

*République Algérienne Démocratique et populaire*  
*Ministère de l'enseignement supérieur et de la*  
*Recherche scientifique*



*Université M'Hamed Bouguerra Boumerdes*  
*Faculté des Sciences*  
*Département de Chimie*  
*Chimie et environnement*

*Présenté dans le cadre de l'obtention du diplôme de Master*  
*en Chimie et Environnement*

*Thème:*

*La caractérisation de la ségrégation du silicium*  
*monocristallin par des méthodes*  
*électrochimiques*

*Réalisé par:*

*Halimi Hanifa*  
*Bourkaib Nadjat*

*Présenté devant le jury:*

<i>Mr. Hammadi Mouhamed</i>	<i>Prof/ UMBB</i>	<i>Président</i>
<i>Mr. Bounoughaz Moussa</i>	<i>Prof/UMBB</i>	<i>Promoteur</i>
<i>Mme. Moussaoui Saida</i>	<i>MCB/UMBB</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>Mme. Hamdani Souad</i>	<i>MCB/UMBB</i>	<i>Examinatrice</i>

*Soutenu le 20 Juin 2016*

## *Remerciement*

*Nos remerciements, avant tous, à notre DIEU « ALLAH » tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a données durant ces longues années d'études afin que nous arrivons à ce stade.*

*Ce travail de mémoire a été réalisé au laboratoire au niveau de bloc I de la faculté des Sciences d'Université M'Hamed Bouguerra-Boumerdes dirigé par Monsieur le Professeur **MOUSSA BOUNOUGHAZ***

*En tout premier lieu on tient à remercier le professeur **MOUSSA BOUNOUGHAZ** qui nous a formées pendant notre mémoire. Sans lui ce travail n'aurait pas été possible. Merci beaucoup pour la confiance que vous nous avez accordée ainsi que pour vos encouragements qui nous ont aidées à mener à bien notre projet.*

*Nous adressons nos remerciements les plus vifs aux membres de jury : le professeur **HAMADI MOUHAMED** d'avoir accepté de présider ce jury, ainsi que Mme. **HAMDANI SOUAD** et Mme. **MOUSSAOUI SAÏDA** que nous remercions pour l'intérêt qu'ils portent à nos travaux en acceptant de faire partie du jury.*

*Nadjet & Hanifa*



# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à,*

*A mon père et à ma mère,  
Aucun mot ne saurait témoigner de grands égards à mes  
parents.*

*Je souhaite que Dieu préserve une longue  
vie et le sourire pour lui.*

*A mon frère Hocine et sa femme,  
Pour leurs temps d'avoir à supporter ma vie et mon travail.*

*A mes sœurs Rachida, Samia, Souad et Fatma Zohra et leurs  
maries,*

*Pour leurs patiences avec moi, leurs soutiens, leur affection et  
leurs encouragements.*

*A mes neveux et mes nièces*

*Au, triplet des girls, Souhila, Samia et Nora,  
Pour leurs sourires et leur compagnie enviable. Une pensée  
particulière à ces moments délicieux passés ensemble et à leurs  
lots de bêtises.*

*Une spéciale dédicace à ma chère cousine Naziha,  
Qui m'a orientée et m'a encouragée.*

*Sans citer de noms, que mes cousines, mes amis et mes  
collègues de trouvent en ces quelques mots, l'expression de mes  
plus sincères remerciements, pour avoir m'aider ou tout  
simplement, pour m'avoir écoutée.*

*Enfin, je terminerai en dédiant ma belle famille.*

*Nadjet,*

## Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes très chères pères AHMED et HAMID, ma chère mère, mes chères grande parents et ma tante WAHIBA, qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin*

*Ma chère sœur NADJA, mes chères frères BOUALEM, KARIM et RADOINE.*

*Toute ma famille et ma belles famille, mes oncles surtout « ABD ELKADER », mes tantes WAHIBA, FATMA et SALMA, mes cousins surtout YOUNES qui m'a aidé, sans oublier mes chères cousines (R, A, S, N, H), mon binôme*

*NADJET, mes chères amies : SOUHILA, MANE, LAHRA et NOUA*

*Tous ceux qui ont collaborés de la promotion master 2015\_2016.*

*Tous ceux que j'aime et respecte*

*Hanifa*



**Sommaire:**

**Liste des tableaux**

**Liste des figures**

**Liste des symboles**

**Liste des abréviations**

**Introduction..... 1**

**Chapitre I : Etude bibliographique**

I.1.Généralités sur le silicium..... 3

I.1.1.Origine du silicium..... 3

I.1.2.Historique du silicium..... 4

I.1.3.Propriétés du silicium..... 5

I.1.3.1.Etat naturel..... 5

I.1.3.2.Propriétés chimique..... 5

I.1.3.3.Propriétés physique..... 6

I.1.3.4.Propriétés électronique..... 6

I.1.3.5.La corrosion..... 7

I.1.3.5.1.définition..... 7

I.1.3.5.2. Principales formes de corrosion.....	7
I.1.4. Production industrielle du silicium.....	9
I.1.4.1. Production du silicium de qualité métallurgique.....	9
I.1.4.2. Production du silicium de haute pureté.....	10
I.1.5. Utilisation du silicium.....	11
I.2. Les cellules photovoltaïques en silicium.....	13
I.2.1. Historique.....	13
I.2.2. Processus de fabrication.....	13
I.2.3. Principe de fonctionnement.....	15
I.2.4. L'utilisation de silicium dans l'industrie PV.....	16
I.2.5. Impact environnemental.....	17
I.3. Technique d'étude.....	17
I.3.1. Potentiel d'abandon.....	17
I.3.2. Courbes de polarisation.....	19
I.3.3. Résistance de polarisation.....	19
I.3.4. Méthode de Tafel.....	20
I.3.5. Voltammétrie cyclique.....	21
I.3.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	23
I.3.6.1. Principe.....	23
I.3.6.2. Représentation dans le diagramme de Nyquist.....	25

I.3.6.3.Représentation dans le diagramme de Bode.....	26
I.3.7.Chronoampérométrie.....	27
I.3.8.Chronopotentiométrie.....	27
I.3.9.Coulométrie.....	28
<b>Chapitre II :</b>	<b>Méthodes expérimentales</b>
II.1.Electrodes et électrolytes.....	30
II.1.1.Élaboration de l'électrode de travail.....	30
II.1.2.Milieus d'étude.....	31
II.2.Appareillage.....	31
II.2.1.Cellule électrochimique.....	31
II.2.2.Les électrodes.....	32
II.3.Procédure.....	33
II.3.1.Mesure du potentiel d'abandon.....	33
II.3.2.Voltammétrie cyclique.....	33
II.3.3.Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	33
II.3.4.Courbe de polarisation (Tafel).....	34
II.3.5.Chronopotentiométrie.....	34

---

<b>Chapitre III :</b>	<b>Résultats et discussion</b>
III.1.Potentiel de corrosion.....	35
III.1.1.Milieu NaCl 3.5% .....	35
III.1.2.Milieu NaCl 3.5% acidifié avec le HCl à pH=3.....	36
III.2. Voltammétrie cyclique.....	38
III.2.1.Milieu NaCl 3.5% .....	38
III.2.2.Milieu NaCl 3.5% acidifié avec le HCl à pH=3.....	40
III.3.Courbe de polarisation potentiodynamiques (Tafel).....	42
III.3.1.Milieu NaCl 3.5% .....	42
III.3.2.Milieu NaCl 3.5% acidifié avec le HCl à pH=3.....	46
III.4.Chronopotentiométrie.....	50
III.4.1.Milieu NaCl 3.5% .....	50
III.4.2.Milieu NaCl 3.5% acidifié avec le HCl à pH=3.....	51
III.5. Mesures par la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	52
III.5.1.Milieu NaCl 3.5% .....	52
III.5.2.Milieu NaCl 3.5% acidifié avec le HCl à pH=3.....	56
<b>Conclusion.....</b>	<b>63</b>
<b>Références bibliographiques.</b>	



# Liste des tableaux

## Chapitre I:

<b>Tableau I.1</b>	Quelque propriété physique de silicium.....	6
--------------------	---------------------------------------------	---

## Chapitre II:

## Chapitre III:

<b>Tableau III.1:</b>	Potentiel de corrosion des trois électrodes immergées dans NaCl 3.5 % et NaCl 3.5% acidifiée après un temps d'immersion de 50s.....	37
<b>Tableau III.2:</b>	Valeurs des courants cathodiques et anodiques aux potentiels de -2 à +2 V/ECS relevés des courbes de polarisation cyclique.....	39
<b>Tableau III.3:</b>	Valeurs des courants cathodiques et anodiques prises aux potentiels de -2 et +2 V/ECS relevées des courbes de polarisation cyclique.....	41
<b>Tableau III.4:</b>	Valeurs caractéristiques relevées des courbes de polarisation des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5%.....	42
<b>Tableau III.5:</b>	Valeurs caractéristiques relevées des courbes de polarisation électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.....	46
<b>Tableau III.6:</b>	Valeurs des courants imposés pour l'activation des trois électrodes du silicium.....	50
<b>Tableau III.7:</b>	Valeurs des courants imposés pour l'activation des trois électrodes du silicium.....	51
<b>Tableau III.8:</b>	Valeurs des éléments constituant du circuit équivalent et leurs erreurs des trois électrodes du silicium.....	55
<b>Tableau III.9:</b>	valeurs des éléments constituant de circuit équivalent et leurs erreurs, des trois électrodes du silicium.....	59

# Liste des figures

## Chapitre I:

<b>Figure I.1</b>	Structure de la maille diamant du Si (ou Ge). Les paramètres de maille du Si et du Ge respectivement de 5.43 et 5.65 Å.....	5
<b>Figure I.2</b>	Diagramme énergétique d'un semi-conducteur.....	7
<b>Figure I.3</b>	Les utilisations du silicium de qualité métallurgique(MG) dans l'industrie sont schématiquement montrées par le diagramme de tourte.....	12
<b>Figure I.4</b>	Enchaînement des étapes de fabrication d'un module photovoltaïque au silicium cristallin.....	14
<b>Figure I.5</b>	L'effet photovoltaïque.....	15
<b>Figure I.6</b>	Schéma de suivi du potentiel en fonction du temps.....	18
<b>Figure I.7</b>	Courbe de polarisation : Principe de construction.....	19
<b>Figure I.8</b>	Tracé pour la détermination de la résistance de polarisation.....	20
<b>Figure I.9</b>	Courbe $\log  i  = f(E)$ et droites de Tafel.....	21
<b>Figure I.10</b>	Voltammétrie linéaire (a) et voltammétrie cyclique (b).....	21
<b>Figure I.11</b>	Allure générale d'un voltammogramme cyclique et ces grandeurs caractéristiques.....	22
<b>Figure I.12</b>	Exemple de diagramme voltampérométrie cyclique présente plusieurs vagues d'oxydation.....	23
<b>Figure I.13</b>	Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	24
<b>Figure I.14</b>	Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.....	24
<b>Figure I.15</b>	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.....	25
<b>Figure I.16</b>	Diagramme de Bode.....	26
<b>Figure I.17</b>	Exemple de courbe chronoampérométrie ( $\text{Cu}_7\text{Sn}$ , $E_{\text{imposé}} = -0,02 \text{ V/ECS}$ , $\omega = 0 \text{ tours.min}^{-1}$ ).....	27
<b>Figure I.18</b>	(a) Exemple d'une courbe chronopotentiométrique de réduction $E = f(t)$ du $\text{Cu}_7\text{Sn}$ ( $\text{Imposé} = -0,02 \text{ V/ECS}$ durant 5 minutes, $\omega = \text{tours.min}^{-1}$ ) qui présente un palier et une inflexion. (b) Dérivée $E = f(dE/dt)$ qui permet d'attribuer une valeur de potentiel à l'inflexion.....	28

## Liste des figures

---

### Chapitre II:

<b>Figure II.1</b>	Les trois électrodes de travail en silicium, 19SE, 19SM et 19V.....	30
<b>Figure II.2</b>	VoltaLab 40 (PGZ301 & VoltaMaster 4).....	31
<b>Figure II.3</b>	Cellule à trois électrodes.....	32
<b>Figure II.4</b>	Schéma d'une électrode au calomel saturée.....	32

### Chapitre III:

<b>Figure III.1</b>	Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion du silicium dans le milieu NaCl 3.5% pour les trois électrodes de travail (19V, 19SE, 19SM).....	35
<b>Figure III.2</b>	Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion du silicium dans le milieu NaCl 3.5% acidifié avec HCl pour les trois électrodes de travail (19V, 19SE, 19SM).....	36
<b>Figure III.3</b>	Potentiel de corrosion des trois électrodes immergées dans NaCl 3.5 % et dans NaCl 3.5% acidifié à pH =3 après un temps d'immersion de 50s.....	37
<b>Figure III.4</b>	voltammogramme cyclique des trois électrodes de silicium dans le milieu NaCl 3.5%.....	38
<b>Figure III.5</b>	L'évolution des courants anodiques et cathodiques contenue dans le tableau III.2.....	39
<b>Figure III.6</b>	voltammogramme cyclique des trois électrodes de silicium dans le milieu NaCl 3.5% acidifié avec le HCl à pH=3.....	40
<b>Figure III.7</b>	L'évolution des courants anodiques et cathodiques des électrodes en silicium.....	41
<b>Figure III.8</b>	Tracé des courbes de Tafel pour les trois électrodes du silicium dans le milieu NaCl 3.5%.....	42
<b>Figure III.9</b>	Evolution du potentiel de corrosion des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5%.....	43
<b>Figure III.10</b>	Evolution de la résistance de polarisation des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5%.....	44
<b>Figure III.11</b>	Variation de $\beta_a$ et $\beta_c$ des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5% .....	44
<b>Figure III.12</b>	Variation de courant de corrosion et la vitesse de corrosion des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5%.....	45
<b>Figure III.13</b>	Tracé des courbes de Tafel pour les trois électrodes du Silicium dans le milieu NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.....	46
<b>Figure III.14</b>	Evolution de potentiel de corrosion des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5% acidifié par HCl pH=3.....	47
<b>Figure III.15</b>	Evolution de la résistance de polarisation des électrodes 19SE, 19SM et	

## Liste des figures

---

	19V dans le milieu NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.....	47
<b>Figure III.16</b>	Variation de $\beta_a$ et $\beta_c$ des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.....	48
<b>Figure III.17</b>	Variation de courant de corrosion et la vitesse de corrosion des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.....	49
<b>Figure III.20</b>	Courbe de chronopotentiométrie des trois électrodes de silicium dans le milieu NaCl 3.5%.....	50
<b>Figure III.21</b>	Courbe chronopotentiométrie des trois électrodes de silicium dans le milieu NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.....	51
<b>Figure III.22</b>	Diagramme d'impédance de l'électrode 19SE immergé dans NaCl 3.5%.....	52
<b>Figure III.23</b>	Circuit équivalent de l'électrode 19SE.....	53
<b>Figure III.24</b>	Diagramme d'impédance de l'électrode 19SM immergé dans NaCl 3.5%.....	53
<b>Figure III.25</b>	Circuit équivalent de l'électrode 19SM.....	53
<b>Figure III.26</b>	Diagramme d'impédance de l'électrode 19V immergé dans NaCl 3.5%.....	54
<b>Figure III.27</b>	Circuit équivalent de l'électrode 19V.....	54
<b>Figure III.28</b>	Diagramme d'impédance de l'électrode 19SE immergé dans NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.....	56
<b>Figure III.29</b>	Circuit équivalent de l'électrode 19SE.....	56
<b>Figure III.30</b>	Diagramme d'impédance de l'électrode 19SM immergé dans NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.....	57
<b>Figure III.31</b>	Circuit équivalent de l'électrode 19SM.....	57
<b>Figure III.32</b>	Diagramme d'impédance de l'électrode 19V immergé dans NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.....	58
<b>Figure III.33</b>	Circuit équivalent de l'électrode 19V.....	58
<b>Figure III.34</b>	Evolution de la résistance de la solution en présence des trois électrodes en silicium dans NaCl 3.5% et NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.....	60
<b>Figure III.35</b>	Evolution de la capacité en présence des trois électrodes en silicium dans NaCl 3.5% et NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.....	60
<b>Figure III.36</b>	Evolution du CPE1-P en présence des trois électrodes en silicium dans NaCl 3.5% et NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.....	61
<b>Figure III.37</b>	Evolution de la résistance de polarisation en présence des trois électrodes en silicium dans NaCl 3.5% et NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.....	62

## *Symboles*

---

### *Liste des symboles*

<b>Symboles</b>	<b>significations</b>	<b>unités</b>
a	Equivalent électrochimique	-
Cd	capacité	F.cm <sup>-1</sup>
CPE-T	capacité	F.cm <sup>-1</sup>
CPE-P	déviation	-
E	potentiel	mV
E <sub>i</sub>	Potentiel initiale appliqué à l'électrode	mV
ΔE	Différence de potentiel	mV
J, I	Densité de courant	μA.cm <sup>-1</sup>
m	La masse	Kg
M	Masse molaire	g/mol
n	Nombre d'électron	-
Q	Quantité d'électricité	C
Q <sub>a</sub>	La charge	C
S	amplitude	Hz
t	temps	s
v <sub>b</sub>	Vitesse de balayage	m/s



## *Liste des abréviations*

<b>Abréviation</b>	<b>Signification</b>
CZ	Czockraski
E <sub>corr</sub>	Potentiel de corrosion
EG-Si	Silicium électronique
E <sub>pa</sub>	Potentiel de pique anodique
E <sub>pc</sub>	Potentiel de pique cathodique
ECS	Electrode au calomel saturé
FZ	Fusion de zone
I <sub>corr</sub>	Potentiel de corrosion
I <sub>f</sub>	Courant faradique
I <sub>pa</sub> , I <sub>a</sub>	Courant anodique
I <sub>pc</sub> , I <sub>c</sub>	Courant cathodique
MG-Si	Silicium métallurgique
PV	photovoltaïque
Re	Résistance de Randles
R <sub>p</sub>	Résistance de polarisation
R <sub>s</sub>	Résistance de solution
R <sub>t</sub>	Résistance de transfert de charge
SoG-Si	Silicium solaire

### **Introduction:**

En raison du développement de l'industrie, les moyens de transports, la télécommunication. Les besoins en électricité ne cessent d'augmenter. Cette source d'énergie est essentielle à la croissance économique du monde. Une grande part de cette énergie provient des énergies non renouvelable tel que; le charbon, le pétrole, le gaz et l'uranium. Ces ressources, en plus qu'ils ont un délai d'épuisement réduit, provoquent des pollutions sur l'environnement au cours de sont exploitation et aussi au cours de la production de l'électricité.

C'est la raison pour lesquelles les chercheurs ont exploités d'autres ressources de production de l'électricité, des ressources inépuisables et provoques moins de pollution, parmi ces ressources on cite l'aire (l'énergie éolien), l'eau (l'énergie hydraulique), l'énergie géothermique, la biomasse (par les bactéries) et le soleil (l'énergie photovoltaïque).

L'énergie solaire photovoltaïque est l'électricité produite au niveau d'une cellule photovoltaïque par transformation d'une partie du rayonnement solaire, plus exactement, un photon de cette partie de la lumière incidente permet sous certains cas de mettre en mouvement un électron, produisant ainsi un courant électrique.

Les cellules photovoltaïques sont fabriquées à partir des matériaux semi-conducteurs produits à partir de matière première très pure. Ces matériaux émettent des électrons lorsqu'ils sont soumis à l'action de la lumière. Ceux-ci sont éjectés du matériau et ils circulent dans un circuit fermé, produisant ainsi de l'électricité.

Le silicium est le matériau le plus utilisé dans la fabrication des cellules photovoltaïques. C'est un semi-conducteur appartient à la quatrième groupe du tableau périodique il a donc des point commun avec le carbone explicitement la tétravalence.

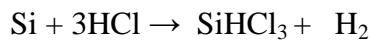
Ce matériau n'existe pas à l'état pur mais sous forme de silices qui sont des oxydes ou sous forme de silicates qui sont des sels dérivés de la silice. On trouve dans la nature deux types de silicium: silicium organique et minérale.

Il a été définie la première fois par le chimiste Antoine Lavoisier en 1789 qui a suggéré que le quartz comportait de l'oxygène et un autre élément non encore découvert mais probablement très abondant et c'était en 1810 que le silicium a été produit pour la première fois.

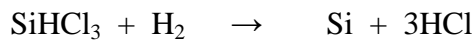
Le silicium utilisé dans la fabrication des cellules photovoltaïques doit avoir une grande pureté. Il est fabriqué par voie métallurgique selon l'équation :



Une quantité de silicium de type métallurgique est encore passé par le raffinage pour la fabrication des cellules photovoltaïques. Il est mélangé avec du HCl anhydre à 300°C pour former de SiHCl<sub>3</sub>, ce dernier est purifié par distillation.



Après, le pur SiHCl<sub>3</sub> est réagi avec de l'hydrogène à 1100 ° C pendant ~ 200 - 300 heures pour produire une forme très pure de silicium.



Les plaques en silicium sont utilisées comme panneaux solaires pour la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. Elles sont implantées dans différents environnements (Région saharienne, zones industrielles, zones marines, zones urbaines...).

L'objectif de notre travail est la caractérisation électrochimique du silicium monocristallin utilisé dans la fabrication des cellules photovoltaïques. À partir d'une plaque de silicium monocristallin, on a élaboré trois électrodes de travail prélevées de différents endroits de la plaque métallique (19SE, 19SM et 19V). Le but de ce travail est de déduire s'ils possèdent des structures différentes ou identiques.

En plus d'une introduction et d'une conclusion, le mémoire est composé de trois chapitres.

Dans le premier chapitre sont présentés le silicium, les cellules photovoltaïques et les techniques électrochimiques utilisées.

Le deuxième chapitre est consacré aux procédures expérimentales utilisées.

Dans le troisième chapitre on présentera les résultats obtenus de notre étude et leur discussion.

## Chapitre I : Etude bibliographique

### I.1. Généralités sur le silicium

Dans cette partie on va présenter le paramètre essentiel de notre étude qui est le silicium. En première partie on présente l'origine de silicium et ces propriétés morphologiques ensuite, on parle de son électrochimie et sa dégradation.

#### I.1.1. Origine du silicium:

Le silicium minéral est le principal constituant de l'écorce terrestre (27,80% en poids) après l'oxygène (46,60%). [1]

Il occupe la position n°14 dans le tableau périodique de Mendeleïev, de symbole Si et de masse atomique=28.

Il appartient au même groupe de la classification que le carbone, avec lequel il a donc des points communs, notamment la tétravalence (c'est-à-dire la capacité de former 4 liaisons covalentes). [2]

Dans la nature il n'existe pas à l'état pur, mais sous formes composées: Soit sous forme de silice, qui est un dioxyde de silicium( $\text{SiO}_2$ ) et que l'on trouve dans le sable. Soit sous forme de silicates qui sont des sels dérivants de la silice et qui rentrent dans la composition d'une quantité importante de minéraux puisqu'ils constituent 97% de la croûte terrestre. Citons entre autres, le quartz, le talc ou la topaze. [3]

Deux types de silicium existent dans la nature: le silicium minéral et le silicium organique. [2]

\*Le silicium minéral: est le principal constituant de l'écorce terrestre (27.80% en poids) après l'oxygène (46.60%). On le trouve sous forme amorphe ou cristalline dans de nombreuses roches, telles que les granites, les argiles, les sables, etc. Dans sa forme la plus simple, il est composé d'un atome de silicium et de deux atomes d'oxygène( $\text{SiO}_2$ ).

\*Le silicium organique: (organo-silicié dans la famille duquel on trouve les silanols, silanedios et silane-triols) se différencie du précédent par la présence d'un (ou de plusieurs) atome(s) de carbone associé(s) à de l'hydrogène. Sous cette forme, c'est l'un des éléments essentiels de la matière vivante, comme le prouvent les dosages effectués aussi bien chez les plantes et les animaux que chez l'homme. Dans le corps de ce dernier, on en trouve

notamment, une quantité importante dans les tissus, les cartilages, le thymus, les parois vasculaires, les surrénales, les foies, la rate, le pancréas, etc.

### I.1.2. Historique du silicium:

Le nom silicium dérive du latin *silex*, *silicis* qui signifie caillou ou silex [4] En 1789, Antoine Lavoisier, chimiste français, supposait que le quartz comportait de l'oxygène et un autre élément non encore découvert mais probablement très abondant.

