

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA
BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار
عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique

Année 2014

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat

*Etude de la régénération des surfaces semi-conductrices de ZnO
et CdSe par la photodésionosorption-les énergies mise en jeux.*

Option:

Matière et Rayonnement

Par

GANFOUDI-Rachid

Directeur de thèse: Mokhtar GHERS

Prof. U.B.M.-Annaba

Devant le jury:

Président:

GHELDANE Farid

Prof. U.B.M.-Annaba

Examineurs:

GHEID Abd El Hak

Prof Univ Souk Ahras

BOUMAZA.M^{ed} Seghir

Prof Univ Guelma

ALIOUA Kamel

MCA Univ Souk Ahras

TRIKI Houria

Prof U.B.M.-Annaba

Remerciements

Ce travail à été réalisé au Laboratoire d'étude des surfaces et interfaces de la matière solide (LESIMS) du département de physique de la Faculté des Sciences de l'Université Badji Mokhtar–Annaba.

*Je tiens à remercier vivement Monsieur Le Professeur **GHERS Mokhtar** Directeur de mon travail de thèse, pour avoir dirigé l'ensemble de mon travail, pour son aide, ses conseils avisés, et la motivation qu'il a su m'insuffler tout au long de la réalisation de la thèse.*

*Je remercie très sincèrement Monsieur **GHELDANE Farid** Professeur à l'université Badji Mokhtar Annaba, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.*

*Mes remerciements les plus sincères sont également adressés à Monsieur **BOUMAZA Mohammed Seghir** Professeur à l'Université 8 mai 1945 à Guelma, Monsieur **Gheid Abd El Hak**, Professeur à l'Université Mohamed Cherif Mesaadia à Souk Ahras, Monsieur **ALIOUA Kamel**, Maître de Conférences A à l'Université Mohamed Cherif Mesaadia à Souk Ahras et Houria **TRIKI** Professeur à l'université Badji Mokhtar Annaba pour avoir accepté de faire partie du jury de soutenance et de juger mon travail.*

*Je tiens aussi à remercier les membres de l'équipe « Physique des surfaces et détecteurs » **Ain-Souya Azzedine, Haddad Ammar, Kamel Mezghiche, Chahmat Nadia, Hafidi Abd El Hak, Bourzama Abdenour** et **Ghomri Rim**.*

Je remercie également tous mes camarades et mes amis et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

GANFOUDI-Rachid
Annaba : Juin 2014

ملخص

نهتم في هذا العمل بدراسة إمتزاز و تحرر غاز الأكسجين على سطوح طبقات أكسيد الزنك و سيلينيوم الكادميوم. الهدف من هذه الدراسة هو تحديد طاقات التفاعل بين الحالات السطحية لهذه المواد و غاز الأكسجين، حيث نستند على نموذجي T. Wolkenstein و Polanyi-Wigner اللذين سمحا بحساب طاقات التحرر الحراري W_{des} عند درجة الحرارة T_m من بين القيم المحددة من منحنى التحرر المنظم حراريا (DPT). الحساسية الحرارية $S(1/T)$ تظهر قمم عند درجات الحرارة T_m ، حيث بعض الحالات المتميزة قد تم تحررها. قيم الطاقة W_{des} المحصلة باستعمال النموذجين هي جد متقاربة عند نفس درجات الحرارة T_m وهي تأخذ القيم من 0.2eV إلى 1.7eV. النتائج التجريبية توضح أنه من أجل إمتزاز عند درجات حرارة أقل من 100°C لعينات ZnO وأقل من 150°C لعينات CdSe، التحرر يكون متعدد الطاقة و وحيد الطاقة من أجل درجات حرارة أكبر من تلك المذكورة. وأخيرا يمكن إستنتاج قيم الأطوال الموجية للأشعة الحاملة لنفس طاقة التحرر.

الكلمات المفتاحية: ZnO ، CdSe ، المقاومة الكهربائية، إمتزاز، تحرر، طاقة التحرر.

Résumé

Dans le présent travail, nous présentons une étude menée sur des adsorptions et des désorptions d'oxygène réalisées sur des couches d'oxyde de zinc et de séléniure de cadmium. L'objectif est de déterminer les ordres de grandeur des énergies d'interaction entre l'oxygène et les états superficiels de ces matériaux. Nous nous sommes basés sur les deux modèles de T. Wolkenstein et de Polanyi-Wigner qui permettent de calculer l'énergie de désorption thermique W_{des} à une température T_m dont les valeurs sont déterminées à partir de la courbe de variation de la résistance électrique en cours de la désorption programmée en température DPT. La signature de la désorption présente des pics aux températures T_m où certains états adsorbés se désorbent. Les valeurs de W_{des} trouvées avec les deux modèles sont très proches aux mêmes températures et sont de l'ordre de 0.2eV à 1.7eV. Les résultats expérimentaux montrent que pour les adsorptions effectuées à des températures inférieures à 100°C pour ZnO et inférieures à 150°C pour CdSe, les désorptions sont multiénergétiques et sont monoénergétiques pour des températures d'adsorption plus élevées. A partir de ces résultats nous avons pu déduire des valeurs de longueurs d'onde de rayonnements apportant les mêmes énergies de désorption.

Abstract

In this paper, we present a study of adsorptions and desorption of oxygen carried out on layers of zinc oxide and cadmium selenide. The objective is to determine the magnitudes of interaction energies between oxygen and surface states of these materials. We relied on two models of T. Wolkenstein and Polanyi-Wigner which allow calculation of the thermal desorption energy W_{des} at a temperature T_m whose values are determined from the curve of variation of electrical resistance during the temperature programmed desorption TPD. The signature of this desorption shows peaks at temperatures T_m where some states adsorbed desorb. W_{des} values found with both models are very close at the same temperatures and are of the order of 0.2eV to 1.7eV. The experimental results show that for the adsorptions carried out at temperatures below 100°C for ZnO and less than 150°C for CdSe, the desorptions are multienergetic and they are monoenergetic for higher temperatures adsorption. Based on these results, we have deduced values of wavelengths of radiation energy providing the same desorption.

Mots Clés: ZnO, CdSe, résistance électrique, adsorption, désorption, énergies de désorption.

Listes des figures

Chapitre I

Figure I-1: types de reconstructions et d'arrangement des surfaces

Figure I-2: Vues schématiques d'une relaxation (à gauche) et d'une reconstruction (à droite) de la couche superficielle.

Figure I-3: Principe de technique XPS

Figure I-4: Principe d'analyse par Spectroscopie Auger

Figure I-5: Description du principe décrit par Lord Kelvin

Figure I-6: niveaux d'énergies d'un semi-conducteur de type n-A-
Et un semi-conducteur de type p-B-

Figure I-7: Allure générale du potentielle à l'approche d'une surface

Figure I-8: Allure forme de potentiel en présence de deux états d'adsorption.
Physisorption et Chimisorption.

Figure I-9: Allure générale des potentiels en présence ou non de dissociation de surface.

- (1)- la barrière de dissociation est supposée assez forte pour que la molécule AB reste physisorbée.
- (2)- il n'y a pas de barrière de dissociation et la molécule se dissocie avant chimisorption

Figure I-10: Dipôle constitué d'une charge positive +q (cercle noir) et d'une charge négative -q (cercle gris) distantes de a et son image a travers la surface.

Figure I-11: Notation utilisées pour le calcul de l'interaction entre un atome et la surface d'un solide semi-infini. L'atome est à la distance d de la surface. On commence par calculer l'interaction entre l'atome et une tranche de matériau située à la distance z, puis on intègre le résultat en variant z, entre d et l' ∞

Figure I-12: (a)- adsorption physique et adsorption chimique.

(b)- chimisorption avec transfère de charges entre adsorbat adsorbant

(c)- apparition de dipôle dans le cas de la physisorption.

Figure I-13: Isotherme de Langmuir avec $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$

Figure I-14: Isotherme de Bragg-Williams. Les traits pointillés verticaux correspondent aux états stables.

Figure I-15: Formation des couches d'adsorption des différents types de charges

Figure I-16: Espèces oxygénées en surface d'une couche de SnO₂ en fonction de la température

Figure I-17: Schéma énergétique et équations chimiques des différentes espèces d'oxygène adsorbée à la surface du SnO₂

Figure I-18: Différence entre la chimisorption moléculaire et dissociative.

-A- Adsorption dissociative

-B- Adsorption non dissociative

Figure I-19: Les deux grande familles de chimisorption : adsorption activée et non activée.

En pointillé est représentée une particule possédant une énergie cinétique insuffisante pour passer la barrière de potentiel, en gris une particule passant la barrière d'activation et s'adsorbant dans le puits de chimisorption. Sont aussi indiquées les énergies caractéristiques de la chimisorption

Figure I-20: Vue des techniques de caractérisations disponibles pour la compréhension du fonctionnement d'une couche d'oxyde métallique

Figure I-21: Etats accepteurs et donneurs à la surface du solide : cas d'un semi-conducteur
Type n. **a,c** : état initial, **b,d** : état d'équilibre

Figure I-22. Couche d'accumulation et de déplétion dans le cas d'un semi-conducteur de type n.

Figure I-23: Modélisation électrique des phénomènes mis en jeu entre un solide polycristallin et un gaz.

Figure I-24: Diagramme Energétique et Stœchiométrie de ZnO

Figure I- 25: Position des niveaux d'énergie dans la bande interdite

a- cas d'un niveau donneur

b- cas d'un niveau accepteur

Chapitre II

Figure II-1: position du niveau accepteur a, niveau donneur d à la surface de semi-conducteur

Figure II-2: Energies de liaison adsorbat- adsorbant.

a : système adsorbant-adsorbat pour un atome monovalent

b : forme de chimisorption faible à la forme forte de chimisorption

Figure II-3: positions des niveaux accepteurs et donneurs

Figure II-4: la variation d'énergie de liaison, adsorbat-adsorbant en fonction de transfert électronique

Figure II-5: l'incurvation des bandes énergétiques au voisinage de la surface d'un semi conducteur type n.

Figure II-6: l'incurvation des bandes énergétiques au voisinage de surface -cas d'accepteur fort.

Figure II-7: plaquette semi-conductrice monocristalline parallélépipédique

Figure II-8: Structure de bande de la plaquette après adsorption un élément accepteur (O_2)

Figure II-9: mécanisme de photodesorption à température d'adsorption T_a .

Chapitre III

Figure III-1: Schéma d'un évaporateur classique de métaux

Figure III-2:. Photo de l'enceinte de l'évaporateur BALZERS

Figure III-3: Montage utilisé pour oxydation des couches métalliques.

1- Four 2- Système de refroidissement 3- Fermeture 4- Vannes 5- Système de pompage

6- Entrée pour l'oxygène 7- Thermocouple 8- Echantillon 9- Tube de quartz

Figure III-4:. Photo du montage expérimental d'oxydation des couches de zinc

1-Raccordement à la pompe à vide 2. Entrée de l'oxygène 3. Vannes.. 4. Bouchon en caoutchouc 5. Circuit de refroidissement. 6. Tube en quartz 7. Four. 8. Thermocouple.

9. Alimentation du four

Figure III-5: Dispositif des mesures Electriques.

1. Porte échantillon en bronze
2. Enceinte en acier inoxydable
3. Brique réfractaire
4. Four
5. Système de refroidissement
6. Joint torique
7. Fils de mesure électrique
8. Thermocouple
9. Bride en acier inoxydable
10. Vis servant à la fixation du Bride
11. Vers la Pompe à vide
12. Entrée de Gaz
13. Jouge Peninge
14. Venne

Figure III-6: Montage des traitements thermiques et mesures électriques à l'obscurité et sous effet photonique.

- 1- Enceinte en acier inoxydable
- 2- Bride en acier inoxydable
- 3- Fils de prise des lampes spectrale
- 4- Joint torique
- 5- porte des lampes spectrales
- 6- Porte échantillon en bronze
- 7- Thermocouple
- 8- Fils de prise de résistance chauffante
- 9- Fils de prise des mesures électriques
- 10- Jauge de contrôle du vide
- 11- Entrée pour les gaz
- 12- Système de pompage

Figure III-7: Porte Echantillon.

- 1- Fils de prise des mesures électriques
- 2- Points du contacte
- 3- Echantillon
- 4- Substrat
- 5- Thermocouple
- 6- pence de fixation
- 7- Fils de prise de résistance chauffante

Figure III-8: Systèmes de Pompage et d'injection de gaz.

1. Ballon de Gaz
2. Raccord en plastique
3. Jauge de mesure de pression résiduelle
4. Pompe à vide
5. raccord
6. Vers l'Enceinte

Figure III-9: Géométrie de la couche d'oxyde après l'évaporation des contacts en In.

Figure III-10: Contact par pression.

Figure III-11: Contact avec laque d'argent.

Figure III-12: Types de Contactes Utilisée.

1. le matériau en couche
2. Substrat
3. deux bandes d'indium
4. Plaque en Alumine
- 5 et 6 Fils de mesure
7. Pate d'argent

Chapitre IV

Figure IV -1: Spectres de diffraction de rayons X de couches d'oxyde de zinc,

Obtenues par oxydations thermiques à 450°C pendant 2h, sur des substrats en Alumine.

Figure IV-2: Microscopie Optique de couches d'oxyde de zinc, obtenue par oxydation à 450°C pendant 2 heures sur des substrats en Alumine.

Figure IV-3: Microscopie électronique à balayage de couches d'oxyde de zinc, obtenues par oxydation à 450°C, pendant 2h sur un substrat en alumine

Figure IV-4: Microscopie électronique à balayage de couches d'oxyde de zinc, obtenues par oxydation à 450°C, pendant 2h sur un substrat en verre.

Figure IV-5: Microscopie électronique à balayage d'une couche d'oxyde de zinc, obtenue par oxydation à 450°C, pendant 2h sur un substrat en verre

Figure IV-6: Caractéristiques de la résistance électrique des couches de ZnO(1,2,3) et CdSe dans la représentation d'Arrhenius

Figure IV-7: variations de la résistance électrique au cours de recuit Sous vide de 10^{-5} Torr pendant 110 mn

Figure IV-8: Courbes d'adsorption et de désorption de l'oxygène sur des couches de ZnO et CdSe à

différents températures T_a .

Figure IV-9: la variation du taux d'adsorption en fonction de température T_a , pour ZnO -a- et CdSe -b-.

Figure IV-10: Courbe d'isotherme d'adsorption et de désorption non complète Pour une couche de ZnO.

Figure IV-11: la variation de la résistance électrique après 3mn d'adsorption ΔR_{ads} , 15mn de désorption $\Delta R_{dés}$ et la résistance résiduelle $\Delta R_{résu}$.

Figure IV-12: la variation de la résistance en fonction du temps au cours d'adsorption et de désorption isotherme

Figure IV-13: Courbes de variation de la résistance en fonction de température sous vide (Courbe de référence) et en cours de DPT après adsorption/désorption isotherme à 77°C et 110°C

Figure IV-14: Courbes de variation de la résistance en fonction de température sous vide (Courbe de référence) et en cours de DPT après adsorption/désorption isotherme à 202°C et 239°C

Figure IV-15: Courbes de variation de la résistance en fonction de température sous vide (Courbe de référence) et en cours de DPT après adsorption/désorption isotherme à 109°C, 193°C et 213°C

Figure IV-16: Variation de la résistance électrique R en fonction du temps au cours d'adsorption et de désorption isothermes à T_a et au cours de DPT pour des couches de ZnO (courbe a) et de CdSe (courbe b).

Figure IV-17: Courbes de : (1) référence, (2) adsorption isotherme, (3) désorption isotherme, (4) (ΔR -DPT), (5) Signature $S(1/T)$ pour des couches de ZnO (courbe a) et de CdSe (courbe b).

Figure IV-18: Courbes de la signature $S(1/T)$ obtenues après adsorptions et désorptions isothermes d'O₂ sur ZnO à (A) $T_a=19^\circ\text{C}$, (B) $T_a=77^\circ\text{C}$, (C) $T_a=110^\circ\text{C}$, (D) $T_a=269^\circ\text{C}$.

Figure IV-19: Courbes de la signature $S(1/T)$ obtenues après adsorptions et désorptions isothermes d'O₂ sur CdSe à (A) $T_a=109^\circ\text{C}$, (B) $T_a=121^\circ\text{C}$, (C) $T_a=154^\circ\text{C}$, (D) $T_a=193^\circ\text{C}$, (E) $T_a=202^\circ\text{C}$.

Figure IV-20: Evolution de l'énergie de désorption W_{des} en fonction de températures des pics T_m .

Figure IV-21: Diagramme de variation de l'énergie de désorption en fonction de la température d'adsorption T_a et des températures T_m

Figure IV-22: Variation de l'énergie de désorption en fonction de T_a , pour ZnO et CdSe

Liste des Symboles

Chapitre I

M : Matériau

M^+ : Matériau ionisé positivement

h : Constant de Planck

ν : la fréquence

E_ℓ : énergie de liaison

E_V : haut niveau de la bande de valence

E_C : niveau bas de la bande de conduction

q : charge élémentaire

Φ : Travail d'extraction

V_b : barrière de potentiel à la surface du matériau

V_c : potentiel de contact

\bar{p} : Moment dipolaire

ϵ : Fonction diélectrique

U_{rep} : énergie de répulsion

U_{attr} : énergie d'attraction

N_s : nombre des sites d'adsorption

N_{ads} : nombre de particules adsorbées

f_i : fonction de partition de particule sur un site i

μ_i^{ads} : Potentiel chimique d'une particule adsorbée sur un site i

μ_i^{gaz} : Potentiel chimique d'un gaz monoatomique parfait i

A: affinité électronique

I: potentiel d'ionisation

E_f : niveau énergétique de Fermi

N_D : concentration volumique des impuretés de type donneur

N_D^+ : Concentration volumique des impuretés de type donneur ionisé

E_{SA} : niveau de surface accepteur

E_{SD} : niveau de surface donneur

$n(Z)$: concentration des électrons dans la bande de conduction

n_b : concentration des électrons dans la masse

V_s : potentiel de surface

$E_a = E_A^- - E_V$: énergie d'activation des accepteurs

$E_d = E_c - E_D^+$: énergie d'activation des donneurs

E_D^+ : niveau d'énergie d'un état donneur ionisé

E_A^- : niveau d'énergie d'un état accepteur ionisé

Chapitre II

N : la concentration superficielle des particules adsorbées.

N^0 : la concentration superficielle des particules en état de liaison faible.

N^- : la concentration superficielle des particules en états de liaison accepteur forte.

N^+ : la concentration superficielle des particules en états de liaison donneur forte.

β^0 : coefficient de désorption de la forme neutre

β^+ : coefficients de désorption de la forme chargée positivement

β^- : coefficients de désorption de la forme chargée négativement

$N_a = N^0 + N^-$: concentration en accepteurs potentiels

$N_d = N^0 + N^+$: concentration en donneurs potentiels

$f_n(E_t)$: probabilité de trouver un électron sur un niveau localisé d'énergie effective E_t

$f_p(E_t)$: probabilité de trouver un trou sur un niveau localisé d'énergie effective E_t

w_0, w_d et w_a : les énergies de désorption de la forme neutre, de la forme chargée positivement et de la forme chargée négativement.

E_a : niveau d'énergie des accepteurs dans la bande interdit

E_d : niveau d'énergie des donneurs dans la bande interdit

α : le terme d'accrochage

γ : Coefficient d'accrochage = probabilité pour qu'une molécule gazeuse ayant frappé un centre d'adsorption y reste fixée

τ : temps moyen d'existence d'une molécule en état adsorbé

v^0 : facteur pré exponentiels de la désorption de la forme neutre

v^+ : facteur pré exponentiels de la désorption de la forme chargée positivement et

v^- : facteur pré exponentiels de la désorption de la forme chargée négativement.

Q_{ss} : charge électrique à la surface d'adsorbant

Φ_s : potentiel de surface

r_a : taux de capture d'un électron de la bande de conduction par les pièges superficiels.

r_b : taux d'émission par les pièges d'un électron vers la bande de conduction,

r_c : taux de capture d'un trou de la bande de valence par les pièges,

r_d : taux d'émission d'un trou vers la bande de valence.

e_n : est la probabilité d'émission d'un électron à partir du niveau E_a

C_n est la probabilité de capture d'un électron par le niveau E_a dans l'unité de temps et dans l'unité de surface.

C_p est la probabilité de capture d'un trou par le niveau E_a

A : aire adsorbante

$K = A / l^2$: coefficient démentiel

G : conductance électrique

$n(x)$: concentration des porteurs de charges

μ_n : mobilité électronique

R : résistance électrique

N^* : la densité superficielle des sites ayant adsorbé ($N^* = N_D$ pour une liaison donneur,

$N^* = -N_A$ pour une liaison accepteur)

$q\Phi(x)$: l'énergie potentielle dans la zone de charge d'espace

$q\Phi_s$: l'énergie potentielle de surface

E_F : l'énergie de Fermi

E_{cs} et E_{cb} sont respectivement les niveaux du bas de la bande de conduction à la surface et dans la zone neutre.

E_{vs} et E_{vb} sont respectivement les énergies maximales de la bande de valence à la surface et dans la zone neutre.

P : la pression de l'enceinte ultravide

M : la masse de la molécule

K_B : constante de Boltzmen

t : le temps d'exposition de la surface.

T_m : température du pic de désorption

R_d : flux de désorption

K_d : constante de taux de désorption

b : vitesse de remontée linéaire en température

Chapitre IV

ΔR_{ads} : variation de la résistance après 3mn d'adsorption isotherme

R_0 : valeur de la résistance initiale, c'est-à-dire avant d'admission de l'oxygène.

R_3 : valeur de la résistance au bout de 3mn d'adsorption.

T_a : Température d'adsorption.

ΔR_{des} : variation de la résistance après 15mn de désorption isotherme

R_{15} : valeur de la résistance au bout de 15mn de désorption

$\Delta R_{résu}$: résistance résiduelle après 15mn de désorption isotherme

N_A : concentration superficielle d'éléments d'un gaz accepteur

q : la charge électronique,

μ_n : la mobilité des électrons

K : une constante dimensionnelle de la couche.

DPT : désorption programmé en température

$(\Delta R - TPD)$: variation de la résistance au cours de désorption programmé en

$S(1/T)$: Signature ou sensibilité thermique

W_{des} : énergie de désorption

G : constante des gaz parfaits,

ν : Facteur pré-exponentiel de désorption,

T_m : Température d'un pic de désorption,

b : vitesse de montée linéaire de température.

λ_m : longueur d'onde correspond au énergie du pic de désorption

r : coefficient de corrélation

Liste des Tableaux

Chapitre IV

Tableau IV-1: les valeurs de ΔR_{ads} , $\Delta R_{dés}$, et $\Delta R_{résu}$ correspondent au chaque température d'adsorption T_a pour des couches de ZnO et CdSe.

Tableau IV-2: les valeurs de température T_m , énergies de désorption thermique W_{des} et les longueurs d'ondes correspondantes aux maximum de $S(1/T)$

Sommaire

Sommaire du chapitre I

Les Propriétés physico-chimiques des Surfaces Solides

I-1 Introduction.....	1
I-2 Aspecte et intérêt du surface solide	5
I-3 Influence du mode de préparation	5
I-4 Arrangement des ions en surfaces solide	6
I-5 Structure et nano structuration des surfaces	7
I-6 Techniques d'analyse des surfaces solide	7
I-6-1 Technique d'analyse chimique	8
I-6-1-1 Analyse par spectroscopie des photoélectrons X (XPS).....	8
I-6-1-1-1 Principe de technique	8
I-6-1-1-2 Spécification de technique.....	9
I-6-1-1-3 Influence de la structure et de l'environnement Chimique.....	9
I-6-1-2 Spectroscopy Auger	10
I-6-1-3 Analyse SIMS	11
I-6-2 Technique d'analyse physique	12
I-6-2-1 Microscope mécanique à balayage	12
I-6-2-2 Microscope à effet tunnel et Microscope à force atomique.....	12
I-6-2-3 Diffraction des rayons X	13
I-7 Potentielle de surface solide	13
I-8 Transports tangentielle à la surface solide	15
I-9 Phénomène d'interaction gaz – Surface Solide.....	16
I-10 Formalisme de la physisorption	18
I-10-1 Attraction de Van der Waals entre dipôles	18
I-10-2 Attraction de Van der Waals par une surface	18
I-10-3 Interaction atome – surface solide	21
I-11 Formalisme de la chimisorption	21
I-12 Isotherme d'adsorption et phases deux dimensions	25
I-12-1 Modèle de Fowler Guggen heim, cas sans interaction latérale.....	26
I-12-2 Modèle de champ moyen, cas avec interaction latérale	28

I-13 Aspect électronique des équilibres de chimisorption	29
I-14 Production de paires (électron-lacune positive).....	32
I-15 Les espèces oxygénées adsorbées.....	32
I-16 Adsorption non dissociative	35
I-17 Adsorption dissociative.....	35
I-18 Adsorption non activée direct et indirect	36
I-19 Adsorption activée.....	37
I-20 Les mécanismes réactionnels entre un gaz et un oxyde métallique.....	39
I-21 Interaction états de surface - gaz extérieur.....	40
I-22 Evolutions des propriétés électriques d'un matériau en présence d'un gaz.....	41
I-23 Conductivité grâce aux vacances d'oxygène.....	42
I-24 Influence de la couche du gaz sur la conductivité électrique.....	43
I-25 Modèle d'interaction gaz – surface solide polycristallin.....	45
I-26 Structure électronique à la surface, cas de ZnO.....	46
I-27 Positions des niveaux d'énergie dans la bande interdite.....	47

Sommaire du Chapitre II

Technique de Désorption Programmée en Température et Modèles Utilisés

II-1 Introduction.....	53
II-2 Technique de Désorption Programmée en Température (DPT).....	53
II-3 Modèles de T. Wolkenstein et de Polanyi-Wigner.....	53
II-3-1 Model de T. Wolkenstein.....	53
II-3-1-1 Transfert électronique-aspect énergétique.....	56
II-3-1-2 Equilibre entre les formes chimisorbées.....	58
II-3-1-3 Equilibre d'adsorption.....	61
II-3-1-4 La charge superficielle au cours d'adsorption de gaz.....	64
II-3-1-5 Cinétique d'adsorption.....	65
II-3-1-6 Conduction dans les couches minces monocristallines l'impédance (G) et la résistance (R) électrique.....	69
II-3-2 Model de Polanyi-Wigner.....	73
II-4 Mécanisme de photodesorption.....	75

Sommaire du Chapitre III

Conditions Expérimentales

III-1. Préparation des couches de ZnO et de CdSe par évaporation sous vide.....	79
III 1.1. Dispositif d'évaporateur.....	79
III 1.2. Procédure d'évaporation	79
III 1.3. Montage expérimentale pour oxydation des couches métallique de Zinc (Zn)	82
III-2. Dispositifs des mesures électriques.....	84
III-2-1. Montage expérimentale des mesures électriques et traitements thermiques sous vide et sous pression de gaz à l'obscurité.....	84
III-2-2 Montage expérimentale des traitements thermiques et mesures électriques à l'obscurité et sous effet photonique.....	85
III-2-3. Systèmes de Pompage et d'injection de Gaz.....	87
III-3. Contacts Utilisés.....	89
III-3-1. Contacts par pression.....	90
III-3-2. Contacts avec la laque d'argent.....	90

Sommaire du Chapitre IV

Résultats et Discussions

IV-1 Introduction.....	93
IV-2 Caractérisation des couches de semi-conductrices de ZnO et de CdSe.....	94
IV-2-1 Diffraction des Rayons X.....	94
IV-2-2 Observation par microscopie Optique.....	94
IV-2-3 Analyse par microscope électronique a balayage (MEB).....	95
IV-3 L'ordre de grandeur – moyennes et conditions des mesures électriques.....	97
IV-4 Les caractéristiques $\text{Log}R=f(10^3/T)$	97
IV-5 Adsorption et désorption isotherme de l'oxygène	99

IV-6 Traitements des courbes d'adsorption et de désorption isotherme	102
IV-7 Influence de la nature du matériau sur les courbes d'adsorption/désorption isotherme.	105
IV-8 Désorption Programmé en température (DPT).....	105
IV-9 Calcul des énergies différentielles de désorption (W_{des}) a l'aide de Modèles de T. Wolkenstein et de Polanyi-Wigner.....	108
IV-10 Variation de la résistance électrique en fonction du temps au cours d'adsorption/désorption isotherme et de DPT.....	110
IV-11 Variation de la résistance électrique en fonction du température pour un cycle fermi ($\Delta R = 0$)	112
IV-12 La sensibilité de couche à la température-définition de signature $S(1/T)$	113
IV-13 Résultats de Calcul des énergies différentielles de désorption (W_{des}) pour les couches de ZnO et CdSe.....	117
IV-14 Coefficient de corrélation et l'approche entre le Model de T. Wolkenstein et de Polanyi-Wigner.....	117
IV-15 Les états chimisorbé aux surfaces de ZnO et CdSe.....	118
IV-16 Diagramme d'énergie de désorption W_{des} dans le plan (T_a, T_m) pour ZnO et CdSe...	119
Conclusion	120

Introduction générale

Dans le présent travail, nous étudions des interactions entre l'oxygène gazeux et les états superficiels de certaines couches semi-conductrices. En effet, un élément gazeux peut s'adsorber sur une surface semi-conductrice et modifie ainsi ses propriétés de transport électronique [1-6]. La conduction électrique superficielle des couches peut être influencée par la chimisorption forte de cet élément [7,8]. Cette dernière, induit sur la surface une couche chargée positivement ou négativement, selon la nature de l'adsorbat, équilibrée par une zone de charge d'espace sous la surface qui est d'autant plus importante que la densité d'états chimisorbés est grande [9,10]. Notre choix a été porté sur des couches d'oxyde de zinc et de séléniure de cadmium pour les propriétés intéressantes qu'ils présentent et les divers domaines de leurs applications. Ce sont des semi-conducteurs de gaps respectifs 3.2 eV et 1.7eV. Notre objectif est de chercher les conditions de régénération de la surface semi-conductrice, après chimisorption d'un gaz, par un faisceau de rayonnement ou de photons. Nous visons par cet effet, la possibilité de restaurer à son état initial, l'élément sensible d'un capteur de gaz pour pouvoir le réutiliser le plus longtemps. Cet élément est la surface d'un matériau semi-conductrice dont la résistance est variable en présence un gaz à détecter et dont nous cherchons à augmenter sa longévité. L'utilisation d'un faisceau de rayonnement, serait pratique et pourrait remplacer la désorption thermique utilisant une source d'énergie thermique ou électrique.

Nous nous sommes donc, chargés à déterminer les énergies mises en jeu lors des désorptions de l'oxygène gazeux de façon stimulée thermiquement ainsi que les conditions de régénération de la surface après chimisorption de ce gaz. Les énergies de désorption nous permettront d'évaluer les longueurs d'ondes des rayonnements à utiliser pour la photodésorption, capables de rompre les liaisons adsorbant-adsorbat et restaurer ainsi la couche à son état initial [2, 11-14].

Dans le présent travail, nous présentons une étude menée sur des adsorptions et des désorptions d'oxygène réalisées sur des couches d'oxyde de zinc et de séléniure de cadmium. L'objectif est de déterminer les ordres de grandeur des énergies d'interaction entre l'oxygène et les états superficiels de ces matériaux.

Nous nous sommes basés sur les deux modèles de T. Wolkenstein et de Polanyi-Wigner qui permettent de calculer l'énergie de désorption thermique W_{des} à une température T_m dont les valeurs sont déterminées à partir de la courbe de variation de la résistance

électrique en cours de la désorption programmée en température DPT. La signature de la désorption présente des pics aux températures T_m où certains états adsorbés se désorbent.

Le mémoire de cette thèse comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre présente des généralités sur les propriétés physico-chimiques des surfaces solides.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des deux modèles théoriques utilisées dans cette étude : le modèle de T. Wolkenstein et le modèle de Polanyi-Wigner.

Le troisième chapitre concerne la présentation des conditions expérimentales, tels que la préparation des couches de ZnO et de CdSe, ainsi les dispositifs utilisés pour les mesures électriques.

Le quatrième chapitre est consacré aux résultats et leurs discussions.

Chapitre I

Les Propriétés physico-chimiques des Surfaces Solides

Sommaire du chapitre I

I-1 Introduction	1
I-2 Aspect et intérêt de la surface solide	5
I-3 Influence du mode de préparation	5
I-4 Arrangement des ions en surfaces solide	6
I-5 Structure et nano structuration des surfaces	7
I-6 Techniques d'analyse des surfaces solides	7
I-6-1 Technique d'analyse chimique	8
I-6-1-1 Analyse par spectroscopie des photoélectrons X (XPS)	8
I-6-1-1-1 Principe de la technique	8
I-6-1-1-2 Spécification de la technique	9
I-6-1-1-3 Influence de la structure et de l'environnement	
Chimique	9
I-6-1-2 Spectroscopie Auger	10
I-6-1-3 Analyse SIMS	11
I-6-2 Techniques d'analyses physiques	12
I-6-2-1 Microscopie électronique à balayage	12
I-6-2-2 Microscopie à effet tunnel et Microscope à force atomique	12
I-6-2-3 Diffraction des rayons X	13
I-7 Potentiel de surface solide	13
I-8 Transport tangentiel à la surface solide	15
I-9 Phénomène d'interaction gaz – Surface Solide	16
I-10 Formalisme de la physisorption	18
I-10-1 Attraction de Van der Waals entre dipôles	18
I-10-2 Attraction de Van der Waals par une surface	18
I-10-3 Interaction atome – surface solide	21
I-11 Formalisme de la chimisorption	21
I-12 Isotherme d'adsorption et phases à deux dimensions	25
I-12-1 Modèle de Fowler Guggenheim, cas sans interaction latérale	26
I-12-2 Modèle de champ moyen, cas avec interaction latérale	28
I-13 Aspect électronique des équilibres de chimisorption	29
I-14 Production de paires (électron-lacune positive)	32
I-15 Les espèces oxygénées adsorbées	32
I-16 Adsorption non dissociative	34
I-17 Adsorption dissociative	35

I-18 Adsorption non activée direct et indirect	36
I-19 Adsorption activée	37
I-20 Les mécanismes réactionnels entre un gaz et un oxyde métallique	39
I-21 Interactions états de surface – gaz	40
I-22 Evolutions des propriétés électriques d'un matériau en présence d'un gaz	41
I-23 Conductivité grâce aux vacances d'oxygène	42
I-24 Influence de la couche du gaz adsorbé sur la conductivité électrique	43
I-25 Modèle d'interaction gaz – surface solide polycristalline	45
I-26 Structure électronique à la surface, cas de ZnO	46
I-27 Positions des niveaux d'énergie dans la bande interdite	47

I-1 Introduction

La surface c'est la rupture du réseau cristallin ou rupture de la périodicité de potentielle qui crée des liaisons pendantes et des impuretés, aux joints de grains superficiels. Dans ce cas le réseau géométrique de surface est la stricte continuité du volume. Cependant cette situation n'est pas stable et peut varier suivant le mode de préparation de la surface. Les liaisons pendantes constituent les principaux centres d'interaction avec le milieu extérieur. L'interaction de ces états superficiels avec un élément gazeux peut être de type physique tel que la physisorption, physico-chimique telle que la chimisorption, l'oxydation ou la corrosion.

I-2 Aspect et intérêt de la surface solide

La surface d'un matériau en général une structure chimique et des propriétés physiques très différentes de celle du matériau considéré dans sa masse [1,2]. La compréhension des phénomènes liés à la surface d'un solide présente un intérêt particulière de par sa position d'interface avec le milieu extérieur, mais aussi parce que les états de surface peuvent affecter les propriétés globales du solide [3,4]. Dans certain cas, c'est d'ailleurs plus les propriétés de la surface elle-même que celles du solide que l'on cherchera à exploiter. Il faut par ailleurs noter que l'émergence des recherches sur les nanomatériaux donne aux effets de surface, particulièrement exacerbés dans ces systèmes, une importance particulière. En pratique, la surface provoque une modification des états électroniques par des:

- Phénomènes intrinsèques: la rupture de la périodicité du réseau génère des liaisons pendantes. Il en résulte des états électroniques différents de ceux existants à l'intérieur du semi-conducteur.
- Phénomènes extrinsèques: quoique l'on fasse, des atomes étrangers vont venir à la surface et créer des niveaux d'énergie inexistantes dans le volume cristallin. Ce sont des molécules de solvant utilisés dans les traitements de surface et surtout des atomes d'oxygène de l'air.

I-3 Influence du mode de préparation

La notion de surface dépend de l'échelle en profondeur que l'on considère. La surface d'un solide peut être considérée étant formée de la couche atomique de surface. Dans ce cas, le réseau géométrique de surface est la stricte continuité du volume [1, 3, 5]. Cependant cette situation n'est pas stable et peut varier suivant le mode de préparation de la surface. Les

traitements de surface font appel à une notion plus profonde de cette dernière (quelques dizaines de nanomètres). La surface peut être aussi regardée du côté de son interaction avec le milieu environnant [2,5].

I-4 Arrangement des ions en surfaces solides

Il existe trois types de reconstructions et d'arrangement des surfaces:

- Type I: chaque plan parallèle à la surface est globalement neutre (Figure I-1-a-).
- Type II: les plans chargés mais la séquence des plan est telle que le moment dipolaire total du motif est nul (Figure I-1-b-).
- Type III: les surfaces correspondent à des empilements de plans chargés dont le motif porte un moment dipolaire non nul. Ces dernières surfaces sont dite polaires (Figure I-1-c-).

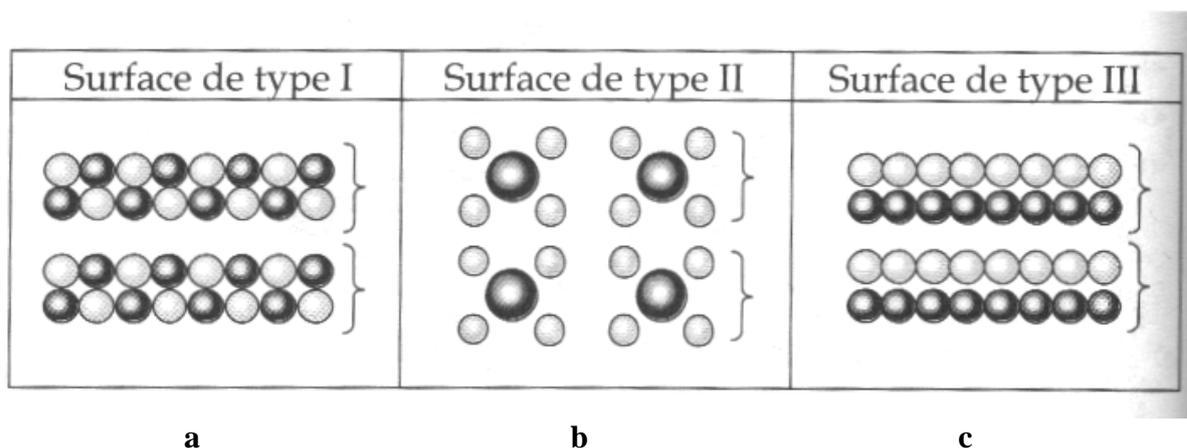


Figure I-1: types de reconstructions et d'arrangement des surfaces [3].

Il est évident que toutes ces surfaces n'ont pas la même stabilité, les surfaces polaires étant les moins stables [3]. On observe alors dans le cas des matériaux ioniques, des relaxations vers l'intérieur et des constructions, souvent non stœchiométriques, avec redistribution des charges de surface [2]. ceci pose de gros problèmes notamment pour interpréter les structures électroniques de surface pouvant résulter des liaisons pendants à la surfaces ou de défauts structuraux ou de stœchiométrie.

I-5 Structure et nanostructuration des surfaces

Avant d'aborder le thème des nanostructures à proprement parler, nous allons discuter de la structure des surfaces propres ou avec adsorbat.

La surface représente un environnement très asymétrique où les atomes ont une coordinence et une structure électronique modifiées par rapport aux atomes de volume [3-5]. Il en résulte que la structure de la surface peut être radicalement différente d'une simple terminaison du cristal. Cette modification de structure peut se manifester sous la forme d'une relaxation (Figure I-2). C'est à dire une dilatation ou une compression de la distance entre les premières couches atomiques.

On peut assister aussi à un changement de structure plus radical où les atomes se déplacent parallèlement à la surface. La maille bidimensionnelle de la couche superficielle est alors reconstruction [1-3].

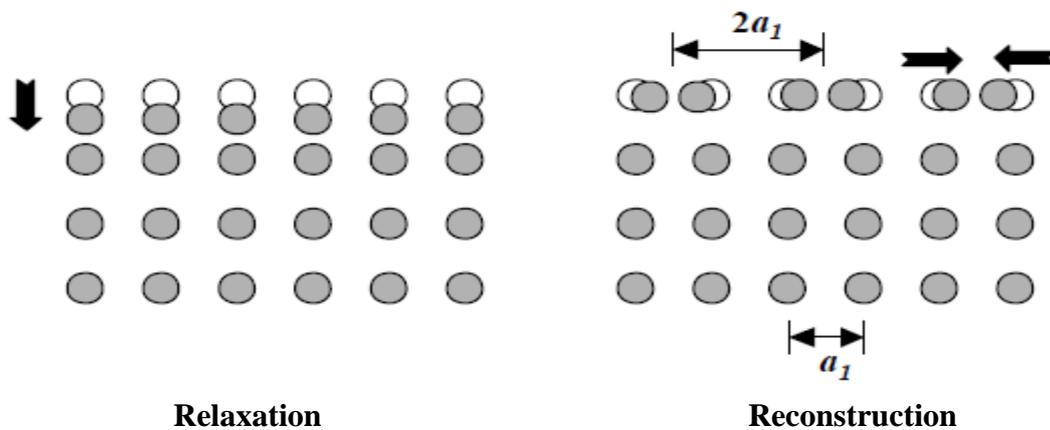


Figure I-2: Vues schématiques d'une relaxation (à gauche) et d'une reconstruction (à droite) de la couche superficielle.

I-6 Techniques d'analyse des surfaces Solides

Les phénomènes que nous avons évoqués (adsorption, ségrégation, pré oxydation...), les processus d'élaboration des matériaux (traitements thermiques, laminage...), et leurs corrosion par elle-même vont entraîner une modification des propriétés et de la composition chimique de la surface du matériau par rapport à celles de la masse. Les différentes techniques d'analyse de surface sont donc des outils indispensables à la prévision du comportement à la corrosion d'un matériau donné comme à la caractérisation a posteriori d'un phénomène de corrosion.

Les différentes techniques couramment employées se caractérisent par l'envoi d'un faisceau (d'électrons, d'ions, de rayon X) sur la surface à étudier et par l'analyse du signal émis en retour [1]. La plupart d'entre elles fonctionnent sous vide poussé, ce qui réduit d'une

part le risque de modification de la surface à analyser, et d'autre part le risque de signaux parasites (collision du faisceau avec des molécules de gaz).

Les informations directement obtenues concernent en général des profondeurs faibles, inférieures à 10 nm. On peut aussi obtenir des profils sur des épaisseurs plus importantes par couplage avec une abrasion progressive de la surface.

