

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة أمحمد بوقرة بومرداس

Université M'Hamed Bougera de Boumerdes



Faculté des Sciences

Département de Chimie

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie de l'environnement

Présenté par :

DERROUAZ Mohamed Hocine

Thème :

Elaboration du silicium poreux par oxydation anodique pour les supercondensateurs

Mme. AKSIL Tounsia

Maître de conférences A FS-UMBB

Présidente

Mme. LOUCIF SEIAD Linda

Maître de conférences A FS-UMBB

Promotrice

Mme. ATMANI Djamila

Maître de recherche B CDTA

Co-Promotrice

Mme. BOUDIEB Naima

Maître de conférences B FS-UMBB

Examinatrice

M. LOUCIF SEIAD Mohamed

Maitre de conférence B CDTA

Invité

2020/2021

Résumé

La gravure chimique est une méthode acquise dans la préparation du silicium poreux (SP) avec des applications potentielles dans plusieurs domaines, notamment dans l'application actuelle (les supercondensateurs). Dans ce travail, le SP a été fabriqué par une méthode d'anodisation électrochimique utilisant une solution d'électrolyte non toxique pour l'environnement (NH_4F).

À partir de silicium monocristallin selon l'orientation (100) avec une faible résistivité de l'ordre de 3-99 Ω et épaisseur voisine de 650-700 micro

Le contrôle de la densité de courant et le temps d'anodisation permet de modifier l'épaisseur et le taux de porosité de la couche de silicium poreux ainsi formée une porosité maximale est obtenue après 30 minutes de réaction à $V = 20\text{V}$. Les caractéristiques morphologiques et structurelles de nos échantillons sont étudiées et analysées pour différentes conditions d'anodisation.

Les analyses par FTIR ont montré que la surface poreuse est hydrogénée ce qui lui confère un caractère hydrophobe qui est confirmé par la valeur élevée de l'angle de contact ($122,8^\circ$).

Abstract

Chemical etching is a method acquired in the preparation of porous silicon (PS) with potential applications in several fields, particularly in the current application (supercapacitors). In this work, PS was manufactured by an electrochemical anodizing method using an environmentally non-toxic electrolyte solution (NH_4F). From orientation type monocrystalline silicon (100) with low resistivity in the range of 3-99 Ω and thickness around 650-700 microns By controlling the current density and the anodization time, it is possible to modify the thickness and the porosity rate of the layer of porous silicon thus formed. Maximum porosity is obtained after 30 minutes of reaction at $V = 20\text{V}$. The morphological and structural characteristics of our samples are studied and analyzed for different anodization conditions. The analyzes by FTIR showed that the porous surface is hydrogenated which gives it a hydrophobic character which is confirmed by the high value of the contact angle (122.8°).

ملخص

النقش الكيميائي هو طريقة مكتسبة في تحضير السيليكون المسامي (SP) مع تطبيقات محتملة في العديد من المجالات ، لا سيما في التطبيق الحالي (المكثفات الفائقة).

في هذا العمل ، تم تصنيع SP بطريقة أنودة كهروكيميائية باستخدام محلول إلكتروليت غير سام بيئيًا (NH_4F). من السيليكون أحادي البلورية نوع الاتجاه (100) بمقاومة منخفضة في نطاق 3-99 Ω وسماكة حوالي 650-700 ميكرون من خلال التحكم في كثافة التيار ووقت الأنودة ، من الممكن تعديل السماكة ومعدل المسامية لطبقة السيليكون المسامية المتكونة على هذا النحو. يتم الحصول على المسامية القصوى بعد 30 دقيقة من التفاعل عند $V = 20\text{V}$ تمت دراسة الخصائص المورفولوجية والهيكلية لعيناتنا وتحليلها لظروف الأنودة المختلفة. أظهرت التحليلات التي أجرتها FTIR أن السطح المسامي مهדרج مما يمنحه طابعًا كارهاً للماء والذي تؤكد القيمة العالية لزاوية التلامس (122.8°).

Listes des figures

Chapitre I : les supercondensateurs et le silicium

- Figure I.1** : Structures et profils de potentiel correspondant a) au modèle simplifié de double couche de Helmholtz, b) à un modèle plus précis issus des travaux de Gouy, Stern et Chapman prenant en compte la solvatation, la diffusion et l'adsorption spécifique des ions. 9
- Figure I.2** a) Représentation schématique de la charge d'un condensateur à double couche électrochimique symétrique. b) circuit équivalent correspondant. d) La double couche est ici simplifiée sous la forme d'une couche de Helmholtz. 12
- Figure I.3** : Voltampérogrammes d'électrodes constituées de différents oxydes et hydroxydes : **a)** Ni(OH)_2 et différents oxydes de nickel dopés au cobalt, présentant un comportement purement Faradique **b)** MnO_2 , présentant un voltampérogramme rectangulaire caractéristique d'un oxyde pseudo-capacitif. 14
- La figure I.4** : les schémas de l'utilisation du Si polycristallin en couche mince dans différentes technologies. a) Coupe d'un transistor MOSFET a canal N, b) Composants à Mémoire nonvolatile (NVMD), c) Coupe d'un transistor TFT, d) Schéma d'une cellule solaire 17
- Figure I.5** : Maille élémentaire du réseau cristallin du silicium, chaque atome de silicium lié à quatre autres atomes de silicium dans un environnement de coordination tétraédrique. 19

Chapitre II : Matériel et méthodes

- Figure II.1** : Montage expérimental du processus d'anodisation électrochimique 28
- Figure II.2** : Diffractomètre D8 Bruker AXS du CDTA 30
- Figure II.3** : Schéma de principe du diffractomètre de rayons X étude en réflexion 30
- Figure II.4** : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier. 31
- Figure II.5** : Photographie des échantillons avec la goutte d'eau DI (3µl). 32

Chapitre III : Résultats et discussion

- Figure III.1** : Spectre DRX du SP d'un échantillon 35
- Figure III.2** : Spectres FTIR du Silicium poreux. 36
- Figure III.3** : Photographie d'une goutte de 3 µl d'Eau DI déposée sur la surface du silicium mésoporeux (20V60mn 122.8°) 37
- Figure III.4** : Mesures de l'angle de contact des surfaces de SP pour différents temps/Voltage. 38
- Figure III.5** : Voltammogramme cyclique de la plaque de SP (20V, 30 mn) ; la vitesse de balayage est 15 mV/s 39
- Figure III.6** : Voltammogramme cyclique de SP Mesure VC de cellules de (20V, 60mn) ; vitesse de balayage 15 mV/s. 40
- Figure III.7**: Diagramme de Nyquist de l'échantillon SP fabriqué (20V,30mn) avant cyclage. 41
- Figure III.8** Circuit électrique équivalent de SI poreux (20V ; 30 min) 42

Figure III.9 : Diagramme de Nyquist de de SI poreux (20V, 30mn) après 50 cycle de VC.	43
Figure III.10 : Diagramme de Nyquist de SP (20V,60 mn) avant cyclage.	43
Figure III.11 : Diagramme de Nyquist de SP (20V,60mn) après cyclage	45

Listes des tableaux

Chapitre I : les supercondensateurs et le silicium

Tableau I.1 : Comparaison des propriétés de trois dispositifs commerciaux typiques de stockage réversible d'électricité.	7
Tableau I.2 : Fabricants de supercondensateurs actuels	16
Tableau I.3 : rassemble un certain nombre de biocapteurs actuellement commercialisés et pouvant être destinés au contrôle environnemental (Biocapteurs commercialisés)	23

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III.1 : Paramètres calculés à partir de la spectroscopie SIE pour le silicium poreux (20V,30mn).	44
Tableau III.2 : Paramètres calculés à partir de la spectroscopie SIE pour le silicium poreux (20V,60mn).	46

Listes des abréviations

μl : microlitre

CDTA : Centre de Développement des Technologies Avancées

d.d.p : différence de potentiel

DI : distillé

DMF : diméthylformamide

DMSO : diméthylsulfoxyde

DRX : Diffraction des rayons X

F : Faraday

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier

HF : Acide fluorhydrique

NH₄FI : fluorure d'ammonium, glycérol, acide orthophosphorique 85%

SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

SP : silicium poreux

V : volt

VC : Voltamétrie cyclique

Ωcm : ohm centimètres (résistivité)

Table Des Matières

Résumé

Liste des figures

Liste Des Tableaux

Liste des abréviations

Table Des Matières

Dédicace

Remerciements

Introduction 1

Chapitre I : les supercondensateurs et le silicium

Introduction	3
I.1. Les super condensateurs	3
I.1.1 Definition d'un supercondensateur	3
I.1.2 Histoire du supercondensateur	4
I.1.3 Caractéristiques générales du supercondensateur	4
I.1.4 Type de supercondensateurs	8
I.1.4.1 Supercondensateur à double couche électrochimique	8
I.1.4.2 Pseudo-capacité	14
I.1.4.3 Supercondensateur hybride	14
I.1.5 Commercialisation des supercondensateurs	15
I.2 Le silicium	16
I.2.1 Définition du silicium	16
I.2.2 Les différents états du silicium	18
I.2.2.1 Les couches massives	18
I.2.2.2 Les couches minces	18
I.2.3 Silicium poreux	19
I.2.3.1 Historique de Silicium poreux	19
I.2.3.2 Caractéristiques du silicium poreux	20
I.2.4 Utilisation du SP	21
I.2.5 Application du SP	21
I.2.5.1 Application en bio-détection	21
I.2.5.2 Application en imagerie et en thérapie médicale	23
I.2.5.3 Le silicium poreux comme supercondensateur	24
I.2.6 Technique d'élaboration	25
I.2.7 Formation de silicium poreux par anodisation électrique	26
I.2.7.1 Différentes paramètres : Anodisation	26
Conclusion	26

Chapitre II : Matériel et méthodes

Introduction	27
II.1 Méthodes expérimentales	27
II.1.1 Fabrication de silicium poreux	27
II.2 Caractérisations	29

II.2.1 Diffraction des rayons X	29
II.2.2 Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR)	31
II.2.3 Angle de contact	32
II.2.4 Voltamètre cyclique (CV)	33
II.2.5 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	34

Chapitre III : Résultats et discussion

Introduction	35
III.1 Diffraction des rayons X	35
III.2 Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR)	36
III.3 Angle de contact	37
III.4 Voltamétrie cyclique	38
III.5 Caractérisation par voltamétrie cyclique	39
III.6 Spectroscopie d'impédance électrochimique	41
Conclusion	45
Conclusion générale.....	46
Références bibliographiques	47
Annexes	

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers, mère et père, qui sans eux rien n'aurait pu être fait,

A mes chers grands-parents,

A mes chères sœurs,

A toute ma famille,

A toutes celles et ceux qui me sont chers,

Et À tous ceux qui auront le plaisir de lire ce mémoire.

Monsieur DERROUAZ Mohamed Hocine

Remerciements

Je tiens à remercier particulièrement notre promotrice **Mme LOUCIF seiad lynda**, Maître de Conférences à l'Université de Boumerdès (UMBB), pour avoir proposée le sujet, pour avoir dirigée ce travail, pour ses conseils, sa gentillesse, sa patience, son encouragement durant la réalisation de ce mémoire ainsi pour le temps précieux qu'elle a bien voulu nous consacrer, elle a toujours par sa modestie été à l'écoute ; très disponible qu'elle veuille trouver ici l'expression de notre profond respect et sincère gratitude.

Je tiens à exprimer ma très profonde gratitude pour notre Co-Promotrice **Mme ATMANI Djamila**, Maître de recherche à (CDTA) pour m'avoir encadré tout au long de mes travaux de thèse. Je lui sais gré de m'avoir guidé, conseillé, Je n'oublierai jamais son aide efficace tant scientifique qu'expérimentale, son soutien pour la rédaction de ce mémoire

Je voudrai adresser nos vifs remerciements à **Mme AKSIL Tounsia**, Maître de Conférences à l'Université de Boumerdès UMBB, pour avoir accepté d'être la présidente de notre jury de mémoire et à qui nous exprimons notre profond respect.

Je remercie également grandement **Mme BOUDIEB Naima**, Maître de Conférences à l'Université de Boumerdès UMBB, d'avoir accepté d'examiner notre travail.

J'adresse tous mes plus respectueux remerciements à Monsieur **LOUCIF SEIAD Mohamed** et Madame **ATMANI Djamila** pour m'avoir accueillie au laboratoire de (CDTA) Sa gentillesse, ses encouragements, et son attention m'ont toujours été précieux.

Je tiens à exprimer ma très profonde gratitude, pour m'avoir encadré tout au long de mes travaux. Je lui sais gré de m'avoir guidé, conseillé, Je n'oublierai jamais son aide efficace tant scientifique qu'expérimentale, son soutien pour la rédaction de ce mémoire.

Je remercie chaleureusement Monsieur **Nait Bouda Abdelyamine** et Monsieur **Bendiba GUEDOUAR** pour les analyses effet DRX, Je souhaite également remercier **Mme BOUDIEB Naima** pour les mesures électrochimiques, je souhaite également remercier **Mme AYAT Maha** pour les analyses FTIR (CRTSE).

Enfin merci à tous ceux qui, de près ou de loin, ont participé directement ou indirectement à l'élaboration de ce mémoire.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale :

La chimie environnementale traite des réactions, de la destinée, des mouvements et des sources des produits chimiques dans l'air, l'eau et le sol. La protection de l'environnement est devenue un enjeu majeur, en même temps que s'imposait l'idée de sa dégradation à la fois globale et locale.

Les sources d'énergie se répartissent en deux grands segments : les matières premières et les phénomènes naturels. De manière générale, les premières fournissent les énergies dites fossiles alors que les secondes fournissent les énergies dites renouvelables.

La découverte de nouveaux moyens de conserver l'énergie électrique a permis une vulgarisation de l'électricité pour des applications où l'alimentation électrique filaire était impossible, permettant d'alimenter des lampes électriques, le démarreur d'une voiture, le moteur d'un sous-marin, ou encore de nos jours des téléphones et des ordinateurs portables.

Le domaine des supercondensateurs est indubitablement l'un des sujets scientifiques les plus prolifiques et prometteurs du domaine du stockage électrochimique de l'énergie, en ce début du XXIème siècle. Les fascinantes découvertes des quinze dernières années en la matière, ainsi que la foisonnante littérature scientifique existante laissent augurer que ces systèmes de stockage d'énergie vont probablement s'imposer pour nombre d'applications, voire entraîner une révolution dans l'usage de l'énergie mobile.

Dans ce domaine, l'utilisation du silicium directement comme matériau d'électrode supercapacitive à double couche électrochimique présente des avantages immédiats, avec la possibilité d'employer facilement des techniques de micro-fabrication, tout en conservant d'excellentes propriétés de conductivité et de tenue sur une large plage de températures. En particulier, la micro et nanostructuration d'électrodes par synthèse montante a récemment prouvé son intérêt, du fait de l'excellent contrôle des propriétés électroniques apportée par cette méthode, et de la très grande stabilité électrochimique des nanostructures synthétisées.

Le silicium est un élément extrêmement abondant dans la croûte terrestre. Facilement obtenu à partir de la silice ou des silicates, il s'agit d'un composé semi-conducteur à gap indirect cristallisant en maille diamant [1]. Largement employé dans l'industrie des semi-conducteurs, la conductivité du silicium peut être contrôlée par dopage de type p ou n, par ajout d'atomes respectivement accepteurs (généralement du bore) et donneurs d'électrons (phosphore, arsenic, antimoine...). Sa formation de macropores durant le processus de gravure électrochimique a suscité beaucoup d'attention et d'intérêt. Comme le silicium poreux offre une très grande surface ($600\text{m}^2/\text{cm}^3$) par rapport au plaquette de silicium pur. Il peut être utilisé comme matériau d'électrode pour la fabrication de supercondensateur. Pour cela nous avons opté pour exploiter une nouvelle méthode respectueuse de l'environnement pour la fabrication de silicium poreux.

Pour répondre à cette problématique nous avons mené une étude structurée en 3 chapitres principaux de travail qui sont :

- **Premier chapitre** sera consacré aux **généralités** sur les supercondensateurs et le silicium.
- **Deuxième chapitre** a pour but de fournir un aperçu détaillé du travail expérimentale et matériels.
- **Troisième chapitre** destiné pour les résultats et discussions.

Chapitre I : les supercondensateurs et le silicium

Introduction

L'émergence des supercondensateurs de puissance ouvre la voie à de nouveaux concepts d'applications et de produits. Ces applications répondent principalement à des attentes en terme d'amélioration de la qualité de la tension, d'optimisation du rendement énergétique, de développement de modes de transport moins polluants et s'intégrant dans l'environnement urbain.

Le silicium étant un matériau semi-conducteur de la famille des cristaux covalents, comme tous les éléments de la colonne IV de la classification périodique des éléments (Si, C, Ge). Ces éléments ont quatre électrons périphériques (électrons de valence) qu'ils mettent en commun avec quatre voisins pour établir des liaisons covalentes.

Ces électrons de valence sont liés, leur énergie de liaison est forte dans le cas du carbone diamant (isolant), nulle pour le métal (conducteur) et intermédiaire dans le silicium et le germanium (semi-conducteurs).