- En 1800, Humphrey Davy, suggère que la silice soit un composé. [5]
- Silicium a été produit pour la première fois comme une mixture de silicium et de fer en 1810 par Berzelius. [6]
- En 1811, Gay-Lussac et Thenard pouvaient obtenir le silicium. [5]
- Berzelius a obtenu le Si relativement pur avec la réduction de  $\text{SiF}_4$  en employant le métal de potassium en 1824. [5]
- Le silicium cristallin a été obtenu la première fois par Henri Saint-Claire Deville en 1854 par Berzelius. [5]
- D'autres développements importants ont été réalisés par Wöhler (1855), Winkler (1864), Scheid (1899) et Kühne (1902). [6]
- Le produit commercial de silicium était commencé 1902. [7]
- Le dépôt chimique en phase vapeur de silicium en surface chaude utilisant chlorosilane et l'hydrogène était déjà inventé en 1890 par Langhans. [7]
- L'utilisation du silicium comme matériel de pile solaire, ne pouvait pas être réalisée qu'en 1941 lorsque Russell Ohl de Bell laboratories a inventé la première pile solaire de silicium. [6]
- En 1957, le chimiste de l'université de Bordeaux a synthétisé pour la première fois une molécule de silice organique. [8]
- En 1972 à l'Académie des Sciences, Le Ribault, démontre que certains cristaux de quartz portent à leur surface une pellicule de silice amorphe soluble dans l'eau. [8]



### I.1.3. Propriétés du silicium:

#### I.1.3.1. Etat naturel:

Le silicium est un non métal, gris, fragile, un élément semi-conducteur très important en raison de sa structure atomique. [9]

A l'état naturel, on trouve toujours le silicium sous forme oxydée. Il a une forte affinité pour l'oxygène dont il est un puissant fixateur. La silice et les silicates cèdent très difficilement leur oxygène. La forme oxydée est une forme pauvre en énergie, peu réactive, donc difficilement utilisable par les êtres vivants. [2]

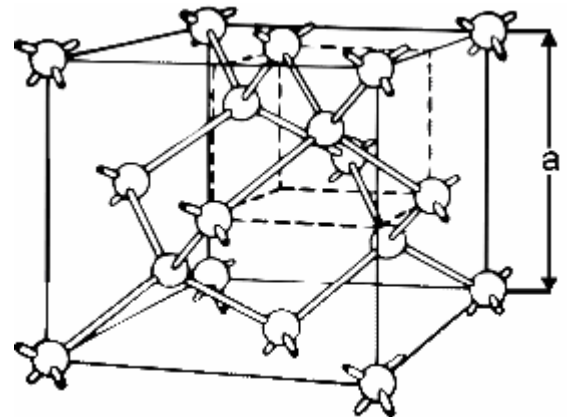
#### I.1.3.2. Propriété chimique:

Le silicium est habituellement quadrivalent dans ses composés, bien que parfois son bivalent, et il est purement électropositif dans son comportement chimique; il apparaît comme ion négatif seulement dans quelques siliciures et comme constituant positif des oxyacides ou des anions complexes.

Il forme diverses séries d'hydrures, divers halogénures (dont beaucoup contiennent des limites de silicium-silicium) et beaucoup de séries de composés qui contiennent l'oxygène, qui peut avoir les propriétés ioniques ou covalentes. [10]

Le réseau cristallin du Si est celui du diamant (**Figure I.1**).

Il cristallise selon la maille diamante constituée de la superposition de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées décalés d'un quart de la diagonale principale. Le paramètre de maille du silicium est 5.43 Å. [11]



diamant du Si (ou Ge). Les paramètres de maille du Si et du Ge respectivement de 5.43 et 5.65 Å

**I.1.3.3. Propriété physique:****Tableau I.1. Quelque propriété physique de silicium (Wikipedia-silicium)**

<b>Propriété physique</b>	
Etat ordinaire	Solide
Point de fusion	1414°C
Point d'ébullition	3265°C
Energie de fusion	50.55 Kj.mol <sup>-1</sup>
Energie de vaporisation	384.22 Kj.mol <sup>-1</sup>
Volume molaire	12.06.10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
Pression de vapeur	4.77 Pa
Vitesse du son	8433 m.s <sup>-1</sup> à 20°C
Electronégativité	1.9
Chaleur massique	700 Kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Conductivité électronique	2.52.10 <sup>-4</sup> S.m <sup>-1</sup>
Bande interdite à 300 K	1.12 eV
Conductivité thermique	148 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>

Le silicium est un conducteur d'électricité ; mais sa conductivité électrique est très inférieure à celle des métaux. Le silicium présente des reflets métalliques bleutés, mais n'est pas du tout aussi ductile que les métaux, sa structure cristalline est cubique à face centrée diamant. [12]

L'énergie de liaison entre deux atomes de silicium étant très faible, 33 Kcal, et la distance interatomique étant 2.34 Å, les liaisons entre ces atomes sont donc rompues facilement. Par contre la liaison avec l'oxygène est beaucoup plus forte: 108 Kcal.

Il pourra donc s'associer à 4 atomes d'oxygènes. [13]

**I.1.3.4. Propriété électronique:**

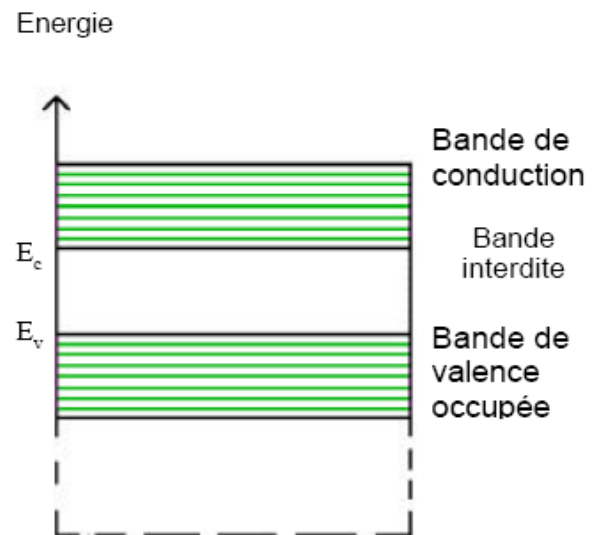
Les propriétés électroniques des matériaux semi-conducteurs résultent de la mobilité, dans le réseau cristallin, de deux types de porteurs de charge électrique:

- les électrons libres (charge négative  $-e$ ) ;  
les trous (charge positive  $+e$ ).

Le symbole  $e$  représente la charge élémentaire  $1,602 \cdot 10^{-19}$  C.

Ces porteurs interagissent de différentes manières avec le réseau cristallin lui-même et aussi avec des impuretés et autres défauts qui peuvent fixer des charges, positives ou négatives, et se trouver ionisés. [14]

Comme il est semi-conducteur, il conduit nettement moins bien l'électricité qu'un métal, mais comme l'écart entre sa bande de valence et sa bande de conduction est de 1,1 eV, on le rend facilement conducteur par excitation. [15]



**Figure I.2.** Diagramme énergétique d'un semi-conducteur.

### I.1.3.5. La corrosion:

#### I.1.3.5.1. définition:

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés. [16]

La corrosion est dite sèche lorsque les agents oxydant sont en phase gazeuse (par exemple la corrosion par le dioxygène de l'air) et humide lorsque agents oxydants sont en solution aqueuse (par exemple la corrosion en milieu marin d'un acier). [17]

#### I.1.3.5.2. Principales formes de corrosion

##### 1. Corrosion généralisée ou uniforme:

La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement).

##### 2. Corrosion localisée:

- Corrosion par pique:

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par liquation, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piqures se localisent en certains points de la surface métallique, elles développent de façon insidieuse et s'auto propagent : au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion.

- Corrosion inter granulaire:

C'est une attaque sélective aux joints de grains, par suite d'hétérogénéités locales : appauvrissement de l'un des constituants ou au contraire, enrichissement par suite de précipitation lors d'un traitement thermique par exemple. Il a alors création de piles locales avec dissolution des zones anodiques.

- Corrosion par crevasse:

Appelée aussi corrosion caverneuse, elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. Il y a alors une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène.

- Corrosion galvanique:

Il s'agit de l'attaque préférentielle de la phase la moins noble d'un alliage comportant deux phases ou de la corrosion pouvant exister entre au moins deux matériaux métalliques placés dans le même environnement. Il y a formation d'une pile. En cas de couplage, plus les métaux en présence sont éloignés sur l'échelle galvanique, plus la pile formée dispose d'énergie pour provoquer les transformations. Les phénomènes de corrosion sont amplifiés à la fois dans la cinétique de dégradation et dans la génération d'ions dans le milieu biologique. La partie la moins noble est l'*anode* et la plus noble est la *cathode*. Le rapport de surface anode/cathode joue un rôle très important. Il faut retenir que, plus l'anode est de petite taille, plus la vitesse de dissolution est élevée. Ce fait a une grande importance dans la pratique clinique en odontologie, en particulier lors du choix des alliages utilisés pour les réalisations prothétiques.

- Corrosion et dissolution sélective:

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

- Corrosion par frottement:

C'est la détérioration qui se produit à l'interface entre des surfaces en contact, suite à la conjugaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproque des deux surfaces.

- Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion:

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes.

### **I.1.4. Production industrielle du silicium:**

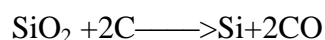
Le silicium est extrait de l'oxyde par des procédés métallurgiques. Selon l'utilisation industrielle du silicium, on poussera son niveau de pureté suivant trois niveaux :

- ▶ Silicium métallurgique (pureté à 99%) : MG-Si (métallurgique grade) → alliages d'aluminium. silicones
- ▶ Silicium solaire (pureté à 99,999 9%) : SoG-Si (solaire grade) → cellules photovoltaïques.
- ▶ Silicium électronique (pureté à 99,999 999 99%) : EG-Si (électronique grade) → puces électroniques.

Il est intéressant de noter qu'une étude montre que les déchets engendrés par le processus de purification du silicium de qualité électronique (notamment la phase de sciage) peuvent être recyclés et servir à l'industrie photovoltaïque. [18]

#### **I.1.4.1. production du silicium métallurgique:**

La fabrication industrielle du silicium s'effectue par métallurgie, selon la réaction



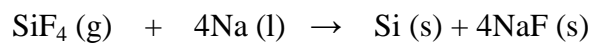
La silice est mélangée avec des réducteurs tels que le coke de pétrole, des charbons bitumineux, la houille et des copeaux de bois. En fonction des applications finales du silicium, la silice doit être relativement pure, en particulier, elle doit avoir une faible teneur en oxyde de fer ; de plus, les réducteurs doivent être soigneusement choisis.

Ce mélange est versé dans un creuset de plusieurs mètres de diamètre équipé d'électrodes de carbone. La température est d'environ 1700°C mais peut atteindre 3000°C à la pointe des électrodes. Du silicium à l'état liquide est recueilli dans des « poches », grâce à des orifices pratiqués dans le creuset.



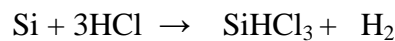
Le volume de monoxyde de carbone (CO) formé est très important : plus de 5 000 m<sup>3</sup> par tonne de silicium. De plus, la réduction est délicate car il faut éviter la formation de SiC. [19]

- Il est possible aussi de produire du silicium par la réduction aluminothermique de SiO<sub>2</sub>. Cependant, ce n'est pas économique en raison du prix d'aluminium relativement plus haut. [20]
- Le silicium peut aussi être produit du silicium tétrafluoride. Le silicium tétrafluoride est un dérivé d'engrais de superphosphate. La réaction pour obtenir de la poudre de silicium de SiF<sub>4</sub> est: [21]



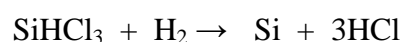
#### I.1.4.2. production du silicium de haute pureté:

Une petite quantité de silicium de qualité métallurgique est encore affiné pour l'industrie des semi - conducteurs. MG-Si en poudre est mis en réaction avec du HCl anhydre à 300 ° C dans un réacteur à lit fluidisé pour former SiHCl<sub>3</sub>.



Pendant cette réaction des impuretés telles que Fe, Al et B réagissent pour former les halogénures (par exemple FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> et BCl<sub>3</sub>). Le SiHCl<sub>3</sub> a un point d'ébullition de 31,8 ° C et la distillation est utilisée pour purifier le SiHCl<sub>3</sub> à partir des halogénures d'impuretés. La résultante SiHCl<sub>3</sub> contient maintenant les impuretés électriquement actives (telles que Al, P, B, Fe, Cu ou Au) inférieur à 1 ppba.

Enfin, le pur SiHCl<sub>3</sub> est mis à réagir avec de l'hydrogène à 1100 ° C pendant ~ 200 - 300 heures pour produire une forme très pure de silicium.



La réaction a lieu à l'intérieur de grandes chambres à vide et le silicium est déposé sur des tiges de poly silicium minces (petite taille des grains de silicium) pour produire des barres de silicium poly cristallin de haute pureté de diamètre 150-200mm. Le

processus a été développé par Siemens dans les années 60 et est souvent désigné comme le processus Siemens.

Les tiges résultantes de silicium de qualité semi-conducteur sont brisées pour former la matière première pour le procédé de cristallisation. La production de silicium de qualité semi-conducteur nécessite beaucoup d'énergie. Les cellules solaires peuvent tolérer des niveaux plus élevés d'impuretés que la fabrication de circuit intégrée et il y a des propositions pour des procédés alternatifs pour Créer silicium "de qualité solaire". [22]

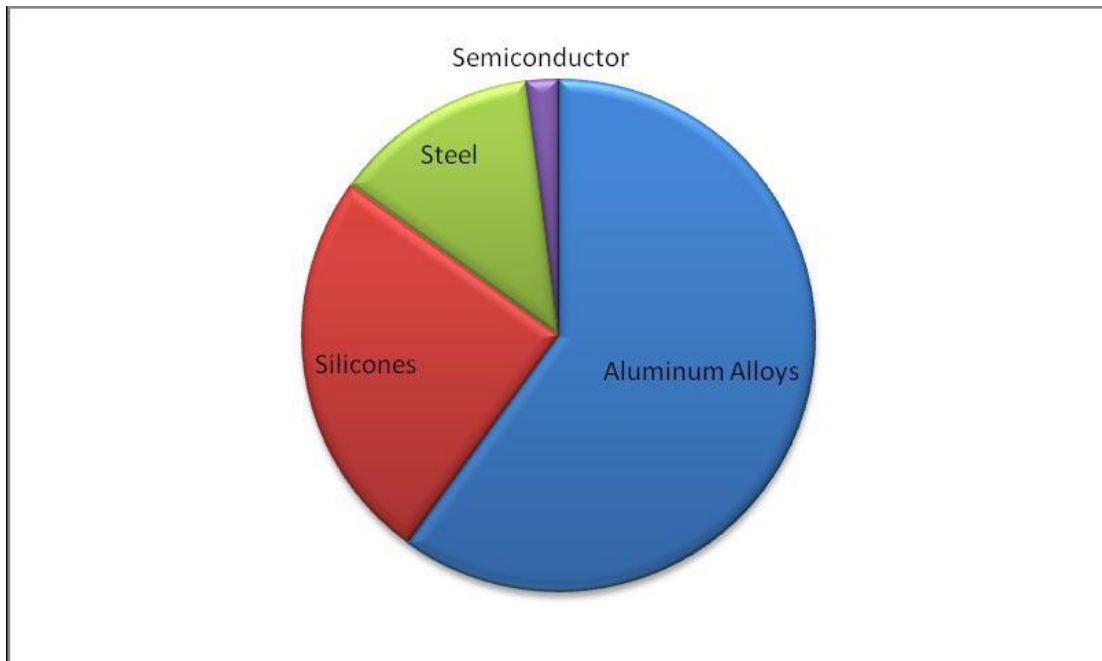
### **I.1.5.Utilisation du silicium:**

Utilisé depuis très longtemps sous forme d'oxyde de silicium amorphe comme composant essentiel du verre, du ciment ou des céramiques, le silicium pur est aujourd'hui utilisé pour ses propriétés semi-conductrices dans les circuits intégrés. Le silicium est également un élément essentiel en biologie, bien que présent dans le monde animal et végétal à l'état de trace. [22]

Dans la métallurgie et la chimie, une portion important du silicium est consommée comme élément d'alliage et comme agent réducteur dans l'industrie en métal.la pureté du silicium qui est utiliser directement dans l'industrie en métal, est environ 98% .Si avec une pureté d'environ 98% est appelé silicium de qualité métallurgique (MG-Si).

Un graphique montrant la distribution relative d'utilisation de Si de qualité métallurgique(MG) est schématiquement donné dans la figure I.3. [23]

Le Si de MG est surtout utilisé dans l'industrie d'aluminium. Il est aussi utilisé dans l'acier, la silicone et les industries de semi-conducteur. Dans l'industrie d'acier, le ferro-silicium ou directement MG-Si peut être utilisé comme une source de silicium pour l'alliage et désoxydation.



**Figure. I.3:** Les utilisations du silicium de qualité métallurgique (MG) dans l'industrie sont schématiquement montrées par le diagramme de tourte. [23]

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 présente à l'état pur des caractéristiques mécaniques élevées qui le font utiliser pour la réalisation de petites pièces destinées à certains micro mécanismes et même à la fabrication de ressorts spiraux destinés à des montres mécaniques haut de gamme. [24]

Du fait de la performance des procédés de gravure et de formation de forme avec le silicium, le silicium est utilisé pour :

- la formation de silicium nanoporeux pour dissocier l'hydrogène de l'oxygène de molécule d'eau dans les piles à combustibles ;
- la formation de nanopics sur une surface de silicium par Gravure Ionique Réactive (RIE) en vue de relier des puces de semi-conducteur. [25]

## **I.2. Les cellules photovoltaïques:**

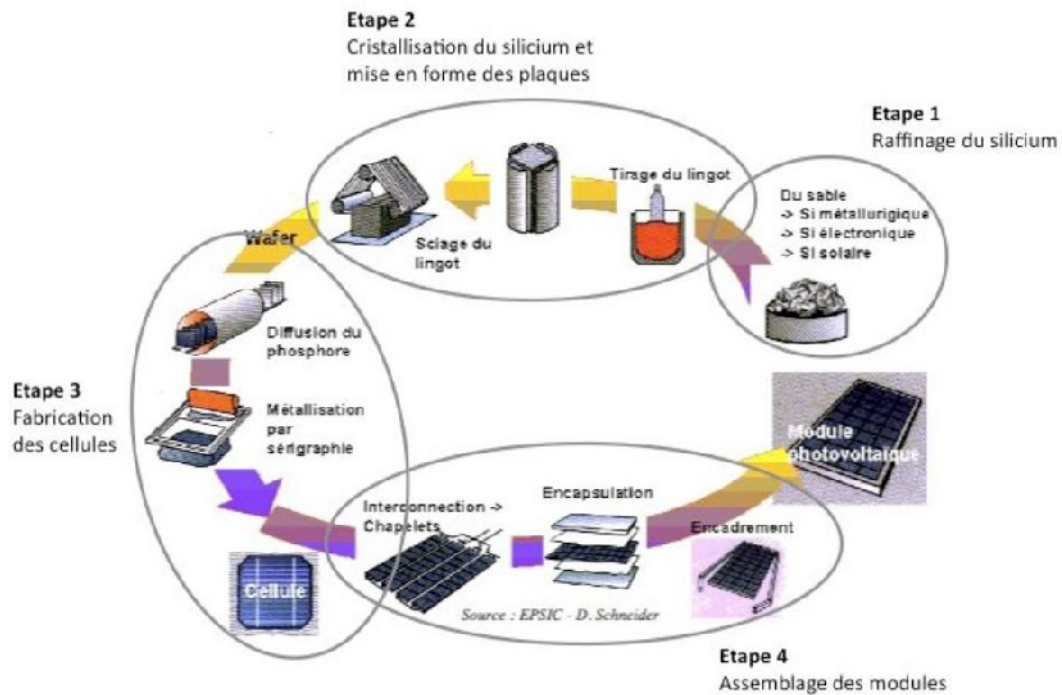
### **I.2.1. Historique:**

C'est en 1839 que le physicien français Edmond Becquerel découvre que certains matériaux délivraient une petite quantité d'électricité quand ils étaient exposés à la lumière.

Albert Einstein expliqua le phénomène photoélectrique en 1912 Mais ce n'est qu'en 1954 que la première cellule photovoltaïque a été mise au point par des chercheurs du laboratoire Bell aux USA. Cette première cellule PV était en silicium et avait un rendement de 4,5%. [26] Les coûts de fabrication élevés des cellules et leurs rendements médiocres ne leur permettent pas encore une exploitation à grande échelle. Il faudra attendre les années 70 pour que les gouvernements et les industriels investissent dans la technologie photovoltaïque. [27]

### **I.2.2. Processus de fabrication :**

Un certain nombre d'étapes est nécessaire pour passer du quartz au module photovoltaïque fini. Le raffinage du silicium se fait en deux phases : tout d'abord l'extraction du silicium du minerai de quartz, puis la purification de ce silicium par diverses techniques. Une fois purifié, il sera mis sous forme de plaques et rendu actif par une succession de traitements spécifiques. Les cellules photovoltaïques seront alors assemblées et montées dans des modules. **(Figure I.4)**

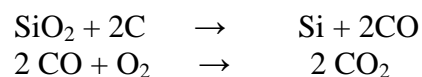


**Figure I.4** : Enchaînement des étapes de fabrication d'un module photovoltaïque au silicium cristallin. [28]

#### Etape 1 :

L'obtention de silicium arrive en fin d'un processus de raffinage que l'on peut séparer en deux grandes étapes. [29]

La transformation du quartz en silicium de grade métallurgique ou MG-Si est réalisée dans un four à arc, outil typique de l'industrie métallurgique, cette réaction appelée réduction carbothermique réduction de la silice par le carbone à 1700°C;[28]



D'autres procédés de production du silicium métallurgique ont été développés. Il existe notamment la réduction aluminothermique, qui consiste à extraire l'oxygène de la silice avec de l'aluminium. Elle présente l'avantage d'une faible consommation d'énergie car elle est fortement exothermique.

La pureté du MG-Si est de l'ordre de 98 à 99%. Il faut le purifier encore de plusieurs ordres de grandeur afin d'obtenir un matériau adéquate pour les applications



photovoltaïque. Le procédé de purification aboutit à l'obtention de lingots de silicium purifiés à 99.99%.

#### Etape 2 : [10]

Ce sont les dernières étapes de transformation du silicium avant la fabrication de la cellule photovoltaïque proprement dite. Le silicium va être purifié encore une fois, dopé uniformément et découpé en plaques une fois refroidi. Il existe deux grandes méthodes de cristallisation. La première permet d'obtenir du silicium poly cristallin (composé de plusieurs cristaux). La deuxième permet d'obtenir du silicium monocristallin (composé d'un seul cristal). C'est dans la charge de silicium en fusion que sera ajouté l'élément dopant, généralement du bore qui donne un dopage de type p. Le matériau présente au final un réseau cristallin, qui est un arrangement ordonné des atomes de silicium.

#### Etape 3 : [10]

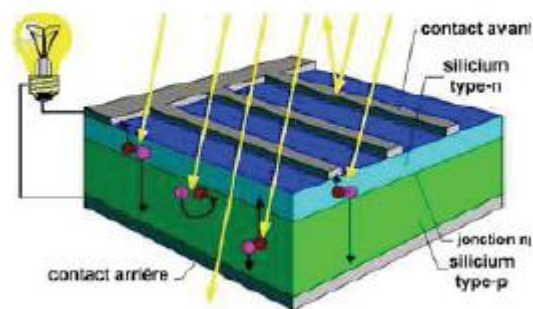
Une fois les plaques découpées viennent la fabrication des cellules, qui va permettre d'exploiter les propriétés de semi-conducteur du silicium et de transformer l'énergie lumineuse captée en énergie électrique.

#### Etape 4 : [10]

La fonction des modules est de protéger les cellules du milieu extérieur et de faciliter leur mise en œuvre, tout en limitant le plus possible les pertes optiques et les baisses de rendement dues à l'échauffement des cellules en fonctionnement.

### **I.2.3.Principe de fonctionnement:**

Pour obtenir une cellule photovoltaïque il faut réaliser une structure de diode c'est à dire réaliser une jonction du type p-n dans un matériau de silicium dopé en volume avec un élément tel que le bore qui le rend positif (zone p) et contre-dopé dans une zone superficielle avec du phosphore qui le rend négatif (zone n). [30]



**Figure .I.5.**L'effet photovoltaïque. [10]

Les particules de lumière ou photons heurtent la surface du matériau photovoltaïque dispose en cellules ou en couches minces puis transfèrent leur énergie aux électrons présents dans la matière qui se mettent alors en mouvement dans une direction Particulière.

Le courant électrique continu qui se crée par le déplacement des électrons est alors recueilli par des fils métalliques très fins connectes les uns aux autres et ensuite achemine a la cellule photovoltaïque suivante.

Le courant s'additionne en passant d'une cellule a l'autre jusqu'aux bornes de connexion du panneau et il peut ensuite s'additionner a celui des autres panneaux raccordes au sein d'une installation. [31]

#### **I.2.4.L'utilisation de silicium :**

Aujourd'hui, plus de 99% des équipements photovoltaïque utilisent le silicium comme matériau de base. Ce dernier se présente sous différentes formes, les plus répandues étant le silicium monocristallin, le silicium multi cristallin et le silicium amorphe.