En première approximation, on peut séparer les différentes techniques en technique d'analyse chimique, qui, comme leur nom l'indique, fournissent des informations sur la composition chimique de la surface, et en technique d'analyse physique qui fournissent des informations sur la topographie ou la microstructure de la surface.

I-6-1 Techniques d'analyse chimique

I-6-1-1 Analyses par Spectroscopie des Photoélectrons X (XPS)

L'analyse XPS permet non seulement de déterminer la nature chimique des éléments constitutifs à la surface du matériau, mais aussi les concentrations relatives de ces différents éléments, et enfin permet d'analyser le rôle de la surface et des interfaces dans les processus réactionnels [6,7].

Dans le cas d'adsorption de l'oxygène, cette technique permet de déterminer la concentration d'O₂ adsorbé, les énergies de liaisons, le type des liaisons et enfin la nature d'adsorption.

I-6-1-1-1 Principe de la technique

L'analyse XPS est une technique d'analyse basée sur le principe de l'émission photo électronique [8]. Si on expose un solide à un rayonnement électromagnétique, on peut, si l'énergie du rayonnement est assez importante, émettre des électrons dont on peut mesurer les énergies cinétiques (figure I-3). Si la fréquence de rayonnement utilisé est ν , on peut schématiser le processus par l'équation:



et le bilan énergétique du processus s'écrit alors:

$$h\nu = E_l + E_c$$

E_l : énergie de liaison de l'électron d'un atome de la cible.

E_c : énergie cinétique de l'électron photo émis.

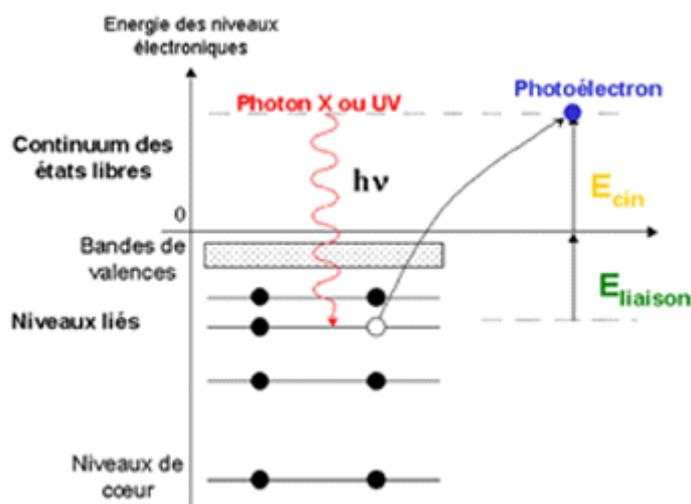


Figure I-3: Principe de la technique XPS.

Dans la pratique, la détection consiste en un filtrage en énergie cinétique des électrons émis. Le spectre XPS est ainsi décrit par une succession de pics qui correspondent à une énergie E_l donnée. (Par exemple, pic C1s = excitation des électrons de la couche 1s du carbone), d'où la possibilité de réaliser une analyse élémentaire. Il ya globalement peu d'interférence entre les pics des différents éléments. Même lorsqu'un pic peut correspondre à plusieurs éléments.

1-6-1-1-2 Spécification de la technique

- a)** analyse élémentaire quantitative: tous les éléments sont détectable, sauf H et He.
- b)** seuil de détection de 0,1 - 0,5% atomique suivant les éléments.
- c)** Analyse de surface: profondeur d'analyse inférieur à 100Å (30 à 50Å environ).
- d)** informations sur la formes chimiques des éléments détectés (type de liaison, proportion oxyde /métal ...).
- e)** diamètre de la zone analysée (10 μm à 200 μm).
- f)** Analyse sous ultravide ($10^{-9} - 10^{-10}$ Torr)...

1-6-1-1-3 Influence de la structure et de l'environnement chimique

L'énergie de liaison d'un électron ne dépend pas seulement du numéro atomique et de l'orbitale impliquée, mais aussi de la structure électronique et de l'environnement de l'atome étudié. On désigne cet effet par le terme *déplacement chimique*, il s'agit d'un déplacement

énergétique par rapport à la valeur dans l'élément pur (cas d'une surface vierge de la couche) [3]. Ainsi l'analyse des spectres photo électronique permet d'accéder à des informations structurales sur le matériau.

1-6-1-2 Spectroscopie Auger

Lors de la collision d'un électron avec un atome de la surface, un électron des niveaux de cœur est éjecté (figure I-4). S'ensuit une réorganisation du cortège électronique, l'énergie dégagée étant en général dispersée par émission d'un électron des couches externes, avec une énergie bien définie, chaque atome possédant plusieurs transitions Auger caractéristiques [9]. Un faisceau d'électrons d'énergie 1 keV est envoyé sur la surface ou plus. On récupère les électrons émis, ainsi que des électrons éjectés, que l'on trie en énergie.

Comparable dans son principe à l'XPS, ce type d'analyse, souvent dénommé AES (Auger Electron Spectroscopy) utilise un faisceau incident d'électrons de 1 à 10 keV [7], (au lieu des photons de l'XPS, et mesure l'énergie des électrons émis en retour.

Cette méthode d'analyse est quantitative car, contrairement à l'XPS, le signal émis ne dépend pas de l'énergie du faisceau incident. Toutefois, elle concerne surtout les éléments légers. En effet, une irradiation aux électrons peut entraîner soit l'émission d'une photo X, soit l'émission d'un électron issu des couches externes (électron Auger). Cette dernière émission est plus probable lorsque le numéro atomique de l'élément est faible.

Les couches analysées par cette méthode ont une épaisseur de l'ordre du nanomètre, et l'appareillage possède en générale un dispositif d'abrasion par émission d'ion argon permettant l'obtention de profils sur de plus grandes épaisseurs.

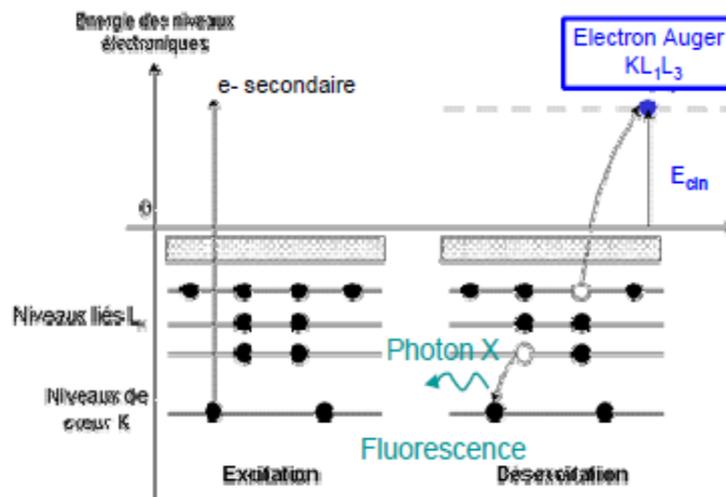


Figure I-4: Principe d'analyse par Spectroscopie Auger

I-6-1-3 Analyses SIMS

La méthode SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) est basée sur l'analyse, par un spectromètre de masse, des ions secondaires émis par le matériau à analyser lorsqu'il est lui-même irradié par un faisceau d'ions d'une énergie de 0.5 à 10keV.

La détection par spectrométrie de masse offre l'avantage de séparer les ions selon le rapport de leur masse M à leur charge électrique q . Elle permet donc, distinguer non seulement différents éléments ionisés, mais aussi les différents isotopes d'un même élément.

Ce dernier point est particulièrement intéressant car il permet la détection de traceurs dont l'emploi est souvent utile en corrosion. Suivant la densité de courant du faisceau incident, on distingue le mode SIMS statique et le mode SIMS dynamique.

En mode statique (faible densité de courant), la surface est peu perturbée et la vitesse d'abrasion est considérablement réduite, ce qui permet d'étudier des couches minces.

Le mode dynamique (forte intensité de courant) sert au contraire à effectuer des profils de mesure en profondeur.

I-6-2 Techniques d'analyse Physique

I-6-2-1 Microscope mécanique à balayage

Ce dispositif, appelé micro-rugosimètre, est constitué d'un palpeur soit mécanique soit optique que l'on déplace sur la surface à caractériser. Le mouvement vertical du capteur (ou la réflexion du faisceau laser) est traduit en termes d'informations sur le relief de la surface explorée.

D'une résolution typique, de 100nm, ce moyen d'analyse permet notamment d'effectuer une cartographie et une analyse statistique de la morphologie des piqûres de corrosion à la surface d'un échantillon.

I-6-2-2 Microscopie à effet tunnel et Microscopie à force atomique

Ces deux techniques, aussi connues sous les sigles de STM (Scanning Tunelling Microscope) et AFM (Atomic Force Microscope).

Dans le cas du microscope à effet tunnel, une tension est appliquée entre une boîte métallique très fine et la surface à analyser qu'elle balaye. Les électrons qui s'échappent par effet tunnel du matériau à analyser produisent un courant dont l'intensité dépend de la distance entre la pointe et la surface.

L'enregistrement des déplacements verticaux de la pointe nécessaires au maintien constant de ce courant donne une carte topographique de la surface analysée, dont la résolution peut atteindre 0.01nm en vertical et 0.2 nm en horizontal.

Cette méthode offre l'avantage de ne pas nécessiter d'enceinte à vide et de pouvoir même effectuer des mesures en présence d'une solution. En toute rigueur, l'information obtenue est en fait une indication sur la densité d'électrons au voisinage de la pointe. Pour que l'information soit purement topographique, il est nécessaire que tous les atomes de la surface aient les mêmes propriétés électroniques, et donc ne se différencient pas chimiquement.

Le microscope à force atomique fonctionne sur un principe identique, mais on mesure dans ce cas la force d'attraction ou de répulsion entre la pointe et les atomes de la surface au lieu d'un courant électrique. En fonction de la force mesurée, un mécanisme maintient une distance constante entre la pointe et la surface.

Ces deux dispositifs de caractérisation de surface sont en général équipés d'un puissant système d'analyse d'image permettant une représentation tridimensionnelle des surfaces observées.

I-6-2-3 Diffraction des rayons X

Ce système d'analyse, utilisant un faisceau incident de rayon X, est basé sur la loi de diffraction de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{I-1}$$

Il fournit donc une information sur la distance d entre les plans réticulaires du composé à analyser à partir de la longueur d'onde λ du faisceau diffracté.

I-7 Potentiel de surface solide [10]

La surface d'un solide est caractérisée par la discontinuité de son réseau cristallin. L'environnement des atomes qui le constituent est différent entre le volume du solide et sa surface. Dans le cas d'un solide ionique, nous constatons notamment que la condition d'électroneutralité locale n'est plus nécessairement respectée par rapport aux constituants propres du solide.

La formation de nouveaux états chimiques de surface tels que les réarrangements d'atomes ou la présence d'espèces gazeuses chimisorbées sont alors indispensables au bon équilibre de la surface. Ces états de surface conduisent généralement à la création d'une barrière de potentiel V_b à la surface du matériau. Ce potentiel peut alors varier en fonction des conditions expérimentales, et en particulier, en fonction des pressions partielles des gaz présents dans l'environnement gazeux.

Une telle variation ΔV_b du potentiel va modifier le travail d'extraction Φ des électrons du matériau, c'est à dire l'énergie nécessaire pour extraire un électron du matériau depuis son niveau de fermi jusqu'à une distance infinie du solide.

La variation $\Delta \Phi$ du travail d'extraction sera en effet proportionnelle à la hauteur de la barrière de potentiel:

$$\Delta\Phi = e\Delta V_b \quad \text{I-2}$$

Cependant, la plupart des techniques qui permettent d'accéder à $\Delta\Phi$ nécessitent de travailler sous un vide poussé. Ceci afin de garantir aux électrons un libre parcours moyen important en dehors du matériau et d'évaluer le travail d'extraction à partir de la mesure de leur énergie cinétique. De par leur principe même, ces techniques ne peuvent pas permettre de quantifier les effets de l'adsorption d'un gaz.

Une méthode originale permettant de travailler sous gaz a été proposée par Lord Kelvin en 1898. Si on appelle Φ_1 et Φ_2 les travaux d'extraction de deux matériaux différents et que ε_1 et ε_2 représentent leurs niveaux de Fermi, le schéma énergétique des deux matériaux peut être symbolisé par la Figure I-5-a.

Le fait de court-circuiter les deux électrodes permet d'égaliser leur niveau de Fermi. On observe alors un déplacement de charges qui produit un potentiel de contact V_c . Les deux surfaces possèdent alors la même quantité de charges mais sont de signe opposé (Figure I-5-b).

Si on applique une différence de potentiel variable entre les matériaux, la valeur pour laquelle on observe un courant nul est, au signe près, égal à la différence de travail d'extraction (Figure I-5-c). Cette technique ne permet cependant qu'une seule mesure et nécessite une dissipation des charges avant de procéder à une autre mesure.

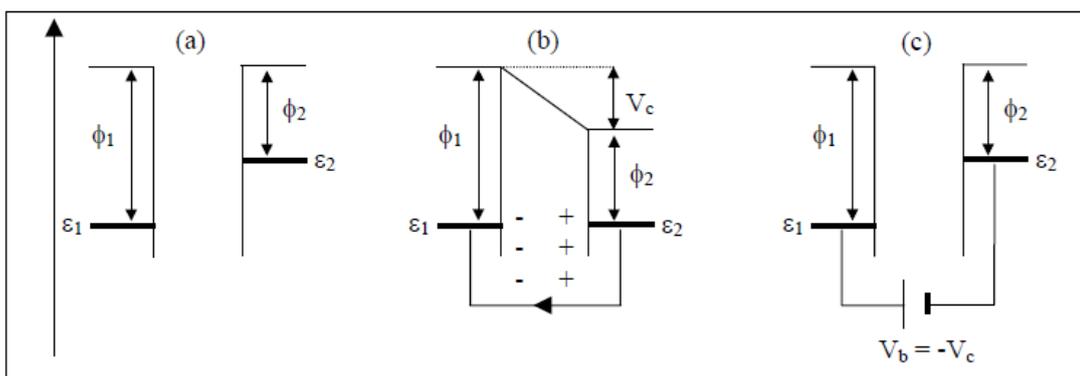
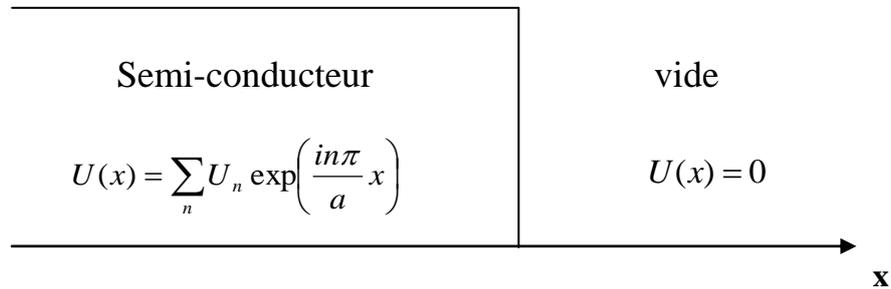


Figure I-5: Description du principe décrit par Lord Kelvin.

I-8 Transport tangentiel à la surface solide

Considérons l'énergie potentielle d'un électron dans un cristal à une dimension de la façon suivant :



Où n peut être n'importe quel entier y compris zéro. La fonction d'onde et sa première dérivée doivent être continues à l'interface, ce qui va avoir pour effet de déformer (courber) les niveaux d'énergies comme montre la figure I-6.

Dans le cas -A- d'un semi-conducteur de type n, on a une concentration de trous à la surface largement plus grande qu'à l'intérieur du cristal. Tandis que dans le deuxième cas -B- semi-conducteur de type p, ce sont les électrons qui se trouvent plus délocalisés vers la surface assurant ainsi une plus forte conductivité.

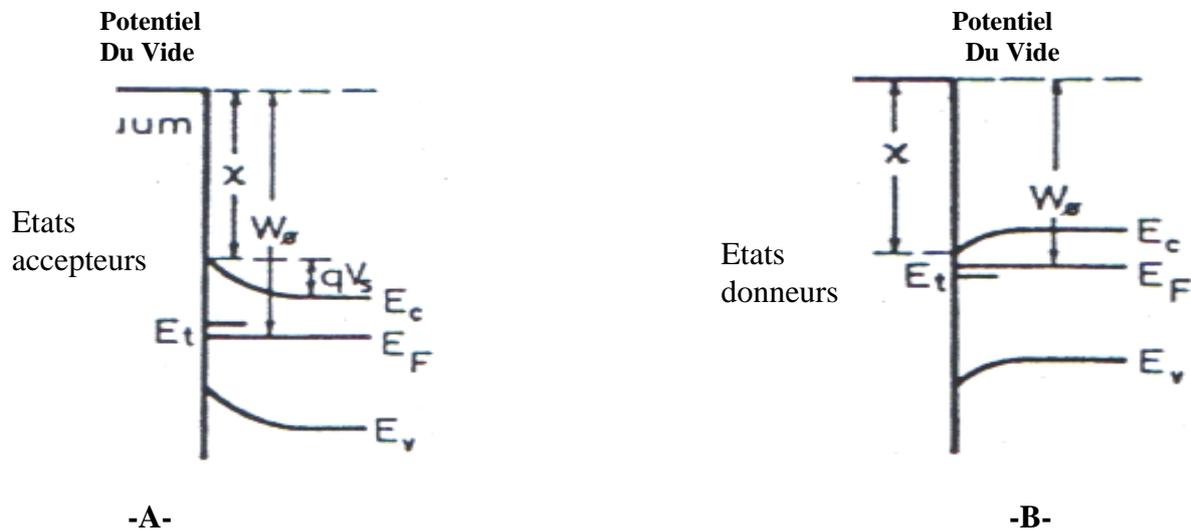


Figure I-6: niveaux d'énergies d'un semi-conducteur de type n (A) et un semi-conducteur de type p (B) [11,12]

I-9 Phénomènes d'interaction Gaz - Surface Solide. Aspect énergétique [3]

Plaçons-nous dans la situation où un atome est dans le vide et se dirige vers la surface. Quand il arrive près de la surface, plusieurs phénomènes peuvent se produire : soit il peut subir un choc élastique sur la surface et repartir, soit il peut être capté par la surface et y rester. On parle alors d'adsorption et les atomes adsorbés sont appelés ad-atomes. Si on considère un d'atome venant de vide vers la surface, les deux processus peuvent avoir lieu : une partie du flux est réfléchi, et une autre partie est adsorbée. On définit alors le coefficient de collage comme le rapport de flux adsorbé divisé par le flux incident total.

L'interaction particules / surface peut être décrite par un potentiel constitué de deux contributions, une contribution attractive pouvant avoir plusieurs origines (dipolaires, ioniques...) et une contribution répulsive due au recouvrement des orbitales atomiques de la particule et du substrat. Le potentiel a donc la forme générale présentée à la figure I-7.

L'atome incident peut donc être piégé par le potentiel de surface. On considère alors deux cas d'école selon qu'il existe ou pas de transfert électronique entre la surface et l'atome adsorbé. Lorsqu'il n'y a pas de transfert on parle de physisorption ; lorsqu'il y a transfert on parle de chimisorption. Dans le cas de la chimisorption, la liaison chimique entre l'atome et la surface correspond à un état plus lié que dans le cas de la physisorption. Le potentiel représenté sur la figure I-8 correspond à un cas où il y a physisorption, puis chimisorption.

La chimisorption provoque une liaison plus forte avec l'atome, si bien que la distance entre l'atome et la surface est plus petite que dans le cas de la physisorption. On distingue différents degrés dans le processus de chimisorption. On parle de couplage faible entre l'adsorbat et la surface quand les états électroniques des deux entités ne sont pas perturbés par la présence de l'autre. On parle couplage fort dans le cas contraire (apparition d'états liants et anti-liants).

Enfin, un dernier aspect concerne l'adsorption de molécules à la surface. Il peut y avoir adsorption de la molécule sans dissociation ou avec dissociation. Les deux situations sont schématisées par les potentiels de surface sur la figure I-9.

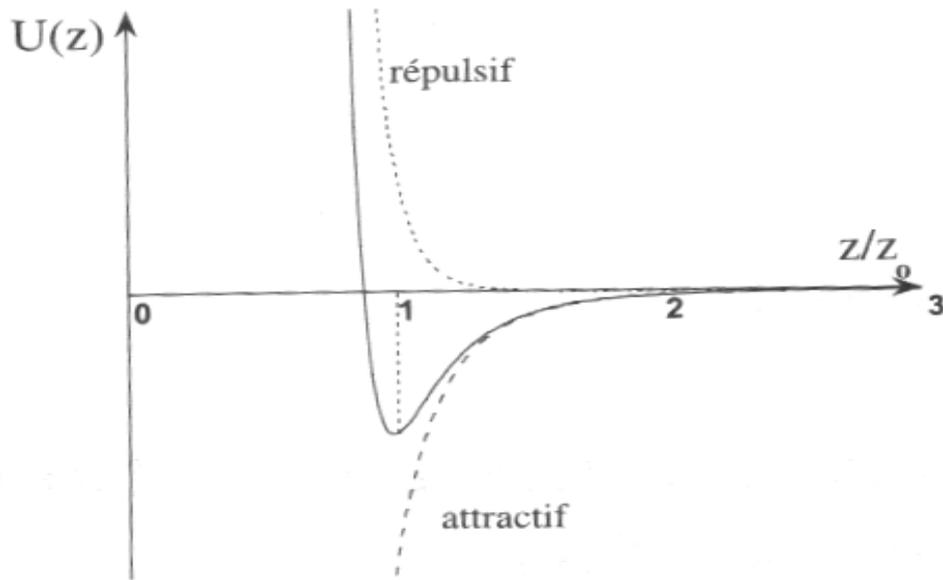


Figure I-7: Allure générale du potentielle à l'approche d'une surface

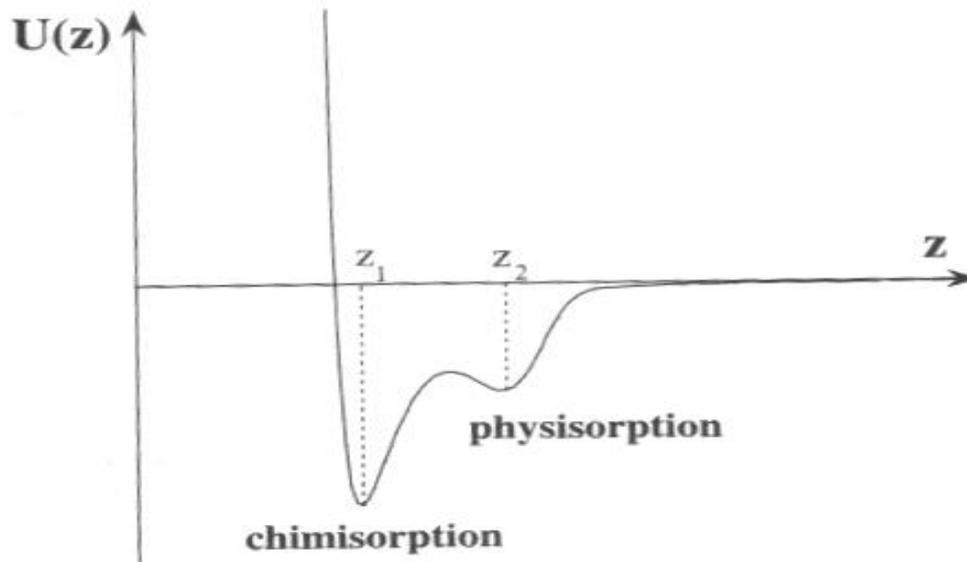


Figure I-8: Allure forme de potentiel en présence de deux états d'adsorption. Physisorption et chimisorption.

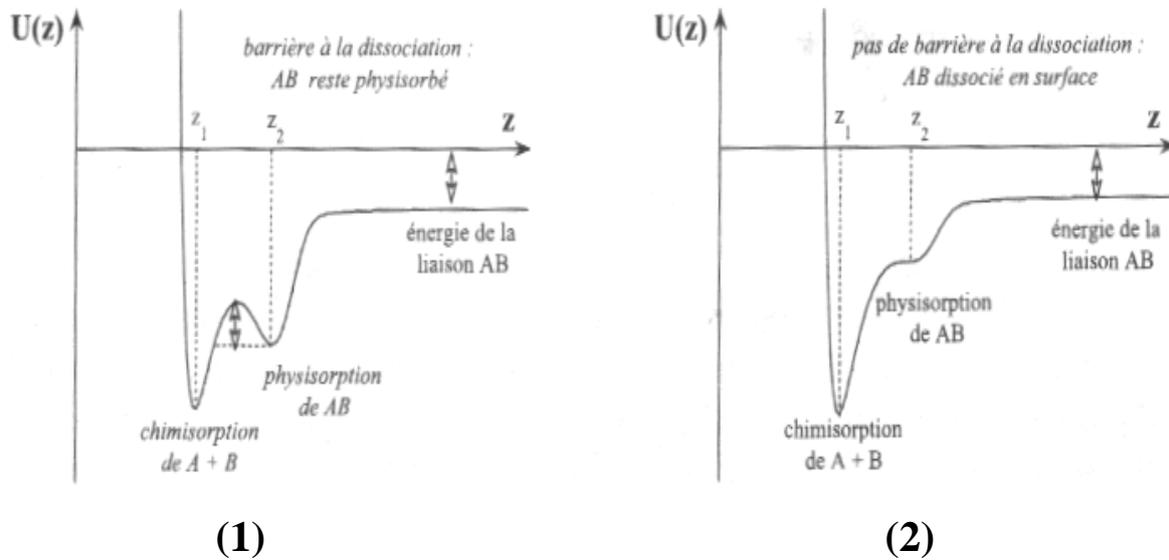


Figure I-9: Allure générale des potentiels en présence ou non de dissociation de surface.

- (1)- la barrière de dissociation est supposée assez forte pour que la molécule AB reste physisorbée.
- (2)- il n'y a pas de barrière de dissociation et la molécule se dissocie avant chimisorption

I-10 Formalisme de la physisorption

I-10-1 Attraction de Van der Waals entre dipôles

La physisorption est décrite en considérant un potentiel d'attraction de Van der Waals en $1/r^6$. Pour cela, on considère que les atomes qui s'attirent portent un moment dipolaire que l'on notera \vec{P} (il suffit pour cela que le barycentre des charges électroniques ne coïncide pas avec le barycentre des charges positives situées dans le noyau). L'énergie potentielle d'un dipôle plongé dans un champ extérieur créé par l'autre dipôle élémentaire s'écrit (les deux dipôles étant dans le vide) :

$$U_p = -\vec{P} \cdot \vec{E} = \frac{2PP'}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad \text{I-3}$$

Où ϵ_0 est constante diélectrique du vide. L'interaction dipôle/dipôle varie donc en $1/r^3$ où r est la distance entre les dipôles. En fait, en moyenne, les barycentres des charges positives et négatives coïncident ce qui implique que les valeurs moyennes de P , P' sont nulles. Il ne devrait donc pas y avoir d'interaction dipolaire au premier ordre. À la seconde ordre, les écarts

quadratiques moyens $\langle P^2 \rangle$ et $\langle P'^2 \rangle$ ne sont pas nuls, ce qui permet d'obtenir le terme du deuxième ordre de l'énergie d'interaction qui lui est en $1/r^6$. On trouvera des démonstrations plus rigoureuses en considérant les atomes comme des oscillateurs harmoniques dans les ouvrages traitant de mécanique quantique.

Le terme de répulsion est par contre mal connu. On l'écrit sous la forme $1/r^n$, où la puissance n est ajustée pour rendre compte des expériences. On aboutit finalement au potentiel dit de Lennard-Jones en ajoutant les deux contributions précédentes, Soit [13]:

$$U(z) = \left[\left(\frac{B_1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{B_2}{r} \right)^6 \right] \quad \text{I-4}$$

où B_1 et B_2 sont deux constantes ajustables. En réalité, la mécanique quantique nous permet, dans le modèle des liaisons fortes, d'estimer ce terme de répulsion en calculant les intégrales de transfert et l'énergie de cohésion du cristal. Cette énergie de répulsion s'exprime alors comme :

$$U_{rep}(r) = ZC \exp(-qr) \quad \text{I-5}$$

où Z est le nombre de premiers voisins (la contribution des seconds voisins étant négligée) et C une constante ajustable.

Donc, on dit qu'une particule (molécule ou atome) est en état d'adsorption physique (Figure I-5 (a) et (c)) si elle est liée à l'adsorbant par des forces faibles de type Van der Waals. L'ordre de grandeur de l'énergie de rétention est de 0.01 eV à 0.1 eV.

I-10-2 Attraction Van der Waals par une surface

Si l'interaction entre deux dipôles peut être décrite par une interaction Van der Waals en r^{-6} , il n'est pas de même pour l'interaction entre un dipôle et une surface. Plus précisément, l'interaction entre un dipôle et la surface d'un cristal résulte de l'interaction entre le dipôle considéré et l'ensemble des atomes du cristal. Si l'interaction entre la particule adsorbée et les atomes du cristal peut être représentée par une interaction de type Van der Waals entre dipôles induits, l'interaction totale est donc une somme d'interactions de paires dont la résultante doit dépendre de la distance Z entre la molécule et la surface. Plutôt que d'effectuer une telle

somme nous effet, comme en électrostatique, l'interaction entre une charge q et la surface d'un milieu semi – infini (de fonction diélectrique ε) peut être modélisée par l'interaction dans le vide entre une charge et son image électrique $q' = \frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}q$ à travers la surface, (Figure

I-10). Pour un milieu métallique $\varepsilon=0$, $q'=q$.

Considérant, par souci de simplification, un milieu métallique ($q'=q$) l'énergie d'interaction entre le dipôle et son image s'obtient en ajoutant les énergies d'interaction entre toutes les charges, soit [3]:

$$U_{attr}(z) = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0} \left[-\frac{1}{2z} - \frac{1}{2z} + \frac{1}{2z+a} + \frac{1}{2z-a} \right] \quad \text{I-6}$$

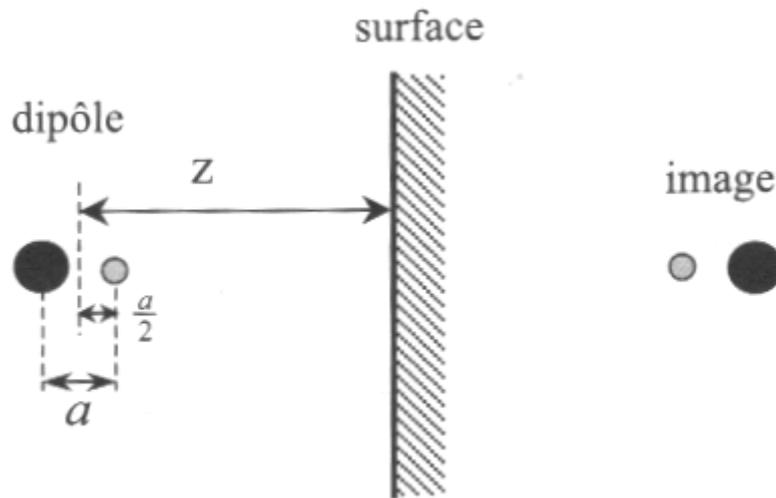


Figure I-10: Dipôle constitué d'une charge positive $+q$ (cercle noir) et d'une charge négative $-q$ (cercle gris) distantes de a et son image a travers la surface.

Effectuant alors un développement limité en a/z de cette expression, on trouve que le plus petit ordre non nul est :

$$U_{attr}(z) = \frac{1}{4} \left(\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0} \right) \frac{a^2}{z^3} \quad \text{I-7}$$

Ainsi le potentiel d'attraction entre un dipôle et une surface varie en z^{-3} (où z est la distance à la surface) au lieu de r^{-6} entre deux dipôles séparés de la distance r^3 .

I-10-3 Interaction atome- surface : généralisation

Considérons de façon plus générale, l'interaction entre un atome et un solide semi infini espacés de la distance d . A cette fin, nous noterons $\Phi(a)$ le potentiel d'interaction entre deux atomes situés à la distance a . il est alors possible de calculer par une première sommation le potentiel entre un atome et un plan situé à la distance z , puis par une deuxième sommation de calculer l'énergie d'interaction entre l'atome et un empilement de plans (Figure I-11). Dans le cas d'un matériau isotrope et continu où les sommes peuvent être remplacées par des intégrales, on trouve simplement:

$$\Phi_{plan} = 2\pi \int_{z=d}^{\infty} \int_{a=z}^{\infty} \Phi(a) a da dz \quad \text{I-8}$$

Utilisant un potentiel de Lenard-Jones on trouve alors que l'énergie d'attraction varie en d^{-3} et l'énergie de répulsion en d^{-9} .

I-11 Formalisme de la chimisorption

Le formalisme de la chimisorption n'est pas complet, en ce sens qu'il est difficile de donner une approche générale permettant de décrire tous les phénomènes.

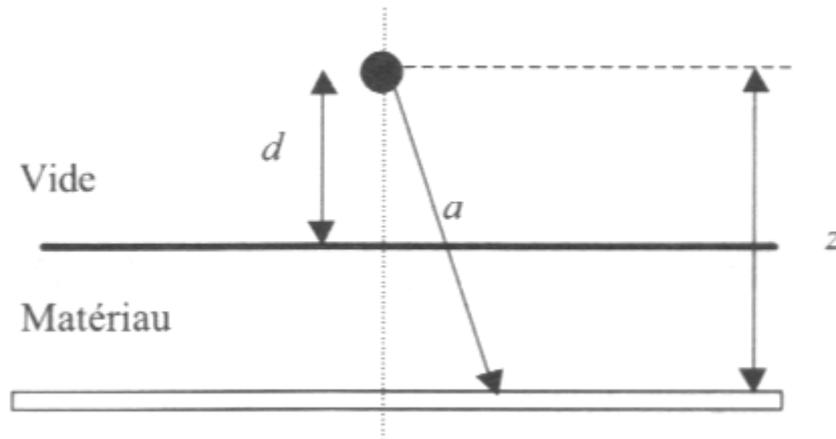


Figure I-11: Notation utilisées pour le calcul de l'interaction entre un atome et la surface d'un Solide semi-infini. L'atome est à la distance d de la surface. On commence par calculer l'interaction entre l'atome et une tranche de matériau située à la distance z , puis on intègre le résultat en variant z , entre d et $l'∞$ [3].

On distingue en générale deux types de couplage entre la particule adsorbée et la surface appelée couplage faible et couplage fort. Dans le cas du couplage faible, le potentiel

d'interaction peut être calculé à partir des théories usuelles émettant de décrire l'énergie de cohésion de certains matériaux. Dans le cas du couplage fort, il est nécessaire de traiter au cas par cas en appliquant la mécanique quantique. Nous nous contenterons de donner quelques indications sur le couplage faible.

Un exemple classique de couplage faible est l'attraction d'un ion par un cristal ionique, l'énergie d'attraction de l'ion vers la surface du cristal ionique étant essentiellement due à l'attraction coulombienne. Comme précédemment, l'énergie d'interaction coulombienne entre deux ions ne s'écrit pas de la même façon que l'énergie d'interaction entre un ion et une surface. Repeuplons que dans le cas d'un cristal ionique, la partie attractive de l'énergie de cohésion est calculée en sommant toutes les interactions coulombiennes au sein du matériau. Cependant, du fait de l'alternance de charges positives et négatives, le calcul n'est pas simple (ou plus exactement il n'est pas simple d'écrire la partie attractive de l'énergie sous la forme d'une somme convergente rapidement). Il existe pour cela des méthodes de calcul telles que la méthode d'Evjen basée sur la division, par la pensée, α , cette constante ne dépendant que de la structure du réseau:

$$U_{attr} = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \quad \text{I-9}$$

Où r_0 est la distance entre premières voisines dans le cristal. L'énergie de répulsion en puissance peut s'écrire :

$$U_{rep} = ZA.r_0^{-p} \quad \text{I-10}$$

Où Z : nombre de premières voisines et $9 \leq p \leq 13$

Le potentiel total s'exprime donc sous la forme :

$$U = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} + ZA.r_0^{-p} \quad \text{I-11}$$

Dans le cas de l'interaction entre un ion et une surface, il est comme précédemment nécessaire de reprendre le calcul de l'interaction entre un ion situé à la distance z de la surface et tous les ions constituant le cristal semi infini. Il faut pour cela, comme dans le cas du calcul

de l'énergie de cohésion, utiliser une technique de calcul assurant une convergence rapide du résultat. Le résultat dépendra donc de l'arrangement des ions dans la surface et dans les couches sous-jacentes. Dans le cas d'un ion situé à la distance z au-dessus de la surface (001) d'un cristal ionique de structure NaCl, on obtient par une telle sommation le potentiel attractif suivant [3].

$$U(z) = \pm \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{8}{a\sqrt{2}(1 - e^{-\pi\sqrt{2}z/a})} e^{-\frac{\pi\sqrt{2}z}{a}} \quad \text{I-12}$$

Où a est le paramètre de cristal cubique et le signe positif étant valable lorsque la charge de l'ion situé à la distance z de la surface fait face à une charge de même signe. Ce potentiel d'attraction est en fait un potentiel à courte portée puisque lorsque la distance de l'ion à la surface est doublée, le potentiel chute d'un facteur $e^{-\pi/\sqrt{2}} \approx 10^{-2}$

Dans le cas d'une surface métallique, l'énergie d'attraction s'écrit dans l'approximation des liaisons fortes en fonction de \sqrt{z} où z est le nombre de premières voisines qui vient du fait que l'énergie de cohésion dépend de \sqrt{z} et non de z . On a ainsi :

$$U_{attr}(r) = -\sqrt{z}B \exp(-qr) \quad \text{I-13}$$

D'autre part, le recouvrement des orbitaux conduits à l'énergie de répulsion du type :

$$U_{rep}(r) = zA \exp(-pr) \quad \text{I-14}$$

D'où le potentiel total :

$$U(r) = -\sqrt{z}B e^{-qr} + zA e^{-pr} \quad \text{I-15}$$

Une fois de plus, ce potentiel d'attraction n'est pas celui existant entre un atome et la surface métallique. Nous avons notamment vu comment la partie attractive de l'interaction variait en $1/z^3$ lors de l'interaction entre un dipôle (formé d'un ion positif et d'un ion négatif) et une surface métallique.

Le cas des semi-conducteurs est le cas typique de couplage fort, avec hybridation des fonctions d'ondes de chaque élément conduisant à de nouvelles configurations de fonction d'onde (hybridation sp^3 par exemple). Il n'y a donc pas de formalisme général, puisque tout dépend du type d'hybridation.

Notons que dans tous les cas de figure, on peut aller au – delà de ces potentiels simples à deux corps et utiliser des potentiels à N corps.

On parle de la chimisorption (Figure I-12 (a)) lorsque les particules du milieu gazeux adhèrent à la surface par des liaisons plus fortes que celles qui correspondent à la physisorption [6,14]. La particule chimisorbée ne peut se détacher de la surface que par un apport énergétique. Dans ce cas la liaison adsorbat adsorbant prend un aspect chimique où les molécules de gaz peuvent échanger des charges électriques avec l'adsorbant. C'est le phénomène de l'ionosorption (Figure I-12 (b)).

L'énergie de liaison possède alors des valeurs nettement plus grandes que celles qui correspondent à la physisorption. Elle est de l'ordre de quelques dixièmes d'eV à plus de 1eV. Pour accomplir des liaisons chimiques avec la surface, la molécule de gaz peut être amenée à se dissocier.

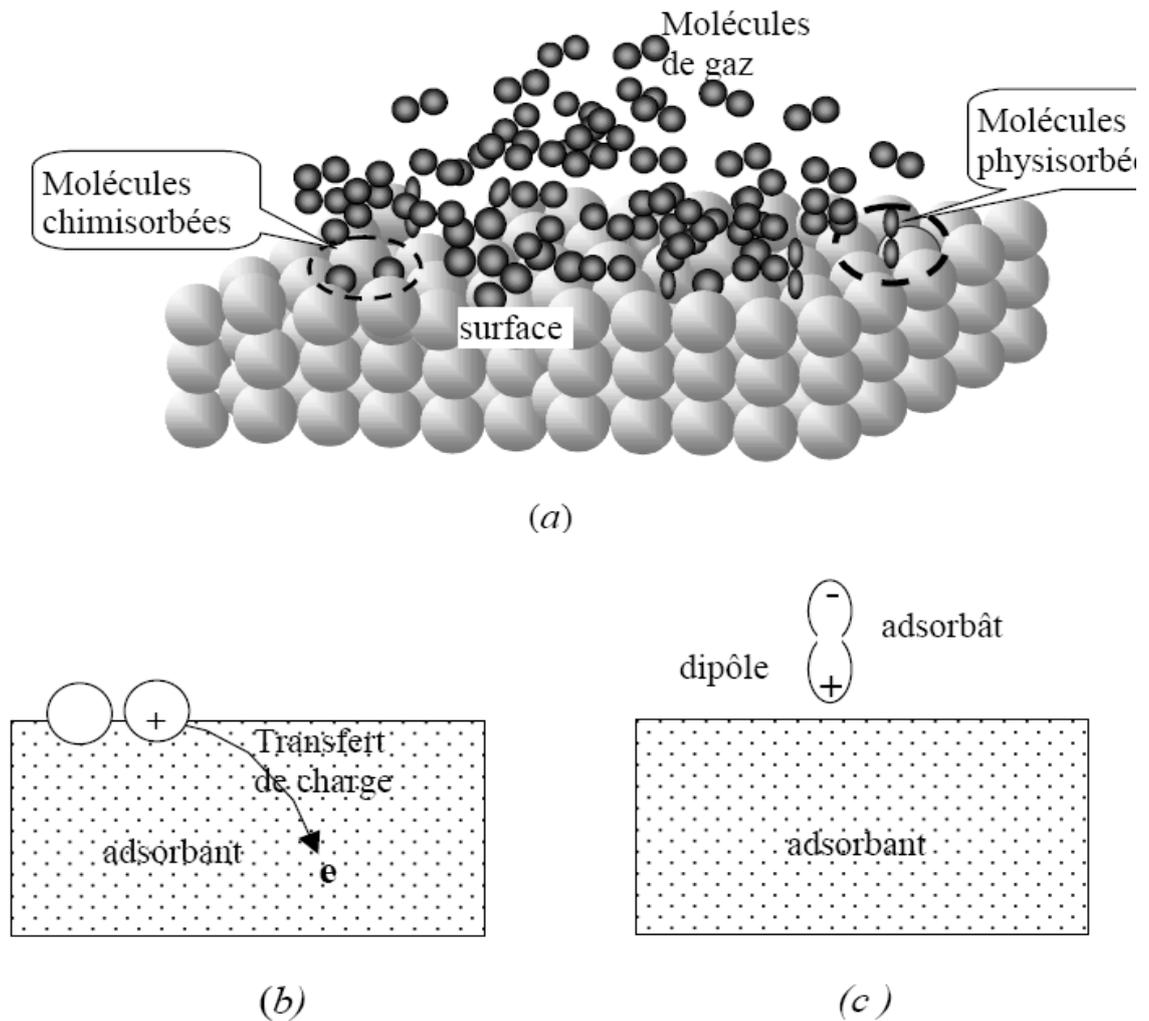


Figure I-12: (a)- adsorption physique et adsorption chimique.
 (b)- chimisorption avec transfère de charges entre adsorbât adsorbant
 (c)- apparition de dipôle dans le cas de la physisorption.

