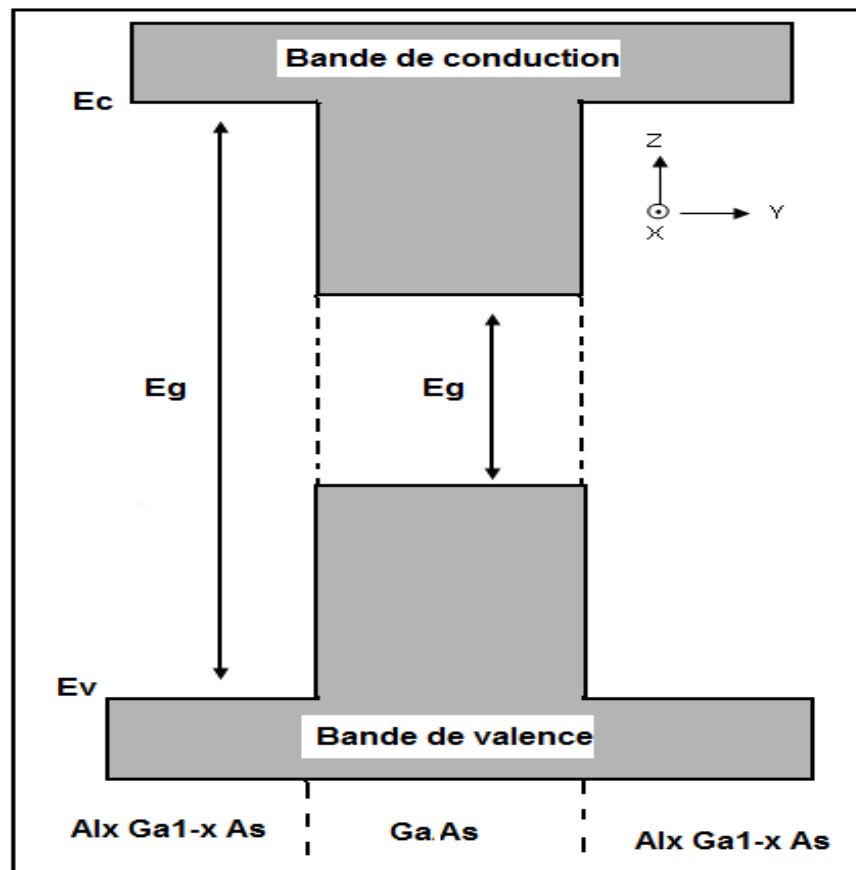


Fig. I.8: Puits quantiques d'une couche GaAs entre deux couches d'Al_xGa_{1-x}As [30].

I.2.1.5. Propriétés magnétiques

L'influence de la dimension des grains cristallins a un effet très important sur le comportement magnétique des matériaux. La figure 1.9 présente la modification du champ coercitif en fonction de la taille des grains cristallins : une évolution d'un

matériau magnétiquement doux, à magnétiquement dur puis enfin à caractéristique superparamagnétique peut ainsi être observée. L'application des nanomatériaux dans le domaine du magnétisme a ainsi permis de développer de nouvelles gammes à champ coercitif et à champ à saturation variables, non réalisables avec les matériaux classiques.

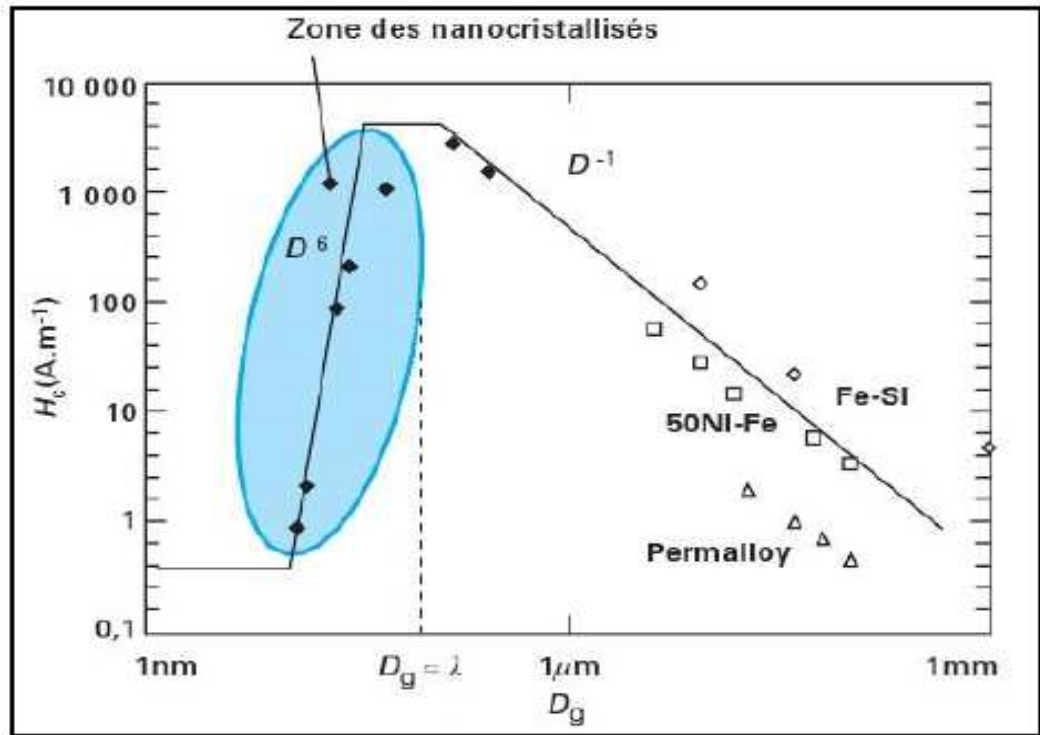


Fig. 1.9: Modification du champ coercitif en fonction de la taille des domaines cristallins [38].

Nous avons choisi deux domaines pour illustrer les applications des nanostructures magnétiques :

1. le domaine médical où l'intérêt des nanoparticules magnétiques pour la médecine tient à la possibilité de manipulation à distance (non invasive) par un champ magnétique, dont l'action sous conditions modérées est non avérée sur les milieux biologiques [38].

Les particules peuvent être super paramagnétiques ou ferro/ferrimagnétiques. Les particules super paramagnétiques offrent la possibilité d'« allumer » et d'« éteindre » le moment magnétique effectif par l'application ou non d'un champ magnétique extérieur. Elles permettent également d'éviter l'agrégation

des particules sous l'effet et des champs dipolaires. La petite taille des nanoparticules présente également deux avantages. D'une part, elle permet leur transport dans les vaisseaux et tissus, voire jusque dans les cellules, d'autre part, les forces magnétiques agissant sur les nanoparticules sont faibles; elles ne détériorent pas les tissus biologiques, même vivants. On peut ainsi les utiliser :

- comme agents de contraste en IRM ;
- pour la délivrance médicale locale ;
- pour le traitement de l'hyperthermie locale

2. Le domaine de l'enregistrement magnétique marqué par une densité d'enregistrement de plus en plus élevée, l'utilisation des nanostructures magnétiques dans le domaine de l'enregistrement et du stockage d'information constitue l'aspect le plus visible par le grand public des avantages de la nanotechnologie. Le porteur de charge électrique exploité dans les composants électroniques habituels est l'électron. Outre sa charge électrique, celui-ci possède aussi, associé à la masse d'inertie, un degré de liberté supplémentaire, qui est le spin. Il est donc possible de faire circuler dans les matériaux des courants électriques polarisés en spin et d'injecter des spins d'une couche magnétique à une autre. Cette propriété remarquable de cumuler charges électriques et spin sur le même objet, l'électron, n'a été exploitée que récemment sous la dénomination d'électronique de spin. Pour jouer sur la polarisation en spin du courant, il est nécessaire de travailler avec des objets dont la structure est contrôlée à l'échelle nanométrique, car la polarisation en spin diffuse sur une longueur typique de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Il est alors possible de contrôler les propriétés électriques avec un champ magnétique et inversement. On réalise ainsi des vannes de spin (fonctionnant à partir de l'effet de magnétorésistance géante ou magnétorésistance tunnel) avec des couches ferromagnétiques de quelques nanomètres. Les capteurs magnétiques à vanne de spin sont aujourd'hui intégrés dans toutes les têtes de lectures des disques durs d'ordinateurs. Une propriété extraordinaire a été mise en évidence récemment, basée sur l'effet inverse, c'est-à-dire la possibilité de commander l'état d'aimantation d'une couche magnétique avec un courant polarisé en spin. Ce nouvel effet et trouve une application immédiate dans les mémoires M-RAM pour permettre

l'écriture dans une unité de mémoire magnétique nanoscopique, en l'absence de champ induit.

I.2.1.6. Propriétés optiques

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau.

Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est qualifié de diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption inter bandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction. Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de bande interdite, pour cela Les propriétés optiques des nanomatériaux sont nombreuses. On peut cependant citer :

- La photoluminescence qui est un phénomène correspondant à la recombinaison des paires électron-trou se traduisant par une émission de lumière dans le domaine du visible. Ce phénomène se trouve décalé vers les hautes fréquences pour les nanomatériaux. Cette propriété est utilisée dans les dispositifs optoélectroniques comme substituant de production des diodes à émission de lumière. Les éléments qui sont favorables à cette propriété appartiennent souvent aux semiconducteurs de type III-V comme le CdSe et CdTe (respectivement cadmium selenide et cadmium telluride) [30].
- La bande interdite des isolants correspond aux zones d'absorption des Ultra Violets. Les pics d'absorption sont décalés vers les hautes fréquences quand la taille de grains est réduite. Pour l'oxyde de titane TiO_2 ayant des tailles de grains de l'ordre de 20 nm, le début de sa bande d'absorption est au moins à 310 nm. Ce phénomène peut atténuer les UVB sans réduire les UVA et servir pour filtrer les rayons solaires [39-41] ou être utilisé dans la cosmétique.

I.2.2. Nanotechnologies et nanosystèmes.

«Le terme nanotechnologie fut utilisé pour la première fois en 1974 par Norio Tanigushi. Il fut toutefois popularisé par K. Eric Drexler dans les années 1980, lorsque celui-ci introduisit le terme de «manufacture moléculaire». Richard Feynman a été le premier scientifique à avancer l'idée qu'il serait bientôt possible pour l'homme de transformer la matière au niveau atomique. Dans un discours visionnaire devenu depuis célèbre, prononcé en décembre 1959 devant l'American Physical Society, il envisageait la possibilité de faire tenir tout le contenu de l'encyclopédie Britannica sur la tête d'une épingle et de réorganiser la matière atome par atome.

Le rapport du National Science and Technology Council [42] sur les nanotechnologies définit les nanotechnologies comme étant la création et l'utilisation de matériaux, d'instruments et de systèmes portant sur la matière de l'ordre de 1 à 100 nanomètres. Pour mieux en apprécier la dimension, pensons que la taille des atomes se situe aux environs de 0,1 à 0,4 nanomètre, qu'une molécule d'ADN mesure 2 nm de large (mais 10 mètres de long), qu'un virus mesure entre 10 et 100 nm alors que l'épaisseur d'un cheveu humain se situe entre 50 000 nm et 100 000 nm.

La miniaturisation dans les différents domaines tels que ceux de l'Industries de l'électronique et des communications: enregistrement de données avec des média utilisant les nanocouches et les puits quantiques, écrans plats, technologie sans fil, nouveaux appareils et processus dans tout le domaine des technologies de l'information et des communications, des vitesses de traitement et des capacités d'enregistrement des millions de fois plus rapides et, de plus, moins coûteuses que les méthodes actuelles, a introduit de nouveaux concepts technologiques. Les termes tels que nanorobot, électronique moléculaire, nanomachine sont largement utilisés dans les revues scientifiques [5,16]. Il s'agit d'assemblage de nanomatériaux organisés pour des applications bien précises : d'où le concept de nanotechnologie.

La technologie s'inspire souvent de la nature. En effet à l'échelle nanométrique, l'organisation moléculaire dans la nature se façonne de manière différente pour donner à la fois des êtres vivants non semblables et des matériaux. Cette inspiration a conduit la recherche dans deux directions :

- Une approche moléculaire qui consiste à utiliser les molécules et non les atomes comme des briques pour construire l'appareil ou le matériau (nanosystèmes, nanomachines, etc.). Ces engins de taille nanométrique utilisent les interactions moléculaires de faibles intensités pour s'auto-

assembler comme la molécule de H₂O pour l'eau. Les faibles interactions moléculaires H₂O-H₂O constituent l'auto-assemblage.

- Une approche de la miniaturisation qui consiste à utiliser les systèmes et machines tels qu'ils existent et les réduire de plus en plus. Cette méthode utilise les progrès techniques relatifs à la visualisation des mondes microscopiques ou "nanoscopiques" comme moteur de miniaturisation. Les fabricants d'ordinateurs sont de grands utilisateurs de cette nanotechnologie. L'approche de la miniaturisation a été plutôt favorable aux circuits intégrés. Cela a permis de vérifier depuis une vingtaine d'années, la "loi de Moore"³ qui veut que le stockage de l'information sur des puces de silicium classiques double pratiquement tous les dix-huit mois. Les progrès réalisés, dans la maîtrise technologique des domaines correspondant aux spectres d'ultraviolets, ont ramené ces circuits à des tailles de l'ordre de 100 nm aujourd'hui. Afin de continuer cette progression, la maîtrise technologique des domaines des spectres des rayons X est envisagée.

Hormis l'informatique, la médecine est susceptible d'utiliser les nanotechnologies. En effet, les idées les plus optimistes opteraient pour la possibilité, dans un avenir proche (une vingtaine à une quarantaine d'années), d'utiliser des minuscules nanorobots capables de se déplacer pour soigner ou détruire les dysfonctionnements cellulaires comme les cellules cancérigènes. De même, une augmentation des capacités du cerveau, l'amélioration des tissus, voire la durée de vie sont envisagées. Récemment, des chercheurs ont mis au point une caméra ayant la taille et la forme d'une gélule afin d'explorer l'estomac et de déceler les problèmes intestinaux de certains patients. C'est ce procédé qui est recherché dans la nanotechnologie médicale. L'écologie, la construction, la fabrication, l'espace, pourraient aussi bénéficier de cette nanotechnologie. Ainsi, on pourrait élaborer une machine (type micro-onde par exemple) avec plusieurs commandes où il suffirait de passer une commande telle que chaussure, pain pour voir constituer atome par atome ce produit. De même, il serait possible de voir un immeuble, une route, un tunnel se créant par eux-mêmes à partir d'un simple motif de départ. Les déchets seraient ainsi sans cesse recyclables. Cette nanotechnologie améliorera aussi l'usage d'énergie par le minimum requis. En matière d'espace, il serait possible de mettre au point des systèmes d'exploration et de colonisation de manière économique.

³ Gordon Moore cofondateur de la société Intel

De la même façon, la fabrication de fusées, les stations orbitales (nanotubes de carbone) seraient plus fiables et à coût réduit.

I.2.2.1. Principe de la détection des gaz à partir des matériaux SC.

La pollution atmosphérique et ses répercussions sur l'écosystème et les hommes est un problème majeur de notre temps. Parmi les pollutions les plus généralement médiatisées, on peut citer la qualité de l'eau et de l'air. Pour ce dernier les capteurs à base de matériaux semiconducteurs sont des grands alliés dans la détection d'un seuil de nocivité. Ces capteurs constitués de matériaux semi-conducteurs ont connu un remarquable gain de popularité à la fin des années 80 et sont apparus dans le même temps comme une solution potentielle de détecteur de gaz universel à bas prix. À l'instar des capteurs catalytiques, ils fonctionnent par absorption de gaz en surface d'un oxyde chauffé. Il s'agit en fait d'un léger film d'oxyde métallique (généralement des oxydes de métaux de transition ou de métaux lourds, comme l'étain ou le zinc) déposé sur une plaque de silicium par l'un des procédés d'élaboration cité au par-avant. L'absorption du prélèvement de gaz sur la surface d'oxyde, suivie de l'oxydation catalytique, entraîne un changement de la résistance électrique du matériau d'oxyde et peut être associée à la concentration de gaz prélevée. La surface du capteur est chauffée à une température constante d'environ 200 à 250 °C afin d'accélérer la réaction et de réduire les effets des variations de température ambiante (Figure I.12).

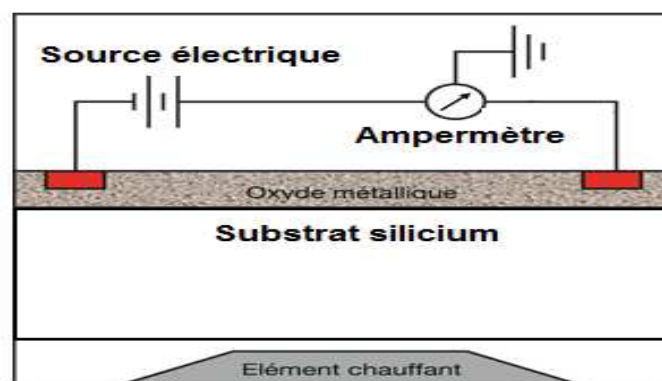


Fig. I.12: Principe d'un capteur semiconducteur de Gaz

Les capteurs à semi-conducteurs sont simples, plutôt robustes et peuvent être extrêmement sensibles. Utiles en détection des gaz CO, ils sont couramment employés pour la fabrication de détecteurs de gaz domestiques à bas prix.

En 1962, Seiyama [43] fut le premier à proposer un capteur sur ce procédé. Taguchi, de la société japonaise Figaro Engineering déposa, un brevet la même année [44]. La commercialisation de ces capteurs de gaz, basés sur ce système, débuta durant les années 1970. Nous présenterons dans cette partie les caractéristiques physico-chimiques de ces types de capteur, notamment ceux élaborés à partir du dioxyde d'étain ou dioxyde de zinc. L'importance de la taille de grains constituant ces matériaux est soulignée. La sensibilité du capteur qui est l'une de ses propriétés principales dépend de cette taille de grain. En effet, pour accroître la sensibilité, il convient d'avoir des tailles de grains les plus petites possibles. Des méthodes permettant d'avoir des tailles de grains comprises entre 1 et 10 nm existent sans pour autant que leurs commercialisations ne soient rendues actuellement possibles. Des difficultés liées à leurs coûts de production, à des problèmes techniques de mise en œuvre en sont responsables. Nous nous proposons, à travers ce travail, de présenter une nouvelle approche permettant d'obtenir des nanoagrégats de dioxyde d'étain qui adhèrent efficacement aux substrats isolants. Le coût très faible de fabrication de nos capteurs (monocouche de dioxyde de zinc) associé à leur sensibilité, pourrait être intéressant pour leur commercialisation.

1.2.2.2. Etats de surface des semiconducteurs et interactions surface-gaz

Les états de surface et la conductivité du matériau semiconducteur peuvent être modifiés par l'adsorption de molécules de gaz réductrices. Lorsqu'on soumet la surface d'un semiconducteur à un gaz, il s'établit deux processus d'adsorption : l'une physique et l'autre chimique. En effet, ces adsorptions sont liées à la pression et à la nature du gaz d'une part, à la température et à la nature du semiconducteur d'autre part. La modélisation de ces processus est assez complexe. Des études [45,46] ont montré qu'à haute température la modification de ces propriétés de surface et de joint de grains du matériau semiconducteur est due à l'effet de l'oxygène environnant. En effet, il s'établit à ces températures une chimisorption d'atomes d'oxygène sur la surface de ce semiconducteur. Ce dernier se comporte alors comme un accepteur d'électron selon la réaction :



Il en résulte une absorption d'oxygène par le semiconducteur qui modifie la concentration d'électrons à sa surface. Si ce matériau est soumis à un autre gaz, les ions oxygène situés à sa surface sont alors piégés par les molécules réductrices de ce dernier jusqu'à qu'ils disparaissent, entraînant ainsi un nouvel état d'équilibre thermodynamique. Il s'ensuit parallèlement une baisse ou une augmentation de la conductivité électrique du matériau selon que le gaz environnant est un oxydant ou un réducteur, et en conséquence une variation de sa résistance (conductance) est obtenue. Si ce gaz n'est plus présent, le processus s'inverse, les états de surface s'ionisent à nouveau, suite à la capture des ions oxygène de l'air ambiant. Cet effet de réversibilité sur lequel nous allons revenir contribue largement à en faire un capteur de gaz performant. La figure I.13 montre l'influence des joints de grains sur le mécanisme de transport de charges d'un capteur de type SnO_2 [47]. La réduction du gaz se fait par la mobilité des électrons à la surface spécifiée de l'échantillon. Les électrons présents aux joints de grains jouent un rôle accru dans cet échange électronique. En effet, les zones de charge d'espace qui participent grandement à ce processus d'échange électronique sont quasiment situées sur ces joints de grains.

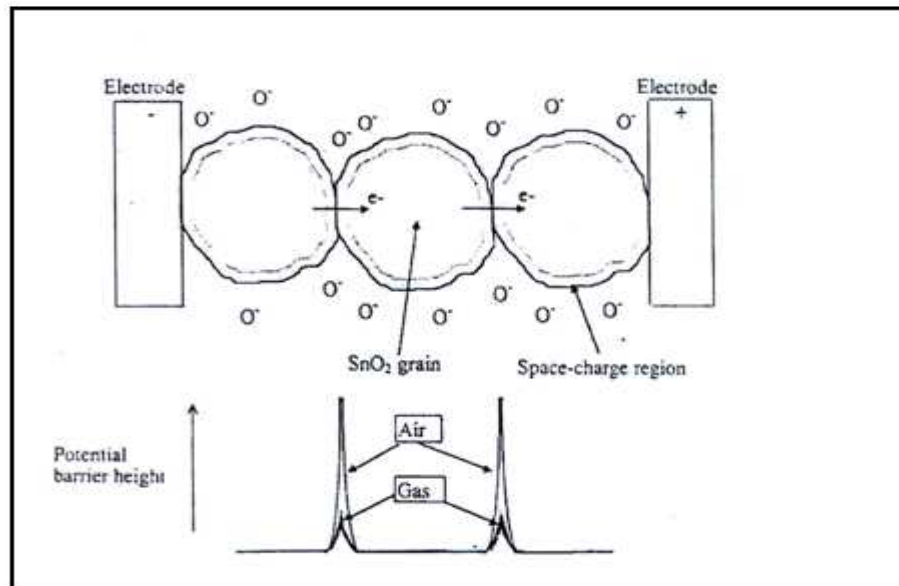


Fig. I.13: Influence des joints de grains sur le mécanisme d'échange d'électrons du capteur SnO_2 [45].

I.2.2.3. Performances des capteurs

Les performances d'un capteur [48] proviennent de diverses quantifications.

On peut citer la facilité de fabrication et d'utilisation. Les propriétés de sensibilité, de sélectivité et de stabilité sont également les plus recherchées.

La sensibilité S est une grandeur qui dépend de la conductance du capteur. Elle est définie en fonction de la conductance initiale G_0 et la conductance finale G_g sous atmosphère de gaz réactif à une température fixée :

$$S = (G_g - G_0)/G_0 \quad \mathbf{I.7}$$

* La sensibilité S est parfois donnée par le rapport entre la conductance initiale G_0 et la conductance sous atmosphère du gaz réactant :

$$S = G_g/G_0 \quad \mathbf{I.8}$$

Cette sensibilité est aussi une fonction de la concentration massique C en ppm du gaz qui provoque cette réaction d'absorption réversible. Selon P. Breuil [48], pour des valeurs de concentration C faibles différentes d'un gaz à un autre on a :

$$\Delta G = (G_g - G_0) = A C^n \quad \mathbf{I.9}$$

où A est une constante, variable selon le gaz utilisé et souvent égale à $1/2$.

Selon cette étude, pour le C_2H_5OH , cette gamme de concentration s'élève entre 1 et 10^4 ppm pour une température de test de capteur comprise entre 300 et 400 °C.

La stabilité [48] du capteur par rapport à la durée d'usage est un des grands problèmes pour les capteurs de gaz (à base de couches minces). Elle donne la mesure des fluctuations et de réversibilité de la conductivité du capteur après plusieurs détections de gaz par rapport au temps. Ces effets se traduisent sur la sensibilité par un seuil pour lequel la détection du gaz devient négligeable voire nulle. Cette stabilité peut se calculer en fonction de la variation de la conductance ($\Delta G'$) du capteur par rapport aux temps Δt en présence de l'atmosphère ambiante ou sous l'atmosphère d'un gaz. Le seuil de détection C_0 a été modélisé en fonction de la sensibilité par :

$$C_0 = \left(\frac{\Delta G'/G_0}{S} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \mathbf{I.10}$$

La sélectivité [48] peut se définir comme le moyen pour le capteur de différencier un

gaz parmi d'autres. Des dopages utilisant des métaux catalytiques tel que le palladium ont été effectués avec succès afin de permettre la sélectivité du dioxyde d'étain par rapport au monoxyde de carbone [49].

La sensibilité des capteurs dépend également de la taille des grains du matériau utilisé (nous y reviendrons plus tard dans le manuscrit). Les capteurs généralement recherchés correspondent à ceux qui ont une très grande sensibilité du point de vue de la détection de molécules réductrices de gaz, tout en alliant un maximum de stabilité. Le seuil détectable de gaz en concentration dans l'air doit être le plus bas possible. De même, sa réversibilité doit être immédiate à partir du moment où le gaz s'est retiré : autrement dit le capteur doit retrouver sa conductance initiale une fois que l'air ambiant est à nouveau son atmosphère. La sélectivité du capteur demeure importante sur leurs applications. En effet, elle permet d'utiliser le capteur à des fins de détection des gaz de notre choix.

I.3. Les techniques d'élaboration des nanomatériaux

L'intérêt scientifique porté aux nanoparticules, pousse les équipes de recherche à développer de nouveaux procédés d'élaboration des nanomatériaux permettant le contrôle des paramètres pertinents pour l'application envisagée. Divers méthodes se sont développées jusqu'ici pour élaborer des couches minces à l'échelle nanométrique, la plupart visant à contrôler la taille et la composition des particules de faibles dimensions [21,29,50],

Les procédés actuels permettant l'élaboration des nanoparticules sont classés en 3 grandes catégories :

- élaboration par voie physique, (PVD)
- élaboration par voie chimique, (CVD)
- élaboration par méthode d'électrodéposition

Compte tenu de la complexité des applications et de l'évolution rapide des techniques, il est difficile de donner une liste exhaustive des procédés utilisés ou en développement. Quelques exemples parmi les procédés les plus couramment utilisés pour la fabrication de nano-objets sont présentés ci-après.

I.3.1. Elaboration par voie physique

L'élaboration des nanoparticules (amas) peut être réalisée à partir d'une phase vapeur. Cette phase est extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset), par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser).

Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec les atomes du gaz neutre et devient donc fortement sursaturante (condensation en gaz inerte). Ceci conduit à une augmentation de la sursaturation locale qui entraîne la germination et la croissance d'agrégats par l'addition d'atomes à une particule individuelle d'une part et l'agrégation due à la collision entre agrégats d'autre part. La taille des cristallites peut être contrôlée en faisant varier la température d'évaporation et la pression partielle du gaz inerte dans la chambre d'évaporation, plus la pression du gaz est basse plus les particules obtenues sont fines. Une dimension moyenne de 3 à 4 nm est atteinte de façon classique par ce procédé [51-54]. Cette technique utilise principalement les procédés suivants:

- le sputtering: Figure I.10 (b) c'est une méthode qui met en œuvre le bombardement d'une cible par des particules. Ces particules sont généralement des ions positifs dont l'énergie peut être contrôlée par application d'un potentiel négatif à la cible. Cette technique est souvent utilisée pour la fabrication des multicouches avec des épaisseurs de couche pouvant prendre des valeurs comprises entre 3 et 10 nm pour le SiC et MoSi₂ [50].
- le PLD ("Pulsed laser Deposition"): Figure I.10 (c) utilise le même principe que le sputtering sauf que le bombardement ici s'effectue grâce à un laser.
- L'Ablation Laser: Figure I.11 est une technique, mise au point au CEA (France) dans le milieu des années quatre-vingts, et qui peut dans certains cas, être adaptée à la production des nanomatériaux. Cette technique utilise des photons de grande énergie engendrée par une source laser pour produire des particules manométriques de taille comprise entre 2 - 100 nm.
- Evaporation par effet Joule: Figure I.10 (a) Pour cette méthode le matériau source à déposer est placé dans un creuset qui peut être chauffé sous un vide, soit par résistance ou par un faisceau d'électron jusqu'à l'obtention de la phase vapeur auquel va être déposé sur le substrat

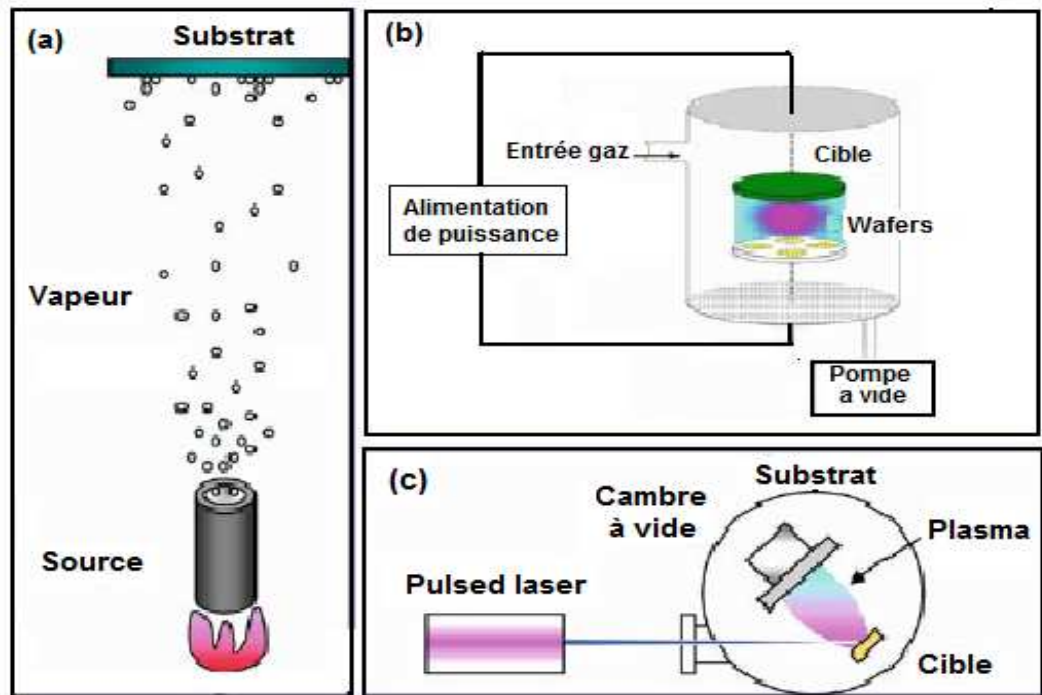


Fig. I.10: Les trois principaux procédés PVD: (a) Evaporation thermique, (b) sputtering, and (c) pulsed laser

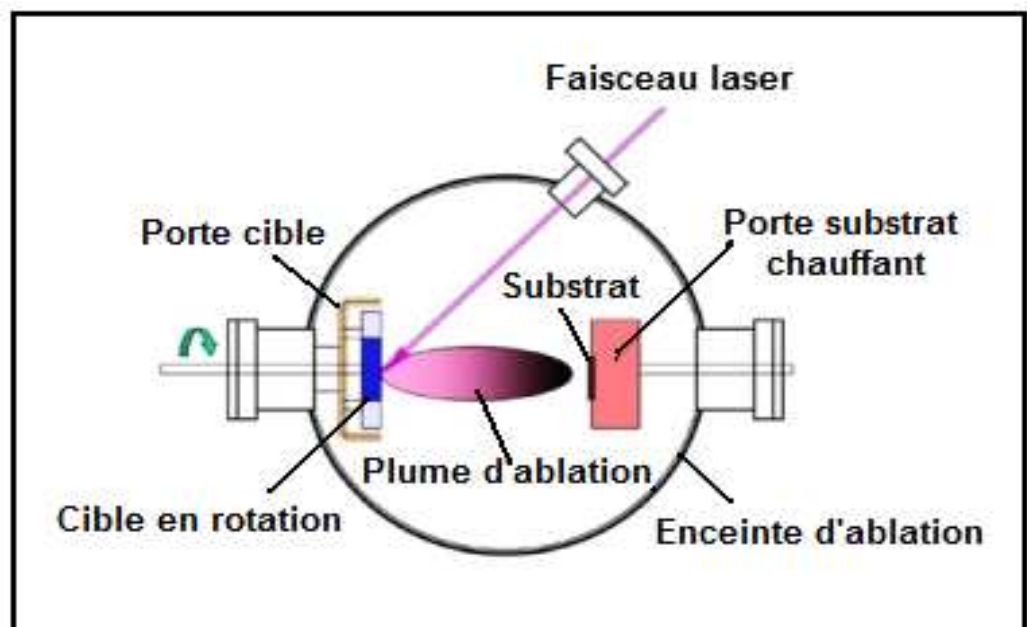


Fig. I.11: Procédé d'ablation laser

I.3.2. Elaboration par voie chimique

Les formations des nanocomposites sont le produit d'une réaction en milieu liquide ou solide [55-59], par des techniques de sol-gel [54].

La liste ci-dessous nous donne quelques techniques de fabrication par voie chimique couramment utilisées.

✓ **Les réactions en phase vapeur**

Les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat qui est lui-même généralement chauffé afin de fournir une énergie d'activation qui est importante au déclenchement de la réaction chimique (de décomposition ou de combinaison), permettant ainsi une mobilité suffisante des atomes pour former la structure désirée.. Les molécules adsorbées sont soit décomposées thermiquement, soit elles réagissent avec d'autres gaz ou vapeurs pour former un film solide sur le substrat.

Cette technique est utilisée pour l'élaboration de certains nanomatériaux tels que les quantum de semiconducteur, les matériaux nanostructurés céramiques, les nanotubes de carbone, le diamant.

✓ **Les réactions en milieu liquide**

La synthèse en milieu liquide est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique. Sont distinguées:

- **La co-précipitation chimique.** Elle est utilisée dans la fabrication d'oxydes complexes tels que BaTiO_3 , Y_2O_3 ,... [54]. C'est une technique qui utilise dans un premier temps la dissolution dans un bain d'acide ou de solution aqueuse de certains oxydes (sous l'effet de la température ou non). Avec l'ajout de certains catalyseurs, et sous l'effet de la température on obtient par la suite des précipités recherchés. Les grains obtenus par cette méthode ont une taille comprise entre 2 nm et $2 \mu\text{m}$. c'est une technique facile à mettre en œuvre et la plus utilisée pour des productions industrielles à fort volume de matériaux de base bon marché,
- **L'hydrolyse forcée** est basée sur l'hydrolyse de certains matériaux tels que les sels métalliques en réaction d'olation et d'oxolation sous l'effet d'une température de vieillissement prise comme catalyseur de réaction.

Cette technique permet d'obtenir des oxydes avec des particules de taille nanométrique de forme sphériques avec une pureté chimique améliorée, une meilleure homogénéité chimique et un contrôle de la taille des particules par la température de vieillissement, le PH, la concentration cationique de la solution...

I.3.3. Les techniques sol-gel

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Elles sont basées sur des réactions de polymérisation inorganiques. Cette technique possède la capacité de produire sous contrôle des grains de taille nanométrique (entre 1 et 20 nm) de ces polymères.

L'intérêt du procédé sol-gel réside dans la possibilité de contrôler l'homogénéité et la nanostructure au cours des premières étapes de fabrication. Cette technique permet la production de pièces massives mais aussi de dépôts superficiels sur des plaques ou des fibres. Elle est également utilisée pour la production de composites fibreux.

Les matériaux issus du procédé sol-gel couvrent presque tous les domaines des matériaux fonctionnels : optique, magnétique, électronique, super conducteur à haute température, catalyseur, énergie, capteurs, etc.