Nous allons maintenant décrire les différentes formes sous lesquelles est employé le silicium dans l'industrie photovoltaïque. Le silicium utilisé pour les cellules photovoltaïques doit avoir une grande pureté quelque soit sa forme

- Silicium monocristallin:

Silicium caractérise par un arrangement parfait d'atomes selon une structure atomique ordonnée ne formant qu'un seul cristal (symbole : SC-Si) [31] et est un matériau de très haute pureté, qui est obtenu par des procédés industriels tels que le tirage CZ (Czockralski) ou la purification par fusion de zone (FZ). [12]

- avantage : très bon rendement (17%).
- inconvénients : coût élevé, rendement faible sous un faible éclairnement. [32]

- Silicium poly cristallin :

Silicium dépose en couche sur un substrat sous une épaisseur de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  a 30 mm, avec une taille de grain allant du mm au mm (symbole : pc-Si) [30]

- avantages : bon rendement (entre 1 et 15%), moins cher que le monocristallin.
- inconvénients : rendement faible sous un faible éclairnement. Rendement inférieur au monocristallin. [32]

- Silicium amorphe :

Alliage de silicium et d'hydrogène non cristallise dépose sur un substrat sous une épaisseur de l'ordre du micromètre. [30]

- avantages : fonctionnent avec un éclairage faible (même par temps couvert, à l'intérieur d'un bâtiment et aux temps nuageux)
- inconvénients : rendement faible en plein soleil, performances qui diminuent sensiblement avec le temps. [32]

### **I.2.5. Impact environnemental:**

La durée de vie d'un module photovoltaïque est de trente ans, et il est courant de voir les fabricants garantir la production pour 20 ou 25 ans (avec une baisse de seulement 10 à 20 % de la puissance).

Lors de son fonctionnement le module n'émet aucune nuisance (sonore, visuelle, etc.).

Les installations solaires photovoltaïques permettent la substitution des énergies habituellement utilisées pour la production d'électricité, fossiles ou nucléaire, qui, en plus d'être fortement polluantes en termes de rejets atmosphériques ou de déchets produits, présentent des ressources limitées. L'énergie solaire, quant à elle, est non seulement gratuite et inépuisable, mais elle ne génère aucune pollution. [32]

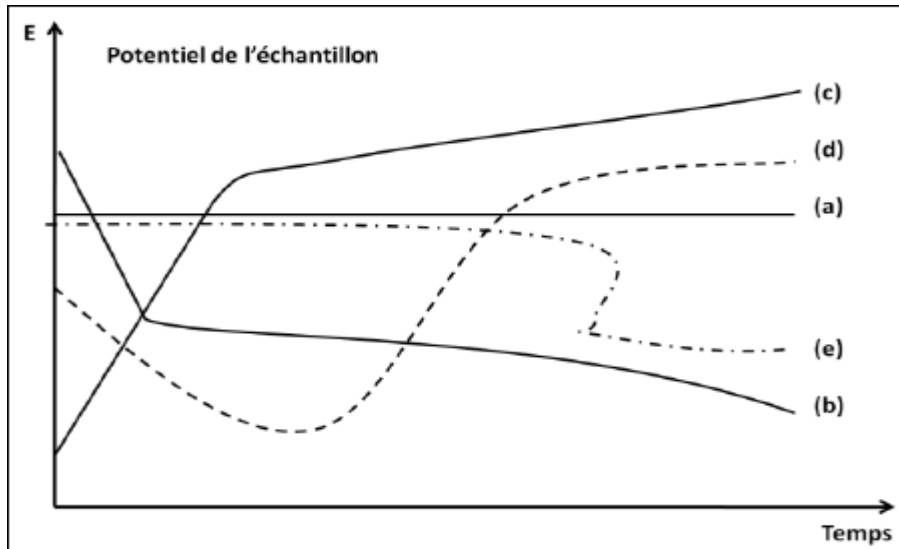
## **I.3. Technique d'étude**

### **I.3.1. Potentiel d'abandon:**

Le potentiomètre est une méthode qui consiste à suivre l'évolution du potentiel à l'abandon (ou potentiel de corrosion :  $E_{corr}$ ) en fonction du temps. C'est la tension d'un métal ou d'un alliage métallique mesurée par rapport à une électrode de référence lorsque aucun courant ne s'écoule de ou vers cet échantillon. L'unité de mesure est le V/réf.

Les courbes potentiel/temps (**Figure I.6**) permettant d'apprécier les modifications de la surface de l'échantillon en fonction du temps d'immersion dans le milieu. Les variations de Potentiels de corrosion enregistrées renseignent sur la dégradation, la passivation ou l'immunité d'une surface métallique. Cependant, le déplacement du potentiel de corrosion d'un métal vers des valeurs plus nobles n'est pas toujours corrèle avec une augmentation de la résistance à la corrosion. Il est donc indispensable de mesurer parallèlement la valeur de l'intensité de courant de corrosion. [34]

Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte: corrosion, passivation.



**Figure I.6.** Schéma de suivi du potentiel en fonction du temps.

Plusieurs types de courbes se rencontrent habituellement, (**Figure I.6**) où:

- a) le potentiel est constant, l'interface ne se modifie pas au cours du temps;
- b) le potentiel ne fait que décroître, le matériau devient de moins en moins noble, par une attaque continue du métal;
- c) le potentiel croît, le matériau se passive, il s'anoblit;
- d) la passivation peut être précédée d'une étape de corrosion marquée;
- e) l'interface métal-milieu, stable pendant un certain temps, peut se modifier brutalement.

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique. La valeur du potentiel libre est le potentiel de corrosion, mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion. [35]

### I.3.2. Courbes de polarisation :

Courbes intensité-potentiel appelées aussi courbes de polarisation globale, ou courbes potentiodynamiques.

Elles sont obtenues en faisant varier de façon continue le potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis le domaine cathodique (valeurs négatives du potentiel) jusqu'au domaine anodique et en enregistrant pour chaque valeur de potentiel, la valeur de la densité de courant correspondante (**Figure I.7**). La vitesse de balayage en potentiel doit impérativement être suffisamment lente pour assurer la réversibilité des réactions. L'allure des courbes renseigne sur les différentes réactions électrochimiques mises en jeu pour des potentiels donnés.

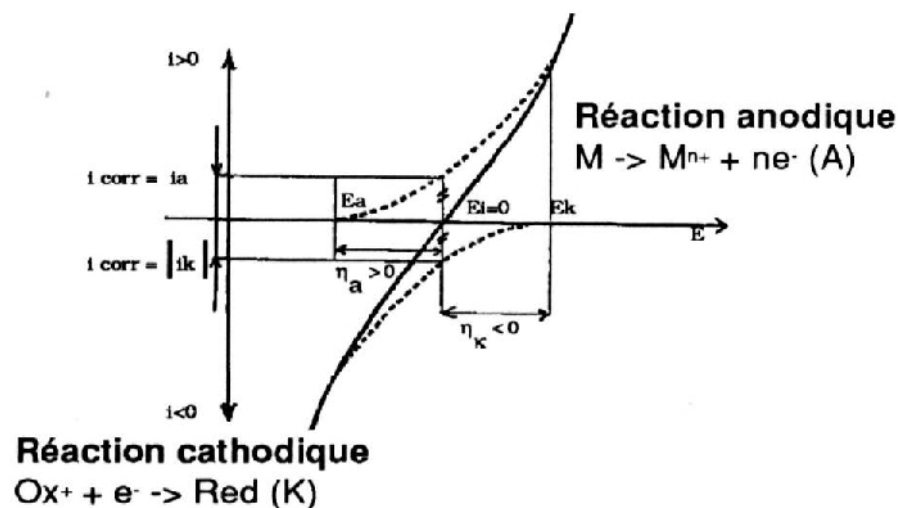


Figure I.7: Courbe de polarisation : Principe de construction.

### I.3.3. Résistance de polarisation:

La polarisation linéaire ou résistance de polarisation, permet de calculer le courant de corrosion à partir de la seule quantité mesurée  $R_p$  à condition de ne pas s'écarter de plus de 20 mV du côté anodique ou du côté cathodique de  $E_{\text{corr}}$ .

La résistance de polarisation est la pente  $\Delta E / \Delta I$  de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est l'  $\Omega / \text{cm}^2$ , elle est inversement proportionnelle au courant de corrosion.

Plus la valeur de la résistance de polarisation est élevée, plus l'intensité du courant de corrosion est faible.

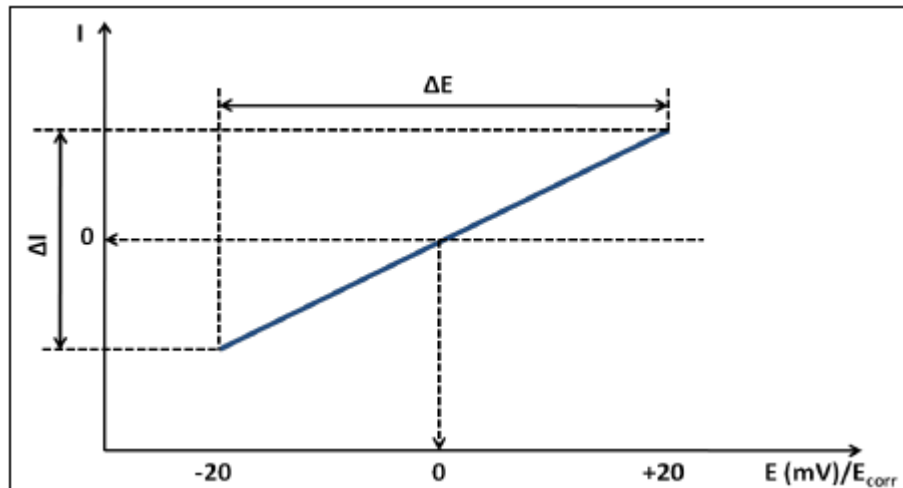


Figure I.8. Tracé pour la détermination de la résistance de polarisation.

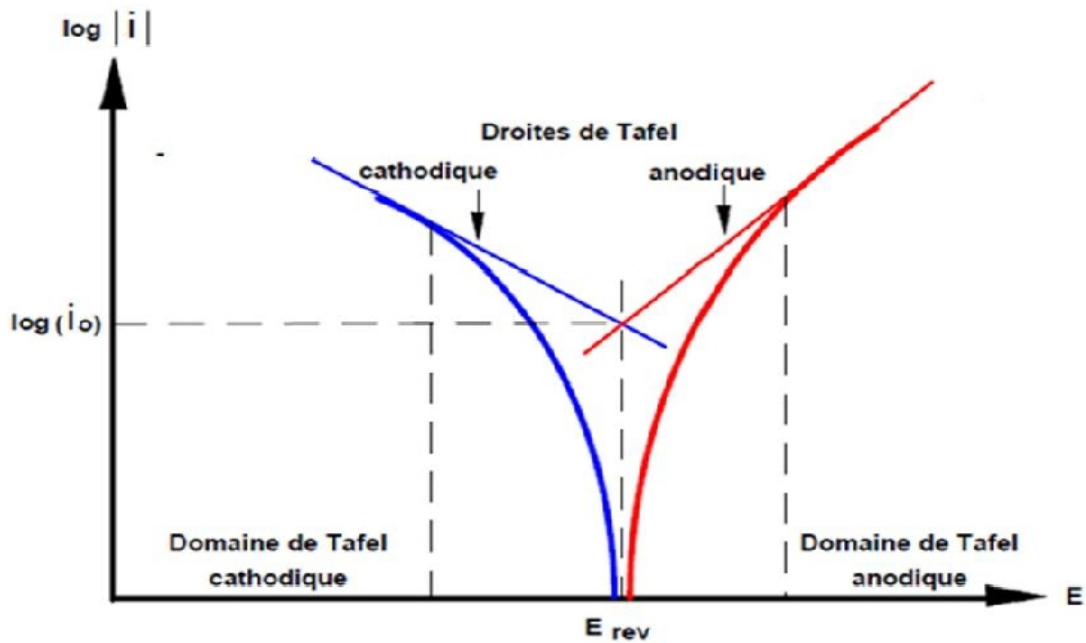
### I.3.4. Méthode de Tafel :

Il s'agit d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation  $E = f(I)$  de Butler-Volmer. Cette technique utilise des portions de la courbe de polarisation situées loin de l'équilibre où le système est fortement polarisé, c'est-à-dire les portions pour lesquelles les surtensions  $\eta$  supérieurs à 100 mV (domaine anodique) et  $\eta$  inférieurs à -100 mV (domaine Cathodique).

Si on représente la courbe de polarisation (**Figure I.8**) obtenue en coordonnées  $E = f(\text{Log } i)$ , l'intersection des droites anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$ . Cette technique permet de séparer les deux processus anodique et cathodique donnés par la loi de Butler-Volmer. [36]

Dans la théorie donc, il convient de tracer les tangentes à la courbe obtenue dans les domaines anodique et cathodique où l'on observe un début de linéarité. L'intersection donne courant et potentiel de corrosion. [37]



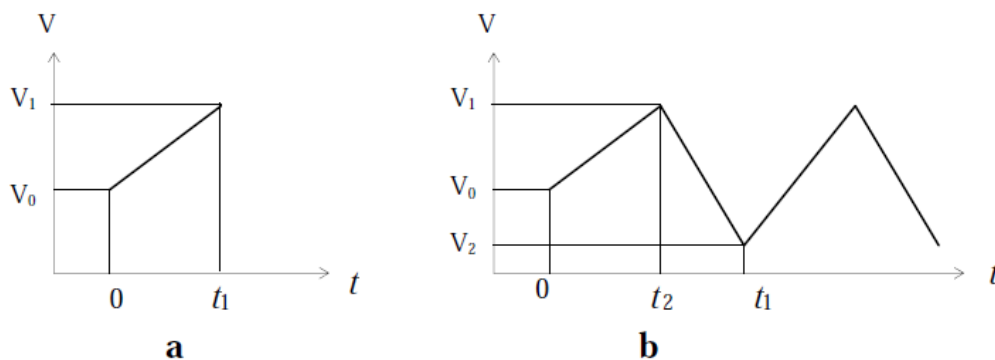


**Figure. I.9** Courbe  $\log |i| = f(E)$  et droites de Tafel [38]

### I.3.5. Voltammétrie cyclique:

La voltammétrie cyclique (ou cyclique voltampérométrie) est un type particulier de mesure électrochimique potentiodynamiques. C'est une technique plus qualitative que quantitative. [39]

La voltammétrie à balayage linéaire de potentiel est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques. On impose, à l'électrode d'un système électrochimique, une tension  $E(t)$  et on étudie l'évolution temporelle du courant  $I(t)$  qui la traverse. Les courbes de polarisation  $I=f(t)$  (ou intensité potentiel) ainsi obtenues nous renseignent sur les processus électrochimiques mis en jeu.



**Figure I.10:** Voltammétrie linéaire (a) et voltammétrie cyclique (b)

En voltammétrie linéaire la tension d'électrode  $E(t)$  suit une loi affine de la variable  $t$  et des segments de droite affine dans le cas de la voltammétrie cyclique (**Figure I.10**).

En voltammétrie, l'évolution de la tension à pour expression:

$$E = E_i + v_b t$$

Avec:

$E$ : potentiel de l'électrode indicatrice (volt)

$E_i$ : potentiel initiale appliqué à l'électrode

$v_b$ : vitesse de balayage.  $v_b = dE/dt$  (V/s)

$t$ : temps (s)

On peut, en particulier, envisager d'effectuer un balayage retour immédiatement à la suite d'un balayage de potentiel inversant le sens de l'évolution de  $E$  (en conservant la même vitesse de balayage qui devient  $-v_b$ ).

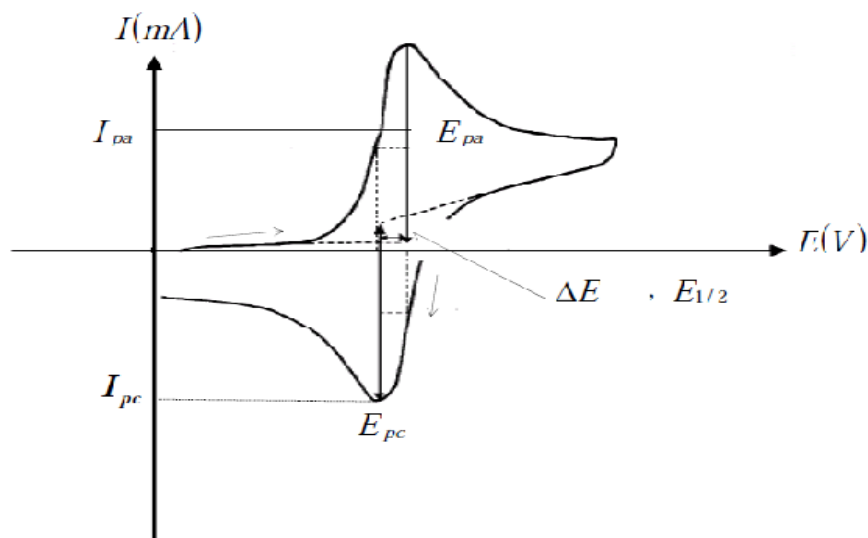
Le signe (+) dans l'équation (I.1) correspond à un balayage vers les tensions positives, le signe (-) à un balayage vers les tensions négatives. L'évolution temporelle du courant  $I(t)$  qui traverse le système électrochimique au cours de la voltammétrie, représentée sur un graphe en fonction de la valeur  $E(t)$ , porte le nom de voltammogramme ou voltampérogramme. Dans le cas d'un balayage cyclique en tension on indique par des flèches le sens de balayage (Figure I.11). Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltammogramme sont présentée sur la figure I.11:

$I_{pa}, I_{pc}$ : courants de pic anodique et cathodique

$E_{pa}, E_{pc}$ : potentiels de pic anodique et cathodique

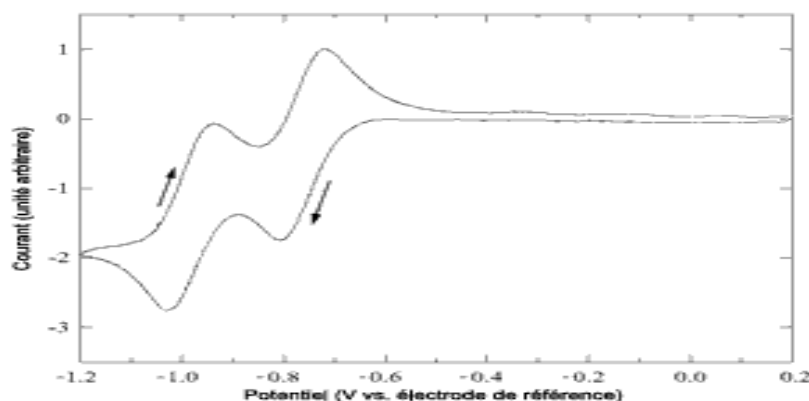
$E_{pa1/2}, E_{pc1/2}$ : potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

$\Delta E$ : différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ .



**Figure I.11.** Allure générale d'un voltammogramme cyclique et ces grandeurs caractéristiques. [40]

Si un produit peut atteindre plusieurs degrés d'oxydation, ou s'il y a plusieurs produits présents avec de potentiels redox différents, le cyclovoltammogramme montre plusieurs vagues successives. Dans l'exemple ci-dessous, on voit deux vagues réversibles. [41]



**Figure I.10.**Exemple de diagramme voltampérométrie cyclique présente plusieurs vagues d'oxydation.

### I.3.6.Spectroscopie d'impédance électrochimique:

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est, une technique classiquement employée pour détailler les mécanismes intervenant dans les processus de corrosion. [42]

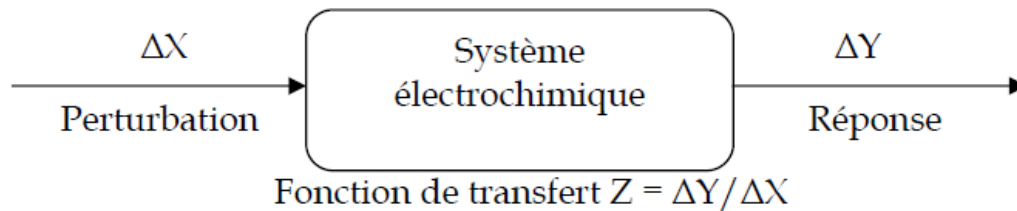
Comparée à l'étude de la caractéristique courant/potentiel, la spectroscopie d'impédance présente en effet l'avantage de pouvoir différencier les divers phénomènes élémentaire sur la base de leur constante de temps spécifique. Ainsi:

- Les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (transfert de charge).
- Les phénomènes lents apparaissent dans le domaine des basses fréquences (processus d'adsorption, transport de matière). [40]

#### I.3.6.1.Principe:

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction. Ce schéma électrique décrit alors le

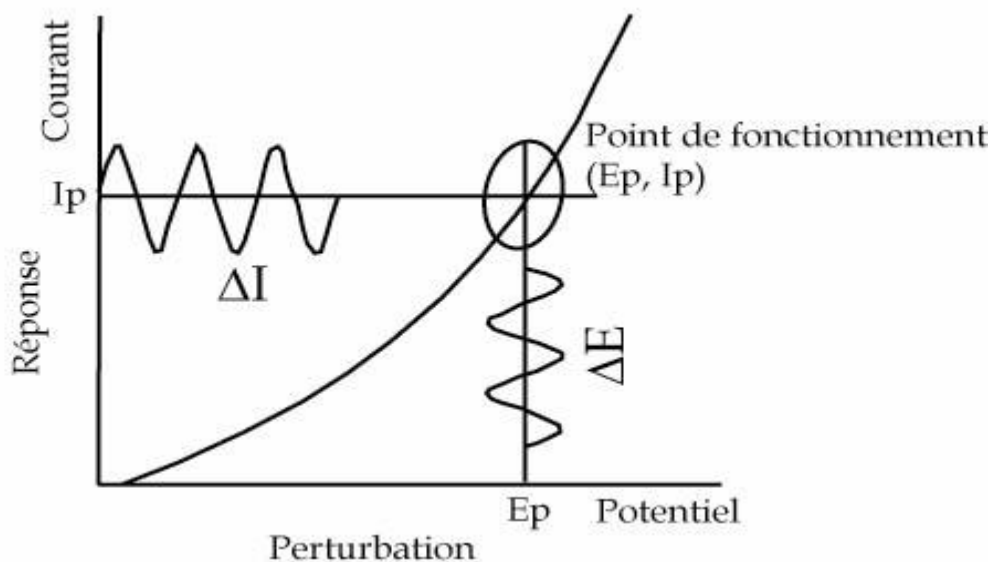
comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel, de pulsation  $2\pi f$ , par l'intermédiaire de sa fonction de transfert, un nombre complexe, noté  $Z(2\pi f)$ , qui dépend de la pulsation  $2\pi f$  (**Figure I.11**).



**Figure I.11.** Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale  $E$  de pulsation  $2\pi f$  (ou un courant sinusoïdal  $I$ ) et à mesurer le courant résultant  $I$  (ou la tension  $E$ ). La **Figure I.12** représente le cas d'une perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant. [42]

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(2\pi f)$  résultant du rapport:  $Z(2\pi f) = \Delta E(2\pi f) / \Delta I(2\pi f)$ . [40]



**Figure I.12.** Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

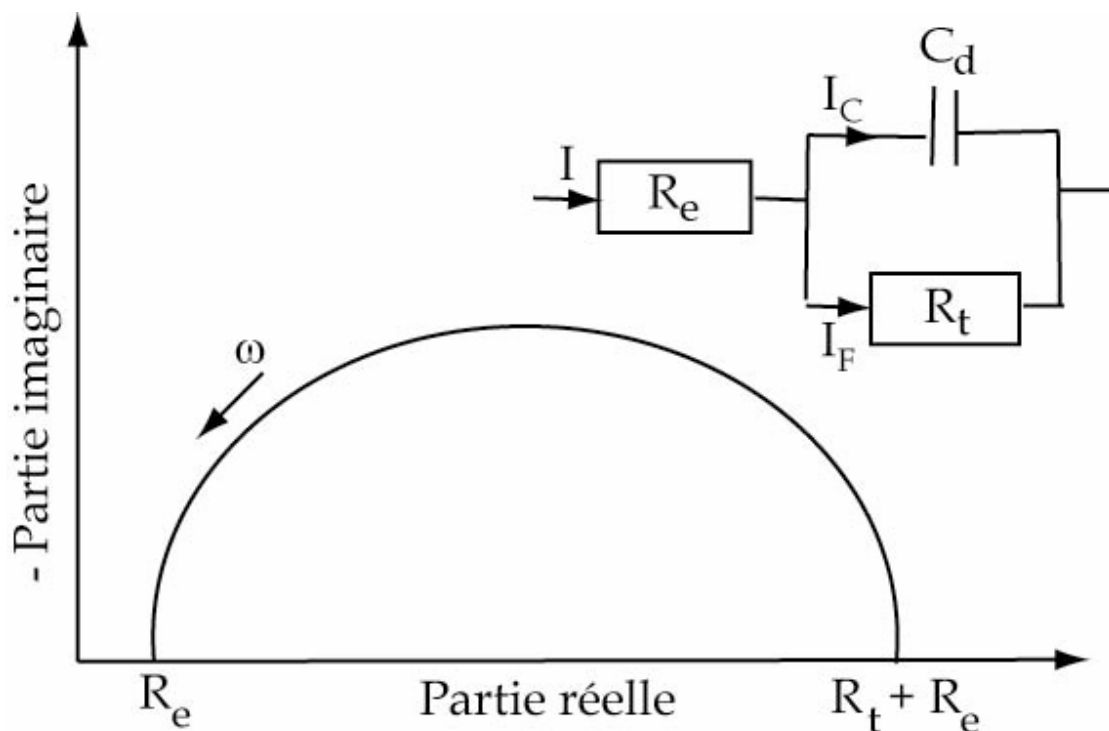
Deux représentations graphiques de la fonction de transfert  $Z(2\pi f)$  sont couramment utilisées :

- L'une, en coordonnées cartésiennes, représente la partie imaginaire  $-Im Z(2\pi f)$  en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert  $Re Z(2\pi f)$ . Il s'agit de la représentation dans le plan de Nyquist.
- L'autre, dans le plan de Bode, représente le logarithme du module de la fonction de transfert  $\ln |Z(2\pi f)|$  ainsi que la phase  $\varphi$  en fonction du logarithme de la fréquence  $\ln(f)$ .