I-12 Isotherme d'adsorption et phases deux dimension

Considérons l'équilibre entre une couche adsorbée sur un solide inerte et une vapeur (tridimensionnelle). Le solide étant inerte peut être négligé et il suffit donc comme précédemment d'écrire l'égalité entre les potentiels chimiques de la couche adsorbée et de la vapeur. On est donc conduit à déterminer la fonction de partition puis le potentiel chimique de la phase adsorbée. Ce calcul est généralement difficile et nécessite un certain nombre d'approximations. On considérera deux cas simples selon que les atomes de la couche adsorbée interagissent entre eux ou pas.

I-12-1 Modèle de Fowler Guggenheim, cas sans interaction latérale [3,15]

Considérons une couche 2D localisée sur un substrat offrant N_s sites d'adsorption possibles. On peut alors définir le taux de couverture de la surface par $\theta = N_{ads} / N_s$ où N_{ads} est le nombre de particules adsorbées. La fonction de partition des N_{ads} molécules peut s'écrire sous la forme générale :

$$\begin{aligned} Z^{couche} &= g(N_1 \dots N_j) \prod_j \left(f_j e^{\Phi_j / kT} \right)^{N_j} \\ &= \frac{N_s}{N_1! N_2! \dots \left(N_s - \sum_i N_i \right)!} \left(f_1 e^{\Phi_1^{AB} / kT} \right)^{N_1} \times \left(f_2 e^{\Phi_2^{AB} / kT} \right)^{N_2} \dots \left(f_j e^{\Phi_j^{AB} / kT} \right)^{N_j} \end{aligned} \quad \text{I-16}$$

expression dans laquelle $g(N_1 \dots N_j)$ correspond au nombre de configurations de surface possible pour ranger N_{ads} particule sur N_s sites et f_i est la fonction de partition usuelle de la particule sur un site i . le terme Φ_i^{AB} est la différence d'énergie potentielle entre la particule sur un site i et la particule dans la vapeur. Dans le premier temps, on néglige l'énergie d'interaction entre particules adsorbées. De ce fait, ce terme d'énergie potentielle représente simplement l'énergie d'interaction verticale entre une particule adsorbée et le substrat sous-jacent. Nous verrons aux paragraphes suivant comment tenir compte des interaction entre particules. Dans le cas où tous les sites de surfaces sont équivalents, on a:

$$g(N_{ads}) = \frac{N_s}{N_{ads}! (N_s - N_{ads})!} \quad \text{I-17}$$

dans le cas où différents types de sites $i=1, 2, 3, \dots, j$ existent à la surface, alors :

$$g(N_1 \dots N_j) = \frac{N_s!}{N_1! N_2! \dots \left(N_s - \sum_i N_i \right)!} \quad \text{I-18}$$

Où $\left(N_s - \sum_i N_i \right)$ représente le nombre de sites non occupés. Le potentiel chimique $\mu_i^{ads} = -kT \partial \ln Z^{couche} / \partial N_i$ d'une particule adsorbée sur un site i devient alors :

$$\mu_i^{ads} = kT \left[\ln \frac{\theta_i}{1 - \sum_i \theta_i} - \ln f_i - \frac{\Phi_i^{AB}}{kT} \right] \quad \text{I-19}$$

où $\theta_i = N_i/N_s$ est le recouvrement partiel en particules i . L'équilibre chimique est atteint lorsque les potentiels chimiques sont égaux c'est-à-dire pour $\mu_i^{ads} = \mu_i^{gaz}$. On obtient ainsi avec (I-19) et la relation de potentiel chimique d'un gaz monoatomique parfait (I-20).

$$\mu^{gaz} = \left. \frac{\partial F^{gaz}}{\partial N} \right|_{T,V} = -kT \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} f^{gaz} \right] \quad \text{I-20}$$

$$kT \left[\ln \frac{\theta_i}{1 - \sum_i \theta_i} - \ln f_i - \frac{\Phi_i^{AB}}{kT} \right] = kT \left[\frac{p_i}{kT} \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \frac{1}{f^{gaz}} \right] \quad \text{I-21}$$

Où P_i est la pression partielle correspondant à l'espèce i , et f^{Gaz} la partie non translationnelle de la fonction de partition de gaz (pour un gaz parfait, $f^{Gaz} = 1$). On obtient ainsi à l'équilibre:

$$\frac{\theta_i}{1 - \sum_i \theta_i} = \frac{P_i}{P_0} e^{\Phi_i^{AB}/kT} \quad \text{I-22}$$

Où

$$P_0 = \frac{kT}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \frac{f^{Gaz}}{f_i} \quad \text{I-23}$$

Le calcul du rapport f^{Gaz}/f_i nécessite un certain nombre d'approximations supplémentaires, notamment pour le calcul de f_i . On peut éventuellement l'estimer en supposant qu'une molécule adsorbée est en fait composée d'un oscillateur vibrant perpendiculairement à la surface combiné à un mouvement de translation 2D confiné sur une aire A . On obtient ainsi naturellement pour $T \gg T_E = h\nu/k$:

$$f_i = \left(\frac{kT}{h\nu} \right) \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) A \quad \text{I-24}$$

où l'on reconnaît, dans l'approximation des hautes températures $T \gg T_E$, la fonction de partition de vibration $(kT/h\nu)^n$ (avec $n=3$ pour un cristal d'Einstein tridimensionnel, et $n=1$

ici puisque la particule ne peut vibrer que perpendiculairement à la surface) et la fonction de partition d'un gaz parfait bidimensionnel. Un cas particulier d'importance est lorsque tous les sites de surface sont équivalents:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{P}{P_0} e^{\Phi^{AB}/kT} \quad \text{I-25}$$

Connue sous le nom d'isotherme de Langmuir [16]. On peut pour chaque valeur de la température tracer le taux de recouvrement en fonction de la pression du gaz. On obtient ainsi une série de courbes connues sous le nom d'isotherme d'adsorption de Langmuir dont des exemples sont montrés sur la Figure I-13. Au $\theta \ll 1$, θ proportionnel à la pression P ; aux fortes pressions θ tend vers l'unité ce qui signifie que tous les sites sont occupés. A pressions constante, le taux de recouvrement diminue lorsque la température augmente, ce qui signifie simplement que plus la température est élevée, plus l'agitation thermique tend à arracher les atomes des sites de surface pour les transférer dans le gaz.

I-12-2 Modèle de champ moyen : cas avec interaction latérale [3,16]

Lorsque l'interaction latérale entre atomes adsorbés n'est plus négligeable, l'énergie de chaque particule adsorbée dépend du nombre exact de ses voisins. Nous ne considérons que le cas où tous les sites de surface sont équivalents. Dans ce cas la façon la plus simple de procéder consiste (I) à ne tenir compte que des premières voisins, (II) à remplacer l'énergie d'interaction de chaque particule i avec ses voisins par une énergie moyenne fonction du nombre moyen de voisins (théorie de champ moyen). Nous écrirons cette énergie d'interaction sous forme:

$$\Phi = \Phi^{AB} + z\theta\Phi^{AA} \quad \text{I-26}$$

où Φ^{AB} l'énergie d'interaction verticale entre un atome adsorbé A et le substrat sous-jacent B , Φ^{AA} l'énergie d'interaction, dit latérale, entre deux atomes adsorbés, z le nombre de proches voisins compte tenu de la structure de la couche, et bien évidemment $z\theta$ le nombre moyen de proches voisins compte tenu du recouvrement θ à la surface. Dans ce cas, l'expression de l'isotherme devient :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{P}{P_0} e^{(\Phi^{AB} + z\theta\Phi^{AA})/kT} \quad \text{I-27}$$

La dernière isotherme est généralement appelée isotherme de Bragg-Williams, de Fowler-Guggenheim ou de Fowler-Frumkin (lorsque $\Phi^{AA} > 0$) [3]. A faible recouvrement, c'est –à-dire lorsque les interactions latérale sont négligeables (le nombre moyen de proches voisins tend vers zéro), on retrouve l'expression de l'isotherme de Langmuir. L'allure générale de l'isotherme est montrée sur la Figure I-14.

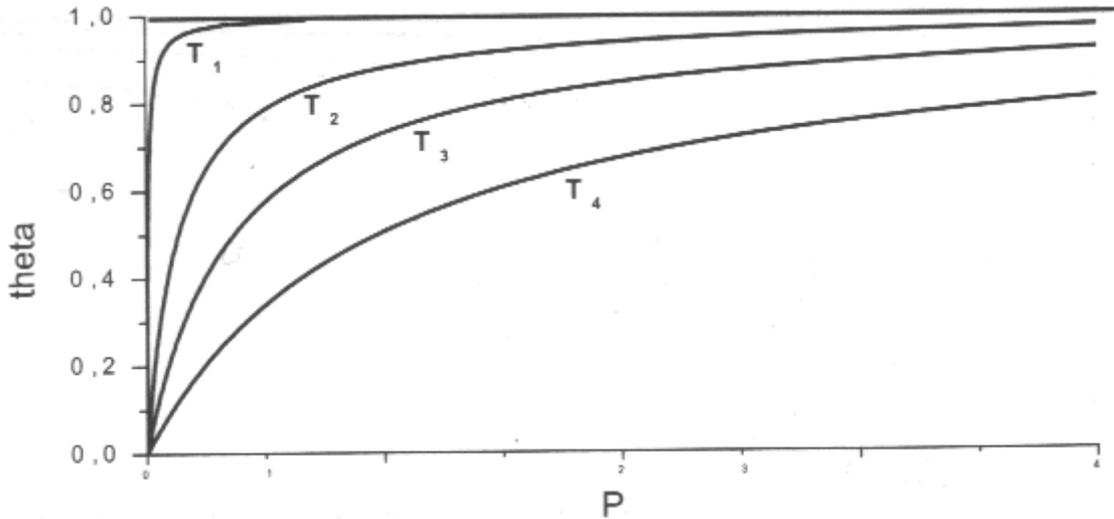


Figure I-13: Isotherme de Langmuir avec $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$

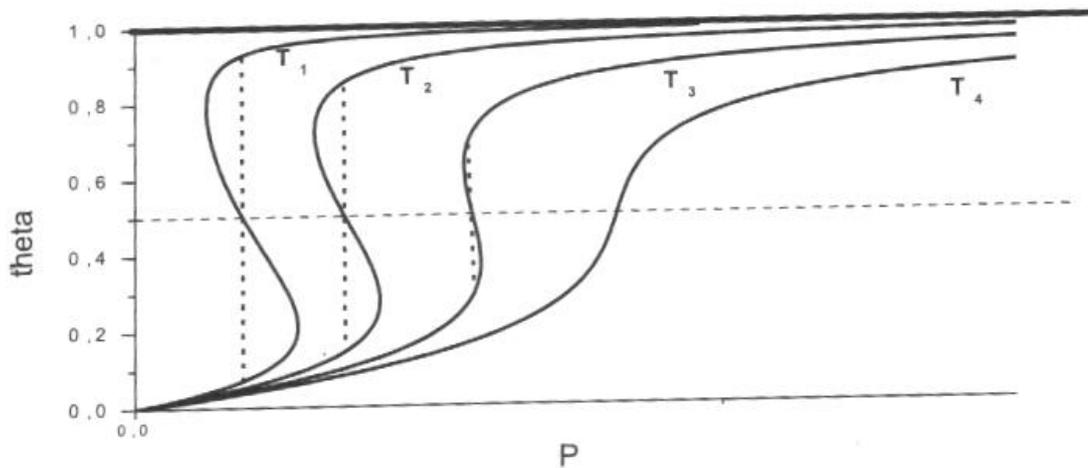


Figure I-14: Isotherme de Bragg-Williams. Les traits pointillés verticaux correspondent aux états stables.

I-13 Aspect électronique des équilibres de chimisorption

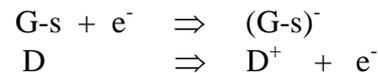
Soit un semi-conducteur SC (phase I) en contact avec une phase gazeuse (phase II). De point de vue électronique, le matériau SC est caractérisé par son niveau de fermi E_f et ses porteurs libres (électrons ou trous d'électrons) qui proviennent de l'ionisation de ses impuretés de type donneurs (D) ou accepteurs (A) [17].



En ce concerne le gaz, les niveaux énergétiques sont discrets, ils sont repérée par un potentiel d'ionisation **I** si le gaz susceptible de céder un électron, ou par affinité électronique **A** si le gaz est susceptible d'accueillir des électrons. E, I et A s'identifient à des potentiels chimiques. Le contact physique est décrit simplement par le phénomène de physisorption.

- *Supposons que: $E_f \rangle A$*

Cela signifie que l'affinité du gaz pour les électrons est plus grande que celle du SC, il est donc plus facile d'extraire un électron du SC que d'ioniser la molécule du gaz adsorbée. La condition d'équilibre ($E_f = A$) est obtenue par un transfert d'électrons du SC vers le gaz. Cette situation est plus probable avec un matériau de type n pour lequel : $E_f(n) \rangle E_f(p)$; ce transfert de charge s'accompagne d'une apparition de charges dans les deux phases.



La diminution du nombre de porteurs libres (e^-) dans le SC contribue alors à faire baisser le niveau de Fermi jusqu'à $E_f = A$. dans la phase gazeuse, toute la charge négative se répartit sur la très faible épaisseur de la couche adsorbée G-s. dans le semi-conducteur la répartition de la charge positive va dépendre de la concentration volumique N_D en impuretés de type donneur. En effet pour n molécules de gaz ionisées par unité de surface, il faudra utiliser n électrons du SC. Ces électrons proviennent de n atomes donneurs ionisés. On suppose que $N_D = N_D^+$.

Ces n atomes donneurs ionisés D^+ constituent la charge positive dans le volume :

$$V = S \cdot \delta = \delta$$

S: une unité de surface.

δ : Profondeur de la zone concernée.

$$N_D^+ = \frac{n}{V} = \frac{n}{\delta} \quad \Rightarrow \quad \delta = \frac{n}{N_D^+} = \frac{n}{N_D}$$

δ Sera d'autant plus grand que N_D sera petit.

Ainsi sur une épaisseur, il n'y aura plus aucun porteur libre et cette zone appelée zone de charge d'espace ou zone de déplétion ne pourra plus intervenir dans la conduction électrique du matériau. La Figure I-15 représente ces processus. W_k correspond au travail d'extraction de l'adsorbant. A et I représentent respectivement l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique de l'adsorbat.

- Quant l'énergie d'ionisation de l'adsorbat est plus petite que le travail d'extraction de l'adsorbant, l'électron peut sauter de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant(a).
- Quant le travail d'extraction de l'adsorbant est compris entre l'affinité électronique et l'énergie d'ionisation de l'adsorbat, les deux processus peuvent se dérouler (b).
- Quant l'affinité électronique de l'adsorbat est plus grande que le travail d'extraction de l'adsorbant, c'est la surface qui cède des électrons à l'adsorbat (c).

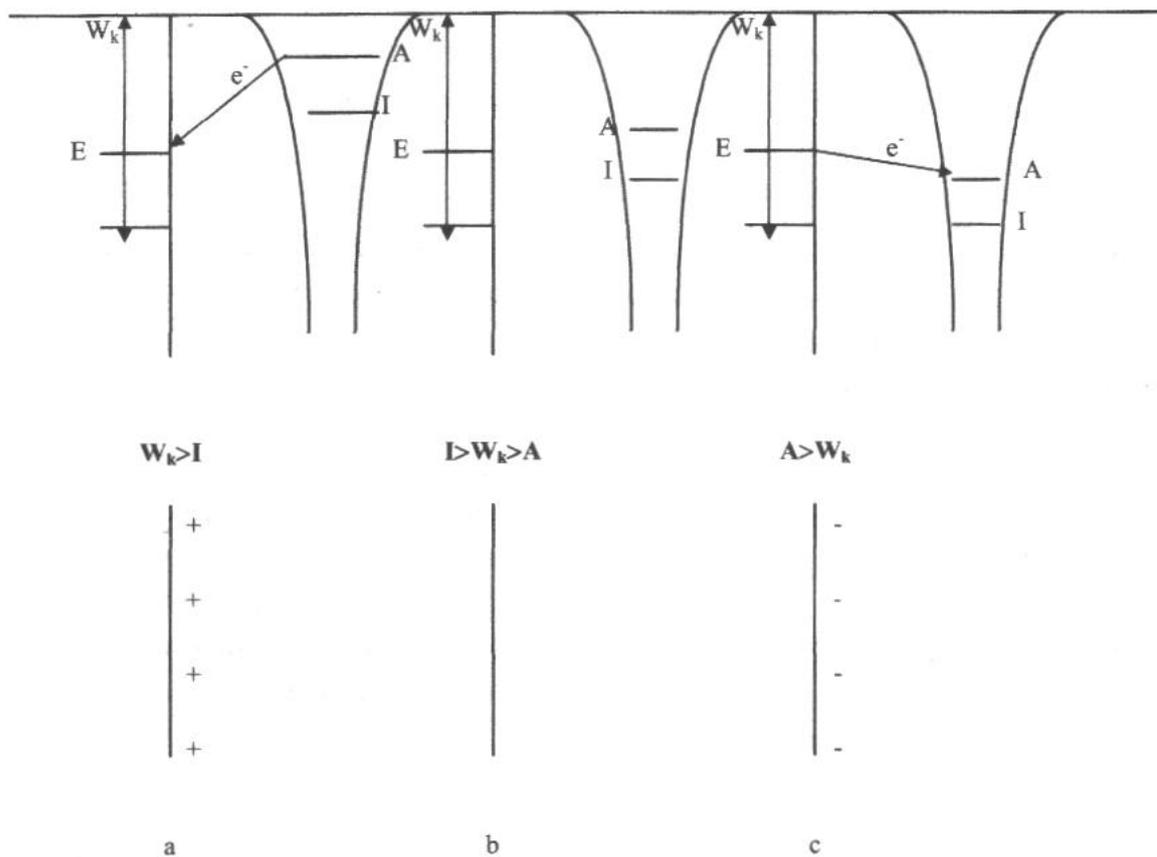
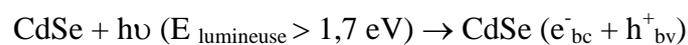
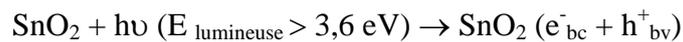


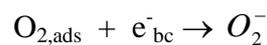
Figure I-15: Formation des couches d'adsorption des différents types de charges

I-14 Production de paires (électron- lacune positive)

Les oxydes métalliques sont des semi-conducteurs qui possèdent une structure électronique à bande interdite. S'il est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a alors création d'un trou positif (h^+) au niveau de la bande de valence, et libération d'un électron (e^-) dans la bande de conduction.



Les charges créées migrent à la surface du couche et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Dans le cas d'adsorption de l'oxygène, les électrons peuvent réagir avec l'oxygène adsorbé pour former l'espèce O_2^- .

**I-15 Les espèces oxygénées adsorbées.**

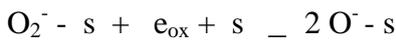
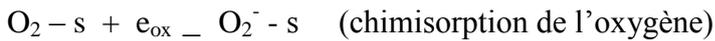
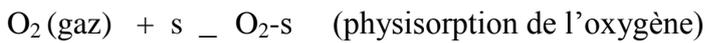
Dans le cas des oxydes métalliques, la présence d'oxygène est obligatoire pour que le gaz cible puisse réagir. Le mécanisme principal des capteurs de gaz basés sur ces matériaux tient dans l'influence des gaz cibles sur les espèces oxygénées en surface. Les gaz cibles réagissent avec les oxygènes chimisorbés et non avec le matériau directement [18]. Nous verrons par la suite que les sites Sn sont des intermédiaires de réactions avec les Oxygènes.

L'oxygène est le précurseur de la réaction de détection. Il peut exister sous plusieurs formes (et différentes réactivités) à la surface de la couche sensible, suivant la température de fonctionnement. Pour le cas du SnO_2 [18-20], nous trouvons:

- Température ambiante (<150°C) l'oxygène existe en surface sous sa forme physisorbée $O_{2,phys}$. Cette espèce est neutre et ne participe pas aux mécanismes de détection.

- Basses températures (150-200 °C), l'oxygène est chimisorbé. Il ne se dissocie pas et s'adsorbe sous la forme $O_{2,ads}^-$.
- Températures élevées (200-500 °C), l'oxygène se dissocie et s'adsorbe sous forme atomique O_{ads}^- .
- Très hautes températures (>500°C), l'oxygène existe sous forme O^{2-} , une forme instable en surface qui se stabilisera si l'énergie est suffisante pour que l'espèce puisse se lier au réseau. Cette espèce ne joue pas de rôle dans la détection. Au-delà, les oxygènes du réseau migrent vers la surface et peuvent se désorber [21].

Ces différentes espèces peuvent être en équilibre selon un schéma réactionnel



« s » représente un site d'adsorption de la surface du SnO₂.

La Figure I-16 résume le recouvrement de ces espèces en surface du SnO₂ suivant la température [22]. Cette répartition des espèces oxygénées est dans une configuration stable. Lors de changements de température, il y a des effets dus à la cinétique chimique des réactions de surface.

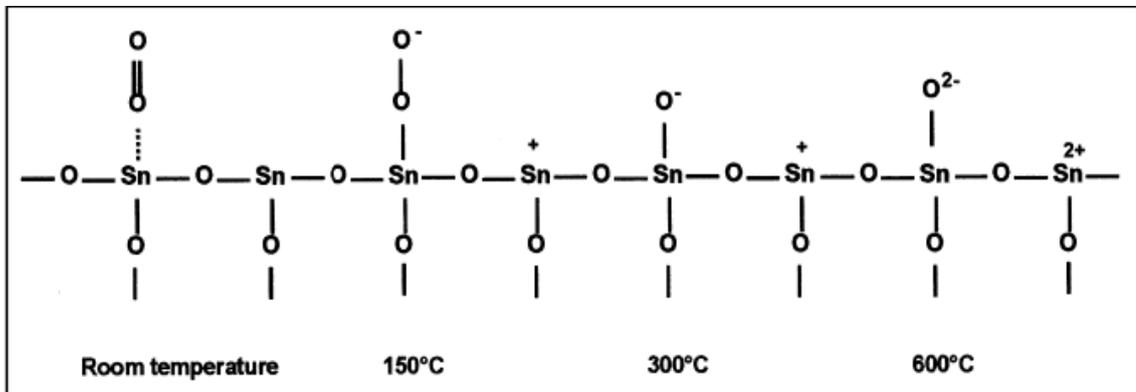


Figure I-16: Espèces oxygénées en surface d'une couche de SnO₂ en fonction de la température [21]

La Figure I-17 présente les détails énergétiques des espèces ainsi que les équations chimiques associées [23-25]. Le schéma énergétique montre que moins une espèce est énergétique, plus elle est liée à la couche sensible. L'espèce la plus stable est donc O^{2-} , associée aux oxygènes du réseau. Le système d'équations chimiques présenté (Figure I-17) souligne les possibilités d'évolution de chaque espèce. Dans le cas du dioxyde d'étain, pour une température autour de 150°C , la surface est majoritairement recouverte de $O_{2,ads}^{-}$. Si la température augmente, les espèces présentes en surface vont se désorber ou se dissocier pour former deux ions O^{-} ads et les espèces gazeuses s'adsorberont principalement sous la forme ionique O^{-} ads. Si la température diminue, l'oxygène chimisorbé O^{-} ads ne pourra pas se désorber (nécessité d'un apport d'énergie) et l'adsorption de l'espèce $O_{2,ads}^{-}$, moins énergétique redevient plus probable. Il y aura alors une cohabitation des deux formes oxygénées en surface.

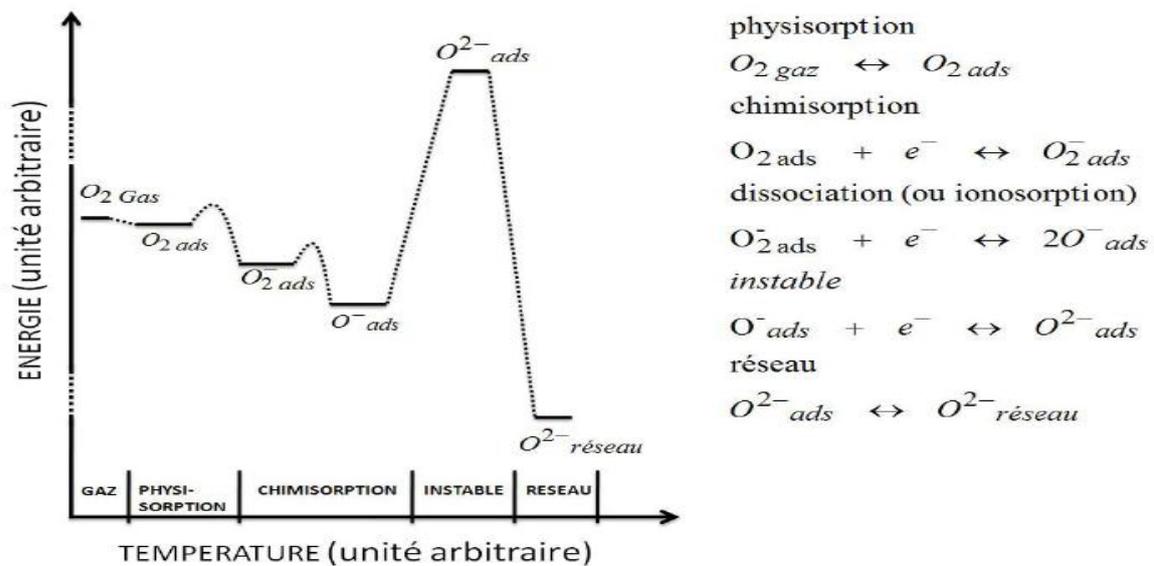


Figure I-17: Schéma énergétique et équations chimiques des différentes espèces d'oxygène adsorbée à la surface du SnO_2 [20-21]

L'existence d'une espèce oxygénée en surface de la couche sensible dépend fortement de l'énergie fournie (et des changements de températures).

I-16 Adsorption non dissociative

Lorsqu'une molécule (ou un atome) approche d'une surface, les états électroniques du projectile vont interagir avec les états de surface. Les niveaux d'énergies des orbitales moléculaires « incidentes » vont s'élargir et s'abaisser.

Suivant le niveau de Fermi de la surface, les états électroniques de frontière (orbitale moléculaire occupée d'énergie la plus haute – HOMO, et orbitale moléculaire inoccupée d'énergie la plus basse- LUMO) de la molécule incidente seront remplis [26]. En connaissant le taux de remplissage des orbitales liantes et anti- liantes on pourra évaluer la force de la liaison. En étudiant leur géométrie on pourra déterminer le quelle manière seront adsorbées les molécules sur la surface.

I-17 Adsorption dissociative

Si les transferts d'électrons dans les orbitales anti-liantes d'une molécule sont trop importants, ils affaiblissent sa cohésion. La molécule va se dissocier au profit de création de liaisons atome – surface, (Figure I-18 -A-), c'est ce qu'on appelle l'adsorption dissociative.

L'adsorption dissociative peut aussi être décrite d'un point de vue énergétique. La dissociation est vue alors comme une conséquence du fait que l'énergie de formation des liaisons atome – surface à partir de la molécule est supérieure à l'énergie de dissociation de celle – ci.

La chimisorption est déclinée en deux mécanismes différents : avec ou sans la dissociation de la molécule chimisorbée (Figure I-18 -B-). Pour une température assez importante, une molécule chimisorbée peut se dissocier à la surface du matériau. Elle se trouve alors sous forme ionique en surface. C'est la chimisorption dissociative (ou ionosorption).



Figure I-18: Différence entre la chimisorption moléculaire et dissociative [21]

Dans le cas de l'Oxygène sur une surface de ZnO, l'adsorption d' O_2 peut se faire sous ces deux formes :

- Chimisorption moléculaire ou non dissociative d' O_2 en O_2^- .

- Chimisorption dissociative d' O_2 en deux ions O^- .

I-18 Adsorption non activée directe/indirecte

L'adsorption non activée ou spontanée est susceptible d'accueillir les molécules sans discrimination d'énergie. Deux types d'adsorption spontanée peuvent être observés.

L'adsorption non activée directe correspond au cas où la molécule incidente est adsorbée ou réfléchiée dès sa première collision. Elle favorise donc les molécules arrivant avec une énergie faible ou moyenne qui entrent aisément dans le puits de potentiel de chimisorption. Les espèces très rapides, par contre, doivent perdre virtuellement leur excès d'énergie cinétique lors de cette unique collision afin d'être capturées. Comme leur probabilité de réflexion inélastique ou élastique devient plus grande, leur coefficient de collage diminue.

La température de la surface n'a que peu d'effet sur le coefficient de collage dans ce mécanisme puisque l'interaction particule-surface est particulièrement courte. Toutefois lorsque la température de surface est très élevée, les molécules désorbent après un temps de résidence très court, si bref qu'il peut devenir difficile de distinguer les molécules adsorbées – désorbées des molécules réfléchies inélastiquement ou élastiquement.

L'adsorption non activée indirecte ou assistée par précurseur, la molécule incidente a perdu suffisamment d'énergie cinétique dans sa composante normale à la surface pour ne pas être réfléchiée, mais possède toujours une énergie cinétique parallèle suffisante pour se déplacer sur la surface. Elle se trouve dans un état métastable et saute d'un site d'adsorption à un autre. Ce précurseur peut regagner de l'énergie cinétique normale par transfert énergétique avec la surface ou bien par transfert interne d'un degré de liberté à la composante cinétique normale et désorber, ou bien finalement perdre son excès d'énergie par collisions successives et s'adsorber. Son temps de résidence dans l'état métastable peut aller jusqu'à 10^{-6} s [26].

L'influence de l'énergie cinétique initiale de la molécule ou de la température de surface sur le coefficient de collage est plus complexe car ici entre en jeu des collisions multiples. Cependant la dynamique de piégeage dans un état précurseur est semblable à la

dynamique d'adsorption directe et on peut avancer que le coefficient de collage diminue lorsque l'énergie cinétique des particules incidentes augmente.

De même, lorsque la température de surface augmente, la désorption à partir d'un état précurseur augmente. Avec la température, le coefficient de collage a donc tendance à diminuer, sauf si il existe une petite barrière d'énergie entre l'état précurseur et l'état adsorbé, le puits de physisorption pouvant jouer ce rôle. En effet, si la molécule est piégée dans ce puits suffisamment longtemps, elle peut être excitée, puis franchir cette petite barrière pour atteindre l'état adsorbé.

I-19 Adsorption activée

Dans le cas de l'adsorption activée, un comportement radicalement différent est observé. Alors que la chimisorption est énergétiquement favorable, le coefficient de collage d'une particule incidente de faible énergie sur la surface est faible voir quasiment nul, puis augment brusquement lorsque l'on accroît l'énergie incident de la particule. Cette évolution à basse énergie, différente de celle de l'adsorption non activée peut être expliquée par la présence d'une barrière de potentiel avant le puits de chimisorption (Figure I-19).

La hauteur de cette barrière d'adsorption impose aux molécules voulant entrer dans le puits de chimisorption d'avoir une énergie cinétique incidente supérieur à la hauteur de cette barrière appelée énergie d'activation. Le coefficient de collage des particules possédant une énergie inférieur à celle-ci sera donc nul en l'absence d'effet tunnel, les autres pourront s'adsorber, sauf si leur énergie est trop importante et que la réflexion inélastique ou élastique devient prépondérante comme dans le cas de l'adsorption non activée.

De nombreuses surfaces sont concernées par ce type d'adsorption comme des semi-conducteurs (H_2 sur Si(111)-7×7) [26].

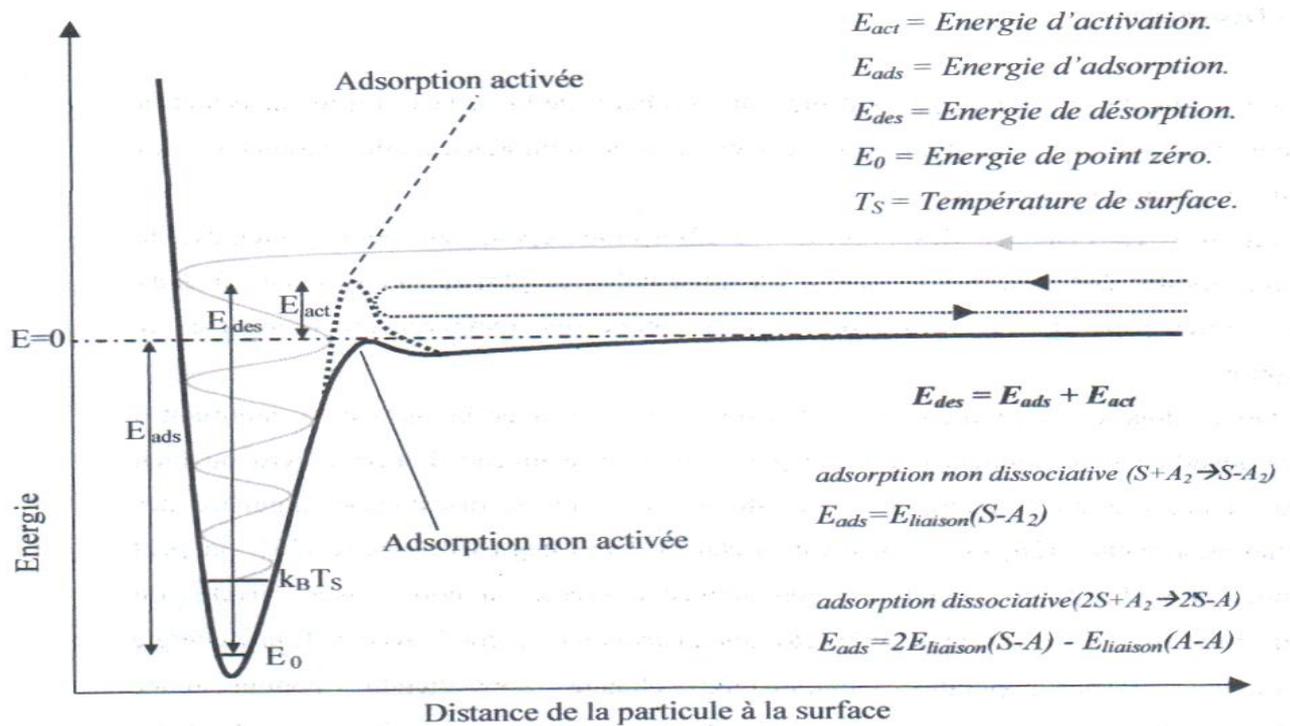


Figure I-19: Les deux grande familles de chimisorption : adsorption activée et non activée. En pointillé est représentée une particule possédant une énergie cinétique insuffisante pour passer la barrière de potentiel, en gris une particule passant la barrière d'activation et s'adsorbant dans le puits de chimisorption. Sont aussi indiquées les énergies caractéristiques de la chimisorption [26].

I-20 Les mécanismes réactionnels entre un gaz et un oxyde métallique

Nous venons de voir comment une molécule se fixe ou se libère de la surface d'un matériau et comment elle peut réagir avec une autre molécule par recombinaison de surface. Nous allons appliquer cette théorie aux interactions entre un gaz et un oxyde métallique. Le mécanisme de détection d'un gaz se résume en deux contributions :

- La réception du gaz en surface (adsorption)
- La transduction de la chimie de surface en variation d'électrons dans le matériau.

Pour approfondir les connaissances sur ces points-là, plusieurs méthodes de caractérisation existent comme le montre la Figure I-20.

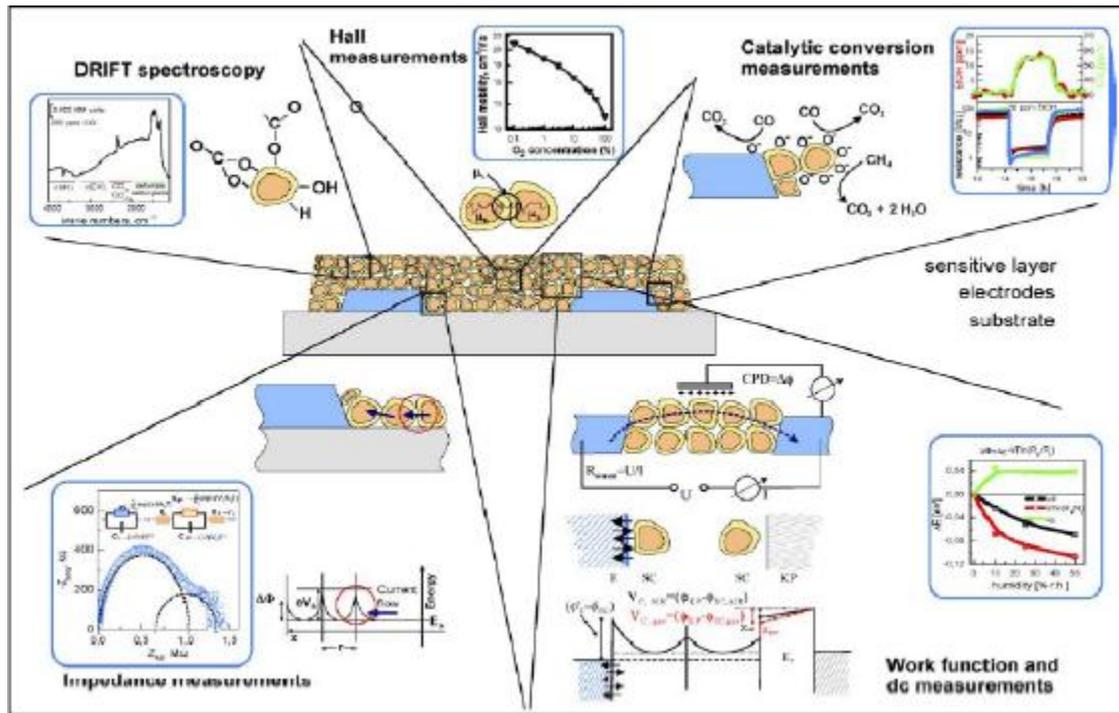


Figure I-20: Vue des techniques de caractérisations disponibles pour la compréhension du fonctionnement d'une couche d'oxyde métallique.[27]

La première composante d'un capteur chimique est la partie « Réception ». Il s'agit de savoir comment le matériau utilisé « capte » le gaz environnant.

La réception d'une molécule de gaz en surface se fait par les mécanismes d'adsorption expliqués précédemment. La chimisorption peut avoir lieu sur des endroits précis de la surface appelés « sites d'adsorptions ». Ce sont des points de la surface où une molécule peut se « fixer » dans les conditions thermodynamiques favorables. Ces sites correspondent aux atomes présents dans le plan de la surface.

Pour la surface du ZnO, les sites d'adsorptions sont des atomes soit Zinc, soit d'oxygène, soit des lacunes d'oxygène (présentes pour la conductivité du matériau).

I-21 Interaction états de surface – Gaz extérieur

Dans les semi-conducteurs, l'existence « d'états de surface », c'est –à-dire de niveaux d'énergie possibles pour les électrons en surface dans un domaine de valeur correspondant à la bande interdite en volume a été prévue théoriquement depuis longtemps.

En général, un semi-conducteur, imaginé infini, présente dans son volume des états énergétiques qui contribuent à déterminer son type de conduction. Ces états se forment généralement, après création de défauts structuraux provenant d'écarts à la stoechiométrie ou d'impuretés introduites par dopage. Dans un cas réel, lorsqu'on coupe un cristal imaginé infini pour créer une nouvelle surface, des liaisons entre atomes à la surface sont brisées et des défauts de topologie (lacunes, marches) apparaissent. Ces surfaces sont qualifiées de surfaces propres et doivent être distinguées des surfaces réelles sur lesquelles des atomes provenant de la phase gazeuse environnante sont adsorbés. Dans ce cas, il apparaît alors, dans la bande interdite, des états énergétiques supplémentaires ou états de surface qui sont classés en deux catégories :

- Les états intrinsèques dus à la brusque discontinuité du réseau cristallin,
- Les états extrinsèques dus à la présence d'espèces étrangères à la surface du solide.

En présence d'un état accepteur, créé par exemple par l'adsorption d'oxygène, la surface se charge négativement et la concentration des électrons dans le semi-conducteur diminue. Dans le solide, au voisinage de sa surface, il y a donc apparition d'une zone de déplétion pauvre en porteurs majoritaires, comprenant uniquement des défauts ionisés positivement. La conductivité au voisinage de la surface est par conséquent faible. Inversement, si l'état est donneur, créé par exemple par l'adsorption d'hydrogène, la surface se charge positivement et il y a accumulation des porteurs libres à son voisinage. Dans les deux cas, le transfert d'électrons entre le volume et la surface s'arrête lorsque les niveaux de Fermi de la surface et du solide sont égaux. Mais ce transfert aura entraîné une courbure des bandes de conduction, de valence et du niveau donneur principal afin d'assurer la continuité de ceux-ci entre la surface et le solide (Figure I-21).

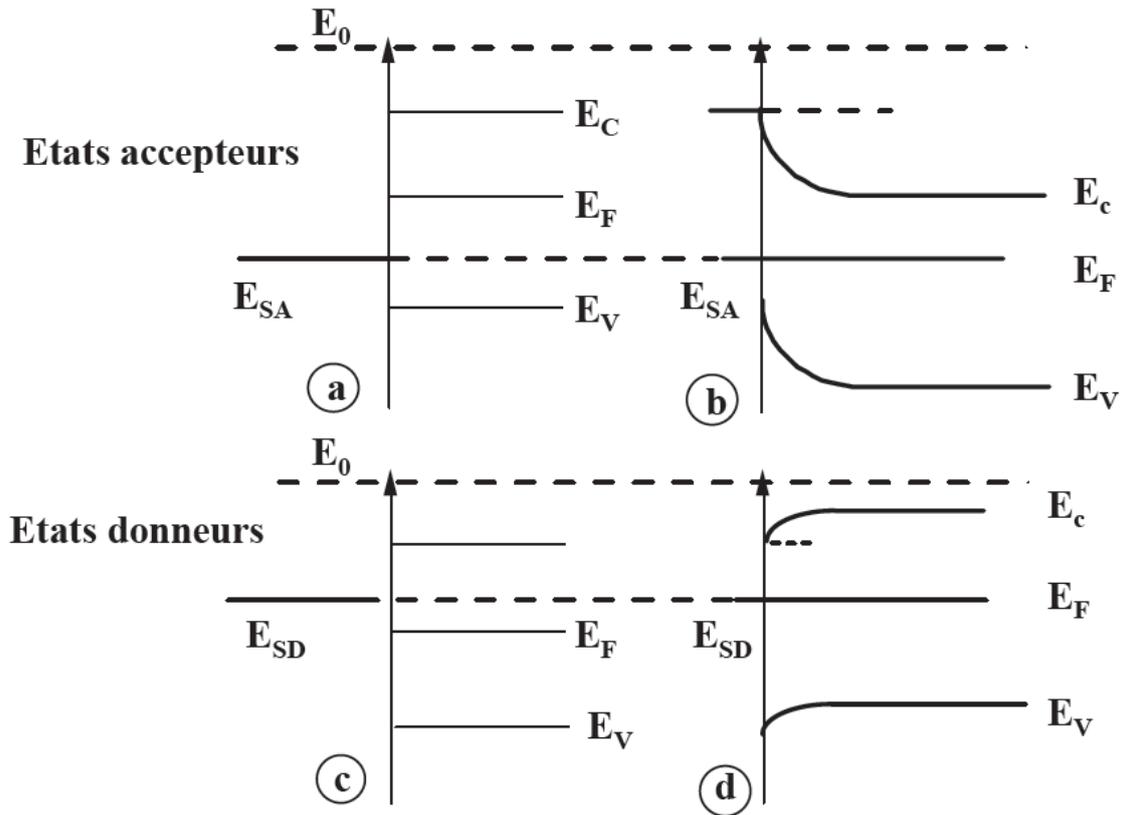


Figure I-21: Etats accepteurs et donneurs à la surface du solide : cas d'un semi-conducteur Type n. **a,c** : état initial, **b,d** : état d'équilibre[28]

I-22 Evolution des propriétés électriques d'un matériau en présence d'un gaz

Nous venons de voir que la chimisorption d'un gaz de type accepteur comme l'oxygène contribuait à rendre isolante la surface du matériau sur une épaisseur δ . En terme de conduction électrique, cette situation peut se schématiser par deux résistances en parallèle. On parlera de conductivité de surface et de conductivité de volume.