La formation de macropores dans le silicium durant le processus de gravure électrochimique a suscité beaucoup d'attention et d'intérêt. Le silicium poreux (SP) est un matériau cristallin obtenu par structuration des pores dans un substrat monocristallin. Sa surface spécifique importante et sa forte réactivité en font un excellent candidat pour différentes applications :

Photoluminescence (PL) [2], imagerie médicale [3], dispositifs photovoltaïques [4], dispositifs optiques [5,6] et technologie chimique (capteurs de gaz ou biocapteurs) [7].

I.1. Les supercondensateurs

I.1.1 Définition d'un supercondensateur

Le supercondensateur possède une puissance instantanée plus importante que celle des batteries et une énergie plus grande que celle des condensateurs classiques. Sa durée de vie est plus élevée que celle des batteries (plusieurs centaines de milliers de cycles). Ils sont utilisés généralement pour des constantes de temps inférieures à quelque centaine de ms. Entre les batteries et les condensateurs électrolytiques on trouve les supercondensateurs qui sont utilisés pour une utilisation de stockage de l'énergie avec une constante de temps inférieure à quelques dizaines de secondes.

Le supercondensateur est un élément potentiel utilisable pour le stockage tampon de l'énergie électrique embarquée. Il peut être utilisé comme source pour les demandes de fortes puissances pendant quelques secondes.

Jusqu'à quelques dizaines de secondes. On peut noter que le nombre de cycles de charge/décharge que peut supporter un supercondensateur est environ 1000 fois plus élevé que dans le cas d'une batterie. De plus, Il peut fournir ou absorber un courant très élevé, ce qui est très important pour la récupération de l'énergie lors du freinage par exemple. Ils présentent une résistance en série plus faible que les batteries.

L'intégration des supercondensateurs dans des applications nécessitent de les caractériser et de les modéliser. Du fait de leur durée de vie et de leurs cycles de charge/décharge très élevés, Il voit son insertion s'accroître de plus en plus dans des utilisations spécifiques qui allient énergie et puissance.

I.1.2 Histoire du supercondensateur

Les supercondensateurs, appelés aussi super capacités ou condensateurs à double couches électriques sont des éléments de stockage d'énergie électrique dont la commercialisation est relativement récente. Le principe sur lequel repose les supercondensateurs (le phénomène de double couche électrique) a été découvert au 19ème siècle [8].

Cependant, la première version de supercondensateur « FA Série » n'a été commercialisée qu'en 1978, par le fabricant Japonais NEC. Cette première version était de faible capacité (<10 F).

Les premiers supercondensateurs de grande capacité (>100 F) n'ont été commercialisés qu'à partir de 1990 par Panasonic [9]. Différents industriels se sont intéressées par la suite au développement de cette technologie.

I.1.3 Caractéristiques générales du supercondensateur

1. Tension

La tension entre les deux bornes du supercondensateur doit être limitée pour éviter la décomposition de l'électrolyte à moins de 3 V [10].

2. Capacité

La capacité, exprimée en farads (F), correspond comme pour un condensateur classique à la quantité de charge électrique stockée pour une différence de potentiel donnée. La capacité C, sous l'hypothèse d'une géométrie plane, peut s'exprimer comme suit

$$C = (\epsilon_0 \times \epsilon_r) (S/d) \dots\dots\dots \text{Éq I.1}$$

Avec C capacité, ϵ_0 la permittivité absolue du vide, ϵ_r la permittivité relative de l'électrolyte, S la surface de l'électrode, d la distance entre les centres des charges ioniques et électroniques en vis à vis.

Grace au choix des matériaux des constituants du supercondensateur, on peut atteindre de très grande capacité allant jusqu'à plusieurs milliers de farads [11]. Toutefois, cette capacité non linéaire est fortement corrélée à la tension de polarisation du supercondensateur [12]. Afin de modéliser la relation entre la capacité et la tension, un modèle simple linéaire peut être retenu [12,13] :

$$C(v) = C_0 + kV \dots\dots\dots \text{Éq I.2}$$

La capacité est modélisée ici par une capacité de valeur constante C_0 et une capacité qui évolue de façon linéaire avec la tension V .

3. Résistance interne

La résistance interne, assimilable à la résistance série équivalente, correspond aux pertes par effet joules dans le supercondensateur. Elle est associée aux pertes dans les connexions, les électrodes, et dans l'électrolyte.

Grâce à la forte conductivité ionique de l'électrolyte, le supercondensateur bénéficie d'une résistance interne faible comparée aux autres éléments de stockage d'énergie électrique [14,15,16].

Celle-ci est de l'ordre de quelques centaines de micro-ohms pour les composants de fortes capacités.

4. Densité d'énergie

Deux densités d'énergie sont couramment utilisées : la densité d'énergie massique (exprimée en Wh/kg) et la densité d'énergie volumique (exprimée en Wh/l).

L'énergie du supercondensateur est directement proportionnelle à sa tension et à sa capacité par l'équation 1.3 suivante [17] :

$$E = \frac{C \times v^2}{2} \dots\dots\dots \text{Éq I.3}$$

La densité d'énergie du supercondensateur est étroitement liée à sa tenue en tension (équation 1.3), avec la tension V et la capacité C . Cette tenue en tension est elle-même étroitement liée au choix d'électrolyte comme expliqué précédemment.

Les densités de puissance quant à elles, exprimées en W/kg ou en W/l, correspondent aux densités de puissance massique ou volumique. C'est le rapport entre la puissance maximale de l'élément de stockage et sa masse ou son volume. La puissance étant inversement proportionnelle à la résistance interne, le supercondensateur présente l'avantage d'une forte densité de puissance grâce à sa très faible résistance interne.

5. Rendements

La notion de rendement n'est pas unique. Il existe différentes terminologies derrière ce terme. L'expression du rendement la plus répandue est celle du rendement énergétique, correspondant au rapport entre l'énergie restituée et l'énergie absorbée. Les supercondensateurs grâce à leur principe de stockage électrostatique et leur faible résistance interne bénéficient d'un rendement énergétique élevé très proche de l'unité (entre 85 % et 98 %) [18,19] **Le Tableau I.1** reprend les caractéristiques de trois exemples de dispositifs commerciaux :

Tableau I.1 : Comparaison des propriétés de trois dispositifs commerciaux typiques de stockage réversible d'électricité.

	Condensateur électrolytique	Batterie Li-ion	Supercondensateur
Tension de fonctionnement (V)	6,3-100 V	3,6 V	2,7 V
Densité massique d'énergie (Wh.kg⁻¹)	0,034 Wh.kg ⁻¹	215 Wh.kg ⁻¹	5,6 Wh.kg ⁻¹
Densité massique de puissance (W.kg⁻¹)	>10 000 W.kg ⁻¹	200-500 W.kg ⁻¹	6 300 W.kg ⁻¹
Densité volumique d'énergie (Wh. L⁻¹)	0,065 W.L ⁻¹	575 W.L ⁻¹	6,5 W.L ⁻¹
Densité volumique de puissance (W.L⁻¹)	>10 000 W.L ⁻¹	500-1300 W.L ⁻¹	7 300 W.L ⁻¹
Temps typique de charge/décharge	~20 ms	~0,5-3 h	~5 s
Nombre de cycles max	> 10 ⁷	500	10 ⁶
Efficacité énergétique	~100 %	50 - >90 % selon puissances	70 – >98 % selon puissances
Temps caractéristique d'autodécharge	< 5 min	1 % / an	> 400 h
Températures de fonctionnement (°C)	-55 – + 85 °C	+0 – 45 °C	-40 - + 65 °C
Coût / Wh	~7 € / Wh	~0,6 € / Wh	~15 € / Wh
Coût / W	~0,02 € / W	~0,025-0,075 € / W	~0,014 € / W
Risques	Explosion si polarités inversées ou température excèdent les limites opérationnelles	Explosion/incendie du Li si court-circuit ou exposition à des charges/températures trop élevées	Dégradation de l'électrolyte organique à haute température ou sous forte densité de puissance

I.1.4 Type de supercondensateurs

Il existe différentes technologies de supercondensateurs :

- Supercondensateur à double couche électrochimique
- Pseudo-capacité
- Supercondensateur hybride

I.1.4.1 Supercondensateur à double couche électrochimique

L'ensemble des principes régissant le fonctionnement des supercondensateurs trouve son origine à l'interphase entre une électrode et l'électrolyte.

Dans le cas des condensateurs à double couche électrochimique, sauf réactions parasites, aucun transfert de charge net n'intervient entre l'électrode et l'électrolyte, on parle alors d'électrode polarisable idéale ou d'électrode « bloquante ». [20,21]

Lorsque cette électrode conductrice est plongée dans un électrolyte, et est soumise à un potentiel électrique, on voit apparaître une double couche électrique à l'interface électrode/électrolyte.

En effet, l'électrode, du fait du potentiel imposé (ϕ_e), possède une charge (q_e) qui attire les ions de charge opposée présent dans l'électrolyte, générant une charge (q_s) opposée à celles de l'électrode dans la solution au voisinage de l'interface, l'électro neutralité du système imposant ($q_e = -q_s$).

Cette région de l'espace présentant ainsi deux « couches » de charges opposées, on peut représenter l'interface électrode/électrolyte par un comportement analogue à celui d'un condensateur diélectrique.

Dans ce modèle présenté Figure I.1 a), le potentiel varie linéairement entre la surface au potentiel (ϕ_e) et le centre de charge électrique des ions, où plan de Helmholtz, à la distance d , donnant par analogie avec les condensateurs diélectrique une capacité (C) exprimée selon l'équation

$$C = \frac{\epsilon_0 \times \epsilon_r \times S}{d} \dots \dots \dots \text{Éq I.4}$$

Où (ϵ_0) est la permittivité diélectrique du vide, (ϵ_r) la permittivité de la couche de Helmholtz, qu'on assimile souvent à celle de l'électrolyte, (S) la surface de l'électrode et (d) la distance entre les centres électriques des charges opposées.

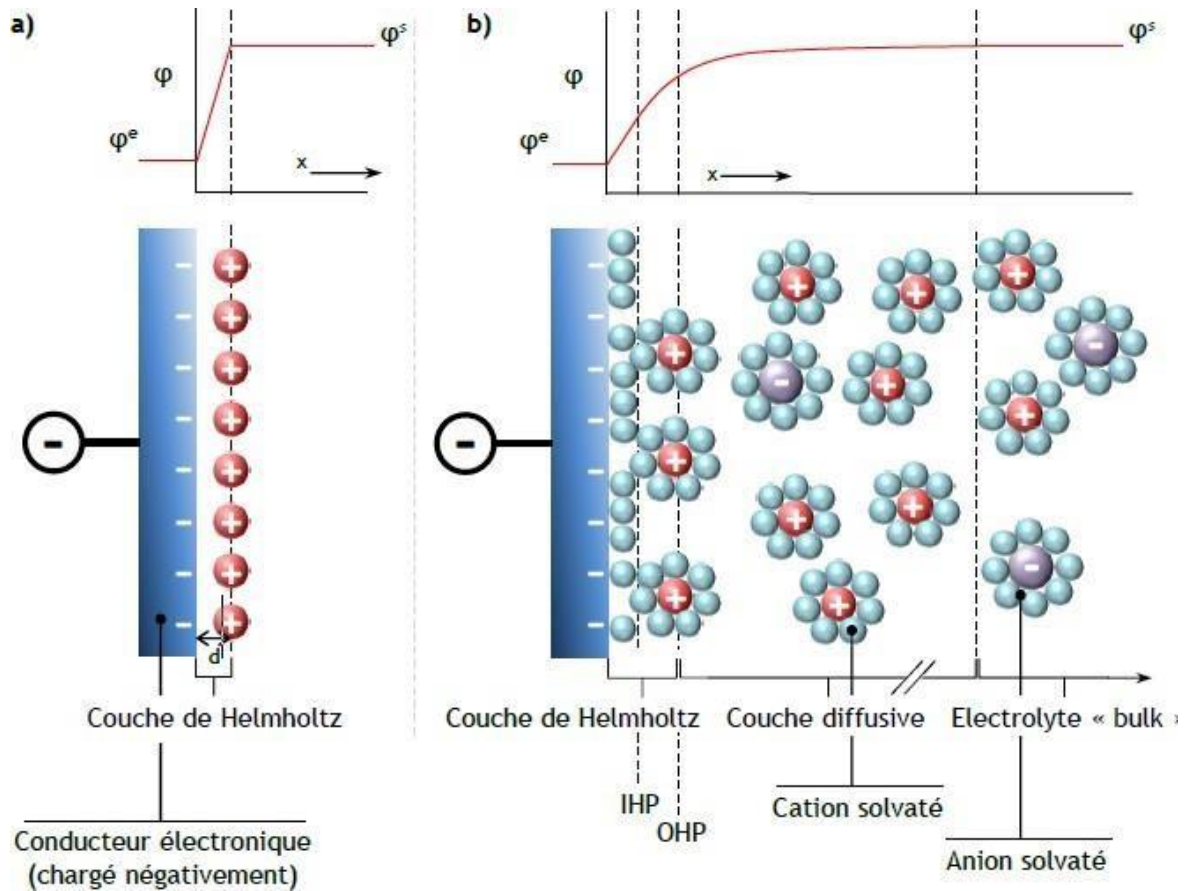


Figure I.1 : Structures et profils de potentiel correspondant **a)** au modèle simplifié de double couche de Helmholtz, **b)** à un modèle plus précis issus des travaux de Gouy, Stern et Chapman prenant en compte la solvation, la diffusion et l'adsorption spécifique des ions. [25,26]

Malgré l'extrême simplification que représente ce modèle, on verra par la suite que cette équation permet d'exprimer nombre d'enjeux d'améliorations dans le domaine des supercondensateurs.

Afin de raffiner ce modèle, la double couche peut être décrite par le modèle proposé par Gouy et Chapman, puis amélioré par Stern et Grahame permettant de tenir compte de la solvation, de la diffusion et de l'adsorption des ions, phénomènes intervenant nécessairement lorsqu'on considère un système réel.

En effet, les ions et molécules composant l'électrolyte sont soumis à l'agitation thermique, entraînant la diffusion des ions sur une certaine distance depuis la surface, suivant une distribution de Maxwell-Boltzmann. [26]

De même, la géométrie des ions et des molécules de solvant, ainsi que leur adsorption spécifique ou non à la surface va modifier la structure de la double couche.

Les ions et les molécules de solvant vont ainsi former une structure du côté solution de l'interface présentant plusieurs couches, (Figure I.1) :

- ✓ Une couche proche de l'électrode, comprenant des ions et des molécules de solvant spécifiquement adsorbés à la surface, comprise entre la surface et le plan de Helmholtz Intérieur.
- ✓ Une couche présentant des ions solvates pouvant approcher la surface au plus près au niveau du plan de Helmholtz extérieur.
- ✓ -Une couche diffusive où les ions solvates de charge opposée à celle de la surface sont attirés par des interactions électrostatiques à longue distance, et distribués spatialement par l'agitation thermique de l'électrolyte.
- ✓ -Enfin, très éloignée de la surface, la charge de surface est intégralement écrantée par les couches citées ci-dessus, l'électrolyte n'est pas modifié comparé à sa situation en l'absence d'électrode chargée.

On peut simplifier le modèle en considérant les deux premières couches réunies au sein d'une couche de Helmholtz. Dans ce cas, le potentiel varie de façon relativement linéaire de la surface au plan de Helmholtz extérieur, puis de façon exponentielle décroissante jusqu'à atteindre le potentiel de la solution (ϕ_s).

Il est possible d'estimer la capacité C totale de l'électrode à partir de la composante apportée par la couche de Helmholtz (CH) et celle apportée par la couche diffusive (CD), selon l'équation :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{CH} + \frac{1}{CD} \dots\dots\dots \text{Éq I.5}$$

En fonction de la concentration des ions dans l'électrolyte, l'épaisseur de la couche diffusive peut varier, elle est en général inférieure à une dizaine de nanomètres pour des concentrations supérieures à $10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, souvent approximée par la longueur de Debye de l'électrolyte. [27,28]

Pour des surfaces planes, selon les matériaux étudiés, la capacité par unités de surface apportée par la double couche électrochimique se situe dans une gamme allant de 1 à $50 \mu\text{F.cm}^{-2}$. [20,28]

Cependant, un matériau étant rarement parfaitement plan à l'échelle du nanomètre, et pouvant présenter des porosités susceptibles de modifier l'allure de potentiel à l'interface, voire de

contraindre la désolvatation des ions, [29,30] la valeur de la capacité de double couche par unité de surface peut varier pour un même matériau selon la rugosité ou la porosité de celui-ci.

Une conséquence du fonctionnement capacitif de la double couche électrochimique est que la charge accumulée dans l'électrode (ΔQ) est directement proportionnelle à la différence de potentiel (d.d.p.) appliquée ($\varphi_e - \varphi_s$), suivant l'équation :

$$\Delta Q = C \cdot (\varphi_e - \varphi_s) \dots \dots \dots \text{Éq I.6}$$

Si l'on combine deux électrodes identiques, décrites par les modèles précédents, dans un électrolyte, on obtient alors un supercondensateur dont le fonctionnement peut être résumé sur la Figure I.2 et décrit comme suit :

- ✓ A l'état déchargé, les deux électrodes étant en circuit ouvert, on observe la présence des charges de surface des électrodes, compensées par des contre ions dans l'électrolyte. Cette charge de surface apparaît spontanément et dépend du couple électrode/électrolyte. Les deux électrodes se comportant identiquement, la différence de potentiel entre les deux électrodes est nulle.
- ✓ Lorsqu'on applique une différence de potentiel ΔU entre les deux électrodes, les cations et anions vont migrer dans des directions opposées.