### I.3.6.2. Représentation dans le diagramme de Nyquist:

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (**Figure I.13**).

La résistance  $R_e$  du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini ( $f \rightarrow \infty$ ), la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte. [42]



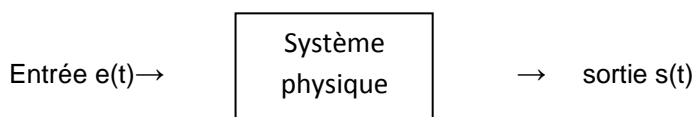
**Figure I.13** : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.

Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée  $C_d$ ). La résistance de transfert de charges  $R_t$  est, quant à elle, traversée par le courant faradique. [42]

**I.3.6.2.Représentation dans le diagramme de Bode:**

Dans le plan de Bode, on peut observer les variations du logarithme décimal du module de Z en fonction du logarithme de la fréquence d'une part, le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence d'autre part. Il conduit notamment à distinguer les différentes constantes de temps du système électrochimique par la présence de rupture de pente. [39]

La courbe de réponse en fréquence d'un système est la représentation en fonction de la fréquence de l'amplitude et de la phase du signal de sortie par rapport au signal d'entrée.



- signal sinusoïdal
- amplitude E constant
- phase prise comme référence

- signal sinusoïdal
- amplitude S
- déphasage  $\phi$  par rapport à  $e(t)$

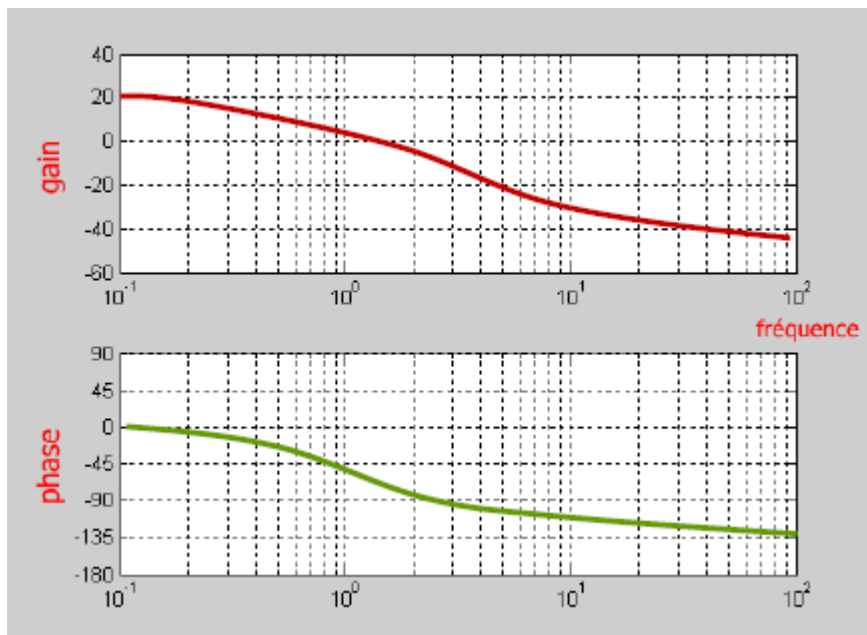
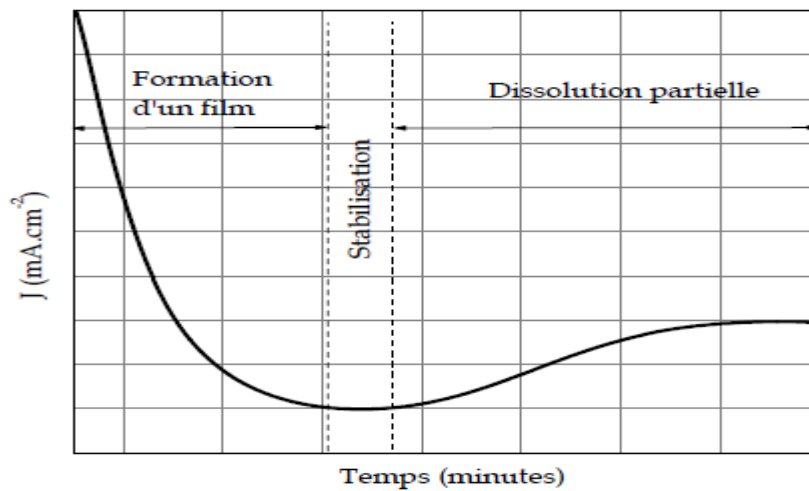


Figure I.14:Diagramme de Bode. [42]

**I.3.7.Chronoampérométrie:**

La Chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps à un potentiel imposé. La courbe densité de courant en fonction du temps ( $J = f(t)$ )

donne, des indications sur les mécanismes opérant à travers le système alliage/couche bloquante/électrolyte. (**Figure I.15**).



**Figure I.15:** Exemple de courbe chronoampérométrique ( $\text{Cu}_7\text{Sn}$ ,  $E_{\text{imposé}} = -0,02$  V/ECS,  $\omega = 0$  tours.min<sup>-1</sup>).

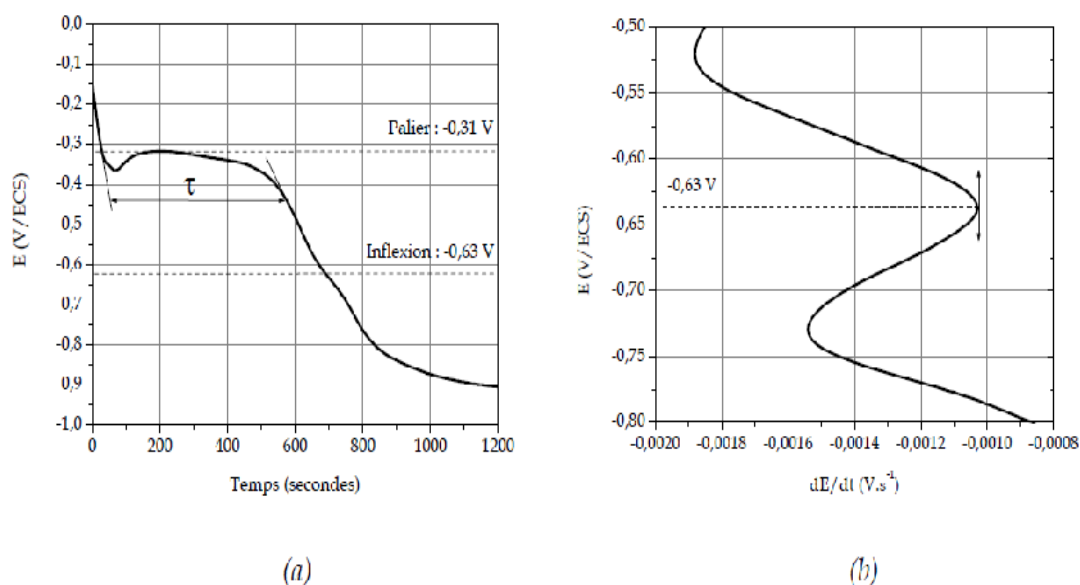
La courbe chronoampérométrique permet également de déterminer la charge  $Qa$  fournie par le système pour former le film, en supposant que toutes les réactions électrochimiques participent à sa formation. Elle s'obtient par l'intégration de la courbe  $J = f(t)$ . [42]

### I.3.8. La chronopotentiométrie:

La chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel en fonction du temps à un courant imposé, le suivi de l'évolution du potentiel permet d'identifier les phénomènes de dissolution/passivation qui se produisent à l'électrode. En effet, si la réaction de dissolution de l'électrode conduit à la formation d'un film superficiel qui entrave la réaction de dissolution plus que la réaction cathodique,  $E_{\text{corr}}$  deviendra plus positif. En revanche, un film peu stable dans le milieu, qui se dissout, entraînera une baisse du potentiel de corrosion.

Le temps qui s'écoule entre l'instant où l'on impose le courant  $i$  et celui où le potentiel varie brusquement est nommé temps de transition et noté  $\tau$ . Cette valeur correspond à la longueur du palier et est proportionnelle à la quantité de matière réduite. Un temps  $\tau$  bref se manifeste par une inflexion sur la courbe  $E = f(t)$ . Il est, dans ce cas, difficile d'évaluer et d'attribuer un potentiel à la réduction d'une espèce. Il est alors nécessaire de tracer la dérivée de la courbe  $E = f(dE/dt)$  (**Figure I.16**).





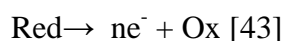
**Figure I. 16 :** (a) Exemple d'une courbe chronopotentiométrique de réduction  $E = f(t)$  du  $\text{Cu}_7\text{Sn}$  (Imposé =  $-0,02$  V/ECS durant 5 minutes,  $\omega =$  tours.min $^{-1}$ ) qui présente un palier et une inflexion. (b) Dérivée  $E = f(dE/dt)$  qui permet d'attribuer une valeur de potentiel à l'inflexion. [42]

### I.3.9. la coulométrie :

La coulométrie consiste à la détermination de la quantité d'électricité mise en jeu au cours d'une réaction électrochimique.

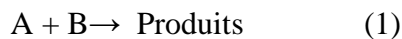
En coulométrie, l'électrolyse est le plus souvent réalisée soit à potentiel imposé, soit à intensité constante.

La coulométrie à potentiel constant est une méthode directe, elle fait intervenir un processus à l'électrode simple, bien défini, de la forme :

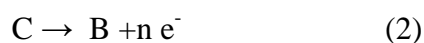


#### Principe:

Soit une solution contenant un corps à doser A. On veut le titrer au moyen d'un réactif B qui réagit sur A selon:



Au lieu d'introduire progressivement le réactif titrant B dans la solution, on le prépare « In situ » par électrolyse, par exemple oxydation d'une substance C :



On place la substance C dans la solution contenant A, et on introduit l'ensemble dans l'un des compartiments d'une cellule d'électrolyse ou plongent les électrodes convenable. En fermant le circuit d'électrolyse, C pourra être oxydé en produisant B selon (2) et B réagira sur A. la réaction (1) sera achevés après un temps raisonnable si le courant d'électrolyse est suffisamment intense (électrode de grande surface). Comme en coulométrie directe, le rendement de conversion de la quantité d'électricité consommée ou quantité de réactif préparé doit être de 100%. [45]

Quand une réaction électrochimique a un rendement en courant de 100%, la masse m de la substance électrolysée est directement reliée à la quantité d'électricité Q, selon la loi de Faraday  $m = \frac{MQ}{nF}$  ou  $m = a Q$  , a = équivalent électrochimique. [43]

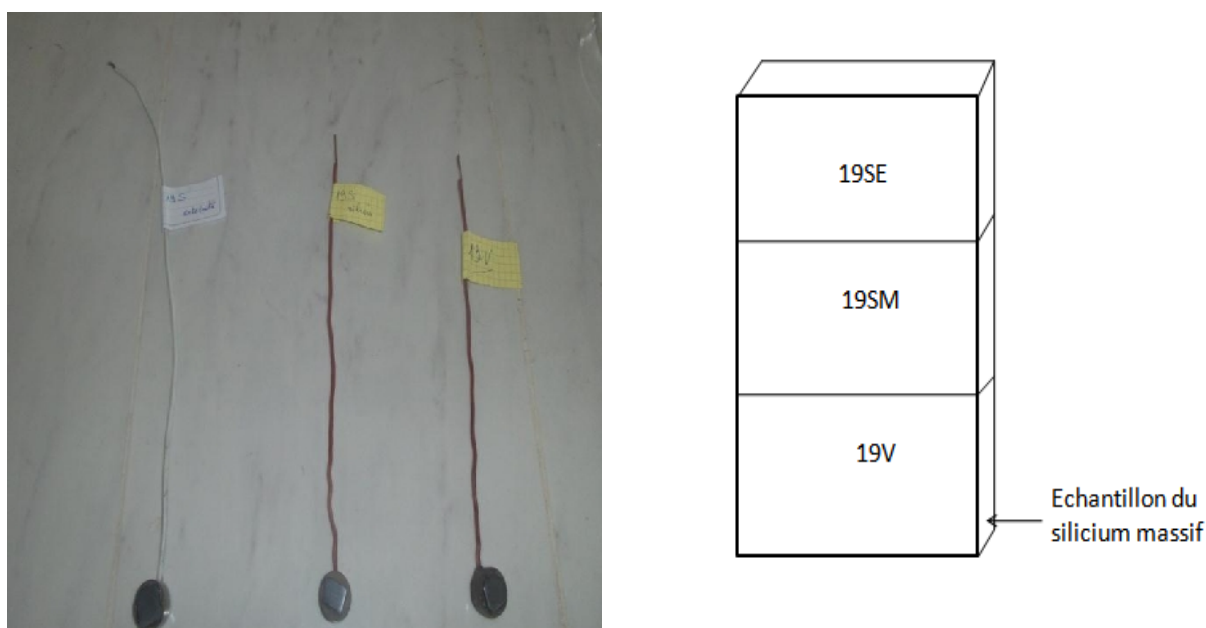
## Chapitre II : Méthodes expérimentales

Dans ce chapitre on va présenter les techniques électrochimiques utilisées dans notre étude pour la caractérisation du silicium; la présentation de la cellule, les électrodes, les électrolytes et le montage élaboré.

### II.1.Électrodes et électrolytes:

#### II.1.1.Élaboration de l'électrode de travail:

L'échantillon du silicium monocristallin est coupé sous forme carrée. Ce dernier est collé à une plaque métallique, polie au préalable par du papier abrasif, par une patte conductrice. Cette dernière est soudée à un fil conducteur. L'ensemble est enrobé par une résine thermodurcissable (constitué d'un durcisseur et un monomère) dans un moule en plastique. Le mélange (résine + monomère) se durcit tout en laissant une seule surface active de l'électrode de travail.



**Figure II.1: Les trois électrodes de travail en silicium, 19SE, 19SM et 19V.**

L'électrode de travail a subi un polissage par un papier abrasif de trois granulométries différentes (60,150 et 320 mesh), sous un jet d'eau pour éviter l'échauffement. Le polissage consiste à rendre la surface de l'échantillon plane, brillante et sans rayures afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles.

### II.1.2.Milieux d'étude:

On a utilisé deux électrolytes, le chlorure de sodium NaCl 3.5% qui représente la reconstitution de l'eau de mer (35g/l environ) et une solution de NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.

### II.2.Appareillage:

Les tests électrochimiques sont réalisés à l'aide d'un montage à trois électrodes, une cellule électrochimique d'une capacité de 200 ml, les potentiels sont donnés par rapport à une électrode au calomel saturé ECS. Une électrode en graphite est utilisée comme un contre électrode.

Les mesures des paramètres électrochimiques sont réalisé à l'aide d'un potentiostat/galvanostat de type, Voltalab 40 (PGZ301 & VoltaMaster 4), cet appareil ayant à la fois un rôle d'imposition de la tension (ou du courant) et de contrôle de ceux-ci.



Figure II.2: Voltalab 40 (PGZ301 & VoltaMaster 4)

#### II.2.1.Cellule électrochimique:

La cellule électrochimique est constitué de :

- Un récipient en verre a double parois de 200ml.
- Cylindre en polyéthylène fabriqué par nos soins permettant l'emplacement des électrodes (Travail, contre électrode et référence) à des distances fixes.

On remplit un volume de 170ml de la solution NaCl 3.5% ou NaCl 3.5% à pH=3 dans la cellule électrochimique. On place l'électrode de travail en parallèle avec l'électrode auxiliaire et on ajoute l'électrode de référence de sorte que la surface de contact soit très proche de l'électrode de travail et la distance entre ces derniers est très faible (diamètre du capillaire/3). Les électrodes sont branchées au potentiostat et les mesures sont lancées et pilotées par ordinateur.

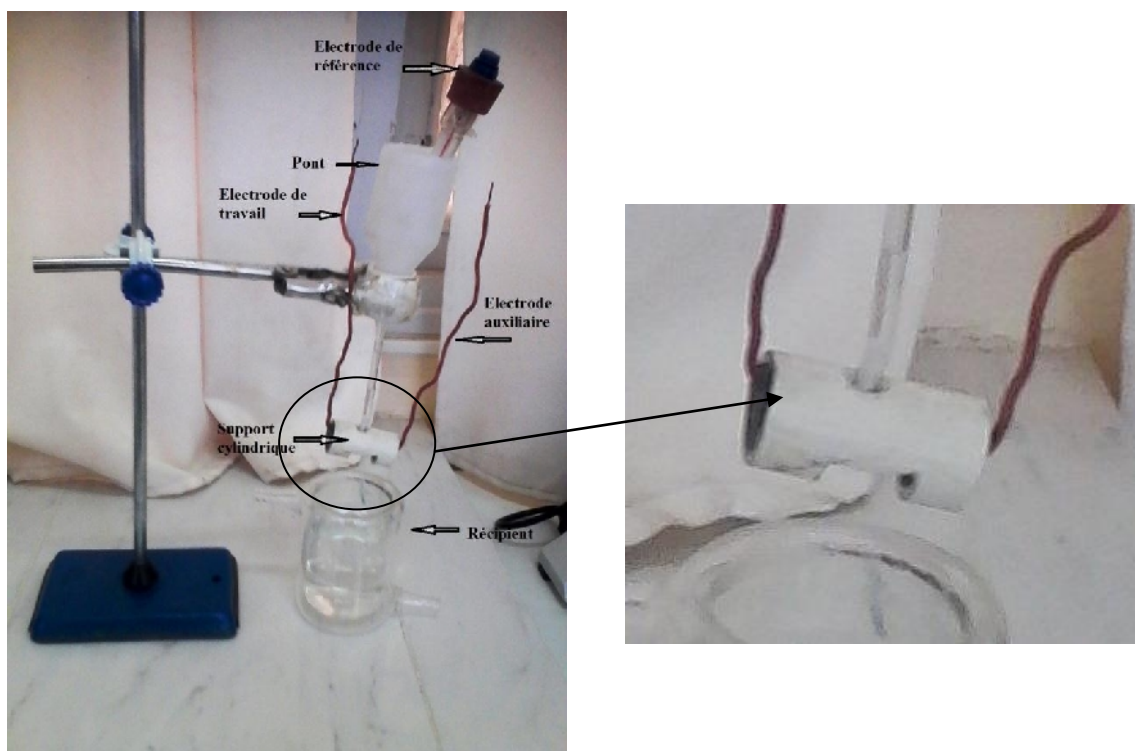


Figure II.3: Cellule à trois électrodes.

## II.2.2. Les électrodes:

- **Electrode de référence:**

L'électrode au calomel saturé ECS (fig. II.4) est composée de mercure métallique (Hg) en contact avec du calomel  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (s) lui-même en équilibre avec une solution de KCl saturée. On peut en déterminer le potentiel grâce à un fil de platine plongeant dans le mercure. L'électrode de référence est placée dans un pont dont la spécification est le maintien des mêmes données thermodynamiques (potentiel) et la préservation de la dite électrode de référence.

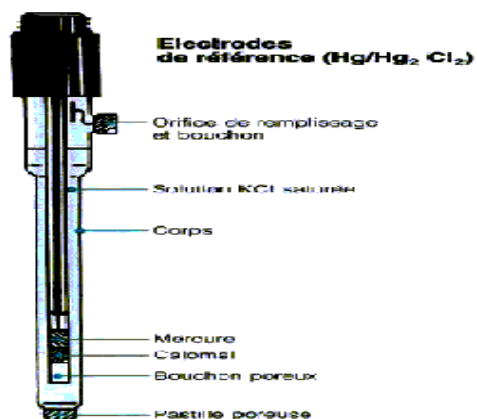


Figure II.4: Schéma d'une électrode au calomel saturée

- **Contre électrode:**

La contre électrode, en graphite, sert au passage de courant traversant l'électrode de travail sans passer par l'électrode de référence.

### **II.3.Procédure:**

#### **II.3.1.Mesure du potentiel d'abandon:**

L'électrode de travail immergée dans d'un électrolyte et couplée à l'électrode de référence, à circuit ouvert, développe une différence de potentiel. Cette dernière est mesurée par rapport à cette électrode de référence.

C'est une grandeur thermodynamique qui dépend de l'élément métallique et des paramètres de milieu corrosif. On peut déterminer sa valeur en suivant l'évolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps  $E=f(t)$ .

Cette mesure est faite avant de réaliser les tests électrochimiques. Elle permet d'avoir une première idée sur le comportement de l'électrode en présence d'un milieu corrosif, d'autre part, elle permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire.

#### **II.3.2.Voltammétrie cyclique:**

Elles sont obtenues en faisant varier de façon continue le potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis le domaine cathodique (**-4000 mV**) jusqu'au domaine anodique (**+4000 mV**) avec une vitesse de balayage de (**50 mV/s**) et en enregistrant pour chaque valeur de potentiel, la valeur de la densité de courant correspondante.

#### **II.3.3.Spectroscopie d'impédance électrochimique:**

Les mesures de SIE ont été réalisées à un potentiel libre et des fréquences variables (la plage de fréquences balayées est comprise entre 100 KHz et 200 Hz.). L'amplitude du signal choisie est de 5 mV,

Les diagrammes d'impédance sont traités à l'aide du logiciel Zview qui permet la construction de circuits électriques équivalents, le calcul des éléments du circuit et l'ajustement des spectres.

### II.3.4. Courbe de polarisation (Tafel):

Elle consiste à balayer le potentiel à une vitesse de 2.5 mV/s du domaine cathodique -1000mV vers le domaine anodique 1000mV, en mesurant la densité de courant de chaque valeur en  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , et on obtient la courbe  $I=f(E)$ .

On trace ensuite les droites de Tafel sur lequel on détermine la résistance de polarisation  $R_p$  exprimé en  $\text{K}\Omega.\text{cm}^2$ , le courant de corrosion, la vitesse de corrosion et les coefficients de Tafel  $\beta_a$  et  $\beta_c$ .

### II.3.5. Chronopotentiométrie:

La chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel en fonction du temps à un courant imposé. Cette technique a été employée pour identifier les éventuels phénomènes de dissolution/passivation qui se produisent à la surface de l'électrode.

En appliquant un courant anodique, on trace la différence de potentiel en fonction du temps pendant une durée de 600 s.



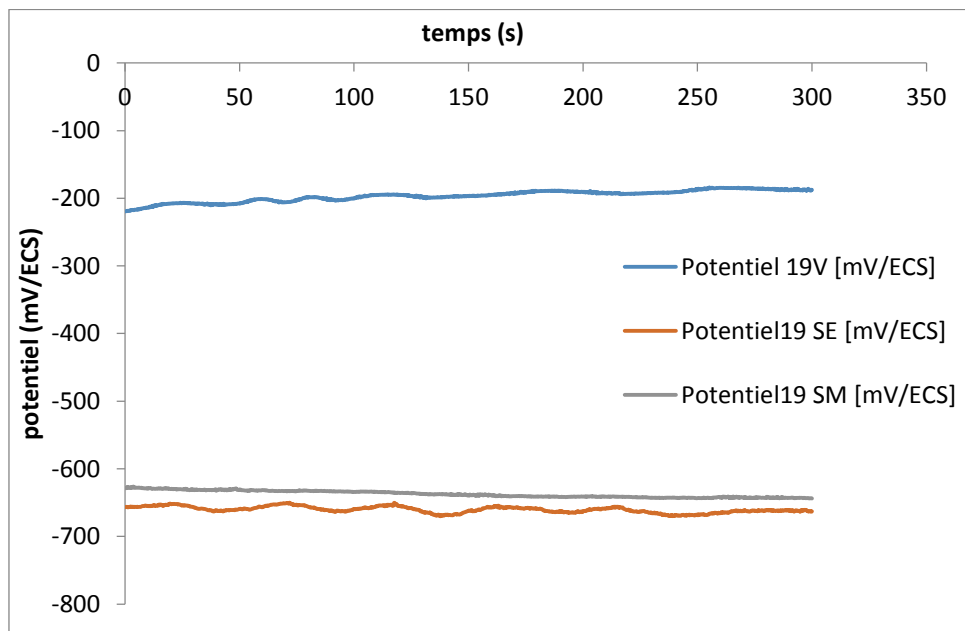


### Chapitre III : Résultats et discussion:

Les résultats des testes électrochimiques des trois électrodes de silicium monocristallin sont présentés et discuté dans ce chapitre.