Le matériau utilisé est rarement monocristallin, il est généralement formé de grain connectés entre eux par un col de frittage. La dimension de ce col va jouer un rôle important sur la conductivité du matériau.

Dans cette zone particulière la section de passage peut être et proche de δ . Dans le cas où le diamètre du col est $D=2\delta$, il n'y a plus aucun passage de courant électrique. Un tel matériau sera particulièrement sensible à l'action de l'oxygène ou d'un gaz réducteur, consommateur de cet oxygène (CO par exemple).

Une caractéristique très importante de l'adsorption est que le processus peut être empêché ou non. Cela veut dire que pour se dérouler, le processus a besoin d'une énergie d'activation ou pas. La physisorption n'est jamais empêchée énergétiquement. Par contre, la chimisorption est en générale empêchée par apport d'énergie. La cause en est que, lors de la modification de la structure électronique, le travail nécessaire pour briser les liaisons d'origine, peut élever une barrière entre l'état libre et l'état adsorbé de la molécule. A basse température, cette barrière potentielle peut être beaucoup plus élevée que l'énergie thermique moyenne, ainsi la chimisorption ne peut pas se manifester. Par contre en augmentant la température, correspondant à la distribution de Boltzmann, le nombre de molécules dont l'énergie est suffisamment élevée pour surmonter la barrière augmente exponentiellement. Donc le nombre de molécules chimisorbées sur la surface augmente, et à une température assez élevée la chimisorption se manifestera sans barrière.

I-23 Conductivité grâce aux vacances d'oxygène

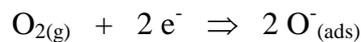
Dans les oxydes semi-conducteurs le rapport des éléments métaux et des atomes d'oxygène est différent du rapport stœchiométrique. A haut température, lors du processus de la réduction ou de l'auto réduction, les oxydes perdent des oxygènes laissant place à des vacances [29]. L'atome d'oxygène quitte le site cristallin pour la phase gazeuse.



Seul les oxygènes de surface quittent le matériau, les vacances d'oxygène ne se manifestent donc que dans le domaine surfacique. Les vacances formées dans des conditions données sont capables de diffuser dans le volume (masse). Dans la continuité du processus, une partie des vacances peut s'ioniser une ou deux fois, et peut fonctionner comme un niveau donneur. La concentration et la mobilité des vacances d'oxygène dépendent de la nature et de la concentration des gaz en interaction avec l'oxyde semi-conducteur. Car la formation des vacances d'oxygène est un processus d'équilibre, leur concentration augmente proportionnellement avec la température et diminue avec une augmentation de la pression partielle de l'oxygène autour du capteur.

I-24 Influence de la couche du gaz sur la conductivité électrique [20,29,30]

La première étape des interactions entre la surface solide des oxydes semi-conducteurs et des gaz oxydants et/ou réducteurs est l'adsorption du gaz. En général, ce processus est suivi par la chimisorption. Les divers gaz selon de leur affinité électronique et de leur énergie d'ionisation se conduisent de divers manières quand ils s'adsorbent sur la surface de l'oxyde semi-conducteur. Grâce à leur affinité électronique élevée, les gaz oxydants se comporte comme accepteurs. Ils s'adsorbent sur la surface comme ion négatifs, et ils créent un domaine de charges positives dans le domaine surfacique de l'oxyde semi-conducteur. Par exemple dans le cas de l'oxygène :



Dans le cas d'un semi-conducteur type n, ceci entraîne la formation d'une couche de déplétion (figure I-22-a) et une augmentation de la résistivité. Grace à petite énergie d'ionisation, les gaz réducteurs se comporte comme donneurs. Ils injectent des électrons au matériau solide et ils s'adsorbent sur la surface comme en ions positifs. Ils créent ainsi un domaine de charges négatives dans le domaine surfacique de l'oxyde. Par exemple dans le cas de monoxyde de carbone :



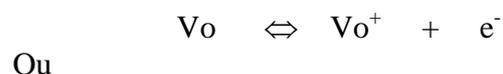
Dans un semi-conducteur de type n c'est une couche d'accumulation qui se manifeste sous l'influence des gaz réducteurs (figure I-22-b), ce qui entraîne une diminution de la résistivité.

C'est en parallèle avec la formation et la modification du domaine de charges que l'interaction entre les gaz chimisorbés et la couche surfacique peut se manifester.

Les gaz réducteurs sont capables d'enlever de l'oxygène du réseau et de créer des vacances d'oxygène. Par exemple dans le cas du monoxyde de carbone, on obtient la réaction suivante :



Une partie des vacances d'oxygènes formée est capable de s'ioniser en mettant en liberté un ou deux électrons :





Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, ce processus diminue la résistance. Par contre l'oxygène est capable de réagir avec les vacances d'oxygène en en les chargeant. Les vacances ionisées récupèrent leurs électrons.



Dans le cas d'un semi-conducteur de type p, ce processus augmente la résistance. En présence d'un seul gaz, ce sont ces processus qui se manifestent. En présence de plusieurs gaz, ces processus sont plus compliqués. Les actions des gaz ne se superposent pas simplement mais il y a des effets de croisement. Il faut donc tenir compte des processus supplémentaires qui peuvent influencer la résistance :

- L'interaction entre les gaz et la surface solide
- L'interaction entre les composants du gaz dans l'espace du gaz (les réactions chimiques)
- L'interaction entre les gaz sur la surface solide.

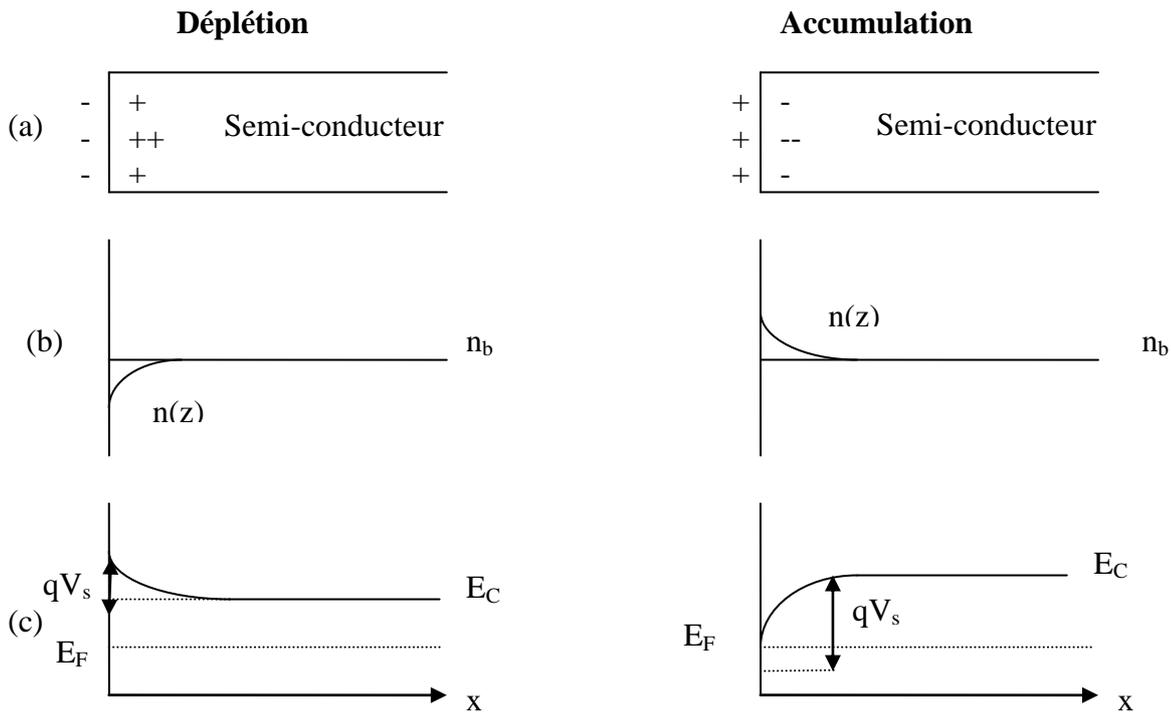


Figure I-22. Couche d'accumulation et de déplétion dans le cas d'un semi-conducteur de type n.

a – distribution des porteurs de charges

b – distribution de la concentration des électrons $n(z)$ dans la bande de conduction

c – diagramme de la structure de bande

n_b : concentration des électrons dans la masse

- V_s : potentiel de surfacique
- E_F : niveau de fermi
- X : distance de la surface

I-25 Modèle d'interaction gaz - surface solide polycristallin

Le schéma de la figure I-23 décrit une modélisation des phénomènes lors de l'interaction entre un solide polycristallin et un gaz [11,31]. Le dispositif électrique équivalent peut être considéré comme une succession d'éléments résistifs traduisant le comportement intrinsèque des grains reliés entre eux par des éléments résistifs et capacitifs représentant les barrières de potentiel aux différentes interfaces (jonction métal-semiconducteur et joints de grains) [32-35].

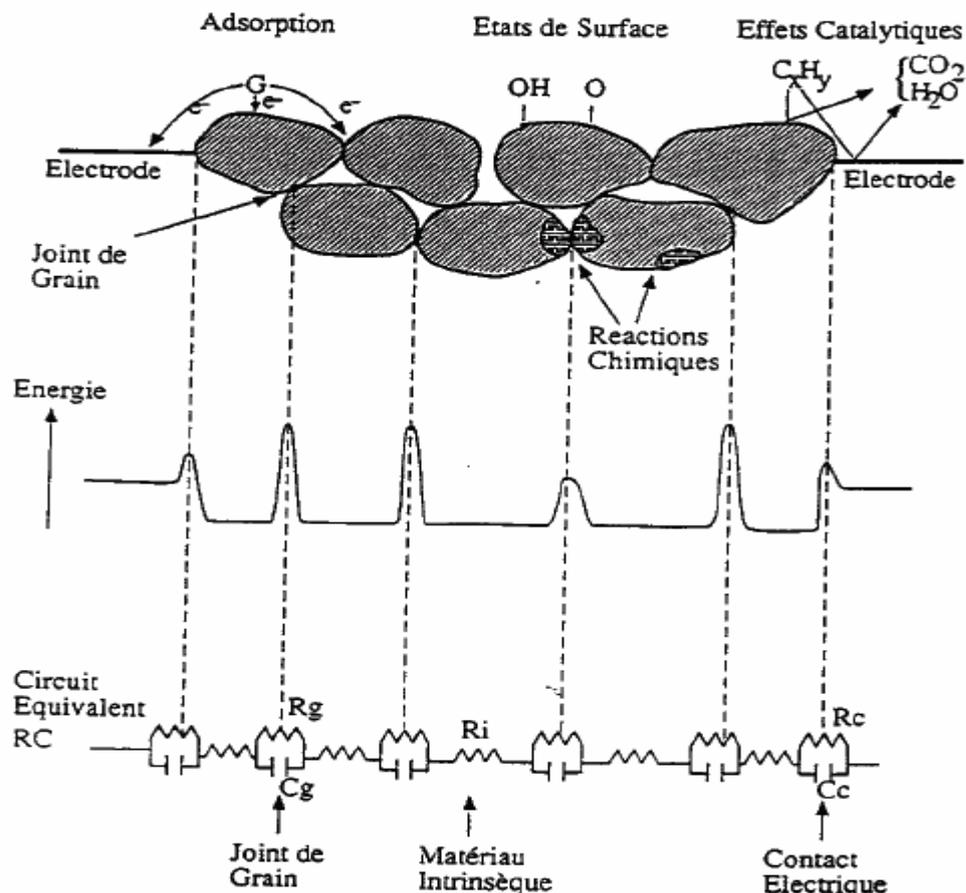


Figure I-23: Modélisation électrique des phénomènes mis en jeu entre un solide polycristallin et un gaz. D'après [28]

I-26 Structure électronique à la surface. cas de ZnO

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type n, avec une bande interdite de 3.5 eV. Les lacunes d'oxygène formées par le transfert d'un atome d'oxygène, d'un site normal à

l'état gazeux, permettent d'obtenir un semi-conducteur de type n. En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée, possède deux électrons –elle est alors dit neutre – qu'elle peut céder sous l'effet de la température ou la lumière. On a alors ionisation simple ou double de celle – ci. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes de zinc Zn^{++} , il deviennent alors Zn^+ et se comportent comme des donneurs d'électrons, (Figure I-24) [28]. En présence d'un état accepteur, créé par l'adsorption de l'oxygène, la surface se charge négativement et la concentration des électrons dans le semi-conducteur diminue. Dans le solide au voisinage de sa surface, il ya donc apparition d'un zone de déplétion pauvre en porteurs majoritaires, comprenant uniquement des défauts ionisés positivement. La résistance au voisinage de surface est par conséquent grande.

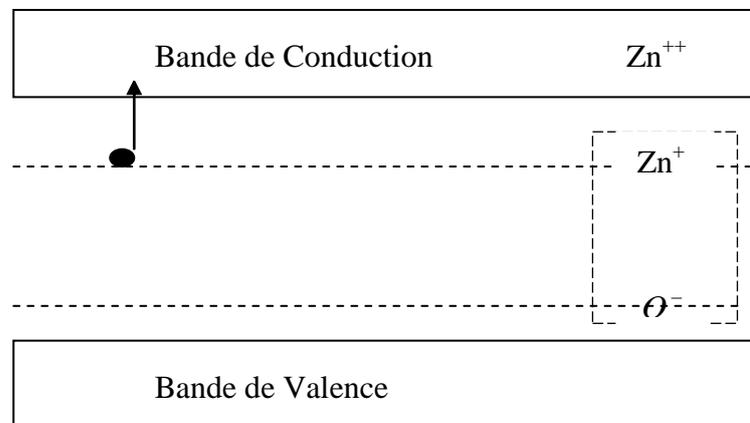


Figure I-24: Diagramme Energétique et Stœchiométrique de ZnO

Le transfert électronique entre le volume et la surface s'arrête lorsque les niveaux de Fermi de la surface et du solide sont égaux.

I-27 Positions des niveaux d'énergie dans la bande interdite

Supposons que dans le cristal semi-conducteur stœchiométrique il n'y a que des défauts de type donneurs, on les note D. la figure I-25–a, montre la formation du niveau d'énergie donneurs dans la structure de bande. A la température de $T > 0K$, une partie des défauts donneurs peut s'ioniser selon la réaction suivante :



L'ionisation dépend de l'énergie d'ionisation des défauts donneurs, donc de la distance énergétique entre le fond de la bande de conduction E_c , et l'énergie du niveau donneurs E_D et

de la température. Selon la loi de l'action de masses, ces réactions peuvent être écrites plus simplement :

$$[D^+] n = K_d [D]$$

Où $[D]$ est la concentration des donneurs

n : la concentration des électrons qui se trouvent dans la bande de conduction

K_d : la constante d'équilibre varie en fonction de l'énergie d'ionisation des donneurs (

$E_d = E_c - E_D^+$) et de la température selon la loi suivante :

$$K_d = \text{const.} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \quad k \text{ est la constante de Boltzmann}$$

Supposons que dans le cristal semi-conducteur stœchiométrique il n'y a que des défauts de type accepteurs, on les note A. la figure I-25-b, montre la formation du niveau d'énergie accepteur dans la structure de bande. A la température de $T > 0K$, une partie des défauts accepteurs peut s'ioniser selon la réaction suivante :



On peut écrire l'équation générale selon la loi de l'action des masses

$$[A^-][h^+] = K_a [A]$$

Où $[A]$ est la concentration des accepteurs

$[h^+]$: la concentration des trous qui se trouvent dans la bande de valence

K_a : la constante d'équilibre varie en fonction de l'énergie d'activation des accepteurs

($E_a = E_A^- - E_V$) et de la température selon la loi suivante :

$$K_a = \text{const.} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

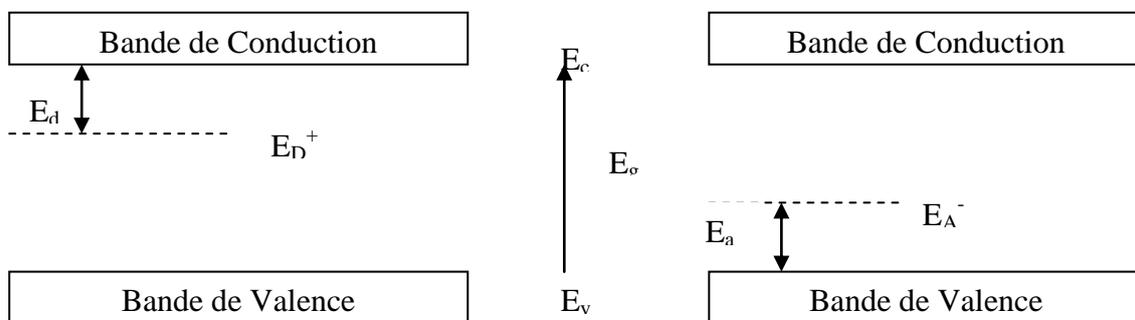


Figure I- 25: Position des niveaux d'énergie dans la bande interdite

a- cas d'un niveau donneur

b- cas d'un niveau accepteur [25]

Références du Chapitre I

- [1] Jean Marc GAY, Structure de Surface des Solides, Centre de recherche sur les croissances cristalline CNRS-Marseille Luminy- France
- [2] Gany Attard and Colin Barues, Surfaces, Oxford New Yourk Toronto, Oxford University Press (1998)
- [3] Stephane ANDRIEU et Pierre MULLER, les surfaces Solides : Concept et Méthodes, CNRS Editions, 15 rue Malebranche, 75005 Paris-France (2005)
- [4] A. kiejna and K. F. Wojciechowski, Metal Surface electron Physics, University of Wroctow, Poland, Elsevier Science Ltd (1996)
- [5] F. Bechstedt, Principle of Surface Physics, Université Jena-Germany, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2003)
- [6] Izabela Czekaj, François Loviat, Fabio Raimondi, Jorg Wambach, Serge Biollaz, Alexander Wokaun, Applied Catalysis A 329 (2007) 68-78
- [7] S. Colin, E. Beche, R. Berjoan, H. Jolibois, A. Chambaudet ; Corrosion Science 41 (1999) 1051-1065.
- [8] Carine Davoisne, thèse de Doctorat de l'Université des sciences et technologies de Lille-France (2006)
- [9] Chen Xu, D. Wayne Goodman ; Catalysis Today 28 (1996) 297-303.
- [10] Nicolas Guillet, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Décembre (2001).
- [11] N. Barsan, D. Koziej, U. Weimar ; Sensors and actuators B121(2007)18-35
- [12] T. Sahm, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, Sensors and Actuators B 118 (2006) 78-83
- [13] Med. A. SLASLI, these de Doctorat de l'Université de NEUCHATELE (2002).
- [14] Samia FADEL, Thèse de Magister, Université des Sciences et Technologie Houari Boumediene (USTHB) Alger (2003)
- [15] Ingemar Lundstrom ; Sensors and Actuators B 35 (1996) 11-19
- [16] J. Rouquerol, Pure et Appl. Chem, Vol. 41 pp 315-322 Pergamon Press, 1976 Printed in Great Britain.
- [17] J. GROSVALET; Journal de Physique. Colloque C1, Supplément au n°4, Tome31, Avril 1970, page C1-99.
- [18] S. Saukko, Ulla Lassi, V.Lantto, M. Kroneld, S. Novikov, P. Kuivalainen, T. T. Rantala, J. Mizsei; Thin Solid Films 490 (2005) 48-53

- [19] G. Korotcenkov, V. Brinzari, V. Golovanov, Y. Blinov; *Sensors and Actuators B* 98 (2004) 41-45.
- [20] Pierre Montmeat, Thèse de Doctorat, Ecole National Supérieure des Mines de Saint – Etienne, Janvier (2007)
- [21] Cyril TROPIS, these de Doctorat, Université de Toulouse (2009).
- [22] S. Emiroglu, N. Barsan, U. Weimar, V. Hoffmann, *Thin Solid Films* 391 (2001) 176-185.
- [23] Zunxian Yang, Yun Huang, Guonan Chen, Zaiping Guo, Shuying Cheng, Shizhen Huang, *Sensors and actuators B* 140(2009)549-556
- [24] M Frédéric PARRET, thèse de Doctorat, Institut polytechnique de Toulouse- France (2006)
- [25] Fahd OUDRHIRI HASSANI, thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse- France (2009)
- [26] Régis Bisson, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique, UMR 7647, Route de Saclay, 91128 Palais Eau Cedex Septembre (2004).
- [27] K. D Schierbaum UW, W. Gopel, *Sensors and Actuators B* 3(1991) 205-214
- [28] Mounir GAIDI these de Doctorat de l'institut National Polytechnique de GRENOBLE (1999)
- [29] Z. Pinter, thèse de Doctorat de l'INSA de Lyon France (2002)
- [30] G. Heiland, *Sensors and Actuators* 2 (1982) 343-361.
- [31] Matthias Batzill, Ulrike Diebold, *Progress in Surface Science* 79 (2005) 47-154.
- [32] Wolfgang Gopel, Klans Dieter Schierbaum, *Sensors and Actuators B* 26-27 (1995) 1-12.
- [33] N. Barson and U. Weimar, *J. Phys. Condens Matter* 15 (2003) R813-R829.
- [34] Béatrice RIVIERE, thèse de Doctorat de l'Ecole Nationale Supérieur de Sait-Etienne – France (2004)
- [35] Habib CHALABI, thèse de Doctorat, Université de Paul CEZANNE MARSEILLE III (2007).

Chapitre II

Technique de Désorption Programmée en Température et Modèles Utilisés

Sommaire du Chapitre II

II-1 Introduction	51
II-2 Technique de Désorption Programmée en Température (DPT)	51
II-3 Modèles de T. Wolkenstein et de Polanyi-Wigner	51
II-3-1 Modèle de T. Wolkenstein	51
II-3-1-1 Transfert électronique-aspect énergétique	54
II-3-1-2 Equilibre entre les formes chimisorbées	56
II-3-1-3 Equilibre d'adsorption	59
II-3-1-4 La charge superficielle au cours d'adsorption de gaz	62
II-3-1-5 Cinétique d'adsorption	63
II-3-1-6 Conduction dans les couches minces monocristallines - l'impédance (G) et la résistance (R) électrique	67
II-3-2 Modèle de Polanyi-Wigner	71
II-4 Mécanisme de photodésorption	73

II-1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons l'historique et la procédure de technique de désorption programmée en température (DPT), ainsi le développement des deux modèles de *T. Wolkenstein* et de *Polanyi-Wigner* utilisée dans cette étude.

II-2 Technique de désorption programmée en température (DPT)

Redhead [1] et **Carter** [2], ont établi en 1962 première théorème de la désorption programmée en température. Les essais effectués sous vide. En étudiant la variation de la pression au cours de DPT, ils sont arrivés à suivre l'évolution de la vitesse de désorption des particules du gaz au cours du temps. Depuis plusieurs lois de variation de la température ont été étudiées. Dans notre cas, nous avons imposé une montée linéaire en température à vitesse constante:

$$T = bt + T_a \quad \text{II-1}$$

b : Vitesse de montée en température

T_a : température initiale

II-3 Modèles de *T. Wolkenstein* et de *Polanyi-Wigner*

II-3-1 Modèle de *T. Wolkenstein*

Dans ce modèle, *Wolkenstein* [3-5] considère la particule chimisorbée comme une impureté implantée à la surface adsorbante. Elle diffère de l'impureté ordinaire par sa capacité de mouvoir sur la surface.

La particule agit comme un centre électronique qui peut piéger un électron ou un trou. Le piégeage d'un électron ou d'un trou de la surface provoque un changement d'état de liaison entre adsorbat et adsorbant de l'état faible à l'état fort suivant deux phénomènes de chemisorption :

- Chimisorption faible : résulte de la mise en commun de plusieurs électrons entre les molécules de gaz et la surface adsorbante. Ceci peut induire un moment dipolaire beaucoup plus important que celui induit par la physisorption, mais sans qu'il ait un transfert de charge. Le système adsorbat-adsorbant reste électriquement neutre.

- Chimisorption forte ou ionosorption: la liaison entre la particule et la surface s'accomplit par le transfert de charge électrique de l'adsorbat vers l'adsorbant et le système est donc chargé.

De point de vue énergétique de ce modèle, une liaison faible traduit des niveaux énergétiques dans le réseau à la surface du semi-conducteur (niveau accepteur **a**, niveau donneur **d**, figure II-1). Elle crée des états de surface [3]. Lorsque la liaison faible se transforme en liaison forte, les pièges correspondant à ces niveaux :

- ou bien captent un électron libre du réseau, pour une liaison accepteur forte (niveau accepteur **a**), ou trou libre du réseau, pour une liaison donneur (niveau donneur **d**).
- ou bien fournissent respectivement un trou ou un électron au réseau.

La position des niveaux **a** et **d** dans la bande interdite du semi-conducteur dépend :

1. de la nature du réseau
2. de la nature de la particule adsorbée.

Quand la particule adsorbée possède simultanément une affinité pour l'électron libre et le trou libre, elle introduit un niveau accepteur et un niveau donneur dans la bande interdite.

D'autres niveaux superficiels peuvent préexister à la chimisorption. Ils sont dus :

- soit à la physisorption, bien que les fonctions d'onde des particules adsorbées et celles du réseau ne se recouvrent alors pratiquement pas. Mais si la particule physisorbée est, comme c'est fréquent, polarisée, alors les électrons ou les trous libres du réseau se déplacent dans le champ de ce dipôle. Celui-ci crée un puits de potentiel qui peut piéger un porteur libre. Il apparaît donc dans le spectre énergétique un niveau local, en principe peu profond, accepteur ou donneur.
- Soit à des états de surface dus aux traitements subis par le matériau. Ces états peuvent être modifiés par des traitements adéquats, par exemple, thermique (c'est aussi par simple chauffage sous vide que l'on fera disparaître, par désorption, les niveaux introduits par les particules adsorbées).

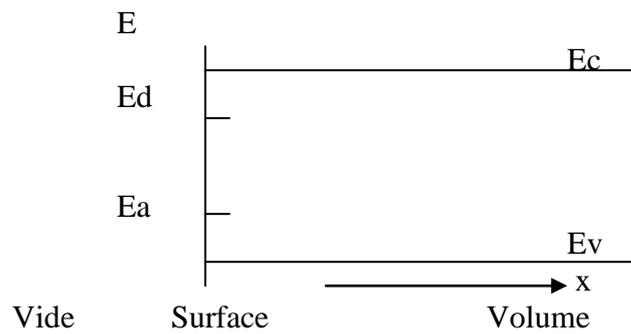


Figure II-1: position du niveau accepteur a, du niveau donneur d à la surface du semi-conducteur

La courbe de la figure II-2-a représente l'énergie $E_a=W_0$ du système adsorbant-adsorbat pour un atome monovalent en fonction de la distance à laquelle la particule d'adsorbat se trouve à la surface de l'adsorbant [4,6]. Elle est de même type que la courbe d'énergie relative à la physisorption, mais la distance d'équilibre r_{oc} est inférieure à la distance d'équilibre observée dans ce dernier cas, alors que l'énergie de liaison W_0 est beaucoup plus importante ($\approx 1\text{eV}$ au lieu de 0,01 à 0,1eV), c'est que dans la chimisorption les fonctions d'ondes du réseau et de la particule adsorbée se recouvrent ; les forces de liaison sont de nature chimique, alors que dans la physisorption elles sont d'origine électrostatique. La courbe d'adsorption peut présenter deux minimums (figure II-2-b). il s'agit ici d'une adsorption activée, lente à s'établir et qui nécessite une énergie d'activation ; on passe alors de la forme faible à la forme forte de chimisorption, l'équilibre d'autant plus vite atteint que la température est plus élevée. L'énergie W_0 , appelée aussi *énergie différentielle de désorption* ne tient compte des transferts électroniques que nous allons examiner maintenant.

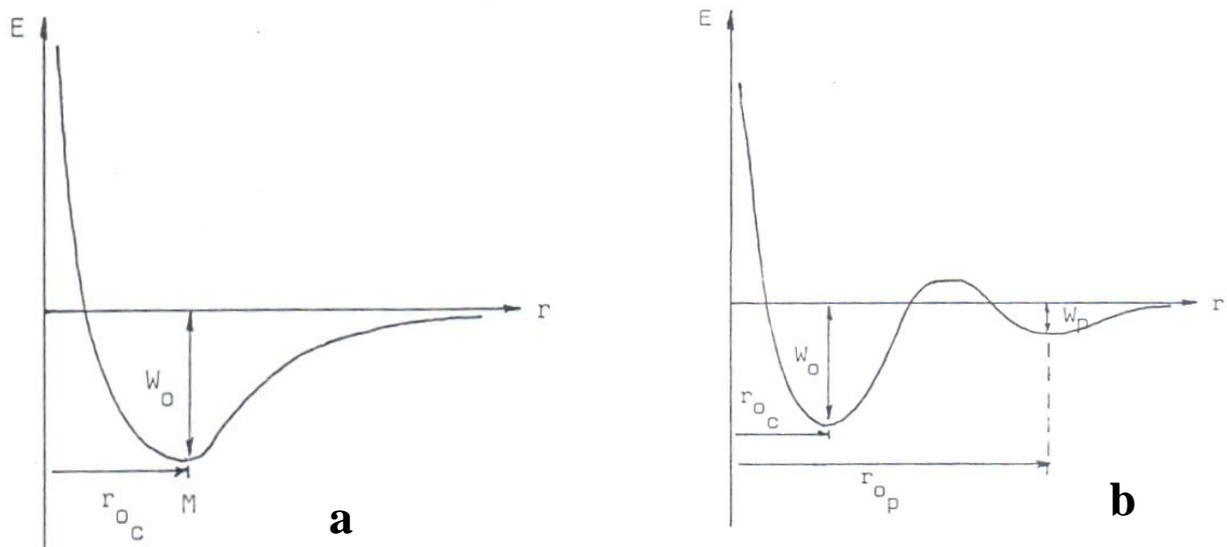


Figure II-2 : Energies de liaison adsorbat-adsorbant.

a : système adsorbant-adsorbant pour un atome monovalent

b : forme de chimisorption faible à la forme forte de chimisorption

II-3-1-1 Transferts électroniques - aspect énergétique [4]

Des transferts électroniques de bande à bande, ou de niveau à bande, ou de bande à niveau, peuvent apparaître sous l'action d'un apport d'énergie extérieur (thermique, lumineuse, électrique). Dans le cadre de la chimisorption, l'apparition d'un électron sur un niveau accepteur superficiel a indiqué la transformation d'une liaison faible de la particule chimisorbée en liaison accepteur forte ; ceci peut être réalisé de deux façons (figure II-3):

- Arrivée sur a d'un électron de conduction, (α) : l'énergie mise en jeu est $E_{c_s} - E_a$ (E_{c_s} , niveau énergétique du bas de la bande de conduction à la surface)
- Arrivée sur a d'un électron de valence, (β) : l'énergie mise en jeu est $E_a - E_{v_s}$ (E_{v_s} , niveau énergétique du haut de la bande de valence à la surface).

De même l'apparition d'un trou sur le niveau donneur d indique la transformation d'une liaison faible en liaison donneur forte. Cela se manifestera :

- Soit par recombinaison d'un électron du niveau donneur d avec un trou de la bande de valence, et l'énergie mise en jeu sera $E_d - E_{v_s}$, (γ) ;
- Soit par passage d'un électron du niveau donneur d à la bande de conduction : l'énergie mise en jeu sera $E_{c_s} - E_d$, (δ).

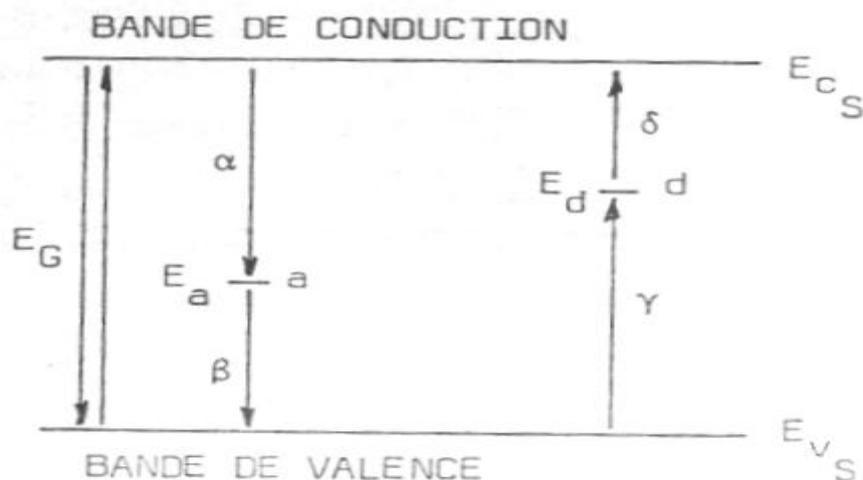


Figure II-3 : positions des niveaux accepteurs et donneurs

La position des niveaux **a** et **d** par rapport aux extremums des bandes est en principe quelconque. Mais les niveaux introduits par chimisorption sont souvent profonds.

Pour être réalisables les transitions ne doivent évidemment mettre en jeu qu'une énergie inférieure ou égale à la largeur E_G de la bande interdite.

Si l'on tient compte des transferts électroniques la courbe d'adsorption (figure. II-2-a) devient selon le cas une de celles de la figure II-4.

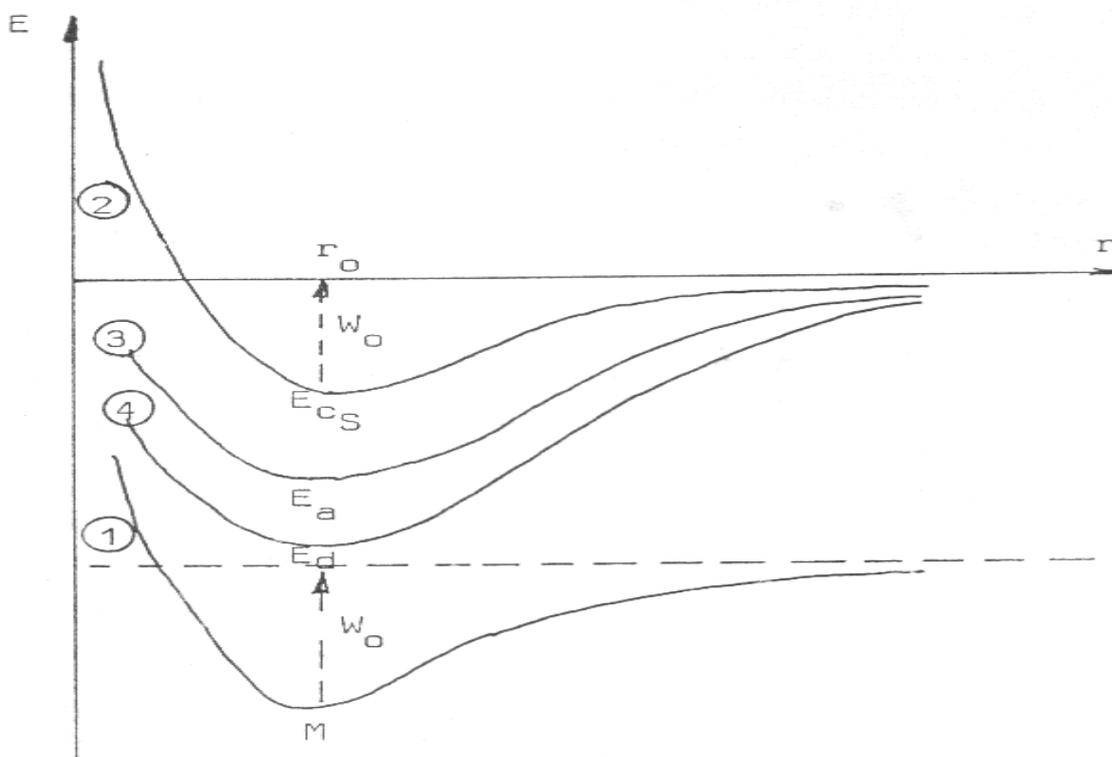


Figure II-4 : la variation d'énergie de liaison, adsorbat-adsorbant en fonction de transfert électronique

- * courbe (1) relative à une chimisorption faible sur un cristal sans électrons ni trous libres.
- * courbe (2) relative à une chimisorption faible sur un cristal avec électrons et trous libres.
- * courbe (3) chimisorption accepteur forte.
- * courbe (4) chimisorption donneur forte

La remontée donne le sens des r croissants et correspond à la désorption. Le schéma des bandes de la figure II-4 est relatif à la position r_0 . On voit que :

- Dans le cas des courbes (1) et (2) l'énergie de désorption d'un atome est W_0 .
- Dans le cas de la courbe (3)

$$W_0 + (E_{c_s} - E_a) = W_a \quad \text{II-2}$$

$E_{c_s} - E_a$ correspond à la restitution d'un électron libre.

- Dans le cas de la courbe (4)

$$W_0 + (E_d - E_{v_s}) = W_d \quad \text{II-3}$$

$E_d - E_{v_s}$ correspond à la restitution au réseau d'un trou libre.

Alors que W_0 avoisine l'électron volt, W_a et W_d sont de l'ordre de quelques dixièmes d'eV: W_a et W_d ne sont donc pas en général négligeables devant W_0 .

II-3-1-2 Equilibre entre les formes chimisorbées

Nous considérons ici qu'une particule adsorbée est affinité égale pour l'électron et pour le trou. A l'équilibre électronique (équilibre des transferts électronique dans les deux sens : piégeage – dépiégeage) une partie des particules adsorbées se trouve en état de liaison faible, une autre en état de liaison accepteur forte, et le reste en état de liaison donneur forte.

Nous désignerons par [4,7,8]:

N : la concentration superficielle des particules adsorbées.

N^0 : la concentration superficielle des particules en état de liaison faible.

N' : la concentration superficielle des particules en états de liaison accepteur forte.

N^+ : la concentration superficielle des particules en états de liaison donneur forte.

Nous avons
$$N = N^0 + N^+ + N^- \quad \text{II-4}$$

Et si nous posons:
$$\frac{N^0}{N} = \beta^0 ; \quad \frac{N^+}{N} = \beta^+ ; \quad \frac{N^-}{N} = \beta^- \quad \text{II-5}$$

Alors:
$$\beta^0 + \beta^+ + \beta^- = 1 \quad \text{II-6}$$

Comme les particules en concentration N^0 peuvent devenir des particules chargées positivement ou négativement et vis versa, on peut considérer que la concentration en accepteurs potentiels est

$$N_a = N^0 + N^- \quad \text{II-7}$$

Et celle des donneurs potentiels

$$N_d = N^0 + N^+ \quad \text{II-8}$$

La statistique de Fermi Dirac [4,8] montre que la probabilité de trouver un électron sur un niveau localisé d'énergie effective E_t est :

$$f_n(E_t) = [1 + \exp\left(\frac{E_t - E_F}{kT}\right)]^{-1} \quad \text{II-9}$$

E_F : énergie de Fermi

K : constante de Boltzman.

Pour un niveau déterminé, non dégénéré, la densité des centres occupés par un électron est alors $N_t f_n(E_t)$ et celle des centres occupés par des trous est $N_t f_p(E_t)$ avec

$$f_p(E_t) = 1 - f_n(E_t) \quad \text{II-10}$$

La concentration des niveaux accepteurs occupés par des électrons est :

$$N^- = N_a f_n(E_a) = (N^0 + N^-) \left[1 + \exp\left(\frac{E_a - E_F}{kT}\right) \right]^{-1} \quad \text{II-11}$$

D'où
$$N^- = N^0 \exp\left(\frac{E_F - E_a}{kT}\right) \quad \text{II-12}$$

On trouverait de même que la concentration des niveaux donneurs occupés par des trous est :

$$N^+ = N^0 \exp\left(\frac{E_d - E_F}{kT}\right) \quad \text{II-13}$$

Il sera commode, par la suite d'utiliser, les symboles β^0 , β^- , β^+ définis comme suit d'après (II-5) et (II-6) :

$$\beta^0 = \frac{N^0}{N} = \left[1 + \exp\left(\frac{E_d - E_F}{kT}\right) + \exp\left(\frac{E_F - E_a}{kT}\right) \right]^{-1} \quad \text{II-14}$$

$$\beta^+ = \frac{N^+}{N} = \frac{\exp\left(\frac{E_d - E_F}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{E_d - E_F}{kT}\right) + \exp\left(\frac{E_F - E_a}{kT}\right)} = \beta^0 \exp\left(\frac{E_d - E_F}{kT}\right) \quad \text{II-15}$$

$$\beta^- = \frac{N^-}{N} = \frac{\exp\left(\frac{E_F - E_a}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{E_d - E_F}{kT}\right) + \exp\left(\frac{E_F - E_a}{kT}\right)} = \beta^0 \exp\left(\frac{E_F - E_a}{kT}\right) \quad \text{II-16}$$

Ces expressions se simplifient évidemment lorsque la particule est uniquement donneur:

$$\beta^0 = \left[1 + \exp\left(\frac{E_d - E_F}{kT}\right) \right]^{-1}$$

$$\text{D'où } \beta^+ = \left[1 + \exp\left(\frac{E_F - E_d}{kT}\right) \right] \quad \text{II-17}$$

$$\text{Et } \beta^- = 0$$

Ou accepteur :

$$\beta^0 = \left[1 + \exp\left(\frac{E_F - E_a}{kT}\right) \right]$$

$$\text{D'où } \beta^- = \left[1 + \exp\left(\frac{E_a - E_F}{kT}\right) \right] \quad \text{II-18}$$

$$\text{Et } \beta^+ = 0$$

II-3-1-3 Equilibre d'adsorption

Nous nous placerons ici dans le cadre de la théorie de LANGMUIR

Où :

- chaque centre d'adsorption ne fixe qu'une particule
- tous les centre d'adsorption de la surface sont identiques et caractérisés par une énergie d'adsorption unique (surface énergétiquement uniforme)
- les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles
- le nombre de centres d'adsorption est constant
- le lien possible entre molécules d'adsorbat et centres d'adsorption est unique.