Avantages:

cette technique permet de contrôler efficacement la taille des particules et l'homogénéité de la distribution des particules. Ce procédé est réalisé à des températures plus basses que pour les autres procédés.

Inconvénients:

- ✓ coût élevé des matériaux de base,
- ✓ faible rendement et produits de faible densité,
- ✓ résidus de carbone et autres composés, certains composés organiques étant dangereux pour la santé.

Applications: céramiques inorganiques et matériaux en verre, matériaux amorphes et

nanostructurés, oxydes multicomposés.

I.3.4. Elaboration par voie électrolytique.

Ces nanoagrégats sont obtenus à la suite de l'électrodéposition de métaux suivant des modèles et techniques bien adaptés [60]. C'est la méthode que nous avons adoptée, elle sera décrite plus extensivement au chapitre III.

I.4. Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que les nanomatériaux possèdent un grand potentiel d'application dans les nanotechnologies. La richesse de leurs propriétés qui diffèrent en général des matériaux massifs en font actuellement un grand centre d'intérêt. En particulier, nous avons vu que lorsque la taille des grains devient nanométrique, la proportion d'électrons à la surface de ces derniers devient importante par rapport au volume. Cette proportion peut atteindre des valeurs de l'ordre de 25 % de la matrice occupée par le matériau. De ce fait, une partie importante des propriétés des nanomatériaux est régie par les joints de grain.

En outre, les états de surface des semiconducteurs utilisés comme capteur de gaz coïncident avec ces joints de grain. En conséquence, la variation de leur conductibilité en fonction des molécules réductrices de gaz est quasiment régie par l'échange d'électrons ou d'ions se trouvant à la surface des grains. Par ailleurs, l'importance de la sensibilité a été mise en évidence. Elle sera mise à profit lors de la détection de gaz nocif par exemple. C'est cette propriété qui permettra de définir le seuil d'alarme du capteur.

Chapitre II

Présentation de l'oxyde métallique semiconducteur (ZnO)

II.1 Introduction

L'oxyde de zinc (ZnO) est récemment apparu en tant que concurrent sérieux pour d'autres matériaux étudiés. C'est un matériau qui, pendant longtemps n'a été utilisé que pour des applications chimiques et pharmaceutiques. Maintenant dans le domaine des applications électriques il est mieux connu pour ses propriétés piézoélectriques. En effet, le ZnO présente aussi l'un des coefficients de couplage électromécanique le plus grand de tous les composés non ferroélectriques, d'où son usage très répandu sous forme de couches minces, il est utilisé comme transducteur pour dispositif à ondes acoustiques de surface (SAW) et pour lignes à retard. Ses propriétés en tant que semi-conducteur transparent n'ont été exploitées que récemment. Comme la plupart des autres filières de semi-conducteurs à large bande interdite (gap), le ZnO est réapparu depuis une dizaine d'années en raison des propriétés fondamentales attractives, des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épitaxie de films minces et des nanostructures, et des premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type n en type p. Le principal avantage du ZnO est le fait que ses composants sont non toxique et très abondants sur Terre. L'intérêt général de l'oxyde de Zinc peut être démontré aussi par le nombre de publications disponibles dans tous les journaux et revues scientifiques. Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré à conductivité de type n, due notamment à un excès de Zinc interstitiel. Ses propriétés peuvent être largement modifiées par traitement thermique sous hydrogène ou par dopage approprié, en particulier par substitution cationique. Dans ce dernier cas, des atomes de Zinc sont substitués par des atomes trivalents, si l'on veut augmenter la conductivité ou par des atomes monovalents, si l'on veut la réduire ceci modifie également les propriétés électriques et optiques du matériau. Plusieurs dopants ont été utilisés pour augmenter la conductivité du ZnO en tant que TCO (Tableau. II.1).

Dopant	pourcentage du dopant (at %)	Résistivité ($10^{-4} \Omega \text{ cm}$)	Concentration des porteurs libres (10^{20} cm^{-3})
Al	1.6-3.2	1.3	15.0
Ga	1.7-6.1	1.2	14.5
B	4.6	2.0	5.4
Y	2.2	7.9	5.8
In	1.2	8.1	3.9
Sc	2.5	3.1	6.7
Si	8.0	4.8	8.8
Ge	1.6	7.4	8.8
Ti	2.0	5.6	6.2
Zr	5.4	5.2	5.5
Hf	4.1	5.5	3.5
F	0.5	4.0	5.0

Tab. II.1: Résistivité, concentration de porteurs libres, pourcentage du dopant des films minces de ZnO avec différent types d'impuretés [61]

On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc: la phase B4 (Würtzite), la phase B3 (Blende) et la phase B1 (Rocksalt). La structure Würtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement stable à température ambiante, la structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubiques, et la structure Rocksalt (NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10^{-15} GPa) est appliquée sur la structure Würtzite. Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique. Nous nous intéresserons uniquement à la structure de type Würtzite dans cette thèse.

II.2. les différentes propriétés du ZnO

II-2-1. Propriétés structurales du ZnO

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type Würtzite [62-64], représentée dans la figure. II.1, avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 3,25 \text{ \AA} \quad c = 5,12 \text{ \AA}.$$

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace P63mc [65].

$$\text{Zn} : 0,0,0 ; 1/3, 2/3, 1/2$$

$$\text{O} : 0,0,\mu ; 1/3, 2/3, \mu+1/2 \text{ avec } \mu = 0,375$$

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de $0,11 \text{ \AA}$ dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [66].

En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [66], laissant des espaces vides de rayon $0,95 \text{ \AA}$. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [67].

La distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que pour trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité du ZnO. Chaque atome de Zn est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice versa. On dit que le nombre de coordination est de 4:4.

La maille hexagonale de la structure de Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a, c, et μ ; a étant le coté du losange constituant la base, le coté parallèle à l'axe (oz) et μ est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous réseaux de l'anion O^{2-} et du cation Zn^{2+} .

La coordonnée μ est définie par la relation suivante :

$$\mu = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2} \quad \text{II.1}$$

D'après cette relation, on remarque que le paramètre μ est sans dimension. La distance séparant les plans réticulaires d'indices (hkl) est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{II.2}$$

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation suivante :

$$0.225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad \text{II.3}$$

Où R_a et R_c désignent respectivement le rayon de l'anion et celui du cation.

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

- Pour une structure hexagonale compacte (H.C.), on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8}c \quad \text{II.4}$$

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \quad \text{II.5}$$

- Comme la structure H.C. dérive de la structure cubique à face centrée (C.F.C.) de la blende, on a aussi :

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0.414 \quad \text{II.6}$$

Les cristaux d'oxyde de zinc se présentent sous de nombreuses formes, en particulier en aiguilles longues ou courtes de section hexagonale, et en paillettes.

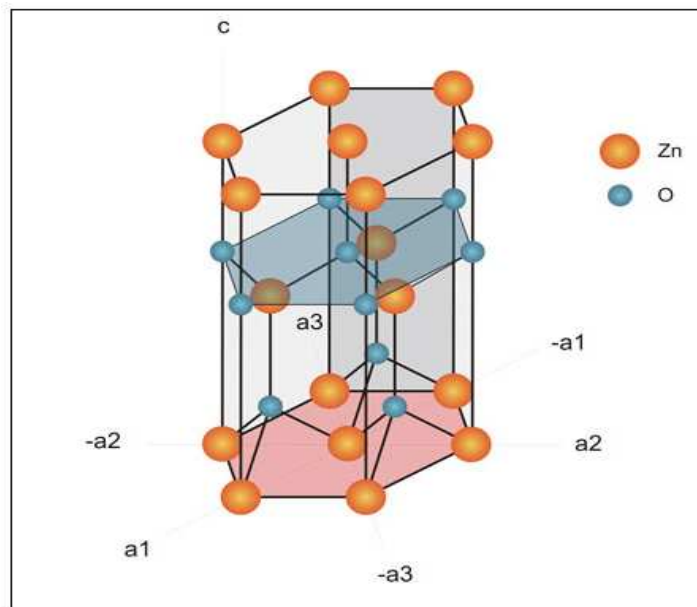


Fig II.1: Schéma de la structure cristalline de type Wurtzite de ZnO.

II-2-2. Les propriétés électromécaniques du cristal de ZnO

La structure du cristal ZnO appartient au groupe de symétrie $C^4 6v$ (P63mc). Le cristal de ZnO présente des propriétés de piézoélectricité, c'est-à-dire que sous l'effet d'une tension mécanique le cristal se polarise (effet direct) et que à l'inverse, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal (effet inverse). Le cristal de ZnO étant anisotrope, ses constantes de piézoélectricité sont différentes selon son orientation. Les coefficients piézoélectriques e_{31} et e_{33} varient respectivement autour de $-0,52 C/m^2$ et de $+1,20 C/m^2$ [68].

II.2.3. Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [69]. L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [70,71]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [72], ou encore l'oxydation des phénols [73]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [74].

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $Zn(OH)_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $Zn(OH)_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [75].

II-2-4. Les propriétés optoélectroniques de ZnO

L'oxyde de zinc possède des propriétés électriques très intéressantes du point de vue de la microélectronique. Sa structure électronique a été largement étudiée [76-78], il en ressort que l'oxyde de zinc est un semi-conducteur à gap direct à température ambiante, la valeur du gap électronique de ZnO pur est d'environ $3,37 eV$, supérieur aux semi-conducteurs classiques (Tableau II-2). La valeur du gap

correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), c'est un paramètre fondamental pour les applications de type émission de lumière (diodes et lasers).

Composé	Si	AsGa	ZnO	GaN
Energie du Band-Gap (eV)	1,12	1,41	3,37	3,50
Energie de l'exciton (meV)	15	4,2	60	25

Tab. II-2: Comparaison de différents semi-conducteurs couramment utilisés dans l'industrie de la microélectronique.

L'énergie du premier exciton de ZnO est de 60 meV et celle du second exciton de 15 meV [79]. Ces énergies sont à comparer à l'énergie due à l'agitation thermique : $kT \approx 20\text{ meV}$ (à température ambiante), cette énergie caractérise la stabilité de l'exciton donc de l'état excité. L'énergie du premier exciton de ZnO est bien supérieure à celle des matériaux semiconducteurs classiques (Tableau II-2), ce qui en fait un matériau très prometteur pour de possibles applications dans le domaine laser.

L'indice de réfraction (n) est un paramètre important lorsque l'on désire fabriquer des systèmes optoélectroniques. La structure du cristal de ZnO est de type hexagonale compacte, ce qui conduit à une anisotropie des propriétés physiques. Dans le cas de l'indice de réfraction on obtient deux indices différents selon l'orientation du cristal, l'un noté n_o (polarisation $E //$ à l'axe c du cristal) et l'autre noté n_e (polarisation $E \perp$ à l'axe c du cristal). La figure II-2 montre la dispersion des indices de réfraction n_e et n_o en fonction de la longueur d'onde [80].

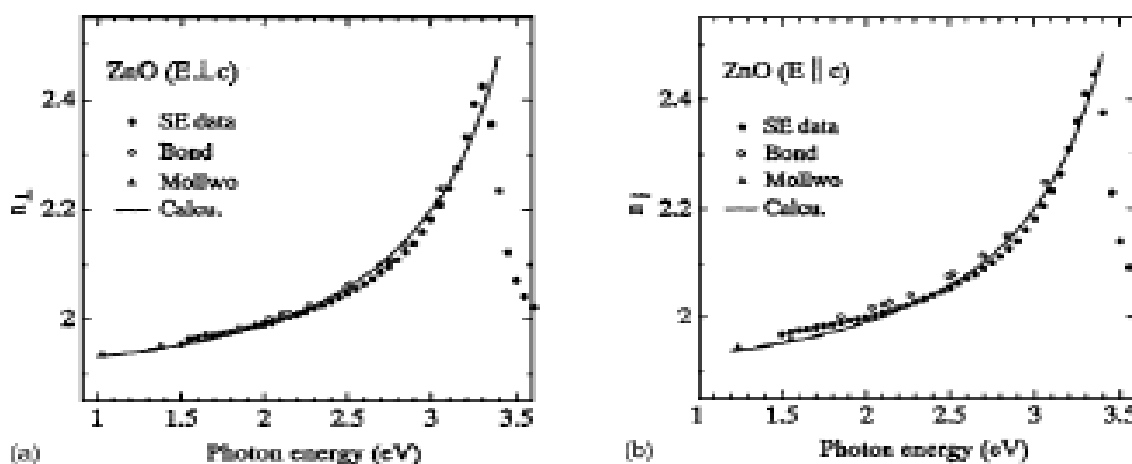
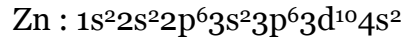
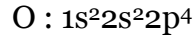


Fig. II-2: Courbe de dispersion des indices de réfraction n_e (a) et n_o (b).

II.2.5. Propriétés électriques

On rappelle que les configurations électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semiconducteur ZnO. La figure II.4 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes f résultant des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du zinc.

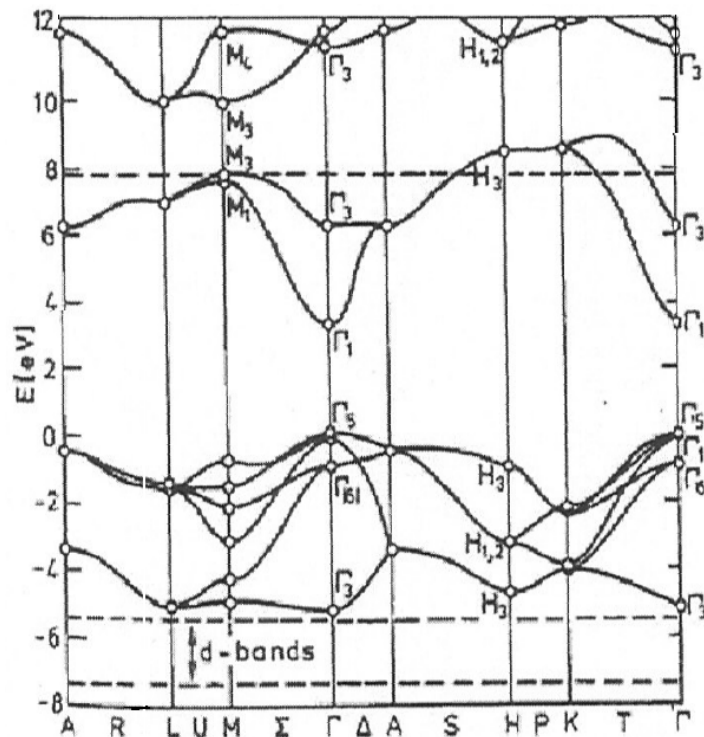


Fig. II.4: Structure de bande du ZnO [81]

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point f. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe A^{II} B^{IV} qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [82]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30

eV et $3,39 eV$ [83,84]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [67];
- soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F, Cl).

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [85]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de $10^{-4} \Omega.cm$) [86] (Tableau II.1 et Figure. II.5 ; Figure. II.6).

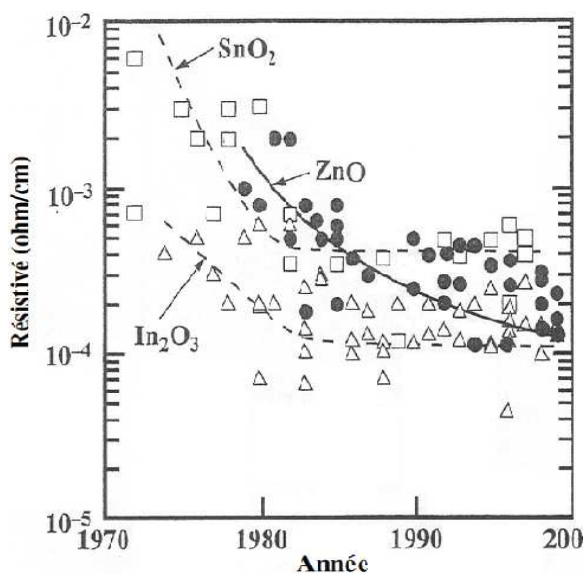


Fig.II.5: Les Résistivités reportées(1970-2000) des TCO binaire dopés et non dopés SnO₂, In₂O₃ et ZnO:

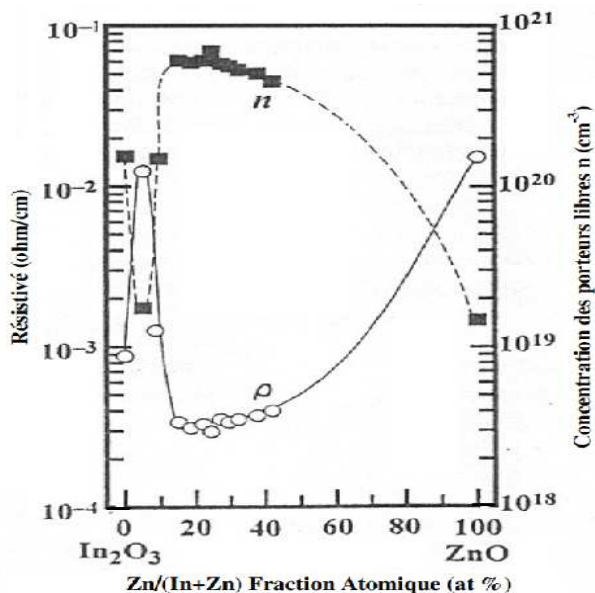


Fig.II.6: Résistivité(ρ) et concentrations des porteurs libres (n) en fonction de l'élément Zn contenu dans les films de ZnO-In₂O₃

Une conductivité élevée ($> 0.8 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de 200 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. (Figure II.7)

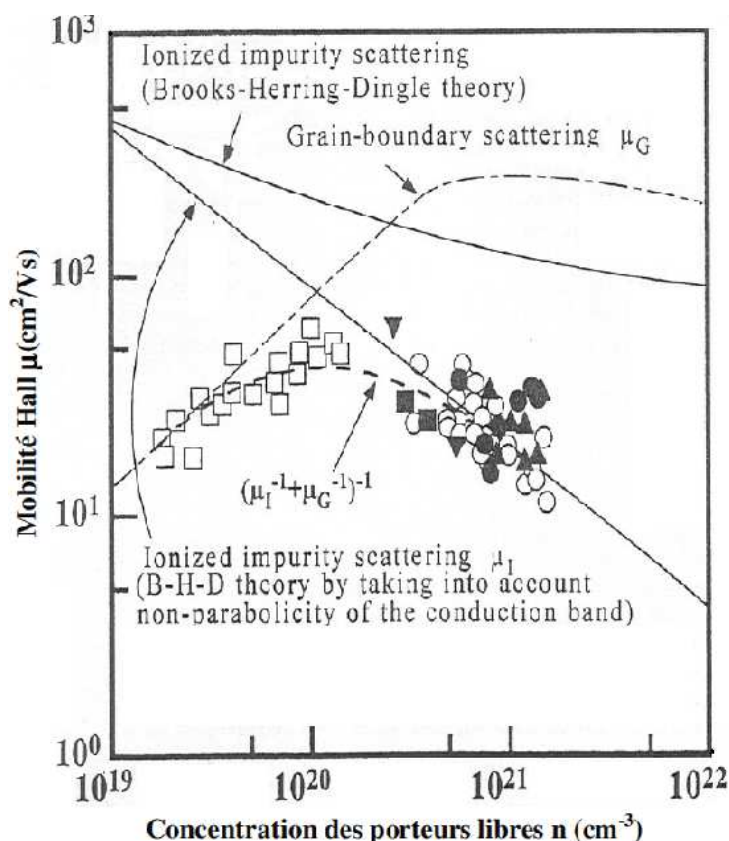


Fig.II.7: Mobilité Hall en fonction de la concentration des porteurs libres du ZnO non-dopé et dopé: ZnO:Al (O, •), ZnO:Ga (▲), ZnO:B (■), et ZnO :autre (▼) [87]

En ce qui concerne ses propriétés électriques beaucoup d'études ont été menées sur le cristal de ZnO et sur ses méthodes de fabrication [88,89].

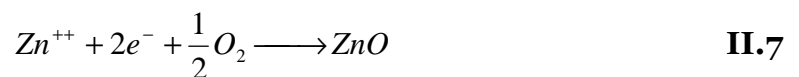
En général, les divers procédés de dépôt de couches minces en phase vapeur donnent plutôt des couches polycristallines, c'est-à-dire des couches composées de grains orientés selon diverses directions cristallographiques. Cet aspect est très important en particulier pour la compréhension du comportement de la mobilité μ des porteurs de charge, qui sont des électrons dans le cas du ZnO. μ est un facteur déterminant pour la conduction électrique des TCO. En effet, plus μ est élevée, plus la Conductivité (W) des TCO est élevée.

μ est influencée par le phénomène de diffusion des porteurs de charge libres dans le matériau. Plus ce phénomène est important, plus μ sera basse. La diffusion des porteurs de charge est due principalement à trois facteurs [90]:

- La présence d'impuretés ionisées ou neutres: plus la couche de ZnO possède d'impuretés (comme les atomes de bore ou des atomes de zinc interstitiels), plus celles-ci provoquent la diffusion des porteurs de charge. L'étude de l'importance de cette diffusion en fonction des différents types d'impuretés est très complexe et sujette à beaucoup de discussions et théories [91-93].
- La présence de joints de grains dans le matériau: ce type de diffusion n'a lieu que dans les matériaux polycristallines. Les joints de grains représentent des barrières de potentiel que les électrons doivent passer. Plus il y a de joints de grains, plus les électrons sont ralentis, et donc plus leur mobilité est réduite.
- La présence de phonons optiques ou acoustiques: les diverses vibrations du réseau atomique du ZnO peuvent provoquer la diffusion des électrons et donc diminuer leur mobilité.

Beaucoup d'études réalisées sur la mobilité des électrons dans les couches de TCO (et de ZnO en particulier) ont désigné les deux premiers facteurs de la liste ci-dessus, c'est-à-dire la diffusion des électrons par les impuretés et par les joints de grains, comme les plus influents sur μ [94-96]. Ellmer [96] a d'ailleurs montré une limite supérieure de μ à $\sim 60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, pour des couches de ZnO polycristallin.

La réaction de formation (stœchiométrie) est la suivante :



La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aok et al , en 2001 [97].

II-3. Intérêts d'étude et applications de ZnO

Le ZnO est un oxyde transparent conducteur, déposé sur un substrat de verre ou silicium. En effet ses excellentes propriétés optiques et électriques en font un matériau de choix pour la réalisation des divers dispositifs électriques, optique et chimique. Le ZnO est utilisé en raison de ses bonnes propriétés émissives et de sa stabilité chimique et physique, de sa capacité de résister aux pollutions. L'oxyde de Zinc est vu comme un concurrent direct de GaN, matériau avec lequel il partage de

nombreuses propriétés tant structurales qu'électroniques. Dans ce domaine, l'atout fondamental de ZnO tient en sa très grande énergie de liaison excitonique (60meV) qui permet d'envisager des dispositifs aux propriétés d'émissions améliorées et/ou exploitant des effets nouveaux (par exemple, microcavités optiques opérant dans le mode de couplage fort) mais aussi du point de vue commerciale le ZnO est moins chère. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité luminescente élevée, de sa propriété non ohmique et en plus de sa grande énergie de liaison d'excitation (60meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20meV) et de GaN (25meV) et de plus, ZnO peut être préparé à une plus basse température que ces deux autres matériaux.

Les domaines d'applications de ZnO sont extrêmement variés, parmi eux on trouve:

- LED/nanoLED/Laser

Dans le domaine des diodes électroluminescentes (LED) l'oxyde de zinc est un candidat intéressant à cause de sa valeur de gap de 367nm qui se situe dans l'UV et permettrait l'obtention de diodes émettant dans le spectre UV. Grâce à l'énergie de son premier exciton de 60meV , valeur bien supérieure à l'agitation thermique à 25°C qui est de 20meV , il est possible d'envisager la fabrication d'un laser solide émettant dans l'UV et fonctionnant à température ambiante. La possibilité de générer de la lumière laser à partir de nanofils de ZnO permet également d'envisager la réalisation de nanolaser.

La possibilité de doper le ZnO par d'autres éléments tels que Mg permet de moduler la valeur du band-gap [98] et ainsi obtenir des lasers ou des diodes avec des valeurs de band-gap prédéfinies.

- TCO (transparent conducting oxide)

Le domaine du photovoltaïque est aujourd'hui en pleine expansion. En effet, le problème préoccupant du réchauffement climatique combiné à la nécessité de diversifier les moyens de production d'énergie a poussé ces dernières années à l'amélioration des systèmes photovoltaïques. Comme nous l'avons vu précédemment ZnO possède un gap aux environs de 367nm qui est donc situé dans le proche UV, ZnO est donc transparent dans le spectre visible. De plus, l'oxyde de zinc peut être dopé avec de forte concentration et on peut obtenir des conductivités électriques importantes de l'ordre de $2 \cdot 10^4 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Ces propriétés de transparence à la lumière visible et de bonne conductivité électrique sont très intéressantes pour les applications nécessitant des électrodes transparentes.

L'oxyde de zinc est aussi envisagé comme matériau support dans les cellules

solaires. En utilisant une surface nanostructurée de ZnO comme support, on peut envisager d'augmenter la surface effective de la cellule et d'en améliorer le rendement [99].

- Nanogénérateur d'électricité

Basé sur les propriétés piézoélectriques de ZnO, Z.L. Wang a émis l'idée de génération d'énergie grâce à l'effet piézoélectrique généré par le mouvement de surfaces organisées de nanofils ZnO (Figure II-8).



Fig. II.8: Schéma d'un générateur de courant par conversion d'énergie mécanique en énergie électrique [100].

- Ferro-magnétisme à température ambiante

Un autre domaine extrêmement intéressant pour le ZnO réside dans la possibilité de le doper par des éléments du groupe 3d. En effet, le dopage par de tels ions permettrait d'observer des transitions ferromagnétiques proches de la température ambiante (Figure II-9). Si la possibilité de fabriquer des structures ferromagnétiques à température ambiante était concrétisée, cela pourrait ouvrir la voie à de nouveaux systèmes électroniques basés sur le spin magnétique avec, comme possibles applications des transistors à effet de champs magnétique.

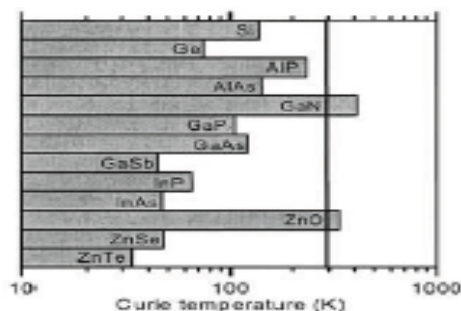


Fig. II.9: Calcul théorique des températures de Curie T_c en fonction de la matrice hôte, pour une concentration en Mn 5% [101].

- Capteur de gaz

L'hydrogène (H_2) et l'ozone (O_3) sont des gaz facilement détectables car ils sont réactifs, mais les chercheurs sont confrontés à des problèmes pour la détection d'hydrocarbures saturés moins réactifs, tels que le butane. Des capteurs en couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) ont été utilisés avec succès comme détecteurs de gaz butane [102]. Ces dernières années un nombre important d'études ont été consacrées à ce semiconducteur, capteur de gaz de type Taguchi [103-106]. Ils sont devenus de plus en plus intéressants pour la détection de faibles concentrations de gaz réducteurs et de gaz oxydants, à cause de leur grande sensibilité et de leur précision. Lorsque des composants gazeux entrent en contact avec la surface sensible de la couche, on observe des modifications de ses propriétés chimiques ou physiques. La figure II.10 présente une modélisation des phénomènes électriques mis en jeu entre un solide polycristallin et un gaz [105]. Les phénomènes de réaction sont assez complexes. Ils allient tant les réactions chimiques irréversibles que les phénomènes d'absorption réversible. Ce dispositif électrique [105] est composé :

- d'une succession d'éléments résistifs représentant les comportements intrinsèques des grains.
- d'éléments résistifs-capacitifs traduisant des barrières de potentiel aux différents interfaces (jonction métal/semiconducteur et joints de grains).

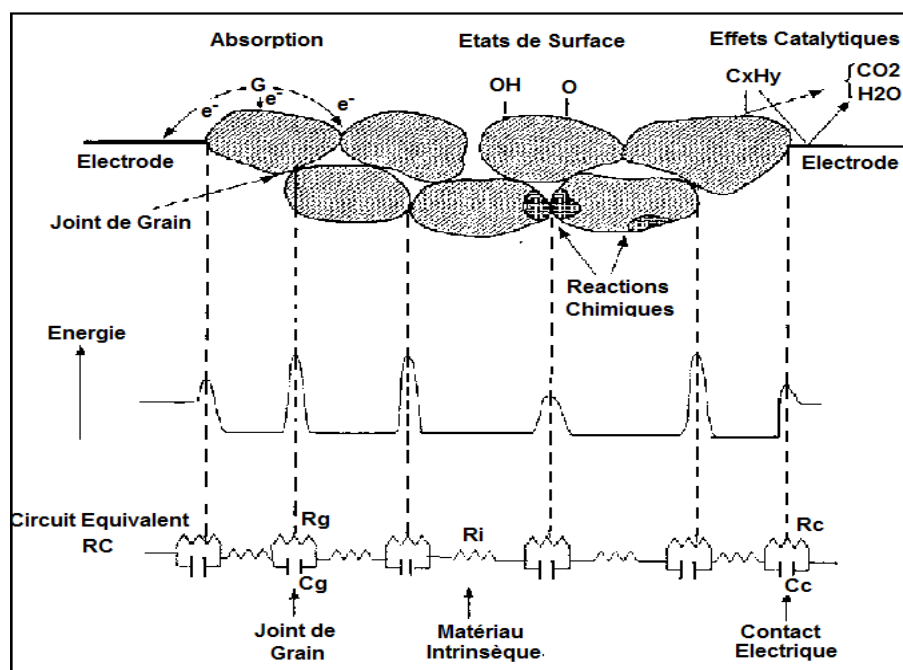


Fig.II.10: Schéma électrique équivalent du ZnO [105].

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre une étude bibliographique générale sur l'oxyde de zinc à été élaborée. En raison de ses propriétés variées (structurales, électriques, optiques....) avait une multitude d'applications telles que : les transducteurs piézo-électriques, les guides d'onde optiques, les senseurs de gaz conducteurs, les électrodes transparentes (cellules solaires), les varistors, les Nanogénérateurs d'électricité, les diodes luminescentes.....

Nous avons montré que l'oxyde de zinc sous forme de nanostructures, présente des propriétés nouvelles qui en font un matériau pour possibles application surtout dans le domaine optique. Nous avons parlé aussi sur les principaux avantages du ZnO qui peuvent être résumé comme suit :

- Un effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$) qui le situe parmi le plus élevé de tous les semi conducteurs,
- Une conductivité qui peut atteindre jusqu'à $0.8 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- La plus grande énergie de liaison d'excitons de tous les semi-conducteurs ($E_i = 60 \text{ eV}$),
- La mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $200 \text{ cm}^2/\text{V.s}$

Chapitre III
Techniques d'électrodéposition
et de caractérisation

III.1.Introduction

Nous avons évoqué partiellement dans le premier chapitre, la voie électrochimique comme technique d'élaboration des nanomatériaux. Cette nouvelle technique est présentée dans ce chapitre. Le cœur de ce procédé est l'électrodéposition à des régimes de densité de courant spécifiques. Les différentes techniques de caractérisation des couches minces obtenues sont également reportées dans ce chapitre. Ce qui nous a conduits à une organisation de ce chapitre en deux parties :

- La technique d'élaboration dans un premier temps
- Les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques dans un second temps.

Les méthodes de caractérisation physico-chimique utilisées au cours de cette étude sont: Microscopie optique (MO), Microscope Electronique à Balayage (MEB), Microscope Electronique à Transmission (MET), Microscope à Force Atomique (AFM) et la Diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD).

III.2.Technique d'élaboration : L'électrodéposition

L'électrodéposition est une technique qui a une longue histoire [107-111]. Son utilisation courante comme procédé de placage par les bijoutiers en est un exemple. Elle permet de déposer des couches métalliques par l'intermédiaire d'un courant électrique traversant un électrolyte. Ce courant contrôle la vitesse des anions et cations qui migrent respectivement vers une anode et une cathode. Le champ électrique en est donc le principal moteur. Malgré son ancienneté, elle reste d'actualité comme le montre un article de R.Winant [112]. Deux approches essentielles ont été proposées dans la littérature avec leurs avantages et inconvénients:

- L'une, ancienne, est basée essentiellement sur la réaction spontanée d'oxydo-réduction pour réaliser un dépôt métallique sur des substrats métalliques ou isolants. Cependant, les processus de ces dépôts sont difficilement contrôlables in situ à cause de la variété des sels et additifs présents dans l'électrolyte.
- La seconde approche utilise un courant électrique pour réduire les ions métalliques présents dans l'électrolyte. Cette approche offre la possibilité de contrôler la quantité du dépôt métallique obtenue. Son application a concerné aussi bien les substrats isolants que conducteurs.

Une nouvelle méthode permettant la réalisation de couches métalliques (ou nanoagrégats semiconducteurs) sur des substrats isolants a été mise au point par Fleury [113,114]. Ce procédé permet de contrôler la plupart des paramètres pertinents : la vitesse de la croissance, l'épaisseur de la couche déposée, la taille des grains. Le fondement de cette approche est la réalisation de la croissance d'une couche mince à partir d'une électrode en contact avec un substrat sur lequel on souhaite réaliser cette croissance. Dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut de recherche PRISME de Chartres/Université d'Orléans, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (PMC) de l'Ecole Polytechnique et Laboratoire d'Optoélectronique et composants (Algérie), nous avons utilisé cette méthode. Elle s'appuie sur l'électrodéposition (la seconde approche) dont nous allons rappeler le principe avant d'en décrire la mise en œuvre dans le cadre de notre travail.

III.2.1.Principe de l'électrodéposition

La figure III.1 illustre le principe de l'électrodéposition. Le montage est constitué d'une cellule d'électrolyse alimentée par une source de courant. Dans la cellule, l'électrolyte est constitué d'un sel métallique en solution.

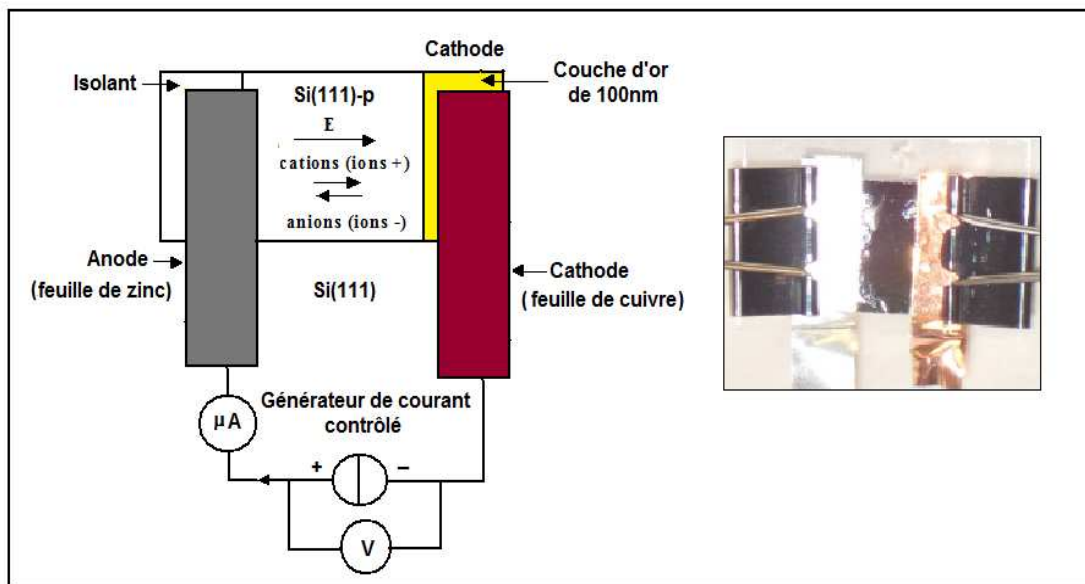


Fig. III.1: Schéma de principe de l'électrodéposition.