#### III.1.Potentiel de corrosion:

##### III.1.1.Milieu NaCl 3.5% :

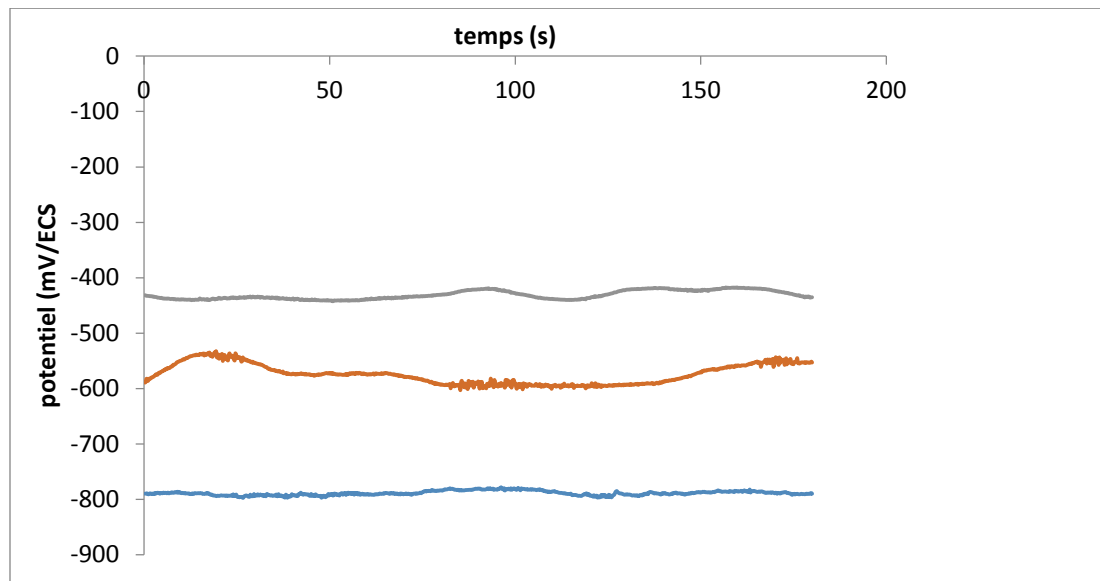


**Figure III.1: Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion du silicium dans le milieu NaCl 3.5% pour les trois électrodes de travail (19V, 19SE, 19SM).**

La figure III.1 présente l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion des trois électrodes dans une solution de NaCl 3.5%. Pour les électrodes 19SM et 19SE, le potentiel de corrosion est déplacé vers des valeurs plus négatives comparé à celui de l'électrode 19V où son potentiel devient plus noble.

De ces résultats, il apparaît clairement que les trois électrodes, du point de vue thermodynamique, sont de structures hétérogènes.

### III.1.2. Milieu NaCl 3.5% acidifié avec le HCl à pH=3:



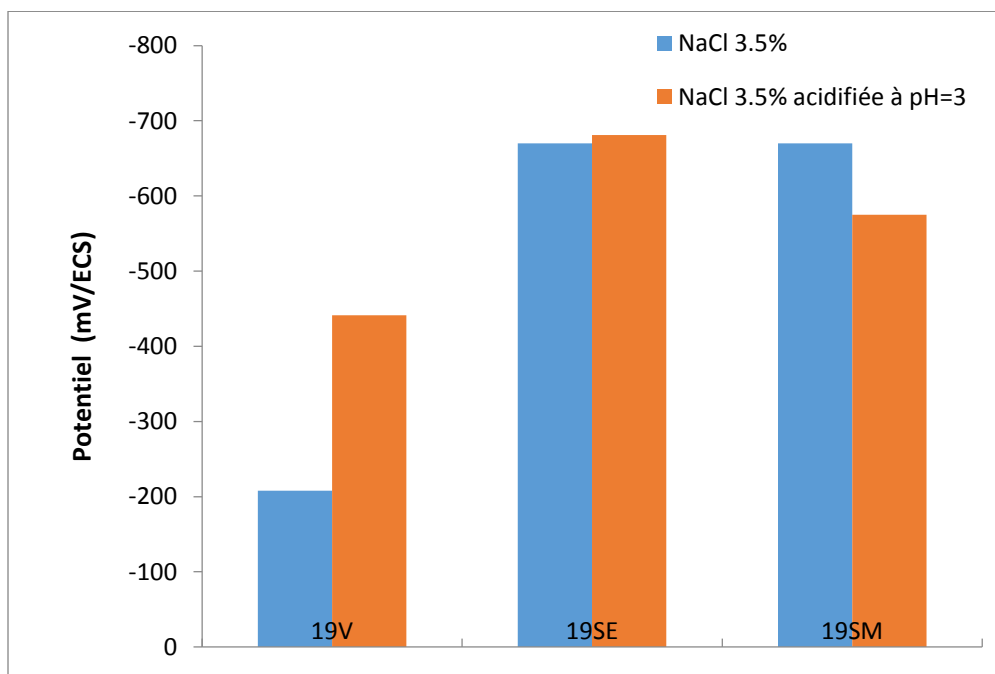
**Figure III.2: Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion du silicium dans le milieu NaCl 3.5% acidifié avec HCl pour les trois électrodes de travail (19V, 19SE, 19SM).**

La figure III.2 présente l'évolution de potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion dans une solution formée de NaCl 3.5% et acidifiée avec HCl. Le pH a été ajusté à 3. Hormis le déplacement du potentiel de ces trois électrodes, comparé à la solution NaCl seul (3.5%), le même ordre de classement a été observé pour les trois électrodes étudiées. Autrement dit, les positions des courbes du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion ont gardés le même classement. L'électronégativité est orientée dans la direction  $\rightarrow 19SE \rightarrow 19SM \rightarrow 19V$  respectivement. Pour les électrodes 19V et 19SE, le potentiel mesuré se caractérise par des fluctuations instantanées. A titre d'illustration, au temps d'immersion initiale soit à  $t$  entre 0 et 3 secondes, le potentiel se situait à - 435.4 et -790 mV/ECS pour les l'électrode 19V et 19SE respectivement. Concernant l'électrode 19SM, on observe que son potentiel est de - 600 mV/ECS au moment de l'immersion. A 25 secondes, le potentiel précédent est légèrement anoblit et il devient égale - 550mV/ECS. Les fluctuations dans le potentiel semblent être dues par des modifications temporaires de la surface active des électrodes. Les valeurs caractéristiques en temps d'immersion et en potentiels correspondant sont données dans le tableau III.1.

**Tableau III.1. Potentiel de corrosion des trois électrodes immergées dans NaCl 3.5 % et NaCl 3.5% acidifiée après un temps d'immersion de 50s.**

Milieux	19V	19SE	19SM
NaCl 3.5%	-207.7	-670,0	-670,0
NaCl 3.5% à pH=3	-441.2	-680.9	-574.9

Les données du tableau III.1 sont présentées dans la figure III.3 ci-dessus:



**Figure III.3. Potentiel de corrosion des trois électrodes immergées dans NaCl 3.5 % et dans NaCl 3.5% acidifié à pH =3 après un temps d'immersion de 50s.**

Le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) de L'électrode 19V est égale à  $-207.7\text{mV/ECS}$ . Ce potentiel est plus noble que celui des électrodes 19SM et 19SE. De la lecture de ces résultats, on constate que l'élaboration du silicium a donné une structure hétérogène, qui s'est traduite par la ségrégation des impuretés ou des éléments d'addition.

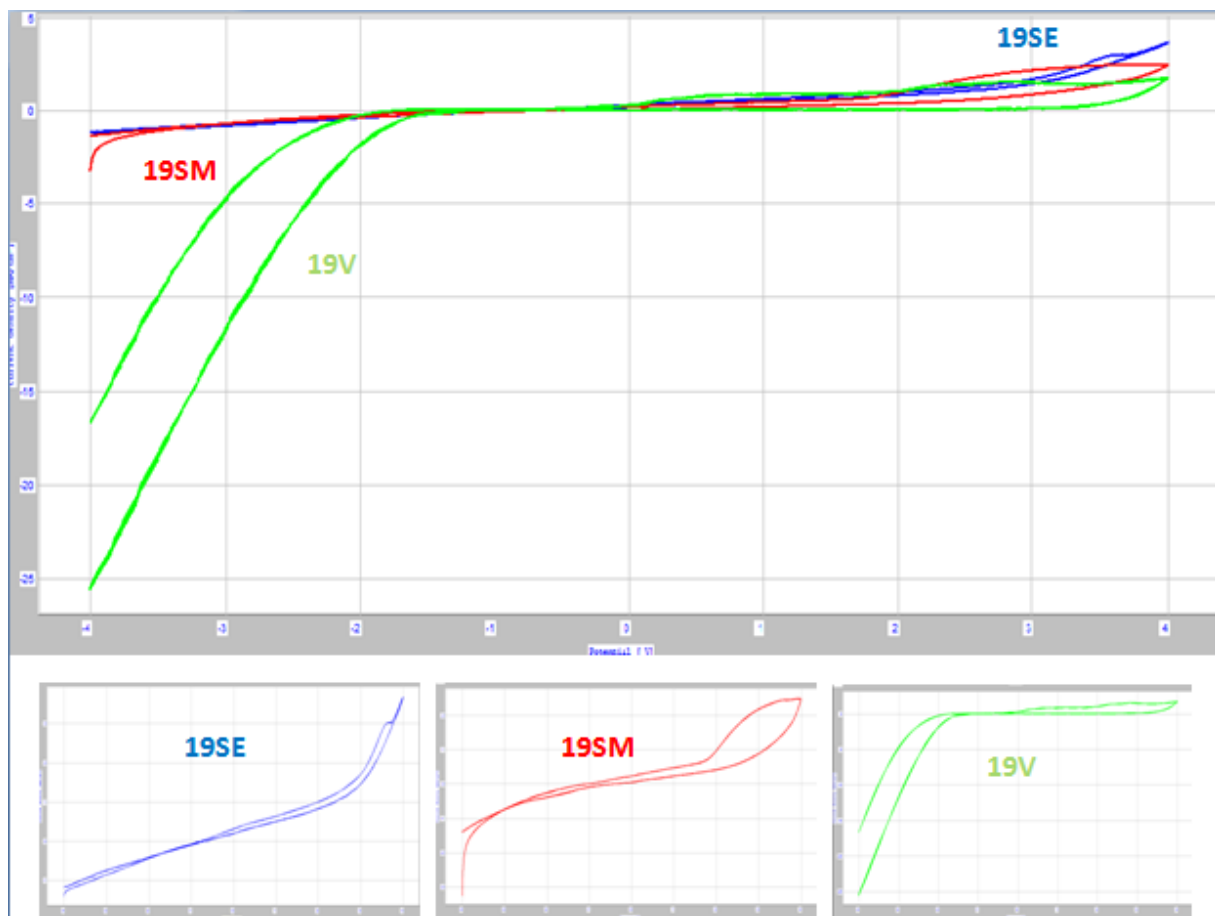
Dans le milieu NaCl 3.5% acidifié avec le HCl, nous constatons que juste le déplacement du potentiel en valeur qui a été concerné. Cependant la classification de l'échelle de l'électronégativité reste la même.

Le changement du potentiel dans les deux milieux s'explique par l'évolution du pH vers des valeurs plus positives; Ce dernier est lié à la présence des protons  $H^+$ .

## III.2. Voltammétrie cyclique:

### III.2.1. Milieu NaCl 3.5% :

Les courbes de polarisation cyclique des trois électrodes de travail en silicium sont données dans la figure III.4. Les pics de la réduction et de l'oxydation sont difficilement détectables. Cependant, on peut déduire une différenciation entre ces trois électrodes par rapport à leurs allures. En effet, nous constatons sur les parties cathodiques et anodiques des écarts dans les courants de réduction et dans les courants d'oxydation. A titre d'illustration pour préciser ces écarts, on donne les courants mesurés aux potentiels de -2 et +2 volts/ECS. Les valeurs en courants relevées de ces courbes sont indiquées dans le tableau III.2.



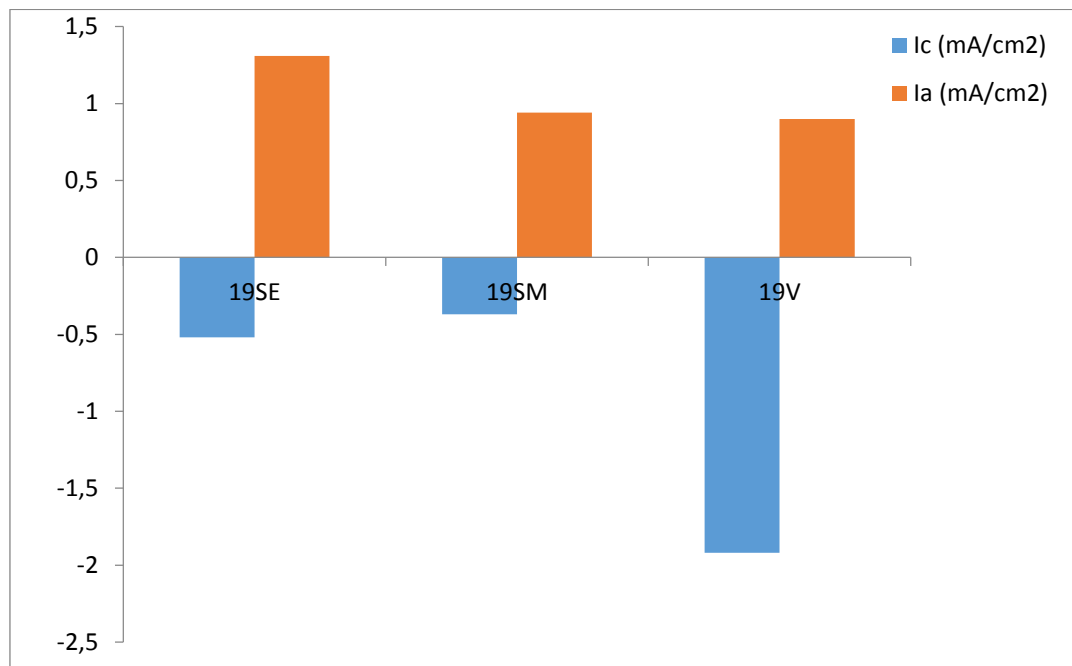
**Figure III.4: voltammogramme cyclique des trois électrodes de silicium dans le milieu NaCl 3.5%.**

Le tableau III.2 présente les valeurs des courants relevés des courbes de polarisation cyclique des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5%.

**Tableau III.2: Valeurs des courants cathodiques et anodiques aux potentiels de -2 à +2 V/ECS relevés des courbes de polarisation cyclique.**

Electrodes	$I_c$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$I_a$ (mA/cm <sup>2</sup> )
19SE	-0.52	1.31
19SM	-0.37	0.94
19V	-1.92	0.90

Les valeurs des courants cathodiques et anodiques des trois électrodes relevées aux potentiels -2 à +2 V/ECS sont présentées dans tableau III.2 et leurs évolutions sont données dans la figure III.5.



**Figure III.5: L'évolution des courants anodiques et cathodiques contenue dans le tableau III.2.**

D'après la figure III.5, on remarque clairement les écarts dans les courants cathodiques et dans les courants anodiques.

A la lumière de ces résultats (courbes de polarisation cyclique et histogrammes), on peut avancer que les électrodes 19SE, 19SM et 19V possèdent des structures différentes.

### III.2.2. Milieu NaCl 3.5% acidifié avec le HCl:

Les courbes de polarisation cyclique des trois électrodes de travail en silicium immergées dans le milieu NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3 sont données dans la figure III.6. Les pics de la réduction et de l'oxydation sont difficilement détectables dans ce milieu. Donc, on peut déduire la différenciation entre ces trois électrodes par rapport à leurs allures globales, et nous constatons sur les parties cathodiques et anodiques des écarts dans les courants de réduction et dans les courants d'oxydation. A titre d'illustration pour préciser ces écarts, on donne les courants mesurés aux potentiels de -2 et +2 volts/ECS. Ces valeurs en courants sont indiquées dans le tableau III.3.

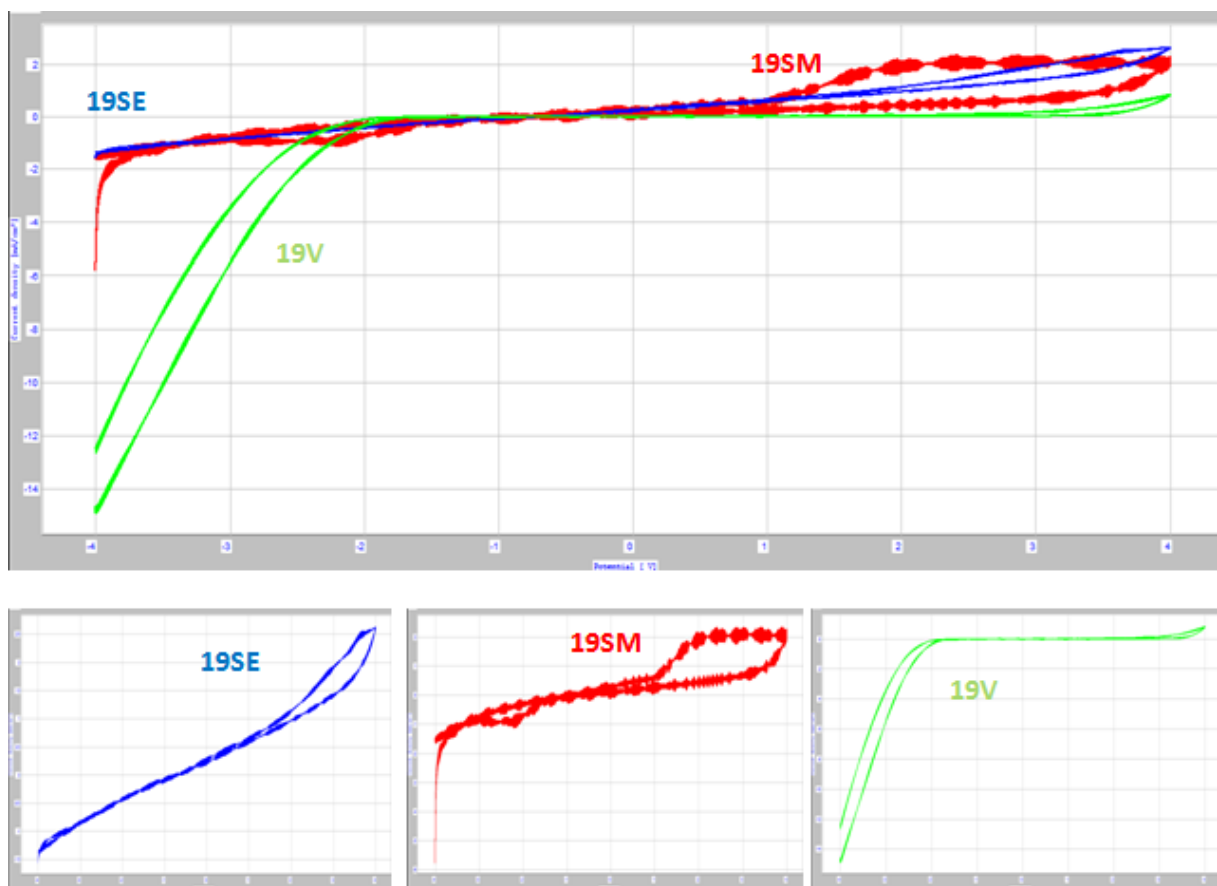


Figure III.6: voltammogramme cyclique des trois électrodes de silicium dans le milieu NaCl 3.5% acidifié avec le HCl à pH=3.

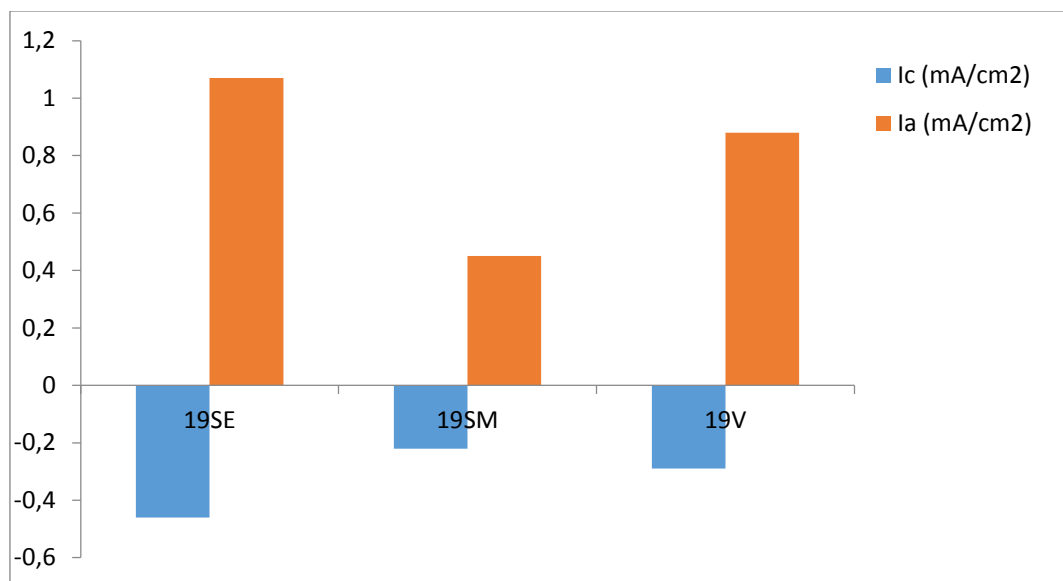


Le tableau III.3 présente les valeurs des courants relevés des courbes de polarisation cyclique des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.

**Tableau III.3: Valeurs des courants cathodiques et anodiques prises aux potentiels de -2 et +2 V/ECS relevées des courbes de polarisation cyclique.**

Electrodes	$I_c$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$I_a$ (mA/cm <sup>2</sup> )
<b>19SE</b>	-0.46	1.07
<b>19SM</b>	-0.22	0.45
<b>19V</b>	-0.29	0.88

Les résultats de ces courants sont présentés dans le tableau III.3 ci dessus et leurs évolutions sont portées dans la figure III.7.



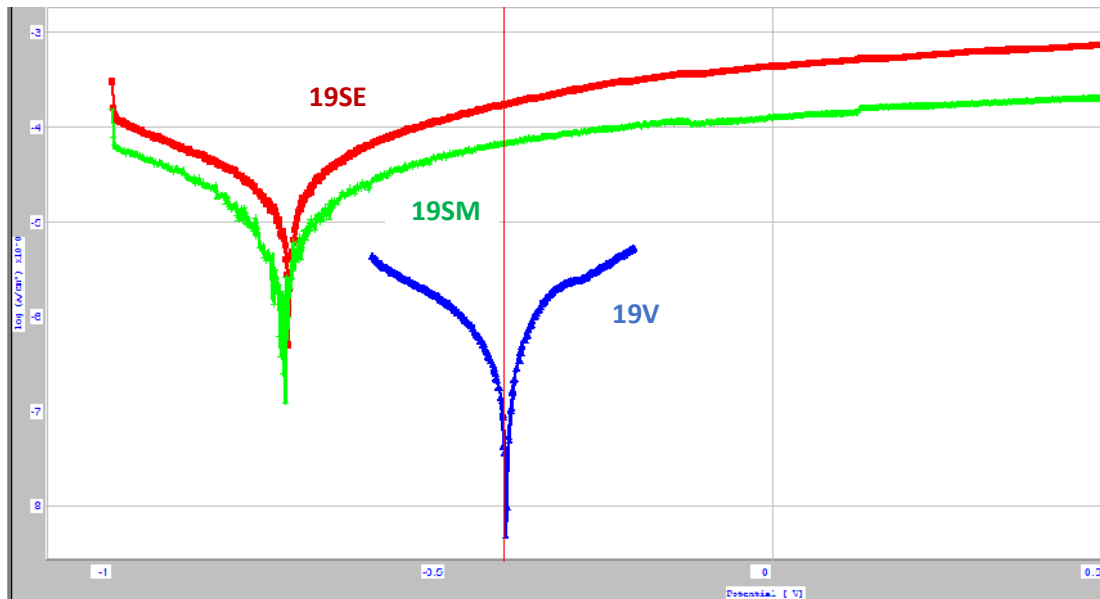
**Figure III.7: L'évolution des courants anodiques et cathodiques des électrodes en silicium.**

On remarque de la figure III.7 et des résultats du tableau III.3 des écarts dans les valeurs des courants de réduction et d'oxydation.

D'après ces résultats, il est clairement mis en évidence une hétérogénéité dans la structure des trois électrodes en silicium élaborées.