La cinétique de l'adsorption suit alors la loi [4]:

$$\frac{dN}{dt} = \alpha p(N_s - N) - \frac{N}{\tau} \quad \text{II-19}$$

Où $\frac{dN}{dt}$ représente le taux de désorption,

$$\alpha = \frac{\gamma \cdot s}{\sqrt{2\pi MKT}} \quad \text{Et} \quad \frac{1}{\tau} = \nu^0 \exp\left(\frac{-W_0}{kT}\right) \quad \text{II-20}$$

Avec N_s : nombre des centres d'adsorption par unité d'aire.

N : nombre de particules chimisorbées par unité d'aire

M : masse de la particule adsorbée

S : aire effective de cette particule

T : température thermodynamique

γ : Coefficient d'accrochage = probabilité pour qu'une molécule gazeuse ayant frappé un centre d'adsorption y reste fixée

τ : temps moyen d'existence d'une molécule en état adsorbé

$1/\tau$: représente la fréquence de désorption d'une molécule par unité de temps ; la constante ν^0 a évidemment même dimension que $1/\tau$ et est une caractéristique de la liaison.

Dans l'adsorption non activée $\gamma = \text{cte}$ (on pose $\gamma = 1$) et dans une adsorption activée :

$$\gamma = \gamma_0 \exp\left(-\frac{W_b}{kT}\right) \quad \text{II-21}$$

Où W_b est la hauteur de la barrière d'activation. Cette barrière peut avoir des origines diverses. LENNARD-JONES [4] a montré qu'une telle barrière apparaît notamment lorsque l'adsorption d'une molécule s'accompagne de la dissociation de celle-ci en atomes ou en radicaux.

Quand on pose $N_s = \text{cte}$ et $\gamma = \gamma_0 \exp\left(-\frac{W_b}{kT}\right)$, cela revient à supposer, comme

LANGMUIR, que N_s est invariable, cette hypothèse n'est pas toujours satisfaisante.

Quand on pose $\gamma = \text{cte}$ et $N_s = N_{s_0} \exp\left(-\frac{W_b}{kT}\right)$, cela revient à supposer que l'énergie

d'activation dépend de la nature des centres d'adsorption et caractérise leur énergie de formation. Si des molécules différentes s'adsorbent sur des centres de types différents, se distinguant par la valeur de W_b , W_b dépend à la fois de la nature de l'adsorbant et celle de l'adsorbé.

Dans le cas général on peut poser que W_b est constitué de deux composantes :

$$W_b = W_1 + W_2$$

telle que :

$$N_s = Ns_0 \exp\left(-\frac{W_1}{kT}\right) \quad \text{et} \quad \gamma = \gamma_0 \exp\left(-\frac{W_2}{kT}\right)$$

En l'absence de dissociation, la condition d'équilibre adsorption – désorption entre solide et phase gazeuse peut s'exprimer, compte tenu de (II-19) comme :

$$\alpha p(N_s - N) = \frac{N}{\tau} \quad \text{II-22}$$

Taux d'adsorption = Taux de désorption.

Mais cette formulation ne tient pas compte des transferts électroniques ; en réalité la désorption met en jeu non seulement l'énergie différentielle de désorption W_0 contenue dans τ , mais encore des énergies liées à la transformation de la liaison neutre en liaison chargée. Il convient d'écrire d'après (II-2) et (II-3):

$$\alpha p(N_s - N) = \nu^0 N^0 \exp\left(-\frac{W_0}{kT}\right) + \nu^+ N^+ \exp\left(-\frac{W_d}{kT}\right) + \nu^- N^- \exp\left(-\frac{W_a}{kT}\right) \quad \text{II-23}$$

Où ν^+ est la fréquence de désorption d'une particule soumise à une liaison donneur forte, ν^- est la fréquence de désorption d'une particule soumise une liaison accepteur forte. On peut faire apparaître $\nu^0 N^0 \exp(-W_0/kT)$ dans chacun des termes de droite de la relation (II-23) en remplaçant N^+/N et N^-/N par leurs valeurs tirées de (II-5), alors :

$$\alpha p(N_s - N) = N \nu^0 \exp\left(-\frac{W_0}{kT}\right) \beta^0 \left[1 + \frac{\nu^+ \beta^+}{\nu^0 \beta^0} \exp\left(-\frac{W_d - W_0}{kT}\right) + \frac{\nu^- \beta^-}{\nu^0 \beta^0} \exp\left(-\frac{W_a - W_0}{kT}\right) \right] \quad \text{II-24}$$

Or d'après (II-14), (II-15) et (II-16)

$$\frac{\beta^+}{\beta^0} = \exp\left(\frac{E_d - E_F}{kT}\right) ; \quad \frac{\beta^-}{\beta^0} = \exp\left(\frac{E_F - E_a}{kT}\right) \quad \text{II-25}$$

Donc en tenant compte de (II-2) et (II-3).

$$\alpha p(N_s - N) = \nu^0 N \exp\left(-\frac{W_0}{kT}\right) \beta^0 \left[1 + \frac{\nu^+}{\nu^0} \exp\left(\frac{E_{v_s} - E_F}{kT}\right) + \frac{\nu^-}{\nu^0} \exp\left(\frac{E_F - E_{c_s}}{kT}\right) \right] \quad \text{II-26}$$

On pourra simplifier l'écriture en faisant apparaître les énergies réduites

$$\eta_s = \frac{E_F - E_{c_s}}{kT} \quad ; \quad \varepsilon_G = \frac{E_G}{kT} \quad \text{et} \quad w_i = \frac{W_i}{kT} \quad \text{II-27}$$

Dans ce cas :

$$\alpha p(N_s - N) = N \nu^0 \exp(-w_0) \beta^0 \left[1 + \frac{\nu^+}{\nu^0} \exp(-\eta_s - \varepsilon_G) + \frac{\nu^-}{\nu^0} \exp \eta_s \right] \quad \text{II-28}$$

II-3-1-4 La charge superficielle au cours d'adsorption de gaz

La chimisorption forte entraîne l'apparition d'une charge électrique à la surface du matériau adsorbant. Soit Q_{ss} la densité de cette charge par unité d'aire.

$$\begin{aligned} Q_{ss} &= q(N^+ - N^-) = qN(\beta^+ - \beta^-) \\ &= q \frac{\theta}{s} (\beta^+ - \beta^-) \end{aligned} \quad \text{II-29}$$

Où q est la charge de l'électron et $\theta = N/N_s$ le taux de couverture de la surface par les particules adsorbées.

On montre [4] que pour les θ suffisamment faibles on a :

$$Q_{ss} = q \frac{\mathcal{N}}{\nu^0 \sqrt{2\pi M k T}} \exp(w_0) \left[\exp\left(\frac{E_d - E_F}{kT}\right) - \exp\left(\frac{E_F - E_a}{kT}\right) \right] \quad \text{II-30}$$

Pour des forts taux de couverture, on a :

$$Q_{ss} = \frac{q}{s} \frac{\exp((E_d - E_F)/kT) - \exp((E_F - E_a)/kT)}{1 + \exp\left(\frac{E_d - E_F}{kT}\right) + \exp\left(\frac{E_F - E_a}{kT}\right)} \quad \text{II-31}$$

La valeur et le signe de la densité de charge superficielle dépendent :

- De la nature de la particule chimisorbée
- Du taux de couverture de surface
- De la position du niveau de Fermi

Cette charge superficielle est composée par une charge de signe opposé, une charge d'espace apparaît sous la surface du semi-conducteur, ce qui aboutit à l'incurvation des bandes énergétiques au voisinage de la surface. La figure II-5 représente cette incurvation pour un semi-conducteur de type n.

II-3-1-5 Cinétique d'adsorption

Pour simplifier, nous nous restreindrons au cas :

1. d'une seule espèce de particules adsorbées sur un semi-conducteur de type n,
2. d'une liaison accepteur forte
3. d'un semi-conducteur non dégénéré, même en surface : alors, seules les particules neutres désorbent ; la désorption de la forme neutre.

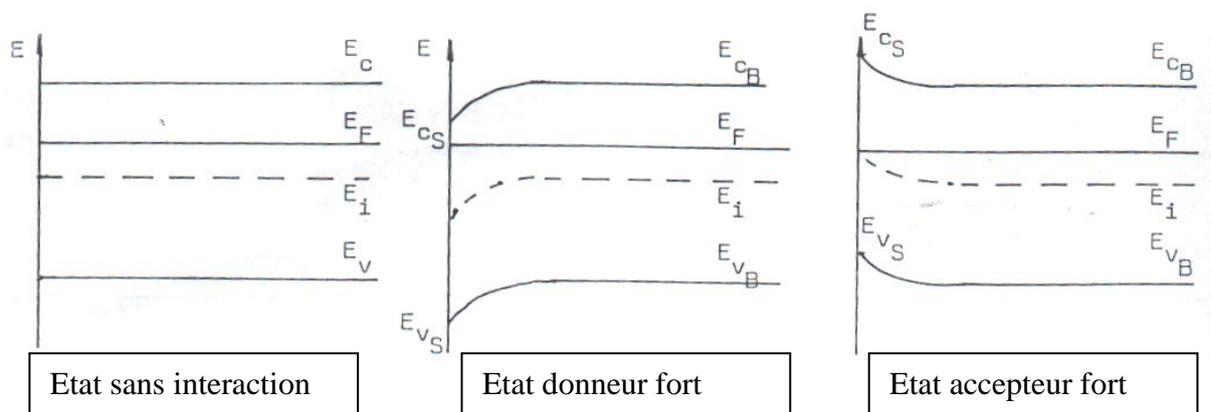


Figure II-5 : l'incurvation des bandes énergétiques au voisinage de la surface d'un semi-conducteur type n.

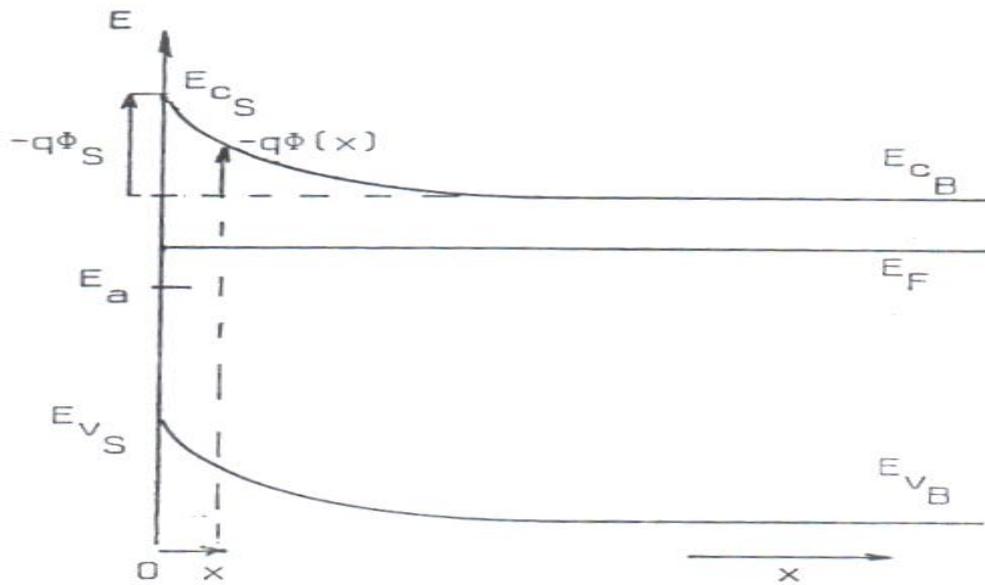


Figure II-6 : l'incurvation des bandes énergétiques au voisinage de surface.
Cas d'un accepteur fort.

Conformément au schéma de la figure II-6 nous poserons :

$$E_{c_s} - E_{c_B} = -q\Phi_s$$

Où Φ_s est le potentiel de surface,

$$\frac{q\Phi_s}{kT} = V_s$$

$$\frac{E_F - E_{c_s}}{kT} = \eta_s$$

II-32

$$\frac{E_F - E_c}{kT} = \eta_B$$

Le problème consiste à déterminer séparément les expressions de N^0 et N^- en fonction du temps au cours de l'adsorption. Désignons par a_1 et a_2 le nombre des particules d'une sorte donnée qui s'adsorbent et désorbent respectivement par unité de temps et par unité de surface à pression P et température T constantes.

Symbolisons par r_a , r_b , r_c et r_d le nombre de transferts d'électrons qui se produisent par unité de temps et par unité de surface.

Soient r_a le taux de capture d'un électron de la bande de conduction par les pièges superficiels.

r_b le taux d'émission par les pièges d'un électron vers la bande de conduction,

r_c le taux de capture d'un trou de la bande de valence par les pièges,

Et r_d est le taux d'émission d'un trou vers la bande de valence.

Si l'on admet que seules les particules qui sont en état neutre à la surface. Se désorbent alors que celles qui s'y trouvent en état chargé, ne participent pas du tout à l'échange avec la phase gazeuse, on aura :

$$\begin{aligned}\frac{dN^0}{dt} &= (a_1 - a_2) - [(r_a - r_b) - (r_c - r_d)] \\ \frac{dN^-}{dt} &= (r_a - r_b) - (r_c - r_d)\end{aligned}\tag{II-33}$$

D'après (II-28) $a_1 = \alpha p(N_s - N), \quad a_2 = \nu^0 N^0 \exp\left(-\frac{W_0}{kT}\right)$

$$r_a = C_n n_s N^0 \tag{II-34}$$

$$r_b = e_n N^- = N^- C_n N_c \exp\left(\frac{E_a - E_c}{kT}\right) \tag{II-35}$$

Et

$$r_c = C_p P_s N^- \tag{II-36}$$

$$r_d = N^0 C_p N_v \exp\left(\frac{E_v - E_a}{kT}\right) \tag{II-37}$$

n_s : concentration des électrons libres dans le plan de la surface,

$$\begin{aligned}n_s &= N_c \exp \eta_s = N_c \exp(\eta_B + V_s) \\ &= n_B \exp V_s\end{aligned}\tag{II-38}$$

p_s : concentration des trous libres dans le plan de la surface

$$p_s = N_v \exp -(\eta + V_s + \varepsilon_G) = p_B \exp(-V_s) \tag{II-39}$$

e_n est la probabilité d'émission d'un électron à partir du niveau E_a

C_n est la probabilité de capture d'un électron par le niveau E_a dans l'unité de temps et dans l'unité de surface.

C_p est la probabilité de capture d'un trou par le niveau E_a .

Le système (II-33) devient, quand on remplace a_1 , a_2 , r_a , r_b , r_c et r_d par leur valeur :

$$\begin{aligned} \frac{dN^0}{dt} &= \frac{N_\infty^0 - N_0}{\tau} - (N^0 / \tau - N^- / \tau^-) \\ \frac{dN^-}{dt} &= N^0 / \tau^0 - N^- / \tau^- \\ N_\infty^0 / \tau^0 &= N_\infty^- / \tau^- \quad \text{à } t = \infty \end{aligned} \quad \text{II-40}$$

Avec $1/\tau = \nu^0 \exp\left(-\frac{W_0}{kT}\right)$ où τ représente la durée de vie moyenne d'une particule en état de chimisorption

$$1/\tau^0 = C_n n_s + C_p N_V \exp\left(\frac{E_{V_s} - E_A}{kT}\right)$$

Où τ^0 représente la durée moyenne de vie de la particule chimisorbée dans l'état neutre.

$$1/\tau^- = C_n N_c \exp\left(\frac{E_A - E_{c_s}}{kT}\right) + C_p p_s$$

Où τ^- est la durée de vie moyenne de la particule chimisorbée dans l'état chargé et

$$N_\infty^0 = N^0(t \rightarrow \infty).$$

Le système d'équation (II-40) conduit à deux équations différentielles indépendantes :

$$\begin{aligned} \frac{d^2 N^0}{dt^2} + \frac{dN^0}{dt} \sum 1/\tau^i - \frac{N_\infty^- - N^0}{\tau\tau^-} &= 0 \\ \frac{d^2 N^-}{dt^2} + \frac{dN^-}{dt} \sum 1/\tau^i - \frac{N_\infty^0 - N^-}{\tau\tau^-} &= 0 \end{aligned} \quad \text{II-41}$$

Avec
$$\sum 1/\tau^i = 1/\tau^0 + 1/\tau^- + 1/\tau .$$

La résolution de ce dernier système d'équations est compliquée car dans le cas général, τ^0 et τ^- varient avec la concentration N^- par l'intermédiaire de V_s . Un cas plus simple est celui où l'on suppose que la charge superficielle est due en très large majorité à des états des surface natifs (ou biographiques), ce qui entraînerait une variation négligeable du potentiel de surface Φ_s sous l'effet de la chimisorption, et par conséquent τ^- et τ^0 seraient constantes.

II-3-1-6 Conduction dans les couches minces monocristallines – l'impédance (G) et la résistance (R) électrique [4,9].

Considérons une plaquette semi-conductrice monocristalline parallélépipédique d'air adsorbante A, de longueur ℓ et d'épaisseur x_0 , parcourue par un courant électrique longitudinale d'intensité I (figure II-7). supposons que le matériau soit de type n, avec une conductivité globale :

$$\sigma_0 = q\mu_n n_B \quad \text{II-42}$$

(En l'absence de charge électrique superficielle).

Sa conductance s'exprime alors comme :

$$G_0 = \sigma_0 \cdot \frac{A \cdot x_0}{\ell^2} = K \cdot x_0 \sigma_0 \quad / \quad K = \frac{A}{\ell^2} \quad \text{II-43}$$

Pour calculer la conductance G, en présence d'une charge d'espace (à cause d'adsorption d'un gaz accepteur), nous nous référerons au schéma des bandes suivant (figure II-8):

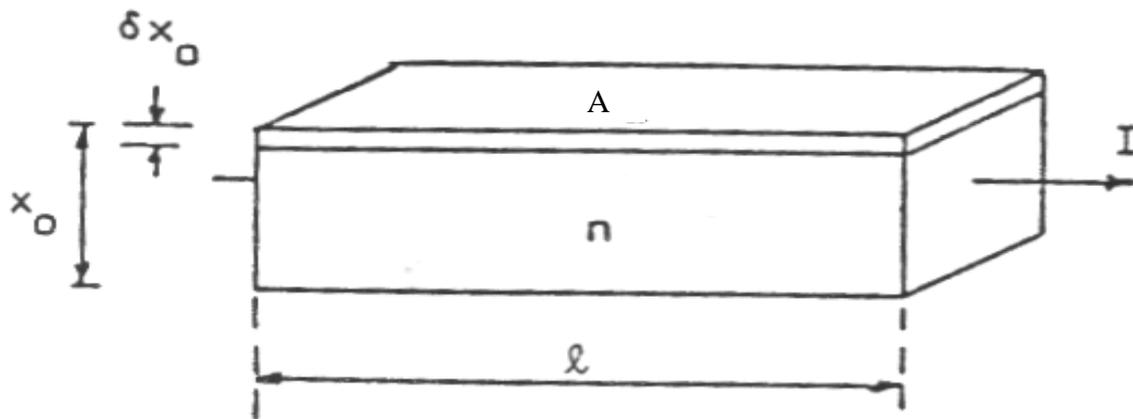


Figure II-7: plaquette semi-conductrice monocristalline parallélépipédique

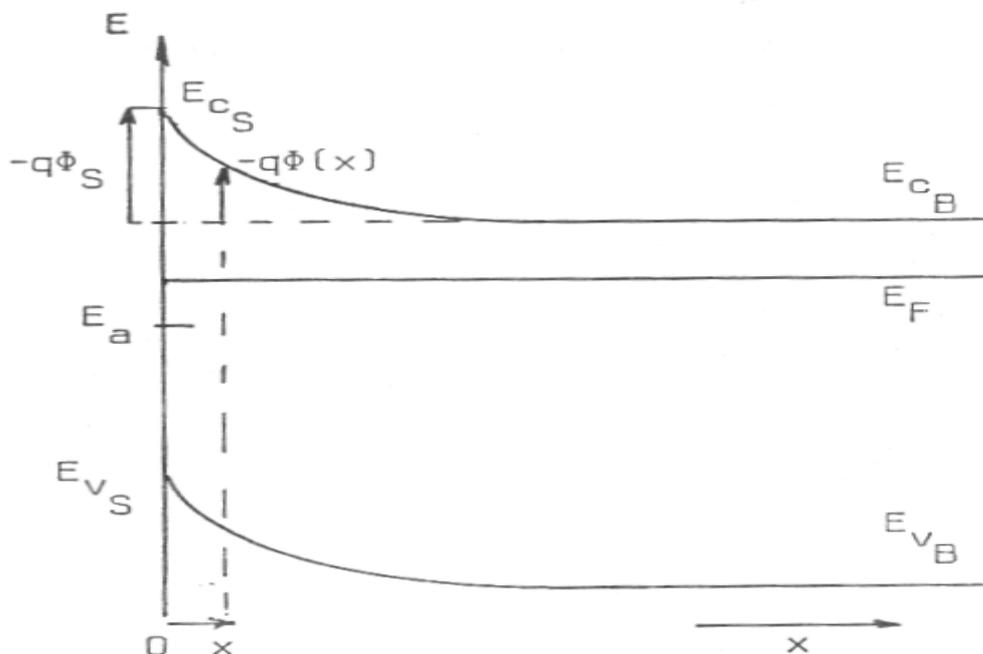


Figure II-8: Structure de bande de la plaquette après adsorption d'un élément accepteur (O_2)

$E_c(x)$ varie entre E_{cB} et E_{cS}

La concentration des porteurs est $n(x)$. à la température T des expériences en considérera que tous les niveaux donneurs sont ionisés et que, par conséquence, dans la zone neutre [10]:

$$n(x) = n_B = N_D$$

(Complete ionisation of the donors).

N_D est la concentration des centres donneurs supposes uniformément répartis dans le matériau. Il vient alors :

$$G_0 = Kx_0 q \mu_n N_D \quad \text{II-44}$$

La conductance élémentaire d'une tranche d'épaisseur dx du semi-conducteur est :

$$dG = Kq\mu_n(x)n(x)dx \quad \text{II-45}$$

Et la conductance globale de la plaquette :

$$G = Kq \int \mu_n(x)n(x)dx \quad \text{II-46}$$

Supposant que μ_n est constant dans l'ensemble du matériau, alors :

$$G = Kq\mu_n \int n(x)dx$$

Pour un semi-conducteur non dégénéré, même en surface

$$n(x) = N_c \exp \alpha(x)$$

N_c : la concentration effective des place sur le niveau E_c et :

$$\alpha(x) = \frac{E_F - E_c(x)}{KT}, \quad \text{énergie de Fermi réduite}$$

On peut faire apparaître le potentiel $\Phi(x)$ induit par la charge superficielle en écrivant [11,12]:

$$E_F - E_c(x) = (E_F - E_{c_B}) + (E_{c_B} - E_c(x)) = (E_F - E_{c_B}) + q\Phi(x)$$

D'où, en expression réduite :

$$\alpha(x) = \alpha_B + V(x) \quad / \quad \alpha_B = \frac{E_F - E_{c_B}}{KT}, \quad V(x) = \frac{q\Phi(x)}{KT}$$

Il vient alors :

$$n(x) = N_c \exp \alpha_B \exp V(x)$$

Et

$$G = Kq\mu_n N_c \exp \alpha_B \int_0^{x_0} \exp V(x) dx$$

Mais

$$N_c \exp \alpha_B = N_D = n_B$$

Donc,

$$n(x) = N_D \exp V(x)$$

Et en fin,

$$G = Kq\mu_n N_D \int_0^{x_0} \exp V(x) dx \quad \text{II-47}$$

$$= \frac{G_0}{x_0} \int_0^{x_0} \exp V(x) dx$$

On montre aisément [13] que la variation relative de la conductance pour une couche monocristalline, pour un semi-conducteur de type n est donnée par :

$$\frac{G - G_0}{G_0} = \frac{N^*}{X_0 N_D} \quad \text{II-48}$$

- N^* : densité superficielle des sites ayant adsorbé ($N^* = N_D$ pour une liaison donneur, $N^* = -N_A$ pour une liaison accepteur)
- X_0 : l'épaisseur de la couche
- N_D : concentration volumique du dopant

La concentration des donneurs est plus souvent de l'ordre de 10^{16} à 10^{18} cm^{-3} tandis que N^* est au maximum de 10^{12} cm^{-2} ($G_0 = G$ avant l'adsorption). Comme, aux températures où les donneurs sont tous ionisés, la conductance en l'absence d'adsorption s'écrit :

$$G_0 = K q X_0 \mu_n N_D \quad \text{II-49}$$

Où :

- K : coefficient démentiel = A/l^2
- A : aire adsorbante
- l : longueur de la couche dans le sens du passage du courant
- μ_n : mobilité des électrons supposée constante lorsque N^* varie.

On voit qu'un capteur de gaz à couche semi-conductrice sera d'autant plus sensible que la couche sera moins épaisse et moins conductance :

La relation (II-48) peut aussi se mettre sous la forme [14]:

$$\frac{R}{R_0} = \frac{1}{1 + KqR_0\mu_n N^*} \quad \text{II-50}$$

On constate que le second membre de l'équation (II-50) doit être toujours supérieure à zéro : K , R_0 et μ_n constants, on voit facilement qu'une même densité de particules adsorbées

conduit pour un semi-conducteur de type n à une plus grande variation de R dans le cas d'un adsorbât accepteur ($N^* = -N_A$) que dans le cas d'un adsorbât donneur ($N^* = +N_D$).

La figure II-8 montre la courbure des bandes, et donc l'appauvrissement du semi-conducteur à la surface, pour un type n avec lequel l'adsorbât joue le rôle d'accepteur.

- $q\Phi(x)$: la variation de l'énergie potentielle dans la zone de charge d'espace
- $q\Phi_s$: l'énergie potentielle de surface
- E_F : l'énergie de Fermi
- E_{cs} et E_{cb} sont respectivement les niveaux du bas de la bande de conduction à la surface et dans la zone neutre.
- E_{vs} et E_{vb} sont respectivement les énergies maximales de la bande de valence à la surface et dans la zone neutre.

II-3-2 *Modèle de Polanyi-Wigner*

Le modèle de Polanyi-Wigner étudié la variation du taux de couverture des atomes ou des molécules adsorbé sur la surface des matériaux en fonction de température du gaz [16]. Le taux couverture est donné par [15]:

$$\theta = \frac{p \cdot t}{\sqrt{2\pi M K_B T}} \quad \text{II-60}$$

P : la pression da l'enceinte ultravide

M : la masse de la molécule

K_B : constante de Boltzmen

t : le temps d'exposition de la surface.

Les caractéristiques de désorption, ont été mesurées par la méthode de désorption programmée en température (DPT). La désorption est un processus activé dont le flux est donné par [15-19]:

$$R_d = -\frac{dN}{dt} = N^n \cdot K_d \quad \text{II-61}$$

N : nombre d'atome chimisorbé

n : ordre de réaction (ordre de désorption)

K_d : constante de taux de désorption est donnée par :

$$K_d = \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad \text{II-62}$$

ν : Facteur pré-exponentiel (fréquence de l'atome adsorbé considéré dans un puits de potentiel)

E_d : Energie d'activation de désorption

R : constant des gaz parfait

L'équation (II-61) peut être réécrite :

$$\begin{aligned} R_d &= -\frac{dN}{dt} = N^n \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \\ \Rightarrow -\frac{dN}{dT} &= N^n \cdot \frac{\nu}{b} \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \end{aligned} \quad \text{II-63}$$

Où $b = \frac{dT}{dt}$ est le taux de chauffage (vitesse de remontée linéaire en température).

Pour première ordre de désorption (n=1), la dernière équation de Polanyi-Wigner s'écrite sous la forme :

$$R_d = -\frac{dN}{dT} = N \cdot \frac{\nu}{b} \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad \text{II-64}$$

Lorsque la température augmente, la vitesse de désorption augmente et le taux de désorption passe par une maximum à $T=T_m$, c'est -à-dire,

$$\frac{d}{dT} \left[N \cdot \frac{\nu}{b} \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \right]_{T=T_m} = 0 \quad \text{II-65}$$

Cela donne :

$$\frac{E_d}{RT_m^2} - \frac{\nu}{b} \exp\left(-\frac{E_d}{RT_m}\right) = 0 \quad \text{II-66}$$

En prenant le logarithme de chacune des deux termes, on obtient :

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{T_m^2}{b}\right) &= \frac{E_d}{RT_m} + \ln\left(\frac{E_d}{R\nu}\right) \\ \Rightarrow E_d &= RT_m \left[\ln\left(\frac{T_m^2}{b}\right) - \ln\left(\frac{E_d}{R\nu}\right) \right] \\ &= RT_m \left[\ln\left(\frac{T_m^2 \cdot R\nu}{b \cdot E_d}\right) \right] \\ &= RT_m \left[\ln\left(\frac{\nu T_m}{b}\right) - \ln\left(\frac{E_d}{RT_m}\right) \right] \end{aligned} \quad \text{II-67}$$

Redhead [1] simplifie cette équation par l'estimation de terme $\ln(E_d/RT_m)$ sur le côté droit de 3.14, ce qui introduit une erreur de moins 1.5% pour les valeurs de (ν/b) entre $10^8/\text{K}$ et $10^{13}/\text{K}$, ν étant généralement estimée pour le première ordre de désorption d'être 10^{13}HZ .

Donc, l'équation de Redhead qui donnent l'énergie d'activation de désorption s'écrite :

$$E_d = RT_m \left[\ln\left(\frac{10^{13} \cdot T_m}{b}\right) - 3.14 \right] \quad \text{II-68}$$

II-4 Mécanisme de photodésorption [20,21]

Dans ce travail nous recherchons les conditions optimales de photodésorption d'un gaz accepteur d'électrons comme l'oxygène, sur les surfaces des matériaux semi-conducteurs de type n. Ce qui nous permettra d'évaluer les énergies de désorption et les longueurs d'ondes des rayonnements capables de rompre les liaisons adsorbant-adsorbat et restaurer ainsi la couche à son état initial. La figure II-9 représente un modèle du processus de photo désorption comme un phénomène réversible [22].

- (1) : $O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$ (adsorbé)
 (à T_a et à l'obscurité)
- (2) : $O_2^- + h\nu \rightarrow O_2$ (Gaz désorbé)
 (sous l'effet de l'onde)

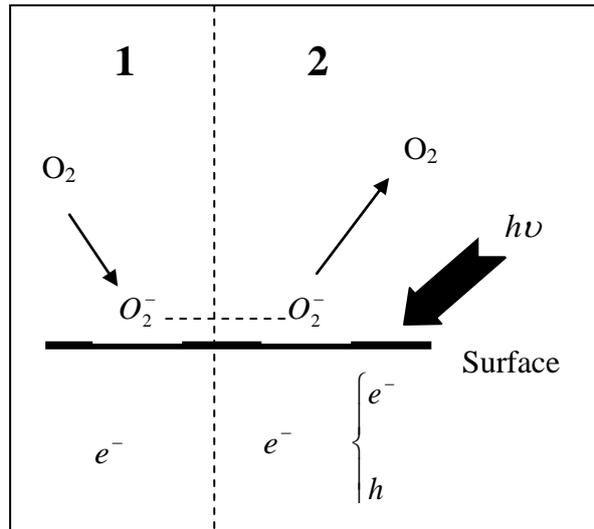


Figure IV-9: mécanisme de photodésorption à la température d'adsorption T_a .

L'interaction de l'oxygène avec la surface du matériau, dans le domaine choisi pour notre étude, conduit à la formation d'une couche d'ions O_2^- par capture d'électrons du réseau [23]. Un faisceau de longueur d'onde λ , $\frac{hc}{\lambda} \geq E_g$, (E_g est le gap de l'échantillon) incident sur la surface, génère des paires « électron-trou » près de la surface. Pour établir l'équilibre électronique du matériau, les électrons se propagent dans le réseau sans phénomène de recombinaison, tandis que les trous migrent vers la surface pour neutraliser les ions O_2^- par attraction des électrons piégés par l'oxygène. La restitution des électrons au réseau par ce mécanisme libère l'oxygène sous forme de gaz [23].

Références du Chapitre II

- [1] P. A. Redhead, *Vacuum*, 12 (1962) 203-244
- [2] G. Carter, *Vacuum*, 12 (1962) 245-254
- [3] Wolkenstein T., *Physicochimie de la surface des semi-conducteurs*, Edition MIR Moscou (1977)
- [4] D. Saifaoui, Thèse de Doctorat, Université de Rennes, Juillet (1982).
- [5] Samia FADEL, Thèse de Magister, Université des Sciences et Technologie Houari Boumediene (USTHB) Alger ()
- [6] Matthias Batzill, Ulrike Diebold, *Progress in Surface Science* 79 (2005) 47-154.
- [7] V. Brynzari, G. Korotchenkov, S. Dmitriev, *Sensors and Actuators B* 61 (1999) 143-153.
- [8] Jose P. Santos, Juan A. de Agabito ; *Thin Solid Films* 338 (1999) 276-280
- [9] Ghers Mokhtar, Thèse de Doctorat, Université de Rennes I (1986).
- [10] M. Aoucher, T. Mohammed-Brahim, and B. Fortin; *J. Appl. Phys.* 79(9), 1 May 1996
- [11] T. Sahm, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, L. Madler; *Thin Solide Fillms* 490 (2005) 43-47.
- [12] J. GROSVALET; *Journal de Physique. Colloque C1, Supplément au n°4, Tome31, Avril 1970*, page C1-99.
- [13] J. Y. W. Seto, *J.Appl.Phys*, 46, (1975), 5247.
- [14] B. Fortin, Y. Colin, *Le Vide, Les Couches Minces*, 211, Mars-Avril 1982.
- [15] M.Saoud BAOUCHE, these de Doctorat de l'Université de Paris 6 (2004).
- [16] Paul A. Webb, *Micromeritics Technical Publications*, January (2003)
- [17] Bin Geng, Jun Cai, Shao-Xiong Liu, Pu Zhang, Zhi-Qiang Tang, Dong Chen, Qian Tao, Yan-Xia Chen, and Shou-Zhong Zou, *Journal of Physical Chemistry C* 2009, 113, 20152-20155
- [18] J. A. Noble, E. Congiu, F. Dillieu and H. J. Fraser, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 000, 1-13 (2002)
- [19] Jooho Kim, Enrique Samano, Bruce E. Koel, *Surface Science* 600 (2006) 4622-4632
- [20] P. J. Moller, S. A. Komolov, E. F. Lazneva, E. H. Pedersen, *Surface Science* 323 (1995) 102-108.
- [21] A. E Jiménez-Gonzalez and P. K Nair; *Semicond. Sci. Technol.* 10 (1995) 1277-1281.
- [22] H. Shen, M Wraback, C. R. Gorla, S. Liang, N. Emanetoglu, Y. Liu, and Y.Lu, F99W11.16
- [23] X. G. Zheng, Q. Sh. Li, W. Hu, D. Chen, N. Zhang, M. J. Shi, J. J. Wang, L. Ch. Zhang; *Journal of Luminescence*, 122-123 (2007) 198-201.

Chapitre III

Conditions Expérimentales

Sommaire du Chapitre III

III 1. Préparation des couches de ZnO et de CdSe par évaporation sous vide	75
III 1.1. Dispositif d'évaporateur	75
III 1.2. Procédure d'évaporation	75
III 1.3. Montage expérimental pour oxydation des couches métallique de zinc (Zn)	80
III 2 Dispositifs des mesures électriques	82
III-2-1. Montage expérimental des mesures électriques et traitements thermiques sous vide et sous pression de gaz à l'obscurité.	82
III-2-2 Montage expérimental des traitements thermiques et des mesures électriques à l'obscurité et sous effet photonique	83
III 2.3. Systèmes de pompage et d'injection de gaz	85
III-3. Contacts Utilisés	86
III-3-1. Contacts par pression	87
III-3-2. Contacts avec la laque d'argent	87

III 1. Préparation des couches de ZnO et de CdSe par évaporation sous vide

III-1-1. Dispositif d'évaporation sous vide

L'évaporateur utilisé est de type Balzers. La figure III-1 présente le montage classique d'un évaporateur usuel de métaux. Il est constitué essentiellement :

- D'une enceinte qui contient : les creusets, le porte substrats, un cache mobile qu'on peut interposer entre le creuset et le porte substrats. La figure III-2 montre la photographie de l'enceinte de l'évaporateur Balzers dans laquelle nos couches de Zn et de CdSe ont été élaborées. Elle est adéquate pour l'évaporation d'un élément avec un creuset ou la co-évaporation de plus d'éléments pour obtenir un composé avec deux creusets ou plus.
- D'un groupe de pompage, constitué d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile, qui permet d'atteindre un vide de 10^{-6} Torr dans l'enceinte.
- Des vannes étanches pour les interconnexions.
- Des jauges Pirani et Penning qui permettent de contrôler respectivement le vide primaire et secondaire dans l'enceinte.
- D'un quartz vibrant qui permet d'estimer l'épaisseur des échantillons au cours de l'évaporation.
- D'un porte substrats, constitué d'une plaquette en cuivre, placé au-dessus du creuset à une distance ajustable. Il peut contenir jusqu'à 10 substrats. Il est chauffé à l'aide d'une résistance électrique insérée dans une plaque conductrice qui lui est superposée.

L'étanchéité de l'évaporateur est assurée par des joints toriques.

III-1-2. Procédure d'évaporation

Nous présentons dans ce qui suit les conditions et les étapes suivies pour effectuer l'évaporation de Zn et (Cd, Se) sur des substrats en *Alumine* et en *verre*.

- On les installe dans le porte substrats.
- On couvre l'intérieur de l'enceinte avec du papier d'aluminium, pour éviter la contamination d'échantillons lors de l'élaboration d'un autre dépôt.

- On place le matériau en granulés dans le creuset en Tungstène. Le matériau (Zn ou Cd et Se) utilisé pour l'évaporation est de pureté 99.99 %.
- Le cache sera interposé entre le creuset et le porte substrats.
- On ferme l'enceinte et on met simultanément en marche la pompe primaire et le chauffage de la pompe à diffusion d'huile.
- Lorsque le vide primaire est atteint, on connecte l'enceinte à la pompe à diffusion d'huile pendant la durée nécessaire à atteindre un vide secondaire de 10^{-6} Torr.
- Avant de procéder au dépôt du matériau on effectue le dégazage:
 - Les substrats à 100°C pendant une durée de 10mn sous pression résiduelle de l'ordre de 3.10^{-5} mbar,
 - puis du creuset et de son contenu sous vide pendant 2mn à environ 400°C en maintenant le cache en position intercalée.

Le dégazage est réalisé par chauffage en maintenant le pompage dynamique afin d'évacuer les gaz résiduels initialement présents à l'état adsorbé sur les surfaces des substrats, des parois internes de l'enceinte et du matériau à évaporer. Il permet d'éviter la contamination, par ces gaz, des couches élaborées.

- On augmente la température jusqu'à celle de l'évaporation, et ensuite on démasque les substrats en pivotant le cache. Le chauffage du creuset est effectué par effet joule.
- Au début de l'évaporation, le cache est maintenu entre le creuset et le porte substrats, pendant un temps court, afin d'éviter d'introduire les impuretés dégazées à cette température dans le matériau. Ce cache est ensuite pivoté, pour permettre le dépôt de la couche au cours de l'évaporation. Il est remis quand on atteint l'épaisseur voulue à la fin de l'opération.
- L'épaisseur de la couche déposée est contrôlée, en cours d'évaporation, à l'aide d'un quartz vibrant, fixé à proximité du porte substrats. La variation de la fréquence de vibration du quartz est proportionnelle à l'épaisseur du matériau déposé sur sa surface.
- Les couches déposées sont maintenues dans l'enceinte, sous un vide de 10^{-5} Torr, pendant au moins 24 heures. Ce maintien permet une pré-stabilisation des couches.

Les conditions d'évaporation des couches du matériau sur les substrats de verre, sont :

- Un vide de l'ordre de $3 \cdot 10^{-5}$ torr
- L'intensité du courant alimentant le creuset est $I=7$ A.
- Distance séparant le creuset et le porte substrat $d = 8$ cm.

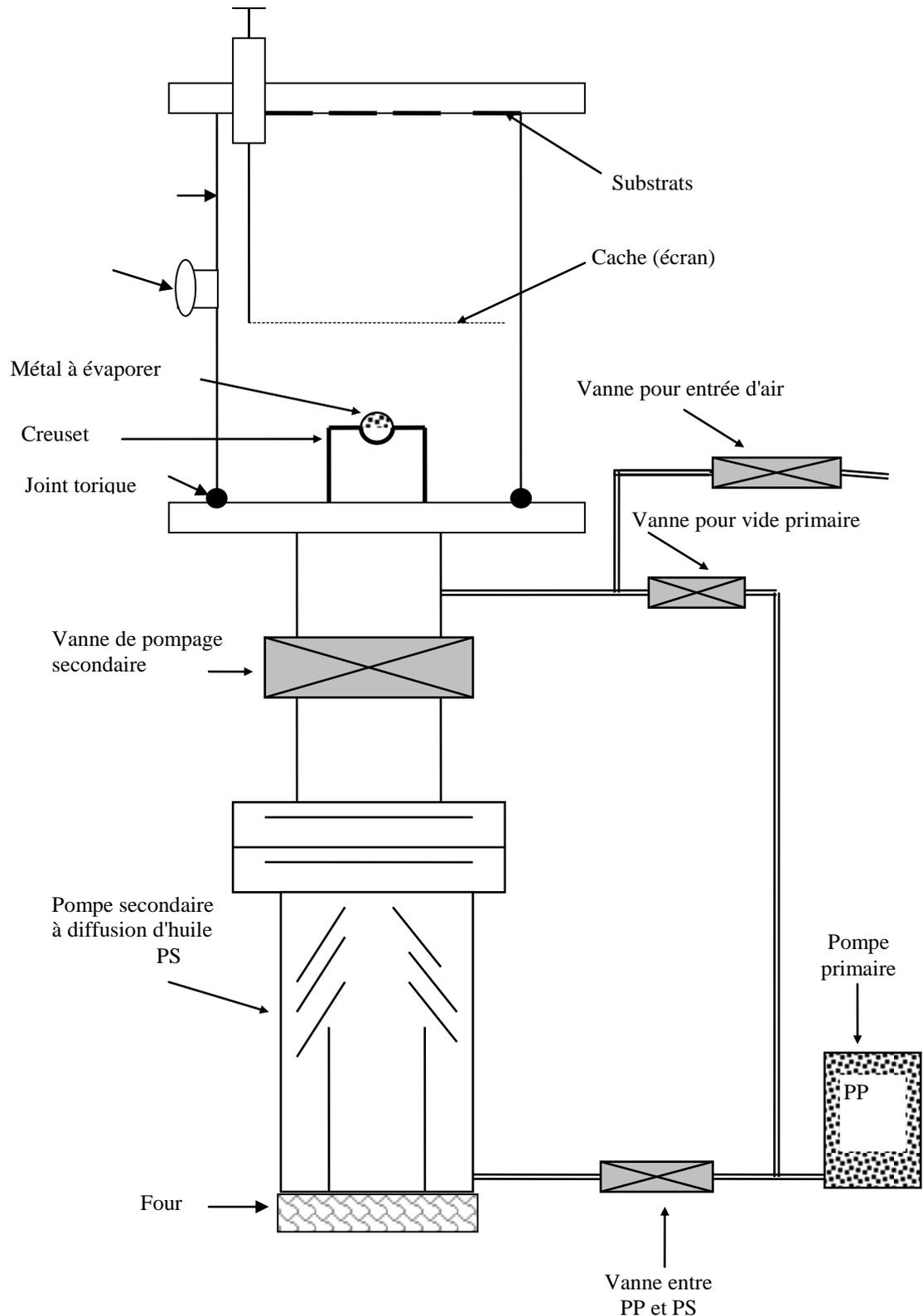


Figure III-1. Schéma d'un évaporateur classique de métaux.