Lorsqu'on impose un courant aux bornes de cette cellule d'électrolyse, pour un sel métallique M donné, une formation de cations M^{n+} est obtenue avec un schéma

général réactionnel et migratoire donné par :

A la cathode :



A l'anode :



Le moteur principal de cette migration est le champ électrique. Nous y reviendrons en plus approfondis dans le quatrième chapitre.

La source de courant a été réalisée au laboratoire. Il s'agit d'une alimentation régulée en courant, associée à une interface PC, pouvant fournir des courants compris entre 0 et 200 μA pour une tension variant de -10 V à +10 V.

Pour permettre la réalisation de nanostructures métalliques, un régime particulier de densité de courant a été mis en évidence [113]. Ce régime sera plus spécialement décrit au prochain chapitre en même temps que les différentes morphologies attendues. Il nécessite une cellule d'électrolyse particulière et de plus une préparation bien précise des substrats permettant d'effectuer et de récupérer le dépôt électrolytique. La cellule d'électrolyse et le mode de préparation de nos substrats sont décrits ci-après.

III.2.2. La cellule d'électrolyse

La cellule d'électrodéposition représentée dans la figure.III.2 est constituée d'une lame de wafer de Si (111) type-p possédant une résistivité de 30 $\Omega.cm$ destinée à servir de support au dépôt électrolytique et une lame de verre servant simplement à fermer la cellule sur sa partie supérieure, afin qu'elle ne soit pas ouverte à l'air. Les deux lames sont séparées par des feuillards de zinc et de cuivre utilisés respectivement comme anode et cathode. L'épaisseur de 0,0125 mm de ces feuillards détermine le volume de la cellule.

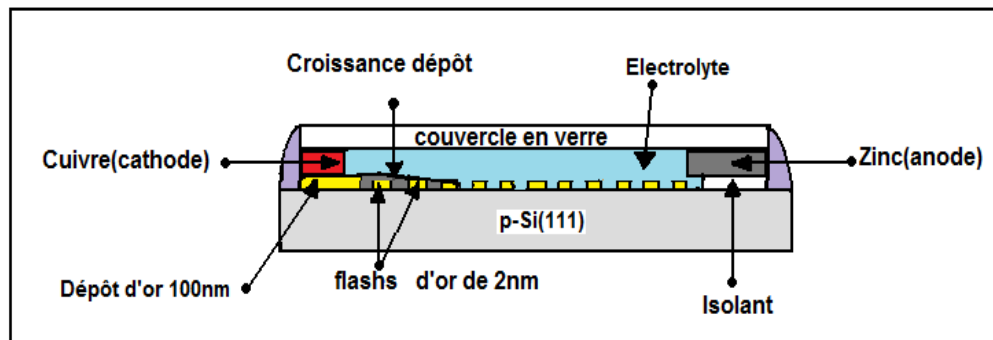


Fig.III.2: Cellule d'électrolyse.

Deux types de lames inférieures (substrats) ont été utilisés (figure III.3). La première correspond à celle composée d'un dépôt de $100nm$ d'or effectué uniquement du côté cathode et d'un flash d'or de $2nm$ très fin au milieu figure.III.3a et la seconde figure.III.3b n'est pas recouverte par ce flash mais elle possède toujours le dépôt d'or de $100nm$ du côté cathode . Cette couche d'or de $2nm$ (non conductrice), obtenue par évaporation sous vide, est utilisée pour permettre « l'accrochage » du dépôt électrolytique et sa récupération après ouverture de la cellule [113].

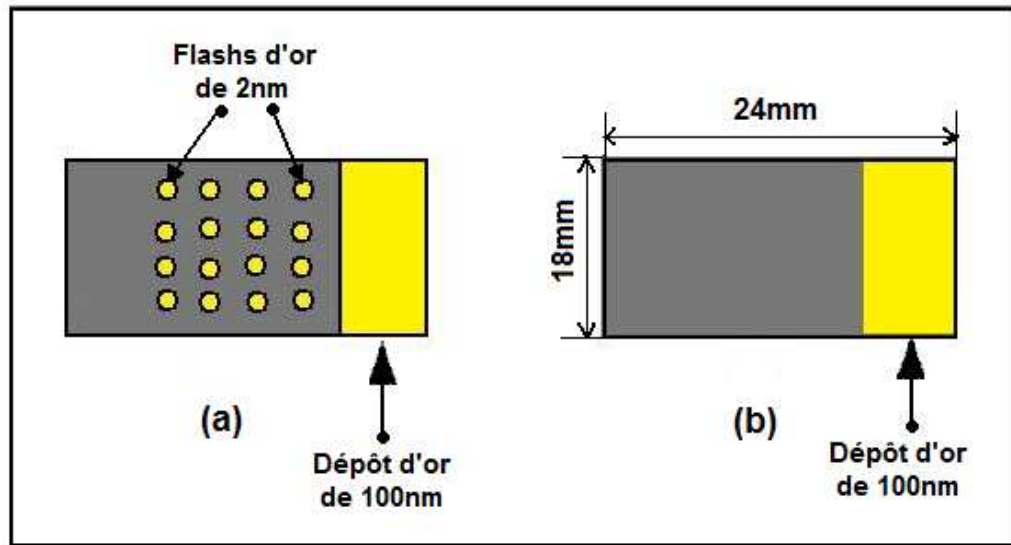


Fig. III.3. Substrat avec couches d'or de $100nm$
 (a) avec flash de $2nm$
 (b) sans flash de $2nm$

La feuille de zinc (anode) ne doit pas être en contact avec le support de silicium. Elle est isolée du wafer par un film adhésif isolant afin de permettre au courant de passer en grande majorité à travers la solution d'électrolyte et non pas par le wafer.

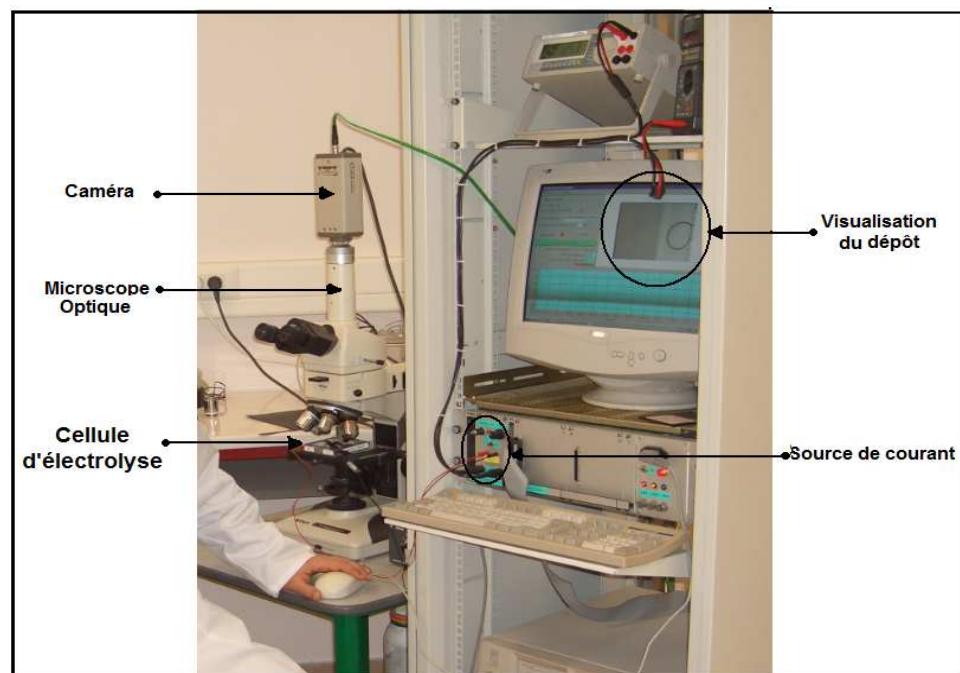
Les contacts électriques sont réalisés à l'aide de deux feuillards métalliques en cuivre et zinc de $0,0125mm$ d'épaisseur. Le cuivre (en retrait par rapport au dépôt de $100nm$ d'or) à la cathode sert uniquement de contact électrique et le zinc à l'anode (en position avancée par rapport à ce dépôt de $100nm$) fait office à la fois de contact électrique et de source cationique potentielle de zinc dans la cellule. Le dépôt de $100nm$ d'or à l'extrémité va servir de point de départ de la croissance. Lorsque qu'elle est amorcée, elle demeure au contact de la surface du flash d'or. Au fur et à mesure qu'elle se développe, c'est le dépôt lui-même qui joue le rôle de cathode.

L'écartement entre les deux électrodes délimite le volume d'électrolyte, et ce dernier dépend de l'épaisseur des feuillets métalliques (zinc, cuivre). Avant chaque expérience d'électrodéposition, un électrolyte est introduit par capillarité. L'électrolyte utilisé dans nos manipulations est une solution aqueuse de $ZnCl_2$ avec une concentration de $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ et sa conductivité est de 7.89 mS . Cette concentration a été choisie afin d'augmenter la conductivité de l'électrolyte. Celle-ci doit être suffisamment élevée pour faciliter le passage du courant dans l'électrolyte et non par le substrat. La quasi-totalité de nos expériences ont été, par la suite, effectuées dans ces conditions.

La cellule est placée sous un microscope optique (NIKON-OPTIPHOT-2, agrandissements de 5 à 1000x). Cet ensemble est connecté à un système d'acquisition permettant de recueillir les données du courant (ou de la tension) en fonction du temps. Le microscope optique est lui-même connecté à une caméra (Hitachi KP-111) permettant l'acquisition in situ des images lors des croissances électrolytiques. Un programme d'acquisition en langage C a été également développé au laboratoire sous le logiciel CVI IDE afin de contrôler les paramètres de manipulation.

Les dépôts ont été réalisés à la température ambiante et à la pression atmosphérique.

Une vue d'ensemble du montage d'électrodéposition permettant d'observer *in situ* l'évolution des croissances est présentée sur la photo III.1.



Phot.III.1: Vue d'ensemble du montage d'électrodéposition.

III.2.3. Préparation du substrat

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés aux substrats semiconducteurs (silicium orientés (111) et (100)) et au substrat isolant (verre). Ces substrats sont de simples lames de forme rectangulaire avec des dimensions $18 \times 22 \text{ mm}$, pour une épaisseur de l'ordre de $0,1 \text{ mm}$ (verre) et 1 mm (Si). Comme nous l'avons évoqué, ces substrats nécessitent une préparation particulière afin qu'ils servent de support au dépôt électrolytique.

Afin d'éliminer les impuretés comme la poussière par exemple, un nettoyage poussé a été effectué. Les lames sont d'abord plongées dans un bain de savon TDF4 dilué à 2 % dans de l'eau distillée et soumises aux ultrasons durant trente minutes. Avant séchage par un gaz neutre (azote air), les lames (substrat et couvercle en verre) ont été "rincées" cinq ou six fois par un passage dans un bain d'eau distillée.

L'utilisation du Microscope Electronique à Transmission a nécessité l'emploi d'une lame de verre comme substrat. Ce choix a permis, après dissolution, la récupération des nanoagrégats. Mais dans ce cas le dépôt d'or de 100 nm se fait sur les deux côtés de la lame de verre (anode et cathode) comme le montre la figure.III.4 ci-dessous :

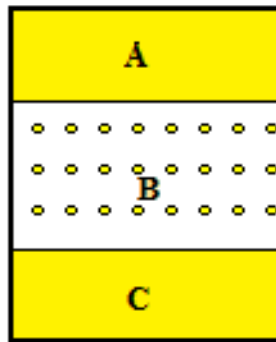


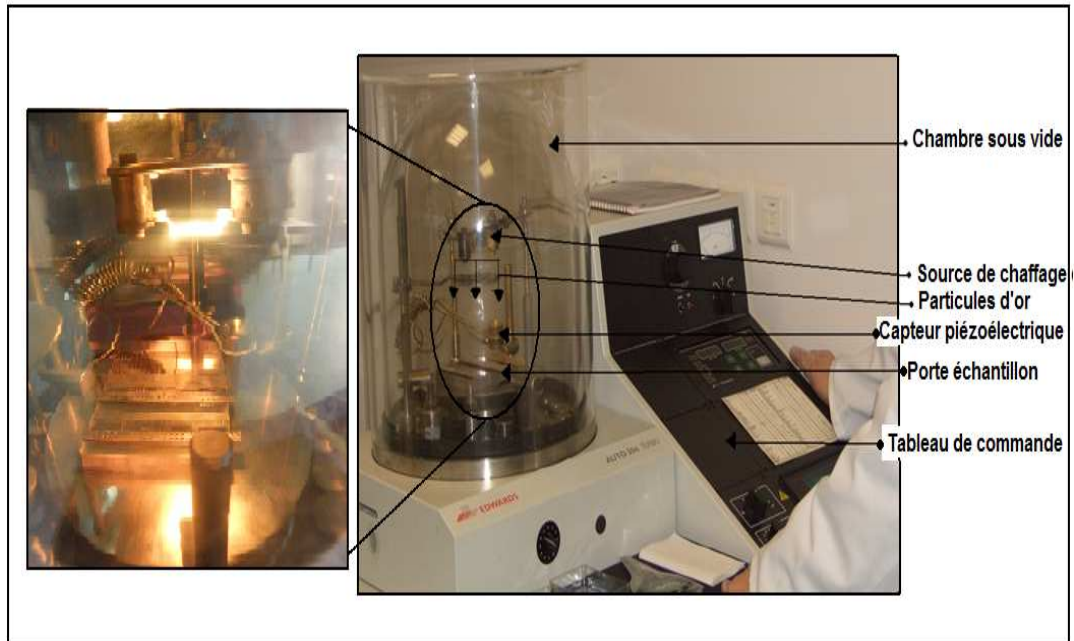
Fig. III.4: Substrat avec les couches d'or, A (anode) et C (cathode) : 100 nm d'épaisseur B: flash de 2 nm .

Pour tous les substrats, les deux dépôts d'or 2 nm , 100 nm ont été effectués à l'aide d'un évaporateur à effet Joule sous vide secondaire (10^{-3} Pa).

L'évaporateur utilisé est un matériel EDWARDS Auto turbo 306. Il s'agit d'un dispositif automatisé, muni de l'électronique nécessaire au contrôle des paramètres

des dépôts (épaisseur à déposer, type de matériau, etc.). L'épaisseur des couches évaporées est déterminée en particulier par un capteur de type piézo-électrique.

Les couches d'or ont été réalisées à une vitesse d'environ $0,05 \text{ nm/s}$. La photo III.2 montre le principe du dépôt par évaporation.



Phot. III.2. Evaporation par effet Joule.

III.3. Techniques d'analyses expérimentales

L'observation in situ des dépôts obtenus par électrodéposition, au cours de la croissance est assurée par un Microscope Optique en mode Transmission. Ces dépôts sont ensuite étudiés par Microscopies Electroniques à Balayage, à Transmission et à Force Atomique afin d'analyser leurs morphologies. L'investigation de l'état structural des échantillons a été effectuée par Diffraction des Rayons X en Incidence Rasante. Les dépôts sont ensuite oxydés dans une cellule adaptée pour ce procédé. Ces différentes techniques nous ont permis d'examiner les phases présentes sur les dépôts et aussi de déterminer leur état d'oxydation.

III.3.1. Microscopie Electronique à Balayage

Dans le cadre de notre étude, le Microscope Electronique à Balayage (MEB) [115-117] est utilisé pour observer les dépôts réalisés par électrodéposition et oxydés. Il nous fournit une information sur la qualité de nos dépôts et la taille des grains. Toutefois, compte tenu de la taille de ces derniers (quelques nanomètres),

l'observation est à la limite de la résolution de l'appareil (en électron secondaire de l'ordre de 3,5 nm).

III.3.1.1.Principe

Le principe du MEB repose sur la nature électronique de son faisceau. C'est un faisceau électronique émis par un filament de tungstène soumis à une haute tension. Ce faisceau est par la suite accéléré puis focalisé sur la partie à analyser d'un échantillon par différentes lentilles électromagnétiques.

L'interaction entre le faisceau incident (200 à 300 kV) et le matériau étudié provoque un certain nombre de phénomènes dont la formation d'électrons secondaires et rétrodiffusés et l'émission de photons X (figure II.5). Chacun de ces éléments présente des caractéristiques liées aux propriétés chimiques du matériau et au relief du matériau. Le volume maximum d'interaction est d'environ $1 \mu\text{m}^3$.

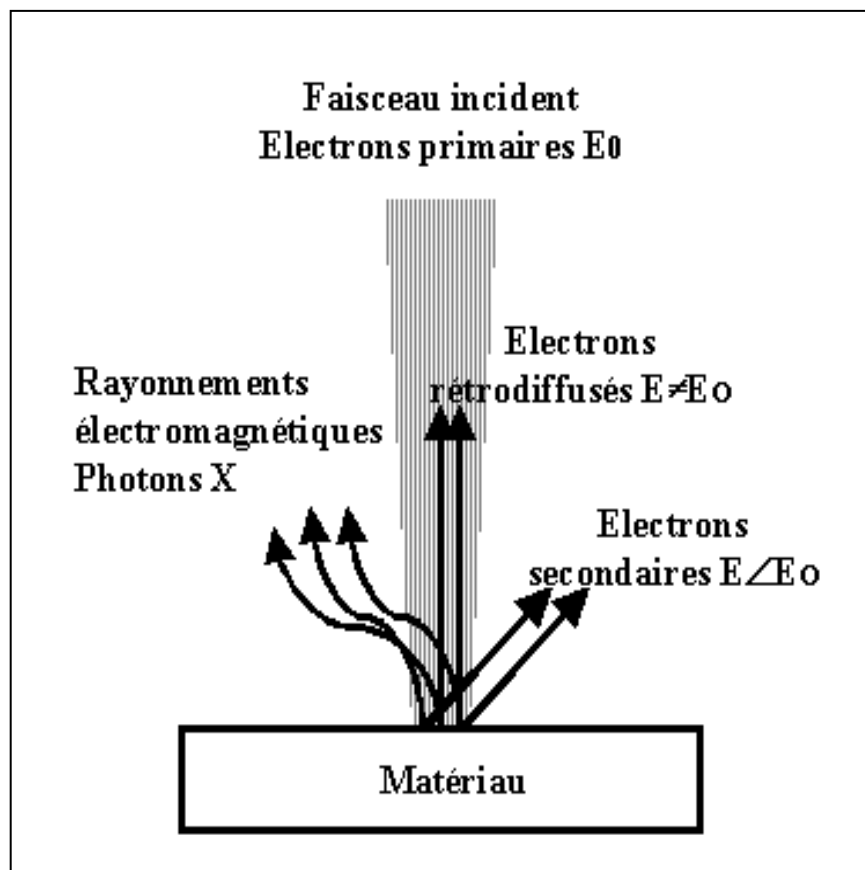


Fig.III.5: Interactions électrons-matière.

Le faisceau est associé à un générateur de balayage. Des détecteurs d'électrons (rétrodiffusé et secondaire) et un système de visualisation permettent l'observation en temps réel de la surface de l'échantillon.

II.3.1.2. Description de l'appareillage

Le microscope électronique à balayage (photo III.3) utilisé est un système LEO 430VP. Ce système comporte :

- une chambre (300 mm de profondeur, 265 mm de largeur et 190 mm de hauteur) équipée d'un "porte échantillon" en platine à 5 degrés de liberté ($X = 100\text{ mm}$, $Y = 120\text{ mm}$, $Z = 35\text{ mm}$, rotation de 360° et inclinaison 0 à 90°),
- un canon à électrons et un accélérateur d'électrons (200 V à 30 kV) maintenus sous un vide secondaire de l'ordre de $4 \cdot 10^{-3}\text{ Pa}$, quel que soit le mode utilisé (pression variable VP ou normal HV),
- un détecteur d'électrons secondaires réglable en continu de -280 V à $+400\text{ V}$ permettant l'étude de la topographie du matériau à haute résolution,
- un détecteur d'électrons rétrodiffusés,
- un détecteur pour la microanalyse par spectroscopie (EDS) ISIS 300 permettant la détection des éléments à partir du béryllium,
- un dispositif de visualisation in situ, deux moniteurs.

Le microscope utilise un programme (Léo V3.01) pour la visualisation des échantillons pour les modes, normal et pression variable d'une part et imagerie par détection d'électrons secondaires et rétrodiffusés d'autre part.



Phot. III.3: Microscope Electronique à Balayage.

III.3.1.3. La pression variable : le mode VP

Le microscope disponible au laboratoire de l'Institut PRISME possède un mode pression variable (VP). Ce système permet d'effectuer l'observation d'échantillon sans préparation particulière ("flash" d'or sur la surface). Son principe permet ainsi de faire une observation des échantillons après oxydation (ZnO) et ainsi un contrôle des dépôts oxydés avant les mesures électriques.

En mode VP, la colonne reste sous vide secondaire alors que dans l'enceinte la pression est ajustée entre 1 et 400 Pa. L'étanchéité entre la colonne et la chambre est assurée par un diaphragme (fixe aperture) placé à la sortie de la colonne. Dans ce mode l'imagerie est assurée par le détecteur d'électrons rétrodiffusés équipé d'un appareillage permettant l'observation du relief de l'échantillon.

III.3.2. Microscopie à Force Atomique

L'étude en microscopie à force atomique ("Atomic Force Microscopy" : AFM) [117,118] a été effectuée au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (PMC). Cette technique très adaptée à la caractérisation de la surface des matériaux, permet d'obtenir une information quantitative des morphologies locales telle que l'épaisseur et sous certaines conditions de déterminer la taille des grains.

III.3.2.1. Principe

Le principe de l'AFM utilisé repose sur la mesure de la force qu'exerce une pointe placée à l'extrémité d'un microlevier (cantilever) sur un échantillon au cours d'un balayage à sa surface. Un faisceau laser illumine le microlevier avant d'être réfléchi sur une photodiode. Ce détecteur mesure alors la déflexion du microlevier (figure III.6).

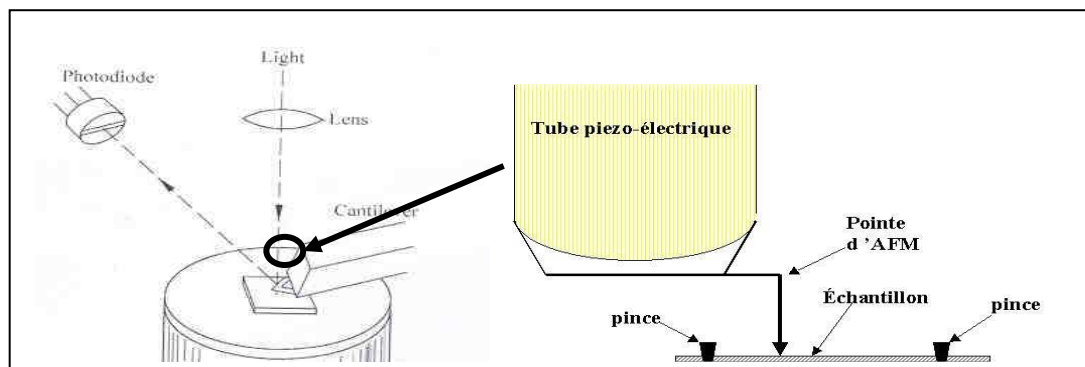


Fig.III.6: Schémas de principe d'un AFM [117].

Il existe plusieurs modes d'utilisation de l'AFM :

- En mode contact, l'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon induit une force atomique qui crée une déflexion du microlevier. Cette force peut être mesurée optiquement avec une grande sensibilité.
- Le mode non-contact : c'est la force de répulsion liée à la loi de Van der Waals qui fournit le signal de mesure.
- En mode résonnant, la pointe est située à une dizaine de nanomètres de la surface de l'échantillon et le microlevier est excité mécaniquement par une force oscillante d'amplitude F_0 et de pulsation ω .

Ce sont ces deux premiers modes qui ont été utilisés lors de cette étude.

Lorsqu'une surface est balayée, les atomes en bout de pointe et les atomes à la surface de l'échantillon interagissent par apparition de micro répulsion. Cette force de répulsion (capillaires, électrostatiques, Van der Waals, frictions...) qui respecte parfaitement la topographie de l'échantillon est proportionnelle à la déflexion du microlevier. Les images de la surface sont ainsi obtenues par des déplacements horizontaux et verticaux de la pointe par rapport à l'échantillon.

En mode sans contact, les images d'AFM sont obtenues par la détection de la déflexion du microlevier de raideur fixe en tout point au cours du balayage surfacique.

III.3.2.2.Appareillage

Le microscope est un système "AFM Molecular Imaging pico SPM" utilisant le mode sans contact pour uniquement la topographie en qualité, et le mode contact pour effectuer la topographie des échantillons étudiés. La pointe utilisée dans les deux modes correspond au SiN_4 ayant pour longueur $225 \mu\text{m}$, une fréquence de 75 KHz , une constante de raideur k de l'ordre de 2.8 N/nm et de rayon de courbure inférieur à 25 nm . Cette pointe qui est revêtue d'une couche mince de platine conductrice pour le mode contact est ensuite montée sur une petite céramique piézoélectrique (figure III.6). Ce dispositif placé sous le microscope est réglé de façon à optimiser la détection de la déflexion de la pointe durant les analyses de surface. Après avoir placé l'échantillon sur la platine, une remontée mécanique, contrôlée par l'automatisme du microscope (logiciel Pico scan version 4.9), permet le contact avec la surface de l'échantillon à quelques distances interatomiques de la pointe. La vitesse de balayage est comprise entre 20 et 100 nm/s .

III.3.3. Microscopie Electronique à Transmission

La Microscopie Electronique à Transmission (MET) [117,119] a été effectuée au Centre de Microscopie Electronique de l'Université d'Orléans. Cette technique permet d'avoir des informations sur la microstructure et la morphologie des nanoagrégats constituant nos dépôts.

Les figures de diffraction électronique permettent une identification structurale des phases présentes sur les dépôts analysés. Les distances réticulaires ont été déduites des diagrammes de diffraction en prenant l'or comme étalon. L'imagerie apporte quant à elle des informations sur la percolation des grains constituant les dépôts et la taille de ces cristallites. Les images de haute résolution permettent de visualiser les plans cristallins. Les spectres d'analyse par dispersion d'énergie des rayons X fournissent des informations de composition.

Le MET utilisé est un Philips CM 20 fonctionnant à une tension d'accélération de $200kV$. Les images de morphologie et les diagrammes de diffraction électronique viennent respectivement de la détection des électrons transmis et des électrons diffractés. La limite de résolution du microscope est de l'ordre de $0.17 nm$ mais pour des raisons de différence de contraste entre les particules et la membrane support de carbone, il s'avère difficile d'observer des particules de taille inférieure à $0.8 - 1 nm$.

III.3.4. Diffraction des rayons X en incidence rasante

La diffraction des rayons X a été effectuée au Centre de Recherche de la Matière Divisée (CRMD) d'Orléans. Cette technique d'analyse non destructrice est très bien connue pour la caractérisation structurale des matériaux. Cependant, elle demeure mal adaptée aux couches minces, du fait de la forte pénétration des rayons X dans la matière (entre 10 à $100 \mu m$ selon le matériau utilisé). Dans ce cas, il convient donc de séparer les contributions de la couche de celles des substrats, en limitant la pénétration des rayons X dans la matière par une diminution de l'angle incident du faisceau de rayons X sur la surface à quelques degrés. Les épaisseurs sondées passent alors de quelques μm à quelques dizaines d'Å. Ainsi, en modifiant l'angle d'incidence, on obtient une sonde en profondeur. Vu l'épaisseur des dépôts d'or et de zinc réalisés dans ce travail, c'est ce mode nommée "diffraction des rayons X en incidence rasante" (GIXD = Grazing Incidence X-ray Diffraction) [120] qui paraissait le mieux adapté et qui a donc été mis en œuvre.

II.3.4.1. Diffraction de rayons X

L'interaction des rayons X avec la matière permet dans la gamme d'énergie et de longueur d'onde des photons X, la mise en évidence de certaines propriétés structurales de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique. Ainsi, comme l'énergie des photons X est comparable à l'énergie de liaison des électrons des couches internes de l'atome, il devient possible grâce à l'effet photoélectrique de remonter à la nature des atomes du matériau sondé et donc à sa composition. Mais ce qui paraît encore plus intéressant, c'est que la longueur d'onde des rayons X est du même ordre de grandeur que les distances inter-atomiques dans les solides. En effet, nous savons que les électrons diffusent très efficacement les rayons X, et que le facteur de diffusion de l'atome dépend du nombre d'électrons. Il en résulte que si l'on considère un matériau avec une répartition périodique des atomes (cristal), les ondes électromagnétiques diffusées par les atomes (diffusion élastique de Thomson) peuvent interférer entre-elles. Ainsi, dans certaines conditions géométriques et physiques **[121]** dites de diffraction résumée par la loi de Bragg, un plan cristallin du réseau (famille de plans (hkl) de distance interréticulaires d_{hkl}) diffracte dans la direction 2θ par rapport au faisceau X incident selon :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad \text{III.3}$$

Où n l'ordre de la diffraction, λ la longueur d'onde du faisceau.

Plusieurs facteurs déterminent les intensités diffractées dus à la réflexion des plans réticulaires, si l'on considère le balayage d'un faisceau monochromatique sur le cristal (matériau cristallin) **[122]**. Cependant nous pouvons constater que l'évolution de ces intensités permet de remonter à l'analyse quantitative d'une part, de la composition structurale (phases cristallines, défauts ...) de l'échantillon et d'autre part, de sa texture cristallographique (orientation préférentielle, taille de grains ...) **[123]**.

Des spectres de diffraction peuvent ainsi être déduits à partir du balayage du détecteur des rayons X diffusés. Si l'on considère que l'appareil utilisé est sans défaut, la forme de pics de diffraction observée sur ces spectres résulte à la fois de la taille finie des Domaines Cohérents de Diffraction **[122]** et des distorsions des mailles (microdéformations) de l'échantillon.

L'identification des phases présentes sur l'échantillon à partir de la position des pics de diffraction s'effectue à l'aide des fichiers JCPDS ou par calculs ab-initio qui donnent les intensités des pics par rapport aux positions angulaires des plans (hkl) issues de matériaux de structure idéale. Si l'échantillon présente des défauts (lacunes, interstitiels...), des déplacements légers de la position des angles (2θ) dus à une modification des distances interréticulaires (variation de paramètre de maille) sont observés. La détermination de cette variation permet éventuellement de déterminer également les contraintes résiduelles présentes sur l'échantillon lorsqu'il est massif [122].

Dans le cas des matériaux topologiquement désordonnés comme l'amorphe, aucun plan cristallin n'est diffracté. Seul, un signal dû à un ordre à courte distance (fonction de distribution des distances) est détecté (cas d'un substrat de verre amorphe). Sa contribution est aisément identifiable par des contributions d'intensité très larges.

III.3.4.2.L'incidence rasante: Application à l'investigation de nos nanostructure

Comme nous l'avons précédemment décrit, la diffraction de rayons X classique admet une grande profondeur de la pénétration dans la matière. Dans le cadre de notre étude, cette technique classique a été tout d'abord testée. Les spectres de diffraction obtenus n'apportaient aucune information du fait que seules les contributions des 100 nm d'or sur le substrat étaient observées : La méthode GIXD a été choisie compte tenu de l'épaisseur de nos dépôts.

Les figures III.7 présentent les schémas de diffraction d'un solide cristallin. L'existence d'un rapport entre l'angle incident du faisceau α et la profondeur de pénétration Z dans le matériau sondé y est mise en évidence d'une part, et l'angle diffracté en fonction de α d'autre part.

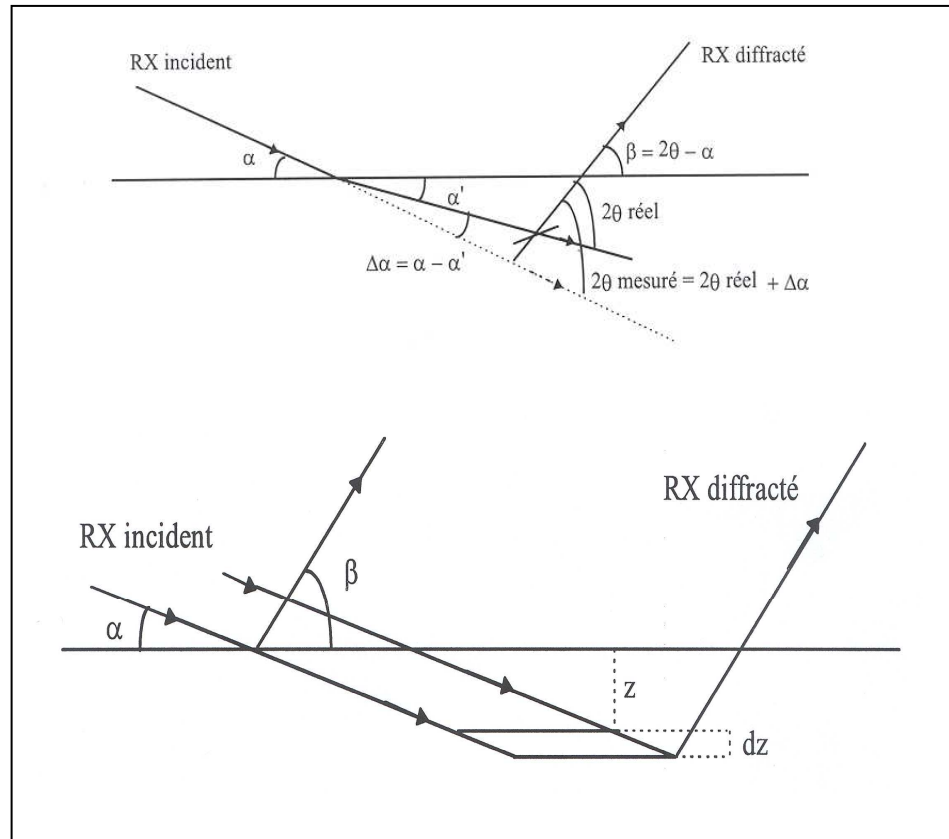


Fig.III.7: Modélisations d'une interaction de rayons X et matière :
 (a) en fonction de Z
 (b) en fonction de β , 2θ et α .

Du fait de la valeur de l'indice de réfraction des rayons X (légèrement inférieure à 1), il existe une valeur de l'angle d'incidence, dit "critique", pour lequel il se produit un changement de réaction du matériau vis-à-vis de l'onde.

Lorsque l'angle d'attaque α est supérieur à α_c , l'onde devient faiblement réfléchi et l'intensité de l'onde transmise (très peu déviée) subit une atténuation dans le matériau qui dépend du coefficient d'absorption et augmente régulièrement jusqu'à l'incidence normale.

La fonction d'absorption d'une onde transmise puis diffusée par le matériau dans une direction 2θ s'écrit de deux façons différentes suivant l'angle d'incidence :

$$\tau_o(\alpha) = \mu \cdot \left(\frac{1}{\sin\alpha} + \frac{1}{\sin\beta} \right) \quad \text{Pour une incidence oblique} \quad \text{III.4}$$

$$\tau_f(\alpha) = \frac{4\pi\mu}{\lambda} + \frac{\mu}{\sin\beta} \quad \text{Pour une incidence faible} \quad \text{III.5}$$

Avec

$$B = \frac{1}{\sqrt{2}} \{[(\alpha^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta_a^2]^{1/2} [\alpha^2 - \alpha_c^2]\}^{1/2} \quad \text{III.6}$$

Et β_a la partie imaginaire de l'indice

Où μ est un coefficient linéaire d'absorption et $\beta = 2\theta - \alpha$ l'angle de sortie du faisceau et 2θ l'angle mesurée.