Les deux doubles couches électrochimiques vont se comporter comme deux condensateurs en série, de capacité C_1 et C_2 , on peut donc écrire la capacité totale du dispositif comme :

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \dots \dots \dots \text{Éq I.7}$$

La charge du condensateur suit donc, en combinant les équations (I.6) et (I.7) l'équation :

$$\Delta Q = C_{tot} \cdot \Delta U \dots \dots \dots \text{Éq I.8}$$

- ✓ Lors de la décharge du supercondensateur, les porteurs de charges ioniques et électriques vont suivre les chemins inverses à la charge, un courant récupérable est généré.

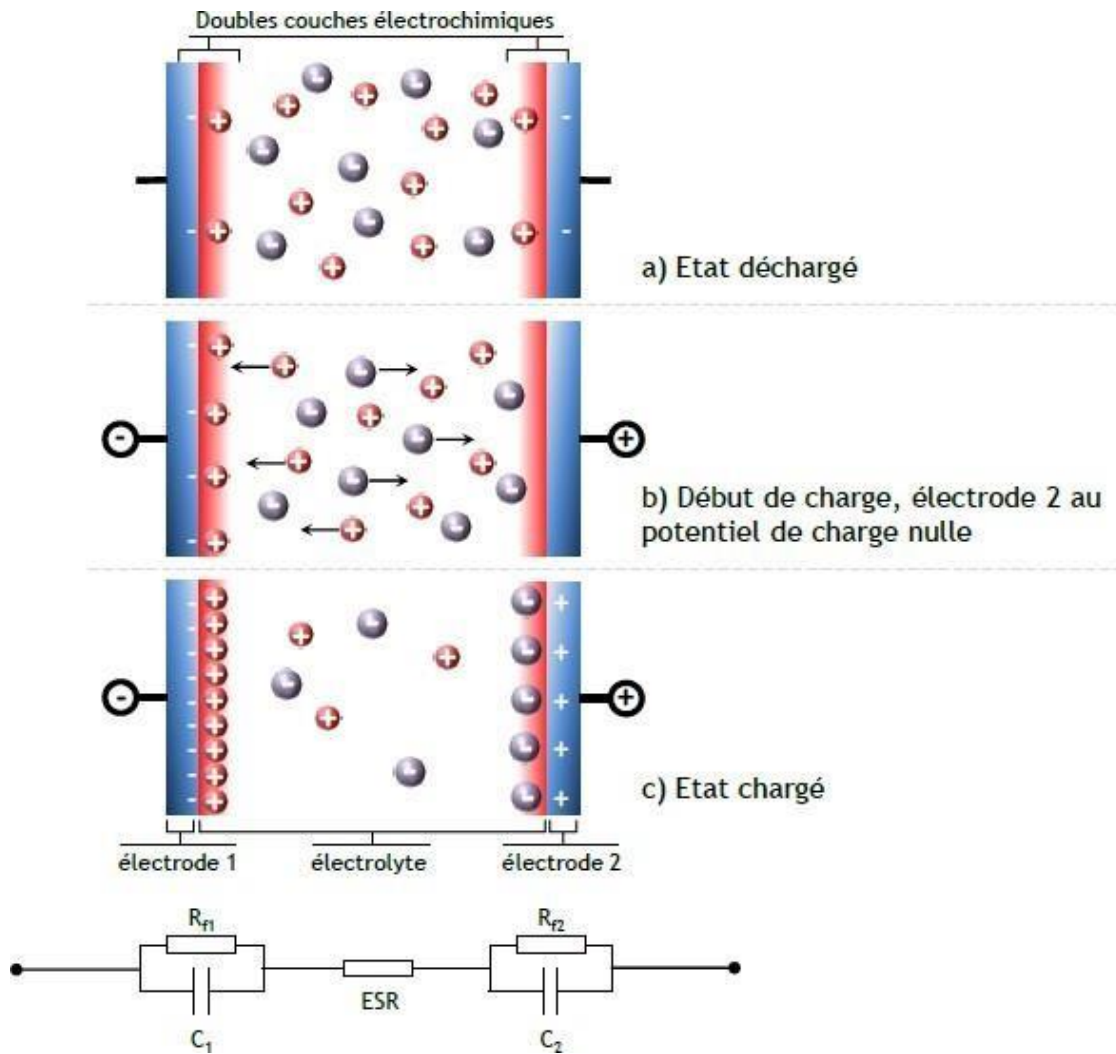


Figure I.2 a) Représentation schématique de la charge d'un condensateur à double couche électrochimique symétrique. b) circuit équivalent correspondant. d) La double couche est ici simplifiée sous la forme d'une couche de Helmholtz. [27,31]

Il est possible de représenter le schéma électrique idéal du condensateur ainsi formé par deux condensateurs de capacités C_1 et C_2 connectés en série, correspondant aux deux électrodes du dispositif.

Les électrodes présentant nécessairement des résistances aux différentes interfaces, contacts électriques, ou dans l'électrolyte le circuit présente une résistance circuit équivalente, qui permet de rendre compte de ces diverses résistances, cette résistance étant placée en série des condensateurs.

Remarque : Dans le cas d'un condensateur constitué de deux électrodes de mêmes capacités C , la capacité totale du condensateur C_{tot} est la moitié de la capacité d'une électrode unique, d'après l'équation (I.8).

Une conséquence du comportement capacitif des électrodes est que l'énergie accumulée par le supercondensateur suit l'expression :

$$E = \frac{1}{2} C_{tot} \cdot \Delta U_{max}^2 \dots \dots \dots \text{Éq I.9}$$

Où ΔU_{max} est la différence de potentiel maximale qu'il est possible d'imposer entre les deux électrodes.

De plus, si le circuit équivalent détaillé (Figure I.2) est valide, la puissance maximale qu'est capable de fournir le dispositif avec un rendement énergétique de 50 % est donnée par l'équation :

$$P_{max} = \frac{\Delta U_{max}^2}{4 \cdot ESR} \dots \dots \dots \text{Éq I.10}$$

Le stockage de charges à l'interface électrode/électrolyte au sein d'une double couche électrochimique, par sa simplicité, constitue l'un des moyens les plus simples de stocker réversiblement de l'énergie électrique.

Par ailleurs, si aucune dégradation n'intervient entre l'électrolyte, les électrodes et les autres éléments du supercondensateur (collecteurs de courant, emballage), il est possible de réaliser un nombre illimité de charges/décharge, sans que la profondeur de décharge influe sur la durée de vie du dispositif, contrairement à certaines batteries.

Pour une gamme de potentiels raisonnable, un supercondensateur peut ainsi aisément réaliser plusieurs millions de cycles de charges/décharges.

Enfin, la charge/décharge intervenant seulement via des mouvements d'ions dans un liquide sur de faibles distances (quelques nm), celles-ci peuvent être effectuées très rapidement, générant de fortes puissances.

I.1.4.2 Pseudo-capacité

Le terme de pseudo-capacité, introduit par B. E. Conway, [32] est utilisé pour décrire des matériaux d'électrodes présentant un comportement similaire à une électrode capacitive, mais où une partie de la charge est accumulée grâce à des mécanismes de transfert d'électrons (Faradiques) plutôt que par la seule accumulation de charge électrostatique rencontrée dans les supercondensateurs à double couche électrochimique.

Les matériaux pseudo-capacitifs rencontrés les plus couramment sont les oxydes et nitrures de métaux (RuO_2 , MnO_2 , VN, TiN ...), et les polymères conducteurs électroniques intrinsèques. Par exemple, l'oxyde de ruthénium, très étudié dans la littérature du fait de sa grande capacité, peut mettre en jeu des degrés d'oxydation + II à +IV en contact avec un électrolyte à conduction protonique, tel un acide de Bronsted (Figure I.3).

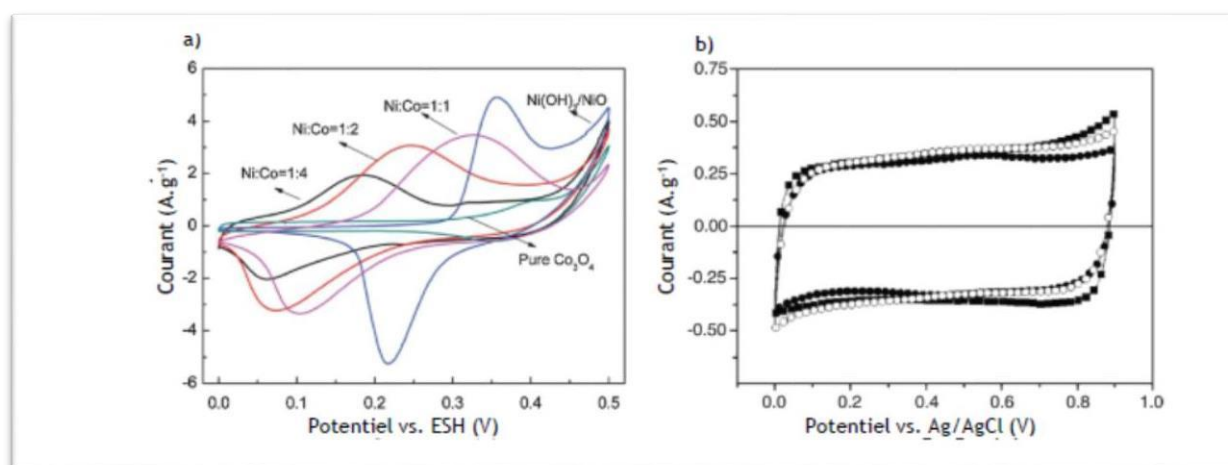


Figure I.3 : Voltampérogrammes d'électrodes constituées de différents oxydes et hydroxydes : **a)** Ni(OH)_2 et différents oxydes de nickel dopés au cobalt, présentant un comportement purement Faradique **b)** MnO_2 , présentant un voltampérogramme rectangulaire caractéristique d'un oxyde pseudo-capacitif. [33]

I.1.4.3 Supercondensateur hybride

La combinaison d'une électrode à double couche électrochimique avec une électrode pseudo-capacitive, fonctionnant en synergie, peut être une solution intéressante pour obtenir des performances intermédiaires entre un supercondensateur à double couche et un pseudo-condensateur. En effet, il est possible d'utiliser la grande stabilité en potentiel et au cyclage de l'électrode à double couche, tout en augmentant les valeurs de capacité du dispositif à l'aide de l'électrode pseudo-capacitive. [28]

De la même manière, l'électrode à double couche électrochimique peut être combinée avec une électrode d'accumulateur électrochimique, livrant des performances intermédiaires entre la batterie et le supercondensateur. Ces dispositifs supercondensateurs hybrides sont activée étudiés par la communauté, donnant des « capabatteries » à fortes densités d'énergie et de puissance. [34,35,36]

I.1.5 Commercialisation des supercondensateurs

Plusieurs sociétés dans le monde fabriquent et commercialisent actuellement les supercondensateurs. Le Tableau I.1 représente les principaux fabricants des supercondensateurs ainsi que la gamme de produits et leurs caractéristiques :

Aux États-Unis plusieurs sociétés commercialisent les supercondensateurs : Maxwell produit des supercondensateurs de technologie en charbon actif et à électrolyte organique avec des capacités allant de quelques Farads à 3000F, la tension nominale est de 2,7V.

ESMA en Russie fabrique des cellules de forte capacité mais dont la tension ne dépasse pas 1.7V. Elle produit aussi une grande variété de modules de supercondensateurs pour des applications de puissance élevée surtout pour les véhicules électriques.

NEC et Panasonic au Japon produisent des cellules de supercondensateurs qui peuvent fonctionner à une température jusqu'à 85°C. Kold-Ban commercialise des modules de supercondensateurs spécifiquement pour alimenter le démarreur qui lance les moteurs à combustion interne à froid. Tavrma au Canada fabrique des modules de tensions allant de 14 à 300V.

La société CAP-XX en Australie et Ness en Corée offre une large gamme de composants de supercondensateurs.

Tableau I.2 : Fabricants de supercondensateurs actuels [37]

Nom de la société	Pays	Nom de l'élément	Gamme de capacité (F)	Tension de fonctionnement	Température de fonctionnement	Résistance interne	Adresse Internet
AVX	USA	BestCap	0,022 / 0,560F	3.6 / 12 V	- 20 / +70 °C	25 / 350 mΩ	www.avxcorp.com
COOPER	USA	PowerStor	0,47 / 100F	2.5 / 5.5 V	-25 / +70 °C	25 / 400 mΩ	www.cooperbusmann.com
ELNA	USA	ELNA Dynacap	0,047 / 200F	2.5 / 6.3 V	-25 / +85 °C	0.01 / 300 Ω	www.elfa-america.com
EVANS Capacitor	USA	Capattery	0.033 / 1.5F	5.5 / 11V	-55 / +85 °C	0.6 / 4 Ω	www.evanscap.com
MAXWELL	USA-CH	Boostcap	2 / 3000F	2.5 / 5 V	-40 / +65 °C	0.37 / 800 mΩ	www.maxwell.com
MAXWELL	USA-CH	Boostcap modules	6 / 600F	16 / 160V	-40 / +65 °C	2 / 65 mΩ	www.maxwell.com
NESSCAP	Corée	EDLC+ Pseudocapacitor	3 / 5000F	2.3 / 2.7V	-40 / +60 °C	0.4 / 200 mΩ	www.nesscap.com
NESSCAP	Corée	EDLC Module	1.5 / 238F	2.3 / 340V	-40 / +60 °C	3.6 / 200 mΩ	www.nesscap.com
NEC / TOKIN	Japon	Super Capacitors	0.01 / 6.5F	3.5 / 12V	-40 / +85 °C	0.4 / 200 mΩ	www.nec-tokin.com
TAVRIMA	Canada	ESCap	0.13 / 160F	14 / 300V	-40 / +55 °C	9.6 / 300 mΩ	www.tavrima.com
Cap-XX	Australie	Supercapacitor	0,09 / 4F	2.25 / 4.5 V	-30 / +85 °C	18 / 110 mΩ	www.cap-xx.com
BATSCAP	Français	Supercapacité	5 / 9000F	2.3 / 2.7 V	-30 / +60 °C	0.2 / 330 mΩ	www.batscap.com

I.2 Le silicium

I.2.1 Définition du silicium

Le silicium est un élément chimique, de symbole Si et de numéro atomique 14. C'est l'élément le plus abondant sur la terre après l'oxygène (27, 6%). Il n'existe pas à l'état libre mais sous forme de composés : sous forme de dioxyde silice (dans le sable, le quartz, la cristobalite, etc.) ou de silicates (dans les feldspaths, la kaolinite, etc.). C'est un faible conducteur d'électricité. Il est quasiment insoluble dans l'eau. En tant que semi-conducteur, le silicium est aussi l'élément principal utilisé pour la fabrication de cellules solaires photovoltaïques. Celles-ci sont alors montées en panneaux solaires pour la génération d'électricité.

Le silicium est le matériau semiconducteur le plus utilisé pour la fabrication de dispositifs microélectroniques ainsi que des cellules photovoltaïques.

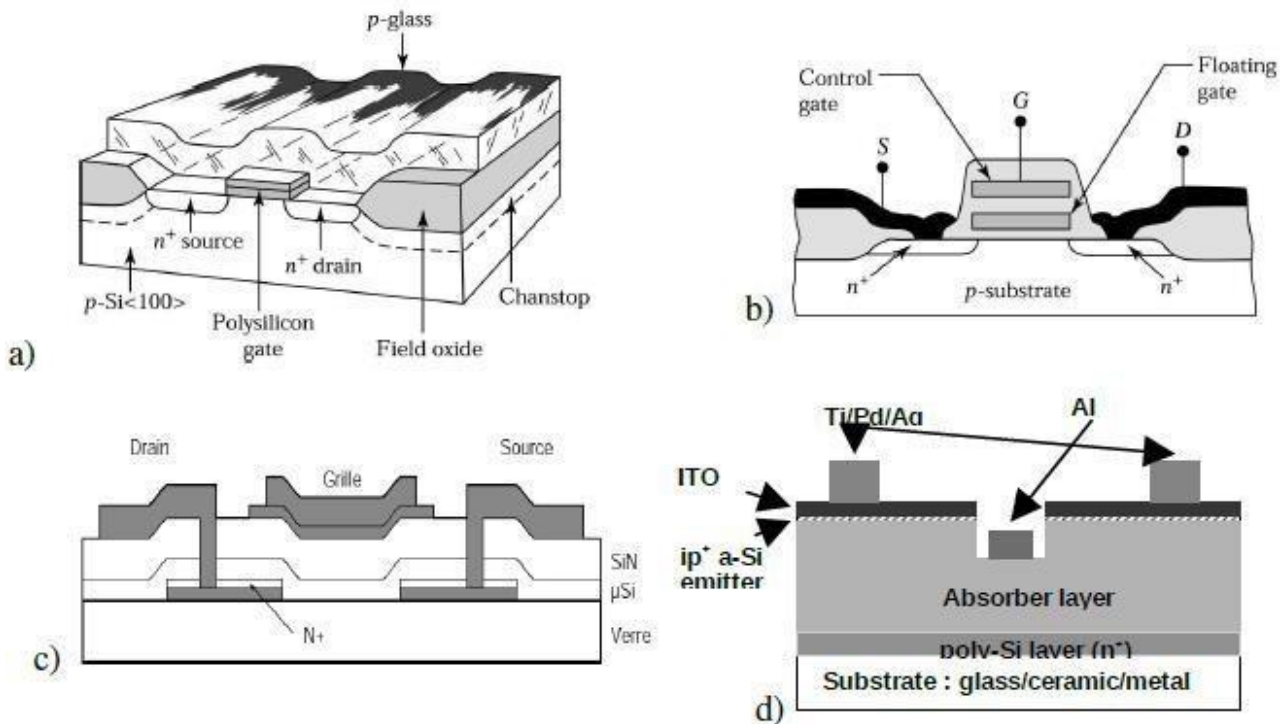


Figure I.4 : les schémas de l'utilisation du Si polycristallin en couche mince dans différentes technologies. a) Coupe d'un transistor MOSFET a canal N, b) Composants à Mémoire nonvolatile (NVMD), c) Coupe d'un transistor TFT, d) Schéma d'une cellule solaire.