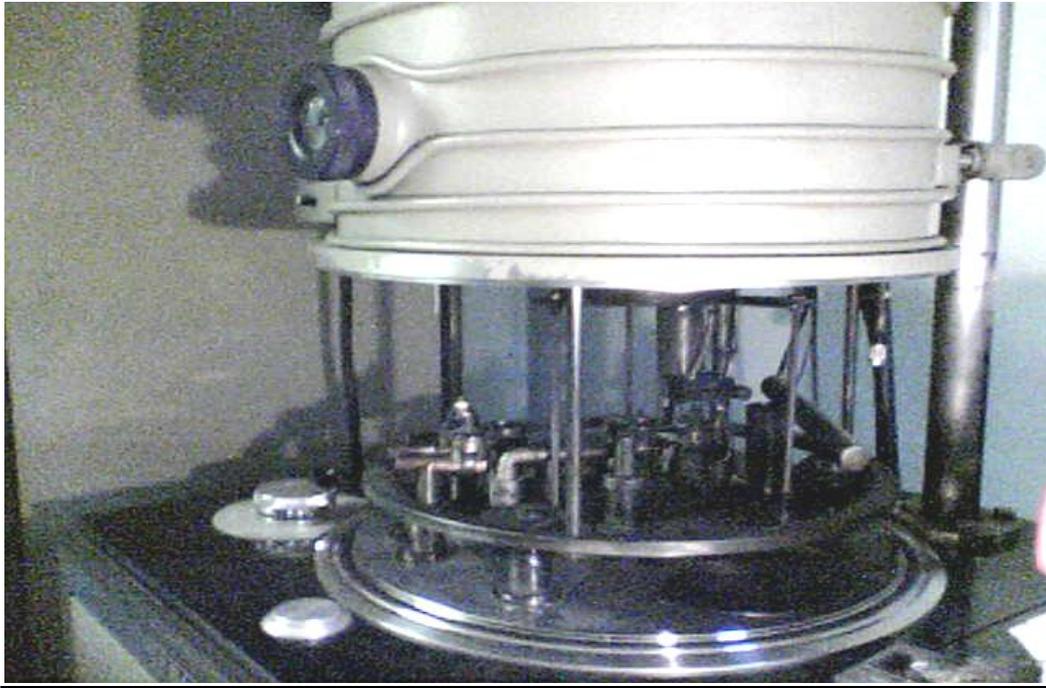


Figure III-2. Photographie de l'enceinte de l'évaporateur BALZERS

III-1-3. Montage expérimental pour l'oxydation des couches métalliques de zinc (Zn)

Le matériau qui a servi à l'étude sont des couches semi-conductrices de ZnO (semi-conducteur de type n). Ont été élaborés par oxydation thermique à température 450°C de couches de Zn déposés sur des substrats d'alumine, par évaporation sous vide de 10^{-6} Torr. Les opérations d'oxydations sont effectuées pendant des durées entre cinq heures jusqu'à huit heures.

L'oxydation des couches de zinc est réalisée dans le montage expérimental décrit dans les figures III-3 et III-4.

L'élévation de la température dans la cellule est assurée par un four à l'intérieur duquel le tube en quartz est placé de façon que la couche d'oxyde soit dans la zone isotherme (centre du four) pour éviter le gradient de température.

Pour protéger le dispositif de fermeture (bouchon en caoutchouc) de l'enceinte d'oxydation et les tuyaux de raccordement, de tout gradient de température probable pendant l'augmentation de la température, un circuit de refroidissement constitué d'un serpentin en cuivre autour du tube en quartz, est relié à une source d'eau pendant toute la durée de l'oxydation.

Pour éviter la contamination des échantillons destinés à l'oxydation, l'enceinte est nettoyée à l'aide de solutions organiques puis dégazée par plusieurs chauffages successifs.

L'oxydation est effectuée en introduisant, dans un tube en quartz contenant la couche de l'oxyde, une pression atmosphérique d'oxygène et en maintenant la température à une valeur choisie pendant une durée déterminée.

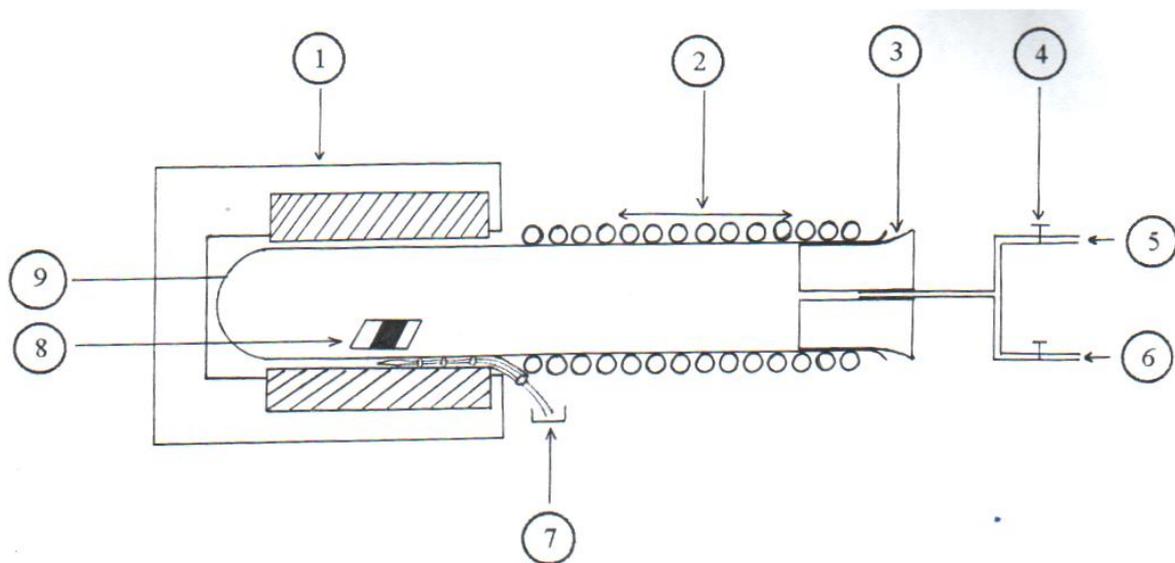


Figure III-3: Montage utilisé pour l'oxydation des couches métalliques.

- 1- Four 2- Système de refroidissement 3- Fermeture 4- Vannes 5- Système de pompage
6- Entrée pour l'oxygène 7- Thermocouple 8- Echantillon 9- Tube de quartz



Figure III-4. Photographie du montage expérimental d'oxydation des couches de zinc

1. Raccordement à la pompe à vide
2. Entrée de l'oxygène
3. Vannes.
4. Bouchon en caoutchouc
5. Circuit de refroidissement.
6. Tube en quartz
7. Four.
8. Thermocouple.
9. Alimentation du four

III-2 Dispositif des mesures électriques

III-2-1 Montage expérimental des mesures électriques et traitements thermiques sous vide et sous pression de gaz à l'obscurité

Les mesures électriques ont été faites dans une **enceinte cylindrique en acier inoxydable** dans laquelle nous pouvons réaliser le vide est assuré par une **pompe à vide** qui peut réaliser dans l'enceinte une pression résiduelle inférieure de 10^{-5} Torr. La pression mesurée à l'aide d'une **jauge Penning**. L'enceinte peut être maintenue à température constante entre l'ambiante et une température maximale suffisante jusqu'à 500°C assurée par un **four** extérieur et mesurée par un **thermocouple** placé au niveau de l'échantillon. Le **support de l'échantillon** est une cellule en cuivre. Elle sert à relier l'échantillon aux appareils de mesure et à le positionner dans l'enceinte de mesure. Les mesures de la résistance électrique sous vide et au cours d'adsorption et de désorption d' O_2 sont réalisées à l'aide d'un **électromètre KEITHLEY 614**. Le gaz dont on veut étudier l'influence sur les propriétés de la surface des couches de ZnO et de CdSe, est introduit dans l'enceinte par une fuite entièrement métallique qui communique avec un **ballon contenant le gaz** à la pression atmosphérique. Le **système**

de refroidissement qui assure la protection des raccords et des joints toriques est utilisé dans le montage. Le dispositif est décrit par la figure III-5.

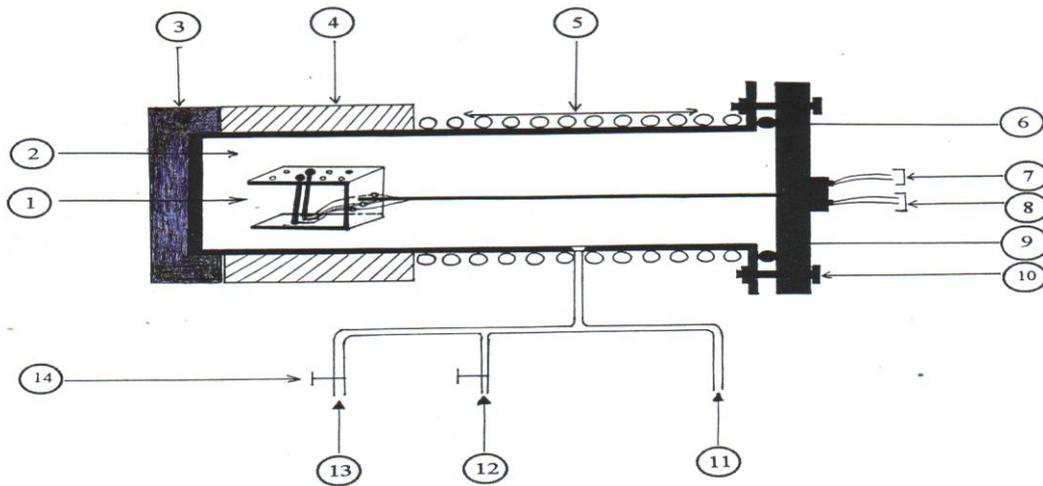


Figure III-5. Dispositif des mesures électriques

1. Porte échantillon en bronze 2. Enceinte en acier inoxydable 3. Brique réfractaire 4. Four
5. Système de refroidissement 6. Joint torique 7. Fils de mesure électrique 8. Thermocouple
9. Bride en acier inoxydable 10. Vis servant à la fixation du Bride 11. Vers la Pompe à vide
12. Entrée de Gaz 13. Jauge Penning 14. Venne

III-2-2. Montage expérimental des traitements thermiques et des mesures électriques à l'obscurité et sous effet photonique.

Le dispositif a été conçu pour les mesures électriques en fonction de la température et en fonction du temps à l'obscurité et sous effet photonique. Il est présenté dans la figure III-6. Ce montage comporte :

- Une enceinte en acier inoxydable reliée à un groupe de pompage permettant d'obtenir une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-2} torr.
- Un porte échantillon comme le présente la figure III-7
- Une file de résistance reliée le port échantillon, assure le chauffage de matériau.
- Porte des lampes spectrales de trois positions pour varier l'intensité de la lumière.
- Un système de raccordement, constitué de vannes étanches et des tubes à vide, permettant l'introduction de gaz et l'isolation pendant le pompage.

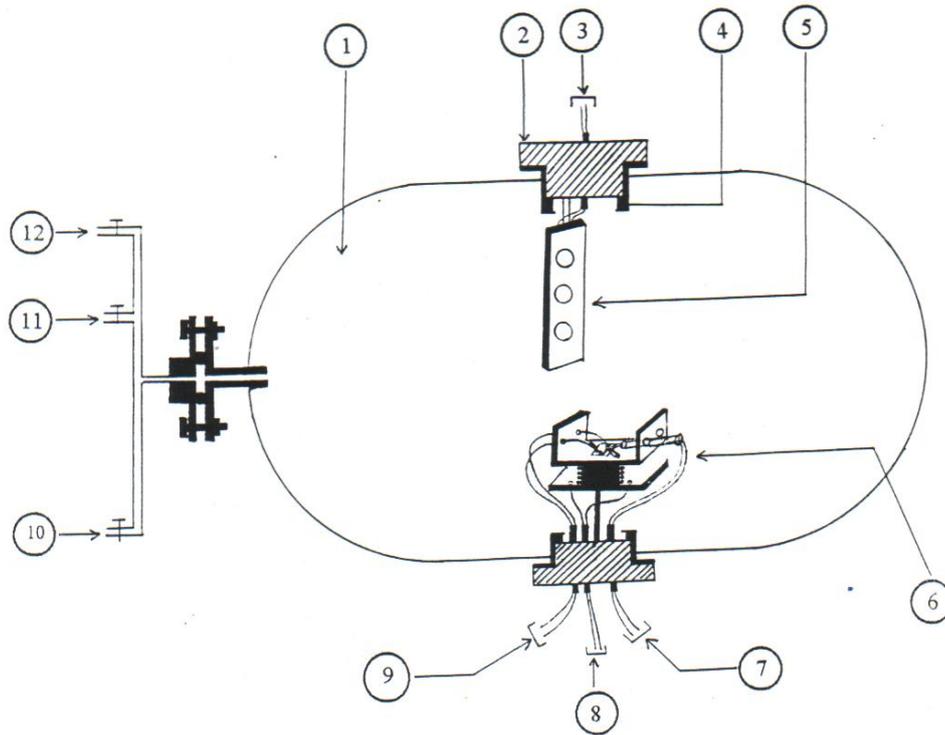


Figure III-6: Montage des traitements thermiques et mesures électriques à l'obscurité et sous effet photonique.

- 1- Enceinte en acier inoxydable 2- Bride en acier inoxydable 3- Fils de prise des lampes spectrale
 4- Joint torique 5- porte des lampes spectrales 6- Porte échantillon en bronze 7- Thermocouple
 8- Fils de prise de résistance chauffante 9- Fils de prise des mesures électriques 10- Jauge de contrôle du vide 11- Entrée pour les gaz 12- Système de pompage

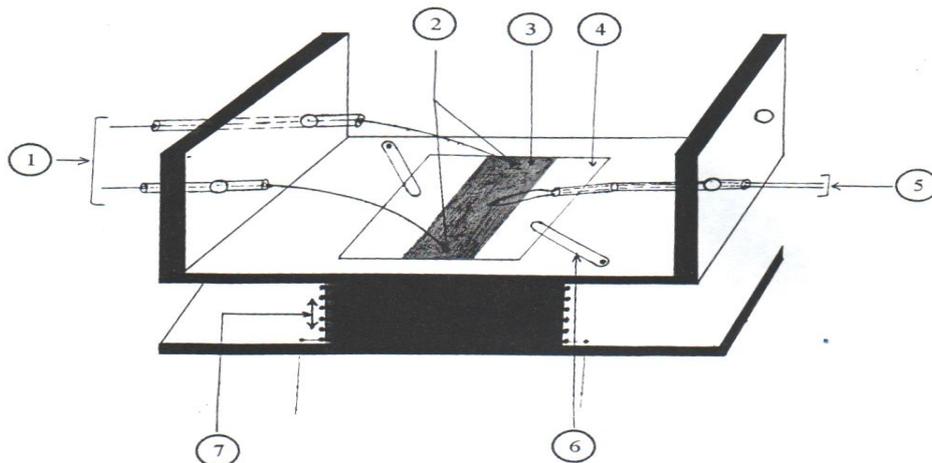


Figure III-7: Porte échantillon

- 1- Fils de prise des mesures électriques 2- Points du contacte 3- Echantillon
 4- Substrat 5- Thermocouple 6- pence de fixation
 7- Fils de prise de résistance chauffante

III 2.3. Systèmes de pompage et d'injection de gaz

La figure III-8 présente :

Le système de pompage contient une pompe à vide, une jauge de mesure de la pression résiduelle et les raccords liés avec l'enceinte.

Le système d'injection de gaz est constitué d'un ballon contenant le gaz et des vannes d'entrée du gaz.

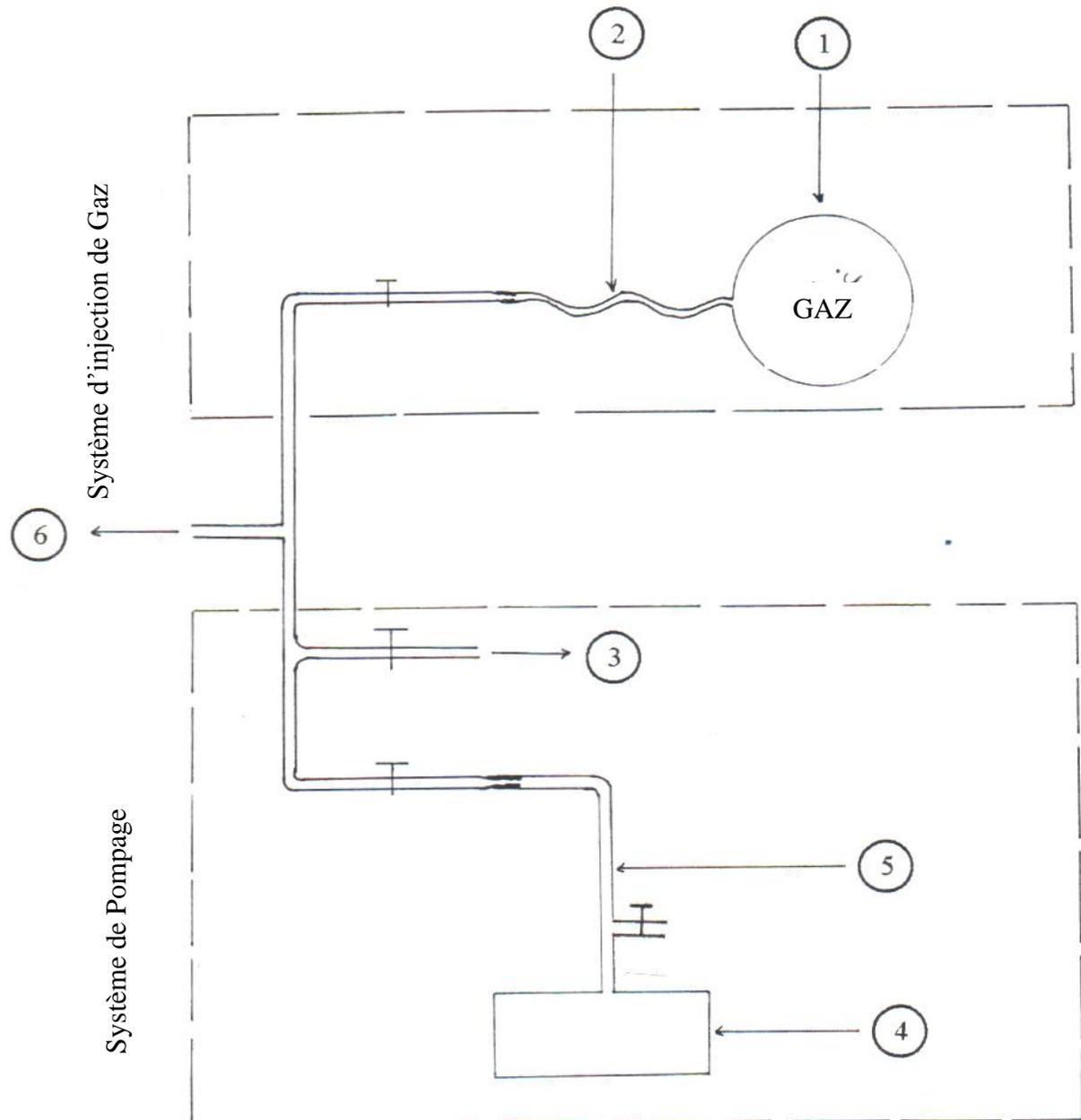


Figure III-8: Systèmes de Pompage et d'injection de gaz

- | | | |
|------------------|-------------------------|---|
| 1. Ballon de Gaz | 2. Raccord en plastique | 3. Jauge de mesure de pression résiduelle |
| 4. Pompe à vide | 5. raccord | 6. Vers l'enceinte |

III-3. Contacts utilisés

Les mesures électriques sont réalisées à l'aide de fils conducteurs en cuivre, fixés sur les deux bandes métalliques (d'Indium) déposée aux extrémités de couches et reliés à l'électromètre.

Les contacts que nous avons utilisés pour les mesures de résistances, sont pris sur la surface, soit à l'aide de laque d'argent ou par pression des fils de mesure sur la surface par des vis installées sur le porte échantillon pour cet effet.

Une fois les couches de ZnO obtenues on les remet de nouveau dans l'évaporateur afin de procéder à l'évaporation de couches métalliques en indium, qui serviront pour les prises des contacts de mesures électriques, de la façon suivante :

- On utilise un deuxième creuset servant uniquement pour les évaporations d'Indium (In).
- On place des masques sur la couche découpés de façon à obtenir des bandes de métal évaporé d'une largeur de 2mm sur toute la largeur des deux extrémités de la couche du matériau, comme le montre la figure III-9.

Une fois les contacts en In sont réalisés, les échantillons subissent un recuit de stabilisation à 350°C. Les échantillons ainsi préparés sont conservés dans un dessiccateur sous vide.

La stabilisation des couches ainsi obtenues dépendra du traitement qu'on va leur faire subir.

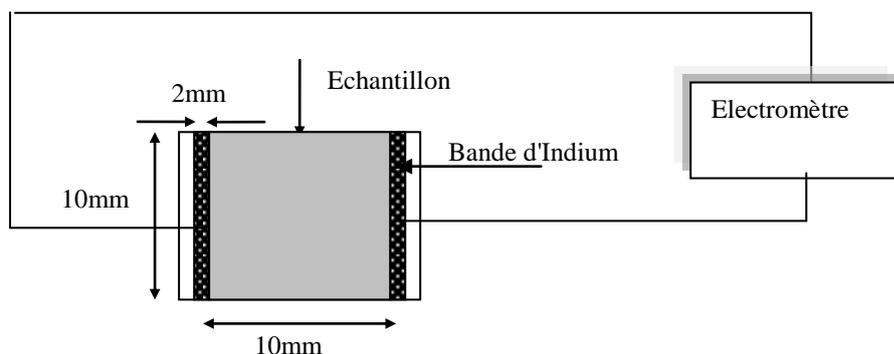


Figure III-9. Géométrie de la couche d'oxyde après l'évaporation des contacts en In.

III-3-1. Contacts par pression :

Les fils de mesure sont maintenus par pression de vis filetées sur les extrémités de l'échantillon. L'isolation électrique entre la vis et la couche est réalisée par une matière en mica ou en alumine figure III.10.

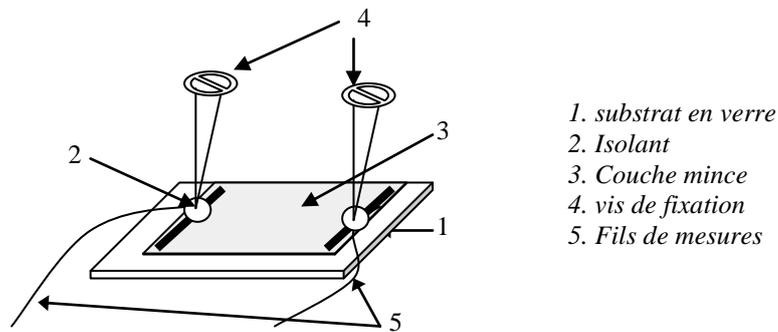


Figure III-10. Contacts par pression.

III-3-2 Contacts avec la laque d'argent :

Les fils de mesure sont fixés sur les extrémités de l'échantillon par une goutte de la laque d'argent. On la laisse sécher à la température $T = 80^{\circ}\text{C}$ figure III-11.

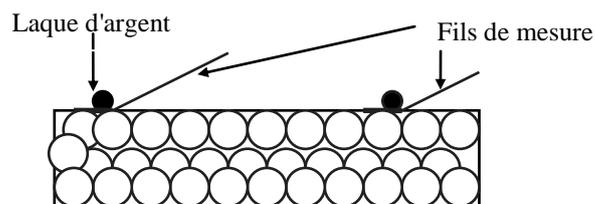


Figure III-11. Contact avec laque d'argent.

Dans la figure III-12 on regroupe les deux types de contacts utilisés pour les mesures de la résistance électrique. Les fils de contacts fixés par pression et par laque d'argent dans l'absence des bandes d'Indium. Il est le seul type de contact par pression dans le cas de présence des bandes d'Indium.

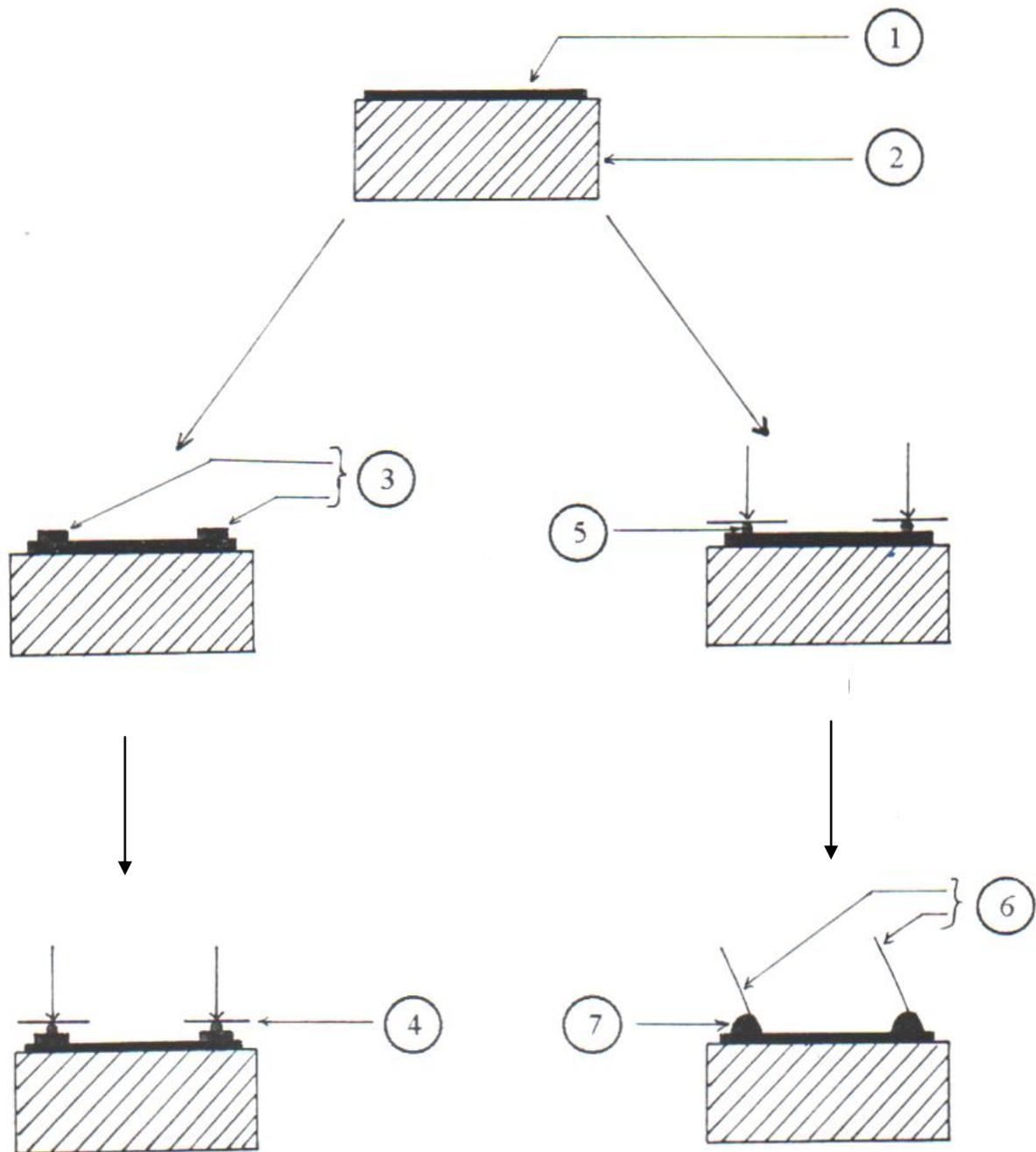


Figure III-12: Types de contacts utilisés

1. le matériau en couche 2. Substrat 3. deux bandes d'indium
 4. Plaque en Alumine 5 et 6 Fils de mesure 7. Pate d'argent

Chapitre IV

Résultats et Discussions

Sommaire du Chapitre IV

IV-1 Introduction	92
IV-2 Caractérisation des couches semi-conductrices de type II-VI cas de ZnO	93
IV-2-1 Diffraction des Rayons X	93
IV-2-2 Observation par microscopie optique	93
IV-2-3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	94
IV-3 L'ordre de grandeur, moyens et conditions des mesures électriques	96
IV-4 Les caractéristiques $\text{Log}R=f(10^3/T)$	96
IV-5 Adsorption et désorption isothermes de l'oxygène	99
IV-6 Traitements des courbes d'adsorption et de désorption isothermes	101
IV-7 Influence de la nature du matériau sur les courbes d'adsorption/désorption isothermes	104
IV-8 Désorption programmé en température (DPT)	104
IV-9 Calcul des énergies différentielles de désorption (W_{des}) à l'aide de modèles de T. Wolkenstein et de Polanyi-Wigner	107
IV-10 Variation de la résistance électrique en fonction du temps au cours d'adsorption/désorption isothermes et de DPT	109
IV-11 Variation de la résistance électrique en fonction du température pour un cycle Fermi ($\Delta R = 0$)	111
IV-12 La sensibilité des couches à la température-Définition de la signature $S(1/T)$	112
IV-13 Résultats de calcul des énergies différentielles de désorption (W_{des}) par les Modèles de T. Wolkenstein et Polanyi-Wigner	116
IV-14 Coefficient de corrélation et l'approche entre le modèle de T. Wolkenstein et de Polanyi-Wigner	116
IV-15 Les états chimisorbés à la surface de ZnO et CdSe	117
IV-16 Diagramme d'énergies de désorption W_{des} dans le plan (T_a, T_m) pour ZnO et CdSe	118

IV-1 Introduction

Nous étudions les couches de ZnO et de CdSe en fonction de sa nature des caractères ambiantes, de ses propriétés électriques et physico – chimie du gaz à détecter, de la cinétique d'adsorption et de désorption. Les processus d'adsorption/ désorption isotherme de O₂ effectués entre l'ambiante et 350⁰C permettent de mettre en évidence des domaines de températures où l'ionosorption de O₂ est la plus intense et où la vitesse de désorption est la plus élevée. La désorption programmée en température (DPT) permet de déduire les **énergies différentielles de désorption** qui révèlent l'existence de plusieurs sites d'adsorption et différentes espaces ionosorbées.

Cette étude de l'adsorption / désorption de gaz sur la surface d'un semi-conducteur est basée sur mesure de sa résistance électrique. Ainsi nous avons suivi l'évolution de la résistance électrique au cours de l'adsorption isotherme du gaz, au cours de la désorption programmée en température et au cours de la désorption isotherme. Pour cela nous avons utilisé deux types de mesures. Le première pour voir les caractéristiques de la résistance en fonction de la température avant l'exposition des échantillons au gaz (courbe de référence) et l'autre pour avoir la variation de la résistance électrique au cours de désorption isotherme après une adsorption isotherme et au cours de désorption programmée en température (la $\Delta R - DPT$).

Dans ce chapitre, nous présentons une étude menée sur des adsorptions et des désorptions d'oxygène réalisées sur des couches d'oxyde de zinc et de sélénure de cadmium. L'objectif est de déterminer les ordres de grandeur des énergies d'interaction entre l'oxygène et les états superficiels de ces matériaux. Nous nous sommes basés sur les deux modèles de T. Wolkenstein et de Polanyi-Wigner qui permettent de calculer l'énergie de désorption thermique W_{des} à une température T_m dont les valeurs sont déterminées à partir de la courbe de variation de la résistance électrique en cours de la désorption programmée en température DPT. La signature de la désorption présente des pics aux températures T_m où certains états adsorbés se désorbent. Les valeurs de W_{des} trouvées avec les deux modèles sont très proches à aux mêmes températures et sont de l'ordre de 0.2eV à 1.7eV. Les résultats expérimentaux montrent que pour les adsorptions effectuées à des températures inférieures à 100°C pour ZnO et inférieures à 150°C pour CdSe, les désorptions sont multiénergétiques et sont monoénergétiques pour des températures d'adsorption plus élevées. A partir de ces résultats

nous avons pu déduire des valeurs de longueurs d'onde de rayonnements apportant les mêmes énergies de désorption.

IV-2 Caractérisation des couches semi-conductrices de type II-VI cas de ZnO.

IV-2-1 Diffraction des rayons X

La mesure du spectre de diffraction des rayons-X permet d'avoir des informations sur les directions de croissance cristallographiques des couches de ZnO. L'orientation préférentielle perpendiculaire aux plans(002).

La figure IV -1 présente le spectre de diffraction des rayons X effectué sur les couches élaborées par la technique d'évaporation sous vide. Les raies montrent une orientation préférentielle des grains pour toutes les couches, suivant les plans (002), l'osque tout les couche préparé sous les même conditions.

Le spectre (Figure IV-1) sont caractéristique de ZnO mais en présence de raies relative au Zn, spécifiant la co-existence du zinc non encore oxydé. L'oxydation partielle du métal pourrait être due à une pression excessive du gaz oxygène en cours du traitement d'oxydation.

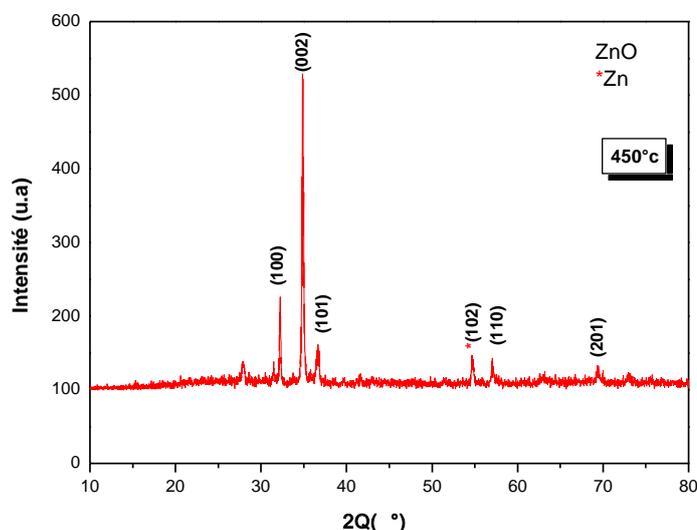


Figure IV -1: Spectres de diffraction de rayons X de couches d'oxyde de zinc, Obtenues par oxydations thermiques à 450°C pendant 2h, sur des substrats en Alumine.

IV-2-2 Observations par microscopie optique

Le cliché des observations par microscopie optique, présenté sur la figure IV -2.

Les couches obtenues par oxydation thermique sur le substrat en alumine (Figures IV -2) ont un aspect plus homogène.

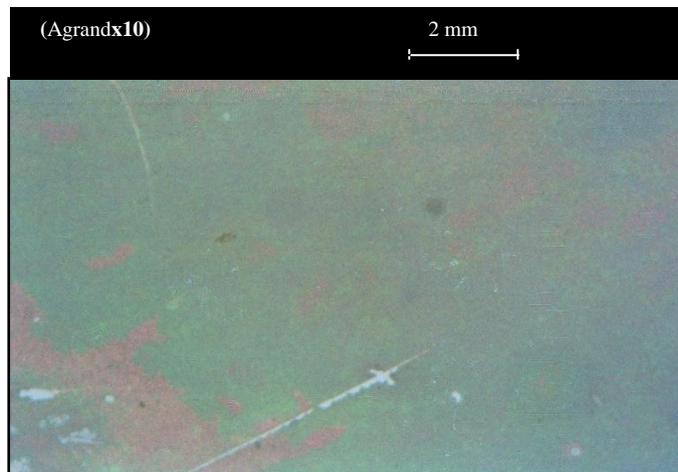
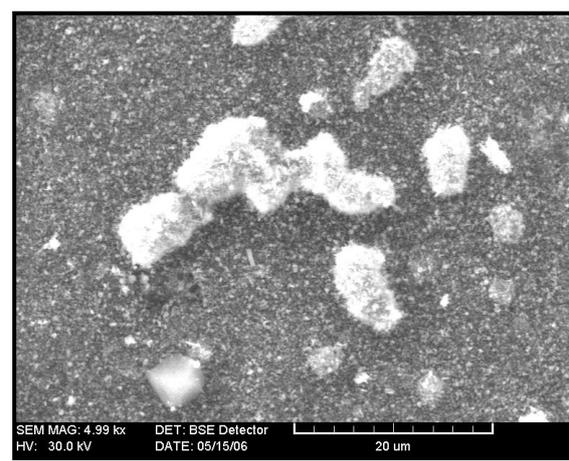
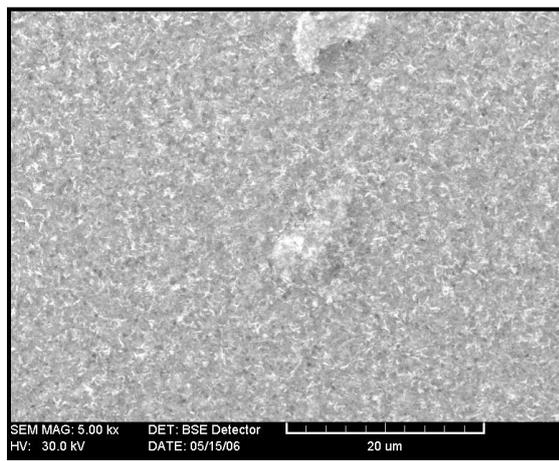


Figure IV -2 : Microscopie Optique de couches d'oxyde de zinc, obtenue par oxydation à 450°C pendant 2 heures sur des substrats en Alumine.

IV-2-3 Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les clichés de microscopies électroniques à balayage suivants ont été réalisés sur deux couches d'oxyde de zinc obtenues par oxydations thermiques de zinc à 450°C pendant 2 heures, l'une sur un substrat en alumine (Figure IV -3) et l'autre sur un substrat en verre (Figure IV -4), pour des agrandissements graduels



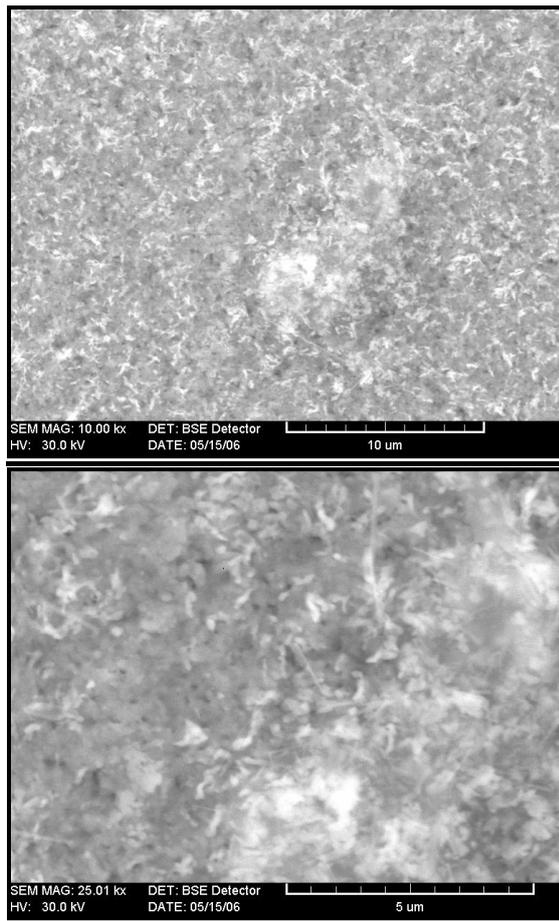


Figure IV -3: Microscopie électronique à balayage de couches d'oxyde de zinc, obtenues par oxydation à 450°C, pendant 2h sur un *substrat en alumine*

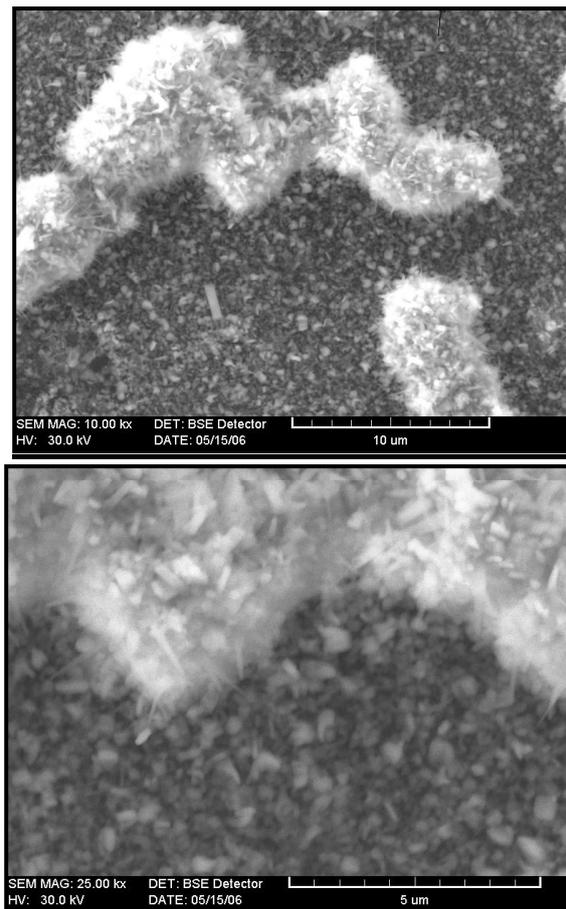


Figure IV -4: Microscopie électronique à balayage de couches d'oxyde de zinc, obtenues par oxydation à 450°C, pendant 2h sur un *substrat en verre*.