Meneau [122] a montré d'une part que la profondeur de pénétration $Z_{1/e}$ qui correspond conventionnellement à une atténuation de $1/e$ de l'intensité transmise, est indépendante du terme $\mu/\sin\beta$ (négligeable compte tenu du trajet très faible suivi par l'onde dans la matière après sa diffusion). La profondeur d'analyse dépend donc que de :

$$Z_{1/e}(\alpha) = \frac{1}{[\tau(\alpha)]} \quad \text{III.7}$$

L'angle d'incidence nous permet ainsi d'avoir une profondeur de pénétration de l'ordre de 90 nm à une incidence α de 1 degré permettant ainsi l'étude de nos dépôts (Zn-Au) sur toute leur épaisseur. Dans ce cas, le rapport du signal de la surface de l'échantillon sur le volume du bruit (signal du substrat) est amélioré d'un facteur 100 malgré une légère diminution de la résolution angulaire du signal diffusé (figure II.8).

Aucune préparation n'est nécessaire à l'analyse de nos dépôts. Cependant, il est fondamental de régler efficacement le positionnement des échantillons sur le "porte échantillon" de façon à avoir un rapport efficace d'intensité diffractée. Les réglages se font suivant une même procédure assurant une bonne étude comparative sur tous les échantillons.

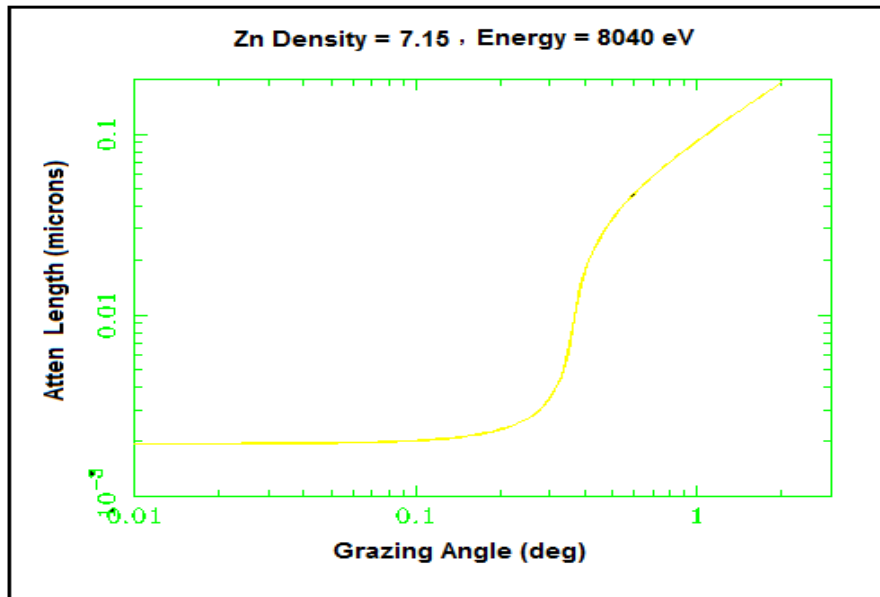
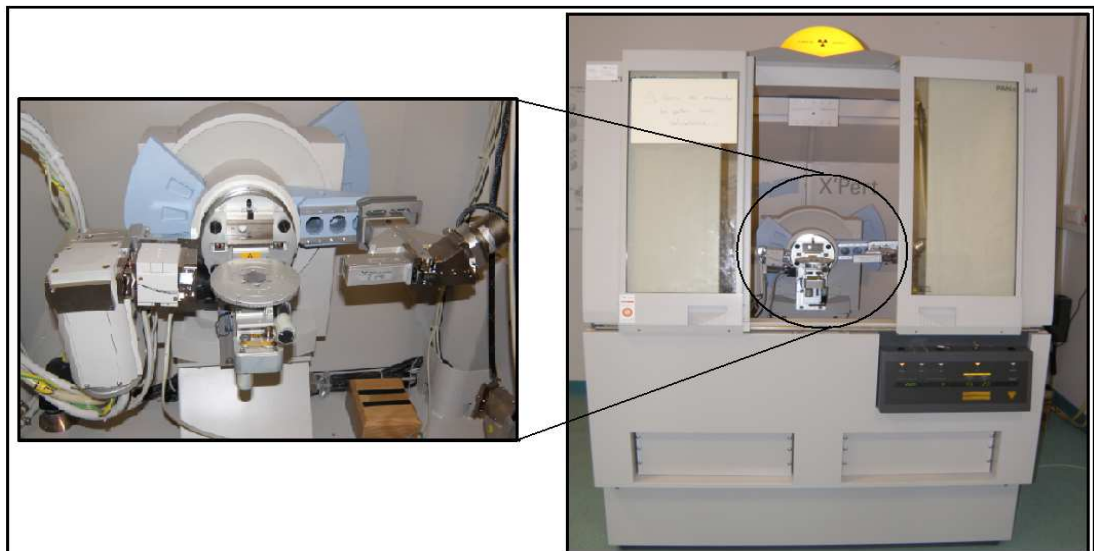


Fig. III.8: Rapport du signal de la surface de l'échantillon sur le volume du bruit en fonction de l'angle d'incidence.

III.3.4.3. Paramètres et Montage expérimental

Le montage utilisé est composé d'un diffractomètre horizontal 4 cercles de PHILIPS (Photo 4), équipé d'un berceau d'Euler au centre duquel est placé le "porte échantillon". Afin d'ajuster la position du dépôt par rapport au faisceau, les couches minces à analyser sont donc montées sur ce berceau d'Euler avec quatre degrés de liberté; les angles de rotations φ (0 à 360°), ψ (5° à 100°) et Ω variant de 0 à 90° et l'axe Z normal à la surface [124].



Phot. III.4: Diffractomètre

Le diffractomètre utilisé est équipé d'une source Cu-K α avec une longueur d'onde $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$. Le tableau ci-après donne les caractéristiques de l'anticathode de cuivre [122].

Radiations	K α_1	K α_2	K β
Longueur d'onde (nm)	0,154051	0,154330	0,139217
Intensité relative I/I(K α_1)	1	0,5	0,2

Tab. III.1: Caractéristiques de l'anticathode de cuivre.

Le dispositif expérimental repose principalement sur l'appareillage classique avec cependant deux types de configuration : celle de la convergence classique Bragg-Brentano [125] et celle l'incidence rasante caractérisée par un faisceau ayant un parcours quasi-parallèle "source-échantillon-détecteur". De ce fait, le faisceau suit le chemin (figure III.9):

- Une optique primaire, solidaire avec la source de rayons X (TRX), composée d'un ensemble de fentes de Soller (FS1), de fentes (F, F1) et de masques (M) pour limiter la divergence du faisceau et permettre la dimension verticale du faisceau.
- L'échantillon fixé sur le berceau d'Euler (G) où une grande partie de l'intensité du faisceau est réfractée.
- Une optique secondaire, solidaire au détecteur de rayons X, comprenant également un monochromateur des fentes de Soller (FS2) et d'une fente (F2) pour recueillir un maximum d'intensité du faisceau réfractée. La fente du collimateur est limitée à 0,03° afin de limiter la divergence du faisceau incident.

Le spectre de diffraction est obtenu par la détection du rayonnement diffracté à travers un détecteur qui effectue un balayage d'angle 2θ (entre 15 et 70°) donnant ainsi l'intensité de la plupart des plans cristallins diffractants du dépôt. Afin de diminuer les fluctuations (bruit) du signal, la vitesse de rotation du détecteur est faible entre 0,8 et 2,5°/heure

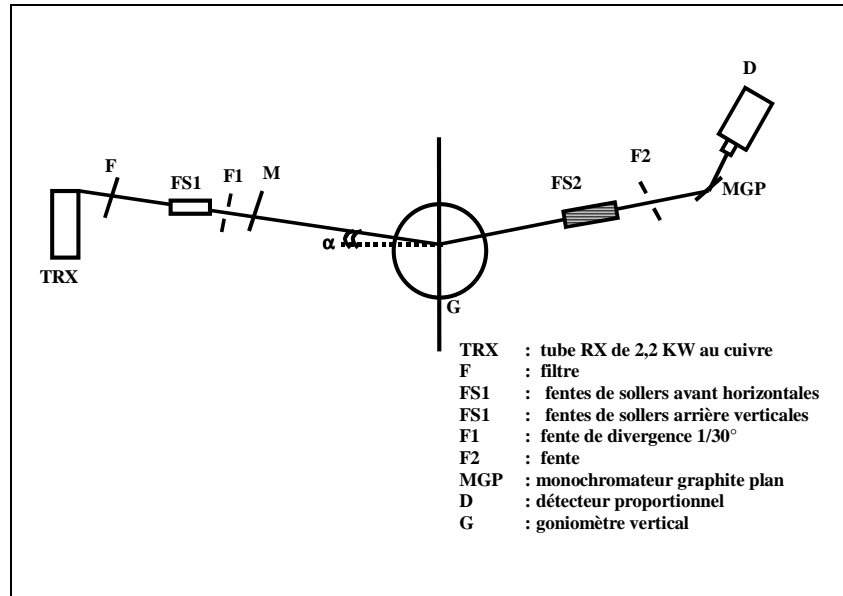


Fig. III.9: Dispositif expérimental de la diffraction de rayons X en incidence rasante [126].

III.4.Conclusion

Nous avons vu, dans ce chapitre, les techniques d'élaboration et de caractérisation des nanoagrégats métalliques.

La technique d'élaboration, l'électrodéposition, utilisée dans ce cadre, a été décrite dans un premier temps. Elle permet sous certaines conditions spécifiques d'élaborer des nanomatériaux sur des substrats Silicium orientés (111) et (100) ou de verre

L'étude des dépôts ont été réalisés *in situ* au moyen d'une microscopie optique et *ex situ* par les différentes techniques que sont : les Microscopies Electronique à Balayage (MEB) et à Transmission (MET) ou à Force atomique (AFM) et la Diffraction de rayon X en incidence rasante (GIXD).

Chapitre IV

Elaboration et caractérisation

des nanoagrégats de zinc

électrocristallisés

IV.1.Introduction

Nous avons présenté dans le chapitre III le principe de l'électrodéposition comme technique d'élaboration des nanomatériaux, en particulier des nanoagrégats métalliques ou semiconducteurs. Nous décrirons dans ce chapitre la base de la formation de ces nanostructures et l'influence de certains paramètres sur la morphologie (dendritiques ou de couches continues) des dépôts obtenus.

L'électrodéposition des métaux est bien connue pour produire aux faibles densités de courant des couches compactes [127,128]. Lorsque le courant déclenchant le dépôt est atteint, la croissance évolue en fonction de la densité de courant et en l'absence d'additifs, vers une morphologie rugueuse, dendritique ou poudreuse.

Dans le contexte récent de la physique hors d'équilibre, le problème de la formation des dendrites ou de couches minces a fait l'objet de nombreuses études. L'intérêt de telles études réside dans la morphogénèse de ces dépôts. Le cas particulier des croissances électrochimiques à partir d'électrolytes binaires a été étudié intensément ces quinze dernières années. Dans ce cadre, une nouvelle théorie a été développée par Chazalviel [129]. Cette théorie prédit correctement la vitesse, le taux de dépôt et l'évolution de la concentration dans l'électrolyte d'une croissance en cours de développement. Cette théorie prévoit également l'existence d'un champ électrique intense à la pointe du dépôt et une vitesse de croissance en régime permanent égale à la vitesse de récession des anions. D'autres auteurs [130,131] ont confirmé ces prévisions dans le cas de croissances à deux dimensions en solution. Une des difficultés majeures de ces expériences est que la couche électrodéposée ne peut pas être récupérée hors de la cellule d'électrodéposition. Fleury et al [113] ont récemment proposé une nouvelle technique permettant la réalisation de couches, dendritiques ou non, qui adhèrent à des substrats non-conducteurs, en particulier le verre. Dans cet étude nous avons réussie aussi à avoir un dépôt d'agrégats de zinc sur un substrat de silicium orienté (111), (100) et verre et avoir pus récupérer ce dépôt a la fin de l'opération. Le régime de croissance de ces agrégats est également décrit par le modèle de Chazalviel que nous allons rappeler ci-après. Ce rappel permettra de mettre en évidence les paramètres pertinents contrôlant la morphologie des dépôts effectués dans le cadre de ce travail.

Nous décrirons aussi dans ce chapitre la morphologie de ces dépôts à l'aide des différentes techniques de caractérisation structurale et morphologique présentées au

chapitre III. Une attention particulière est portée sur les types de croissance, à savoir la réalisation d'arbres fractals (dépôt sur verre) ou de couche continue (dépôt sur silicium).

Ce chapitre s'articule autour de deux points :

- L'évaluation de la taille des grains constituant les dépôts de zinc : il s'agit de mettre en évidence la nanostructure des couches minces obtenue.
- La caractérisation de l'oxydation des couches minces : nous analyserons les paramètres opératoires menant à la formation d'oxydes de zinc en vue de l'application comme (capteurs de gaz, en fonction de la température de recuit, sous atmosphère ambiante ou sous atmosphère d'oxygène.)

IV.2. Le Modèle de Chazalviel

Le point de départ de ce modèle est la mise en équation des phénomènes de transport. On considère une cellule d'électrodéposition de forme rectangulaire (Figure IV.1). Cette cellule, fermée, contient une solution composée d'anions et cations soumis à un champ électrique E (densité de courant J). Les équations de transport des deux espèces de porteurs sont :

$$\partial C_c / \partial t = D_c \Delta C_c + \mu_c E \cdot \text{grad} C_c + \mu_c C_c \text{div} E \quad \text{IV.1}$$

$$\partial C_a / \partial t = D_a \Delta C_a - \mu_a E \cdot \text{grad} C_a - \mu_a C_a \text{div} E \quad \text{IV.2}$$

Et l'équation de Poisson:

$$\text{div} E = -e (Z_c C_c - Z_a C_a) / \epsilon \epsilon_0 \quad \text{IV.3}$$

Où les D sont les coefficients de diffusion, μ les mobilités, E le champ électrique, C les champs de concentration et Z les charges.

Dans ces équations de transport, les termes de migration qui dérivent du champ électrique, sont ajoutés aux termes de diffusion. De même, avec l'apparition du champ électrique, les cations et anions sont séparés spatialement tendant à former des zones de charge d'espace qui modifient ce champ électrique. La résolution de ces équations de transport, par des modèles de diffusion, se révèle alors

assez complexe. Cependant, elles peuvent être résolues comme l'a montré Chazalviel [129,132]:

- le long d'une interface plane,
- le long d'une aiguille qui avance,
- le long d'une ligne de grains qui avance.

IV.2.1. Solution le long d'une interface plane

Chazalviel [129] a montré comment apparaissent des charges d'espace lors de la croissance électrochimique sans électrolyte support en supposant qu'on impose une différence de potentiel V_0 aux bornes d'une cellule de géométrie très simple (Figure IV.1), cathode en $x=0$, anode en $x=L$), remplie d'un électrolyte binaire, c'est-à-dire un sel d'un métal dilué dans un solvant, aqueux ou non.

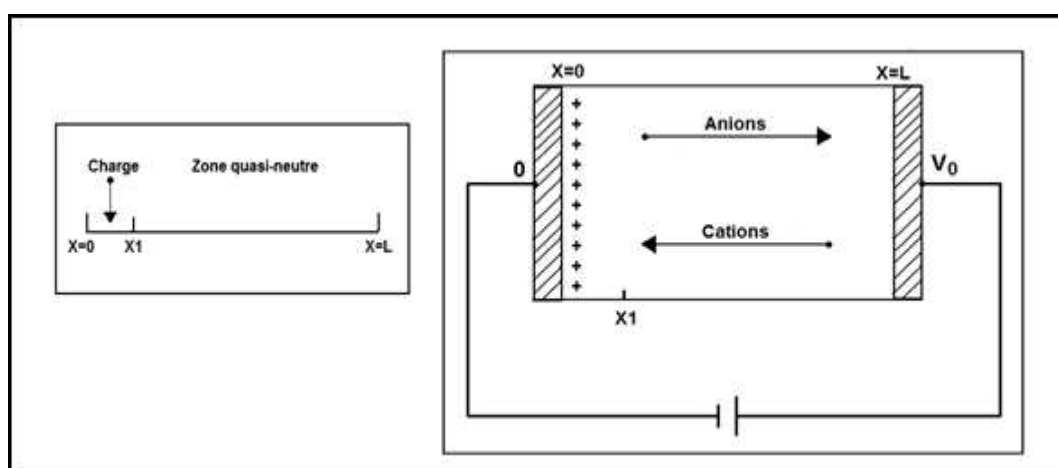


Fig. IV.1: Schéma de la cellule

Les cations immigrent vers la cathode et les anions vers l'anode. On s'attend à ce qu'une charge d'espace positive apparaisse du côté cathodique, de plus en plus grande, jusqu'à ce qu'un état stationnaire se forme. Du côté anodique, on n'attend pas la formation de charges négatives, car la situation des anions et celle des cations n'est pas symétrique: l'anode se dissout pour libérer en solution des cations qui compensent exactement l'arrivée des anions.

On suppose en outre que le métal se dépose uniformément, c'est-à-dire, qu'il ne fait ni dendrites, ni grains, ni filaments, ni aucune rugosité particulière. IL se dépose en préservant l'intégrité de l'électrode: une surface lisse située en $x=0$.

Ce cas, un peu idéal, servira à comprendre le phénomène de formation de charges (Figure IV.2).

$$X_1 = \left[\frac{9 \epsilon \epsilon_0 L V_0^2}{16 k T C_0} \frac{Z_c Z_a}{Z_c + Z_a} \right] \quad \text{IV.4}$$

On peut, partant de la situation : concentrations uniformes dans la cellule, potentiel 0 en $x=0$, potentiel V en $x=L$, résoudre pas à pas les équations de transport, pour observer les gradients de concentration. Le résultat d'un tel calcul est représenté sur la figure IV.2.

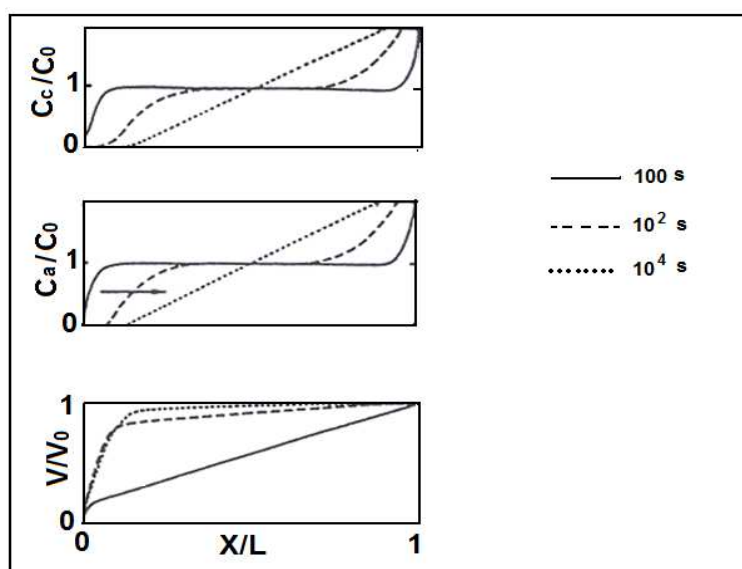


Fig.IV.2: Evolution des concentrations et du potentiel entre deux électrodes.

Supposant que le dépôt est parfaitement lisse et compact (cas idéal, qui ne se produit pas dans la pratique). Les trois séries de tracés représentent l'évolution au fil du temps de la concentration en cations, de la concentration en anions et du potentiel. On voit se former peu à peu une charge d'espace importante au voisinage de la cathode. Cette charge d'espace est associée à un champ électrique très important, qui, justement, va engendrer des instabilités. C'est la raison pour laquelle le dépôt ne sera pas régulier. Dans la pratique, si l'on établit une différence de potentiel V_0 entre les électrodes, des croissances dendritiques démarrent pour un champ seuil E^* , bien plus petit que la valeur maximale possible.

On observe un déplacement des cations vers la cathode, et un déplacement des anions vers l'anode; à l'anode les ions s'accumulent, à la cathode, il y a un appauvrissement de l'électrolyte. Ce faisant, une charge d'espace apparaît du côté de la cathode, charge positive, qui provoque l'apparition d'un champ du côté de la cathode, plus intense que le champ initial.

Ainsi, la différence de potentiel V_0 que l'on a imposée aux bornes de la cellule se répartit d'une façon de plus en plus singulière. A $t = 0$, ce potentiel se répartit linéairement à travers la cellule, dans l'électrolyte, qui est homogène. Plus le temps passe, et plus le potentiel croît au voisinage de la cathode, où la courbure (de potentiel) augmente sous l'effet de la présence de charges. L'électrolyte est de moins en moins homogène.

Peu à peu, le potentiel se retrouve de plus en plus confiné au voisinage de la cathode, dans une zone pauvre en ions, mais néanmoins chargée positivement. A travers l'essentiel de la cellule, la différence de potentiel qu'on observe est de plus en plus faible. L'essentiel du potentiel est confiné près de la cathode. Au bout du compte, il s'établit un équilibre, ou plutôt, un état stationnaire tout à fait singulier : une différence de potentiel pratiquement égale à V_0 est observée à travers une toute petite zone proche de la cathode, où une charge d'espace importante existe; dans le reste de la cellule, la différence de potentiel est minime.

Dans l'état stationnaire, les anions doivent être immobilisés; cela tient à ce que les anions ne participent pas aux processus électrochimiques, ils ne sont ni produits ni absorbés par les électrodes et, bien entendu, ils n'ont aucun moyen de quitter la cellule. Dans l'état stationnaire, ils sont à l'arrêt.

Dans l'essentiel de la cellule, on observe un gradient très faible de potentiel, qu'une décroissance linéaire de concentration permet de contrebalancer. Dans une zone proche de la cathode on retrouve l'essentiel du potentiel appliqué. A cet endroit, il n'y a pas d'anions, donc pas de flux à contrebalancer.

Dans l'état stationnaire, la situation pour les cations est toute autre : les cations arrivent vers la cathode avec un flux qui est la somme du flux de diffusion et du flux de migration. Le flux de diffusion des anions est identique aux flux de migration, mais de signe opposé. Pour les cations, le flux de diffusion et le flux de migration s'ajoutent. La neutralité, à l'extérieur de la zone de charge d'espace est synonyme d'égalité des concentrations en anions et en cations. Le gradient de cations, et le gradient d'anions sont donc identiques dans l'essentiel de la cellule; ils ne sont

différents qu'au voisinage de la cathode dans une zone d'épaisseur x_1 . Comme le flux d'anions associé à ce gradient est égal en module et opposé en signe au flux de migration, on obtient pour les cations que le flux de diffusion est égal au flux de diffusion des anions, et donc égal et de même signe que le flux de migration (au terme de mobilité près, qui est différent pour les anions et les cations).

Dans l'état stationnaire, un profil linéaire s'établit, associé à des flux de diffusion et de migration qui s'opposent pour les anions, et qui s'ajoutent pour les cations. Le courant correspondant est faible. Une zone de charge d'espace d'épaisseur x_1 absorbe l'essentiel du potentiel, le champ dans cette zone est très intense. Ce champ intense va exalter les instabilités et mener à la croissance.

IV.2.2. Solution le long d'une aiguille qui avance

Il s'agit de l'étude du phénomène de charges d'espace autour d'une aiguille. C'est le modèle le plus proche, à l'heure actuelle, de la croissance dendritique réelle. La nature exacte de l'instabilité qui est responsable de la croissance n'est pas précisée. On suppose simplement qu'une instabilité existe, qui engendre des filaments, ou plutôt, un front de filaments qui envahit, cette fois, la cellule.

Une fois encore, la résolution analytique est complexe, mais se résume ainsi : tandis que le front de branches avance, les anions migrent vers l'anode, et les cations vers les filaments. On se pose la question, en régime stationnaire, de l'évolution de la vitesse de croissance du front. Cette question était restée ouverte depuis le début des études sur la croissance dendritique électrochimique dans le contexte des études de morphogenèse, depuis l'article initial de Matsushita [133] et que le mérite revient à Jean-Noël Chazalviel d'avoir réalisé cette percée. On comprend sans peine l'importance, à la fois pratique et théorique, de la connaissance de la vitesse de croissance des dendrites.

La réponse à la vitesse de croissance du front de filaments est la suivante : le front avance à la vitesse de reflux des anions. Cette assertion a été justifiée de la façon suivante : si le front avançait plus vite que la vitesse de récession des anions, il laisserait des anions entre les filaments, en nombre de plus en plus grand. Si le front de filaments avançait moins vite que les anions, le reflux des anions laisserait entre les anions et le dépôt une zone d'excès de cations de plus en plus grande. Ces deux possibilités semblent contraires à l'intuition, en régime stationnaire, une charge d'espace limitée et constante doit exister. Le système ne doit pas tolérer la formation

de charges d'espace arbitrairement grandes. La croissance s'ajuste donc pour que la vitesse de croissance soit identique à la vitesse de reflux des anions.

Ces arguments qualitatifs ont été précisés par une étude quantitative des équations de transport, qui montrent que, en effet, les branches ajustent leur vitesse à la vitesse de reflux des anions. La résolution complète des équations aboutit à mettre en évidence la présence d'une charge d'espace autour des pointes de filaments.

La situation n'est pas identique à celle d'un front plan. Autour d'une aiguille se forme naturellement une zone d'excès de charge dont le profil ne peut être calculé que numériquement. Dans cette zone de charge d'espace, le champ est très intense. C'est lui qui crée les instabilités responsables de la croissance filamentaire.

Dans ce modèle, le filament n'a pas de structure interne. Ce peut être un paquet de grains, d'aiguilles, ou toute autre chose, le modèle ne le dit pas. Cette incertitude se reflète dans un paramètre libre du modèle, qui est l'intensité exacte de la chute de potentiel à travers la zone de charge d'espace. En effet, si un certain champ, d'une certaine intensité, est supposé nécessaire à la croissance du filament, la valeur exacte de ce champ de surface n'est pas connue. La résolution des équations conduit donc, en avant d'un front de filaments, à la distribution de concentrations et de potentiels représentés sur la figure IV.3.

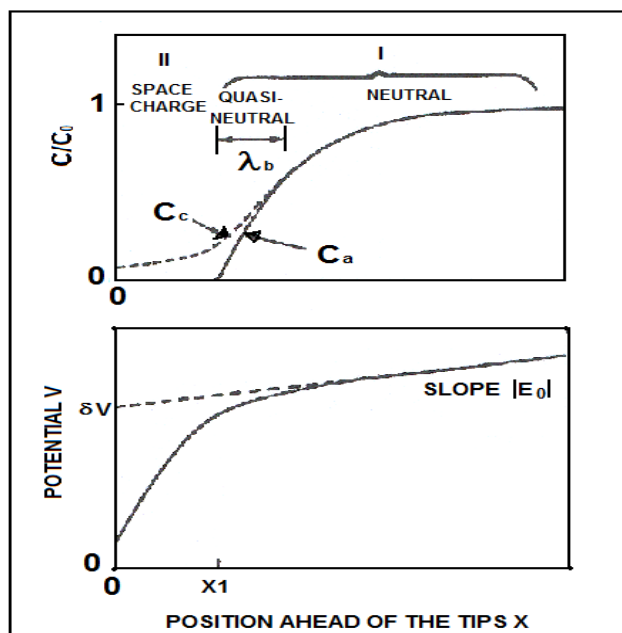


Fig.IV.3: Distribution de potentiel et de concentrations en avant d'un front uniforme de dendrites.

Il existe une zone d'excès de cations, au voisinage du front (notée "space charge region"), qui se translate avec le front au cours de sa croissance. Plus loin, l'électrolyte est neutre ("neutral"); là, un flux de cations allant vers le dépôt croise un flux d'anions allant vers l'anode; les concentrations sont égales. Le champ est constant loin en avant du dépôt et se raidit au voisinage de la cathode ($x=0$), dans une zone d'épaisseur x_1 , sur la figure. Une zone d'excès de cations existe près des pointes. Puis apparaît une zone neutre électriquement où se croisent anions et cations. Les anions vont vers l'anode avec une vitesse $\mu_a E$, tandis que les cations avancent vers le dépôt avec une vitesse $\mu_c E$. La vitesse relative est donc $(\mu_a + \mu_c)E$.

Si un front de concentration C avance vers le dépôt avec une vitesse $\mu_c E$, tandis que le dépôt avance, lui, avec la vitesse $\mu_a E$, alors la masse dans le dépôt, par unité de volume du dépôt est $(\mu_a + \mu_c)/\mu_a C$. Cette masse, en particulier, est indépendante de la vitesse de croissance.

Ce résultat montre que le dépôt a une concentration deux fois plus élevée que la concentration dans l'électrolyte. Le terme "concentration" du dépôt, désigne la quantité de métal contenue dans le volume envahi par l'enveloppe du dépôt. Si le dépôt est constitué d'un front de branches dont chacune est de longueur L , la "concentration" du dépôt désigne la masse dans les branches divisée par le volume Lx (section de la cellule).

Or la concentration de l'électrolyte est souvent assez faible, de l'ordre de 2 à $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$. Cette concentration correspond au millième de la concentration d'un dépôt compact (pour un métal typique, et dans une situation électrochimique ordinaire). Cela signifie que le dépôt est mille fois moins dense que du métal compact. On comprend donc, qualitativement, que le dépôt soit extrêmement lacunaire, poreux, et qu'il y ait de grands vides entre les branches, des vides, approximativement mille fois plus vastes que les branches elles-mêmes. La croissance permet la formation de tels vides car le champ électrique va concentrer les lignes de courant sur les pointes, de façon à ce qu'une pointe donnée reçoive un courant très grand, qui "ratisse" les ions contenus dans une section efficace beaucoup plus grande que la section de la pointe elle-même.

Le modèle explique, dans les grandes lignes, comment se produit la croissance, mais il n'explique pas le détail, comment le système fait-il pour sélectionner la bonne vitesse de croissance. Le modèle ne dit pas quel doit être le faciès des grains, ni comment la physique microscopique "se raccorde" aux équations décrites ci-dessus.

Ni même quelle doit être la morphologie globale du dépôt (branches fines très rapprochées, ou bien branches épaisses très éloignées les unes des autres).

En revanche, le modèle fait une prédiction très simple pour la vitesse de croissance : c'est la vitesse de reflux des anions, qui a été testée dans de nombreux sels. La prédiction concernant la masse globale du dépôt, et donc, indirectement, sa porosité, a été également très largement vérifiée par les expériences pour la croissance des métaux usuels (cuivre, étain, etc.) [113].

IV.2.3. Solution le long d'une ligne de grains qui avancent

Le but ici sera de décrire plus précisément les types d'instabilités qui peuvent se produire à l'interface. Nous avons dit que la présence d'un champ intense favorise la croissance d'instabilités, mais nous n'avons pas explicité la nature de ces instabilités. Néanmoins, on sait qu'en électrochimie, la croissance se fait en général par un mécanisme de nucléation-croissance. Le type de nucléation, bi ou tri-dimensionnelle dépend des systèmes. Un aperçu des différents types de dépôts qui existent montre que différents types de nucléation sont nécessaires. Entre les aiguilles monocristallines et les amas de grains plus ou moins sphériques, les mécanismes de nucléation n'ont rien de comparable.

Fleury a exploité [113] les équations de transport pour essayer de comprendre le type de couplage entre le transport, et les effets de surface, dans une situation idéalisée. Il a supposé qu'un champ superficiel critique E^* suffit à la nucléation. Il suppose que, lorsque le champ atteint une valeur E^* au voisinage de l'électrode, un nouveau germe tri-dimensionnel apparaît. Des modèles (imparfaits) existent pour rendre compte de cette nucléation au niveau microscopique. On couple le transport à l'extérieur du dépôt aux mécanismes superficiels de la façon suivante : on suppose que les filaments dont il a été question jusqu'ici sont constitués de grains croissant dans la suite les uns des autres; ces grains sont supposés avoir une dynamique de croissance non-linéaire, qui rend compte du fait que pour un flux donné de matière sur ces grains, la croissance radiale du grain diminue avec la taille du grain au fur et à mesure que sa surface s'accroît (par un simple effet d'augmentation de la surface, et donc de diminution du flux par unité de surface).

La situation à modéliser est représentée sur la figure. IV.4. L'idée est la suivante : tant que le grain est petit, il va croître assez vite, cette croissance rapide va envahir la zone de charge d'espace, et réduire l'intensité du champ de surface, de

sorte que la nucléation sera inhibée en surface. Progressivement, le grain grandissant, la vitesse radiale sera de plus en plus petite, et l'on se rapprochera de la situation décrite plus haut où l'électrode ne se déforme pas. Dans cette situation, on sait qu'une charge d'espace et un champ intense doivent apparaître. Ainsi, peu à peu, un champ de plus en plus intense va se former, jusqu'au moment où un nouveau grain va nucléer.

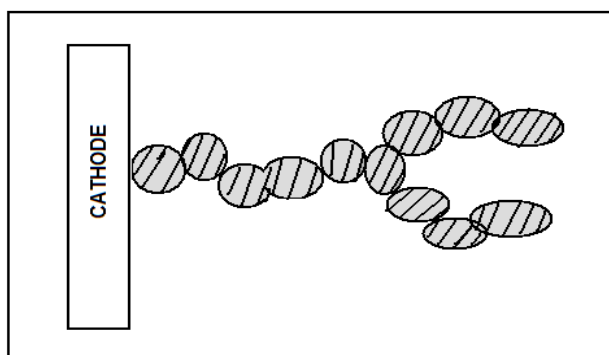


Fig. IV.4. Avancement du dépôt par nucléation/ croissance

On le voit, si on invoque un champ seuil de nucléation, et une dynamique non-linéaire de croissance des grains, on peut coupler simplement la croissance des grains et le transport à l'extérieur, et produire des oscillations, c'est-à-dire, des irrégularités. Fleury [113] a montré que la résolution de ce modèle est possible dans certains cas, et numériquement. La figure. IV.5 représente la résolution de la nucléation et croissance de grains dans le cadre du modèle de Chazalviel, avec un champ seuil E^* , et une vitesse de croissance des grains en $1/R^2$ supposée simuler la croissance d'un petit grain sphérique.

On observe très clairement l'effet décrit qualitativement aux lignes précédentes. Le dépôt croît vers l'avant de façon oscillante. Dans les phases de croissance rapides, le champ s'écroule, et la nucléation est inhibée. Puis, la croissance ralentit, ce qui permet aux anions de s'éloigner, et de faire réapparaître la charge d'espace. Cette charge d'espace est associée au champ décrit précédemment, et finit par provoquer la nucléation d'un nouveau grain. Cette oscillation engendre des grains d'une certaine taille à une certaine fréquence.