### III.3. Courbe de polarisation potentiodynamiques (Tafel):

#### III.3.1. Milieu NaCl 3.5%:



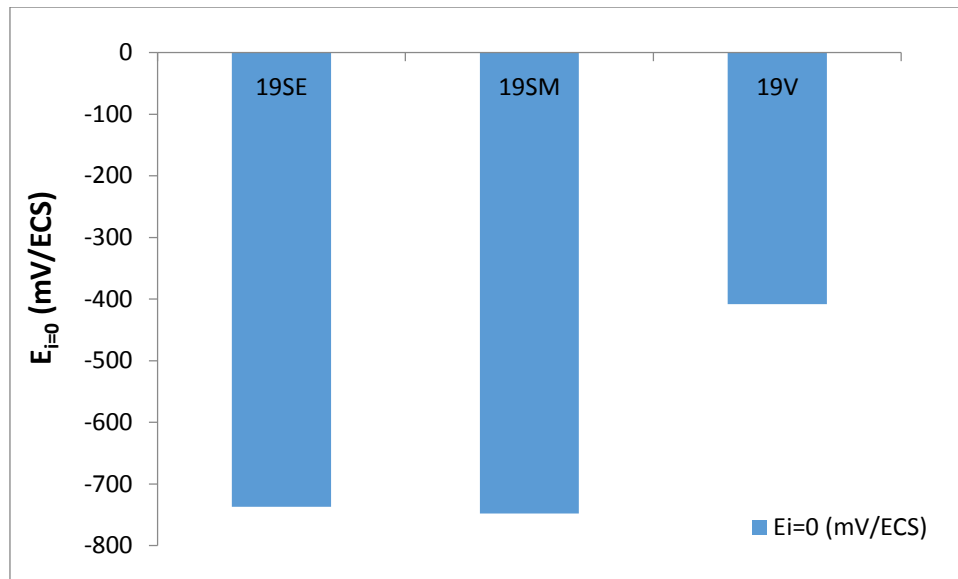
**Figure III.8: Tracé des courbes de Tafel pour les trois électrodes du silicium dans le milieu NaCl 3.5%.**

Les valeurs caractéristiques relevées des courbes de polarisation potentiodynamiques des électrodes 19SE, 19SM et 19V sont consignées dans le tableau III.4. Ces courbes ont été enregistrées dans une solution formée de NaCl 3.5%.

**Tableau III.4: Valeurs caractéristiques relevées des courbes de polarisation des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5%.**

Electrodes de Si	$E_{i=0}$ (mV/ECS)	$R_p$ $K\Omega.cm^2$	$I_{corr}$ $\mu A/cm^2$	$\beta_a$ mV	$\beta_c$ mV	$V_{Corr}$ $\mu m/an$
19SE	-736.9	1.48	33.9	414.7	565.5	396.6
19SM	-747.8	5.18	9.16	294	272.2	107.1
19V	-407.9	61.23	0.66	206.4	269.6	7.78

La figure III.9 présente l'évolution de potentiel de corrosion des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5%.

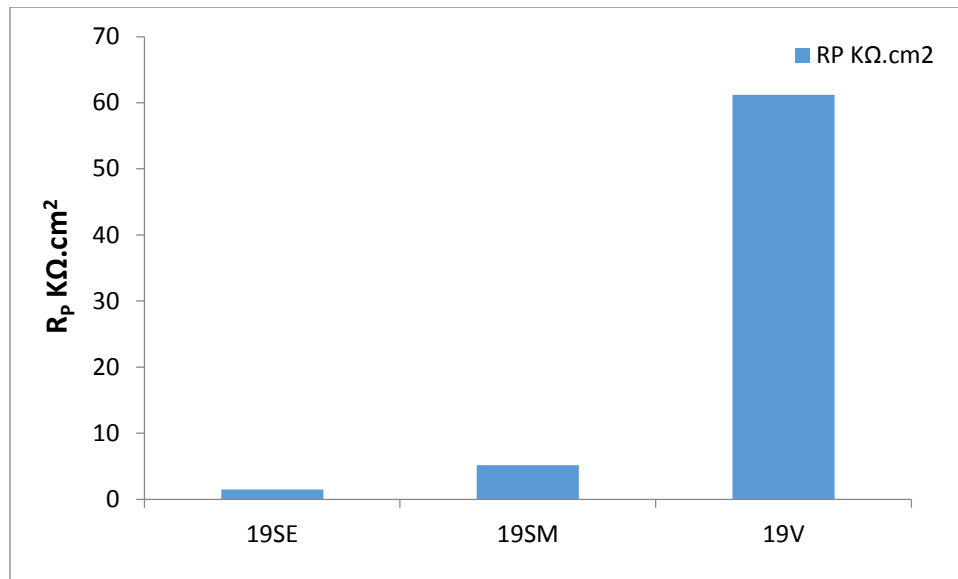


**Figure III.9: Evolution du potentiel de corrosion des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5%.**

D'après la figure III.11, on remarque que le potentiel de corrosion dynamique des électrodes 19SE et 19SM tend vers des valeurs plus négatives, comparé avec celui de l'électrode 19V, on a -736.9 V/ECS, -747.8 V/ECS et -407.9 des électrodes 19SE, 19SM et 19V respectivement.

De ces valeurs de potentiel des trois électrodes, on trouve que l'électrode 19V est plus noble que les électrodes 19SE et 19SM. L'électronégativité est orientée dans la direction  $\rightarrow 19SE \rightarrow 19SM \rightarrow 19V$  respectivement.

La figure III.10 présente l'évolution de la résistance de polarisation des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5%.

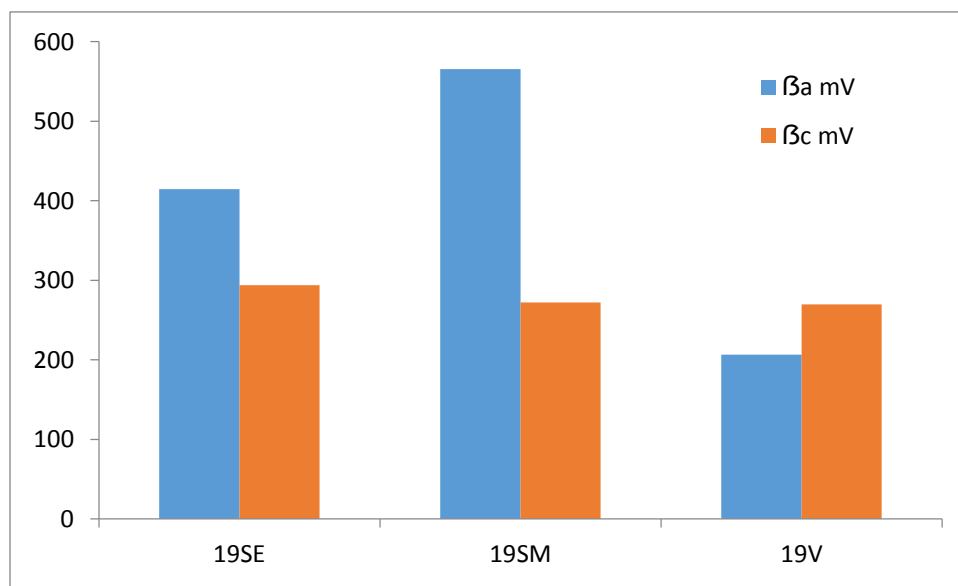


**Figure III.10: Evolution de la résistance de polarisation des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5%.**

Les valeurs de la résistance de polarisation des électrodes 19SE, 19SM et 19V, sont de 1.48, 5.18 et 61.23 K $\Omega$ .cm $^2$  respectivement ce qui montre que l'électrode 19V est la plus résistante des deux autres électrodes.

La résistance de polarisation des trois électrodes dans le milieu NaCl 3.5% est orientée dans la direction  $\rightarrow 19V \rightarrow 19SM \rightarrow 19SE$  respectivement.

La figure III.11 présente la variation de  $\beta_a$  et  $\beta_c$  des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5%.

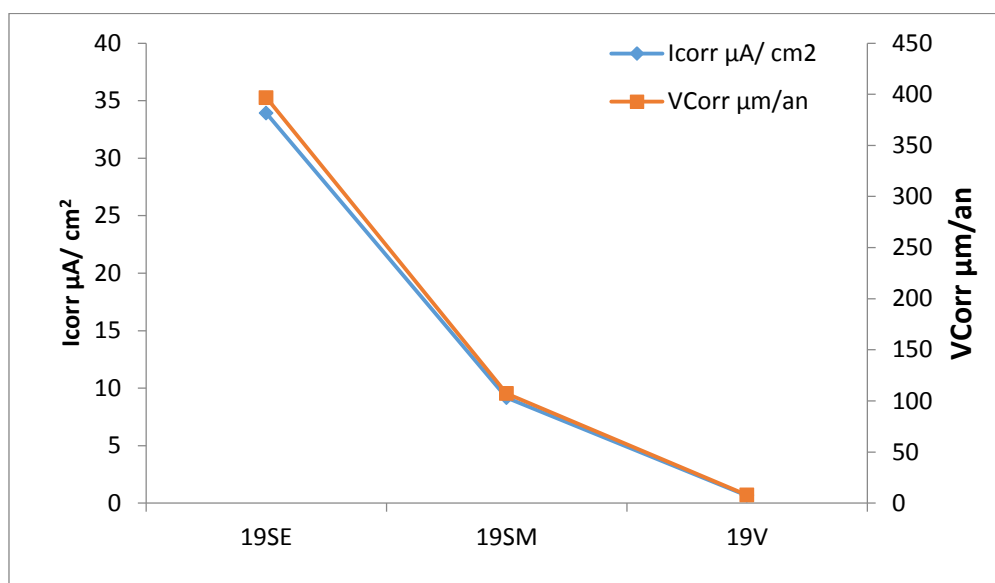


**Figure III.11: Variation de  $\beta_a$  et  $\beta_c$  des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5%.**

La variation de  $\beta_a$  des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5% s'oriente dans la direction  $\rightarrow$  19SM  $\rightarrow$  19SE  $\rightarrow$  19V et  $\beta_c$  s'orient dans le sens inverse.

D'après ce classement, la diffusion des espèces électroactives à l'interface électrode/solution est faible pour l'électrode 19SM, cela est dû au ralentissement des espèces qui s'oxydent à l'interface électrode/solution. Pour les électrodes 19SE et 19V, la valeur de  $\beta_a$  est faible donc la diffusion est plus forte ce qui est dû à l'accroissement des espèces électroactives oxydables dans l'interface électrode/solution.

La figure III.12 présente la variation du courant de corrosion et la vitesse de corrosion des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5%.



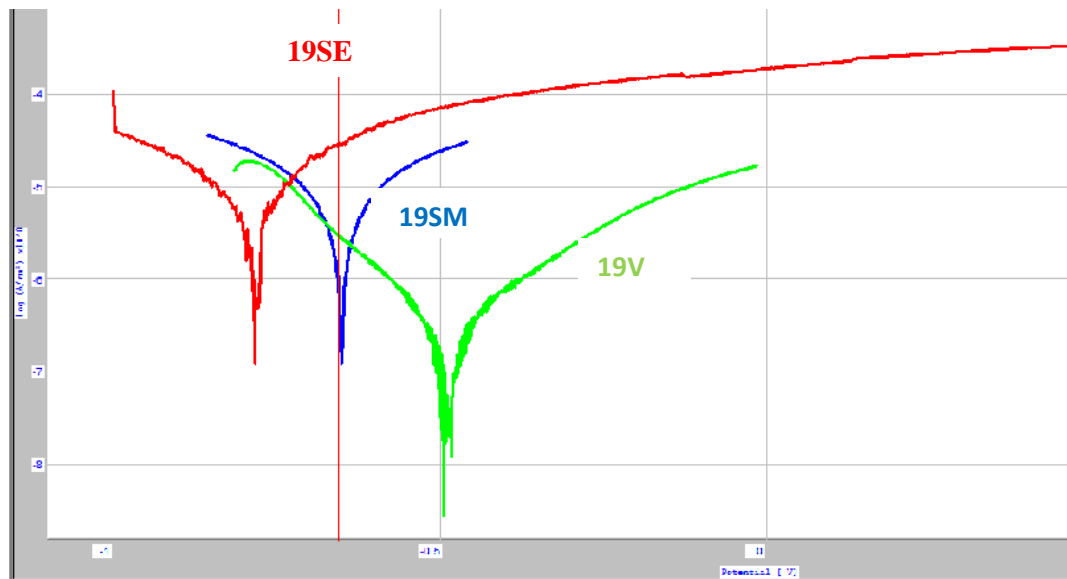
**Figure III.12: Variation de courant de corrosion et la vitesse de corrosion des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5%.**

On remarque que la vitesse de corrosion de l'électrode 19V est faible par rapport aux électrodes 19SM et 19SE. Cela est justifié par l'électronégativité élevée de l'électrode 19V, comparée aux deux autres électrodes.

L'électrode 19V est plus noble que les électrodes 19SE et 19SM, donc elle se corrode lentement.

A propos du courant de corrosion des électrodes 19SE, 19SM et 19V, on remarque qu'il est plus élevé avec l'électrode 19SE. Il devient plus faible pour l'électrode 19V ( $I_{corr(19SE)}=33.9$  et  $I_{corr(19SE)}=0.66 \mu A/cm^2$ ). Il est évident que la vitesse de corrosion est proportionnelle au courant de corrosion.

### III.3.2. Milieu NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3:



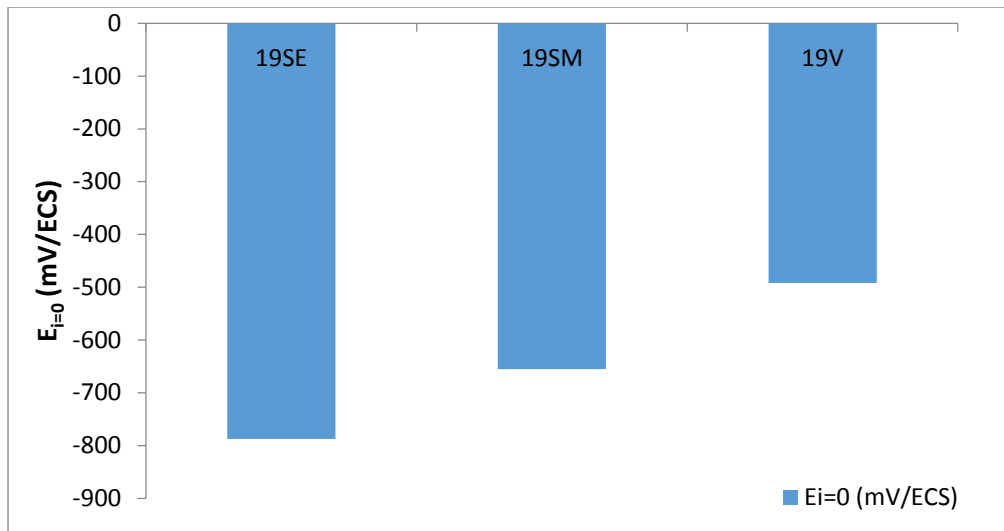
**Figure III.13: Tracé des courbes de Tafel pour les trois électrodes du Silicium dans le milieu NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.**

Les valeurs caractéristiques relevées des courbes de polarisation potentiodynamiques des électrodes 19SE, 19SM et 19V sont consignées dans le tableau III.5. Ces courbes ont été enregistrées dans une solution formée de NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.

**Tableau III.5: Valeurs caractéristiques relevées des courbes de polarisation des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.**

Electrodes de Si	$E_{i=0}$ (mV/ECS)	$R_p$ $K\Omega.cm^2$	$I_{corr}$ $\mu A/cm^2$	$\beta_a$ mV	$\beta_c$ mV	$V_{Corr}$ $\mu m/an$
19SE	-787.5	4.56	8.949	257.2	324.9	104.6
19SM	-655.0	5.96	9.82	383.9	352.8	114.0
19V	-492.1	115.63	0.30	213.1	167.3	3.529

La figure III.14 présente l'évolution de potentiel de corrosion des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.

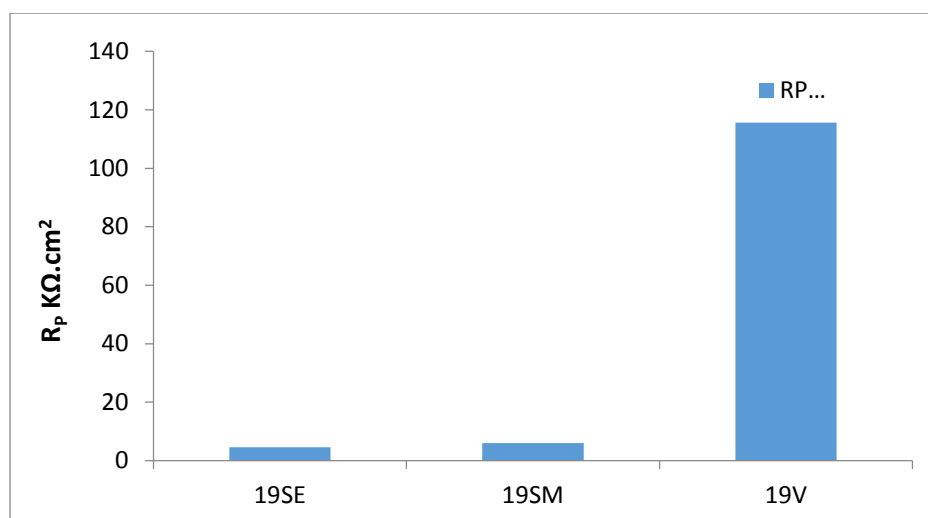


**Figure III.14: Evolution de potentiel de corrosion des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5% acidifié par HCl pH=3.**

D'après la figure III.14, on remarque que le potentiel de corrosion dynamique des trois électrodes est orienté dans la direction  $\rightarrow 19SE \rightarrow 19SM \rightarrow 19V$  respectivement. Le potentiel des électrodes 19SE et 19SM tend vers des valeurs plus négatives en comparant avec celui de l'électrode 19V. De ces valeurs de potentiel, on trouve que l'électrode 19V est plus noble que les électrodes 19SE et 19SM.

Le classement de l'électronégativité des trois électrodes est le même pour les deux milieux.

La figure III.15 présente l'évolution de la résistance de polarisation des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.



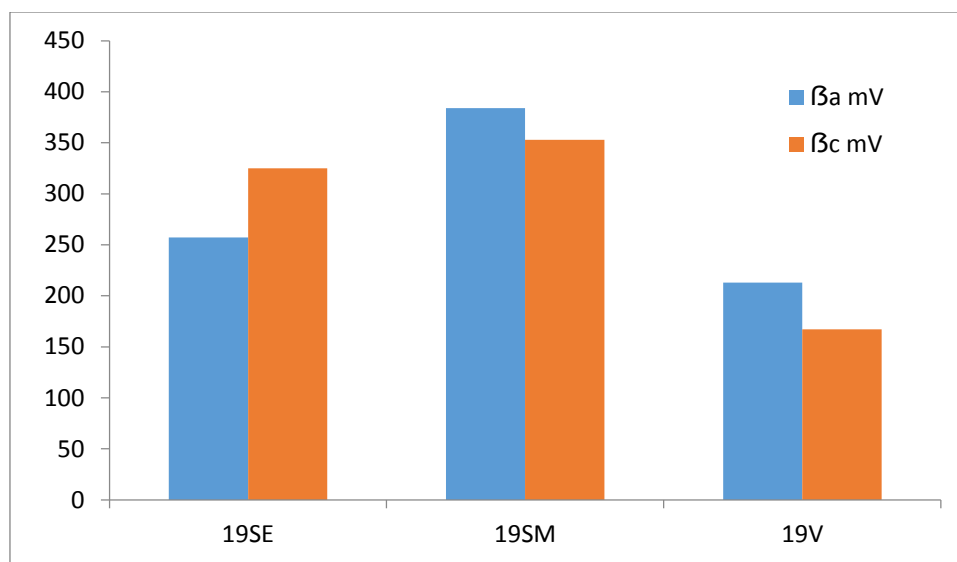
**Figure III.15: Evolution de la résistance de polarisation trois électrodes du silicium dans le milieu NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.**

D'après le tableau III.5 et la figure III.15 qui visualisent les la résistance de polarisation dont les valeurs sont de 4.56, 5.96 et 115.63  $K\Omega.cm^2$  pour les électrodes 19SE, 19SM et 19V respectivement.

De ces résultats on constate que l'électrode 19V est la plus résistante des deux autres électrodes.

On remarque d'après les résultats donnés dans les tableaux III.4 et III.5 que la résistance de polarisation des électrodes 19SE, 19SM et 19V est différentes pour les deux milieux mais elle garde la même direction  $\rightarrow 19V \rightarrow 19SM \rightarrow 19SE$

La figure III.16 présente la variation de  $\beta_a$  et  $\beta_c$  des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.



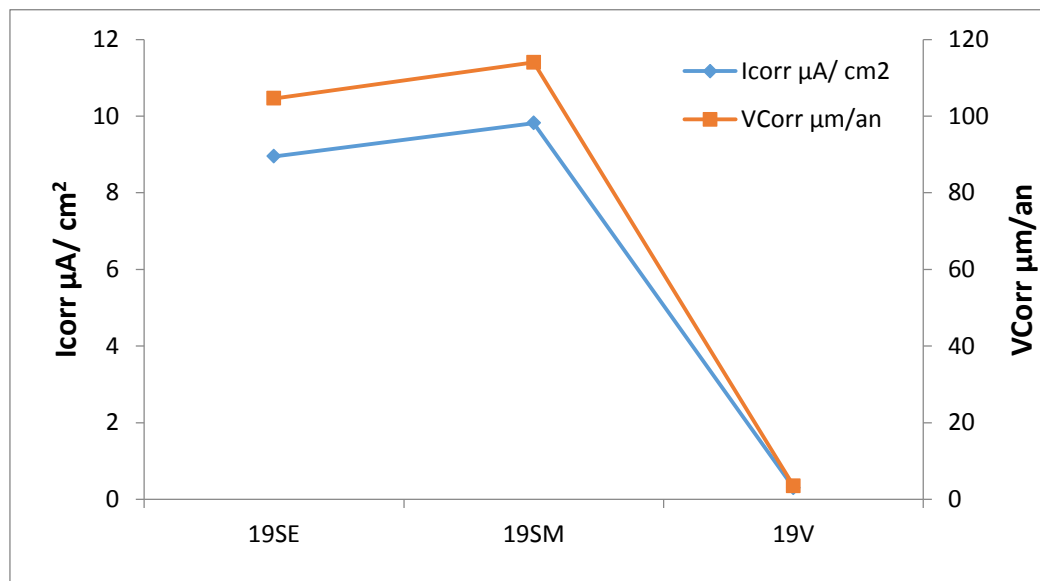
**Figure III.16: Variation de  $\beta_a$  et  $\beta_c$  des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.**

Les valeurs de  $\beta_a$  des électrodes 19SE, 19SM et 19V sont 257.2, 383.9 et 213.1 mV/décades respectivement. D'après ces valeurs on constate que pour l'électrode 19SM la diffusion des espèces électroactives à l'interface électrode/solution est faible, cela est dû au ralentissement des espèces qui s'oxydent ou qui se réduisent à l'interface électrode/solution. Pour les électrodes 19SE et 19V, la diffusion des espèces électroactives à l'interface électrode/solution est forte, cela est dû à l'accroissement des espèces électroactives dans l'interface électrode/solution.



Nous remarquons que  $\beta_a$  a été affectée par le milieu électrolytique puisque cette constante est devenue plus faible dans le milieu NaCl 3.5% acidifié, en particulier pour l'électrode 19SE.

La figure III.17 présente la variation du courant de corrosion et la vitesse de corrosion des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.



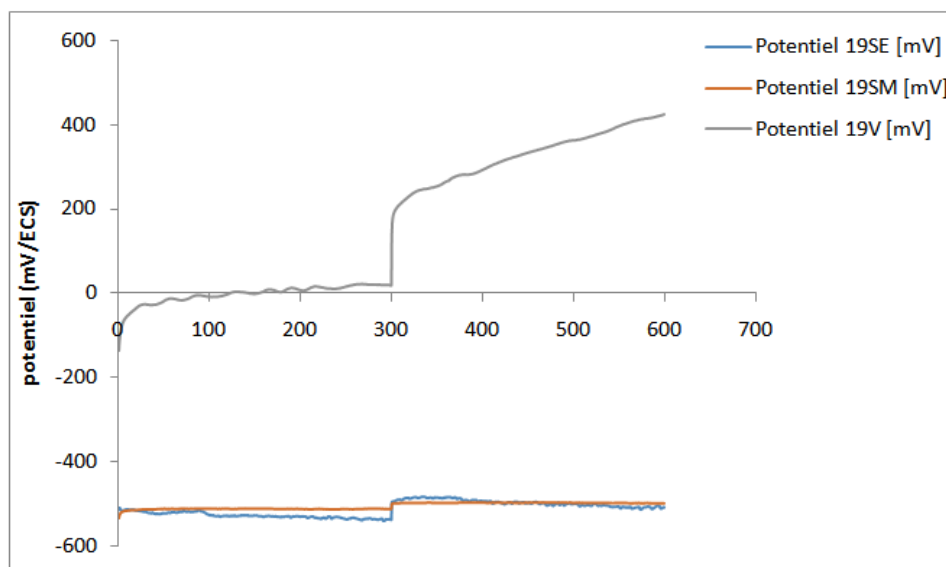
**Figure III.17: Variation de courant de corrosion et la vitesse de corrosion des électrodes 19SE, 19SM et 19V dans le milieu NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.**

La vitesse de corrosion de l'électrode 19V est faible par rapport aux deux autres électrodes 19SE et 19SM, cela est expliqué par la direction de l'électronégativité des trois électrodes  $\rightarrow 19V \rightarrow 19SM \rightarrow 19SE$ . Elle peut être aussi expliquée par le fait l'électrode 19V a été fabriquée à partir de la partie supérieur de l'échantillon massif du silicium. Cette différence est probablement dépendante de la manière avec laquelle l'échantillon a été élaboré dans le four. La faible vitesse de corrosion de l'électrode 19V est attribuée à un processus d'adsorption ou de désorption des éléments au cours du traitement thermique dans le four.