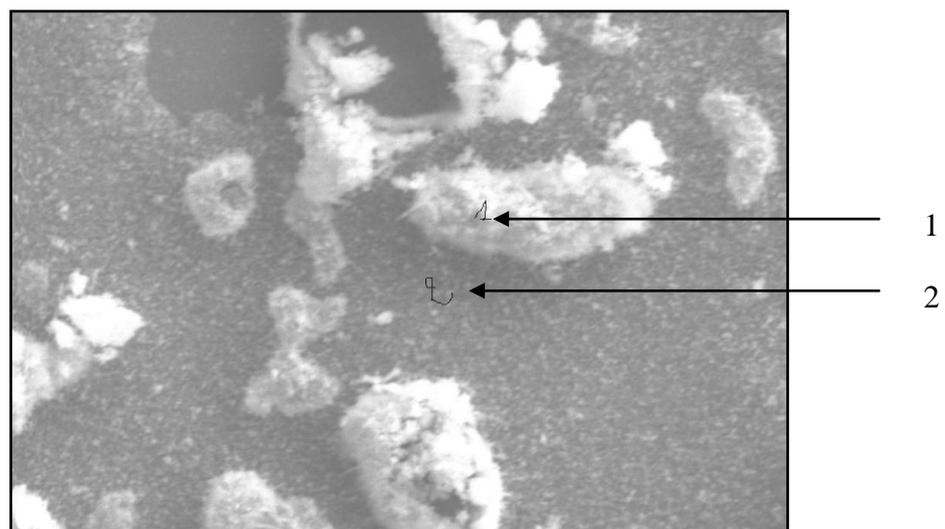


Figure IV -5 : Microscopie électronique à balayage d'une couche d'oxyde de zinc, obtenue par oxydation à 450°C, pendant 2h sur un *substrat en verre*

Les observations par microscopie électronique à balayage montrent que les couches obtenues par oxydation thermique sur le *substrat en alumine* sont *plus homogènes* que celles obtenues sur le substrat en verre. On observe l'existence d'une granulométrie d'aspects différents pour la couche obtenue par oxydation thermique sur le substrat en verre.

La figure IV -5 présente un cliché de microscopie électronique à balayage montrant, pour une couche d'oxyde de zinc déposée sur un substrat en verre, les régions **1** et **2**, d'aspects différents, pour lesquelles une analyse par M.E.B. a été faite. Les résultats d'analyse par diffraction de rayons X et par M.E.B. nous ont permis d'estimer la taille des grains des ces couches préparées par oxydation thermique sur le substrat en alumine. Elle est de l'ordre de **600Å**.

IV-3 L'ordre de grandeur de R- Moyens et conditions des mesures électriques

Afin d'étudier les énergies d'interactions entre l'oxygène gazeux et les états superficiels des deux types de matériaux, nous avons réalisé des adsorptions isothermes à des températures comprises entre *l'ambiante et température de recuit T_R (350°C pour ZnO et 300°C pour CdSe)*, ainsi que *des désorptions isothermes aux mêmes températures d'adsorption* et *des désorptions programmées en température*. L'adsorption isotherme est effectuée, à *température constante T_a* , par la mise en *contact du gaz oxygène avec la surface* de la couche pendant une *durée de trois minutes*. Le pompage de ce gaz à la même température assure sa désorption isotherme. La désorption programmée en température est réalisée, sous *vide dynamique de 10^{-6} Torr*, par la montée en température avec une *vitesse lente de trois degrés Celsius par minute* jusqu'à T_R . Pendant la durée d'*adsorption (3mn)* et de *désorption (15mn)*, la résistance électrique de la couche varie et est mesurée en fonction de la température et du temps par un électromètre Keithley de type 614.

IV-4 Les caractéristiques $\log R=f(10^3/T)$

Nous traiterons ici les traitements thermiques utilisant les modifications des propriétés électriques, mécaniques et chimiques des surfaces produites par transition de phase solide-solide. Les applications sont aujourd'hui la recristallisation des zones superficielles de plaquettes et la formation de couches de composés définis par interdiffusion sur les plaquettes par activation thermique.

Dans les semi-conducteurs, les métaux et les alliages, l'apport de la chaleur est toujours limité à une zone superficielle.

Les traitements thermiques effectués pour modifier les propriétés des matériaux. Les recuits peuvent entraîner un changement dans la stœchiométrie, modifier les défauts du réseau en profondeur comme en surface et augmenter la taille des grains, et leur stabilisation des liaisons atomiques des matériaux. Un cycle de recuit comprend trois phases:

- une montée linéaire en température à vitesse constant de 3 °C/mn
- un palier de température
- un refroidissement.

Les caractéristiques de résistance en fonction de la température, $\text{Log}R(1/T)$ obtenues par remonté linéaire en température à vitesse constant de 3 °C/mn sous pression résiduelle de 10^{-5} Torr à partir de l'ambiante jusqu'à 350°C (températures de recuit) pour ZnO(1,2,3) respectivement et dans un domaine de température comprise entre 113°C et 300°C pour des couches de CdSe.

Les trois couches de ZnO préparées dans les mêmes conditions d'évaporation sous vide de couches de Zn, la différence des propriétés électriques prendra à l'état d'oxydation de chaque couche (accès de Zn de certaines couches par rapport aux autres).

Sur la figure (IV-6) nous avons représenté les courbes de variation de la résistance sous vide et à l'obscurité en fonction de température des trois couches de ZnO(1,2,3) et une couche de CdSe (courbes de références). Ces caractéristiques obtenues par montée linéaire en température à vitesse constante 3 °C/mn dans les deux domaines de température ci-dessus.

Ces échantillons ont tous subi un recuit sous vide de 10^{-5} Torr à $T_{\text{max}} = 350^\circ\text{C}$ pour ZnO(1,2,3) et $T_{\text{max}} = 300^\circ\text{C}$ pour CdSe. La figure(IV-7) représente l'évolution de la résistance électrique en fonction du temps au cours du recuit de deux couches de ZnO et CdSe pendant 110mn avant le prélèvement de ces caractéristiques.

Dans la représentation d'Arrhenius ($\text{Log}R=f(1000/T)$) les caractéristiques de résistance des échantillons étudiés montrent une linéarité sur plusieurs décades de température. Ce qui montre une activation thermique de la résistance exprimée par :

$$R = R_0 \exp(-E_a / KT)$$

IV-1

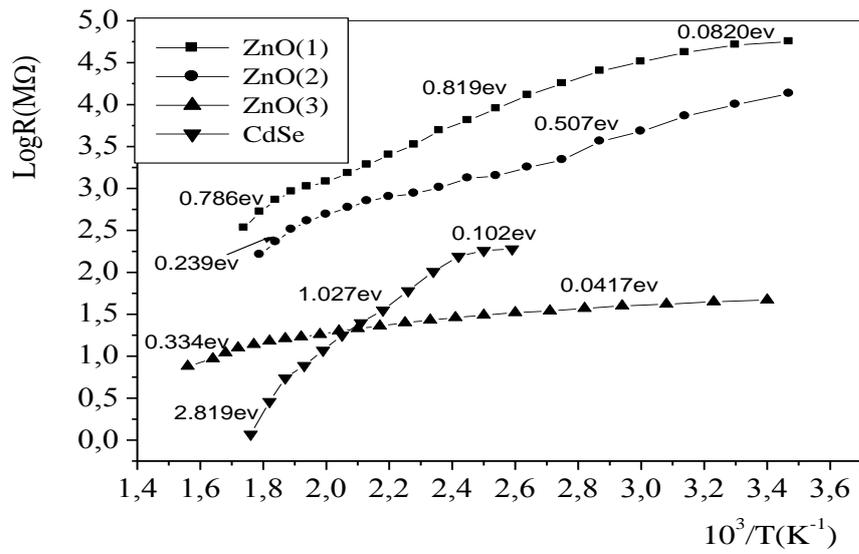


Figure IV-6: Caractéristiques de la résistance électrique des couches de ZnO(1,2,3) et CdSe dans la représentation d'Arrhenius.

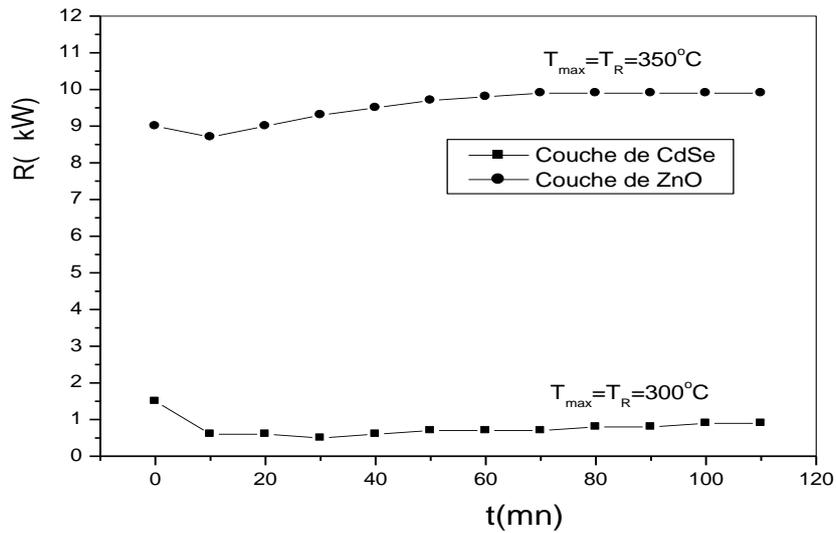
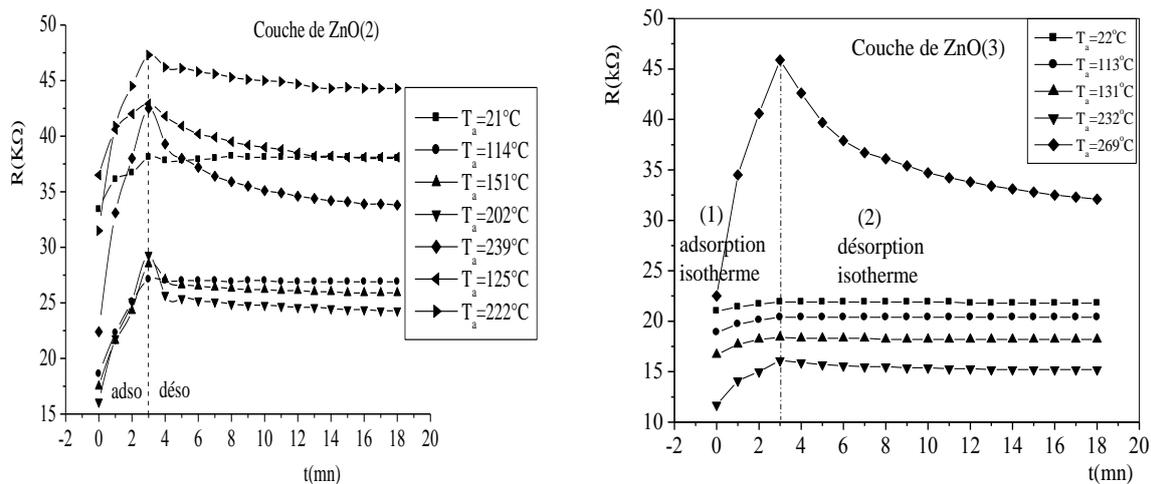


Figure IV-7: variations de la résistance électrique au cours de recuit Sous vide de 10⁻⁵ Torr pendant 110 mn

IV-5 Adsorption et Désorption Isothermes de l'Oxygène

Les adsorptions isothermes d'oxygène ont été réalisées sur les couches de ZnO et CdSe. Nous avons restreint le domaine des températures d'adsorption T_a à l'ambiante jusque la température de recuit T_{max} , et les durées d'adsorption à 3mn afin d'éviter une diffusion de l'oxygène dans le réseau cristallin. Lorsqu'une des couches de ZnO et/ou CdSe maintenue à vide dynamique de 10^{-5} Torr à température constante, choisie dans le domaine retenu, est mise en présence d'oxygène, sa résistance électrique s'accroît de façon très importante [partie (1) de la figure (IV-8)]. Dans tous les cas quelle que soit la température d'adsorption T_a , l'augmentation de la résistance lors de ces chimisorptions indique que l'oxygène adsorbé a joué le rôle d'accepteur d'électrons, et qui ramène les particules d'oxygène chimisorbées sous l'une des formes suivantes : O_2^- , O^- ou O^{2-} [1,2,3]. La désorption isotherme à la même température provoque une variation de la résistance superficielle de sens inverse à celui de la variation due à l'adsorption [partie (2) de la figure (IV-8)]. La variation de la résistance au cours de désorption isotherme montrent qu'une régénération totale de nos échantillons caractérisée par un retour à R_0 de la résistance à la température utilisée et par une restauration de la caractéristique $\text{Log}R_0(1/T)$ ne peut être obtenue par un tel procédé, et ce, quelle que soit la température d'adsorption dans le domaine de températures exploré.

Pour régénérer la surface des couches, nous allons montrer que ce résidu d'oxygène adsorbé est désorbable par la technique de désorption programmée en température (DPT).



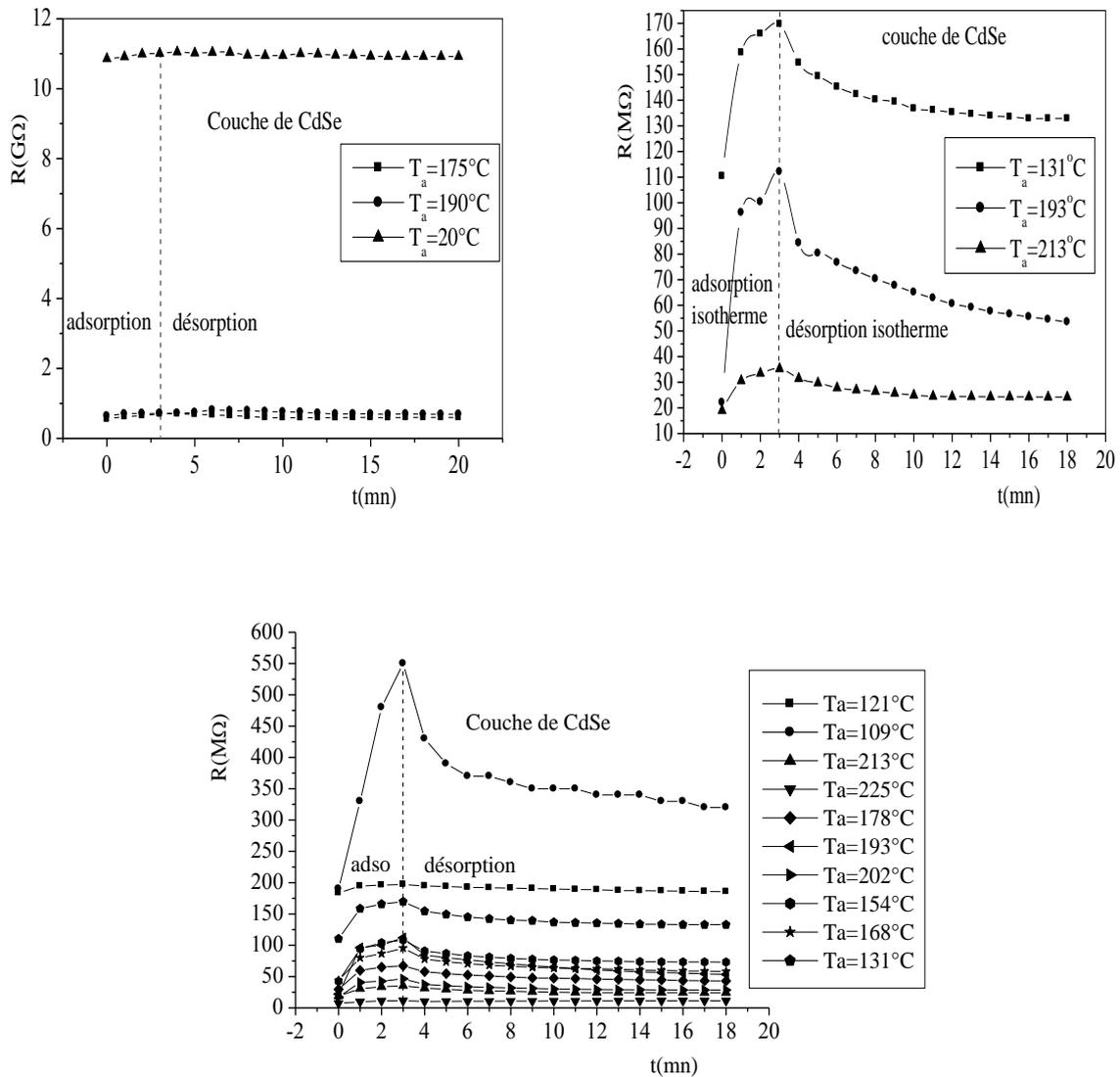


Figure IV-8 : Courbes d'adsorption et de désorption de l'oxygène sur des couches de ZnO et CdSe à différentes températures T_a .

Les essais d'adsorption et de désorption isothermes réalisés sur des couches de ZnO (1,2,3) et une couche de CdSe, montrent que les variations du rapport R_3/R_0 en fonction de la température d'adsorption T_a [figure(IV-9)]. Sa sensibilité maximale des échantillons à l'oxygène est observée à des températures élevées supérieures à $200^\circ C$ pour des couches de ZnO et supérieurs à $150^\circ C$ pour la couche de CdSe.

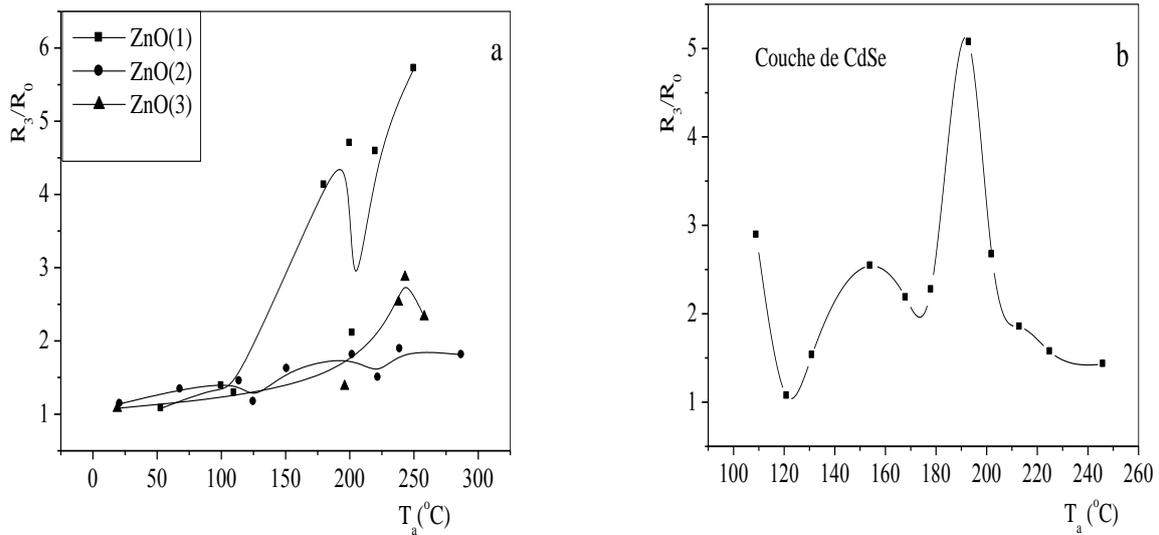


Figure IV-9: la variation du taux d'adsorption en fonction de la température T_a , pour ZnO -a- et CdSe -b-.

IV-6 Traitement des courbes d'adsorption et de désorption isothermes

L'analyse des courbes d'adsorption et de désorption isothermes figure (IV-10), nous permet d'observer que :

- 1- la variation de la résistance après 3mn d'adsorption de O_2 , $|R_3 - R_0| = \Delta R_{ads}$ et la variation du taux d'adsorption isothermes R_3/R_0 dépendent de T_a .

R_0 : valeur de la résistance initiale, c'est-à-dire avant d'admission de l'oxygène.

R_3 : valeur de la résistance au bout de 3mn d'adsorption.

T_a : Température d'adsorption.

- 2- la variation de la résistance après 15mn de désorption isotherme $|R_3 - R_{15}| = \Delta R_{dés}$ et le taux de désorption finale R_{15}/R_0 dépendent de T_a .

R_{15} : valeur de la résistance au bout de 15mn de désorption.

- 3- la résistance résiduelle après 15mn de désorption isotherme $|R_{15} - R_0| = \Delta R_{résu}$ ou

$$\Delta R_{résu} = \Delta R_{ads} - \Delta R_{dés} \text{ et la rapidité de réponse } R_3/3R_0 \text{ dépendent de } T_a.$$

Le tableau 1 regroupe les valeurs de ΔR_{ads} , $\Delta R_{dés}$, $\Delta R_{résu}$ à différentes températures d'adsorption T_a .

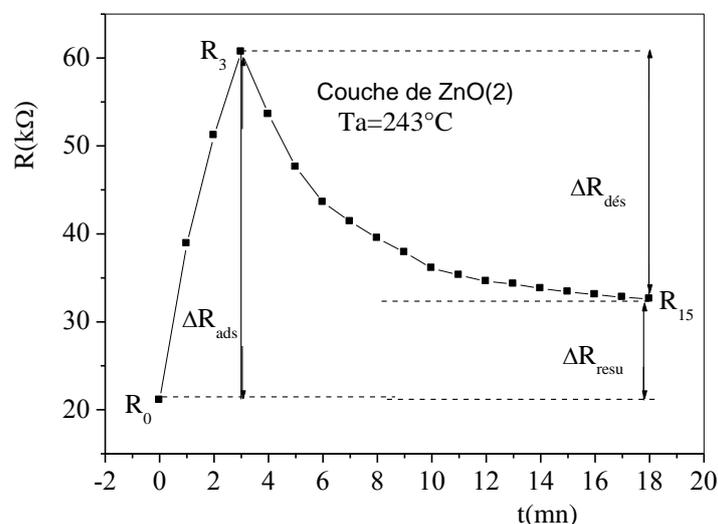


Figure IV-10: Courbe d'isotherme d'adsorption et de désorption non complète Pour une couche de ZnO.

Tableau IV-1: les valeurs de ΔR_{ads} , $\Delta R_{dés}$, et $\Delta R_{résu}$ correspond au chaque température d'adsorption T_a pour des couches de ZnO et CdSe.

Echantillon	T_a	ΔR_{ads}	$\Delta R_{dés}$	$\Delta R_{résu}$
ZnO(1)	21	4.73	0.08	4.65
	114	8.51	0.32	8.19
	125	6.61	4.95	1.66
	151	11	2.52	8.48
	202	13.3	4.80	8.50
	222	15.21	2.67	12.54
	239	20.07	8.82	11.25
ZnO(2)	19	1.71	00	1.71
	238	34.69	24.22	10.47
	243	39.73	28.4	11.33
	258	26.49	19.23	7.26
ZnO(3)	22	0.98	.24	0.74
	113	1.62	00	1.62
	131	1.61	0.18	1.43
	232	4.50	1.17	3.33
	269	23.38	13.86	9.52
CdSe	109	361.61	231.97	129.64
	121	14.96	12.18	2.78
	131	60.16	37.62	22.54
	154	66.13	36.55	29.58
	168	48.73	36.55	12.18
	178	36.54	24.36	12.18
	193	89.83	59.48	30.35
	202	30.67	16.18	14.49
	213	16.7	13.65	3.05
	225	6.61	00	6.61

Les courbes de la figure(IV-11) montrent pour chaque échantillon, la variation de la résistance électrique ΔR_{ads} en fonction de la température d'adsorption T_a au cours de trois minutes d'adsorption qui évaluent la quantité de l'oxygène adsorbé, la variation de la résistance électrique au cours de quinze minutes de désorption qui évaluent la quantité de l'oxygène désorbé $\Delta R_{dés}$ et la variation de la résistance électrique $\Delta R_{résu}$ correspondante à la quantité de l'oxygène résiduel.

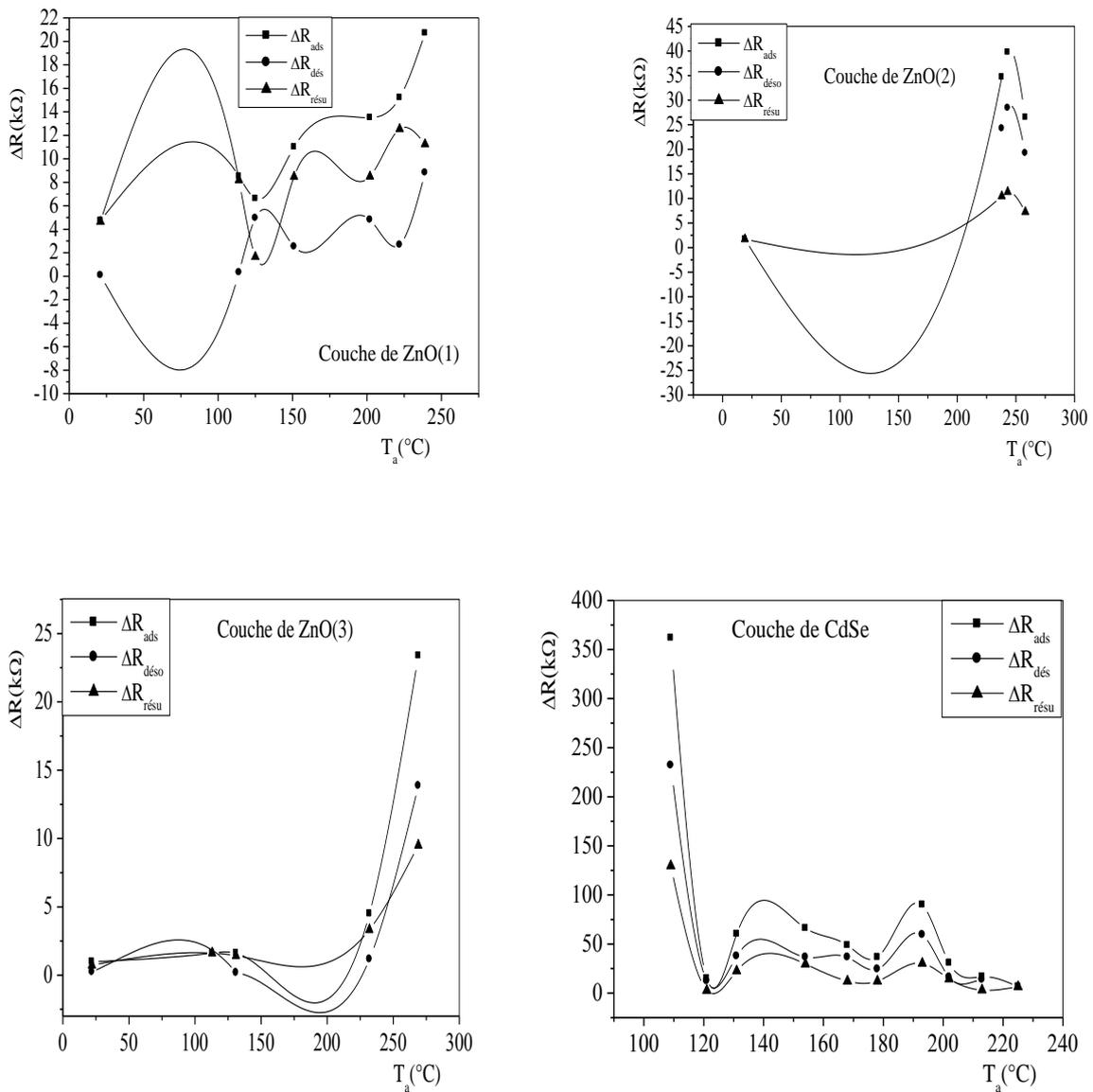


Figure IV-11: la variation de la résistance électrique après 3mn d'adsorption ΔR_{ads} , 15mn de désorption $\Delta R_{dés}$ et la résistance résiduelle $\Delta R_{résu}$.

IV-7 Influence de la nature du matériau sur l'adsorption et la désorption isotherme

La figure (IV-12) présente la variation de la résistance électrique au cours d'adsorption et de désorption isothermes de l'oxygène à la même température pour deux échantillons de ZnO et de CdSe. Dans les deux cas de températures d'adsorption 131°C et 202°C. On remarque une variation très importante de la résistance de CdSe par rapport à celle relative à ZnO et la différence entre les deux valeurs de la résistance de stabilisation diminue pour les hautes températures d'adsorption T_a .

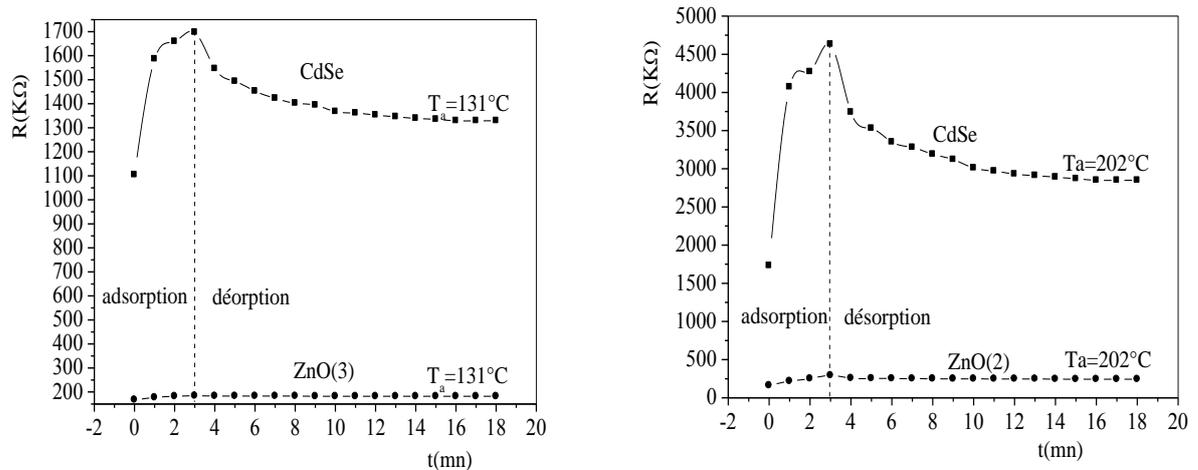


Figure IV-12: la variation de la résistance en fonction du temps au cours d'adsorption et de désorption isothermes

IV-8 Désorption Programmé en température (DPT)

La régénération totale de la surface est cependant possible, pour qu'il en soit ainsi, l'échantillon après cette désorption isotherme effectuée à T_a , doit être soumis à une désorption programmé en température (DPT) à vitesse convenable jusqu'à une température relativement élevée ou à une désorption isotherme à une température qu'une étude de DPT aide à terminer. Les DPT ont réalisées ici par remontée linéaire de température en fonction du temps à raison de 3°C/mn sous vide de pression résiduelle 10^{-5} Torr. L'oxygène adsorbé forment à telle température T_a peut se désorber au cours d'une telle DPT, menée jusqu'à une température suffisamment élevée. Si cette température est supérieurs à la température T_{max} , fixée pour l'échantillon, une désorption isotherme poursuivie à T_{max} Figure (IV-13,15), ou pratiquée à une température $T_D \leq T_{max}$ (T_D : température de régénération de surface) Figure (IV-14),, permet de ramener la résistance de l'échantillon sous vide à décrire sa caractéristiques de

référence initiale. On dit qu'on a régénéré l'échantillon, tout l'oxygène fortement chimisorbé à la température T_a , s'est alors désorbé sous l'action de la chaleur et du pompage (thermo désorption).

La figure (IV-13) et figure (IV-14) présentent quatre processus de (ΔR -DPT) après une adsorption/désorption isotherme à 77°C , 110°C , 202°C et 239°C pour la couche de ZnO. La figure (IV-15) présentent trois processus de (ΔR -DPT) après une adsorption/désorption isotherme à 109°C , 193°C et 213°C de la couche de CdSe. L'analyse des courbes $\text{LogR}(1/T)$ obtenues lors de la DPT d'une couche semi-conductrice révèle, dans les cas favorables, l'existence d'un ou plusieurs points d'inflexion. Les températures aux quelles ces inflexions se manifestent sont liées au valeurs des énergies à mettre en jeu pour obtenir la désorption d'un gaz de O_2 chimisorbé sur des couches de ZnO et CdSe. Le repérage des points d'inflexion étant incertain, il est préférable de dériver $\text{LogR}(1/T)$ par rapport à $1/T$, pour obtenir les extremums correspondants à ces points.

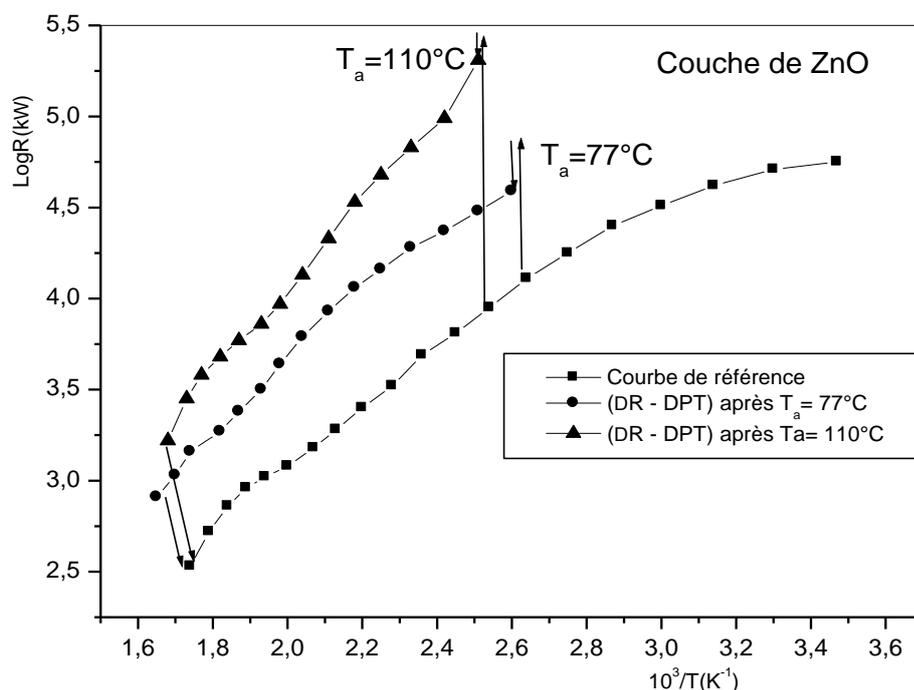


Figure IV-13: Courbes de variation de la résistance en fonction de température sous vide (courbe de référence) et en cours de DPT après adsorption/désorption isothermes à 77°C et 110°C

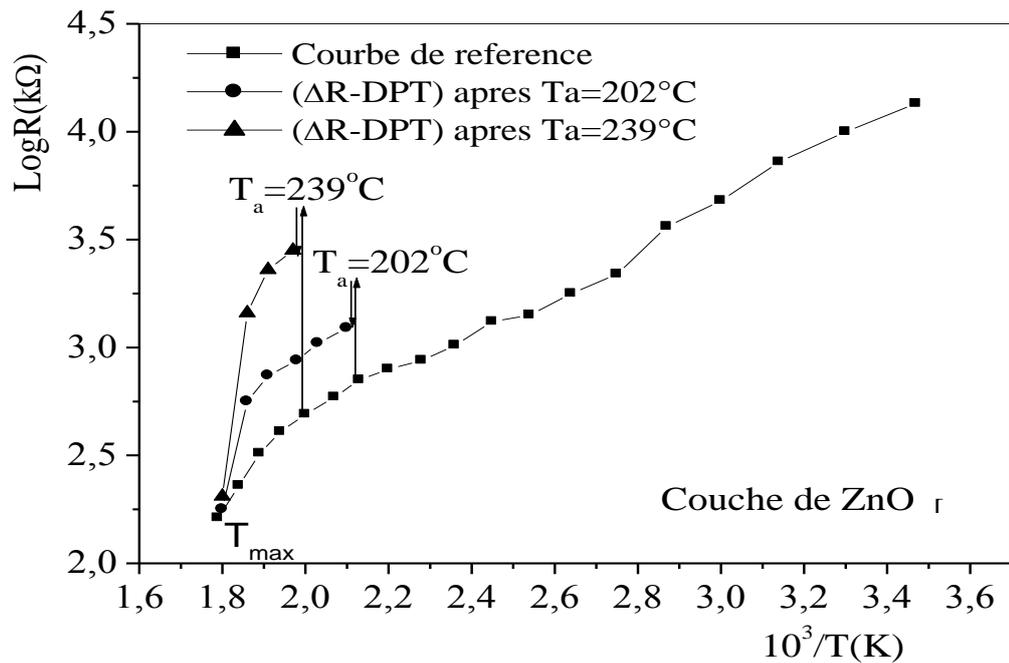


Figure IV-14: Courbes de variation de la résistance en fonction de la température sous vide (courbe de référence) et au cours de DPT après adsorption/désorption isothermes à 202°C et 239°C

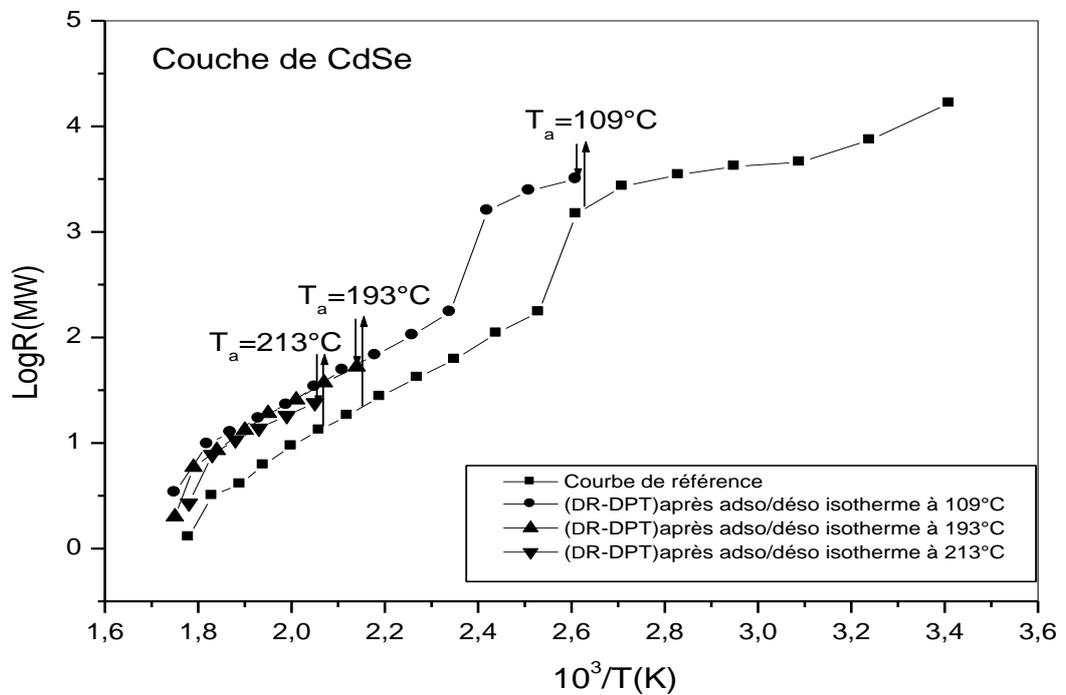


Figure IV-15: Courbes de variation de la résistance en fonction de température sous vide (courbe de référence) et en cours de DPT après adsorption/désorption isothermes à 109°C , 193°C et 213°C

IV-9 Calcul des énergies de désorption à l'aide du modèles de T. Wolkenstein et de Polanyi-Wigner

Les interactions avec le milieu extérieur font de la surface le siège de nombreuses réactions: physique telle que la physisorption, physicochimique telle que la chimisorption, l'oxydation et la corrosion [4-7]. Nous nous intéressons ici à la chimisorption forte ou ionosorption. Dans ce cas d'ionosorption d'un gaz accepteur, les centres d'adsorption capturent des électrons du réseau, la surface se charge négativement et la concentration électronique du solide diminue donnant naissance à une zone de charge d'espace appauvrie. Par contre s'il s'agit d'une ionosorption d'un gaz donneur sur un semi conducteur de type n, des électrons libres sont introduits au réseau, la surface se charge positivement et la concentration électronique superficielle augmente. Ces réactions à la surface entraînent une variation de la conduction [1,8-10].

L'interaction de l'oxygène avec la surface du matériau, dans le domaine de température choisi pour notre étude, conduit à la formation d'une couche d'ions oxygène par capture d'électrons du réseau. Un faisceau de longueur d'onde λ tel que $\frac{hc}{\lambda} \geq E_g$, incident sur la surface d'un matériau de gap E_g , génère des paires électron-trou près de la surface. Pour établir l'équilibre électronique du matériau, les électrons se propagent dans le réseau sans phénomène de recombinaison, tandis que les trous migrent vers la surface pour neutraliser ces ions par attraction des électrons piégés par l'oxygène. La restitution des électrons au réseau par ce mécanisme permet la désorption de l'oxygène qui se libère sous forme de gaz. Les valeurs des énergies ou des longueurs d'onde des rayonnements, capables de désorber ce gaz, sont déduites des résultats expérimentaux obtenus lors des désorptions stimulées thermiquement de l'oxygène après ionosorption sur des surfaces de ZnO et de CdSe.

Le piégeage des électrons par adsorption ou leur restitution au réseau par désorption est accompagné d'une variation de résistance électrique superficielle du matériau.

Dans le cas d'une couche semi-conductrice de type n, la variation de la résistance R, provoquée par la chimisorption forte d'une concentration superficielle N_A d'éléments d'un gaz accepteur, est donnée, selon la théorie de T. Wolkenstein [10] par la relation :

$$\frac{R}{R_0} = \frac{1}{1 - qKR_0\mu_n N_A} \quad \text{IV-2}$$

R_0 : est la résistance électrique initiale, q : la charge électronique, μ_n : la mobilité des électrons et K : une constante dimensionnelle de la couche.

N_A varie en fonction du temps au cours des processus d'adsorptions et désorptions isothermes jusqu'à ce que l'équilibre électronique soit atteint dans les deux cas.

Considérons le matériau à la température T , sa résistance électrique est $R_0(T)$. La chimisorption forte ou ionosorption de l'oxygène à cette température fait varier la résistance jusqu'à $R(T)$. La variation de la température fournit les énergies de désorption de façon stimulée thermiquement et ramène la résistance vers sa valeur initiale. L'opération réalisée expérimentalement est dite désorption programmée en température suivie par la variation de la résistance et sera notée ($\Delta R - TPD$). Nous désignerons aussi, la sensibilité du matériau au gaz en fonction de la température par la relation [8]:

$$S(1/T) = \frac{d \text{Log}(R/R_0)}{d(1/T)} \quad \text{IV-3}$$

D'où

$$\begin{aligned} S(T) &= T^2 \frac{d}{dT} \{ \text{Log}(1 - qKR_0\mu_n N_A) \} \\ &= -T^2 qKR_0\mu_n \frac{\left\{ \frac{dN_A}{dT} \right\}}{(1 - qKR_0\mu_n N_A)} \\ &\approx T^2 \frac{1}{N_A} \left\{ \frac{dN_A}{dT} \right\} \end{aligned} \quad \text{IV-4}$$

D'après l'étude développée par Y. Colin et al [8], le dernier terme s'exprime comme suit :

$$\frac{1}{N_A} \left\{ \frac{dN_A}{dT} \right\} = -\frac{\nu}{b} \left(1 + \frac{W}{KT} \right) \exp \left\{ -\frac{W}{KT} \right\} \quad \text{IV-5}$$

ν : Constante de désorption qui vaut environ 10^{13}s^{-1}

pour la désorption de première ordre [11,12]

b : Vitesse de montée linéaire en température

W : énergie de désorption

Injectons la relation (IV-5) dans la relation (IV-4), on obtient :

$$\frac{d}{dT} \left\{ \text{Log} \frac{R}{R_0} \right\} = \frac{\nu}{b} \left(1 + \frac{W}{KT} \right) \exp \left\{ -\frac{W}{KT} \right\}$$

Par intégration, on obtient :

$$\text{Log} \frac{R}{R_0} = \frac{\nu \cdot T}{b} \exp \left\{ -\frac{W}{KT} \right\} \quad \text{IV-6}$$

Les énergies des pics de désorptions W_{des} , correspondants aux températures T_m des points d'inflexion peuvent être déterminées par la relation suivante :

$$W_{des} = KT_m \cdot \text{Ln} \left(\frac{\nu \cdot T_m}{b \cdot \text{Log} \frac{R}{R_0}} \right) \quad \text{IV-7}$$

Se basant sur le modèle de Polanyi- Wigner [13, 14], qui considère la pression ou le taux de couverture de la surface en fonction de la température de désorption, Redhead [15,16] a pu calculer les énergies d'activation de la désorption à différentes températures à partir des pics de désorption programmé en température par la relation suivante :

$$W_{des} = GT_m \left[\ln \left(\frac{\nu \cdot T_m}{b} \right) - 3.46 \right] \quad \text{IV-8}$$

G: constante des gaz parfaits,
 ν : Facteur pré-exponentiel de désorption,
 T_m : Température d'un pic de désorption,
 b: vitesse de monté linéaire de température.