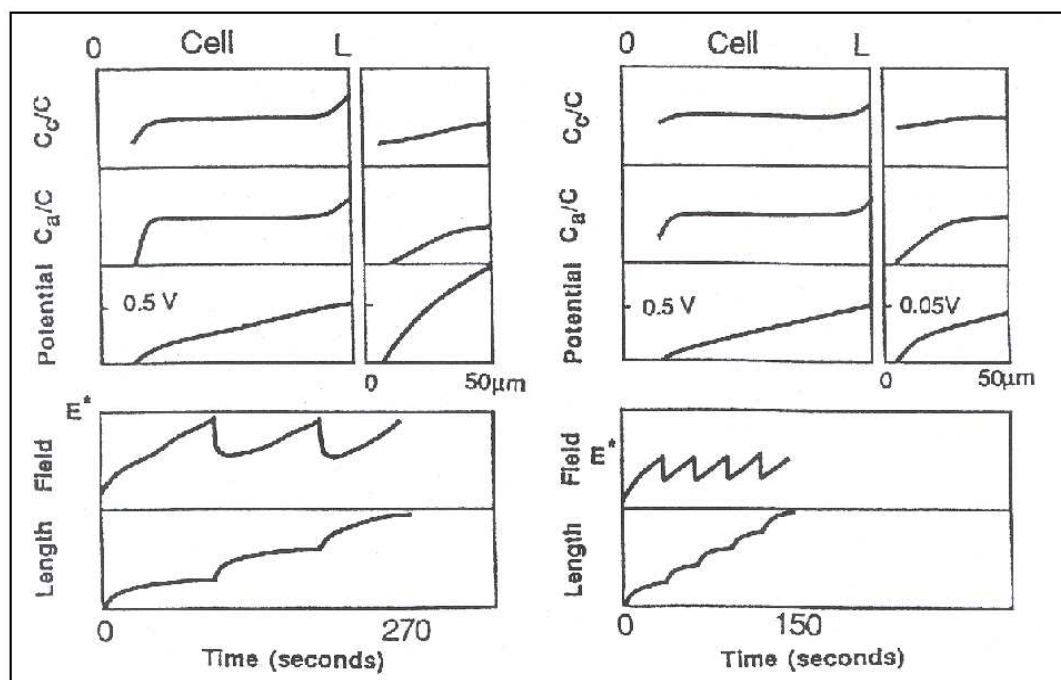


Fig.IV.5: Croissance obtenue pour un dépôt qui croît par nucléation-croissance.

Les figures supérieures montrent les concentrations en anions et cations, plus un agrandissement au voisinage du dépôt, en fin de croissance. Les figures inférieures montrent le comportement en fonction du temps, (longueur du dépôt champ de surface). On suppose qu'un nouveau germe apparaît lorsque le champ atteint la surface une valeur seuil E^* . Dès que cette valeur est atteinte, un germe croît rapidement vers l'avant, ce qui inhibe la nucléation. La figure représente le mécanisme de nucléation-croissance pour deux valeurs de E^* . Si E^* est plus petit, on fait des grains plus petits, à une fréquence plus élevée. Le champ de surface oscille: il s'écroule lors de la phase de croissance rapide, puis "récupère" jusqu'au moment où a lieu une nouvelle nucléation. La vitesse du dépôt oscille autour de la vitesse de récession des anions (d'après Fleury).

En revanche, on peut montrer simplement que pour des champs seuils plus faibles, ou pour des courants plus grands, la fréquence de nucléation est plus élevée, ce qui est raisonnable. On peut observer que la taille R et la période T de nucléation sont uniquement reliées au champ seuil E^* et au courant circulant dans le grain. Il faut résoudre l'ensemble des équations de transport pour obtenir leurs valeurs. Comme le dépôt, globalement, avance à la vitesse de récession des anions, la période de nucléation et la taille des grains doivent satisfaire, dans la zone active, $R/T = \mu_a E$.

Ceci impose une relation entre R et T, donc une relation entre E^* et le courant dans un grain donné. Comme E^* est fixé par la physico-chimie de la surface, on voit que la vitesse de croissance de l'ensemble du dépôt impose la valeur du courant dans les grains individuels.

Or le courant total étant connu, fixer la valeur des courants par grain revient à fixer le nombre de grains. La seule donnée de C, de $\mu_a E$ et de E^* fixe le nombre de grains, leur taille et leur période de nucléation.

Ce modèle simple rend compte de la formation de grains, à petite échelle, si l'on admet une cinétique de type nucléation-croissance 3D. Il permet de calculer la taille des grains, en principe, si l'on connaît les paramètres physico-chimiques de nucléation. Ainsi, pour un courant par grain donné, si le seuil de nucléation tri-dimensionnelle est plus bas, on forme des grains plus petits, à une fréquence plus élevée (de sorte que la vitesse de croissance soit préservée). De façon analogue, à seuil de nucléation égal, si l'on impose un courant plus grand, on forme des grains plus petits, à fréquence plus élevée.

Maintenant, on connaît les équations de transport à l'extérieur du dépôt, et on peut les résoudre dans certains cas pertinents pour la croissance et on dispose donc d'un modèle de transport qui, moyennant certains raffinements en fonction des particularités de l'électrolyte, doit permettre de décrire le transport autour du dépôt, et, partant, l'évolution de l'enveloppe du dépôt.

Dans la suite cette étude, le courant sera le principal paramètre pour tenter de contrôler la vitesse et la morphologie des croissances.

IV.2.4. Mécanismes de croissances

La courbe du chronopotentiogramme pour une densité de courant donnée, représentée dans la figure IV.6 présente deux parties distinctes:

- Une première partie qui se termine au temps dit de Sand qui correspond au début de nucléation.
- Une seconde partie (temps de croissance du dépôt) qui présente un régime de potentiel quasi-stationnaire.

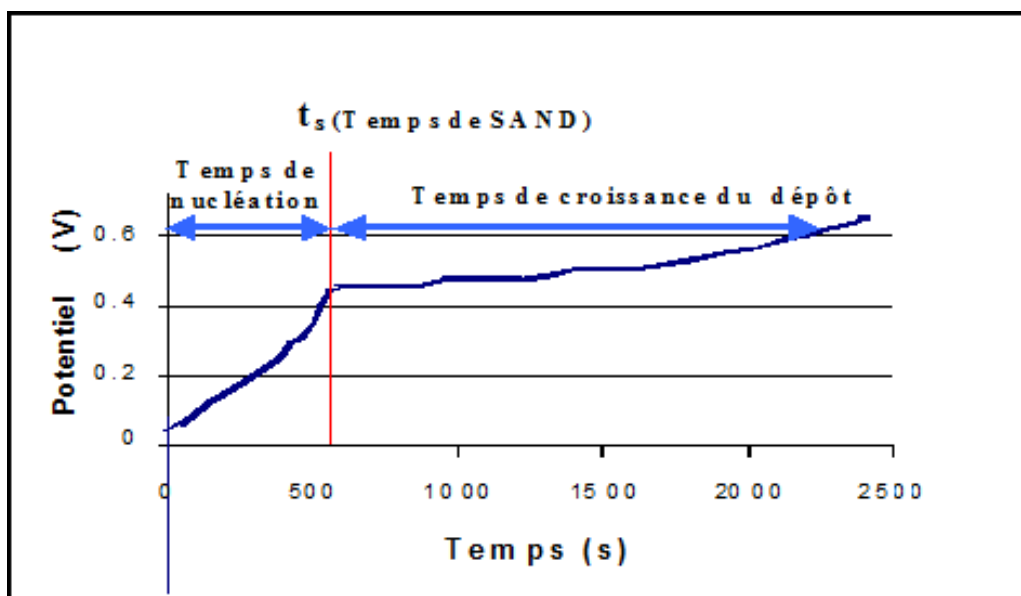


Fig.

IV.6: Chronopotentiogramme du dépôt.

Toutes les chronopotentiogrammes qu'on a obtenus pour différents densité de courants sont modélisées par l'une des courbes (a) ou (b) de la figure IV.7.

Sur la première partie qui correspond au temps de nucléation, nous nous intéressons à la valeur de la pente, au temps de Sand et à la valeur du potentiel $E^*(s)$ correspondant à ce point. Pour la seconde partie, correspondant à la croissance, nous étudierons en particulier, la valeur de la variation du potentiel (ΔE) entre t_A et t_B .

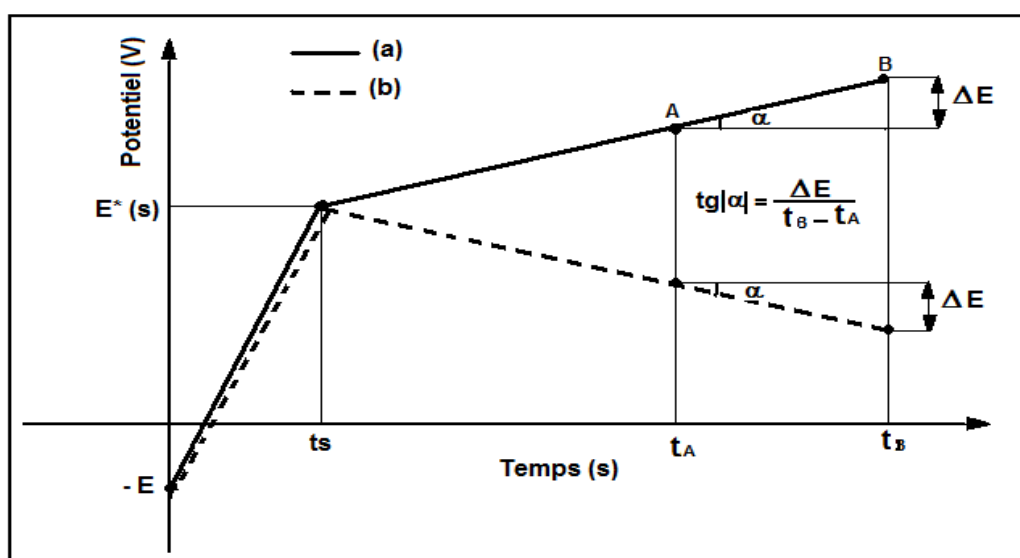


Fig.IV.7: Modèle du chronopotentiogramme obtenu.

La partie première de la courbe correspond à un accroissement rapide du potentiel existant entre l'anode et la cathode à la mise sous tension de la cellule d'électrolyse. Elle est modélisée par une droite, qui a pour origine un potentiel négatif. Ce point de départ, de l'ordre (-0,45 V) quelle que soit la densité de courant, est lié au potentiel d'oxydo-réduction, existant entre les bornes de zinc et de cuivre. L'augmentation rapide du potentiel avec le temps est en accord avec le modèle de Chazalviel [129]; au fur et à mesure que les gradients de concentration s'établissent, le potentiel s'accroît. Ce potentiel croît jusqu'au temps dit de Sand, marqué par une brusque variation de la pente du chronopotentiogramme (figure IV.6). Ce changement de la pente correspond également à l'atteinte du champ seuil E^* nécessaire au démarrage du processus de la croissance du dépôt.

Le temps de Sand a été modélisé par la relation :

$$t_s = \pi e^2 D \left(1 + \frac{\mu_c}{\mu_a}\right)^2 C_0^2 / 4J^2 \quad \text{[129,132]} \quad \text{IV.5}$$

Où C_0 est la concentration de l'électrolyte, J la densité de courant, μ_a et μ_c les mobilités des anions et cations.

La seconde partie de la courbe correspond à un régime quasi-stationnaire de potentiel et également à la croissance de nos dépôts. Elle présente une faible variation du potentiel (ΔE) au cours du temps, en accord avec la théorie [133]. Durant ce régime quasi-stationnaire, les phénomènes de nucléation-croissance, décrit dans le paragraphe IV.2.3, prévalent. En effet, les dépôts sont obtenus par la formation de grains lorsqu'un champ supérieur au champ seuil E^* est atteint. Cette formation est suivie par un écroulement du champ, puis une remontée de ce champ électrique confiné à la cathode menant à la formation de nouveaux grains. Ce processus répétitif à l'échelle du grain détermine le dépôt à l'échelle du visible. La nature macroscopique de la couche mince obtenue (fractale ou continue), résulte de la vitesse de croissance du dépôt (donc de la densité de courant imposée) associée au minimum d'énergie pour la réorganisation des particules formées.

IV.3. Application à l'élaboration de nanostructures de zinc.

Comparés aux différents modèles de croissances électrochimiques, ce modèle de diffusion de Chazalviel est le plus adapté à notre technique d'élaboration. Il repose comme on a indiqué en haut, sur la résolution, dans des cas particuliers, des équations de transport où les termes de migration qui dérivent du champ électrique, sont ajoutés aux termes de diffusion [131, 132, 134].

L'obtention des nanoagrégats métalliques de zinc par cette voie électrochimique sur des substrats semiconducteurs et isolants résulte de centaine d'expériences réalisées à l'institut de recherche PRISME /IUT de Chartres /Université d'Orléans. Ce modèle nous a permis de définir une gamme de densité de courant où il est possible d'obtenir des nanoagrégats métalliques sur ces substrats.

Contrairement à d'autres matériaux, la croissance électrolytique de ce matériau sur ces substrats présente souvent des difficultés importantes. Il est couramment observé la formation d'aiguilles et de dendrites. Les électrolytes utilisés dans la littérature [107] contiennent généralement de nombreux additifs pour atténuer ces phénomènes. Dans notre étude nous n'avons utilisé que l'électrolyte le plus simple possible: le chlorure de zinc, c'est un sel de zinc de formule chimique ($ZnCl_2$). Dans une première partie, les conditions opératoires de réalisation du dépôt sont présentées. Les paramètres d'influence, la densité de courant et la concentration de l'électrolyte, seront soulignés.

Au cours de ce travail, nous nous sommes principalement intéressés à la croissance électrochimique du zinc sur deux types de substrats (silicium de type p et verre). Les deux types de silicium utilisés Si(111) et Si(100), nous ont donné les mêmes résultats, L'intuition d'utiliser le Si(100) était dans le but d'avoir une croissance épitaxiale, mais hélas ce n'était pas le cas.

Pour permettre la récupération des couches sensibles de zinc, nous avons indiqué que le substrat devait recevoir une couche d'accrochage. L'or, qui présente une quasi-inoxydation sous atmosphère ambiante, s'est révélé être le meilleur matériau. Une couche d'épaisseur comprise entre 1 et 3 nm répond à ce cahier de charge. Lorsque cette épaisseur est supérieure à 3 nm, la conductibilité de la couche d'or devient non négligeable par rapport à celle de l'électrolyte. Une partie importante du courant passe alors dans la couche d'or, entraînant un court-circuit rapide, en conséquence aucune croissance n'est observée.

Nous commençons premièrement cette étude, par l'examen du substrat de silicium type-p, ayant reçu ou non un flash d'or servant d'accrochage aux dépôts, puis celui d'un isolant (verre) avec flash d'or.

➤ **Etude du substrat de silicium (111)**

Une étude microstructurale à été préalablement réalisée sur les flashes d'or de 2nm déposés sur un substrat silicium type-p orienté (111). La figure IV.8 représente une image AFM de la couche d'or de 2nm sur ce substrat.

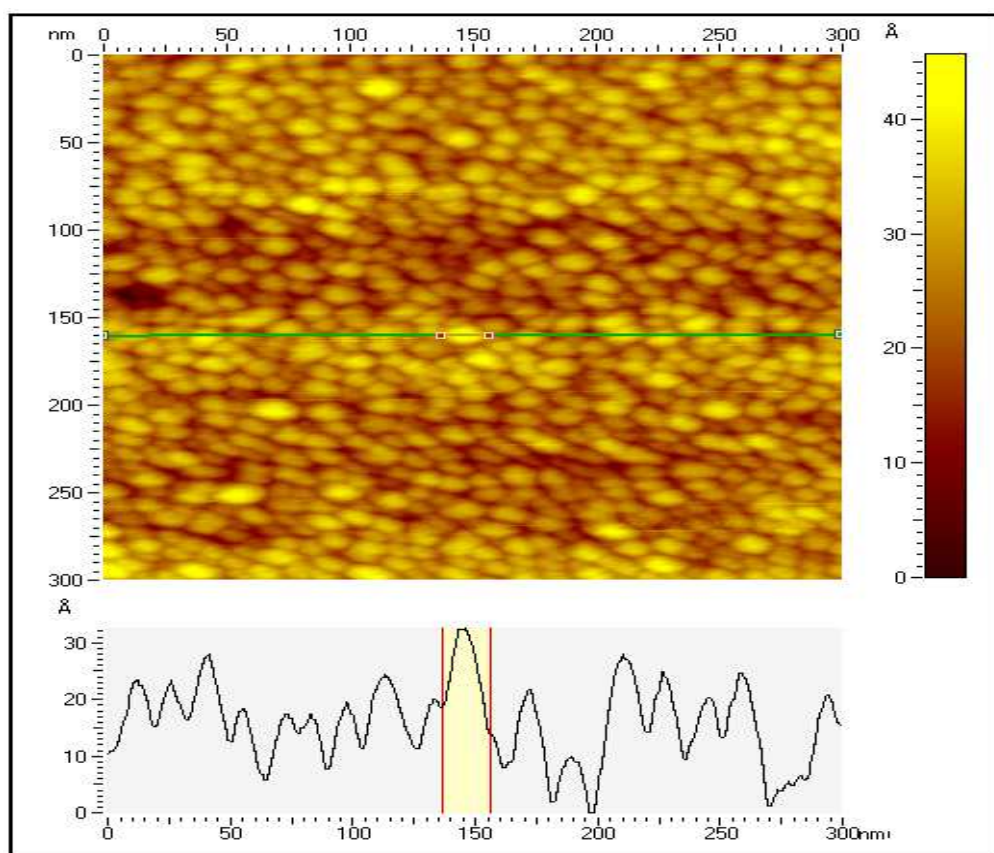


Fig IV.8. Image AFM de dépôt de flash d'or de 2nm sur $\text{Si}(111)$.

L'image AFM de ce flash donne une hauteur de grain comprise entre 1 et 3.5nm . La figure IV.9 présente le spectre de diffraction GIXD de la couche de 2nm d'or. Ce spectre d'or présente les raies caractéristiques (111), (200), (220) et (311). Le caractère large des raies de diffraction confirme que la cristallinité est faible. La taille moyenne de ses cristallites déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum: FWHM) appliquant la relation classique de Scherrer [135], donne une valeur d'environ $5 \pm 1\text{nm}$, ce qui est conforme avec le résultat obtenue par AFM.

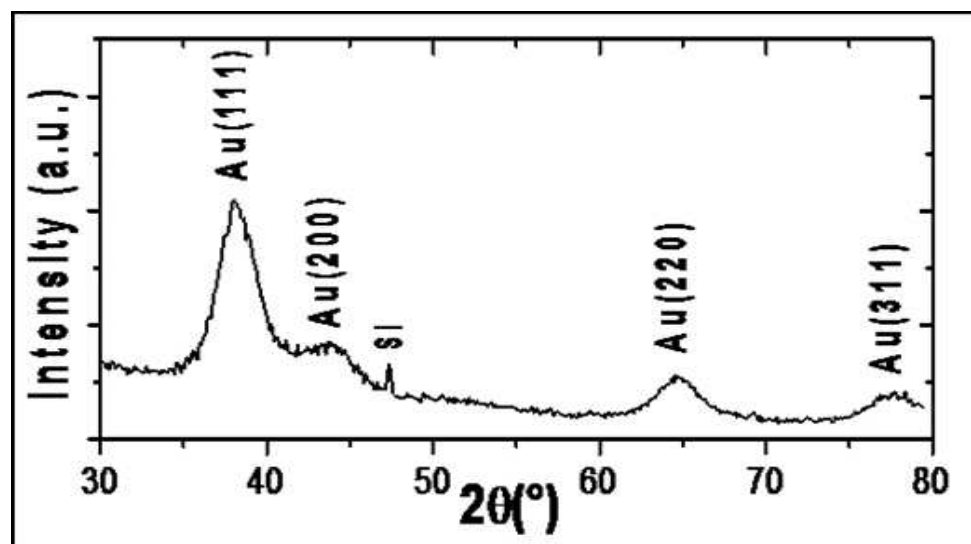


Fig.IV.9: GIXD de la couche de 2nm sur Si(111)-p.

➤ **Etude du substrat de verre**

Les figures IV.10 et IV.11 présentent des images en Microscopie Electronique à Transmission (MET) pour plusieurs épaisseurs (e) de flash d'or. Les figures IV.10a, IV.10b et IV.11a montrent que ces dépôts sont constitués de nanoagrégats d'or non percolés : Il y'a aucun chemin électrique entre l'anode et la cathode. Ainsi, lorsque la croissance électrolytique est en place, la quasi-totalité du courant passe à travers l'électrolyte. Sur la figure IV.11b, un début de coalescence est observé conduisant à une percolation de la couche d'or. Il en résulte un court-circuit.

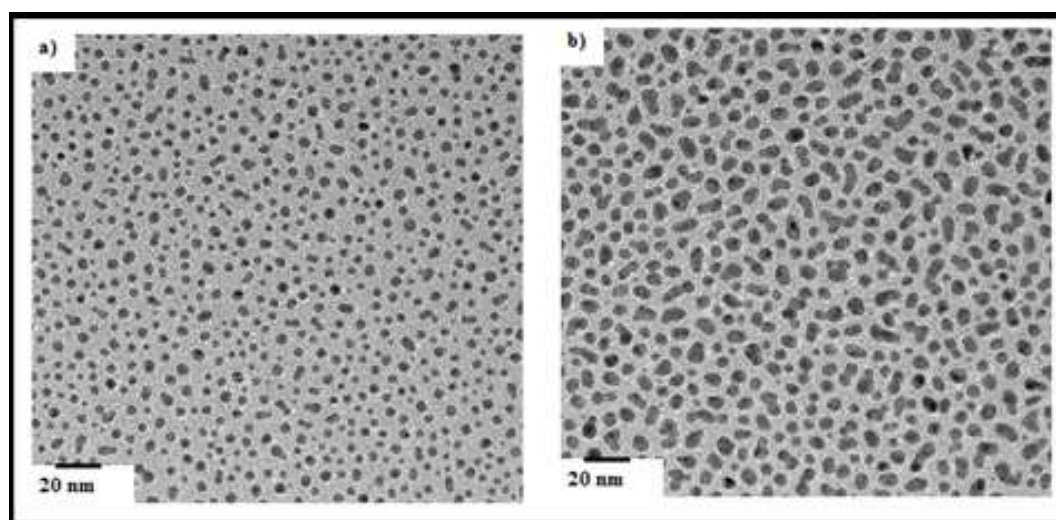


Fig.IV.10: Micrographies MET de flash d'or :

(a) $e = 0.5 \text{ nm}$, (b) $e = 1 \text{ nm}$.

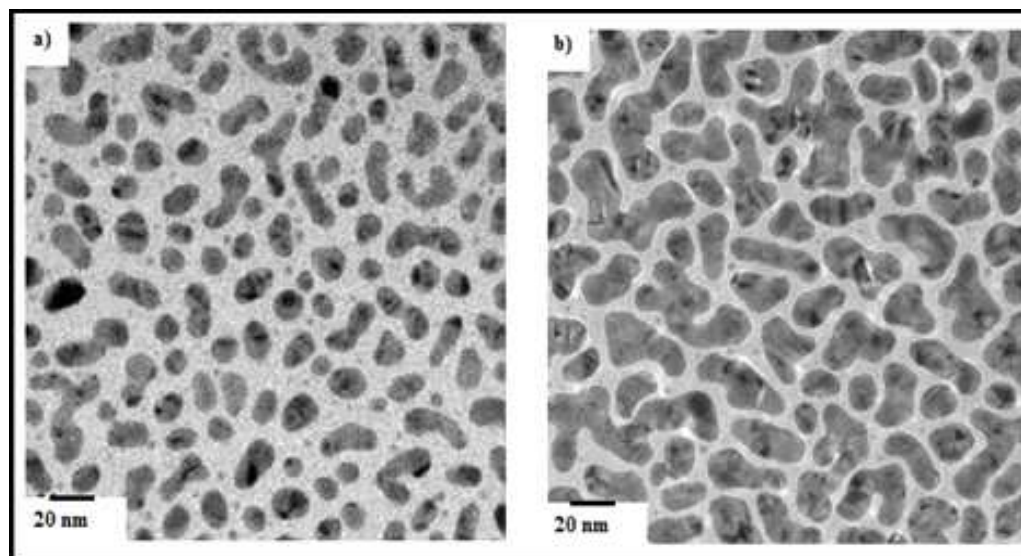


Fig. IV.11: Micrographies MET de flash d'or :

(a) $e = 2 \text{ nm}$. (b) $e = 3 \text{ nm}$.

La figure de diffraction par MET (figure. IV.12) montre de très faibles intensités traduisant un caractère nanocristallin. Le tableau IV.1 donne les caractéristiques des principaux anneaux et leurs identifications suivant les fichiers JCPDS.

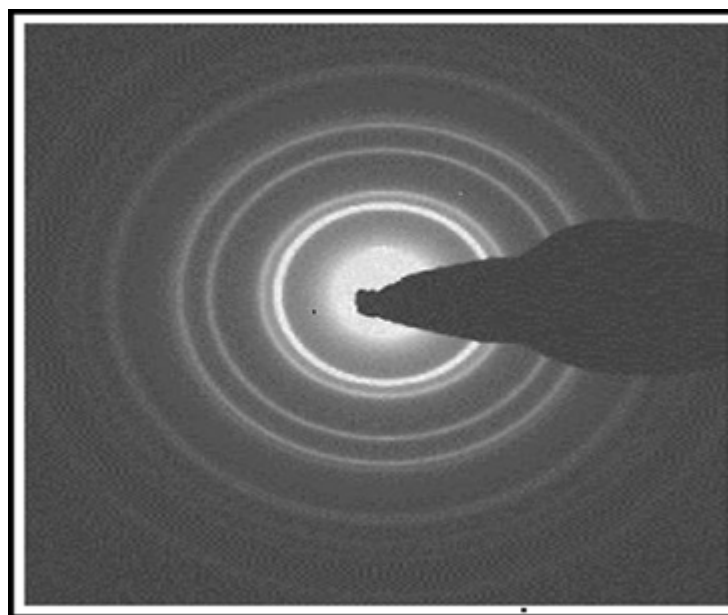


Fig.IV.12: Figure de diffraction du flash de 2 nm d'or.

Anneau n°	d(Å)	Identification
1	2.355	Au(111)
2	2.039	Au(200)
3	1.044	Au(220)

Tab. IV.1: Identification des anneaux de diffraction du flash de 2 nm d'or.

La figure IV.13 présente le spectre de diffraction GIXD de la couche de 2 nm d'or sur le verre. Ce spectre est constitué de trois raies caractéristiques respectivement des pics (111), (200) et (220) de l'or cubique face centrée. Le caractère très large des raies de diffraction confirme que le dépôt (flash) est nanocristallin. Le calcul de la taille des amas fournit une valeur de l'ordre de $6 \pm 1 \text{ nm}$ en accord avec les résultats de Microscopie Electronique à Transmission. Entre $\theta = 15^\circ$ et $\theta = 40^\circ$, une bosse de diffusion est présente avec une largeur à mi-hauteur très large qui démontre un caractère désordonné ou amorphe. Cette bosse provient du signal du lame de verre amorphe utilisée comme substrat qui du point de vue de l'utilisation de l'incidence rasante est atténuée sans toutefois être complètement annulée. Les contributions de l'or au spectre sont marquées par les pics précédemment cités. L'image AFM (figure. IV.14) de ce flash donne une hauteur de grain comprise entre 2.5 et 6 nm.

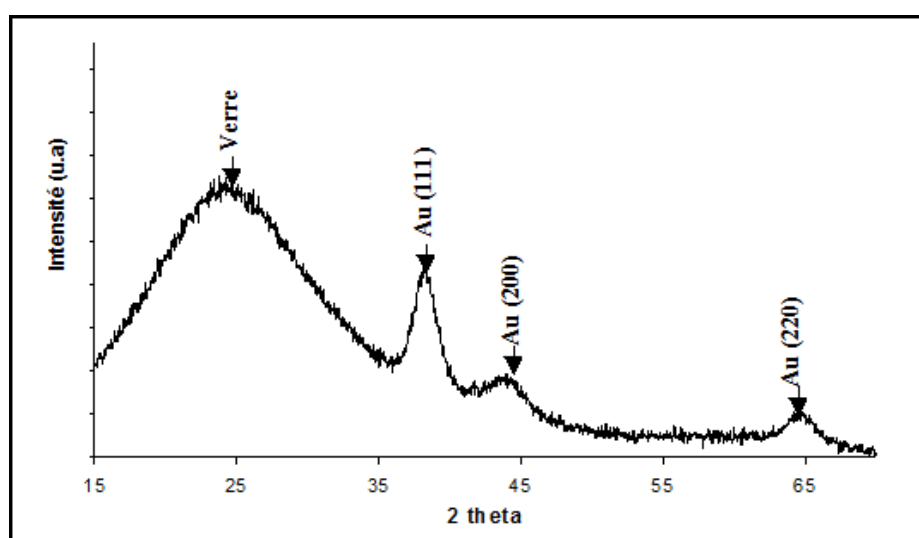


Fig. IV.13: Diagramme de diffraction des rayons X en incidence rasante du flash de 2nm.

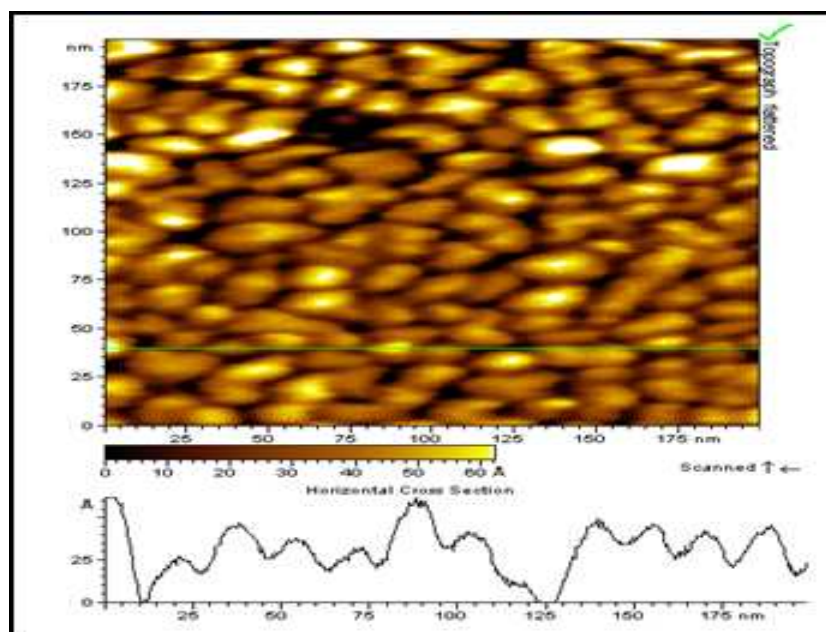


Fig.IV.14: Micrographie AFM de la couche de 2 nm d'or.

IV.3.1. Dépôt à densité de courant constante sur un substrat Si(111) -type p

IV.3.1.1. Mécanismes de croissances.

Les dépôts de zinc ont été réalisés en faisant varier la densité de courant entre 13 mA/cm^2 et 44 mA/cm^2 . Le tracé, au cours de l'électrodéposition, de la courbe du chronopotentiogramme représentée sur la figure IV.15 permet de suivre l'évolution de la croissance, de prévoir la morphogenèse du dépôt et ainsi optimiser les paramètres opératoires.

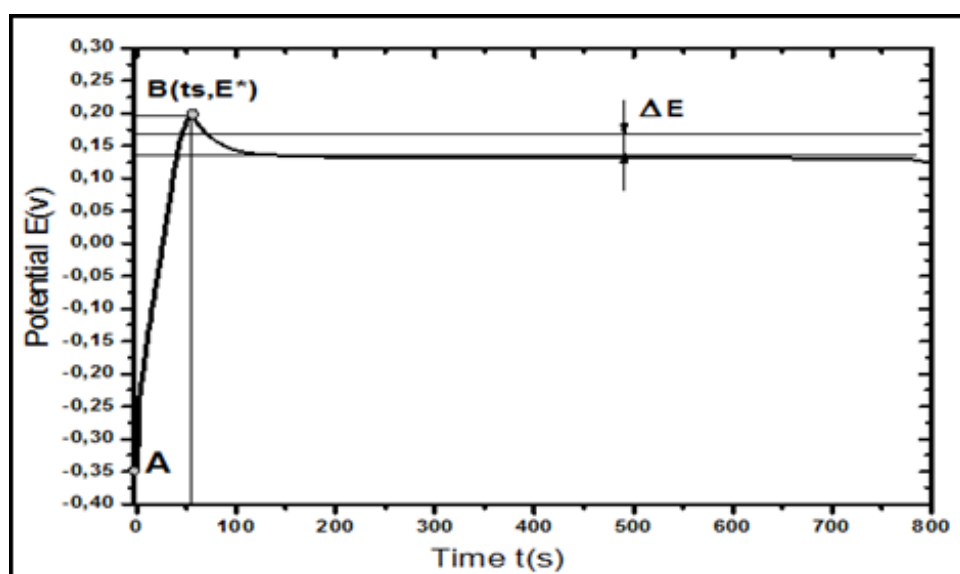


Fig.IV.15: Courbe de chronopotentiogramme obtenue in situ pendant l'électrodéposition à $J = 40 \text{ mA/cm}^2$ sans flash d'or de 2nm

Le chronopotentiogramme du dépôt de zinc réalisé à courant constant présente deux parties distinctes [136] :

- Une première partie (nucléation) presque linéaire (pente1) qui débute au point A et s'achève au point B, dit temps de Sand (t_s) correspondant au potentiel de nucléation E^*
- Un second domaine (partie 2) présentant une faible variation du potentiel ΔE . Ce domaine correspond à la croissance du dépôt.

Les figures IV.16a et 16b présentent les chronopotentiogrammes obtenues pendant la croissance sur des substrats respectivement avec et sans flash d'or par des densités de courants variant de 13 mA/cm^2 à 44 mA/cm^2 . Les dépôts réalisés par cette méthode avec et sans flash d'or sont similaire.

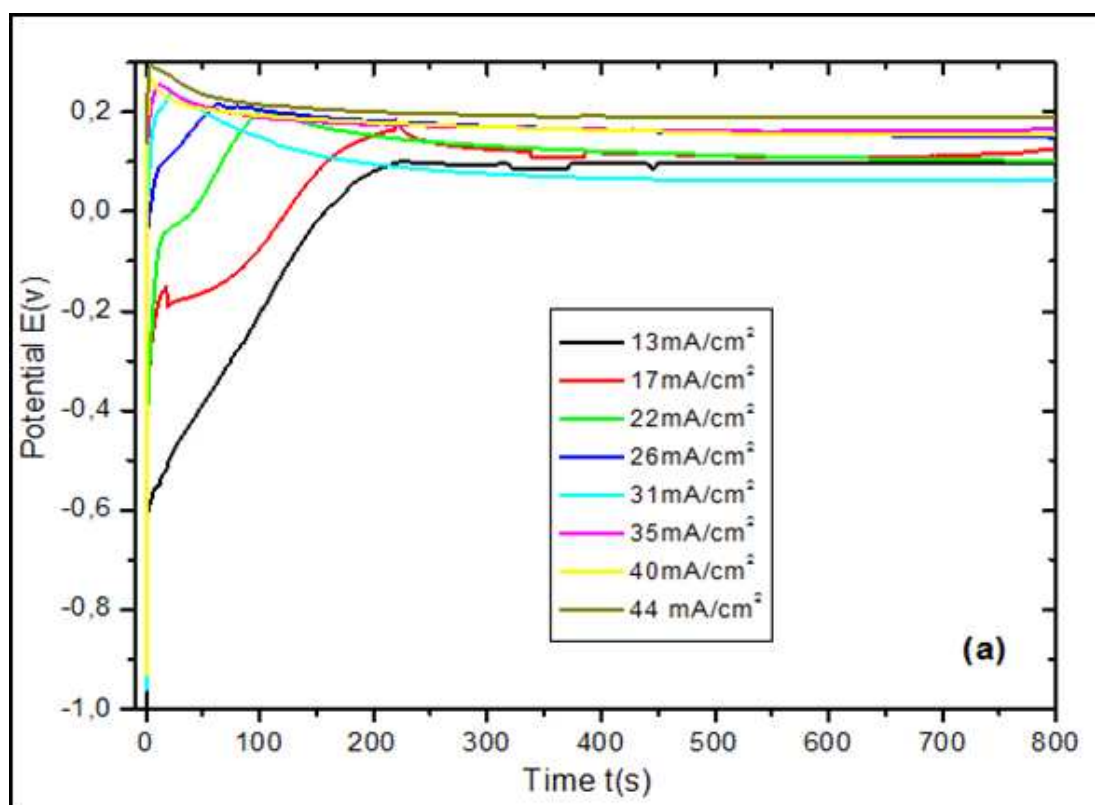


Fig.IV.16a: Courbes de chronopotentiogrammes obtenues pour des dépôts réalisés sur substrats de Si(111) avec flash d'or de 2nm pour différentes densité de courants [136].