Il se présente sous différentes structures selon la méthode utilisée pour sa production, les états extrêmes étant l'état amorphe et l'état cristallin. Ses propriétés physiques et électriques dépendent de la structure du matériau et des défauts structuraux et/ou chimiques (Figure I.4).

Le silicium étant un matériau semi-conducteur de la famille des cristaux covalents, comme tous les éléments de la colonne IV de la classification périodique des éléments (Si, C, Ge) Ces éléments ont quatre électrons périphériques (électrons de valence) qu'ils mettent en commun avec quatre voisins pour établir des liaisons covalentes.

Ces électrons de valence sont liés, leur énergie de liaison est forte dans le cas du carbone diamant (isolant), nulle pour le métal (conducteur) et intermédiaire dans le silicium et le germanium (semi-conducteurs).

I.2.2 Les différents états du silicium

Le silicium existe sous différentes formes :

- Sous forme multicristalline et monocristalline pour les couches massives.
- Sous forme amorphe et polycristalline pour les couches minces.

I.2.2.1 Les couches massives

Le silicium monocristallin est le matériau qui présente les meilleures propriétés électroniques grâce à sa grande pureté et à sa structure composée d'un seul grain. Il est élaboré à partir du procédé Czochralski ou par la purification par fusion de zone. Ces procédés sont réalisés à très haute température, en phase liquide. A la fin du procédé, le produit se présente sous forme de lingots de silicium pur monocristallin. Ces lingots sont ensuite découpés en plaquettes (wafer) de 300 μm d'épaisseur. Cette épaisseur est nécessaire pour assurer une stabilité mécanique.

L'étape de découpage entraîne une perte importante de matériau, jusqu'à 50 %. En plus de la méthode d'élaboration, ces pertes rendent le matériau très coûteux.

I.2.2.2 Les couches minces

Le concept des couches minces consiste à déposer des films très minces de silicium (de quelques dizaines de nanomètres à quelques microns) par voie chimique ou physique sur un substrat approprié.

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

Pour ce dernier en particulier, la réduction de l'épaisseur est censée limiter les recombinaisons volumiques des porteurs de charge, Pour des valeurs d'épaisseur comparables à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. Les films minces de silicium déposés peuvent être de structure amorphe ou polycristalline. Ces différentes formes se distinguent par l'épaisseur de la couche mais aussi par la taille des grains.

Le silicium est un élément du groupe IV du tableau périodique, inséré entre le carbone et le germanium. C'est un élément tétravalent qui cristallise dans une maille de type diamant (structure cubique à faces centrées avec quatre des huit sites tétraédriques occupés) selon (**Figure I.5**), où

chaque atome est positionné au centre d'un tétraèdre et attaché à ses quatre autres atomes voisins par des liaisons covalentes.

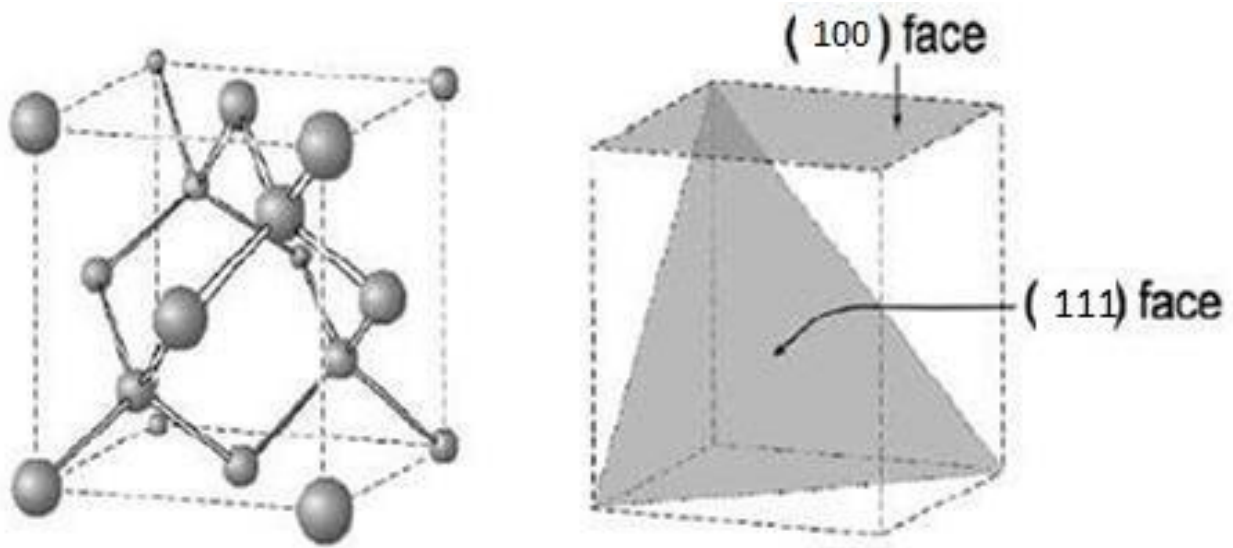


Figure I.5 : Maille élémentaire du réseau cristallin du silicium, chaque atome de silicium lié à quatre autres atomes de silicium dans un environnement de coordination tétraédrique.

I.2.3 Silicium poreux

Le SP est une forme texturée du silicium et peut être décrit comme une structuration du silicium comprenant des pores et des cristallites, il est obtenu indifféremment à partir d'un substrat monocristallin, polycristallin ou amorphe

I.2.3.1 Historique de Silicium poreux

Le SP a été découvert accidentellement en 1956, par Ulhir [38], Fuller et Ditzemberg [38-40] dans les laboratoires Bell (Bell Telephone Laboratoires) alors qu'ils travaillaient sur le développement des techniques de polissage électrochimique du silicium dans des solutions d'acidefluorhydrique (HF).

Au cours de ces expériences, ils ont constaté qu'à une concentration donnée en HF, le polissage du silicium nécessitait l'application d'une densité de courant dépassant un certain seuil en dessous duquel la surface du matériau se couvrait d'un film coloré. Durant plusieurs années la nature de cette couche resta inexpliquée. Ce n'est qu'au début des années soixante-dix que la structure poreuse du film a été révélée par Watanabe et Sakai [41] et Theunissen [42]. Ils ont conclu qu'il ne s'agit pas d'un dépôt d'oxyde mais d'une dissolution localisée du substrat de silicium.

Dès lors, le SP a été utilisé comme isolant électrique de type SOI (Silicon On Insulator) par Imai et Watanabe en 1981 [43] jusqu'au début des années 1990 [44].

En revanche, l'intérêt du SP n'a été suscité qu'avec la découverte par Canham et al. [45,46] de l'intense PL émise par le SP à température ambiante. Depuis, un grand nombre d'études a été réalisé afin de mieux comprendre les propriétés physiques du SP et de l'adapter à diverses applications. Il faudrait ensuite attendre en 1981 pour connaître la première utilisation de silicium poreux avec son application de tant qu'isolant électrique par Imai [47].

Ensuite, Cullis et Canham [48] (1991) ainsi que Lehmann et Göesele (1991) [49] découvrent des propriétés de photoluminescence au silicium poreux grâce à l'amélioration de l'énergie de gap par rapport à celle du silicium massif.

L'intérêt porté sur les propriétés physiques du silicium poreux, par Vial et Derrien [50] (1994) entre autres, a permis l'utilisation de ces nouveaux matériaux dans des domaines variés, en l'occurrence en tant que matériau photoluminescent (Khoshida 1992) [51], couche sacrificielle ou encore couche sensible dans les capteurs de gaz [53, 54,55,56] ou les dispositifs photovoltaïques [52].

I.2.3.2 Caractéristiques du silicium poreux

1) Epaisseur

L'épaisseur des couches de silicium poreux croît linéairement avec le temps d'anodisation et peut être déterminée soit par la pesée de l'échantillon si sa porosité et ses dimensions latérales sont connues, soit par observation en coupe par microscopie électronique à balayage. Les épaisseurs des couches de silicium poreux dépendent des conditions expérimentales. Une fois ces conditions fixées, les épaisseurs obtenues sont proportionnelles aux temps d'anodisation et peuvent atteindre des valeurs au-delà de 100 μm [57].

2) Porosité

Les couches de silicium poreux peuvent avoir des pores de différents diamètres, allant de 1 nm à 100 nm environ. La porosité, notée P , est le rapport du volume occupé par l'air au volume total de la couche poreuse (volume de l'air + volume des cristallites de silicium) :

$$P = V_{\text{air}} / V_{\text{cou}} \dots\dots\dots \text{Eq I.11}$$

3) Morphologie

La morphologie du silicium poreux et taille des pores sont déterminés par le type et le dopage du substrat ainsi que des conditions d'anodisation. Du point de vue de la taille des pores, le silicium poreux peut être classé en trois catégories [58].

- a) Nano poreux : cette catégorie est caractérisée par des diamètres de pores inférieurs à 2 nm.
- b) Méso poreux : le diamètre caractéristique des pores du silicium méso-poreux se situe dans l'intervalle 2 nm - 50 nm.
- c) Macro poreux : le silicium macroporeux présente des pores dont le diamètre est supérieur à 50 nm.

I.2.4 Utilisation du SP

- Semi-conducteur
- Photovoltaïque
- Composants mécaniques
- Alliages aluminium-silicium
- Micro et nanostructure
- Composés
- Datation

I.2.5 Application du SP

Grâce à ses propriétés chimiques, physiques et texturales intéressantes, le SP est exploité dans différents domaines d'applications, en particulier les biocapteurs à transduction optique (la sécurité alimentaire et nutritionnelle, la protection de l'environnement) et l'imagerie médicale. [59].

I.2.5.1 Application en bio-détection

- Les biocapteurs à transduction optique ont été établis pour la première fois pour la détection d'ADN en 1997 par Lin et al. [60] puis par Chan et al. [61].
- Depuis, cette application ne cesse d'être développée par d'autres travaux, tels que présentés très récemment par Pacholski et al. [62] et Zhang [63]
- Pour la détection des interactions biomoléculaires, telles que l'hybridation de l'ADN et des liaisons antigène / anticorps.
- Pour la détection des protéines et des peptides était également le but de plusieurs études [64,65].

- Pour La détection de la pénicilline et les triglycérides par l'immobilisation des enzymes pénicillinase et la lipase sur la surface du SP a été réalisé en 2003 par Reddy et al. [66].
- Un biocapteur pour la détection de bactéries telles que l'*Escherichia coli* dans les aliments ont été réalisé en 2005, par Mathew et al. [67]. En 2007, un immuno-capteur pour la détection 61 d'antigène a été fabriqué par Meskini et al. [68] ainsi qu'un capteur pour la détection des virus MS2 de bactériophage par Rossi [69].
- Un biocapteur optique de glucagon à base de nanostructures photoniques en SP pour l'immun détection optique d'une hormone hypoglycémiant, le glucagon a été réalisé en 2010, par Dribek. [70] Ainsi qu'un biocapteur de glucose réalisé en 2011, par Melikjanyan et Martirosyan [71].
- Pour des applications environnementales, un nouveau biocapteur immunitaire basé sur le silicium nanoporeux structuré a été réalisé par Starodub et al. [71] pour le contrôle des mycotoxines.
- Ainsi, une autre application très importante a été développée très récemment par Gupta et al. [72], concernant la fonctionnalisation du SP comme un biocapteur accentué sur la surveillance des cellules in vivo et in vitro concernant le développement de surface de culture et la croissance cellulaire afin d'évaluer en temps réel la viabilité cellulaire.

Tableau I.3: rassemble un certain nombre de biocapteurs actuellement commercialisés et pouvant être destinés au contrôle environnemental (Biocapteurs commercialisés)

Biocapteur	commercialisé par	Fonctionnement
Cellsense	Euroclon Ltd (Grande Bretagne) http://euroclone.net	Basé sur la modificationDu métabolisme cellulaire (respiration)
Biocapteur Enzymatique	Universal Sensor (Irlande) http://Intel.uce.ie/sensors/universal	Détection Ampérométrie où Potentiométrie (Uréase...)
Biocapteur à nitrate Réductase	Nitrate élimination company Etats-Unis http://www.nitrate.com	Basé sur la détection du nitrate réductase
LASys plus	Affinity Sensors Grande Bretagne http://affinity-sensors.com	immunocapteur

I.2.5.2 Application en imagerie et en thérapie médicale

D'autres applications ont été développées en 2009, concernant le domaine du vivant pour l'imagerie et la thérapie. Le groupe pionnier dans ce domaine est celui de Sailor [73].

Ce groupe a été le premier à publier une étude sur des nanoparticules de SP luminescentes biodégradables utilisées en imagerie in vivo.

Dans ce travail, Park et al. [73] ont démontré que des nanoparticules du SP luminescentes de taille hydrodynamique d'environ 126 nm étaient capables de s'accumuler dans certains organes, plus particulièrement dans ceux du système phagocytaire mononucléaire comme la rate et le foie, mais aussi dans des tumeurs.

Plusieurs études ont porté sur l'utilisation des nanoparticules du SP dans le traitement contre le cancer par Xue et al. [74] Par l'imagination d'un système de nanovalves en sortie des pores afin de bloquer un agent anti-cancéreux.

Ainsi l'encapsulation et la vectorisation d'agents cancéreux par des microparticules de SP biocompatibles et biodégradables, sont très étudiées [65, 75].

Le système le plus avancé à ce jour est celui étudié par pSiMedica pour le traitement de cancer, du nom de Brachysil, qui est actuellement au stade d'essai clinique. Il s'agit d'une combinaison de SP et de l'isotope 32 du phosphore (un agent anticancéreux connu) [76].

I.2.5.3 Le silicium poreux comme supercondensateur

Le silicium poreux offre une très grande surface ($600\text{m}^2 / \text{cm}^3$) par rapport au plaquette de silicium pur, il peut être utilisé comme matériau d'électrode pour la fabrication de supercondensateurs. Les supercondensateurs sont des périphériques de stockage de charge qui peuvent stocker L'énergie électrochimique et peut être consommée chaque fois que nécessaire au moyen de n'importe quelle charge.

Le supercondensateur utilise l'effet de double couche entre l'électrode-électrolyte les interfaces fondamentalement, les supercondensateurs se composent de deux électrodes séparées par un séparateur et un électrolyte liquide permettant l'effet de double couche entre l'électrode électrolyte interfaces [77]. Après qu'une polarisation externe est appliquée dans les électrodes.

Avant de procéder à la formation du silicium poreux, il est utile de définir les catégories dans lesquelles les substrats de silicium sont classés selon le type et le niveau de dopage :

- Type p : substrats dopés p avec une résistivité de l'ordre du Ωcm ;
- Type p+ : substrats fortement dopés p avec une résistivité de l'ordre du $\text{m}\Omega\text{cm}$
- Type n : substrats dopés n avec une résistivité de l'ordre du Ωcm
- Type n+ : substrats fortement dopés n avec une résistivité de l'ordre du $\text{m}\Omega\text{cm}$

Il existe trois méthodes de fabrication du silicium poreux : la structuration de surface par gravure plasma, la dissolution chimique ou « stain-etching » et l'anodisation électrochimique.

I.2.6 Technique d'élaboration de SP

En principe, la dissolution du silicium et la formation de pores peut se faire par différentes méthodes :

- Une technique de porosification assistée par un champ magnétique est un développement intéressant qui a été étudié en 1992, par Koshida [78]. Dans la même année, Fathauer [79] ont développé une autre technique de porosification par la dissolution chimique, appelée aussi « Stain-Etching » ont également prospecté une autre voie de porosification par gravure plasma ou « spark etching », cependant Rüter [80] ont rapporté que cette méthode était favorisée pour des substrats de faible résistivité, dont des couches de quelques dizaines de microns peuvent être obtenues.
- Une autre technique par pulvérisation a été mise au point en 1997, par Dimovamalinovska [81] permettant la pulvérisation d'HF sur un substrat chaud de silicium. Appelée aussi « spray-etching », cette technique permet d'obtenir des couches poreuses minces et homogènes.
- La méthode électrochimique est réalisée en mode potentiostatique ou intentiostatique. Les différents électrolytes employés selon Föll et al [82]. Sont :
 - ✓ Electrolytes dérivés d'un mélange HF-H₂O additionné d'éthanol (C₂H₅OH) ou d'acide acétique (CH₃COOH).
 - ✓ Electrolytes dérivés d'un mélange HF additionné des solvants organiques (l'acétonitrile (MeCN), le diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO)).
- Une autre méthode dite gravure par voie gazeuse a été développée par plusieurs auteurs [83,84].