Le courant de corrosion se décroît dans le sens électrode 19SM  $\rightarrow$  19SE  $\rightarrow$  19V et la vitesse de corrosion est proportionnelle au courant de corrosion.

### III.4.Chronopotentiométrie:

#### III.4.1.Milieu NaCl 3.5%:



**Figure III.20: Courbe de chronopotentiométrie des trois électrodes de silicium dans le milieu NaCl 3.5%.**

Les trois électrodes ont subies une activation galvanostatique en deux étapes. Les valeurs de courant imposées sont illustrées dans le tableau III.6.

**Tableau III.6: Valeurs des courants imposés pour l'activation des trois électrodes du silicium.**

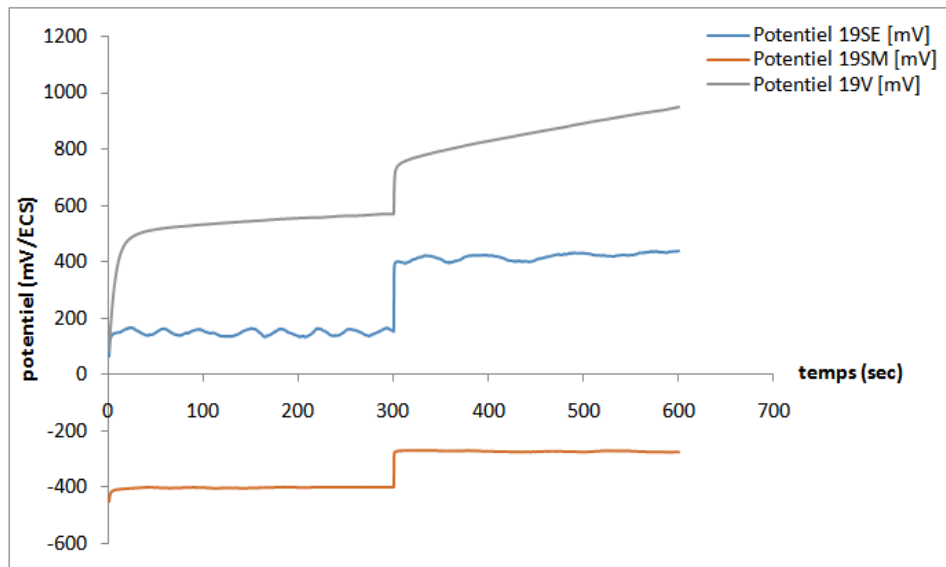
Electrodes	19SE	19 SM	19V
Courants imposés (mA)	0.08 et 0.1	0.66 et	0.001 et 0.009
Potentiels correspondant (mV)	-587.3 et -533.75	-717.1 et -509.25	-365.5 et 20.88

L'activation des électrodes aux courants d'oxydation indiqués dans le tableau III.6 montre à travers les courbes illustrées dans la figure III.20 que l'électrode 19V est la plus réactive, car le saut en courant passant de 0.001 à 0.009 mA, après 300 secondes, a fait croître la surtension. Cette augmentation montre l'apparition d'une nouvelle résistance causée par la modification de la surface active de l'électrode.

Durant une période de test de l'ordre de 300 secondes, la surtension de l'électrode 19V est passée de 15.57 à 400 mV/ECS. Pour l'électrode 19SE le potentiel est passé de -535 à

-495.1 et celui de l'électrode 19SM a évolué de -510.5 à -497.1 mV/ECS. Le potentiel de ces dernières (électrodes 19SE et 19SM) est resté relativement stable. Il montre que ces deux dernières n'ont subi que de très faible activation anodique.

#### III.4.2. Milieu NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3:



**Figure III.21: Courbe chronopotentiométrie des trois électrodes de silicium dans le milieu NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.**

Les valeurs des courants imposés pour les trois électrodes du silicium dans le milieu NaCl 3.5% acidifié par HCl à pH=3 sont regroupées dans le tableau III.7.

**Tableau III.7: Valeurs des courants imposés pour l'activation des trois électrodes du silicium.**

Electrodes	19SE	19 SM	19V
Courants imposés (mA)	0.037 et 0.05	0.033 et 0.05	0.002 et 0.01
Potentiels correspondant (mV)	-665.4 et 160.38	-507.7 et -400.43	-244.9 et 570.13

Les trois électrodes du silicium ont subi une activation anodique durant 300sec, le potentiel de l'électrode 19V est passé de 564 à 733 mV. Pour l'électrode 19SE le potentiel est passé de 153.7 à 385 mV et de -399.1 à -277.9mV pour l'électrode 19SM.

On remarque pour l'électrode 19V une augmentation relativement faible de la surtension par rapport au premier milieu (NaCl 3.5%). Cette augmentation est justifiée par l'apparition

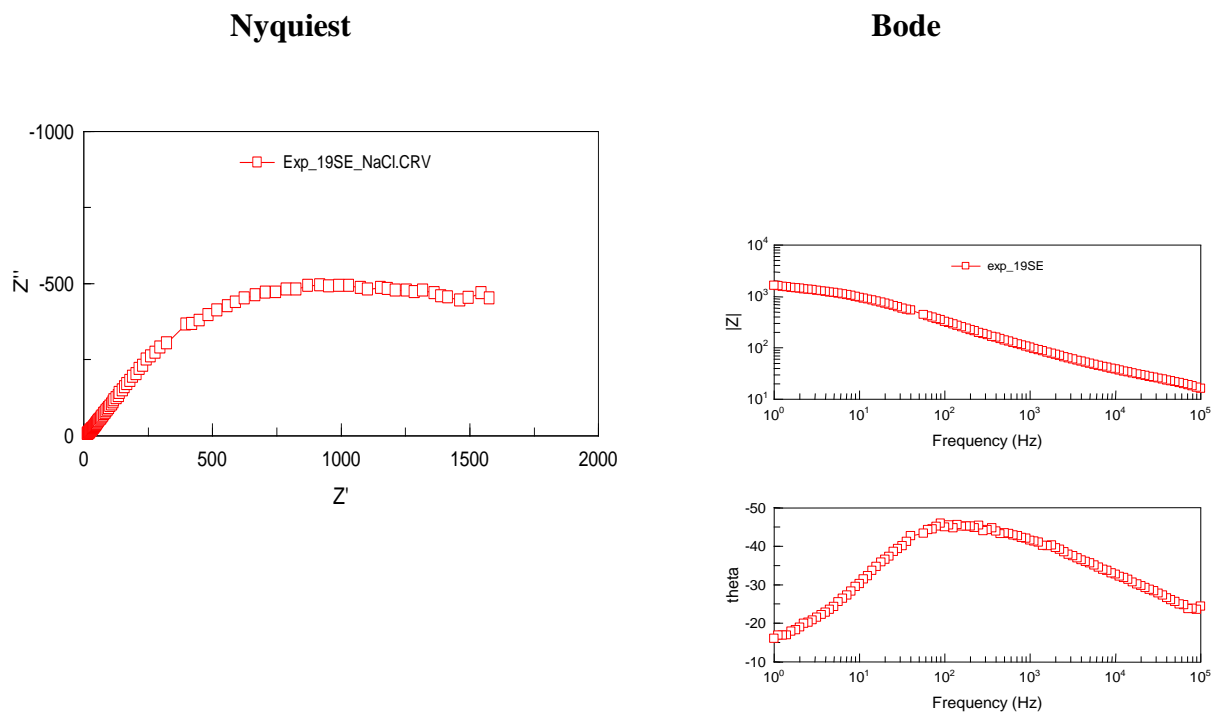
d'une nouvelle résistance, occasionnée par le changement de la surface active de l'électrode 19V.

Concernant les électrodes 19SE et 19SM, leurs potentiels sont restés stables. On peut admettre que la surface active de ces deux électrodes n'a subi aucune et/ou une très faible modification.

### III.5. Mesures par la spectroscopie d'impédance électrochimique:

#### III.5.1. Milieu NaCl 3.5%:

Diagramme d'impédance de l'électrode 19SE:



**Figure III.22: Diagramme d'impédance de l'électrode 19SE immergé dans NaCl 3.5%.**

Le diagramme d'impédance en représentation de Nyquist de l'électrode 19SE est formé d'un arc de cercle capacitif. La résistance de la solution est située à l'intersection du demi-cercle de l'impédance aux fréquences élevées. Aux faibles fréquences, le demi-cercle coupe l'axe des réels et l'élément du circuit représente la résistance de polarisation ( $R_p$ ). Nous avons utilisés le logiciel Zview pour l'estimation des éléments constituant l'interface. A l'aide de ce logiciel, il a été calculé les résistances et les capacités du circuit. Le circuit électrique de l'interface électrode solution qui s'adapte le mieux est formé des éléments  $R_s$ ,  $R_p$  et CPE. Ce

circuit est présenté dans la figure III.23. Comme le demi-cercle capacitif est aplati, la capacité du circuit a été remplacée par une CPE qui prend en considération un degré d'aplatissement situé en 0 et 1. Les résultats ajustés sont présentés dans le tableau III.8.

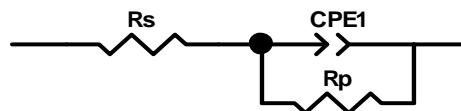


Figure III.23: Circuit équivalent de l'électrode 19SE.

**Diagramme d'impédance de l'électrode 19SM:**

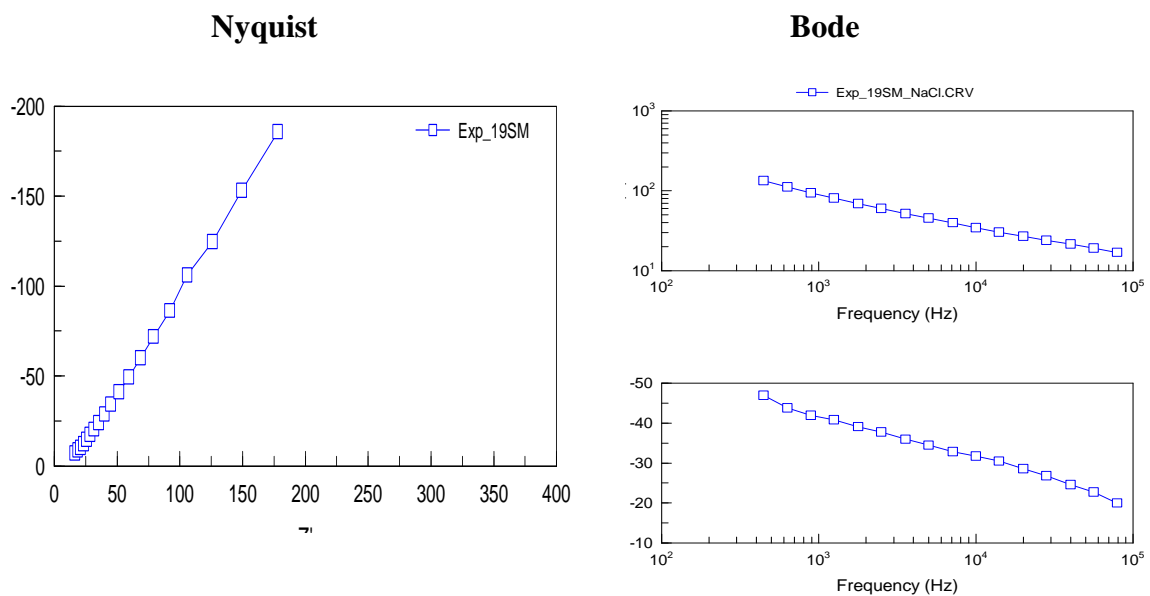


Figure III.24: Diagramme d'impédance de l'électrode 19SM immergé dans NaCl 3.5%.

Le diagramme d'impédance en représentation de Nyquist de l'électrode 19SM immergé dans NaCl 3.5%, semble présenter une demi cercle difficilement détectable aux faibles fréquence, puis une droite capacitif aplatie (CPE).

On remarque l'absence du palier de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) à cause de sa faible valeur. La non détectabilité de la résistance de polarisation montre l'absence de la formation de la double couche électrique à l'interface électrode/solution.

Le circuit équivalent de l'électrode 19SM est présenté dans la figure III.25.

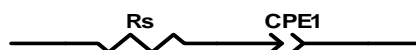
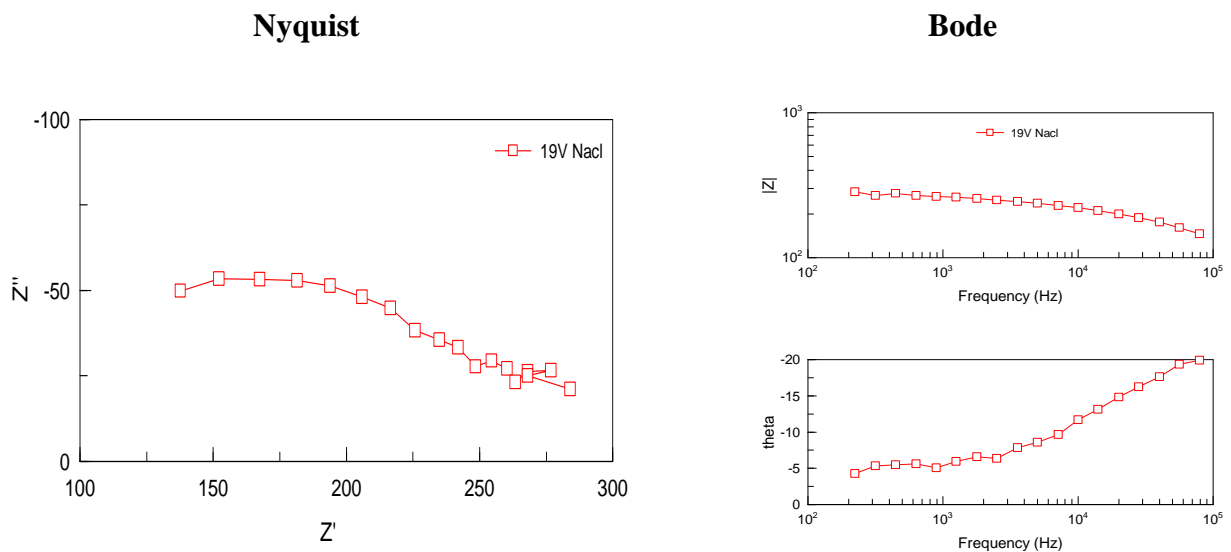
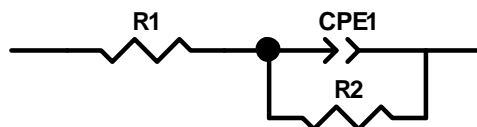


Figure III.25: Circuit équivalent de l'électrode 19SM.

**Diagramme d'impédance de l'électrode 19V:****Figure III.26: Diagramme d'impédance de l'électrode 19V immergé dans NaCl 3.5%.**

Le diagramme d'impédance en représentation de Nyquist de l'électrode 19V, présente un arc capacitif, situé aux intersections hautes et faibles fréquences avec l'axe des réels. Son intersection aux basses fréquences représente la résistance de polarisation occasionnée par la formation de la double couche électrique à l'interface électrode/solution.

Le circuit équivalent de l'électrode 19V est présenté dans la figure III.27.

**Figure III.27: Circuit équivalent de l'électrode 19V.**

Le tableau III.8 donne les valeurs des éléments constituant le circuit équivalent et leurs erreurs, des trois électrodes du silicium immergé dans le milieu NaCl 3.5%.

**Tableau III.8: Valeurs des éléments constituant du circuit équivalent et leurs erreurs, des trois électrodes du silicium.**

Electrodes	Éléments	Valeurs	Erreur en %
<b>19SE</b>	$R_S (\Omega.cm^2)$	17.42	-
	CPE1-T ( $F.cm^{-1}$ )	$63.3 \times 10^{-6}$	2.895
	CPE1-P	0.588	0.573
	$R_P (\Omega.cm^2)$	2037	2.320
<b>19SM</b>	$R_S (\Omega.cm^2)$	13.1	-
	CPE1-T ( $F.cm^{-1}$ )	$108 \times 10^{-6}$	3.499
	CPE1-P	0.540	0.640
<b>19V</b>	$R_S$	14.41	-
	CPE1-T ( $F.cm^{-1}$ )	$9.88 \times 10^{-6}$	14.38
	CPE1-P	0.461	2.378
	$R_P (\Omega.cm^2)$	281.7	1.157

On remarque que l'électrode 19SM a un circuit équivalent différent des deux autres électrodes, tandis que la résistance de la solution est presque identique pour les trois électrodes en silicium.

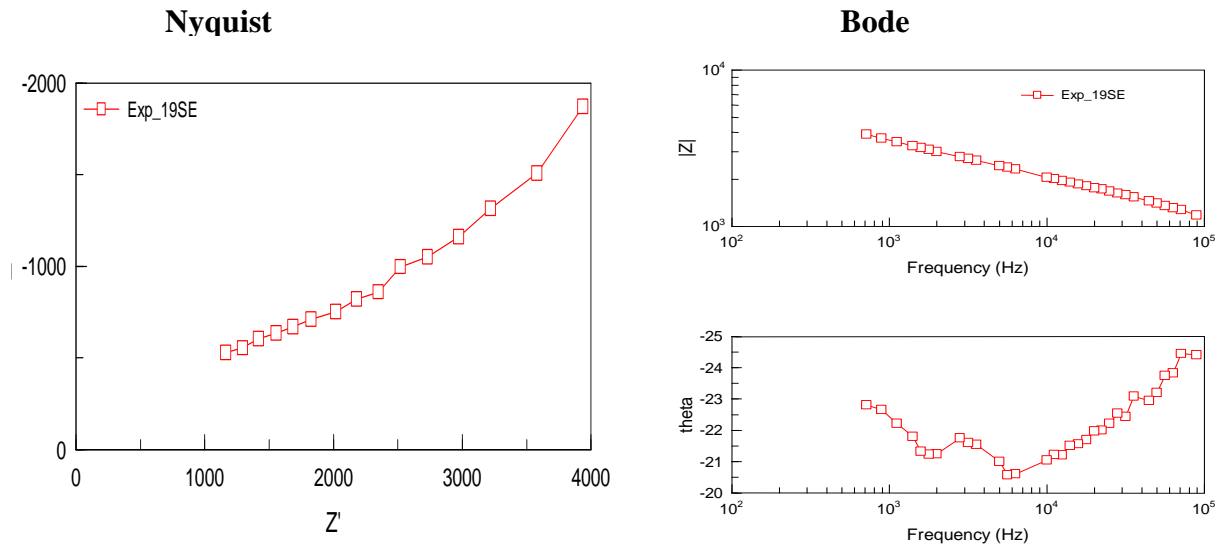
Concernant la résistance de polarisation, elle est très grande pour l'électrode 19SE par rapport à celle de l'électrode 19V et elle quasi-inexistante dans le cas de l'électrode 19SM.

On peut constater que l'électrode 19SM a subi une très faible modification de sa surface active.

Les valeurs de la capacité sont orientées dans la direction 19V→19SE→19SM.

**III.5.2. Milieu NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3:**

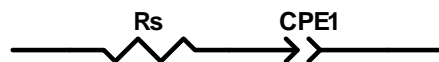
**Diagramme d'impédance de l'électrode 19SE:**



**Figure III.28: Diagramme d'impédance de l'électrode 19SE immergé dans NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.**

Le diagramme d'impédance en représentation de Nyquist de l'électrode 19SE immergé dans NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3, présente un arc capacitif aux hautes fréquences et pas de palier représentatif de la résistance de polarisation.

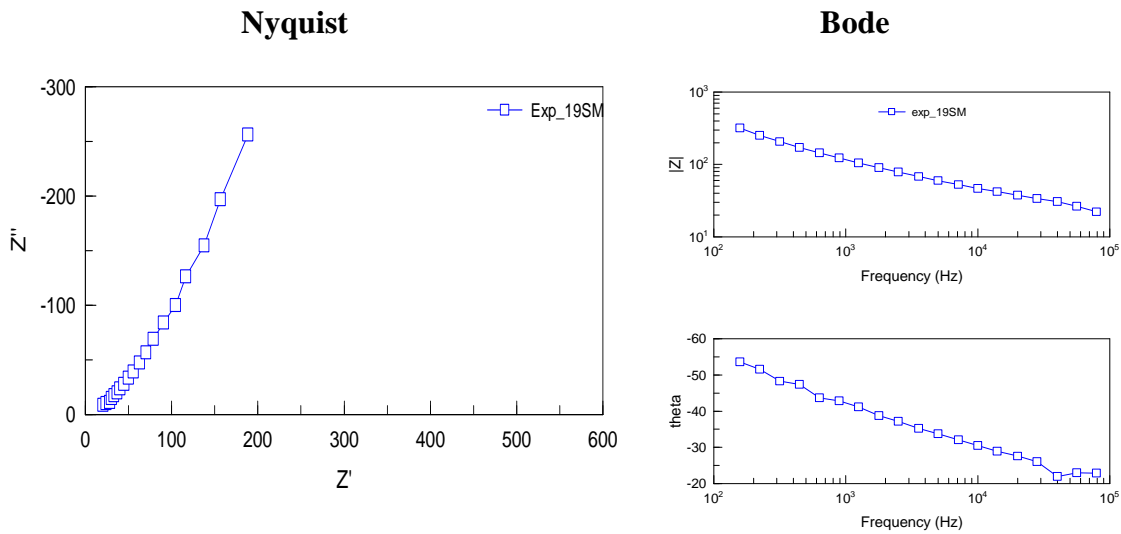
Le circuit équivalent est constitué d'une résistance et d'une CPE (figure III.29).



**Figure III.29: Circuit équivalent de l'électrode 19SE.**



**Diagramme d'impédance de l'électrode 19SM:**



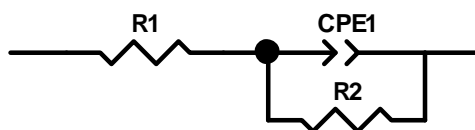
**Figure III.30: Diagramme d'impédance de l'électrode 19SM immergé dans NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.**

Le diagramme d'impédance en représentation de Nyquist de l'électrode 19SM immergé dans NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3, constitué d'un arc capacitif difficilement détectable aux faibles fréquences puis une droite représentatif de la résistance de polarisation causée par la formation du film à l'interface électrode/solution.

Le circuit équivalent est représenté dans la figure III.31.