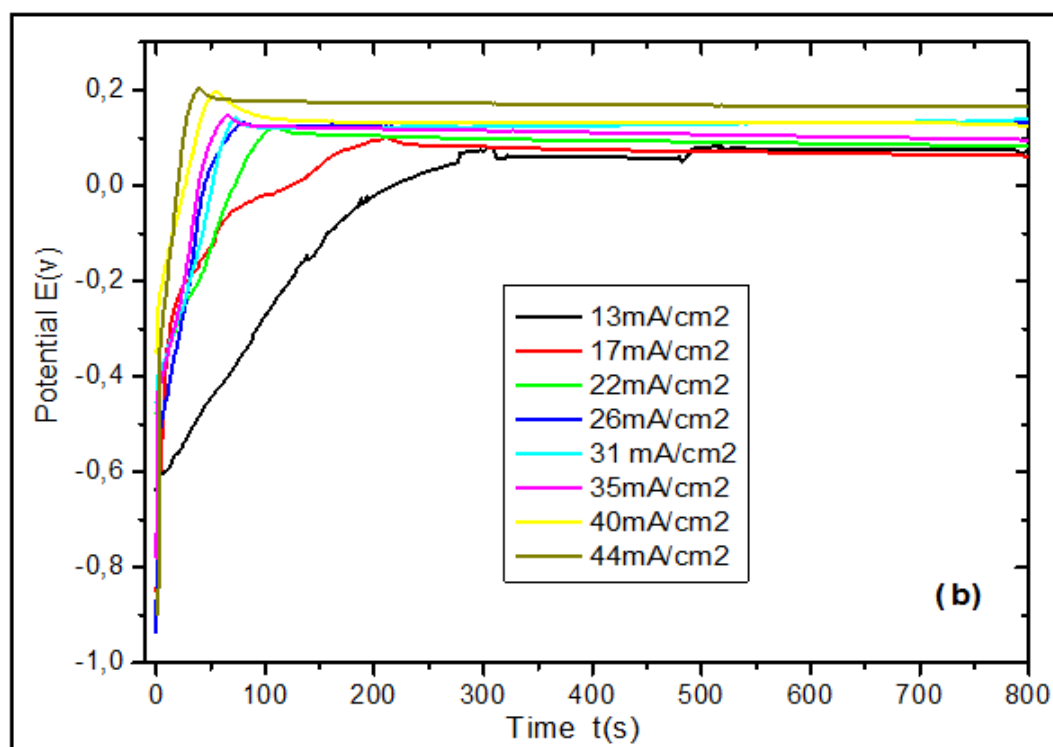


Fig.IV.16b: Courbes de chronopotentiogrammes obtenus pour des dépôts réalisées sur substrats de Si(111) sans flash d'or de 2nm pour différentes densité de courants [136].

L'étude de ces courbes montre pour la :

Première partie : Germination du dépôt.

Cette droite, dont le point de départ est un potentiel négatif (oxydo-réduction) de l'ordre de $(-0,45V)$, pour le métal étudié, correspond à un accroissement du potentiel durant le processus de germination. En bon accord avec le modèle de Chazalviel, au fur et à mesure que les gradients de concentration s'établissent, le potentiel croît aux bornes des électrodes jusqu'au temps de Sand (t_s). Le champ E^* devient suffisamment important pour déclencher le processus de germination-croissance.

Pour l'ensemble des calculs issus de ce modèle, nous considérerons que le dépôt croît à la vitesse de déplacement des anions, en « absorbant » les cations qu'il rencontre et que le front du dépôt se comporte comme une nouvelle cathode. La comparaison entre les pentes de chronopotentiogrammes ne donne aucune prédiction sur le succès ou l'échec de nos dépôts. La pente de nucléation est plus élevée avec flash d'or ($7,68mV/s$) que sans flash ($2,1mV/s$).

Ce résultat confirme le rôle de l'or sur les mécanismes de nucléation déjà observés par I.Kanté sur l'étain [137].

La figure IV.17 présente au microscope optique le début de la croissance au niveau de la cathode. Cette croissance (partie sombre) est continue et apparaît au-delà du potentiel de nucléation E^* . On n'observe pas de variation significative avec et sans or.

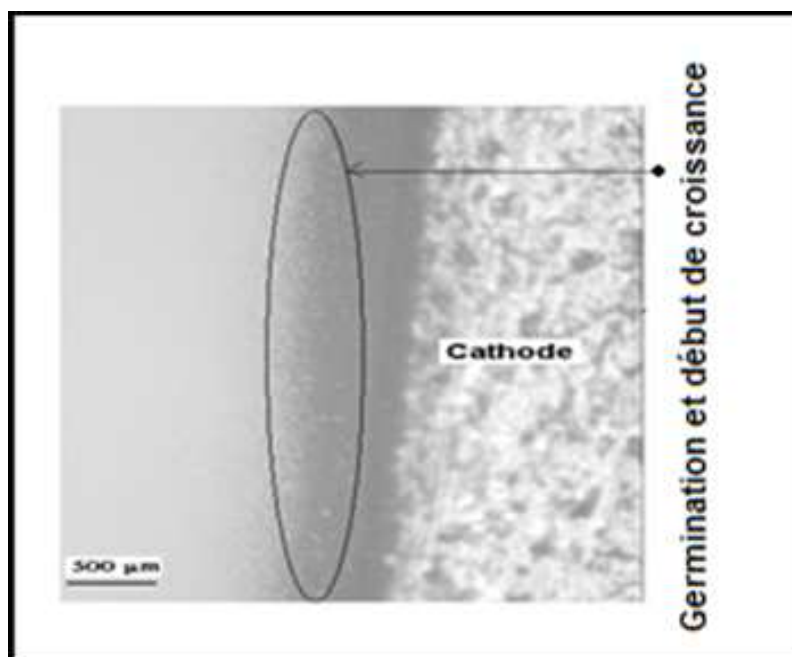


Fig.IV.17: Image obtenue par MO lors de l'apparition des premiers germes de zinc électrodéposé à $J=26\text{mA}/\text{cm}^2$

Les courbes de la figure IV.18 montrent que le potentiel de nucléation augmente linéairement avec la densité de courant. Cette droite présente une pente de l'ordre de $5,61\text{ mV}\cdot\text{cm}^2/\text{mA}$ pour le dépôt avec présence de flash d'or de 2nm (figure IV.18a) et de $3,79\text{ mV}\cdot\text{cm}^2/\text{mA}$ pour le dépôt sans flash d'or (figure IV.18b). Dans la limite de l'intervalle de densité de courants de croissances étudiées, ces courbes permettent de prévoir la valeur du potentiel de nucléation. Cependant, les études ont montrés qu'il était difficile de réaliser des dépôts à potentiel constant. Conformément aux travaux précédemment menés sur l'étain [137]. On constate que l'évolution du potentiel est linéaire en fonction de densité de courant J (donc de la mobilité des ions).

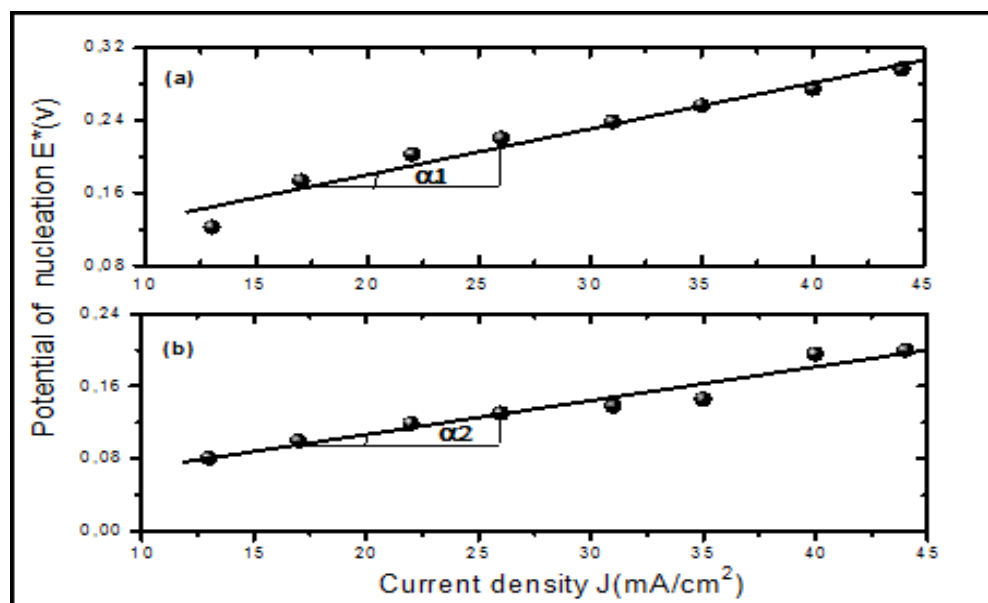


Fig.IV.18: Courbes de variations de potentiels de nucléations E^* pour substrat (avec (a) et sans (b) flash d'or de 2nm)

Les figures IV.19a et 19b présentant respectivement les courbes de l'évolution du temps de Sand pour les dépôts avec et sans flashes d'or, ont des aspects similaires, ils montrent que le temps de Sand décroît en fonction de la densité de courant comme l'inverse du carré de la densité de courant. La présence des clusters d'or sur le substrat diminuent le temps de Sand 'ts' en diminuant ainsi la durée de début de croissance.

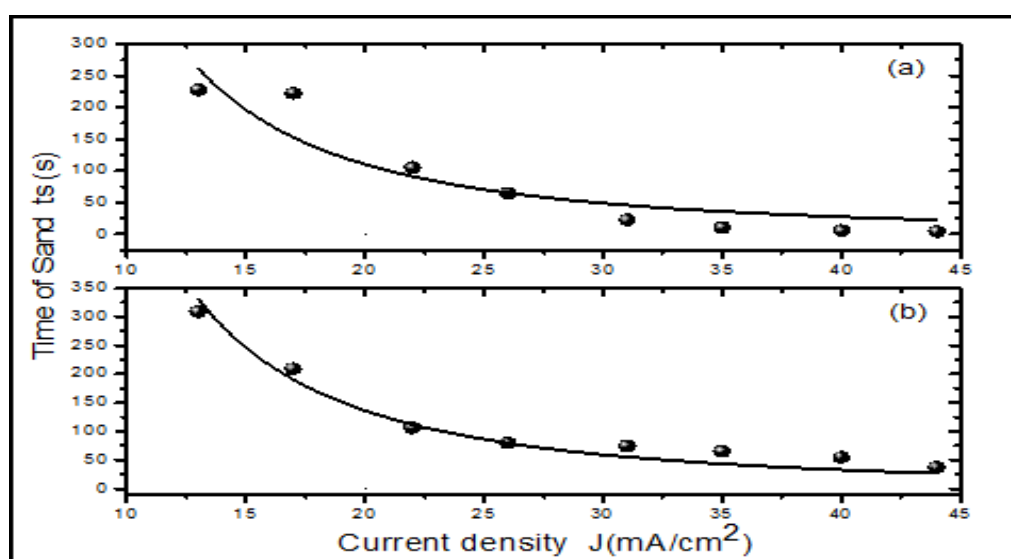


Fig. IV.19: Courbes de variations de temps de Sand ts pour substrat (avec(a) et sans(b) flash d'or de 2nm).

Donc l'équation (IV.5) de la variation du temps de Sand, obtenu à partir du modèle de croissance établi par Chazalviel [138,139] est vérifiée expérimentalement et que la courbe de la figure IV.19 ci-dessus est conforme au résultat attendu.

Seconde partie : Croissance du dépôt.

Après le point B(t_s , E^*) il s'installe un régime presque stationnaire, entraînant une croissance continue du dépôt. Le potentiel mesuré entre l'anode et la cathode n'est corrélé à aucun modèle, il est fonction du courant mais aussi des mécanismes de croissance et des instabilités de surface. On constate que le potentiel de croissance reste quasiment constant durant la croissance, ce qui nous permet de penser que la résistance de l'électrolyte reste constante et que la taille de grain n'évolue pas lorsque l'on se rapproche de l'anode. Toutefois on constate que le potentiel de croissance est, à densité de courant égale, sensiblement plus bas pour les dépôts sans substrat recouvert de clusters d'or.

IV.3.1.2 Caractérisation structurale et morphologique d'agrégats électrodéposés.

➤ **Caractérisation par diffraction des rayons X en incidence rasante**

L'analyse par diffraction des rayons X en incidence rasante montre les dépôts de zinc parfaitement cristallisés et ceci quelque soit la densité de courant et le substrat. La figure IV.20 présente les diffractogrammes réalisés sous 26 mA/cm^2 avec (a) et sans (b) flash d'or. On observe la présence des différents pics caractéristiques du zinc (002), (100), (101), (102), (103) et (110). L'observation des pics d'or (figure IV.20a) sont due à la présence des clusters d'or non percolés de 2 nm .

Le calcul de la taille moyenne des grains Zn(101) donne une valeur de l'ordre de $72,5 \text{ nm}$ pour un dépôt sans flash d'or et de $129,5 \text{ nm}$ avec flash d'or. Les mêmes pics ont été observés pour d'autres densités de courant que celle de 26 mA/cm^2 , mais cette dernière est choisie à titre de comparaison.

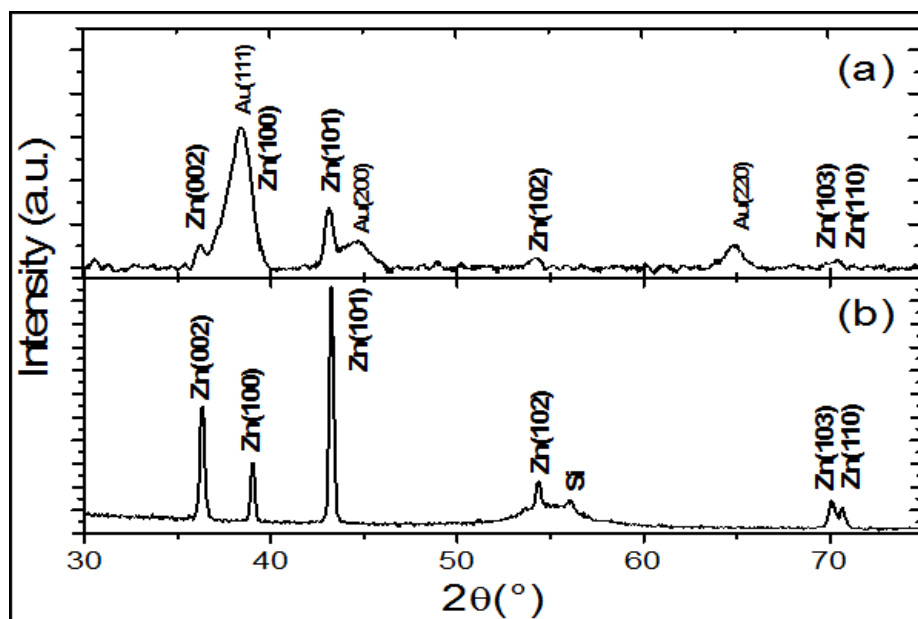


Fig. IV.20: GIXD des surfaces de Zn sur Si(111)
(a) avec et (b) sans flash d'or de 2nm.

La réalisation des couches de ZnO est obtenue par oxydation de films nanométriques de zinc à une température de 450°C pendant deux heures à l'air ambiant. En deçà de cette température, on obtient encore la présence de quelques pics de zinc. La figure IV.21 présente les diffractogrammes des films de ZnO élaboré avec une densité de courant $J = 26 \text{ mA/cm}^2$, oxydés suivant les conditions citées précédemment.

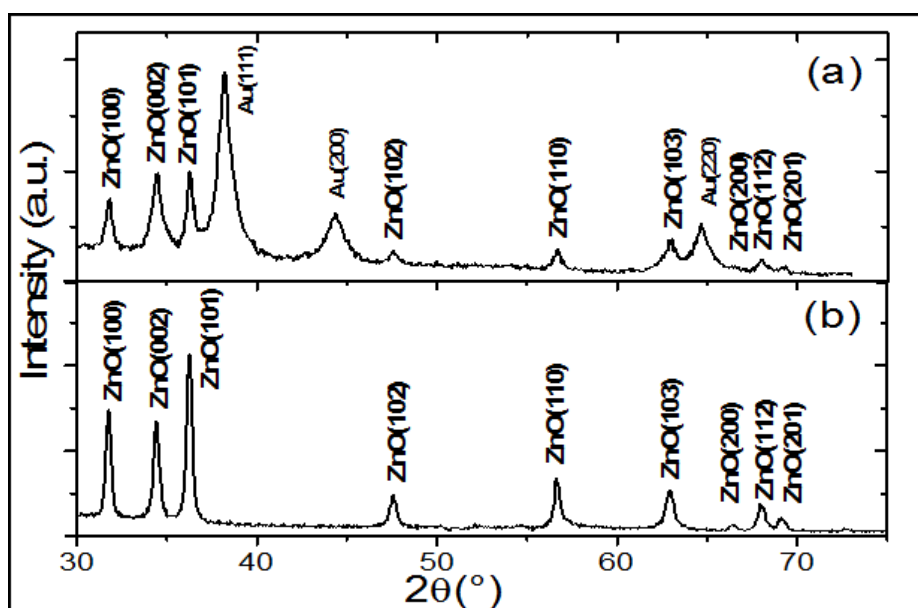


Fig. IV.21: GIXD des surfaces de ZnO sur Si(111)
(a) Avec et (b) Sans flash d'or de 2nm.

La figure IV.21a et b présentent respectivement les spectres DRX de films de ZnO avec et sans flash d'or. Les films sont de nature polycristallin. Les pics (100), (002) et (101) sont caractéristiques des plans d'une structure hexagonale wurtzite de ZnO.

Les pics d'or présents sur la figure IV.21a sont attribués aux clusters d'or. La taille moyenne des grains de ZnO (101) pour un dépôt sans présence de clusters d'or de 2nm est de 39,1 nm et celle des grains avec clusters d'or est de 32,1 nm.

L'évolution des caractéristiques des films de ZnO sans flash d'or sous différentes densité de courants sont reportées dans le Tableau IV.2.

Densité de courant d'électrodeposition J[mA/cm ²]	Taille des grains D [Å]	Paramètres de mailles
		(a=b)[Å]
17	268	3.24759
26	391	3.25288
35	391	3.25580
44	268	3.25620

Tab. IV.2: Paramètre de maille et taille des grains calculés pour des échantillons déposés à différentes densités de courants J.

La taille moyenne des grains montrée dans le tableau ci-dessus calculée à partir de la relation de Scherrer est presque la même pour les densités de courants situées dans l'intervalle de 17 mA/cm² et 44 mA/cm², la différence entre ces valeurs n'est pas vraiment significative, cela nous laisse dire que la densité de courant influe sur la vitesse de croissance du dépôt mais pas sur la taille des cristallites, par contre on remarque que les valeurs des paramètres de maille a et b extraites des diffractogrammes sont supérieures à celle observée classiquement pour ZnO qui est de $a = b = 3,2498 \text{ \AA}$ [140], sauf pour celle qui a été déposée à 17mA/cm². Cette différence est significative, elle peut être due à plusieurs facteurs:

- La différence des paramètres de maille entre le substrat et ZnO.
- La présence d'impuretés dans la structure cristalline du dépôt.
- La présence de contraintes liées à la méthode de fabrication utilisée.

On observe sur la figure IV.22 que le paramètre de maille augmente avec la densité de courant. Le paramètre de maille observé pour une densité de courant de $17\text{mA}/\text{cm}^2$ est sensiblement proche de la valeur théorique alors que dans le cas des autres densités de courant ce paramètre est légèrement supérieur. Ceci confirme que les conditions opératoires influent sur les paramètres de mailles [136].

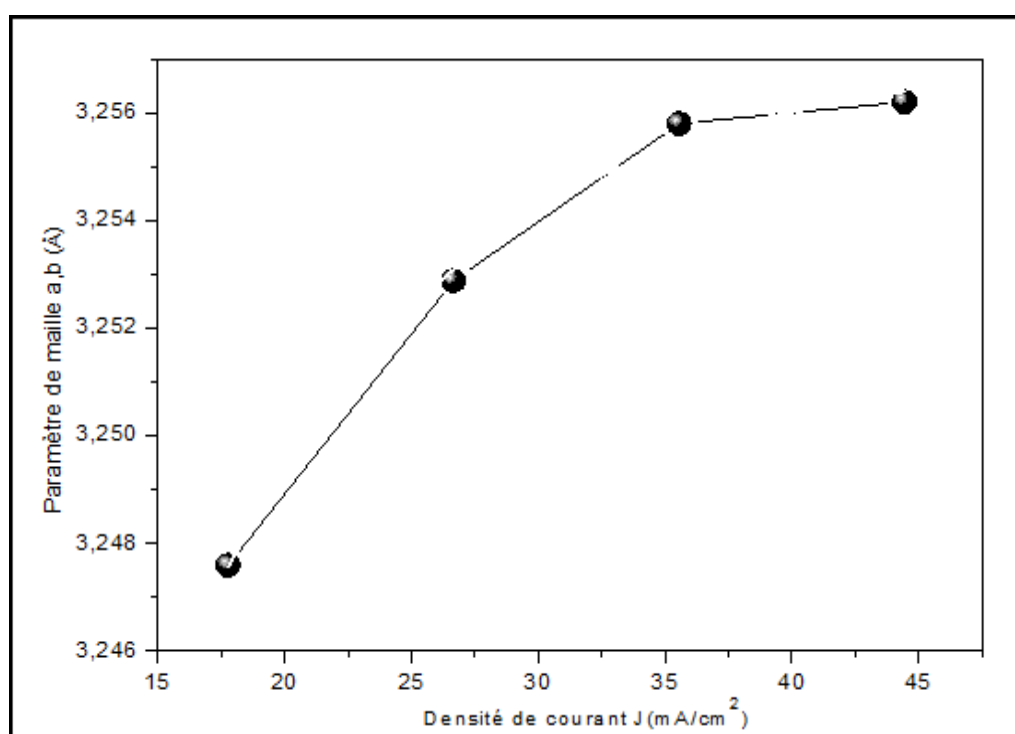


Fig.IV.22: Variation de paramètre de maille en fonction de densité de courant pour le cas du substrat sans flash d'or de 2nm sur Si(111).

La mesure de la taille moyenne des grains pour les différents pics caractéristiques de ZnO reportées dans le Tableau IV.3, montre que celle-ci est presque homogène en dimension (entre 30 et 45nm). Cette observation nous donne une information sur la forme des grains. Ce qui tend à confirmer l'hypothèse de grains sphériques ou de forme proche. La grande dispersion observée pour le pic (200) est due à sa faible intensité relative.

Pos. [°2Th.]	(h k l)	FWHM [°2Th.]	Rel. Int. [%]	Cryst.size [nm]
31,7650	(100)	0,3936	61,00	38,6
34,4516	(002)	0,3936	51,53	39,9
36,2691	(101)	0,3936	100,00	39,1
47,5917	(102)	0,3936	21,59	40,6
56,6493	(110)	0,3936	28,48	42,2
62,9392	(103)	0,3936	25,72	43,5
66,4369	(200)	0,2952	4,79	82,6
68,0139	(112)	0,4920	19,06	30,7
69,1519	(201)	0,3936	10,39	45,1

Tab. IV.3: Taille de grain calculée en fonction de l'angle de diffraction considéré, dépôt réalisé sur de Si(111) sans flash d'or avec une densité de $26\text{mA}/\text{cm}^2$.

➤ **Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage(MEB).**

La figure IV.23 obtenue par MEB, présente un film de ZnO réalisé avec une densité de courant de $26\text{mA}/\text{cm}^2$. On observe des grains de ZnO avec une taille de l'ordre de 47.2nm .

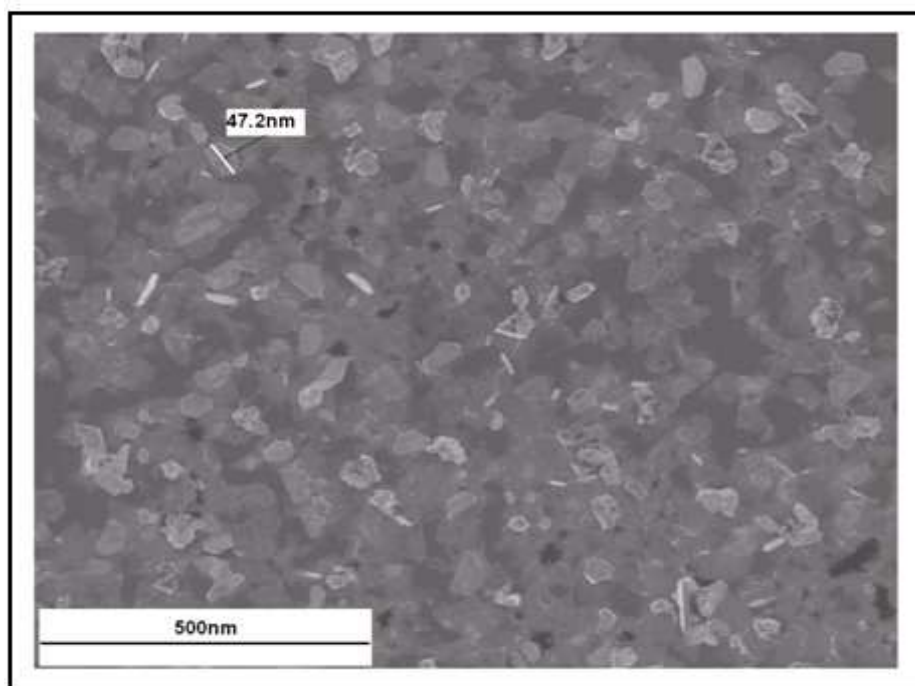


Fig. IV.23: Image SEM de ZnO électrodéposé sur substrat Si(111) sans flash d'or de 2nm à $J=26\text{mA}/\text{cm}^2$

➤ **Observation par Microscopie à Force Atomique (AFM)**

La Figure IV.24 montre l'image obtenue par AFM d'un film de ZnO précédemment observé. L'image montre que les grains de ZnO sont uniformes et sphériques avec une faible agglomération, néanmoins on voit des petites variations dans l'épaisseur (contraste observé) des dépôts. Ceci est dû à mon avis au temps d'écoulement pendant la déposition qui est de 800s, c'est un temps qui nous permet d'avoir un dépôt plus dense. La taille moyenne des grains calculée par le logiciel de traitement est estimée à 48nm. Ces résultats sont tout à fait en accord avec ceux obtenus à partir de l'étude faite au MEB et GIXD.

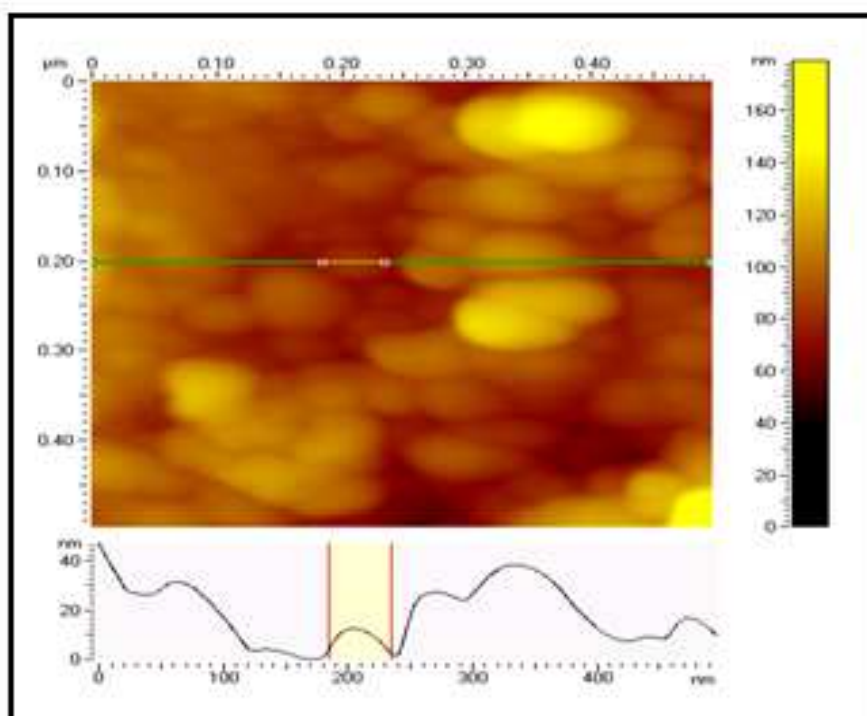


Fig.IV.24: Image AFM de ZnO électrodéposé sur Si(111) sans flash d'or de 2nm à $J=26\text{mA/cm}^2$.

IV.3.2. Dépôt à densité de courant constante sur un substrat de verre.

IV.3.2.1. Mécanismes de croissances.

Cette étude a été effectuée pour des densités de courant comprises entre 1 à 23.33mA/cm². Lors des premières études, une croissance de type fractal était visée. Dans le paragraphe IV.2, nous avons montré que la vitesse de croissance était en fonction du courant établi entre l'anode et la cathode, et en conséquence de la densité de courant.

Lorsque la densité de courant est très faible c'est-à-dire en dessous de $1,5\text{mA}/\text{cm}^2$, la vitesse de croissance est très peu élevée. Le dépôt obtenu, très souvent sous forme de monocristaux, croit très lentement et reste confiné au voisinage de la cathode. Autrement dit, le temps nécessaire à l'obtention d'un dépôt de quelques nanomètres peut atteindre ici, quatre heures. Sur certains dépôts, on constate un arrêt de la croissance et l'apparition d'une bande autour de ce dépôt. Bien que quasiment présent sur les faibles densités de courant, ce phénomène apparaît sur quelques cas de densités de courant supérieures. La figure IV.25 montre une image obtenue en Microscopie Optique lors de cette formation de bande "d'anti-croissance" pour une densité de courant de l'ordre de $4,5\text{ mA}/\text{cm}^2$. Trois hypothèses ont été émises pour expliquer ce phénomène :

- la formation est liée aux zones de charge d'espace qui sont de plus en plus grandes avec ces densités de courant. En effet, le ralentissement de la vitesse de croissance provoque un éloignement du front anionique dans la cellule et la réapparition de la zone de charge d'espace n'entraîne plus un confinement du potentiel au voisinage de la croissance. Comme la densité de courant est faible, il arrive un moment où le champ électrique E formé est faible par rapport à la zone d'espace de charge associé à E^* , conduisant à l'interruption de la nucléation.
- la vitesse est si faible que l'on forme autour du dépôt une zone où les amas ne se déplacent pas assez vite provoquant ainsi finalement une zone neutre autour du dépôt déjà obtenu.
- Une oxydation se produit autour du dépôt stoppant la croissance.

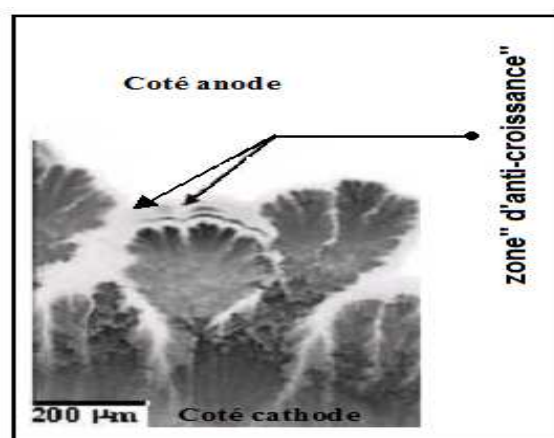


Fig.IV.25: Formation d'une zone qui empêche la continuité de la croissance [141].

Pour les densités de courant supérieures à $23.33\text{mA}/\text{cm}^2$, la vitesse de croissance devient élevée, provoquant un phénomène de décrochage de la couche déposée. A ces vitesses, il apparaît souvent des aiguilles ou des croissances en volume 3D (figure IV 26). Le dépôt se retrouve "flottant" entre le substrat et la lame supérieure de la cellule. Il devient alors irrécupérable à l'ouverture.

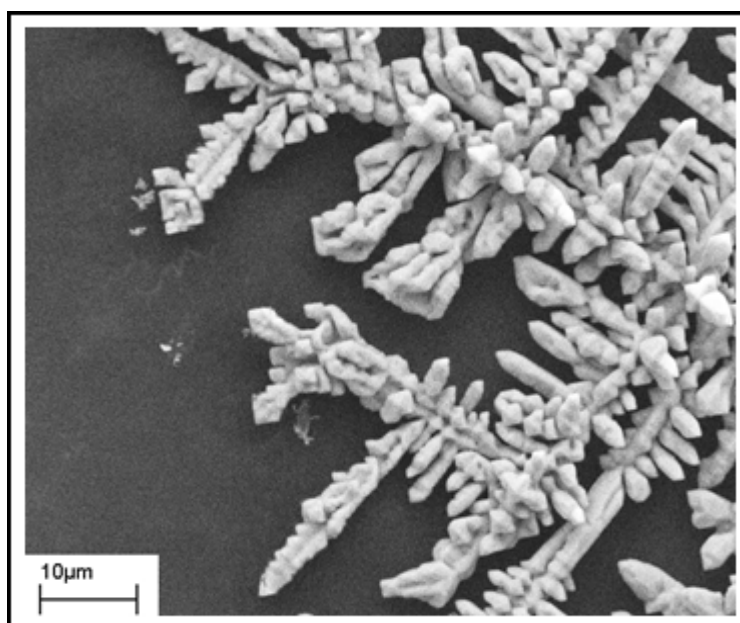


Fig.IV.26: Aiguilles de zinc obtenues pour des vitesses de croissance élevée ($>23.33\text{mA}/\text{cm}^2$)

Ce problème de décrochage semble être lié à la taille des grains constituant le dépôt et au processus de nucléation-croissance favorisant cet état de fait à ces densités de courant. Le champ électrique responsable de la formation de germe est aussi plus élevé par rapport à E^* et le temps de nucléation est minimal. Une partie importante de ce champ joue un rôle de moteur de coalescence des cations de zinc conduisant à la formation de germes plus gros. Ce processus se traduit par cette formation d'aiguilles correspondant au minimum d'énergie d'organisation de ces germes. Les temps de dépôt sont de l'ordre de quelques secondes à quelques dizaines de secondes pour ces densités de courant.

Dans la gamme de densité de courant variant entre 6.66 et $20\text{mA}/\text{cm}^2$, deux morphologies de dépôt sont obtenues : une couche continue ou une couche fractale. Les figures IV.27.a et IV.27.b montrent des photos en Microscopie Optique du dépôt pour les densités de courant de $6.66\text{mA}/\text{cm}^2$ et $16.66\text{mA}/\text{cm}^2$.

Après un grand nombre de tentatives, il apparaît que les dépôts présentent un aspect fractal pour des densités de courant comprises entre 6.66 à 12.22 mA/cm² et des couches continues pour celles comprises entre 16.66 et 20 mA/cm² (figure IV.27.b).