Elle consiste à placer le silicium en présence d'un mélange gazeux d'oxygène, de dioxyde d'azote, d'HF et d'eau. Le principe de cette technique repose sur la formation d'acide nitrique qui va oxyder le silicium, qui sera ensuite attaqué par l'HF.

En effet, les trois grandes méthodes d'élaboration du SP utilisées sont la dissolution chimique et l'anodisation électrochimique par la voie dite « humide » et la structuration surfacique par plasma « spark-etching » par la voie dite « sèche ».

I.2.7 Formation de silicium poreux par anodisation électrique

Les structures de silicium poreux se forment par dissolution électrochimique du substrat du silicium dans une solution d'HF en présence d'éthanol et/ou de l'eau. La dissolution peut être effectuée, soit à courant constant, soit à tension constante [77].

I.2.7.1 Différents paramètres : Anodisation

Toutes les propriétés de la couche de SP, comme la porosité, l'épaisseur et le diamètre de pores, dépendent étroitement des paramètres d'anodisation suivants :

- ✓ La concentration d'électrolyte.
- ✓ La densité de courant.
- ✓ La durée d'anodisation.
- ✓ Le dopage du substrat de silicium.
- ✓ L'orientation cristalline.
- ✓ Température.

Conclusion :

Nous avons consacré ce chapitre à la présentation de supercondensateur principales thématiques et le silicium de ce travail, et nous avons présenté les caractéristiques générales et différentes technologies de supercondensateurs et de silicium qui se posent lors de l'utilisation des systèmes de stockage d'énergie ainsi que celles qui ont amené à réaliser ce travail.

Cette étude a révélé que la structuration du silicium est d'un intérêt important, les propriétés morphologiques du silicium poreux nous mènent à de diverses applications dans de le domaine technologique (comme supercondensateur, en thérapie médicale, en bio-détection ...).

Il en ressort que les propriétés du silicium poreux sont liées au paramètre de la taille des pores qu'isous comprise entre quelques nanomètres et quelques dizaines de micromètres, à la porosité comprise entre 20% et 90% et aussi à la surface spécifique qui peut atteindre jusqu'à 600 m²/cm³.

Chapitre II : Matériel et méthodes

Introduction

L'étude expérimentale de ce travail a été menée dans le laboratoire de recherche des milieux ionisés et lasers du Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) d'Alger (Voir l'ANNEXE), sur une période de (03) mois du 18/04/2021 au 17/07/2021

II.1 Méthodes expérimentales

II.1.1 Fabrication de silicium poreux

- **Procédure de nettoyage du substrat**

Un substrat de silicium monocristallin dopé avec du Bore (type P) avec une orientation (100) et résistance 3-99 ohm avec épaisseur 650-700 micron a été reçu et coupé en 1cm sur 2cm avec un crayon diamant. Il y a une forte possibilité de polluer le substrat lors de la découpe, ils doivent donc être nettoyés selon une procédure. Tous les échantillons coupés ont été placés dans un porte-échantillon. Les substrats ont été plongés dans un récipient contenant de HF (10%) jusqu'à 10 mn. Ensuite, les substrats ont été retirés de la solution HF (10%) et rincés avec de l'eau distillée pendant 5 minutes. La dernière étape du nettoyage consistait à nettoyer ces substrats avec l'éthanol par ultrasons pendant 20 minutes. Ensuite, les substrats ont été retirés de l'éthanol et rincés avec de l'eau distillée pendant 10 minutes. Ensuite, les substrats ont été séchés par le souffleur d'azote-gaz et conservés dans une grande boîte d'échantillons nettoyée.

- **Anodisation électrochimique**

La technique d'anodisation électrochimique a été utilisée pour fabriquer du silicium poreux. L'anodisation nécessite l'utilisation de deux électrodes comme anode et cathode. Le silicium était une anode et le graphite a été utilisé comme électrode cathodique pendant l'expérience. La distance était maintenue à 1cm. Il y avait deux modes de fonctionnement pour réaliser l'anodisation électrochimique. Les deux modes sont appelés anodisation potentiostatique et anodisation galvanostatique. Potentiostatique et galvanostatique l'anodisation est également

Connue sous le nom de tension constante (TC). Le montage expérimental ultime a la figure suivante (Figure II.1) :

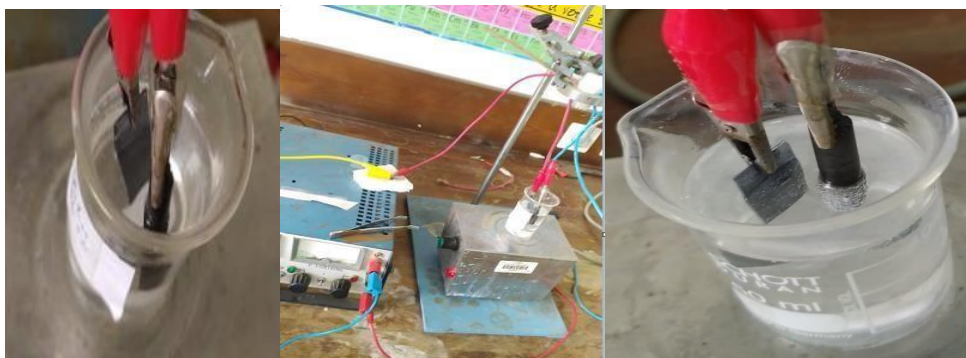


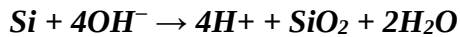
Figure II.1 : Montage expérimental du processus d'anodisation électrochimique

La méthode TC a été réalisée en utilisant des tensions allant de 20 à 40 volts. L'électrolytique solution $\text{PH}=2$ contenait un mélange de fluorure d'ammonium, glycérol, acide orthophosphorique 85% et eau distillée.

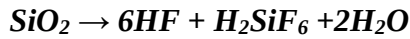
Deux différents béchers ont été utilisés pour préparer deux mélanges séparés. Le premier mélange contenait 25 ml de glycérol, 100 ml d'eau distillée et 80 ml d'acide ortho phosphorique. Le premier mélange avait un volume total de 205 ml. Le deuxième mélange contenait 13 grammes de Fluorure d'ammonium cristallin et 25 ml d'eau distillée. Ce mélange a été agité à 25° pendant 40 minutes dans une plaque chauffante pour dissoudre correctement la poudre de NH_4F dans l'eau. Puis un autre bécher a été utilisé pour préparer la solution électrolytique finale en prélevant 45 ml du premier mélange et 5 ml de solution du second mélange. Ainsi, la solution finale avait un volume total de 50 ml. Les expériences ont été réalisées à température ambiante. Toutes les mesures de volume ont été effectuées à l'aide de béchers de taille appropriée. Plusieurs expériences ont été réalisées à la fois par la méthode TC. La puissance l'alimentation utilisée était une alimentation (PAN 600-2A, Kikusui Electronics Corp.) qui est un DC source de courant. Le temps d'anodisation variait entre 30 minutes et 75 minutes à la température ambiante. Sous l'agitation à 200 tr /mn. Après chaque expérience, les échantillons ont été rincés avec de l'eau distillée et séchés et préserver dans des boîtes pour la caractérisation.

- **L'équation de l'attaque**

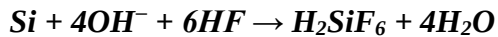
L'équation synthétique de la première partie de l'oxydation est la suivante :



La dissolution chimique se produit après l'oxydation de Si selon ce qui suit équations :



Toute la réaction se traduit par :



II.2 Caractérisations

II.2.1 Diffraction des rayons X

C'est une analyse non destructive par diffraction des rayons X est une technique puissante pour résoudre de nombreux problèmes industriels et technologiques dès lors que les matériaux considérés sont cristallins :

Elle peut être en effet utilisée pour le suivi de production dans une usine (contrôle de la qualité), dans les cimenteries, les fabriques de céramique, mais aussi dans l'industrie pharmaceutique. Cela sert notamment à vérifier que l'on a bien obtenu le produit sous la forme cristallographique désirée (polymorphisme) ou qu'on n'a pas fabriqué une autre molécule de même formule, mais de forme différente (isomérisme).



Figure II.2 : Diffractomètre D8 Bruker AXS du CDTA.

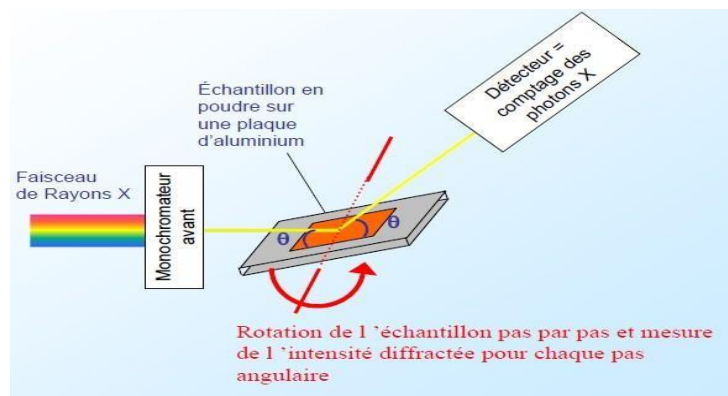


Figure II.3 : Schéma de principe du diffractomètre de rayons X étude en réflexion

Lorsque les rayons X entrent en contact avec la matière, plusieurs phénomènes peuvent se produire: elle est utilisée dans de nombreux domaines et différentes applications afin de vérifier la forme cristalline.

L'absorption (transformation de l'énergie absorbée en chaleur par la vibration du réseau).

- ✓ La transmission, fraction de rayons X qui n'interagit pas avec l'échantillon (utilisée en imagerie).
- ✓ La fluorescence, émission d'un rayonnement X secondaire lors de l'excitation du matériau par le rayonnement X incident utilisé pour déterminer la composition chimique des matériaux.

✓ La diffusion, phénomène consistant en un changement de direction d'une particule ou en l'émission d'un photon à la suite d'une collision avec un électron d'une orbitale atomique. Cette diffusion peut impliquer ou non un changement d'énergie. S'il n'y a pas de changement d'énergie, on parle de diffusion élastique (ou diffusion Rayleigh). Dans le cas contraire on parlera de diffusion inélastique (ou diffusion Compton).

II.2.2 Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) (Figure II.7) est l'une des techniques les plus répandues dans l'identification et l'analyse sur les semi-conducteurs. Cette technique permet d'identifier le comportement et les mouvements des macromolécules et la compréhension des mécanismes interfaciaux.



Figure II.4 : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.

La spectroscopie FTIR permet de mettre en évidence les spectres caractéristiques du SP formé en fonction des paramètres expérimentaux.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau.

Elle permet par détection de la fréquence de vibration de certaines liaisons (ou groupes) chimiques, d'effectuer une analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Le domaine infrarouge compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1}

II.2.3 Angle de contact

La mesure de l'angle de contact permet de démontrer la capacité d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. Cette méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur un substrat (Figure II.8), avec la surface du substrat. Elle permet de déterminer l'énergie de surface du liquide ou du solide. Elle permet aussi de différencier de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide-solide, et ainsi déduire le caractère hydrophile (petit angle $< 90^\circ$, grande énergie de surface) ou hydrophobe (grand angle $> 90^\circ$, faible énergie de surface) d'une surface.

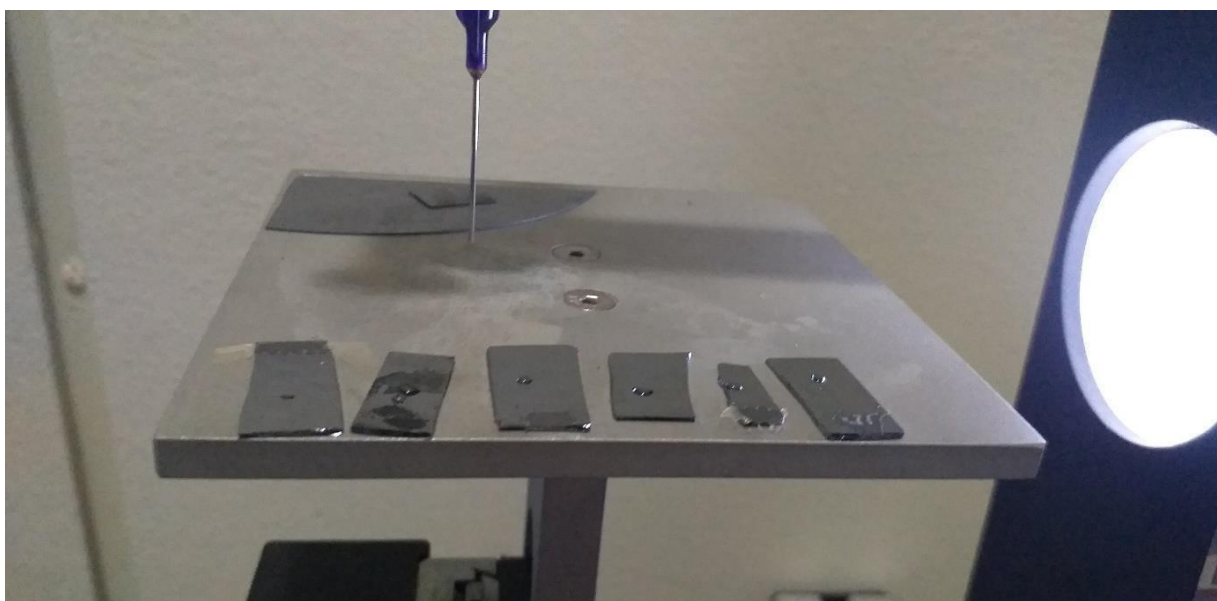


Figure II.5 : Photographie des échantillons avec la goutte d'eau DI (3 μ l).

La variation de ce paramètre dans le cas du SP dépend des interactions entre la chimie de la surface et le liquide.

Pour déterminer le caractère hydrophobe ou hydrophile des surfaces, on doit procéder à la mesure de l'angle de contact.

II.2.4 Voltamètre cyclique (VC)

L'une des méthodes les plus simples de caractérisation électrochimique des supercondensateurs est la voltampérométrie cyclique (ou Cyclo-Voltammétrie, abrégé en « CV »). Cette mesure est réalisée en imposant une variation linéaire cyclique du potentiel au système entre deux valeurs de potentiels U_{max} et U_{min} , à une certaine vitesse de balayage V , tout en mesurant le courant généré dans le système. L'observation des résultats s'effectue le plus souvent grâce au tracé de la courbe $I=f(U)$. L'une des mesures potentiodynamiques les plus importantes impliquées dans la caractérisation électrochimique d'un appareil est l'analyse de voltamètre cyclique (VC). Cette mesure implique essentiellement le balayage de l'électrode active dans un linéaire contre le temps. Cela diffère considérablement de la voltampérométrie linéaire à balayage car il y a un balayage de plus dans le sens inverse en cas de VC. La numérisation peut être effectuée pendant autant de cycles que nécessaire et le cycle résultant du meilleur tracé est pris pour analyse.

Cette méthode permet tout d'abord d'observer la fenêtre de stabilité du système. Par exemple, la stabilité de l'électrolyte est déterminée en balayant des plages de potentiels de plus en plus larges autour d'un potentiel stable, à une vitesse de balayage raisonnable.

L'apparition d'un courant en bordure de cette fenêtre signale ainsi qu'une réaction électrochimique intervient entre l'électrode et l'électrolyte, signalant dans la plupart des cas la dégradation de ce dernier. L'expérimentateur peut ainsi, à partir de ces résultats, déterminer une fenêtre de potentiels d'utilisation du système. Dans le cas des supercondensateurs, la capacité du système est facilement dérivable des informations livrées par la CV. Si la résistance de fuite reste limitée, on obtient la capacité du condensateur par intégration du courant selon l'équation suivante :

$$C = \frac{q}{U_{max}-U_{min}} + \frac{\int I(t). dt}{U_{max}-U_{min}} \dots \dots \dots \text{Éq II.1}$$

U_{max} : valeurs de potentiels MAX

U_{min} : valeurs de potentiels MIN

Dans le cas où le condensateur suit un comportement de circuit RC ou de condensateur idéal, le courant I reste relativement constant lors du balayage en charge et en décharge, on peut ainsi calculer la capacité suivant :

$$C = \frac{I_{+}-I_{-}}{2.V} \dots \dots \dots \text{Éq II.2}$$

II.2.5 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) constitue probablement l'une des méthodes les plus complètes d'études des supercondensateurs.

La SIE (ou EIS en anglais) autorise la détermination de l'impédance complexe d'un système électrochimique pour plusieurs valeurs de fréquence (Voir l'ANNEXE), permettant d'estimer par exemple la capacité, la résistance série voire de modéliser le système par son circuit électrique équivalent. [60]

La mesure de SIE est réalisée en appliquant à la cellule électrochimique une différence de potentiel sinusoïdale de faible amplitude ΔU à la pulsation ω autour d'un potentiel U_0 , correspondant souvent au potentiel de circuit ouvert. Cette différence de potentiel peut s'écrire par notation complexe $U(\omega) = U_0 + \Delta U \cdot e^{-j\omega t}$.

Si le système se comporte linéairement⁸, cette perturbation sinusoïdale génère un courant sinusoïdal de même pulsation, $I(\omega) = \Delta I \cdot e^{-j(\omega t + \varphi)}$ d'amplitude ΔI , déphasé de φ par rapport au signal d'entrée.