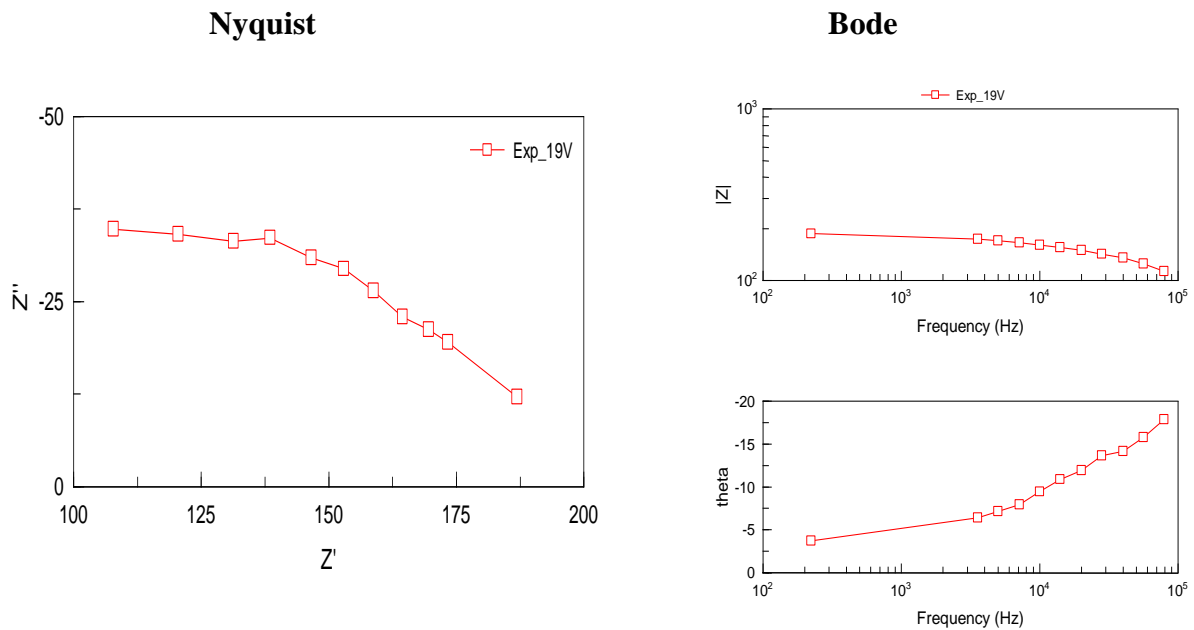
Avec R1 = Resistance de solution (Rs);

R2 = Resistance de polarisation



**Figure III.31: Circuit équivalent de l'électrode 19SM.**

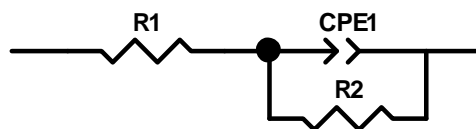
**Diagramme d'impédance de l'électrode 19V:**



**Figure III.32: Diagramme d'impédance de l'électrode 19V immergé dans NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.**

Le diagramme d'impédance en représentation de Nyquist de l'électrode 19V présente un arc capacitif qui coupe l'axe des réels ( $Z'$ ) aux hautes et aux faibles fréquences donnant respectivement  $R_s$  et  $R_p$ , puis une droite représentatif de la résistance de polarisation causée par la formation du film à l'interface électrode/solution.

Le circuit équivalent est représenté dans la figure III.33.



**Figure III.33: Circuit équivalent de l'électrode 19V.**

Le tableau III.9 donne les valeurs des éléments constituant les circuits équivalents et leurs erreurs des trois électrodes du silicium immergé dans le milieu NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.

**Tableau III.9: valeurs des éléments constituant de circuit équivalent et leurs erreurs, des trois électrodes du silicium.**

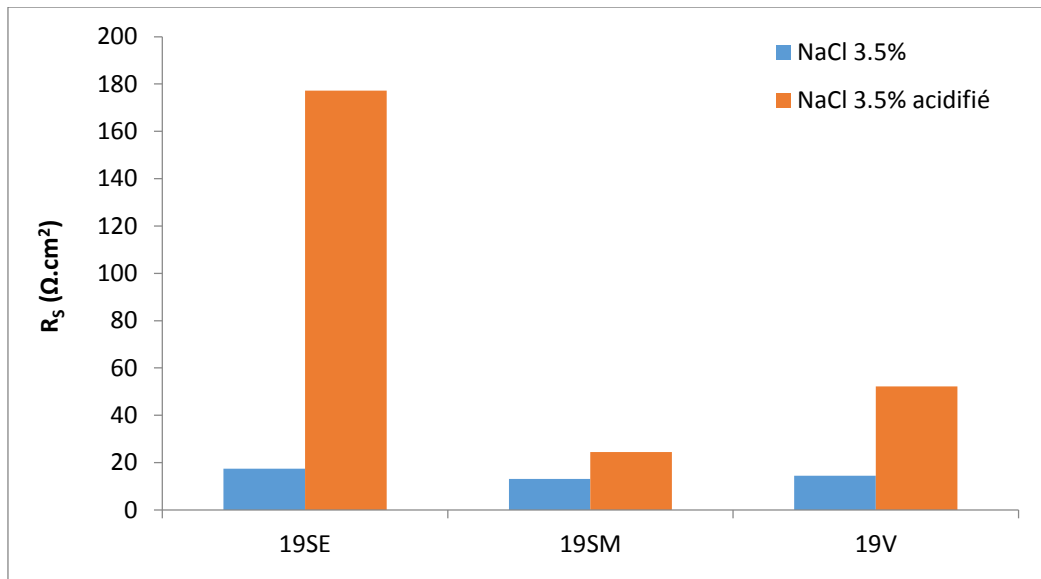
Electrodes	Éléments	Valeurs	Erreur en %
<b>19SE</b>	$R_S (\Omega.cm^2)$	177.2	-
	CPE1-T ( $F.cm^{-1}$ )	$2.86 \times 10^{-5}$	2.329
	CPE1-P	0.263	0.797
	$R_P (\Omega.cm^2)$	-	-
<b>19SM</b>	$R_S (\Omega.cm^2)$	24.43	-
	CPE1-T ( $F.cm^{-1}$ )	$3.105 \times 10^{-5}$	2.768
	CPE1-P	0.657	0.607
	$R_P (\Omega.cm^2)$	86280	20.4
<b>19V</b>	$R_S$	52.22	-
	CPE1-T ( $F.cm^{-1}$ )	$3.56 \times 10^{-6}$	15.97
	CPE1-P	0.598	2.049
	$R_P (\Omega.cm^2)$	138.1	1.253

On remarque que l'électrode 19SE possède un circuit électrique différent des deux autres électrodes.

Concernant la résistance de polarisation, elle est élevée pour l'électrode 19SM par rapport à la résistance de l'électrode 19V et elle est non détectable pour l'électrode 19SE.

L'électrode 19V possède une faible capacité par rapport aux deux autres électrodes.

L'histogramme de la figure III.34 présente l'évolution de la résistance de la solution en présence des trois électrodes en silicium dans NaCl 3.5% et NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.

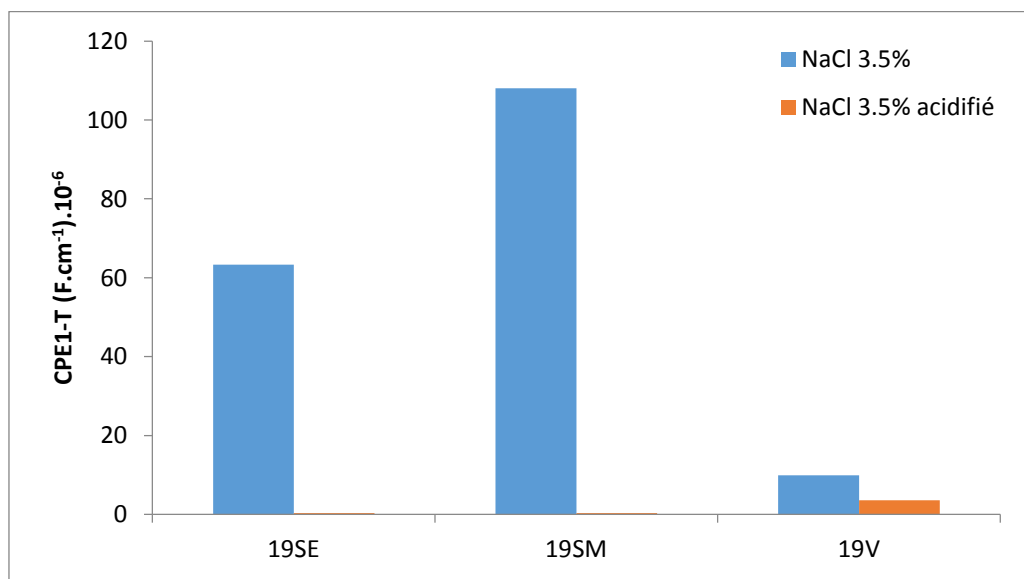


**Figure III.34: Evolution de la résistance de la solution en présence des trois électrodes en silicium dans NaCl 3.5% et NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.**

Concernant les trois électrodes du silicium, on remarque que la résistance de la solution formée de NaCl 3.5% et acidifié à pH =3 est plus élevée par rapport au milieu NaCl 3.5%.

La résistance de la solution NaCl 3.5% acidifié vis-à-vis l'électrode 19SE est très élevée. La résistance de la solution garde la même orientation pour les deux milieux 19SE→19V→19SM.

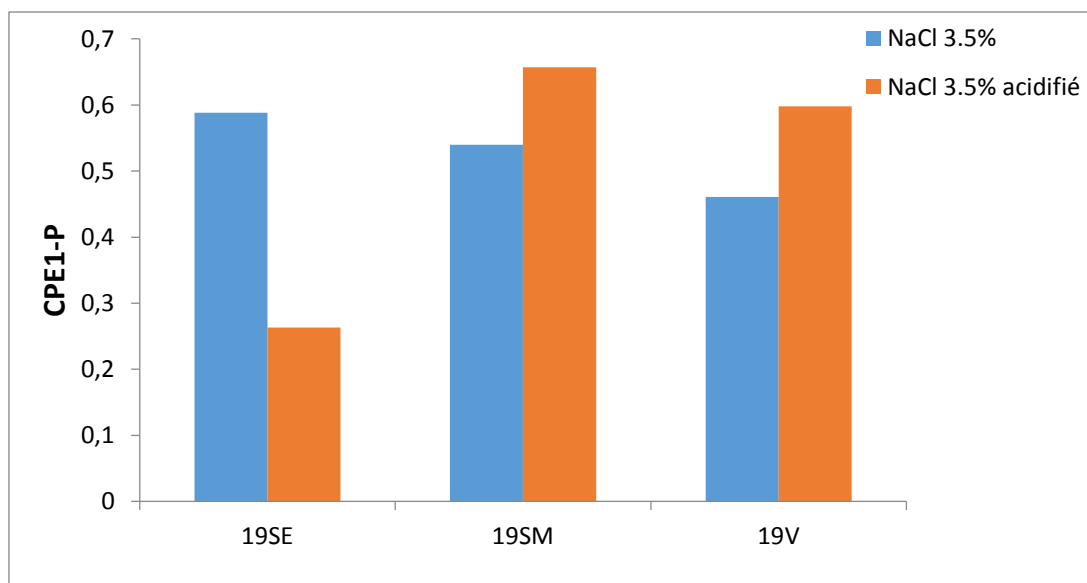
La figure III.35 présente l'évolution de la capacité en présence des trois électrodes en silicium dans NaCl 3.5% et NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.



**Figure III.35: Evolution de la capacité en présence des trois électrodes en silicium dans NaCl 3.5% et NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.**

On remarque que, la capacité est plus élevée dans le milieu NaCl 3.5% pour les trois électrodes du silicium et ne garde pas la même orientation pour les deux milieux; par exemple elle est grande pour l'électrode 19SM dans le milieu NaCl 3.5% et grande pour l'électrode 19V dans le milieu NaCl 3.5% acidifié. Alors on peut constater que la capacité de l'électrode se modifie par rapport au milieu dans laquelle l'électrode est immergée.

La figure III.36 présente l'évolution de la CPE1-P en présence des trois électrodes en silicium dans NaCl 3.5% et NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.



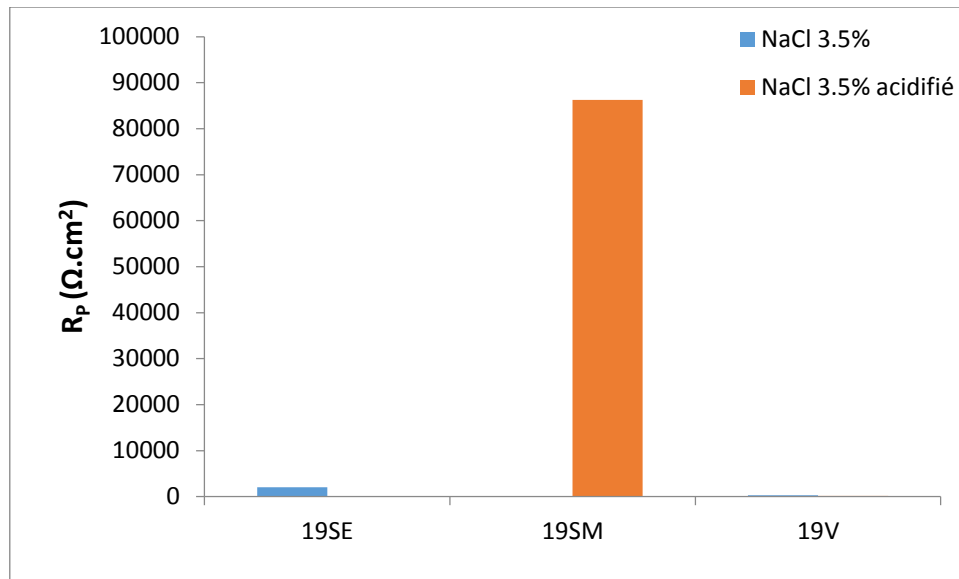
**Figure III.36 : Evolution du CPE1-P en présence des trois électrodes en silicium dans NaCl 3.5% et NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.**

Le CPE1-P est caractérisé par un coefficient  $\alpha$ , c'est l'intensité de la déviation par rapport à un système idéal. Si  $\alpha = 1$  l'utilisation du CPE n'est pas nécessaire et il peut être remplacé par une capacité.

D'après la figure III.36, on remarque que  $\alpha$  est compris entre 0 et 1 pour les deux milieux et pour les trois électrodes du silicium, donc l'utilisation de la CPE est indispensable.

Pour l'électrode 19SE l'intensité de la déviation est élevée dans le milieu NaCl 3.5%. Pour les deux autres électrodes, l'intensité de la déviation est grande dans le milieu NaCl 3.5% acidifié.

La figure III.37 présente l'évolution de la résistance de polarisation en présence des trois électrodes en silicium dans NaCl 3.5% et NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.



**Figure III.37: Evolution de la résistance de polarisation en présence des trois électrodes en silicium dans NaCl 3.5% et NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.**

On remarque que, la résistance de polarisation est très grande pour l'électrode 19SM dans le milieu NaCl 3.5% acidifié, on peut constater que la formation de la couche diffuse est favorable pour cette électrode dans le milieu acide.

Pour l'électrode 19SE, la résistance de polarisation est grande dans le milieu NaCl 3.5% et non détectable dans le milieu acide, donc cette électrode n'a subi aucune modification dans le milieu acide.

L'électrode 19V possède une résistance de polarisation non négligeable pour les deux milieux, on peut constater que cette électrode a subi une faible modification, par rapport aux deux autres électrodes, dans les deux milieux étudiés.



### **Conclusion:**

Dans ce travail nous avons élaboré trois électrodes en silicium découpées de différent endroit d'une plaque du silicium monocristallin destiné à la fabrication des cellules photovoltaïques. L'objectif de ce travail est de connaître la pureté de cette plaque métallique et sa résistance vis-à-vis le milieu dans lequel elle est implantée.

Pour se faire, il a fallu réaliser une étude électrochimique (Potential de corrosion, la voltammétrie cyclique, les courbes potentiodynamiques, la chronopotentiométrie et l'étude par spectroscopie d'impédance) de ces trois électrodes du silicium dans deux milieux différent (NaCl 3.5% et NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3).

Ces techniques nous ont permis de déduire la vitesse de corrosion du silicium ainsi que d'autres paramètres électrochimiques telle que la résistance de polarisation linéaire, le courant de corrosion et les circuits électriques équivalents.

L'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion des trois électrodes du silicium effectuée dans les deux électrolytes a montré que les deux électrodes coupé de l'extrémité et du milieu de la plaque ont des valeurs de potentiel plus négatives comparé a celle de l'électrode prélevée de l'endroit 19V où son potentiel devient plus noble. De ces résultats on a constaté que les trois électrodes du silicium, du point de vue thermodynamique, ont des structures hétérogènes.

A partir des courbes de polarisation cyclique des trois électrodes du silicium on peut déduire une différenciation entre ces trois électrodes par rapport à leurs allures.

D'après les résultats obtenus par les courbes de polarisation potentiodynamiques (Tafel) on a constaté que:

- L'électronégativité des trois électrodes est différente, elle s'oriente dans la direction suivante  $\rightarrow 19SE \rightarrow 19SM \rightarrow 19V$ .
- La résistance, le courant de corrosion et la vitesse de corrosion sont différents pour les trois électrodes du silicium.
- Les espèces électroactives à l'interface électrode/solution se différencie d'une électrode à une autre par des cinétiques de diffusion variable d'une électrode à une autre.



Les courbes chronopotentiométrique montrent la différence de la réactivité de la surface des trois électrodes du silicium.

De la spectroscopie d'impédance électrochimique, on remarque aussi que les paramètres électriques des circuits obtenus ne sont pas identiques. Lors du traitement thermique réalisé, une ségrégation dans les éléments a été observée car les paramètres électrochimiques sont variables d'un endroit à un autre de l'échantillon.

Le silicium est plus exposé à la corrosion en milieu acide (simulation d'une zone industrielle) qu'en milieu marin (équivalant au milieu NaCl).

### Référence bibliographique:

- [1] Silicium organique.blogspot.com/le silicium organique G5 de Loic le ribault présentation & témoignages 2010.
- [2] **Jasque B. Boislève**. www.sante-vivante.fr.
- [3] **O'mara, William** , handbook of semiconductor silicon technology , 1990.
- [4] Dictionnaire gaffiot latin-français 1934, entrée silex, p. 1442
- [5] **Jarek Darowski**. hans-joa. Silicon surfaces and formation of interfaces 2002.
- [6] **Emre Ergül**. Reduction of silicon dioxide by electrochemical deoxidation. mémoire de master juillet 2010.
- [7] **Werner Zulehner**. Historical overview of silicon crystal pulling development
- [8] <http://siliciumorganique.com>.
- [9] **Volker Lehmann**. Electrochemistry of silicon: instrumentation, science, materials and applications 2002.
- [10] <http://www.lenntech.fr/francais/data-perio/si.htm>.
- [11] **Tetyana Nychporuk**. Nouvelles morphologies du silicium nanostructure issues de l'anodisation électrochimiques: élaboration, propriétés physico-chimiques et applications. Thèse de doctorat. N° d'ordre 2006ISAL0122 année 2006.
- [12] **Fatima Abdo**. Croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïques p.82, 8 mars 2007, thèse de doctorat.
- [13] **Philippe Jean Colomb**. Les fils de l'univers.2008.p 144.
- [14] Physique des semi-conducteurs de puissance - propriétés électroniques du silicium .référence d3102 | date de publication : 10 nov. 1999.
- [15] <http://www.societechimiquedefrance.fr/produit-du-jour/silicium.html>.
- [16] **B. Grosogeat. P. Colon**. La corrosion. Société francophone de biomatériaux dentaires, 2009-2010.

[17] **Fabien Miomandre, Said Sadki, Pière Audebert, Rachel Méallet-renault.** Electrochimie des concepts aux applications, paris 2005.2011.2ed.

[18] Recovery of silicon from kerf loss slurry waste for photovoltaic applications, t.y. wang et al, progress in photovoltaics, 2009, vol. 17, N°3, pp. 155-163

[19] Source : société française de chimie - <http://91.121.18.171/sfc/donnees/mine/si/texsi.htm> - site accédé en octobre 2010 .

[20] **W. Zulehner.** Ullman's encyclopidia of industrial chemistry. 5th ed, b .e. w. vol. a23 1993.

[21] **Emre Regul.** Reduction of silicon dioxyde by electrochemical deoxydation. Mémoire de master 2010- p 1,24.

[22] Silicium : de l'âge de pierre aux nanotechnologies.

[23] **Stuart Bowden,** c.h. photovoltaics cdrom, web publication. Cited 2009 22.12.2009; available from: <http://pvcdrom.pveducation.org/manufact/refine.htm>.

[24] les ressorts sur wikibooks.

[25] Article de la vigie optoélectronique de l'agence pour la diffusion de l'information technologique (adit), numéro 116, octobre 2006.

[26] **Chapin D.M, fuller C.S and Pearson G.L:** A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. j. appl. phys., vol. 25, 1954, pp. 676-677.

[27] **Mornay Thomas, Vernay Alexis, Volle Marion.** Les cellules photovoltaïques. Classes préparatoires CPE. Institution des chartreux 2004-2005.

[28] Systèmes photovoltaïques : fabrication et impact environnemental .synthèse réalisée par **Cécile Miquel** sous la direction de **Bruno Gaiddon.** juillet 2009

[29] **Jacques Amouroux, Daniel Morvan.** Le silicium photovoltaïque: enjeux techniques et financiers, colloque national électricité solaire photovoltaïque, Aix-les-Bains, 20-22 mars 2007.

- [30] La lettre des sciences physique procédés propres et rapides de fabrication des photopiles, n°31 novembre 1996.
- [31] Installations photovoltaïques au sol. Guide de l'étude d'impact. Décret n° 2009-1414 du 19 novembre 2009 et circulaire du 18 décembre 2009.
- [32] L'énergie solaire photovoltaïque. Usages raccordés au réseau. 2008
- [33] La corrosion. Société francophone de biomatériaux dentaires b. grosgeat, p. colon.2009/2010.
- [34] **Florina Constantin**. Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement. 24 avril 2012.
- [35] **Sameh Athmani**. Etude des couches minces à base de terre rare destinées à la protection des matériaux contre la corrosion. Mémoire de magister. 2012-2013.
- [36][http://insa-corrosion.over-blog.com/pages/droites\\_de\\_tafel-4323134.html](http://insa-corrosion.over-blog.com/pages/droites_de_tafel-4323134.html)
- [37]**Acila Zakaria**. Etude de l'efficacité des deux inhibiteurs de corrosion (Cortron 7130 et Norust 720) dans l'eau de l'albien. master académique 28/06/2012.
- [38] **Denise Krulic**. Université pierre et marie curie laboratoire d'électrochimie aperçu des méthodes électrochimiques couramment utilisées paris, 1993.
- [39] **Idir Naima**. Elaboration d'électrode modifiée à base des nanoparticules Ni<sub>0,3</sub> CO<sub>2,7</sub> O<sub>4</sub> dans une matrice de poly pyrrole. Application en électrochimie. Mémoire de magister 07.06.2011.
- [40] <http://www.edu.upmc.fr/chimie/chiminorga/techexp/cv/cv.html>.
- [41]**Johanna Muller**. Étude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00492692v1> soumis en 16 juin 2010 (v1), dernière révision 7 jan 2011 (v2).
- [42] [www.ta-formation.com/cours/c-bode.pdf](http://www.ta-formation.com/cours/c-bode.pdf).
- [43] **A. Denis**. Application de la coulométrie à potentiel contrôlé à des déterminations dans des solutions radioactives. Cas des solutions de produits de fission et des combustibles irradiés.1965.
- [44] **Jean Sarrazin, Michel Verdaguer**, l'oxydoréduction, concepts et expériences, ellipses, p. 45-46.



## Résumé:

On a fait dans ce travail l'étude électrochimique de trois électrodes de travail élaboré à partir d'une plaque métallique en silicium monocristallin, destiné à la fabrication des cellules photovoltaïques, immergé dans deux électrolytes différents de NaCl 3.5% (milieu marin) et NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3(milieu industrielle). L'homogénéité de cette plaque métallique et son comportement ont été déterminé dans les deux milieux. A partir des tests électrochimiques (potentiel de corrosion, voltammétrie cyclique, courbe de Tafel, chronopotentiométrie et SIE), on a trouvé que la plaque métallique a une structure hétérogène et que le silicium est plus réactive dans le milieu NaCl 3.5% acidifié avec HCl à pH=3.

**Mots clés:** silicium, photovoltaïque, techniques électrochimiques, ségrégation.

## Abstract:

We have done in this work the electrochemical study of three working electrodes made from a metal plate of monocrystalline silicon, for the manufacture of photovoltaic cells, immersed in two different electrolytes NaCl 3.5% (marine) and NaCl 3.5% acidified with HCl to pH = 3 (industrial medium). The homogeneity of this metal plate and behavior were determined in both media. From the electrochemical tests (corrosion potential, cyclic voltammetry, Tafel curve, chronopotentiometry and SIE), it was found that the metal plate has a heterogeneous structure and the silicon is more reactive in NaCl 3.5% acidified with HCl pH = 3.

**Keywords:** silicon photovoltaics, electrochemical techniques, segregation.

## ملخص:

لقد قمنا في هذا العمل بالدراسة الكهروكيميائية لثلاثة أقطاب عمل المصنوعة من لوحة معدنية من السليكون أحادية، لتصنيع الخلايا الضوئية، منغمسين في محلولين مختلفين كلوريد الصوديوم 3.5% (الوسط البحري) وكلوريد الصوديوم 3.5% المحمضة مع حمض الهيدروكلوريك لدرجة الحموضة = 3 (الوسط الصناعي). تم تحديد تجانس هذه اللوحة المعدنية وتفاعلها في كلا المحلولين. من الاختبارات الكهروكيميائية (احتمال تآكل، منحني الاستقطاب الدوري، منحني تافل، مقياس فرق الجهد الكهربائي والمقاومة الطيفية الكهروكيميائية)، وجدنا أن هذه اللوحة المعدنية لديها بنية غير متجانسة و رد فعل السليكون يكون اكبر في كلوريد الصوديوم 3.5% المحمضة مع حمض الهيدروكلوريك لدرجة الحموضة = 3.

كلمات البحث: وحدات الطاقة الشمسية، السليكون، التقنيات الكهروكيميائية، الفصل.