L'énergie de désorption pourrait aussi être fournie par un faisceau de rayonnement de longueur d'onde

$$\lambda_m = \frac{hc}{W_{des}} \quad \text{IV-9}$$

IV-10 Variation de la résistance électrique en fonction du temps au cours d'adsorption/désorption isothermes et de DPT

La partie (1) des courbes de la figure (IV-16) montre la variation de la résistance électrique R des couches de ZnO et de CdSe durant l'adsorption isotherme de l'oxygène pour une durée de 3 minutes. L'augmentation de R montre le caractère accepteur de l'oxygène sur les deux types de matériaux étudiés. Ces derniers se comportent comme des semi-conducteurs de type n. Le piégeage des électrons par l'oxygène provoque la formation d'une zone de charge d'espace appauvrie faisant diminuer la conductivité superficielle.

La partie (2) de ces courbes montre la diminution de la résistance des couches durant la désorption isotherme réalisée à la fin de chaque adsorption d'oxygène à la même température. Les résultats des expériences que nous avons réalisées à différentes températures, se situant entre l'ambiante et 350°C, montrent que dans la plupart des cas, la désorption pendant une durée d'au moins 15 minutes ne permet pas le retour de la résistance R à sa valeur initiale R_0 mesurée avant l'adsorption à la température T_a .

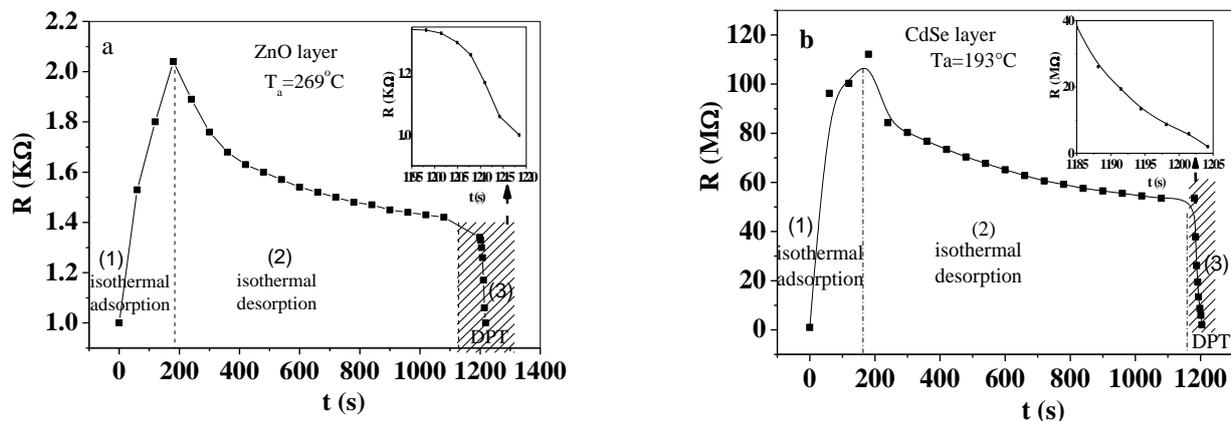


Figure IV-16: Variation de la résistance électrique R en fonction du temps au cours d'adsorption et de désorption isothermes à T_a et au cours de DPT pour des couches de ZnO (courbe a) et de CdSe (courbe b).

L'énergie fournie par la température pourrait être suffisante pour rompre certaines liaisons des éléments adsorbés. Les électrons piégés par adsorption seront restitués au réseau. Ces derniers n'effectueront pas de recombinaison, ils seront rétablis dans la bande de conduction de la zone superficielle faisant augmenter la conductivité de cette région. Lorsque ce processus est en cours, la résistance électrique mesurée diminue jusqu'à ce qu'à la limite maintenant uniquement les éléments fixés avec une énergie de liaison plus grande que celle des éléments ayant pu être désorbés soit atteinte. La courbe de variation de R durant la désorption isotherme tend à se stabiliser au bout de quelques minutes prouvant la présence d'une densité d'oxygène restant adsorbée quelle que soit la durée de la désorption. De ce fait, la désorption totale de l'oxygène pourrait être obtenue par désorption programmée en température (DPT). Cette méthode est réalisée par l'augmentation de la température, sous vide, à une vitesse suffisamment lente de 3°C par minute jusqu'à la température maximale 350°C . Ce balayage en température donne lieu à un passage par des valeurs graduelles

d'énergie qui pourraient correspondre aux énergies de désorptions de la densité d'oxygène restante fixée après désorption isotherme. Ce processus de désorption se traduit par une variation de la résistance en fonction de la température et du temps. On appellera donc ($\Delta R - DPT$) la variation de R durant la DPT. La partie (3) des courbes de la Figure (IV-16) montre la diminution de R en fonction du temps durant la DPT et son retour à sa valeur initiale R_0 . On dit qu'on a régénéré l'échantillon. Dans ce cas, tout l'oxygène fortement chimisorbé à la température T_a s'est désorbé sous l'action de la chaleur et du pompage (thermo désorption).

Pour la couche de ZnO, la DPT provoque, après ($\approx 100s$), une diminution lente de la résistance au départ, puis une décroissance exponentielle jusqu'à la rupture de toutes les liaisons entre l'oxygène adsorbé et la surface. Tandis que pour la couche de CdSe, la résistance électrique diminue exponentiellement au cours de toute la DPT. Cette allure de la courbe de ($\Delta R - DPT$) serait liée à la nature des sites superficiels des couches et à la forme des états adsorbés de l'oxygène. Cet élément peut s'ionosorber sur une surface solide semi-conductrice sous les formes suivantes: O_2^- , O^- ou O^{--} [1,17-20].

IV-11 Variation de la résistance électrique en fonction de la température pour un cycle de Fermi ($\Delta R = 0$)

Les courbes de la figure (IV-17) présentent des cycles d'adsorptions isothermes d'oxygène (courbe 2), des désorptions isothermes (courbe 3) et des désorptions programmées en température (courbe 4), réalisés sur des couches de ZnO et de CdSe. La courbe (1) de ces deux figures montre la variation de la résistance électrique en fonction de la température des deux matériaux, mesurée sous un vide de 10^{-6} Torr en pratiquant une montée linéaire en température à raison de 3°C par minute à partir de la température ambiante jusqu'à 350°C . Cette courbe constitue une référence pour les valeurs de résistance dans la courbe (4) représentant la DPT. L'écart $\Delta R = R - R_0$ entre deux valeurs de R des deux courbes (1) et (4), mesurées à la même température, traduit la densité d'éléments gazeux restant encore ionosorbés. La diminution de cet écart, en fonction de la température, traduit la désorption graduelle de ce gaz. Lorsque cet écart devient égal à zéro, tous les éléments sont désorbés et la couche est restaurée à son état initial.

IV-12 La sensibilité des couches à la température-définition de la signature.

Si une variation élémentaire de température dT fournit une énergie élémentaire dE qui s'ajoute à l'énergie thermique E la ramenant à la valeur $E+dE$ lorsque la température augmente de T à $T+dT$ et si cette énergie correspond à celle nécessaire à la désorption d'un élément ionosorbé sous une forme induisant un état superficiel donné, une densité d'états $d\epsilon$ dans la bande de conduction sera occupée par des électrons restitués au réseau suite à la désorption de l'oxygène faisant augmenter la conductivité de $d\sigma$ ou diminuer la résistance de dR . On pourrait donc signaler que si une variation dT provoque une variation dR , le terme dR/dT désignera la sensibilité de la couche à la chaleur pour libérer un état gazeux ionosorbé dans un domaine de température au voisinage d'une valeur T . Une variation significative dR/dT traduit une désorption du gaz et peut être nommée signature de cette désorption. Comme les matériaux étudiés sont des semi-conducteurs, la variation de la conductivité ou de la résistance en fonction de la température doit être décrite par la courbe d'Arrhenius $d \log R / d(1/T)$.

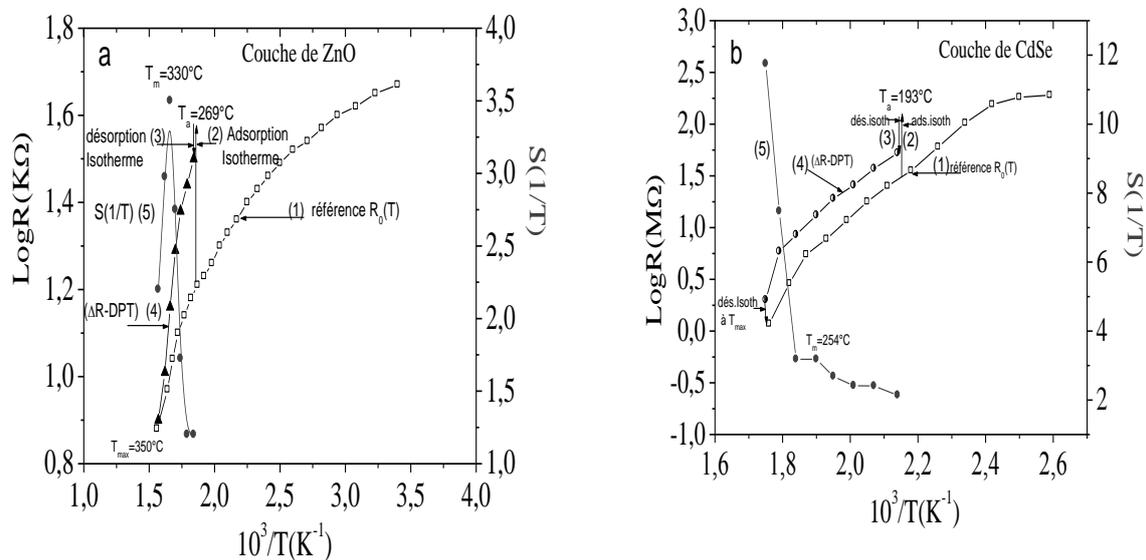


Figure IV-17: Courbes de : (1) référence, (2) adsorption isotherme, (3) désorption isotherme, (4) $(\Delta R-DPT)$, (5) Signature $S(1/T)$ pour des couches de ZnO (courbe a) et de CdSe (courbe b).

Etant donné que la variation de R est déterminée par rapport à R_0 à la même valeur de T , nous désigneront cette signature par la relation : $S(1/T) = d \log\left(\frac{R}{R_0}\right) / d\left(\frac{1}{T}\right)$.

Les courbes (5) de la figure (IV-17) représente $S(1/T)$ pour une DPT réalisée après adsorption et désorption isothermes d'oxygène à $T_a = 269^\circ\text{C}$ sur une couche de ZnO et à $T_a = 193^\circ\text{C}$ sur une couche de CdSe. Dans les deux cas, la courbe de $S(1/T)$ fait apparaître des pics. Ces derniers correspondent à la densité maximale de gaz désorbé. Les températures auxquelles se situent ces pics seront notées T_m . A cette température, un état gazeux ionosorbé sous une forme donnée est désorbé. Si une autre forme d'un état ionosorbé est présente, sa désorption se manifeste à une autre température T_m correspondante à un autre pic.

Dans la figure (IV-17-a), un seul pic apparaît pour la signature $S(1/T)$ à $T_m=330^\circ\text{C}$ montrant qu'à $T_a = 269^\circ\text{C}$, un seul type d'état ionosorbé d'oxygène se manifeste sur la surface de ZnO. Par contre, dans la figure (IV-17-b), $S(1/T)$ présente un pic d'intensité faible à $T_m=254^\circ\text{C}$. Cela montre que l'adsorption de l'oxygène à $T_a = 193^\circ\text{C}$ sur une couche de CdSe permet son ionosorption sous une certaine forme sur les états superficiels de CdSe avec une faible densité.

Dans les figures (IV-18) et (IV-19) sont présentées les courbes de $S(1/T)$ déduites des courbes de DPT obtenues après des adsorptions et des désorptions isothermes d'oxygènes sur des couches de ZnO et de CdSe à différentes températures $T_a = 19, 77, 110, 269^\circ\text{C}$ pour ZnO et $T_a = 109, 121, 154, 193, 202^\circ\text{C}$ pour CdSe. Nous trouvons que ces courbes des signatures $S(1/T)$ passent par des maximums localisés à des valeurs T_m dépendantes de T_a .

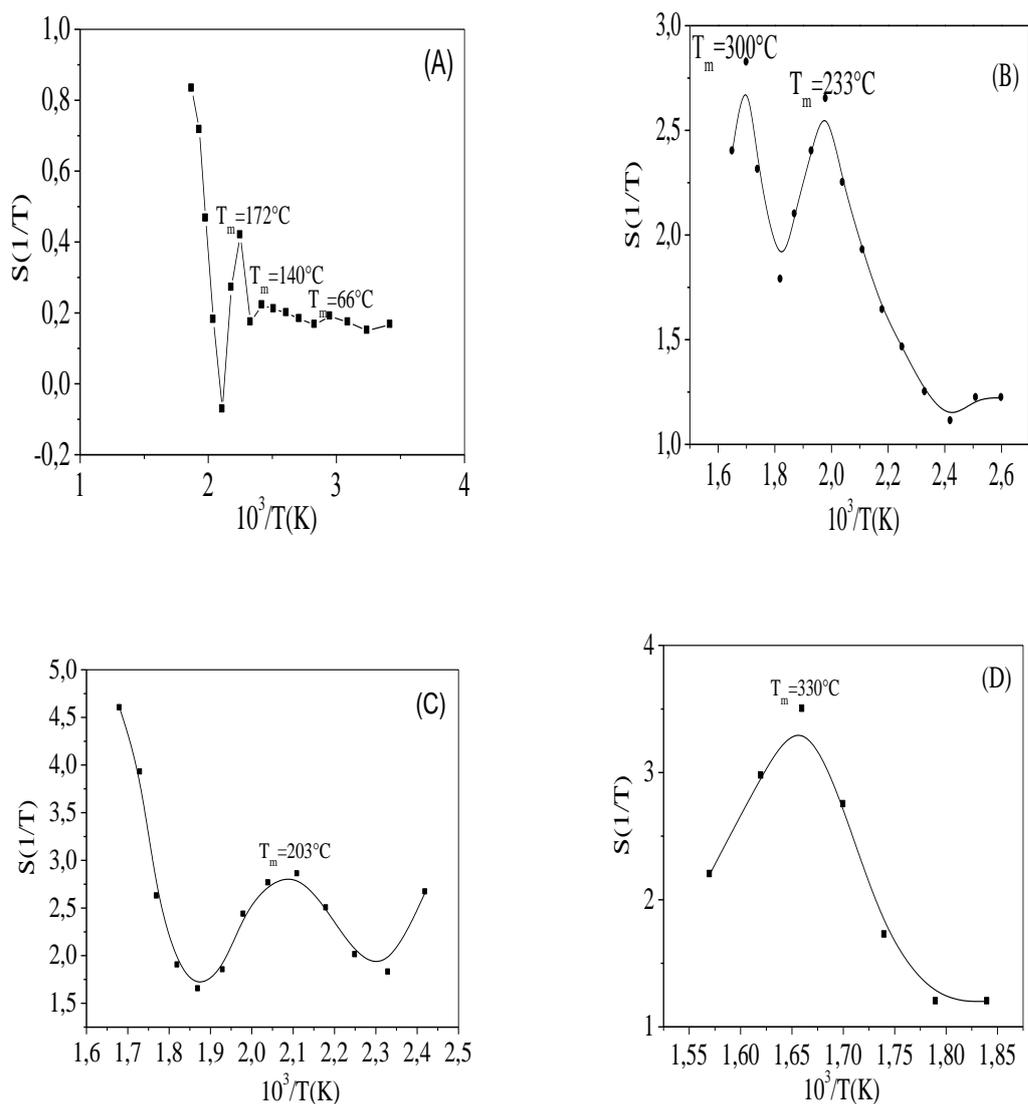


Figure IV-18: Courbes de la signature $S(1/T)$ obtenues après adsorptions et désorptions isothermes d' O_2 sur ZnO à (A) $T_a = 19^\circ C$, (B) $T_a = 77^\circ C$, (C) $T_a = 110^\circ C$, (D) $T_a = 269^\circ C$.

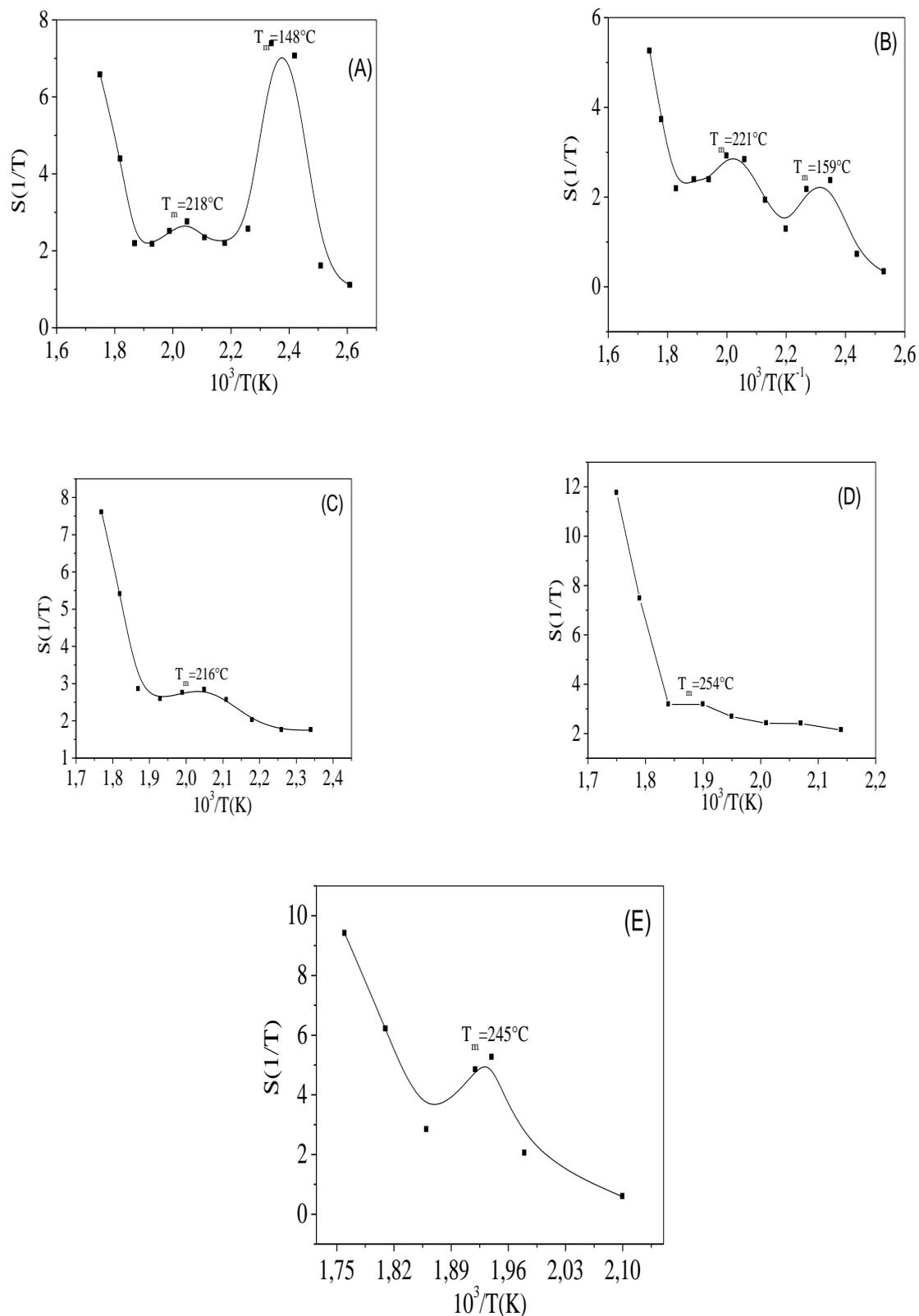


Figure IV-19: Courbes de la signature $S(1/T)$ obtenues après adsorptions et désorptions isothermes d' O_2 sur CdSe à (A) $T_a = 109^\circ C$, (B) $T_a = 121^\circ C$, (C) $T_a = 154^\circ C$, (D) $T_a = 193^\circ C$, (E) $T_a = 202^\circ C$.

IV-13 Résultats de calcul des énergies de désorption W_{des} par les modèles de T. Wolkenstein et de Polanyi- Wigner

Le Tableau (IV-2) regroupe les valeurs des températures T_m correspondantes à ces maximums de $S(1/T)$ et les valeurs des énergies thermiques de désorption déterminées à partir de la relation (IV-7) du modèle de T. Wolkenstein [10] comparées à celles déterminées à partir de la relation (IV-8) du modèle de Redhead [15]. Ces relations gouvernent la variation de l'énergie de désorption en fonction des températures des pics T_m .

Les énergies de désorption d' O_2 , sont calculées d'après les deux modèles pour les processus de premier ordre de désorption à ($\nu = 10^{13} \text{HZ}$) [11,12].

Les valeurs des longueurs d'onde, correspondantes à des énergies de désorption équivalentes, sont déterminées à partir de la relation (IV-9).

Tableau IV-2: les valeurs de température T_m , énergies de désorption thermique W_{des} et les longueurs d'ondes correspondantes aux maximums de $S(1/T)$

Echantillon	$T_a(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$W_{des}(\text{eV})$ Calculée a partir le model de:		$\lambda_m(\text{\AA}^{\circ})$
			T. Wolkenstein	P. A. Redhead	
ZnO	19	66	0.19	0.16	12811.76
		140	0.41	0.36	32573.68
		172	0.51	0.44	26336.17
	77	233	1.52	1.50	8197.35
		300	1.73	1.71	7196.51
110	203	1.48	1.34	8778.72	
	269	330	1.00	0.87	13309.67
CdSe	109	148	1.18	1.12	10763.47
		218	1.44	1.31	9035.03
	121	159	1.25	1.16	10315.00
		222	1.46	1.33	8905.03
	154	216	1.43	1.31	9035.03
	193	254	1.62	1.41	8197.35
202	245	1.48	1.40	8595.83	

IV-14 Coefficient de corrélation et l'approche entre le modèles de T. Wolkenstein et de Polanyi-Wigner

Dans l'objectif de comparer les valeurs des énergies de désorption calculées à partir des deux modèles de T. Wolkenstein (relation (IV-7)) et de Polanyi- Wigner (relation (IV-8)), nous avons utilisé le coefficient de corrélation r donné par ma formule (IV-10). Ce calcul, par le premier modèle se fait selon la relation (IV-7) et par le second modèle se fait selon la relation (IV-8) de Redhead.

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad \text{IV-10}$$

Pour que l'approche entre les valeurs des énergies trouvées par les deux modèles soient acceptables, il faut que r prenne une valeur comprise entre -1 et +1. Les valeurs de r , trouvées à partir des valeurs des énergies de désorption W_{des} du tableau ci-dessus sont égales à $r=0.75$ pour ZnO et $r=1$ pour CdSe.

Les courbes de variation de l'énergie de désorption en fonction des températures T_m des pics, Figure (IV-20), présentent une compatibilité entre les valeurs que nous avons obtenues d'après la relation (IV-7) et les valeurs calculées par la relation de Redhead.

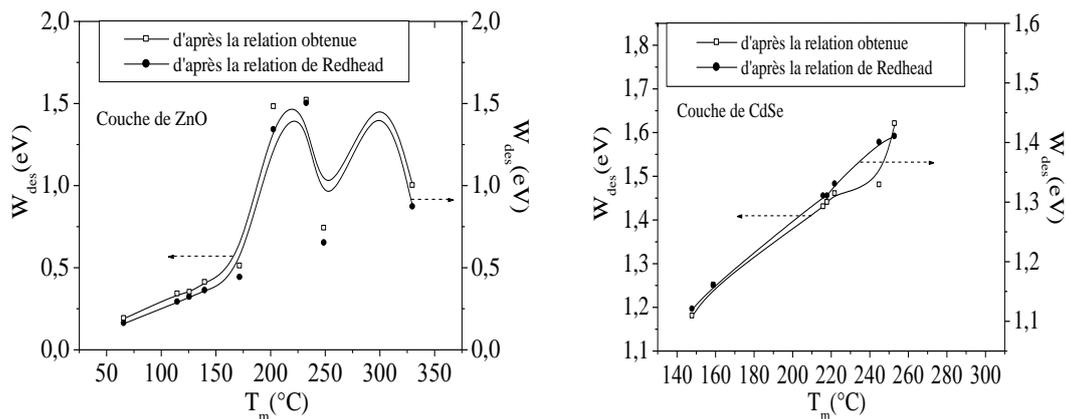
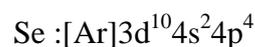
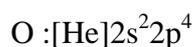


Figure IV-20: Evolution de l'énergie de désorption W_{des} en fonction de températures des pics T_m .

IV-15 Les états chimisorbés sur les surfaces de ZnO et de CdSe

Les éléments Zn, O et Cd, Se qui forment les couches de ZnO et de CdSe respectivement possèdent une configuration électronique suivante :



Sous un effet thermique, l'oxygène moléculaire O_2 adsorbé à la surface se dissocie en état atomique de configuration $[\text{He}]2s^22p^4$. La chimisorption de cet atome sur la surface de ZnO le fixe sur l'état $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ de Zn. Les deux électrons de $4s^2$ peuvent être échangés vers

l'oxygène pour occuper un état ou deux états de $2p^4$. Dans le cas de CdSe, l'atome d'oxygène se chimisorbe sur l'état $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$ de Cd. L'électron ou les deux électrons piégés par chimisorption ionisent l'atome d'oxygène adsorbé sous la forme O^- ou O^{--} . Cependant, certains auteurs [21-24] expliquent la possibilité d'adsorption de l'oxygène sous la forme moléculaire neutre O_2 à l'état physisorbé ou à l'état chimisorbé fortement sous forme moléculaire ionique O_2^- , ou la forme dissociée en ions O^- ou O^{--} . Ces états d'adsorption se forment à la surface en fonction des domaines de températures qui les favorisent. Montmeat et al [24,25] montrent que sur une surface de SnO_2 l' O_2 est physisorbé à des températures inférieures à 150°C , l' O_2^- est chimisorbé dans le domaine de températures entre 150°C et 200°C , l' O^- est chimisorbé dans le domaine de températures entre 200°C et 500°C et l' O^{--} se chimisorbe à des températures supérieures à 500°C . Les courbes de $S(1/T)$ font apparaître des gammes de températures où la désorption des différentes espèces d'oxygène se manifeste. Ces courbes montrent que la désorption d' O_2^- est activée entre 66°C et 140°C sur les couches de ZnO et à 148°C et 159°C sur les couches de CdSe, la désorption d' O^- a lieu au voisinage de 172°C pour ZnO et au voisinage de 220°C pour CdSe, tandis que O^{--} se désorbe entre 200°C et 330°C pour ZnO et entre 246°C et 254°C pour CdSe.

Des travaux récents, concernant la chimisorption de l'oxygène sur des couches d'oxydes semi-conducteurs, SnO_2 , ZnO, TiO_2 , ont montré que l'ionosorption de cet élément sous ces différentes formes a lieu dans des domaines de températures concordantes avec nos résultats [21-24,26].

IV-16 Diagramme d'énergies de désorption $W_{\text{dés}}$ dans le plan (T_a, T_m) pour ZnO et CdSe

Une adsorption réalisée à une température T_a nécessite un écart ΔT tel que $T_a + \Delta T$ donne une activation de désorption. En effet, $T_a + \Delta T = T_m$ qui correspond au pic pour lequel une désorption d'un état d'oxygène se produit. Cette température fournit à la liaison adsorbat-adsorbant l'énergie $W_{\text{dés}}$ suffisante pour la rompre. La valeur de T_m est obtenue expérimentalement pour chaque température T_a , Figure (IV-21). Les deux diagrammes de la figure 6 montrent qu'à une adsorption réalisée à une température T_a , correspondent une ou plusieurs énergies de désorption. Chacun de ces énergies permet la désorption d'un état donné de l'oxygène adsorbé. L'adsorption de ce gaz peut induire différents états qui se manifestent

dans des gammes de température différentes comme l'expliquent certains auteurs [21-24,27,28]. L'augmentation ΔT nécessaire pour atteindre la température T_m où la désorption se manifeste dépend de la nature du matériau et du domaine de température dans lequel l'adsorption a été effectuée.

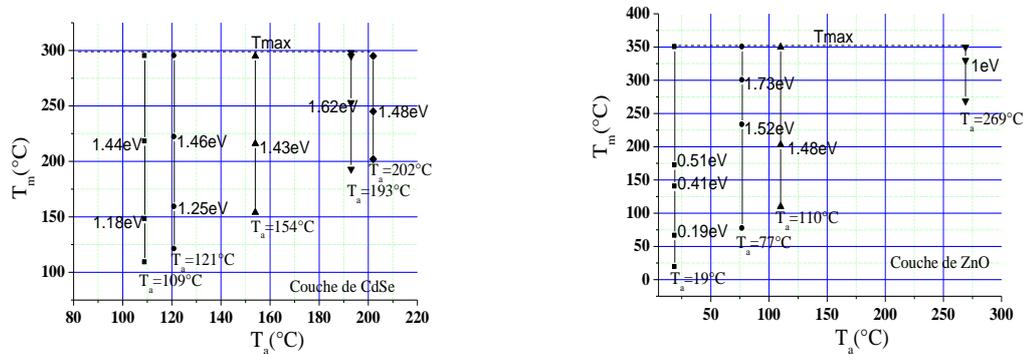


Figure IV-21: Diagramme de variation de l'énergie de désorption en fonction de la température d'adsorption T_a et des températures T_m

Les résultats expérimentaux montrent que pour les adsorptions effectuées à des températures inférieures à 100°C pour ZnO et inférieures à 150°C pour CdSe, les désorptions sont multiénergétiques et sont monoénergétiques pour des températures d'adsorption plus élevées. En utilisant une couche de CdSe, lorsque les adsorptions de l'oxygène sont effectuées à des températures inférieures ou égales à 150°C, la désorption se manifeste dans le domaine de températures T_m compris entre 150°C et 220°C (Figure (IV-21) et (IV-22)), et si l'adsorption de O_2 est réalisée à des températures supérieures à 150°C, les désorptions se produisent à des températures plus élevées. Lorsque la température d'adsorption est élevée l'interaction oxygène – surface se produit avec une énergie plus grande, ce qui nécessite un apport d'énergie, au moins équivalente, pour pouvoir désorber l'élément gazeux. Cela met en évidence que l'augmentation de la température active d'autres états de surface qui nécessitent des énergies de réactions plus importantes. Et en utilisant une couche de ZnO, lorsque T_a est inférieure ou égale 100°C, la désorption se manifeste dans le domaine de température T_m compris entre 60°C et 300°C (Figures (IV-21) et (IV-22)), et si T_a est supérieure à 100°C, les désorptions se produisent à des températures supérieures à 200°C. Néanmoins ces résultats montrent que, pour les adsorptions effectuées dans le domaine de température situé entre 50°C et 130°C les désorptions d'oxygène nécessitent des énergies plus élevées par rapport à celles réalisées aux autres domaines de températures.

Dans les deux cas de matériaux, les valeurs des énergies de désorption trouvées sont d'un ordre de grandeur allant de 0.20 eV à 1.7 eV, au moins égales aux énergies de liaison des différents états de chimisorption. Ces valeurs peuvent être classées selon des gammes mettant chacune en œuvre un type d'état chimisorbé. Nous remarquons pour CdSe les groupements des valeurs suivantes : (1.18, 1.25) eV pour un premier, (1.44, 1.46, 1.43) eV pour un deuxième type et (1.48, 1.62) eV qui indique l'existence d'un troisième type. Pour le ZnO, nous obtenons des valeurs de 0.19 eV et 0.41 eV pour un type, à 0.51 eV pour un autre type et de 1 eV à 1.73 eV pour un troisième type.

L'écart entre des valeurs approchées de ces énergies vient du fait des états d'équilibre d'adsorption obtenus par attraction de l'électron piégés par l'oxygène à une distance de l'électron par rapport au noyau décalée de Δr suite à une compétition attraction et répulsion par l'effet de la température.

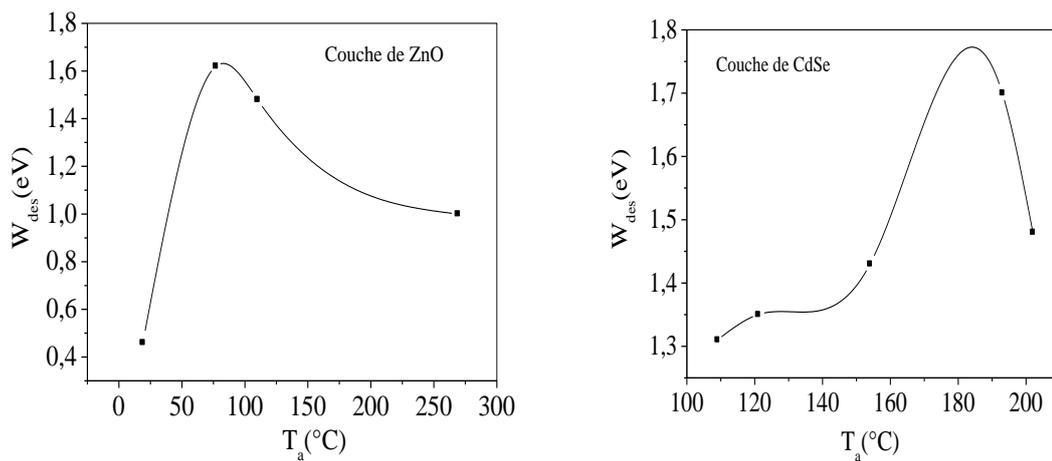


Figure IV-22: Variation de l'énergie de désorption en fonction de T_a , pour ZnO et CdSe

Conclusion

Les couches de ZnO et CdSe obtenues par évaporation sous vide possèdent, du fait de leur caractère semi-conducteurs de type n, des propriétés adaptées à la réalité de nombreuses applications. Dans les gammes de températures étudiées, ils possèdent une variation importante de la résistance électrique au cours d'adsorption/désorption isothermes et de désorption programmée en température. Toutes ces caractéristiques ont conduit le secteur industriel à utiliser ces matériaux dans des applications, telle que la fabrication des transistors, cellules photovoltaïques et celui de la détection de gaz. La résistance de ces couches varie sensiblement avec la température, et leur sensible à présence d'oxygène, dans la gamme de température étudiée. L'adsorption d'O₂ à pression atmosphérique et à des températures supérieures à 200°C pour ZnO et supérieures à 150°C pour CdSe, provoque une augmentation importante de la résistance de ces couches.

Comme les couches de ZnO et de CdSe sont des matériaux semi-conducteurs de type n, cette augmentation de résistance peut être interprétée comme l'effet d'une chimisorption où le gaz d'O₂ utilisé introduit des états de surface jouant le rôle d'accepteurs. On a vu que la surface adsorbante peut être régénérée par désorption programmée en température après chaque adsorption isotherme d'O₂ à T_a= 269°C, 110°C, 77°C et 19°C pour des couches de ZnO et à T_a= 193°C pour la couche de CdSe.

La désorption stimulée thermiquement, permet de régénérer les surfaces des couches et de déduire les longueurs d'ondes qui correspondent aux énergies différentielles de désorption. Les longueurs d'onde obtenues sont capables de rompre toutes les liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant. Pour cela il est possible aussi d'utiliser la technique de photo régénération de surfaces.

Dans ce travail, les énergies de désorption de l'oxygène ont été déterminées en utilisant les deux modèles de T. Wolkenstein et de Polayni-Wigner. Les valeurs trouvées sont comparables. Le coefficient de corrélation est égal 1 pour CdSe et 0.75 pour ZnO.

Les résultats nous ont permis de mettre en évidence des domaines de température dans les lesquels les différents états d'oxygène (O₂⁻, O⁻, O^{- -}) s'adsorbent.

Les valeurs des énergies de désorption trouvées peuvent être fournies par des rayonnements de longueurs d'ondes correspondantes.

References du Chapitre IV.

- [1]. Gopel W., Chemisorption and charge transfer at ionic semiconductor surfaces: Implications in designing gas sensors, *Prog. Surf. Sci.*, 20, 9-103(1985)
- [2]. Rumyantseva M. N., Safonova O. V., Boulova M. N., Ryabova L. I. and Gas"kov A. M., Dopants in nanocrystalline tin dioxide, *Russ Chem Bull Int. Ed.*, 52, 1217-1238 (2003)
- [3]. Zheng X. G. et al, Photoconductive properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition, *J of Lumi*, 122-123, 198-201(2007)
- [4]. Aoucher M., Mohammed-Brahim T. and Fortin B., Acceptor and donor centers introduced by oxygen ionosorption at the *a*-Si:H film surface, *J. Appl. Phys.*, 79, 7041-7050 (1996)
- [5]. Santos Jose P. and Agabito Juan A. de, The interaction of oxygen with nanocrystalline SnO₂ thin films in the framework of the electron theory of adsorption, *Thin Solid Films*, 338, 276-280 (1999)
- [6]. Ghers M., Rosse G., Guyader J., Laurent Y. and Colin Y., Oxygen ionosorption on compressed semiconducting powders of zinc and germanium oxynitride, *Sens Actuators*, 13, 263-273 (1988)
- [7]. King D. A. and Woodruff D. P., Chemical physics of solid surfaces and heterogeneous catalysis, Elsevier Sci. Ltd., 3 (1984)
- [8]. Colin Y., Fortin B. and Raoult F., Resistance variation of a semiconduction thin film during a thermal desorption, *phys. stat. sol*, 67(2), 485-495 (1981)
- [9]. Papadopoulos C. A. and Avaritsiotis J. N., A model for the gas sensing properties of tin oxide thin films with surface catalysts, *Sens Actuators*, B, 28, 201-210 (1995)
- [10]. Wolkenstein T., Physicochimie de la surface des semi-conducteurs, Edition MIR Moscou (1977)
- [11]. Geng Bin, Cai Jun , Liu Shao-Xiong , Zhang Pu , Tang Zhi-Qiang , Chen Dong , Tao Qian , Chen Yan-Xia and Zou Shou-Zhong , Temperature Programmed Desorption - An Application to Kinetic Studies of CO Desorption at Electrochemical Interfaces, *J. Phys. Chem. C*, 113, 20152–20155 (2009)
- [12]. Baouche M. Saoud, Formation d'hydrogene moléculaire sur des surfaces d'intérêt Astrophysique : premiers résultats sur des glaces d'eau à très basse température et sur le graphite à haute température, Thèse de Doctorat de l'Université Paris, 6 (2004)
- [13]. Niemantsverdriet J. W. and Wandelt K., The compensation effect in thermal desorption of adsorbate systems with lateral interactions, *J. Vac. Sci. Technol*, A, 6, 757-761(1988)
- [14]. Galwey Andrew K. and Brown Michael E., Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: can this be justified? *Thermochi, Acta*, 386, 91-98 (2002)

- [15]. Redhead P. A., Thermal desorption of gases, *Vacuum*, 12, 203-211(1962)
- [16]. Nieskens D. L. S., van Baval A. P. and Niemantsverdriet J. W., The analysis of temperature programmed desorption experiments of systems with lateral interactions; implications of the compensation effect, *Surf. Sci.*, 546, 159-169 (2003)
- [17]. Morrison S. R., Semiconductor Gas Sensors, *Sens Actuators*, 2, 329-341(1982)
- [18]. Saukko S., Ulla Lassi., Lantto V., Kroneld M., Novikov S., Kuivalainen P., Rantala T. T. and Mizsei J., Experimental studies of O₂-SnO₂ surface interaction using powder, thick films and monocrystalline thin films, *J. Thin Solid Films*, 490, 48-53 (2005)
- [19]. Le Thiesse J.C. and Lalauze R., Détermination des différentes espèces formées à la surface de l'oxyde de nickel par adsorption d'oxygène, *J. Chim. Phys*, 83, 25-39 (1986)
- [20]. Finetti P., Scantlebury M. J., McGrath R., Borgatti F., Sambì M., Zaratini L. and Granozzi G., Electronic structure investigation of the room temperature coadsorption of oxygen and potassium on Ni(100): from oxygen submonolayer coverage to saturated NiO/Ni(100) via an Ni(100)-(3×3)-(K+O), *Surf. Sci.*, 461, 240-254 (2000)
- [21] Batzill Mathias and Diebold Ulrike, The surface and materials science of tin oxide, *Prog. Surf. Sci.*, 79, 47-154 (2005)
- [22]. Anothainart K., Burgmair M., Karthigeyan A., Zimmer M. and Eisele I., Light enhanced NO₂ gas sensing with tin oxide at room temperature: conductance and work function measurements, *Sens Actuators*, B, 93, 580-584 (2003)
- [23]. Lisachenko A. A., Kuznetsov V. N., Zakharov M. N. and Mikhailov R. V., Kinetics and Catalysis. The Interaction of O₂, NO and N₂O with Surface Defects of Dispersed Titanium Dioxide, *Kinetics and Catalysis*, 45, 189-197 (2004)
- [24]. Montmeat Pierre, Rôle d'éléments métalliques sur les mécanismes de détection d'un capteur de gaz à base de dioxyde d'étain. Application à l'amélioration de la sélectivité à l'aide d'une membrane de platine, thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2002)
- [25]. Lantto V. and Golovanov V., A comparison of conductance behavior between SnO₂ and CdS gas-sensitive films, *Sens Actuators*, B, 24-25, 614-618 (1995)
- [26]. Yang Zunxian, Huang Yun, Chen Guonan Guo Zaiping, Shuying Cheng and Shizhen Huang, Ethanol gas sensor based on Al-doped ZnO nanomaterial with many gas diffusing channels, *Sens Actuators*, B, 140, 549-556 (2009)
- [27]. Cyril Tropis, Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire: Application à la détection de CO et CO₂, Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse (2009)
- [28]. Paul A. Webb, Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis, Micromeritics. Technical Publications (2003).