Chapitre III : Résultats et discussion

Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons décrit le mécanisme de formation du silicium poreux, Le présent chapitre est consacré aux résultats et des différentes interprétations.

III.1 Diffraction des rayons X

La technique non destructive la plus utilisée pour caractériser une structure cristalline est bien la diffraction de rayons X ou de neutrons, elle nous renseigne sur la densité des dislocations et leur distribution ainsi que sur la taille des cristallites, la contrainte interne. Couramment utilisée pour caractériser la couche poreuse, plus précisément le taux de cristallinité et le paramètre cristallin.

La structure cristalline du SP a été déterminée par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre D8 Bruker AXS du CDTA. Une analyse par diffraction des rayons X a été menée sur des échantillons du SP. La figure III.1, présente cinq pics intenses, trois pics les plus intenses est dû $\theta = 34,90^\circ$, $\theta = 53,50^\circ$, $\theta = 58,10^\circ$ du SP confirmant le maintien du caractère cristallin après porosification.

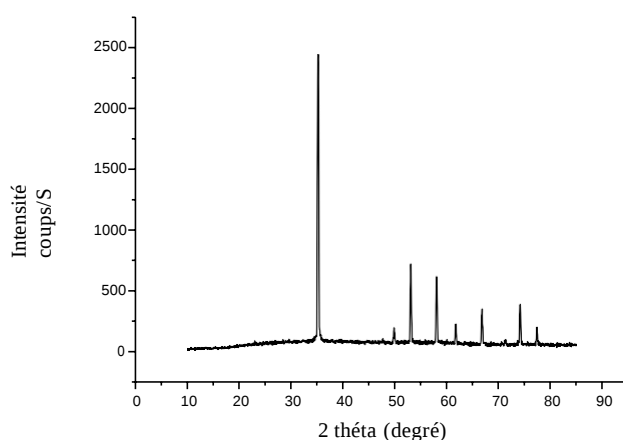


Figure III.1 : Spectre DRX du SP d'un échantillon

L'écart angulaire entre les deux pics indique une légère élongation du paramètre de maille du réseau cristallin dans le SP dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Cela est attribué aux contraintes liées à la présence de liaisons Si-H [86]. La différence de paramètre de maille résultant d'une éventuelle désorientation induirait un décalage entre les deux pics, décalage inférieur à la limite de résolution de la technique employée [87,86,85].

III.2 Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR)

Les spectres FTIR des structures obtenues sont représentés sur la figure III.2, montrent les liaisons Si-Hx (660, 900, 1125, 2140 cm^{-1}) qui deviennent plus apparents à partir de 30 minutes d'attaque. (Les autres spectres ne sont pas présents)

Le spectre FTIR du SP présenté sur la figure III.2, présente généralement quatre bandes, vers 660 cm^{-1} et 900 cm^{-1} attribuées aux vibrations de déformation des liaisons Si-H₂ (mode de torsion et en mode de cisaillement respectivement) [88]. Le signal intense vers 660 cm^{-1} est attribué aux vibrations des liaisons Si-H (mode de balancement) [89].

Après avoir effectué l'oxydation, l'apparition des bandes suivantes est observée (Figure III.2) : Vers 1017, 1120, 1125 cm^{-1} , attribuées aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques et les vibrations de cisaillement des liaisons Si-O-Si, respectivement [93,94].

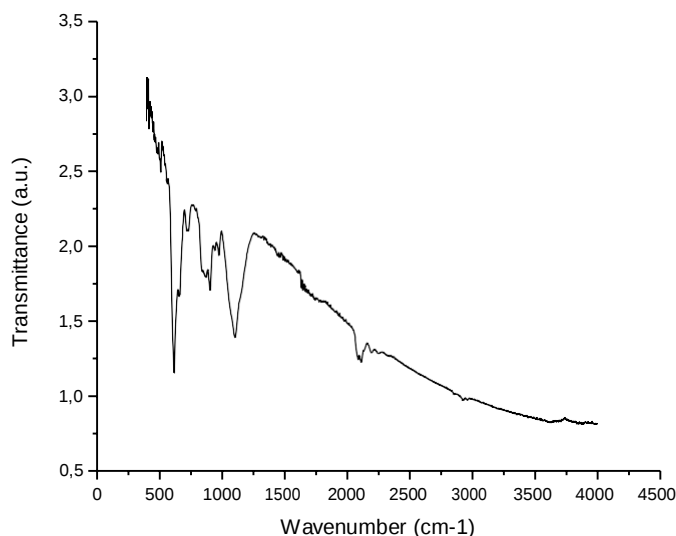


Figure III.2 : Spectres FTIR du SP. (20V ;30Min)

Enfin, un spectre autour de 2100, 2120 et 2140 cm^{-1} attribué aux vibrations d'élongation des liaisons SiH, SiH₂ et SiH₃ respectivement [90,91]. Le mode de déformation du groupement SiH₃ apparaît vers 860 cm^{-1} [92].

III.3 Angle de contact

Dans notre étude, l'angle de contact a été mesuré afin de confirmer l'efficacité des réactions chimiques établies en surface à chaque étape de fonctionnalisation. L'angle de contact a été déterminé en utilisant 3 μl d'eau DI à température de 20°C et un système de mesure GBX Digidrop contrôlé par un logiciel Visio drop, l'erreur de la mesure est estimée à 2°. Afin de déterminer le caractère hydrophobe ou hydrophile des surfaces, on doit procéder à la mesure de l'angle de contact.

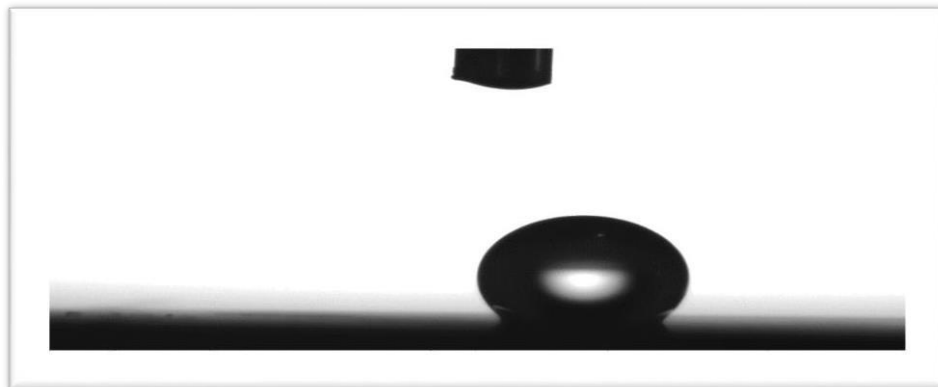


Figure III.3 : Photographie d'une goutte de 3 μl d'eau DI déposée sur la surface du SP (20V60mn 122.8°)

Le résultat obtenu (Figure III.3) représente l'angle de contact du SP qui est d'une valeur moyenne de 88.4° ce qui démontre le caractère hydrophile de la surface.

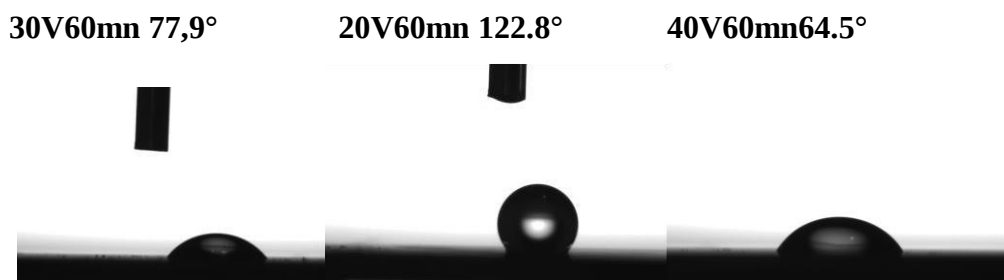


Figure III.4 : Mesures de l'angle de contact des surfaces de SP a différent voltage.

D'après les mesures de l'angle de contact (Figure III.4), nous remarquons que les structures ont une surface bien hydrophile (valeur moyenne de 88.4°). La valeur maximale (122.8°) est enregistrée après un temps d'attaque de 60 min. Au-delà de ce temps, on note une augmentation de l'angle de contact à 122.8° , probablement dû à l'augmentation des liaisons Si-H (Figure III.2).

L'angle de contact diminue car les pores s'élargissent créant un vide et de nouvelles structures à l'intérieur commencent à se former.

III.4 Caractérisation électrochimique

Les essais électrochimiques ont été réalisés à l'aide d'un équipement électrochimique « Autolab302N » menu de logiciel « NOVA 1.7 ». L'équipement permet d'imposer et de mesurer les signaux des potentiels et des courants. Il est piloté par un ordinateur doté de logiciels d'acquisition et de traitement des données (NOVA 1.7 et NOVA 2.1.4). Ces logiciels permettent d'introduire les conditions opératoires, de contrôler les essais électrochimiques, de tracer les différentes courbes et de calculer les paramètres électrochimiques. (Voir l'ANNEXE), présente l'équipement et la chaîne électrochimique utilisée. Les détails de la cellule électrochimique et les conditions opératoires sont regroupés en ANNEXE.

Dans ce travail deux techniques électrochimiques ont été utilisés : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la voltammétrie cyclique (VC).

III.5 Caractérisation par voltamétrie cyclique

La figure III.5 présente le voltammogramme cyclique obtenus sur la plaque de silicium poreux obtenu on appliquant un voltage de 20 V pendant 30 min en milieu H_2SO_4 0.5M. le domaine de balayage du potentiel pour la VC est de -1 jusque 1 V Ag/AgCl avec une vitesse de balayage de 15 mV/s.

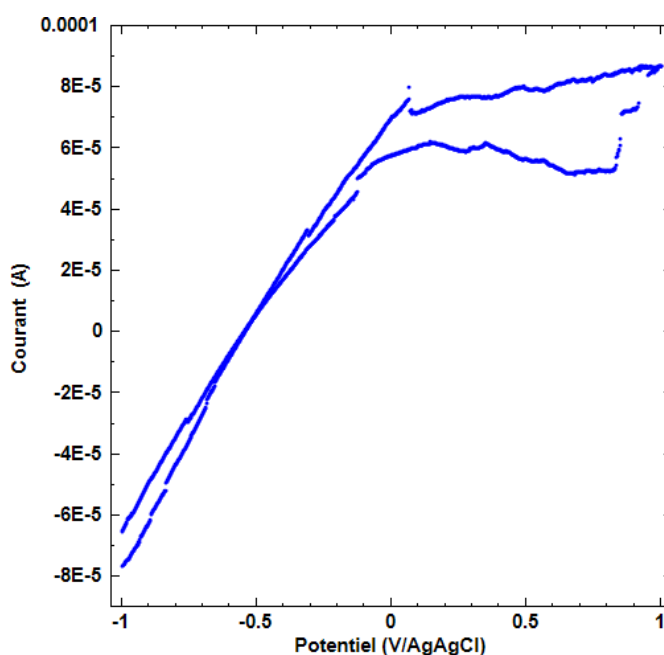


Figure III.5 : Voltammogramme cyclique de la plaque de SP (20V, 30 mn) ; la vitesse de balayage est 15 mV/s

Le voltammogramme obtenu après 50 cycles présente un système capacitif. On remarque l'absence totale des pics d'oxydo-réduction sur le voltammogramme cyclique obtenu. Ce phénomène est lié au système capacitif d'un supercondensateur. Le maximum du courant atteint des valeurs de l'ordre de 10^{-5} A. Le courant reste faible confirme que les plaques obtenues sont des plaques résistives. La SIE sera confirmé cette résistance des plaques. Ce comportement électrochimique peut être attribué au fait que l'interface électrode-électrolyte participe à la réaction et ainsi la matière active (silicium) est convertie en dioxyde de silicium-carbone (SiO_2). La valeur inférieure du courant est de l'ordre de 10^{-5} A due au fait que la surface de Si poreux est presque comme un isolant avec une résistance extrêmement élevée.

Le même comportement électrochimique a été observé pour les plaques de Si poreux obtenu par application d'un voltage de 20V pendant 60 min. La figure III.6 présente le votammogramme obtenu sur la plaque de Si poreux (20V ; 60 min). On remarque l'absence totale des pics des oxydants-réduction de silicium. L'allure de votammogramme (figureIII.6) obtenu conforme au système capacitif.

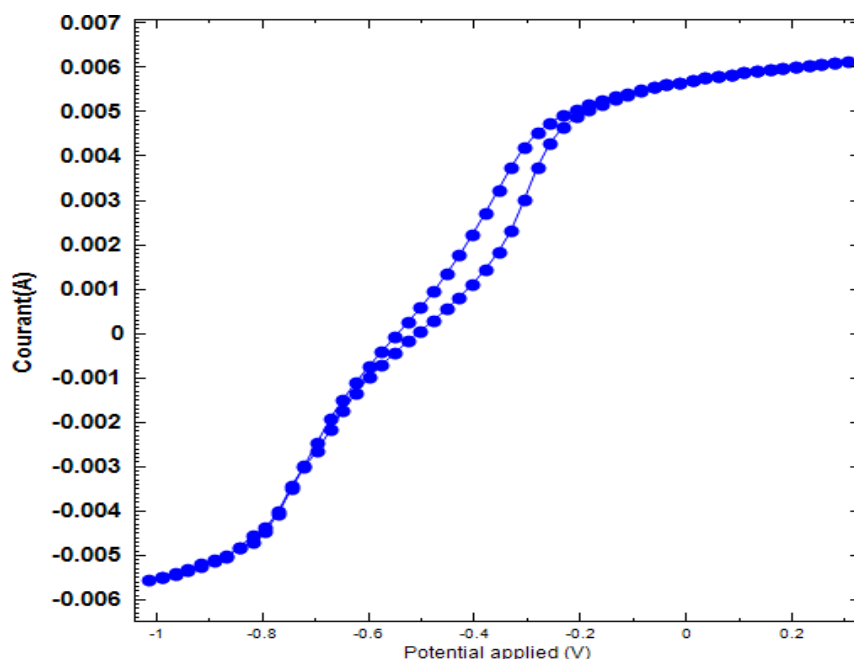


Figure III.6 : Voltammogramme cyclique de SP Mesure VC de cellules de (20V, 60mn) ; vitesse de balayage 15 mV/s.

III.6 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Dans les mêmes conditions opératoires (chaîne, cellule électrochimique solution H_2SO_4 à 0.5M). Des tests en SIE ont été effectués. Ces tests ont été réalisés après les tests de la voltammétrie cyclique de longue durée (50 cycles) sur les électrodes de Si poreux élaborées. Les mesures de SIE ont été réalisées dans un intervalle de fréquences comprises entre 10^5 Hz et 10^{-3} Hz autour du potentiel de circuit ouvert avec une amplitude de 10 mV. Les figures III.7-III.10 représentent les diagrammes de Nyquist obtenus pour le Si poreux à 20V pendant 30 min en milieu H_2SO_4 à 0,5M.

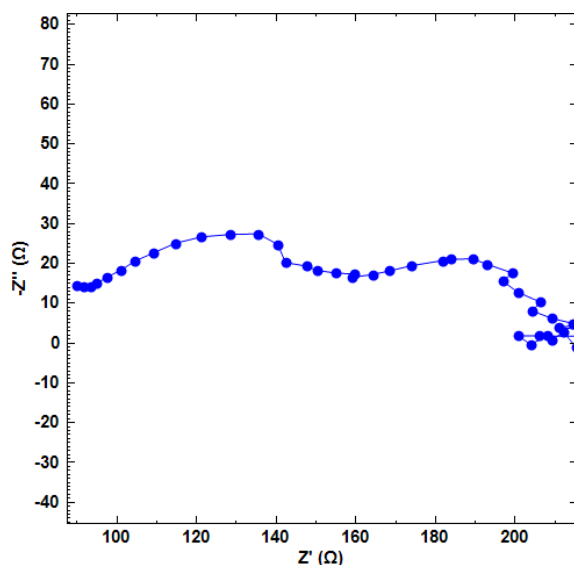


Figure III.7 : Diagramme de Nyquist de l'échantillon SP fabriqué (20V,30mn) avant cyclage.

Dans le milieu considéré H_2SO_4 à 0,5 M, le diagramme de Nyquist de l'électrode de Si poreux pour un voltage appliqué de 30V (Figure III.7) montre la présence de deux boucles, une à haute fréquence qui caractérise la couche de passivation formée sur la surface de Si poreux, la deuxième boucle est liée aux phénomènes d'interface Si/ H_2SO_4 à 0.5M SI à basse fréquences (figures III.7). Afin de mieux interpréter les diagrammes de SIE et de déduire les paramètres électrochimiques, nous avons assimilé les diagrammes obtenus par le circuit électrique équivalent convenable. Le tableau III.1 regroupe les paramètres électrochimiques obtenus.

Tableau III.1 : Paramètres calculés à partir de la spectroscopie SIE pour le silicium poreux (20V,30mn).

		1ère boucle		2ème boucle	
		Av/Cyclage	Ap/Cyclage	Av/Cyclage	Ap/Cyclage
Re (Ω)		83.19	-	155.94	-
Rp ($K\Omega \cdot cm^2$)		89.87	3.06	52.40	6.46
CPE	C(nF)	399.13	2.91	31.47. 10^{-3}	230.52
	N	0.87	0.86	0.89	0.87

Le circuit électrique équivalent montre la présence de deux boucles en série, chaque boucle est composée d'une résistance de l'électrolyte en série avec une résistance de polarisation et cette dernière elle est en parallèle avec un CPE (Figure III 8).