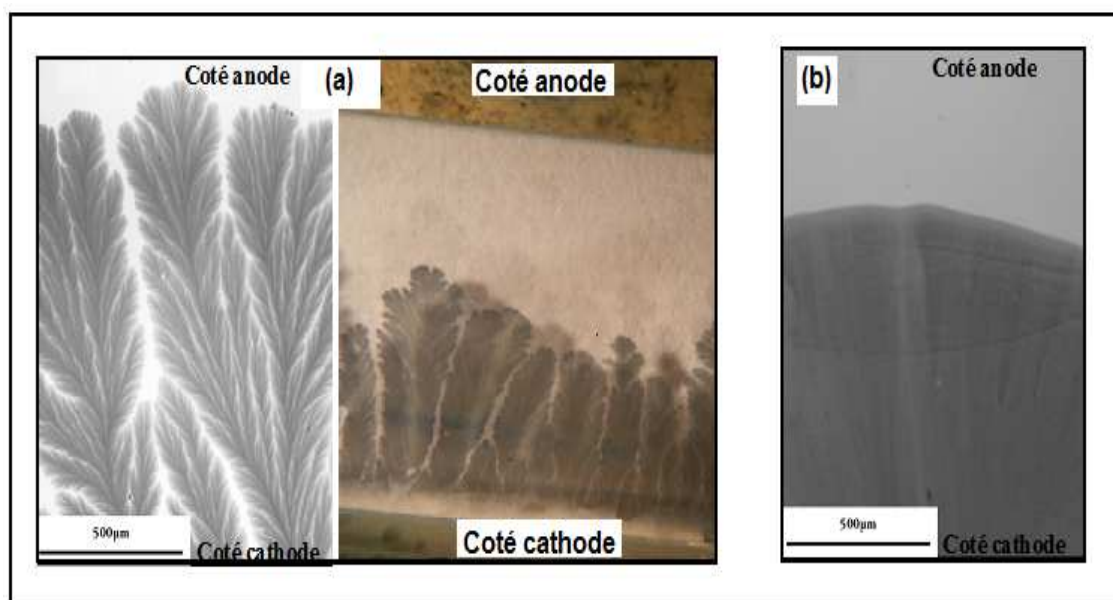


Fig IV.27: Images en Microscopie Optique des dépôts obtenus à deux densités de courant J : (a) $J = 6.66 \text{ mA/cm}^2$, (b) $J = 16.66 \text{ mA/cm}^2$.

Dans la gamme de densité de courant comprise entre 1 et 25 mA/cm², nous avons observé quelques échecs. En effet, malgré les conditions optimales des paramètres de dépôt, les croissances conduisaient à d'autres formes que celles obtenues sur les figures IV.25. Cette observation a été faite sur environ 5 % des cas. Le constat de ce phénomène nous a conduits à étudier les courbes des chronopotentiogrammes.

Cette étude a été d'abord réalisée sur des échantillons obtenus à 6.66 et 7.77 mA/cm² avant d'être étendue à toutes les densités de courant de dépôts.

Une analyse statistique des chronopotentiogrammes reposant sur une centaine d'échantillons étudiés a été effectuée.

Cette étude statistique a permis de relever quelques observations :

- Pour la première pente :

La comparaison de la variation du potentiel par rapport au temps (pente des chronopotentiogrammes: dV/dt) donne une valeur de pente de l'ordre de

26.62 mV/s pour une densité de courant de 20 mA/cm². Cette dernière permet d'atteindre rapidement le potentiel E*. L'étude a montré que la pente ne doit pas être inférieure à 1.016 mV/s qui correspond à la densité de courant 6.66 mA/cm². L'analyse a également permis de déterminer que les dépôts fractals ont un potentiel E* compris entre 0.4V et 0.65V. Les couches continues sont obtenues pour E* compris soit entre 0.8V et 1.1V.

Dans la gamme des potentiels au temps de Sand inférieurs 0,35 V, les dépôts sont obtenus sous la forme de bandes légères confinées au voisinage de la cathode. Quand ce potentiel (U_{Sand}) est supérieur à 1,5V, il apparaît dans la cellule d'électrolyte un dégagement gazeux qui est probablement de l'hydrogène. Lors de leur propagation, ces bulles détruisent le début du dépôt amorcé.

- Pour le régime quasi-stationnaire :

Il s'avère nécessaire d'avoir une durée minimale de 800s pour obtenir un dépôt compris entre 2 et 8 mm pouvant être ainsi analysable ex situ.

Le tableau IV.4 présente les densités de courant qui ont été généralement utilisées durant cette étude. Ces densités de courant J correspondent à une gamme pour laquelle le potentiel de fin de nucléation à (t_s) est compris entre (0.4 et 0.93V).

L'étude des chronopotentiogrammes en fonction des densités de courant imposées J permet de relier les paramètres opératoires à la morphologie des croissances. La figure IV.28 présente les courbes pour les densités de courant comprises entre 6.66 mA/cm² et 20 mA/cm².

<i>Courant imposé μA</i>	<i>Densité de courant (mA/cm²)</i>
15	6.66
27	12.22
37	16.66
45	20

Tab. IV.4. Identification des courants utilisés en densités de courants.

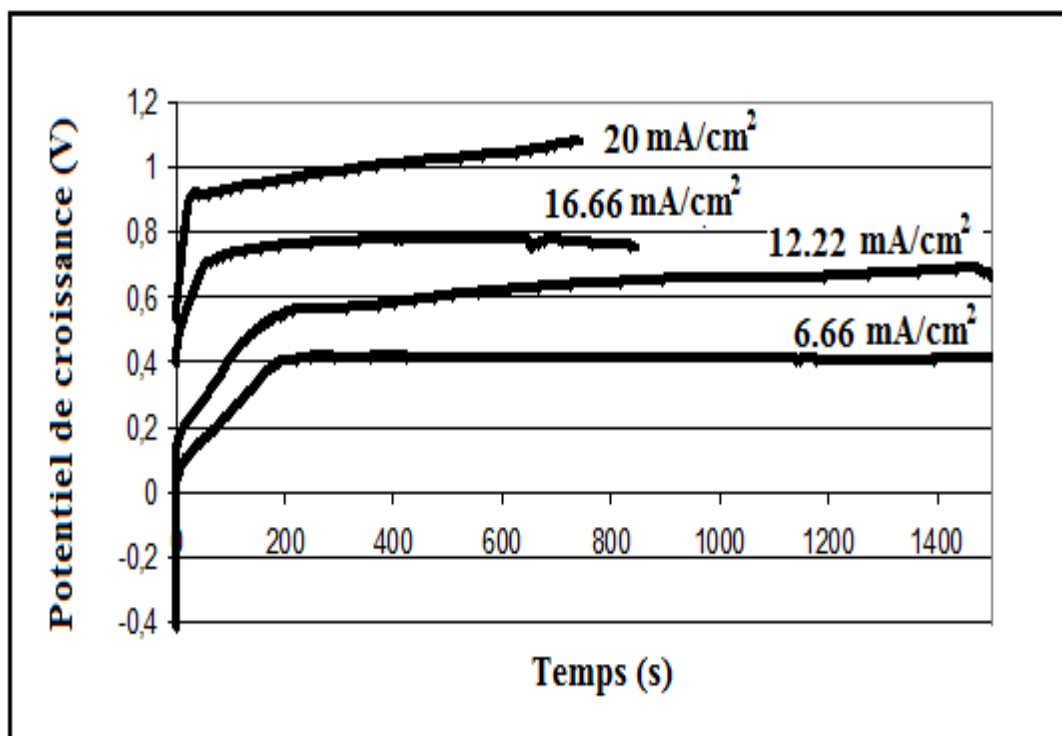


Fig.IV.28. Chronopotentiogrammes pour différentes valeurs de densité de courant de dépôt.

Ces courbes montrent que le potentiel (E^*) correspondant au changement de pente au temps de Sand et le temps de Sand (t_s) évoluent en fonction de la densité de courant. La figure IV.29 montre que le temps de Sand décroît en fonction de la densité de courant comme l'inverse du carré de la densité de courant. Ce résultat, qui est en bon accord avec la formule de Sand représenté par l'équation (IV.4), montre également que le temps de nucléation diminue avec cette densité de courant. La même étude montre que le potentiel de nucléation (E^*) suit une loi de croissance linéaire en fonction de la densité de courant (figure IV.30). Cette droite présente une pente de l'ordre de $0,039 \text{ V.cm}^2/\text{mA}$. Il est à remarquer que cette courbe devrait permettre la mesure du potentiel de nucléation, nécessaire aux croissances.

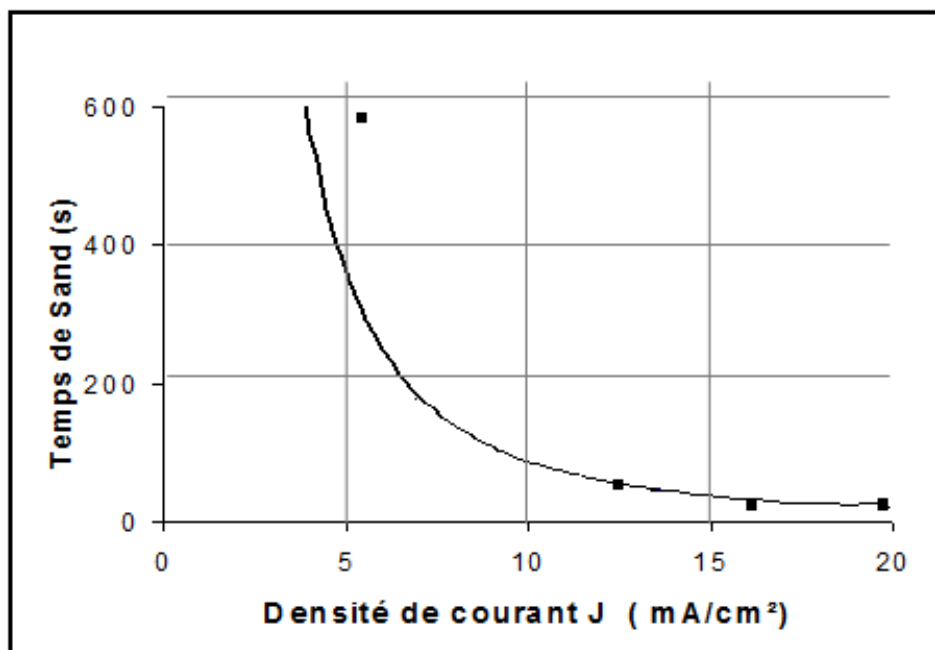


Fig.IV.29: Evolution du temps de Sand en fonction de la densité du courant imposée.

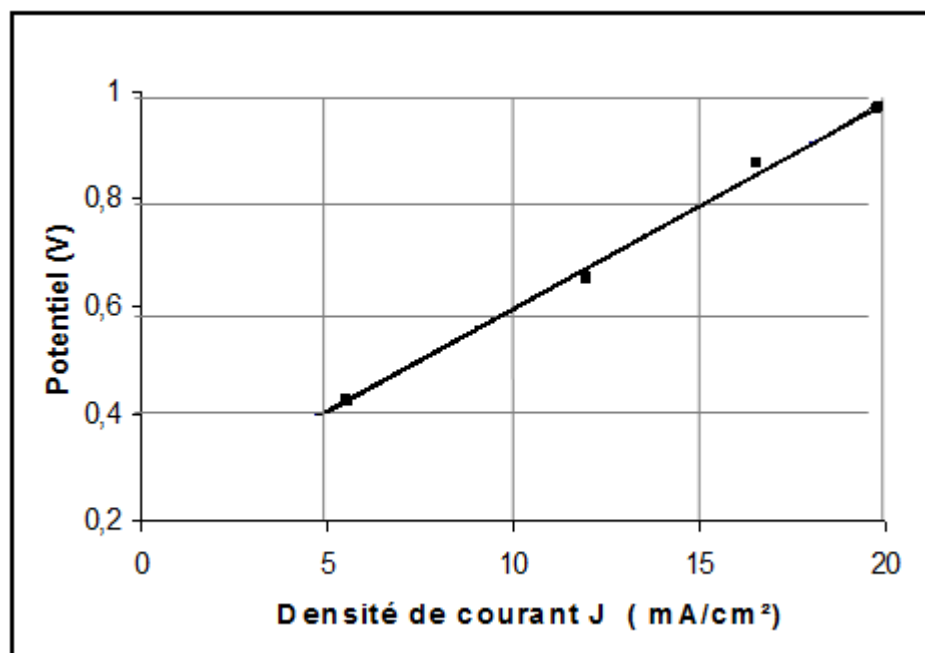


Fig.IV.30: Evolution du potentiel (E^*) au temps de Sand en fonction de la densité du courant.

IV.3.2.2 Influence de la concentration de l'électrolyte

Des études statistiques également ont été menées sur la réussite du dépôt en fonction de la concentration de l'électrolyte $ZnCl_2$. Les concentrations utilisées, en moles par litre (mol/l), sont respectivement 10^{-1} , $6 \cdot 10^{-2}$, $4 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-2}$ et 10^{-2} . Les essais ont été menés à $J = 6.66 \text{ mA/cm}^2$. L'analyse a déterminé les conclusions suivantes:

- pour les concentrations allant de 10^{-1} à $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, la gamme du potentiel E de réussite du dépôt est difficilement atteinte avec cependant un dépôt dense et de faible vitesse de croissance.
- pour une concentration 10^{-2} mol/l , le potentiel croît rapidement entraînant l'apparition d'un dégagement gazeux qui se propage dans la cellule d'électrolyse détruisant le dépôt obtenu.
- pour la concentration de $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, la gamme de réussite du dépôt est atteinte rapidement pour un taux acceptable supérieur à 90% d'obtention des dépôts. Une concentration de $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ de $ZnCl_2$ dans l'eau distillée paraît donc optimale pour notre étude.

IV.3.2.3 Croissances et contacts électriques.

Dans la perspective de l'utilisation des dépôts en tant que capteur, d'autres modes de contacts ont été mis en œuvre (figure IV.31). Des plots d'or ont été réalisés pour servir de contact électrique dans le cadre de la méthode des deux pointes.

Aucune variation notable des paramètres opératoires n'a été observée. La figure IV.32 montre le chronopotentiogramme correspondant au cas où des plots d'or ont été réalisés. Ces plots d'or (ou bande d'or) se comportent comme des cathodes lors des premières parties des expériences du dépôt. Des courts-circuits sont observés lorsque la couche déposée atteint les plots. Cependant, le dépôt peut se poursuivre en contournant les plots d'or, menant à un saut du potentiel sur la courbe de chronopotentiogramme.

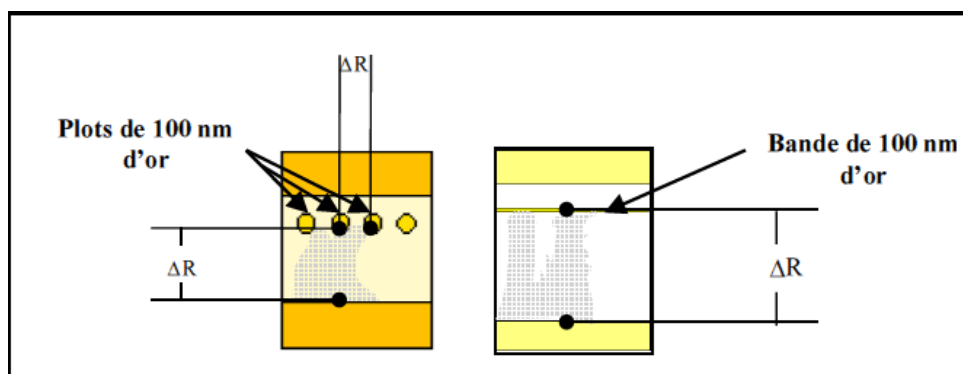


Fig. IV.31: Autres contacts dépôt d'or sur substrat.

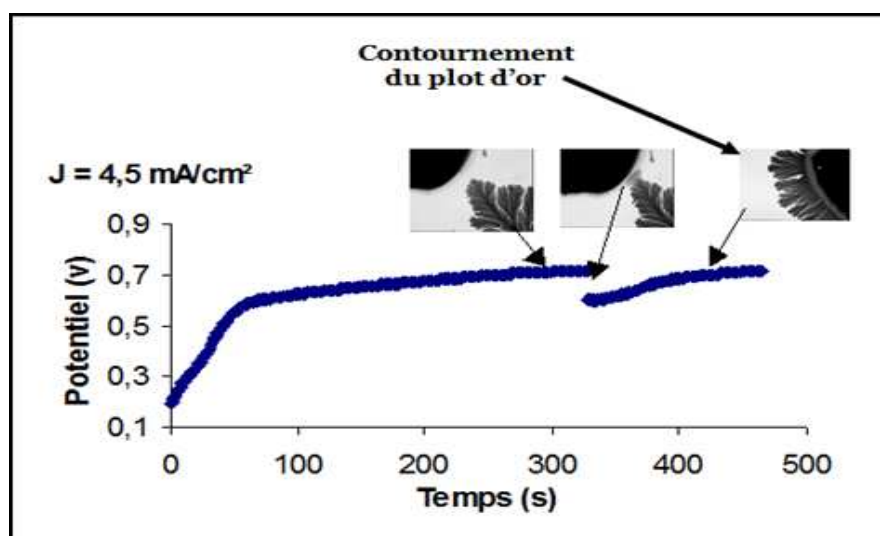


Fig IV.32: Evolution du chronopotentiogramme pour une cellule avec plots.

IV.3.2.4 Caractérisation structurale et morphologique d'agrégats électrocrystallisés

Cette partie est consacrée à l'étude morphologique et structurale des nanoagrégats de zinc. Les résultats expérimentaux seront présentés en fonction de la densité de courant utilisé.

➤ **Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage(MEB)**

Afin de contrôler la bonne qualité des dépôts obtenus par électrodéposition, tous les échantillons élaborés ont été caractérisés par MEB.

Pour des densités de courant très faible (inférieures à $1,5 \text{ mA/cm}^2$), on obtient des couches composées de gros grains d'environ 1 micromètre de diamètre (figure IV.33).

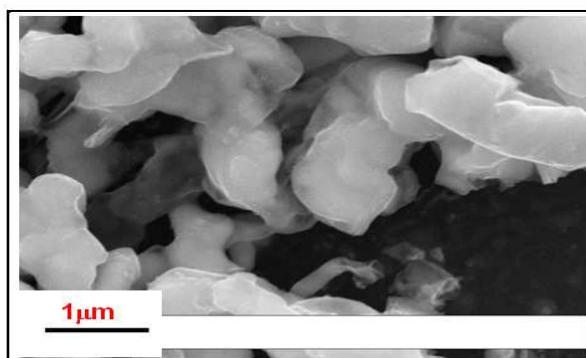


Fig.IV.33: Micrographie par MEB du dépôt quand $J < 1,5 \text{ mA/cm}^2$.

Pour des densités de courants comprises entre 6.66 et 12.22 mA/cm^2 , on réalise une croissance ayant une vitesse menant à la formation, dans de nombreux cas, d'une structure de caractère fractal (figure IV.34.a). L'observation par MEB des couches minces ainsi réalisées montre que celles-ci sont composées d'un tapis de grains de taille inférieure à 20 nm sur lequel des grains de tailles plus importantes ont germé (entre 40 nm et 100 nm) comme le montre la figure IV.34.b.

Pour des densités de courant comprises entre 16.66 et 20 mA/cm^2 (figure IV.35), les dépôts sont composés quasiment de grain de tailles inférieures 20 nm . Les images obtenues à différents agrandissements traduisent ce phénomène.

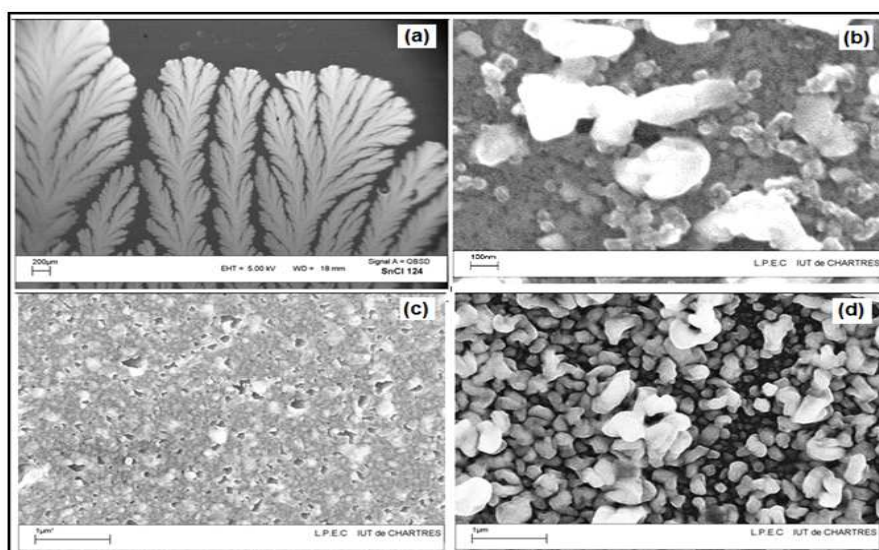


Fig IV.34: Micrographies MEB des dépôts de zinc obtenus à $J=6.66 \text{ mA/cm}^2$

- (a) Vue d'ensemble,
- (b) Observation générale à fort agrandissement,
- (c) Base de l'arbre fractal à faible agrandissement,
- (d) Pointe arbre à faible agrandissement.

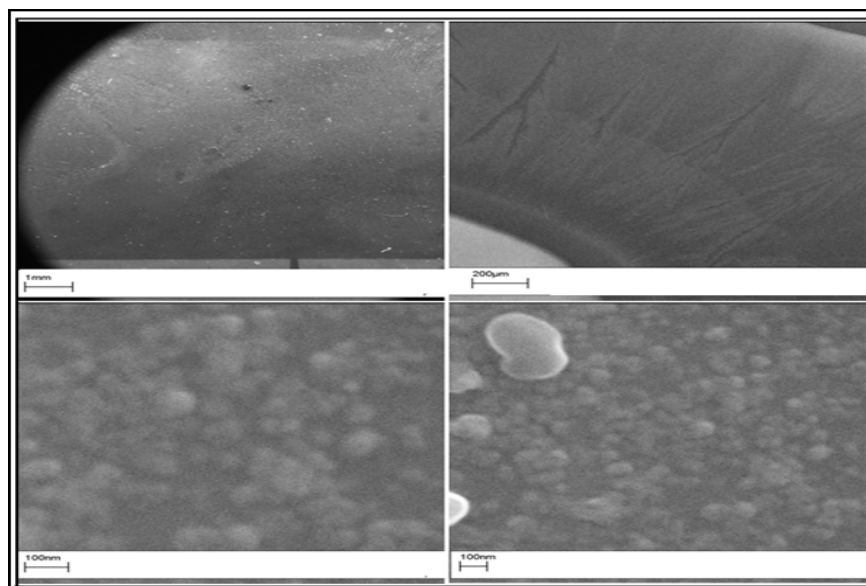


Fig. IV.35: Micrographies MEB des dépôts de zinc obtenus à $J=16.66 \text{ mA/cm}^2$:
(a) Vue d'ensemble,
(b) Observation générale à faible agrandissement,
(c) Base du dépôt à fort agrandissement,
(d) Pointe du dépôt à fort agrandissement.

Ces images MEB montrent que les couches électrodéposées sont constituées d'un tapis de grains très fins, dont la mesure est impossible au microscope par balayage, sur lequel de gros grains ont quelques fois germé. Ces grains de quelques dizaines de nanomètres, dont certains sont connectés présentent une structure en 3D.

Pour les structures fractales, ces grains de quelques dizaines de nanomètres, ne sont pas présents sur toute la sous-couche. Ainsi on remarque:

- leur absence à la base de l'arbre (correspondant au côté de la cathode)
- leur présence (non percolés entre eux) en milieu des arbres (figure IV.34.c)
- leur densification en bout d'arbres (côté anode, figure IV.34.d).

Cette présence de gros grains s'accompagne souvent de la formation de grains en 3D et d'aiguilles (Figure IV.36).

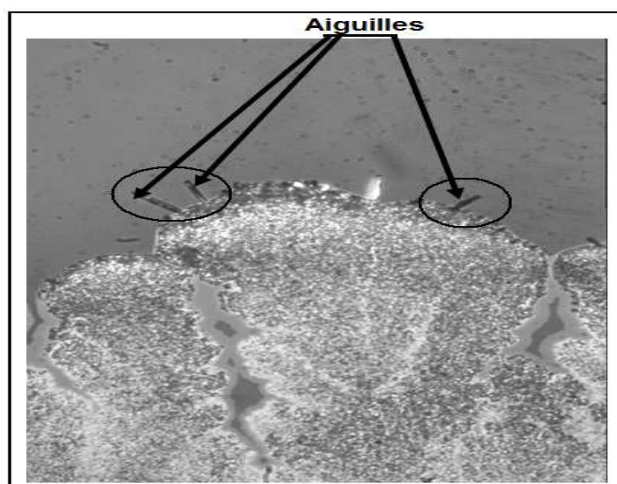


Fig.IV.36: Micrographie optique de l'extrémité du dépôt quand $J = 6.66 \text{ mA/cm}^2$.

➤ **Observation par Microscopie à Force Atomique (AFM)**

Afin d'estimer la hauteur des grains composant les couches obtenues avec une densité de courant comprise entre 1 et 25 mA/cm^2 , nous avons effectué une étude par AFM. Les résultats montrent que les dépôts se composent d'un tapis de grains réguliers et uniformes. Les grains composant celui-ci sont d'environ 7 nm de hauteur et moins de 20 nm de largeur. L'image AFM (figure IV.37) de la nanostructure fournit une hauteur de grain comprise entre 5 et 20 nm .

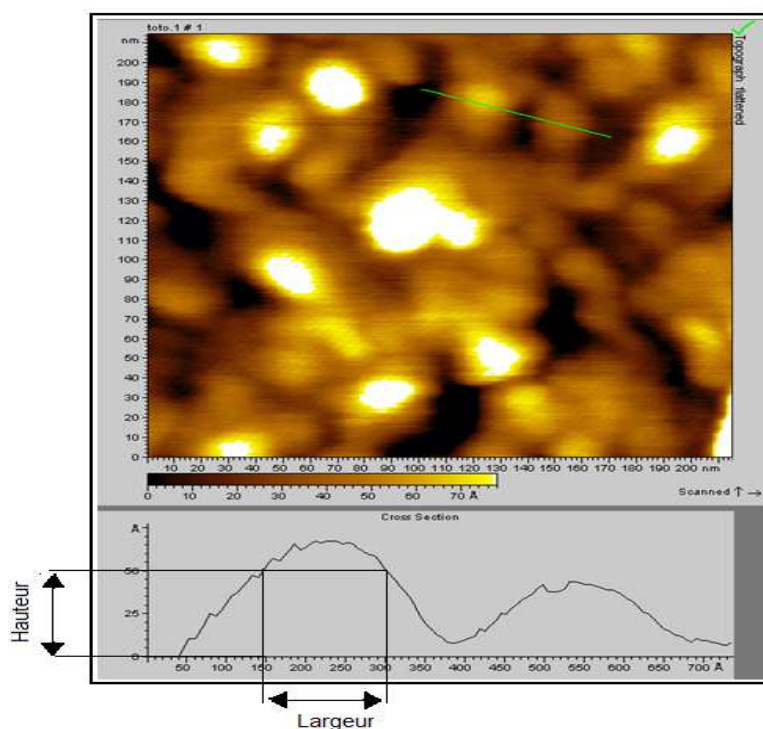


Fig. IV.37: Micrographies AFM d'un dépôt ($J = 6.66 \text{ mA/cm}^2$).

➤ Microscopie Electronique à Transmission

L'étude morphologique et structurale nous a conduit à étudier nos dépôts par MET dans le but de confirmer la taille des grains de la sous-couche et leurs structures.

Des densités de courant de l'ordre de 6.66 mA/cm^2 et 16.66 mA/cm^2 ont été retenues pour cette étude.

Les figures IV.38a et IV.38b montrent des images en MET des dépôts. Elles permettent d'observer, à différents agrandissements, le tapis de petits grains composant les dépôts. Les amas présentent une taille de l'ordre de 8 nm en moyenne. Ils correspondent à la sous couche des dépôts. La présence de particules d'or, montrée par une flèche sur la figure IV.38.a, correspond au "non-recouvrement" de la couche de zinc déposée sur le substrat.

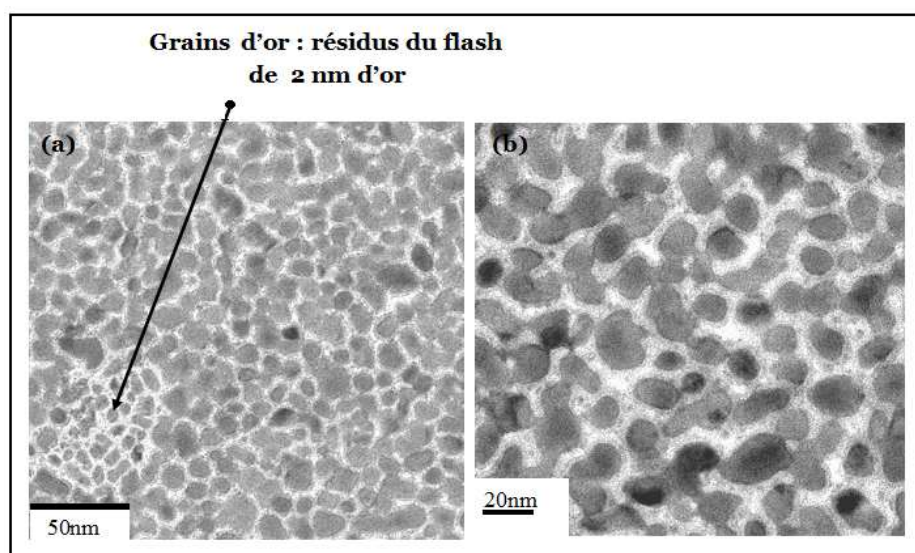


Fig. IV.38: Micrographies MET des dépôts de zinc par électrodéposition obtenues à: (a) 6.66 mA/cm^2 , (b) 16.66 mA/cm^2 .

➤ Diffraction des rayons X en incidence rasante

Les analyses par diffraction des rayons X en incidence rasante montrent la composition des dépôts d'agrégats de zinc obtenue sur le substrat de verre.

Pour un dépôt réalisé à 6.66 mA/cm^2 , le diffractogramme (figure IV.39) montre la présence des pics (111) et (200) correspondant au flash de 2 nm d'or. Les autres pics indexés sur ce même diffractogramme montrent que ces dépôts sont constitués de zinc pur caractérisé par les pics (002), (100), (101) et (102).

La taille moyenne des grains de zinc calculée à partir de la relation de Scherrer pour une densité de courant $J=6.66 \text{ mA/cm}^2$ est estimée à 30 nm .

Le calcul des paramètres de maille est donné dans le tableau IV.5. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la théorie.

Composés	Au (cubique)	Zn (hexagonale)
Valeurs théoriques (nm)	$a=0,4078$	$a=2,6649$ $c=4,9468$
Valeurs expérimentales (nm)	$a=0,409$	$a=2,6604$ $c=4,9418$

Tab. IV.5: Paramètres de mailles du dépôt à $J = 6.66 \text{ mA/cm}^2$.

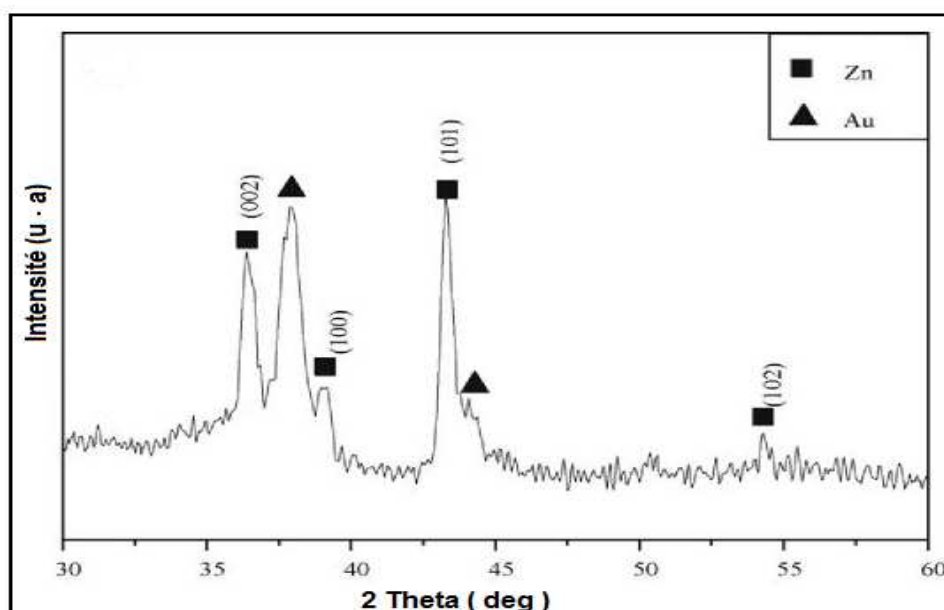


Fig. IV.39: Spectres de diffraction de rayons X en incidence rasante des dépôts obtenus à : $J = 6.66 \text{ mA/cm}^2$

IV.4. Analyse structurale et morphologique des nanoagrégats de ZnO

L'oxydation de zinc à l'air libre paraît difficile même impossible, c'est pour cela que nous avons choisi de réaliser des oxydations par des recuits aux températures comprises entre 400 et 450°C (température de fusion de zinc 420°C) durant 2 heures. Par la suite cette étude a été effectuée dans la même gamme de température

durant 1 heure sous atmosphère d'oxygène. Cette méthode d'oxydation entre dans la perspective de déterminer les conditions opératoires d'obtention des nanoagrégats de dioxyde de zinc. Cette étude a été effectuée sur un dépôt réalisé à 6.66 mA/cm^2 .

IV.4.1. Analyse morphologique par le MEB.

Cette étude nous permet d'effectuer un contrôle sur la qualité des nanoagrégats après oxydation. Une première observation à l'œil permet de déterminer si les couches électrodéposées sont oxydées. Cette oxydation se traduit par un changement de la couleur du dépôt qui passe d'un état grisâtre à transparent.

L'observation au MEB des échantillons oxydés (figure IV.40) permet de déduire que, après un recuit effectué entre 450°C la sous-couche de petits grains et la couche de gros grains sont toujours présentes et que la taille des grains moyenne est estimée à 25 nm .

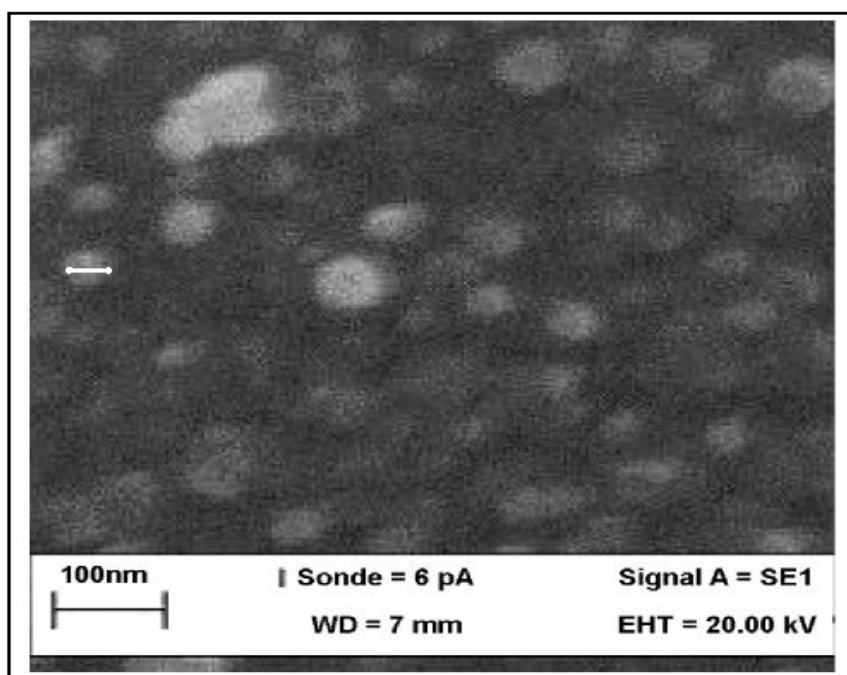


Fig.IV.40: Micrographie MEB d'un dépôt oxydé par un recuit pendant 2 heures sous atmosphère ambiante [142].

IV.4.2. Analyse morphologique par AFM.