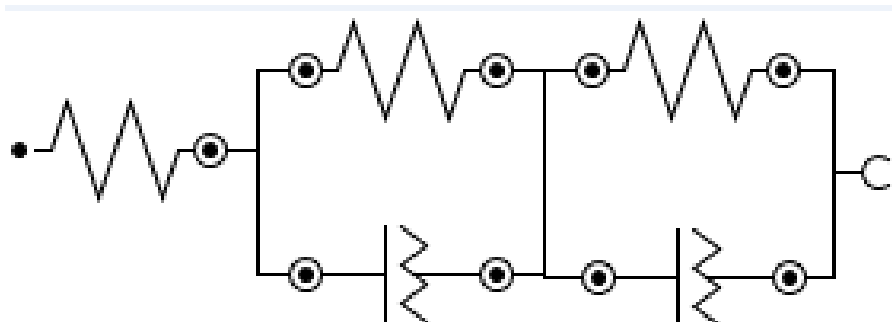


Figure III.8 Circuit électrique équivalent de SI poreux (20V ; 30 min)

Le diagramme de Nyquist (figure III.9) de l'électrode de Si poreux (20V ;30min) après votammétrie cyclique de longue durée, montre la présence de deux boucles capacitives, une boucle capacitive à haute fréquence et une deuxième à basses fréquence. On remarque que la résistance des plaques (20V ; 30 min) augmente après cyclage, ce teste confirme le test de la votammétrie cyclique.

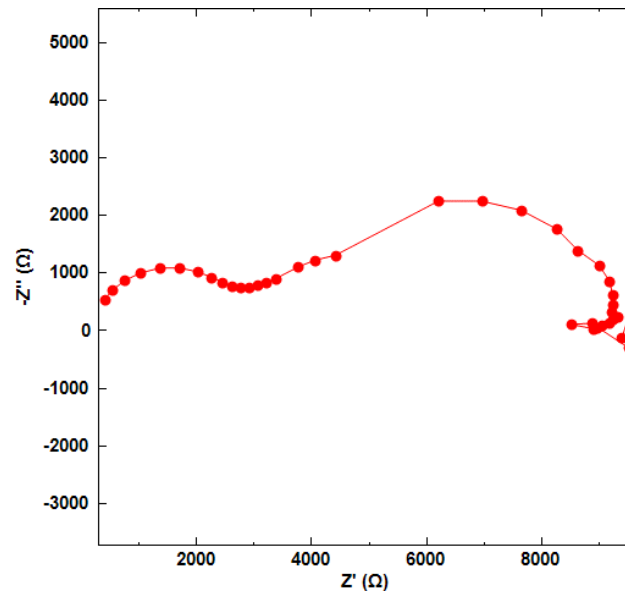


Figure III.9 : Diagramme de Nyquist de de SI poreux (20V, 30mn) après 50 cycle de VC.

La Figure III.8 présente le circuit électrique équivalent proposé (le même que le système avant cyclage). Les paramètres électrochimiques extraits à partir de deux boucles sont regroupés dans le tableau III.1.

On remarque après cyclage que l'électrode de silicium élaboré (20V, 30 min) présente les meilleures performances électriques et de corrosion puisque la résistance de polarisation des plaques testées augmente.

La même étude électrochimique a été suivie pour l'électrode de Si poreux de voltage appliqué de 20 V pendant 60 min. La figure III.10 représente le spectre d'impédance obtenu.

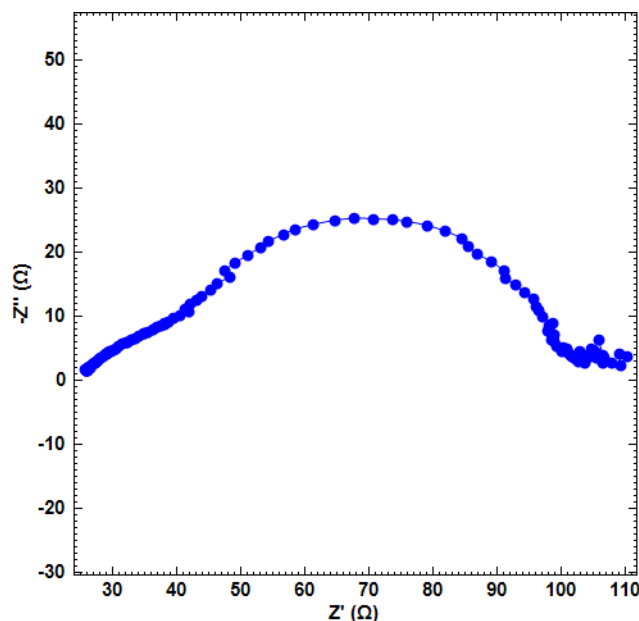


Figure III.10 Diagramme de Nyquist de SP (20V,60 mn) avant cyclage.

Le diagramme de Nyquist (Figure III.10) montre la présence d'une seule boucle, le diamètre de la boucle diminue avec l'augmentation de la durée d'application de voltage de 20V. Après cette durée la résistance des plaques diminue et le courant des plaques augmente et la porosité des plaques augmente. D'après l'étude électrochimique les plaques de Si élaborées à 20V pendant 60 min présente une meilleure performance électrique mais avec une faible résistance de l'électrode.

Après cyclage, (Figure III.11) la plaque de si poreux à 20V pendant 60 min présente une légère augmentation de la résistance des plaques après la voltammétrie cyclique de longue durée. Les performances électriques sont améliorées mais la résistance reste une résistance faible. L'augmentation de la durée (60 min) de l'application de voltage de 20V conduit à la dégradation de résistance des plaques de Si.

L'étude électrochimique montre clairement que les plaques élaborées à 20V pendant 30min sont des meilleures performances que les plaques élaborées à 20V pendant 60min. On propose d'utiliser les plaques de Si poreux (20V, 30min) dans l'application de supercondensateurs.

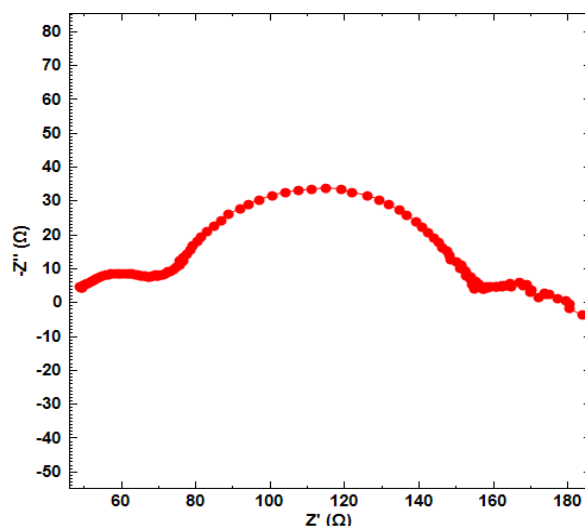


Figure III.11 : Diagramme de Nyquist de SP (20V,60mn) après cyclage

Conclusion

Nous avons présenté l'ensemble des conditions d'élaboration du SP ainsi que les caractérisations effectuées sur la couche poreuse du silicium. La méthode d'anodisation électrochimique utilisant la gravure électrolytique NH_4F la solution était extrêmement bénigne, rentable et offrait un contrôle flexible du poremorphologie. Les échantillons de silicium poreux ont été fabriqués efficacement en utilisant cette méthode et la morphologie et la structure des pores ont été efficacement contrôlées en contrôlant les divers paramètres de gravure de l'expérience. Comme, les courants et le temps de gravure ont augmenté, l'épaisseur des pores fabriqués a également augmenté. L'une des exceptions était que le moment optimal pour la porosité maximale était de 30 minutes plutôt qu'une durée plus longue qui nécessitait une enquête plus approfondie. Les analyses par FTIR ont démontré que la surface poreuse est hydrogénée ce qui lui confère un caractère hydrophobe qui est confirmé par la valeur élevée de l'angle de contact (122.8°).

Conclusion générale

Conclusion générale :

La méthode d'anodisation électrochimique utilisant la solution de gravure électrolytique NH_4F était extrêmement bénigne, rentable et offrait un contrôle flexible de la morphologie des pores.

Les échantillons de silicium poreux ont été fabriqués efficacement en utilisant cette méthode et la morphologie et la structure des pores ont été efficacement contrôlées via les paramètres de réaction de la gravure (densité de courant/temps). Il est remarqué qu'il y a un effet direct sur la porosité et les paramètres électriques appliqués, en augmentant la densité de courant, la porosité augmente l'épaisseur des pores fabriqués a également augmenté et vice-versa. L'une des exceptions était que le temps optimal pour la porosité maximale était de 20 minutes plutôt qu'un temps plus long qui nécessitait une enquête plus approfondie.

L'augmentation de la durée (60 min) de l'application de voltage de 20V conduit à la dégradation de résistance des plaques de SP. L'étude électrochimique montre clairement que les plaques élaborées à 20V pendant 30 min ont des meilleures performances que les plaques élaborées à 20V pendant 60 min. On propose d'utiliser les plaques de SP (20V, 30min) dans l'application de supercondensateurs.

References bibliographiques

- [1] N. N. Greenwood and A. Earnshaw(1984).Chemistry of the elements. Oxford (RU): Pergamon Press.
- [2]. M.B. delaMora, J.Bornacelli, R.Nava, R.Zanella, J.A.Reyes-Esqueda, J Lumin (2014). Appl. Surf. Sci 146 247–255
- [3]. H.A. Santos, L.M. Bimbo, B. Herranz, M.A. Shahbazi, J. Hirvonen, J. Salonen, J. Mater.Res(2013). Analyst 28 152–164.
- [4]. J. Charrier, A. Najar, P. Pirasteh (2013), Appl. Surf. Sci 283 828– 832
- [5]. A.V. Pavlikov, A.V. Lartsev, I.A. Gayduchenko, V.Y. Timoshenko, Microelectron(2012). Eng. 90 96–98
- [6]. N.F. Starodub, N.F. Slishek, I.V. Pylypenko, L.N. Pylypenko Nanotech 3 (2012) 311- 314
- [7]. B. Gupta, Y. Zhu , B. Guan, P.J. Reece, J.J. Gooding, (2013) . Analyst 138 3593-615
- [8] B. E. Conway, (1999). Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. Kluwer Academic/Plenum,
- [9] Cantecsystems, (Sep. 2007). “A brief history of supercapacitors,” Cantecsystems,.
- [10] T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada, and K. Kurihara, (Jun 1996) “Electric double-layer capacitor using organic electrolyte,” J. Power Sources, vol. 60, no. 2, pp. 239–247.
- [11] Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, and L. Zhang, (Jun. 2009). “Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review,” 2nd Int. Workshop Hydrog. Int. Workshop Hydrog., vol. 34, no. 11, pp. 4889–4899.
- [12] Y. Diab, (2009). “Etude et modélisation des supercondensateurs : Applications aux systèmes de puissance,”Mémoire de thèse, Université Claude Bernard, Lyon1.
- [13] T. Funaki, (2010). “Evaluating Energy Storage Efficiency by Modeling the Voltage and Temperature Dependency in EDLC Electrical Characteristics,” Power Electron. *IEEE Trans. On*, vol. 25, pp. 1231 – 1239.
- [14] P. Venet, (2007) “Amélioration de la sûreté de fonctionnement des dispositifs de stockage d’énergie,” Mémoire d’Habilitation à Diriger les Recherches, Université Claude Bernard, Lyon 1.
- [15] R. Chaari, O. Briat, J. Y. Deletage, E. Woïrgard, and J.-M. Vinassa, (2011). “How supercapacitors reach end of life criteria during calendar life and power cycling tests,” *Microelectron. Reliab.*, vol. 51, no. 911, pp. 1976 – 1979,.
- [16] C. Portet, P. L. Taberna, P. Simon, E. Flahaut, and C. Laberty-Robert, (Jul. 2005). “High power density electrodes for Carbon supercapacitor applications,” *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 20, pp. 4174–4181.
- [17] Maxwell Technologies, (2007) “Application Note : Maxwell Technologies, BOOSTCAP Energy Storage Modules, Life Duration Estimation.
- [18] N. Rizoug, (2006) “Modélisation électrique et énergétique des supercondensateurs et méthodes de caractérisation : Application au cyclage d’un module de supercondensateurs basse tension en grande puissance,” Mémoire de thèse, Ecole Centrale de Lille, France.

- [19] Maxwell Technologies, (Jan-2005) “Gateway to a New Thinking in Energy Management - Ultracapacitors,” San Diego.
- [20] A. J. Bard and L. R. Faulkner, (2000) *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley.
- [21] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, and R. Méallet-Renault, (2014). *Electrochimie, des concepts aux applications*. Paris : Dunod.
- [22] F. Thissandier, A. Le Comte, O. Crosnier, P. Gentile, G. Bidan, E. Hadji, T. Brousse, and S. Sadki, (2012). “Highly doped silicon nanowires based electrodes for micro-electrochemical capacitor applications,” *Electrochem. commun.*, vol. 25, no. 1, pp. 109–111.
- [23] R. Lin, P.-L. Taberna, S. Fantini, V. Presser, C. R. Pérez, F. Malbosc, N. L. Rupesinghe, K. B. K. Teo, Y. Gogotsi, and P. Simon, (2011) “Capacitive Energy Storage from -50 to 100 C Using an Ionic Liquid Electrolyte,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, no. 19, pp. 2396–2401.
- [24] C. Masarapu, H. F. Zeng, K. H. Hung, and B. Wei, (2009). “Effect of Temperature on the Capacitance of Carbon Nanotube Supercapacitors,” *ACS Nano*, vol. 3, no. 8, pp. 2199–2206.
- [25] X. Liu and P. G. Pickup, (2008) “Performance and low temperature behaviour of hydrous ruthenium oxide supercapacitors with improved power densities,” *Energy Environ. Sci.*, pp. 494–500.
- [26] G. Gouy, (1910). “About the electric charge on the surface of an electrolyte,” *J. Phys.Theor. Appl.*, vol. 9, pp. 457–468.
- [27] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, and E. Frackowiak, (2014). “Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 14, pp. 2219–2251.
- [28] A. Burke, (2000). “Ultracapacitors: Why, how, and where is the technology,” *J. Power Sources*, vol. 91, no. 1, pp. 37–50,
- [29] C. Pean, B. Daffos, B. Rotenberg, P. Levitz, M. Haefele, P. L. Taberna, P. Simon, and M. Salanne, (2015). “Confinement, Desolvation, and Electrosorption Effects on the Diffusion of Ions in Nanoporous Carbon Electrodes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 39, pp. 12627–12632.
- [30] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P. L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, (2008). “Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 9, pp. 2730–2731.
- [31] J.-C. Lassègues,(2001) “Supercondensateurs, (2001)” *Tech. L’ingénieur*.
- [32] B. E. Conway, (1999). *Electrochemical Supercapacitors - Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York.
- [33] T. Brousse, D. Belanger, and J. W. Long, (2015). “To Be or Not To Be Pseudocapacitive?,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 5, pp. A5185–A5189.

- [34] D. P. Dubal, O. Ayyad, V. Ruiz, and P. Gómez-Romero, (2015). “Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 7, pp. 1777–1790.
- [35] A. Du Pasquier, I. Plitz, S. Menocal, and G. Amatucci, (2003). “A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications,” *J. Power Sources*, vol. 115, no. 1, pp. 171–178.
- [36] E. Lebègue, T. Brousse, J. Gaubicher, R. Retoux, and C. Cougnon, (2014). “Toward fully organic rechargeable charge storage devices based on carbon electrodes grafted with redox molecules,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 23, p. 8599.
- [37] NAMISNYK, Adam Marcus. (2003). A Survey of electrochemical supercapacitor technology. Sydney: s.n.
- [38]. A. Ulhir, (1956). *Bell Syst. Tech. J.* 35 333-347
- [39]. D.R. Turner, (1958). *J Electrochem Soc.*, 105 402-408.
- [40]. C. S. Fuller. and J. A. Ditzenberger, J. (1956). *Appl. Phys.*, 27544-553.
- [41]. Y. Watanabe and T. Sakai, *Rev. (1971). Electron. Commun. Labs.* 19 899
903
- [42]. M. J. J. Theunissen, *J. Electrochem. Soc.*, 119 351-360
- [43]. K. Imai and Y. Watanabe, (1972) (1981). *Analytica Chimica Acta*, 130 377-383
- [44]. N. J. Thomas, J. R. Davis, J.M. Keen, J. G. Castledine, D. Brumhead, M. Goulding, J. Alderman, J. P. G. Farr L. G. Earwaker, J. L. Ecuyer, I. M. Sturland and J. M. Cole, (1989). *IEEE Electron. Device Lett.*, 10 129-131
- [45]. L. T. Canham, (1990). *Appl. Phys. Lett.*, 57 1046-1048
- [46]. L.T. Canham, M.R. Houlton, W.Y. Leong, C. Pickering and J.M. Keen, (1991). *J. Appl. Phys.* 70 422-431
- [47]. K. Imai. (1981). *Solid-State Electron* 24, p. 159
- [48]. A.G. Cullis, L.T. Canhm, (1991). *Nature*, Vol 353, pp335
- [49]. V. Lehmann and U. Gösele, (1991). Porous Silicon Formation: a quantum wire effect, *Applied Physics Letters*, Vol.58, pp856.
- [50]. J.-C. Vial and J. Derrien, (1994). *Porous Silicon Science and Technology* Springer Verlag, Berlin,.
- [51]. N. Koshida, (1992). Photoluminescent and electroluminescent properties of porous silicon, *Nanotechnology*, N°3, pp192-195.
- [52]. S. Bastide, M. Cuniot, P. Williams, N. Le Quang, D. Sarti, and C. Levy-Clement, (1994) « The effect of porous silicon on the emitter of a photovoltaic cell”, *Proc. 12th European Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Amsterdam, 780-783.
- [53]. A. Foucaran, F. Pasca-Delannoy, A. Giani, A. Sackda, P. Combette, A. Boyer, (1997) Porous silicon layers used for gas sensor applications, *Thin Solid Films*, Vol. 297, p. 317.

- [54]. S. Belhousse, R. Boukherroub, S. Szunerits, N. Gabouze, A. Keffous, S. Sam and A. Benaboura, (2010) "Electrochemical grafting of poly (3-hexylthiophene) on porous silicon for gas sensing ". Surface and Interface Analysis, 42, 1041–1045.
- [55]. N. Gabouze, S. Belhousse, H. Cheraga, (2005) « CH_x-porous silicon structures for gas sensing applications ». Phys. Stat. Sol. (c), N9, pp. 3449-3452.
- [56]. R. Angelucci, A. Poggi, L. Dori, A. Tagliani, G. C. Cardinali, F. Corticelli, M. Marisaldi, (2000) "Permeated porous silicon suspended membrane as sub-ppm benzene sensor for air quality monitoring". Journal of porous materials, Vol 7, pp. 197-200.
- [57]. O. Bisi et al. (2000) Surface Science Reports, 38 1-126. V.
- Torres-Costa, F. Agullo- Rueda, R. J. Martin-Palma, J. M. Martinez- Duart, (2005) Porous silicon optical devices for sensing applications, Optical Materials 27 1084-1087 Finny.
- P. Mathiey, Evalglyn.C. Alocilja, (2005). Porous silicon-based biosensor for pathogen detection, Biosensors and Bioelectronics, 20 1656-1661
- G. Cullis, L. T. Canham and P. D. J. (1997) Calcott, the structural and luminescence properties of porous silicon, J. Appl. Phys. Vol 82, No 3.
- [58]. L. T. Canham, (1990). Appl. Phys. Lett. 57, 1046
- [59]. A. Jane, R. Dronov, A. Hodges, N.H. Voelcker, (2009) Trends Biotechnol, 27 230-23
- [60]. V. S.-Y. Lin, K. Motesharei, K.P.S. Dancil, M. J. Sailor, M. R. Ghadiri, (1997) Science 278 840-843
- [61]. S. Chan, P.M. Fauchet, Y. Li, L.J. Rothberg, B.L. Miller, (2000) Phys. Status Solidi A- Appl. Res. 182 541–546.
- [62]. C. Pacholski (2013). Sensors 13 4694-4713
- [63]. H. Zhang, Z. Jia ,X. Lv , J. Zhou, L. Chen, R. Liu, J. Ma, (2013) Biosens Bioelectron 4489–94
- [64]. C. C. Striemer, R. T. Gaborski, J.L. McGrath, P. M. Fauchet, (2007). Nature, 445 749-753
- [65]. M. Kilpelainen, J. Monkare, M.A. Vlasova, J. Riikonen, V.P. Lehto, J. Salonen, K. Järvinen, K. H. Herzig, Eur. J. Pharm (2011). Biopharm 77 20- 5.
- [66] D.J. Savage, X. Liu, S.A. Curley, M. Ferrari, R.E. (2013) Serda, Curr Opin Pharmacol. 13 834-841
- [67]. F.P. Mathew and E.C. (2005). Alocilja, Biosens Bioelectron, 20 (2005) 1656–1661
- [68]. O. Meskini , A. Abdelghani, A. Tlili, R. Mgaïeth, N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, (2007) Talanta 71 1430–1433
- [69]. A. M. Rossi, L. Wang , V. Reipa, T.E. Murphy, (2007) Biosensors and Bioelectronics 23 741–745
- [70]. M. Dribek ,(2010). « Etude et réalisation de nanostructures photoniques à base de silicium poreux chimiquement fonctionnalisé en vue d'une application biocapteur » Thèse de doctorat de l'université de rennes 1,
- [71]. N.F. Starodub, N.F. Slishek, I.V. Pylypenko, L.N. (2012). Pylypenko Nanotech 3 311-314
- [72]. B. Gupta, Y. Zhu , B. Guan, P.J. Reece , J.J. Gooding, (2013). Analyst 138 3593-615
- [73]. JH Park, L Gu, G von Maltzahn, E Ruoslahti, S.N. Bhatia, M.J. Sailor, (2009) Nature Mater 8 331-336

- [74]. M Xue, X. Zhong, Z.Shaposhnik, Y.Qu , F.Tamanoi,X. Duan, J.I. Zink . J Am(2011). Chem Soc.133 8798-801
- [75]. E.C. Wu, J.S. Andrew, L. Cheng, W.R. Freeman, L. Pearson, M.J. Sailor. (2011) Biomaterials 32 1957-66.
- [76]. A.S.W. Goh, A.Y.F. Chung, R.H.G. Lo, T.N. Lau, S.W.K. Yu, M. Chng,Int J Radiat Oncol(2007) Biol Phys 67 786-92.
- [77]. H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen. (2002) Mater Sci Eng 39 93-141.
- [78]. N. Koshida and H. Koyama, Jpn. J. (1992). Appl. Phys. 130 373-375
- [79]. R.W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov and R.P. Vasquez, (1992) Appl. Phys. Lett. 60995-997
- [80]. D. Rüter, T. Kunze, W. Bauhofer, (1994) *App. Phys. Lett.*, 64 3006-3008
- [81]. D. Dimovamalinovska, M. Sendovavassileva, N. Tzenov, M. Kamenova, (1997). Thin Solid Films297 9-12.
- [82]. H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen and G. Hasse, (2002) Mater. Sci. Eng., R,39, 93 – 141
- [83]. K. W. Kolasinski, (2005) Curr. Op. Solid State & Mater.Sci. 9 73-83
- [84]. S. Boughaba and K. Wang, (2006). Thin Solid Films 497 83-89
- [85] M. Baerjee, E. Bontempi, A.K. Tyagi, S. Basu, H. (2008) Saha, Appl.Surf. Sci.254 1837–1841
- [86] M. Jayachandran, M. Paramasivam, K.R. Murali, D.C. Trivedi, M. Raghavan, (2001) Mater. Phys. Mech.4 143–147
- [87] R. Cisneros, H. Pfeiffer, and C. Wang, (2010) Nanoscale Res Lett.; 5(4): 686–691
- [88] Salcedo, W. J., Fernandez, F. J. R., Galeazzo, E., Dantas Michel, O. (1997) Brazilianjournal of Physics, V.27, 158-161.
- [89] Chazalviel, J.-N., Ozanam, (1997) F..In EMIS Datarev.Ser. 18..
- [90] Gupta, P., Colvin, V. B., George, S.(1988), M.,Physical Review B, “,V.37, n°148234-8243.
- [91] Dietrich, R., Grobe, J., Feld, H., (1995). Journal of Molecular Structures, V.349, 109-112
- [92] Sreejith, K., Pillai, C. G. S., (2006) Applied Surface Science, V.252, n°4, ,8399-8403.
- [93] Samadi - Maybodi,A., Atashbozorg,E., (2006)Talanta,V.70, n°4, ,756-760.
- [94] Tomozawa, M., Hong, J. W., Ryu, S. R., (2005) Non-Crystal Solids, V.351, n°12-13,1054-1060.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Présentation du CDTA

Le Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) est un établissement public à caractère scientifique et technologique (EPST). Il a été créé en 1982 en tant que Centre de Développement des Techniques Avancées. Le centre est implanté géométriquement à Baba Hassan sur une surface de 14000 m² (figure II.1).



Figure I.1 : Photographie de l'entrée du CDTA

Le CDTA a pour mission essentielle de mener des actions de recherche scientifique, d'innovation technologique, de valorisation et de formation dans les domaines des sciences et des technologies de l'information, des technologies industrielles et de la robotique, des dépôts et des traitements des matériaux.

Les projets de recherche sont exécutés par vingt-quatre (24) équipes de recherche organisées au sein de (05) divisions de recherche qui sont :

- La microélectronique et la nanotechnologie
- L'architecture des systèmes et le multimédia
- La productique et la robotique,
- Les Milieux ionisés et Lasers où on a effectué notre travail.
- La télécommunication.

ANNEXE 2 : Matériel

Nous donnons dans cette partie une description générale du matériel et des méthodes utilisées durant notre travail.

II.2.1 Appareillage

- ❖ Ultrason
- ❖ Etuve réglable
- ❖ Agitateur magnétique
- ❖ Balance de précision
- ❖ Haute chimique
- ❖ DRX
- ❖ FT-IR
- ❖ AUTOLAB
- ❖ Générateur

II.2.2 Verrerie et autre matériels

- ❖ Bêchers gradués
- ❖ Epprouvettes graduées
- ❖ Pissette
- ❖ Pince
- ❖ Spatules
- ❖ Erlenmeyers
- ❖ Fioles jaugées
- ❖ Verres de montres
- ❖ Entonnoir
- ❖ Lunettes de sécurité



Figure 2.2 : Ultrason de marque Reverberi



Figure 2.3 : Haute chimique

ANNEXE 3: Montage électrochimique

3.1 Chaîne électrochimique

Les essais électrochimiques ont été réalisés à l'aide d'un équipement électrochimique « Autolab302N » menu de logiciel « NOVA 1.7 ». L'équipement permet d'imposer et de mesurer les signaux des potentiels et des courants. Il est piloté par un ordinateur doté de logiciels d'acquisition et de traitement des données (NOVA 1.7 et NOVA 2.1.4). Ces logiciels permettent d'introduire les conditions opératoires, de contrôler les essais électrochimiques, de tracer les différentes courbes et de calculer les paramètres électrochimiques. La figure II.1 présente la chaîne électrochimique utilisée.

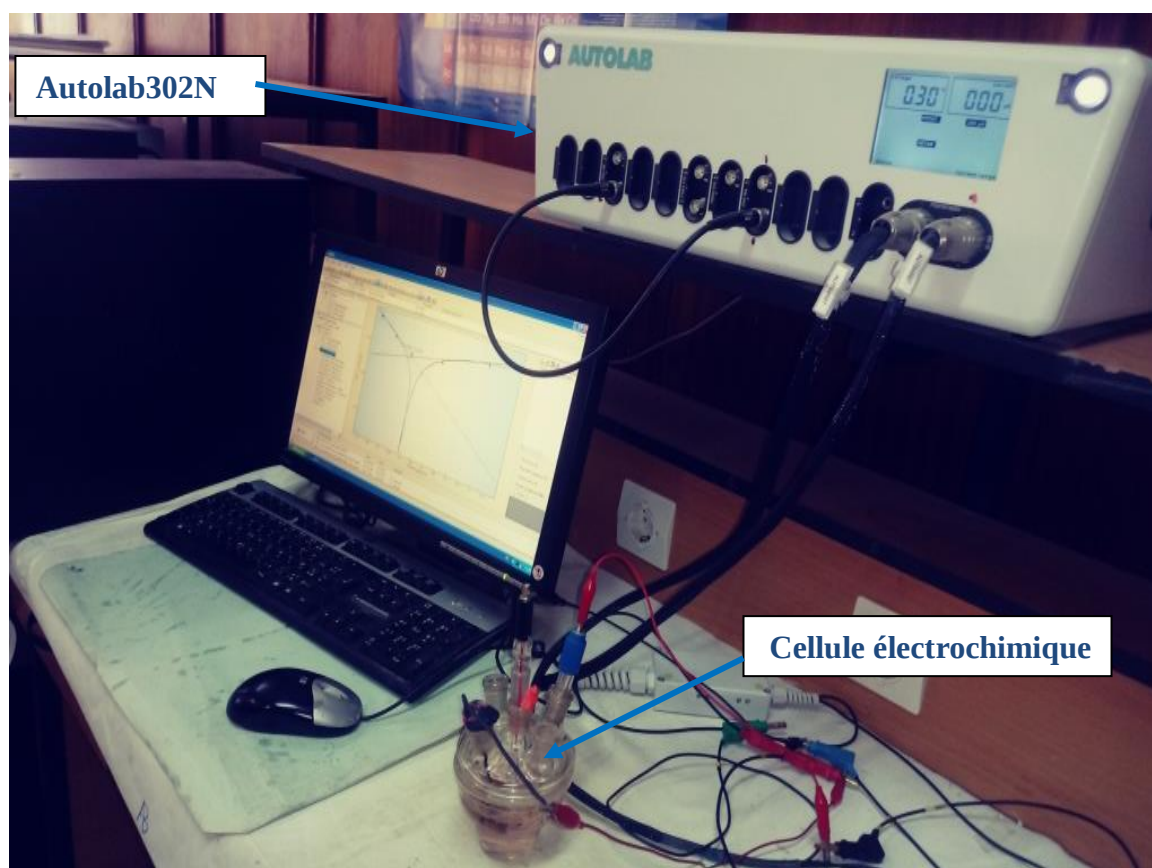


Figure.3.1. Chaîne électrochimique

3.2 Cellule électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule en verre pyrex d'une contenance 100 ml (figure II.2). La cellule est munie d'un couvercle à cinq cols permettant d'introduire l'électrode de travail, l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire.

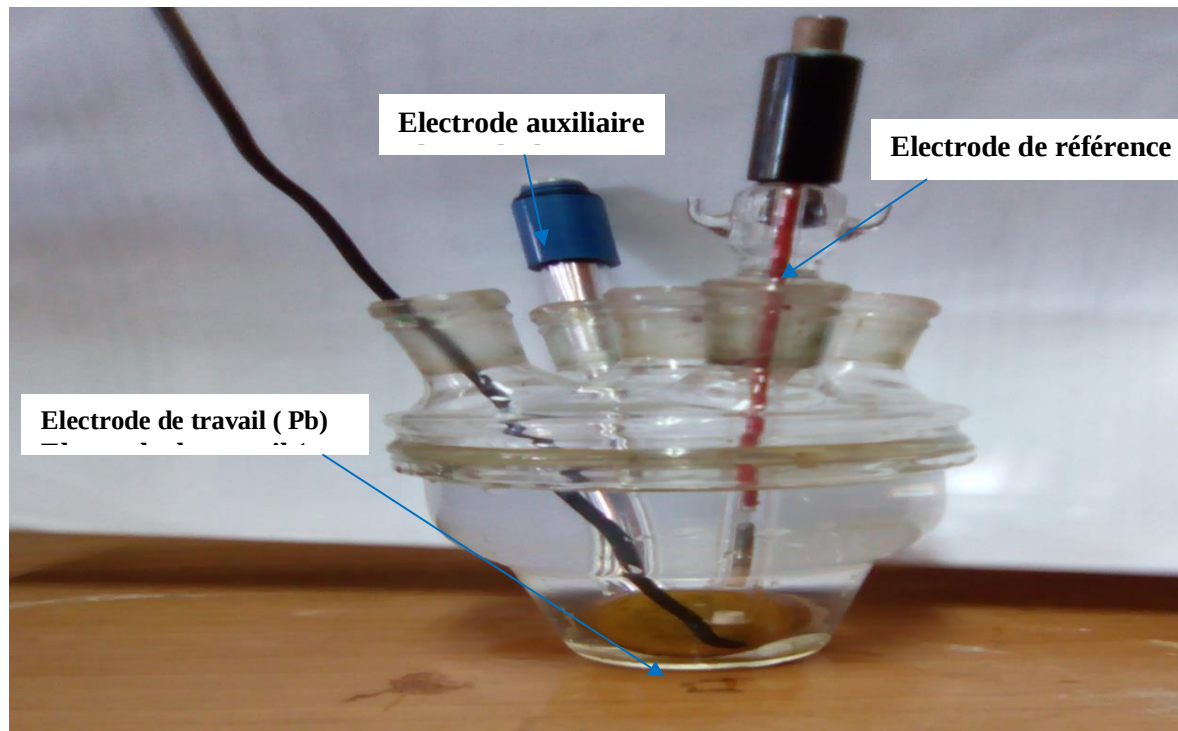


Figure.3.2. Cellule électrochimique à trois électrodes

Electrode de travail : est un métal Silicium

Electrode auxiliaire : est une plaque de platine de 0.48 cm^2 . Elle permet d'imposer le courant qui traverse la cellule, et elle est placée en parallèle à l'électrode du travail pour obtenir une bonne homogénéité du champ électrique et une répartition uniforme du courant.

Electrode de référence : l'électrode utilisée est de Ag/AgCl Celle-ci présente un potentiel de $+0.21 \text{ V}$ par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH). Elle permet de mesurer ou de contrôler le potentiel de l'électrode de travail. Elle est placée près de l'électrode de travail ($\approx 2 \text{ mm}$) dans le but de minimiser la chute ohmique provoquée par l'électrolyte.

3.3 Solutions utilisées

- **Solution d'acide sulfurique à $0.5M$** : cette solution a été préparée à partir de l'acide sulfurique concentrée (98%) et l'eau distillée.