Les images d'AFM (figure IV.41) des dépôts oxydés sous conditions citée en haut montrent également qu'il est constitué d'un tapis de grains très fins dont leurs

tailles sont estimées à 13nm recouvert à certains endroits de grains de taille plus importante d'environ 20nm .

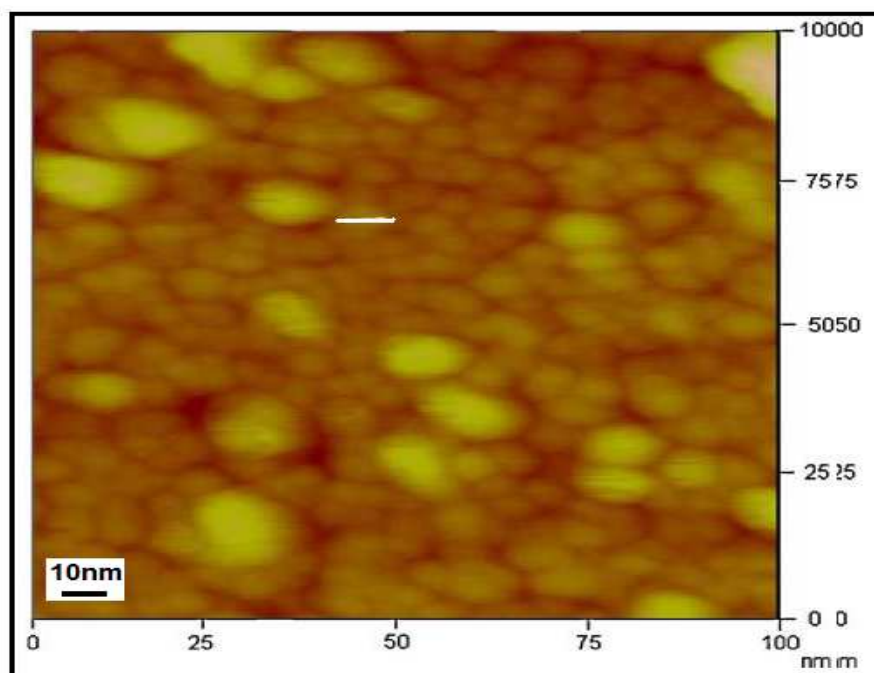


Figure IV.41. Micrographie AFM d'un dépôt oxydé par un recuit pendant 2 heures sous atmosphère ambiante.

IV.4.3. Analyse nanostructurale

Le diffractogramme de l'oxydation réalisée à 350°C durant 2 heures sous une atmosphère ambiante présente une faible réorganisation de notre échantillon avec l'apparition des pics caractéristiques du dioxyde de zinc (ZnO) avec la présence de quelques pics de zinc qui n'ont pas été suffisamment oxydés.

Les diagrammes de diffraction des études entre 400 et 450°C présentent une importante évolution vers la création de ZnO avec toutefois une tendance à l'amorphisation.

L'oxydation à 450°C durant 2 heures (figure IV.42) est caractérisée par une forte présence de pics de ZnO ((100), (002), (101), (102), (110)).

Afin de diminuer la température d'oxydation, une étude a été effectuée sous une pression partielle d'oxygène comprise entre 10 et 13 mbar . Elle montre que cette méthode permet de ramener la température d'oxydation entre 370 et 400°C .

On note aussi l'apparition des pics (111) et (200) caractéristiques d'or.

La taille moyenne des grains d'oxyde de zinc (ZnO) calculée à partir de la relation de Scherrer pour une densité de courant $J=6.66 \text{ mA/cm}^2$ est estimée à 15 nm

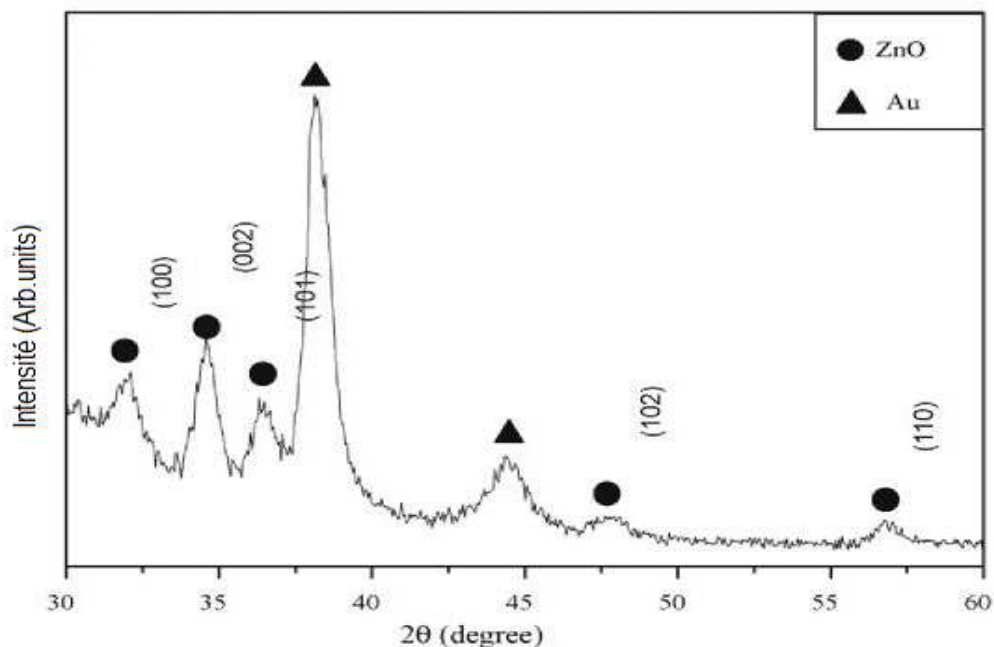


Fig IV.42: Spectres de diffraction de rayons X en incidence rasante d'un dépôt de ZnO.

Les paramètres de maille du zinc et l'oxyde de zinc calculés (tableau IV.6) sont en bon accord avec ceux de la théorie (JCPDS)

Composés	Zn	ZnO
Valeurs théoriques (nm)	$a=2,6649$ $c=4,9468$	$a=3,2498$ $c=5.2069$
Valeurs expérimentales (nm)	$a=2,6604$ $c=4,9418$	$a=3.2475$ $c=5.2051$

Tab. IV.6: Paramètres de mailles du dépôt oxydé à 2 heures à $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

IV. 5. Conclusion

Nous avons déterminé, dans ce chapitre les conditions d'élaboration des dépôts électrolytiques de zinc. Le modèle de diffusion de Chazalviel qui correspond le mieux à notre croissance électrochimique a été présenté. Le rôle du champ électrique ou de la densité de courant existant entre l'anode et la cathode, explique la nature granulaire des dépôts. Nous sommes arrivés par une voie électrochimique à élaborer des films nanométriques de zinc sur des substrats wafer de silicium type p et isolant (verre). Contrairement aux études menées sur le verre, le substrat Si(111) permet d'obtenir ce dépôt sans même introduire des clusters d'or. Les courbes de chronopotentiogrammes nous ont montré que le potentiel de nucléation est fonction de la densité de courant et de la surface du substrat et elles nous ont permis de déterminer la fenêtre des conditions opératoires optimales de réalisations des nanoagrégats métalliques:

❖ Pour un substrat de silicium.

- L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de $ZnCl_2$ avec une concentration de $4.10^{-4} mol/l$ et la densité de courant introduite dans cette solution doit être comprise entre $13mA/cm^2$ et $44mA/cm^2$ pour des dépôts avec et sans flash d'or de $2nm$ qui facilite l'accrochage du dépôt.
- La première pente du potentiel doit être entre $2.03mV/s$ et $7.68mV/s$ pour les dépôts avec flash d'or et entre $1.91mV/s$ et $2.1mV/s$ pour les dépôts sans flash d'or.
- Le gradient ΔE doit être de l'ordre de $31,2 mV$ pour la seconde pente,
- Dans un intervalle de densité de courants étudiés, le potentiel au temps de Sand doit être compris entre $123,14mV$ et $298,60mV$ pour les dépôts avec flash d'or et entre $80,18mV$ et $201,03mV$ pour les dépôts sans flash d'or.
- La durée minimale du régime quasi-stationnaire doit être de l'ordre $800s$.

❖ **Pour un substrat de verre.**

- L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de $ZnCl_2$ avec une concentration de $2.10^{-4} mol/l$ et la densité de courant introduite dans cette solution doit être comprise entre $6.66 mA/cm^2$ et $20 mA/cm^2$ pour des dépôts avec flash d'or de $2nm$.
- La première pente du potentiel doit être entre $1.016 mV/s$ et $26.62 mV/s$ pour les dépôts avec flash d'or.
- La durée minimale du régime quasi-stationnaire doit être de l'ordre $900s$.
- Après un grand nombre de tentatives, il apparaît que les dépôts présentent un aspect fractal pour des densités de courant comprises entre 6.66 à $12.22 mA/cm^2$ et des couches continues pour celles comprises entre 16.66 et $20 mA/cm^2$
- Dans un intervalle de densité de courants étudiés, le potentiel au temps de Sand E^* doit être compris entre 0.4 et $0.65V$ pour déterminer des dépôts fractals et entre 0.8 et $1.1V$ pour déterminer des couches continues.

Une détermination des conditions d'oxydation des nanofilms de zinc obtenus sur wafer Si(111) et verre nous ont amenées à obtenir du ZnO à une température de $450^\circ C$ pendant deux heures à l'air ambiant.

Une étude morphologique et structurale en utilisant des analyses par : GIXD, AFM et MEB nous a donné une parfaite cristallisation de grain et une bonne corrélation entre les mesures de taille de grain ($39nm$) pour le cas du substrat silicium et ($15nm$) pour le substrat de verre. Les mesures de diffraction des rayons X montrent que la croissance des couches s'effectue selon les directions privilégiées (100), (002), (101) de la maille cristalline de ZnO et cela indépendamment des densités de courants utilisées.

Conclusion générale

Des études menées à l'institut PRISME/Université d'Orléans sur les conditions d'élaborations de structures fractales et continues obtenues par électrocristallisation à courant constant, nous ont permis d'identifier les mécanismes de germination et de croissance. Ainsi, nous avons pu déterminer les conditions opératoires permettant la croissance de nanoagrégats métalliques de zinc par voie électrochimique.

Cette méthode d'élaboration suit un nouveau procédé, récemment breveté. Cette approche permet, grâce au modèle de diffusion de Chazalviel, d'obtenir des nanoagrégats métalliques sur un substrat semiconducteur (silicium type-p) et isolant (verre). Les couches minces ainsi déposées montrent bien la structure de la phase pure du zinc, les valeurs des paramètres de maille sont en accord avec ceux observés dans la littérature, après oxydation, les mesures de diffraction des rayons X montrent les directions (100), (002), (101) de la maille cristalline de ZnO et ce indépendamment du genre de substrat utilisé.

Les dépôts réalisés montrent que la nanostructure varie selon la nature du substrat sur lequel le dépôt a été réalisé:

- Pour le substrat de silicium avec et sans présence de dépôt d'or de 2nm.
On a obtenu des couches continues à des densités de courants d'électrodéposition entre 13mA/cm² et 44mA/cm² et une taille de grains de zinc selon le substrat utilisé est estimée à 70nm pour les dépôts sans flash d'or de 2nm et 130nm avec flash d'or, et celle de l'oxyde de zinc est estimée à 39nm sans flash d'or et 32nm avec flash d'or.
- Pour le substrat de verre.
Pour les densités de courant d'électrodéposition comprises entre 6.66 et 20 mA/cm², deux morphologies de dépôt sont obtenues : fractale ou continue.
Pour des densités de courant comprises entre 6.66 à 12.22 mA/cm² : le dépôt présente un état fractal avec une taille de grain estimée à 20nm. Et entre 16.66 et 20 mA/cm² : le dépôt est formé de couches continues avec une taille de grain inférieur à 20nm, et celle de l'oxyde de zinc est estimée à 25nm.

Les différents traitements thermiques (300°C – 500 °C) réalisés dans deux différentes atmosphères (en atmosphère ambiante et en atmosphère sous pression d'oxygène) sur les couches minces de Zn, donnent une formation d'oxyde de zinc avec une température de 450°C pendant deux heures sous une atmosphère ambiante, et

entre 370 et 400 °C sous une pression partielle d'oxygène comprise entre 10 et 13 mbar.

Des perspectives peuvent être envisagées à ce travail par la suite sur:

- La possibilité de concevoir un capteur de molécule réductrice comme capteur de gaz nocifs, d'humidité ou piézoélectrique...
- La modélisation des mécanismes de diffusion qui permettraient d'obtenir des nano alliages à la température ambiante et l'optimisation des conditions expérimentales.
- Le développement de la sélectivité du capteur par adjonction de dopants dans sa structure. Ces dopants pourraient être introduits lors de l'électrodéposition (nature du flash ou dans l'électrolyte).
- L'étude du capteur ZnO en milieu liquide. On peut penser que le fait que le capteur soit fabriqué en phase liquide, le rend apte à fonctionner dans ce milieu. Cette étude pourrait mener à la détection du CO dans le sang sous sa forme libre ou dans le pourcentage de carboxyhémoglobine COHb. Elle pourrait permettre la mise au point d'un nouveau procédé, plus rapide que par prélèvement sanguin artériel,
- Les chronopotentiogrammes de différents métaux devraient permettre la mesure de leur nucléation.

Bibliographie

-
- [1]. R. Feynman, There's plenty of room at the bottom\ An Invitation to Enter a New Field of Physics, Annual Meeting of American Physical society (1959); Caltech's Engineering and Science (1960).
- [2]. K. E. Drexler, Protein design as a pathway to molecular manufacturing, Proceeding of Natnl. Acad. Sci. USA, p 5275, (1978).
- [3]. K. E. Drexler, Engeneering of Creation, The coming Erea of Nanotechnology, Anchor books, (1986).
- [4]. K. E. Drexler, C Peterson, and G. Pergamit, Unbounding the Future: the Nanotechnology Revolution, New York; William Morrow and Company, Inc (1991).
http://www.foresight.org/UTF/Unbound_LBW
- [5]. K. E. Drexler, Nanosystems: molecular machinery, manufacturing, and computation (576 pp., 200+ illustrations. Wiley Interscience, 1992, hardcover or paperback).
- [6]. Nanomatériaux, Arago 27, Observatoire Français des Techniques avancées,
- [7]. M. A. Kastner, The single electron transistor and artificial atoms, Ann. Phys. (Leipzig) 9 (2000), Ann. Phys. (Leipzig) 9 (2000) 11–12, 885 – 894.
- [8]. P.Gonnard,. et M. Troccaz, «- Matériaux piézoélectriques pour capteurs-», Ann. Chim. Fr. 20, 383–390 (1995).
- [9] G. Asch *and al*, les capteurs en instrumentation industrielle, Dunot, Paris (1998).
- [10]. K.D. Schierbaum, U. Weimar and W. Göpel , “Comparison of ceramic, thick-film and thin-film chemical sensors based upon SnO₂”, Sensors and Actuors B: Chemical V7, p 709-716 (1992)
- [11]. H. Ogawa, and M. Nishikawa, A. Abe 1962 J. Appl. Phys. 53, p 4448, (1982).
- [12]. C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, Sensors an Actuors, B 3, p 147, (1991).
- [13]. B. Panchapakesan, D. De Voie, M. R. Windmaier, R. Cavicchi, and S. Semancik, Nanotechnology, 12, p 336 (2001).
- [14]. R. W. Siegel, Nanostructured Materials, 3, p 1, (1993).
- [15]. K. Niihara, The Certenial Memorial issue 99, p 974, (1991).
- [16]. P Causta, Nanomatériaux, Propriété et applications, Technique de l'Ingénieur M 4 027, (2001).
- [17]. G. Arlt, D. Hennigs, and G. De With, J. Appl. Phys. 58, p 1619 (1985).
- [18]. N. Bernaben, F. Chaput, J.P. Boilot, J.C. Niepce, and R. Waser, Fourth Euro Ceramics, 5, p 203, (1995).

- [19]. C. Valot-Adot, Thèse, Dijon (1996).
- [20]. Propriétés structurales des nanofils et nanocâbles semiconducteurs-28 décembre 2008 – Laboratoire des matériaux et interfaces- UMR 5615.
<http://lmi.cnrs.fr/spip/Structurale>.
- [21]. "A la découverte du nanomonde" : document Ministère délégué à la Recherche et aux Nouvelles Technologies (2003).
- [22]. N. Hamada, S. I. Sawada, and A. Oshiyama, *Phys.Rev.Lett*, 68, p 1579 (1998).
- [23]. Jyongsik Jang and Joonwon Bae, Carbon nanofiber/polypyrrole nanocable as toxic gas Sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical* (Volume 122, Issue 1, 8 March 2007, Pages -137)
- [24]. Laurent Sacco, Les fullerenes: un danger pour la santé? *Futura -Sciences* (29 mai 2008).
http://www.futura-sciences.com/fr/news/t/physique-1/d/les-fullerenes-un-danger-pour-la-sante_15679/
- [25]. S. Iijima, *Nature* 354, p 56 (1991).
- [26]. J. W. Mintmire, D. H. Robertson, and T. White, *J Phys Chem. Solids* **54**, p 1835 (1993).
- [27]. S. J. Taux, M. H. Devorel, H. Dal, A. Thesis, R. E. Smalley, L. J. Geerlings, and C. Dekker, *Nature*, 386, p 474 (1997).
- [28]. H. Van Damme chartres, *Les nanotechnologies*, Chartres octobre (2001).
- [29]. P Causta, *Nanomatériaux, Structure et élaboration*, *Technique de l'Ingénieur*, M 4 026, (2001).
- [30]. S. J. L. Kang and, D. N. Yoon, *J. Mat. Sci. Lett.* 2, p 291, (1983).
- [31]. M. Cohen, M. Y Chou, W.D. Knight, and W.A. Heer, *J. Phys. Chem.* 91, p. 3141, (1987).
- [32]. R. Würschum, W. Greiner, and H. E. Schaefer, *Nanostructured materials*, 2, p 55, (1993).
- [33]. H. Glieter, *Nanostructured materials*, 6, p 3, (1995).
- [34]. <http://img24.imageshack.us/img24/4033/larupturedesmateriauxlv1.jpg>
- [35]. C. Kittel, *Introduction à la Physique du Solide*, Dunod, Paris (1998).
- [36]. H. Mori, and H. Yasuda, *Materials Science and Engineering A320*, p 99, (2001).
- [37]. R. A. Masumura, P. M. Hazzledine, and C. S. Pande, *Act. Mat.* 46, p 4527, (1998).
- [38]. O. Fruchart. *Technique de l'ingénieur, traité de magnétisme: couches minces et nanostructures magnétiques* 12.

- [39]. L. T. Canham Appl. Phys. Lett. 57, p 1046 (1990).
- [40]. P. C. Searson, J. M. Macauley, and S. M Prokes J. Electrochem. Soc. vol. 136, p. 3373 (1989).
- [41]. Z. L. Wang, Y Lui, and Z. Zhang, Synthesis, Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials, 1, Kluwer, Academic\ Plenuim Publishers, New -York, (2003).
- [42]. Afsset – Les nanomatériaux : effets sur la santé de l’homme et sur l’environnement – Juillet 2006.
- [43]. N. Taagushi, Japan patent, N°45-38200, (1962).
- [44]. L. J. van der Pauw, Phil. Res. Rep. 13, p1, (1958).
- [45]. G. Williams, and G. S. V. Coles, M. R. S Bulletin, 24, p 26 (1999).
- [46]. F. Maury, and M. Amjoud, Ann. Chim. Sci. Mat, 27, p 61, (2002).
- [47]. Ibrahima KANTE, Thèse Université Orléans, (2004)
- [48]. M. Sauvan, Thèse I.N.P de Grenoble, E.N.S.M. de St-Etienne, (1999).
- [49]. International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N° 00-036-1451.
- [50]. R. Birringer, and V. Herr, H. Glieter, Trans. Japan. Inst. Met. Suppl. 27, p. 43 (1986).
- [51]. V. Haas, H. Glieter and R. Birringer, Met. 28, p. 721 (1993).
- [52]. R. E. Smalley, Atomic and Molecular Clusters, Bernstein (E.R.) ed., Elseiner (1996).
- [53]. F. Spaepen, A. L. Greer, K. F. Kelton, and J. L. Bell, Rev. Sci. Instrum. 56, p 1340 (1985).
- [54]. D. W. Bahnemann, C. Ahnemann, Kormann, and M. R. Hoffmann, J. Phys. Chem. 91, p (987-989).
- [55]. L. Spanhen, M. Haase, H. Weller, and A. Henglein, Langmir, 5, p 429 (1989).
- [56]. G. M. Chow, T. Ambrose, J. Xia, and F. Kaatz, A. Govin Nanostructuredmaterials, 1, p 361 (1991).
- [57]. G. Pluvinage, Rapport SGDN (1993).
- [58]. Y. Yoshizawa, S. Ogrima, and K. Yamaachi, J. Appl. Phys. 64, p. 6044 (1988).
- [59]. J. S. Benjamin, J. Phys. chem., 1, 2943 (1970).
- [60]. T. Seiyama, A. Kato, K. Fudjiishi, and M. Nagatani, Anal. Chem., 34, 1502-1503, 1962.

- [61]. Bulletin MRS/August 2008
- [62]. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York: (1960) 19.
- [63]. H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, (1995)
- [64]. N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, 58 (2004) 938.
- [65]. A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, *Euro. Polym. J.*, 38 (2002) 1349.
- [66]. J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris 1962.
- [67]. A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61 (2000) 15019.
- [68]. U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, *Journal of Applied Physics*, 98 (2005) 041301.
- [69]. G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford).
- [70]. J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 2981 (1995)
- [71]. G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci & Tech.*, 70 223 (1997)
- [72]. T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevin, *J. Am. Chem.*, 57 2850 (1953)
- [73]. M.C. Markham, M.C. Hanan, S.W. Evans., *J. Am. Chem. Soc.*, 76 82 (1954)
- [74]. H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, 142 428 (1995)
- [75]. Yasua Iida, *AIST Today*, 3 14 (2003)
- [76]. R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylen, I. Lindau, *Surface Science*, 373 (1997) 409.
- [77]. K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto, M. Nakatake, *Physical Review B*, 68 (2003) 125417.
- [78]. W. Gopel, J. Pollmann, I. Ivanov, B. Reihl, *Physical Review B*, 26 (1982) 3144.
- [79]. E. Baur, J. Tobler, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 6 (1933) 169.
- [80]. Y.S. Park, J.R. Shneider, *Journal of Applied Physics*, 39 (1968) 3049.
- [81]. Mansour BENDIMERAD, Thèse, Université d'Oran (2009)
- [82]. V. Srikant, D. R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83 (1998) 5447.

- [83]. M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, **80** (2002) 3518.
- [84]. F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31** (1998) L71.
- [85]. K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, **386** (2001) 267.
- [86]. T.L.Chu, S.S.Chu, *Solid-State Electronics*, **38** (1995) 533.
- [87]. Bulletin MRS/August 2000
- [88]. G. Heiland, E. Mollwo, and F. Stöckmann, in *Solid State Physics*; Vol.8 p.191-323. (1959),
- [89]. W. Hirschwald, P. Bonasewicz, L. Ernst, M. Grade, D. Hofmann, S. Krebs, R. Littbarski, G. Neumann, M. Grunze, D. Kolb, and H. J. Schulz, in *Current Topics in Materials Science*; Vol. 7, edited by E. Kaldis (North-Holland Publishing Company, 1981), p.143- 482.
- [90]. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed. (Wiley Eastern Limited,1983).
- [91]. E. Conwell and V. F. Weisskopf, *Physical Review* **77**, p.388 (1950).
- [92]. C. Erginsoy, *Physical Review* **79**, p.1013 (1950)
- [93]. C. M. Wolfe, N. Holonyak, and G. E. Stillman, *Physical Properties of Semiconductors* (Prentice Hall, New Jersey 07632,1989).
- [94]. K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, *Thin Solid Films* **102**, p.1-46 (1983)
- [95]. T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, *Thin Solid Films*, **445** 268 (2003)
- [96]. K. Ellmer, *Journal of Physics D: Applied Physics* **34**, p.3097-3108 (2001)
- [97]. T Aoki, Y. Shimizu, A Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, *Physica status solid b*, **229**,2, 911 (2001)
- [98]. A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, *Applied Physics Letters*, **72** (1998) 2466.
- [99]. R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, S. Bastide, C. Lévy-Clément, *Compte-Rendu Chimie*, **9** (2006) 717.
- [100]. X. Wang, J. Song, J. Liu, Z.L. Wang, *Science*, **316** (2007) 102.
- [101]. T.Diehl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert D. Ferrand, *Science*, **287** (2000) 1019.
- [102]. <http://www.achats-industriels.com/dossiers/612.asp>
- [103]. P. Breuil, Thèse, St-Etienne, (1989).

- [104]. M. Sauvan, Thèse I.N.P de Grenoble, E.N.S.M. de St-Etienne, (1999).
- [105]. R Lalauze, C Pijolat, and S Vincent, L BRUNO, High-sensitivity materials for gas detection, *Sensors and Actuators*, B 8, p 237, (1992).
- [106]. P. Montmeat, C. Pijolat, G. Tournier, and J. P. Viricelle, *Sensors and Actuators*, B 84, p 148 (2002).
- [107]. J. Dini, *Electrodeposition* (Noyes Publication, Park Ridge, New Jersey, 1992).
- [108]. A. Kircher, *Mundus Subterraneus, Caput VI, liber duodecimus part I, Ars Chymurgica* (Apud.Janssonium et Weyerstraten, Amsterdam, 1664).
- [109]. C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.-L. Souquet, *Electrochimie des solides*, Presses Universitaires de Grenoble - ISBN 2 7061 05851.
- [110]. J. Needham, & H. Peng Yoke, *Science and Civilization in China Vol. 5(2)* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1984).
- [111]. V. Fleury, *Arbres de Pierre, La Croissance Fractale de la Matière* (Flammarion, Paris, 1998).
- [112]. R. Winand, *Electrochimica Acta* 39, 1091, (1994).
- [113]. V. Fleury, W. A. Watters, L. Allam, and T. Devers, *Nature*, 416, p 719, (2002).
- [114]. V. Fleury, Patent PCT/FROO/02757 (2000).
- [115]. F. Maurice, L. Menty, R. Tixier, *Microanalyse et microscopie électronique à balayage Ecole d'été 1978*. Editions de Physique (1979).
- [116]. D. Benoit, J. F. Bresse, F. Grillon, *Pratique du microscopie électronique à balayage ANRT*, 1985.
- [117]. Z. L. Wang, Y Lui, Z. Zhang, *Synthesis, Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials 2*, (2002).
- [118]. R. Laddada, Thèse de l'Université de Technologie de Troyes, (1999).
- [119]. Le Gressus, *Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces*. Editions Eyrolles, 1988.
- [120]. M. Brunel and F. de Bergevin, *Acta Cryst. A* 42 (1986) 299
- [121]. R.W. James, *The optical principles of the diffraction of X-rays*, London (1958)
- [122]. C. Meneau, Thèse Université Orléans, (1998).
- [123]. L. Béchade, Thèse de l'Université de Nantes, Rapport CEA-R-5659 (1995)
- [124]. P. Adreazza, M.I. De Barros, C.A. Vignole, D. Rats, and L. Vandenbulcke, *Thin*

- Solid Films, 319, p 62, (1998).
- [125]. A. Guinier, Théorie et technique de la radiocristallographie, éd. Dunod, Paris
- [126]. P. Andreazza, C. Meneau, Flash Rayons X, 12 (1998)
- [127]. T. R. Bergstrasser and, H. D. Merchant in Defect Structure, Morphology and Properties of Deposits. Proceedings of the Materials Week Rosemont 1994 (ed. Merchant, H. D.), p115 (Minerals Metals Materials Society, Warrendale, Pennsylvania, 1995).
- [128]. A. R. Despic and, K. I. Popov in Modern Aspects of Electrochemistry Vol. 7 (eds Conway, B. E. & Bockris, J. O'M.), p 199 (Butterworths, London, 1972).
- [129]. J. N. Chazalviel, Phys. Rev. A 42, p 7355 (1990).
- [130]. J. R. Melrose, D. B. Hibbert and, R. C. Ball, Phys. Rev. Lett. 65, p 3009 (1990).
- [131]. V. Fleury, J. N. Chazalviel, M. Rosso and, B. Sapoval, Phys. Rev. A 44, p 6693 (1991).
- [132]. J. N. Chazalviel, V. Fleury and M. Rosso. Trends in Electrochemistry, I, 231 (1992).
- [133]. M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo, Y. Sawada, Phys. Rev. Lett. 53, 286 (1984).
- [134]. Garik, P. *and al.* Phys. Rev. Lett. 62, 2703, (1989).
- [135]. B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed. Addison-wesley, Reading, MA, 1978. p.91.
- [136] **Z. Messai**, Z. Ouennoughi, T. Devers, T. Mouet, V. Harel, K. Konstantinov, N. Bouguechal *Applied Surface Science, Volume 257, Issue 2, 1 November 2010, Pages 616-621*
- [137]. T. Devers, I. Kante, L. Allam, V. Fleury, Journal of Non-Crystalline Solids 321 (2003) 73–80.
- [138]. J.-N. Chazalviel, Phys. Rev. A 42 (1990) 7355.
- [139]. H.J.S. Sand, Phil. Mag. 1 (1901) 45.
- [140]. International Centre of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File N° 00-036-1451.
- [141] Toufik MOUET, Thèse Université de Constantine, (2010)
- [142] T. Mouet, T. Devers, A. Telia, **Z. Messai**, V. Harel, K. Konstantinov, I. Kante, M.T. Ta *Applied Surface Science, Volume 256, Issue 13, 15 April 2010, Pages 4114-4120*

Résumé (Abstract)

ملخص

تعتبر اشباه النواقل V-III مكونات اساسية في تطوير عناصر الدارات ذات الترددات العالية, الالكترونيات الضوئية, دارات المنطق و اجهزة استشعار الغاز, يعد اكسيد الزنك مادة فعالة في تكوين المركبات الالكترونية.

و في دراستنا هذه نعطي اهمية كبيرة لهذه المادة (ZnO) للوصول الى الهدف المتمثل في:

هيكلية البنية ودراسة خواصها في حجمها الصغير (نانو), المكونة من اكسيد الزنك الموجهة الى تصنيع اجهزة استشعار الغاز.

ان اجهزة الاستشعار المتكونة من اكسيد الزنك تساعد بشكل كبير في الكشف على عتبة الضرر , هاته الكواشف تتركز اساسا على التغيير في الناقلية عند السطح, اعتمادا على تركيز و كمية الغاز الممتصة.

في هذا الاطار تم استخدام تقنية الترسيب الكهربائي لانتاج طبقات النانومتر لأكسيد الزنك على اسطح صفائح من السيليسيوم و الزجاج.

المحلول المائي المستعمل هو كلور الزنك بتركيز ل/مول 4.10^{-4} (سيليسيوم) و ل /مول 2.10^{-4} (الزجاج).

عدة طبقات رقيقة كونت بحسب تغيرات كثافة التيار المطبقة من 13mA/cm^2 الى 44mA/cm^2 (سيليسيوم) ومن 6.66mA/cm^2 الى 20mA/cm^2 (الزجاج).

دراسة وسيطية ادت الى ربط تأثير كثافة التيار بتوتر التبرعم و زمن بداية حدوثه.

بعد اكسدة الزنك لمدة ساعتان تحت درجة الحرارة 450C° اظهرت الدراسة ان الطبقة هي من ZnO وهي بلورية وابعادها من رتبة 39nm بالنسبة للسيليسيوم و 15nm بالنسبة للزجاج وذات توجهات مختلفة مع افضلية ل (100), (002), (101) .

هذه الطبقات شوهدت بمجاهر ذو القوة الذرية AFM و المجهر الالكتروني الماسح MEB والمجهر

الالكتروني النافذ TEM.

Résumé

Les semiconducteurs III-V sont des composés essentiels pour le développement des composants hyperfréquences, optoélectroniques, circuits logiques et capteurs de gaz. Parmi ceux-là, l'oxyde de zinc, c'est un matériau important dans la réalisation des composants électroniques. L'intérêt de ce matériau dans notre étude avait pour objectif, l'étude et la caractérisation des nanostructures à base de ZnO destinées à la fabrication de capteurs de gaz.

Les capteurs à base de matériaux semi-conducteurs, en particulier l'oxyde de zinc, sont des grands alliés dans la détection d'un seuil de nocivité. Ces détecteurs sont basés sur la variation de la conductance de la surface en fonction de la concentration et de la quantité de gaz adsorbé. Dans ce cadre, nous étudions les dépôts de couches nanocristallines d'oxyde de zinc élaboré à partir de l'oxydation d'un film nanométrique de zinc électrocristallisé sur un substrat de silicium monocristallin (111) type-p et isolant (verre).

L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de $ZnCl_2$ avec une concentration de 4.10^{-4} Mol/l (Si) et 2.10^{-4} Mol/l (verre). Plusieurs dépôts ont été réalisés en faisant varier la densité de courant passant dans la solution sous une température ambiante. La densité de courant utilisée est comprise entre $13mA/cm^2$ - $44mA/cm^2$ (Si) et $6.66 mA/cm^2$ - $20 mA/cm^2$ (verre). Une étude paramétrique a permis de relier l'influence de la densité de courant sur le potentiel de nucléation, le temps de Sand et la structure des films de zinc. La diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD) a permis de montrer que notre dépôt est polycristallin et nanométrique.

Après oxydation de deux heures à $450^\circ C$ du film de zinc l'étude structurale a montré que le film restait polycristallin avec une taille moyenne des cristallites de ZnO de l'ordre de 39 nm (Si) et 15nm (verre), avec des orientations privilégiées de croissance (100), (002) et (101). Les films ont été observés par Microscope à Force Atomique (AFM), Microscope Electronique à Balayage (MEB) et Microscope Electronique à Transmission (TEM).

Abstract

Semiconductors III-V are essential compounds for the development of the ultra high frequencies components, optoelectronics, logic circuits and gas sensors. Among these, the zinc oxide is an important material in electronic components manufacturing. The main interest of this material in our study is the characterization of nanostructures containing ZnO for the manufacture of gas sensors. Sensors based on semiconductor materials, particularly the zinc oxide, are great allies in the detection of noxiousness threshold.

These detectors are based on the surface conductance variation as a function of the concentration and the amount of adsorbed gas. In this framework, we study nanocrystalline zinc oxide thin films produced by oxidation of electrodeposited zinc nanolayers on a monocrystalline p-Si (1 1 1) and a glass substrate.

The electrolyte used is an aqueous solution of ZnCl_2 , with 4×10^{-2} mol/l (Si) and 2×10^{-2} mol/l (glass) concentrations. Several deposits were made for various current densities, ranging from 13 mA/cm² to 44 mA/cm² (Si) and 6.66 mA/cm² to 20 mA/cm² (glass), flowing through the solution at room temperature.

Après oxydation d'une heure à 450°C du film de zinc l'étude structurale a montré que le film restait polycristallin avec une taille moyenne des cristallites de ZnO de l'ordre de 39 nm (Si) et 15nm (verre), avec des orientations privilégiées de croissance (100), (002) et (101). Les films ont été observés par Microscope à Force Atomique (AFM), Microscope Electronique à Balayage (MEB) et Microscope Electronique à Transmission (TEM).

A parametric study enabled us to assess the effect of the current density on nucleation potential, Sand time as well as zinc films structure. The grazing incidence X-ray diffraction (GIXD) revealed that both Zn and ZnO films are polycrystalline and nanometric.

After an oxidation for two hours of zinc films at 450 °C in the open air, the structural analyses revealed that the obtained ZnO films remained polycrystalline with an average crystal size of about 39 nm (Si) and 15nm (glass) and with (1 0 0), (0 0 2) and (1 0 1) as preferential crystallographic orientations. Films have been observed by Atomic force microscopy (AFM), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission electron microscopy (TEM).