

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES**



**Faculté des Sciences**

**Thèse de Doctorat**

Présentée par :

**Rachedi Nacéra**

En vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT Science** en :

**Filière : Sciences physiques**

**Option : Physique des matériaux**

**TITRE : DEPOSITION DES COUCHES DE**  
**DIAMOND –LIKE CARBON (DLC) SUR LES**  
**NANOFILS DE SILICIUM**

Soutenue le 18 Novembre 2021

**Devant le jury composé de :**

Mr	Djilali	Nacer-Eddine	Professeur	UMBB	Président
Mr	Hadjersi	Toufik	Directeur de Recherche	CRTSE	Directeur
Mme	Dokhane	Nahed	Professeur	UMBB	Co- Directrice
Mme	Benbrahim	Nassima	Professeur	UMMTO	Examinatrice
Mr	Keffous	Aissa	Directeur de Recherche	CRTSE	Examineur
Mme	Tala-Ighil	Razika	Professeur	UMBB	Examinatrice
Mr	Boukherroub	Rabah	Directeur de Recherche	IRI-Lille, France	Invité

Année Universitaire 2020/2021

## **REMERCIEMENTS**

*Ce travail de thèse a été réalisé au centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique-CRTSE-ex-UDTS et l'Institut de Recherche Interdisciplinaire-IRI de l'Université de Lille1. Durant cette période j'ai pu acquérir une expérience forte tant sur le plan professionnel que personnel, j'ai collaboré avec de nombreuses personnes que je tiens à remercier.*

*Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse Monsieur **Hadjersi Toufik**, Directeur de Recherche au CRTSE, qui m'a intégré dans son équipe et de me proposer ce sujet de thèse. Je lui adresse mes remerciements intenses de m'avoir soutenu et motivé dans les périodes les plus difficiles de ce parcours de thèse. Merci bien pour les nombreuses et riches discussions scientifiques et d'avoir suivi ce travail avec beaucoup d'intérêt et d'encouragement. Vos qualités scientifiques et humaines, votre confiance accordée ainsi votre patience ont permis d'aboutir ce travail. C'était un honneur pour moi de figurer parmi vos doctorants et de travailler avec vous pendant ces années.*

*J'exprime ma reconnaissance à ma co-directrice de thèse Madame **Dokhane Nahed**, Professeur au département de physique de l'Université de Boumedès, je vous remercie infiniment pour la confiance que vous m'avez accordé, vos conseils, vos motivations et votre soutien moral m'ont permis d'avancer ce travail. Merci de m'avoir écoutée, encouragée et aidée surtout dans les moments difficiles.*

*J'exprime ma vive reconnaissance à Monsieur **Djilali Nacer-Eddine** Professeur à l'Université de Boumerdès, que je remercie infiniment pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury de cette thèse.*

*J'ai l'honneur de remercier Madame **Benbrahim Nassima**, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou et Madame **Tala-Ighil Razika**, Professeur à l'Université de Boumerdès, pour le soutien dont elles ont fait preuve tout au long de mon parcours universitaire, bien que leurs aides m'ont été précieuses et m'ont permis de progresser dans le domaine de la physique. Je les remercie ainsi d'avoir acceptées d'être membres dans le jury de ma thèse autant que examinatrices.*

*J'adresse mes profonds remerciements à Monsieur **Keffous Aissa**, Directeur de Recherche au CRTSE, pour l'honneur qu'il m'a fait d'examiner ce travail et de participer à ma soutenance.*

*Mes remerciements s'adressent particulièrement à Monsieur **Boukherroub Rabah** Directeur de Recherche à l'IRI à l'Université de Lille1, pour son accueil au sein de son équipe durant ma bourse PNE, je le remercie pour sa disponibilité permanente ainsi tous les membres de son équipe.*

*J'adresse mes profonds remerciements à Monsieur **Moulai Fatsah**, Maître de Recherche A au CRTSE pour ses encouragements, ses conseils ainsi que sa contribution dans mes publications, qui ont rendu mon travail plus facile et plus agréable. Je vous en remercie infiniment!*

*Mes vifs remerciements vont au membre de l'équipe **NFSE-TESE2** particulièrement **Aissiou-Bouanik Sihem, Manseri Amar, Bencheikh Yasmina et Moulai Fatsah** pour vos conseils avisés, votre aide précieuse, et d'avoir partagé avec moi votre expérience dans la recherche. Je tiens également à exprimer ma sympathie à tous mes collègues du CRTSE pour leurs contributions, qui ont été utiles dans mon travail. Je vous en remercie tous !*

*Un remerciement particulier à mes amis surtout ceux de France **Aicha et sa famille, Imana, Nesrine, Caroline, Amel, Valentine, Chavha, Lila, Dounya, Wezna, Saida, Kahina et son mari Djamel, Tamaazouzt, Dedjiga, Hakim, Abd Elanour, Atmane...** etc. Votre présence à mes côtés malgré la distance qui nous sépare, votre soutien moral dans la période difficile m'a permis de finaliser ce travail de thèse avec courage et beaucoup d'espoir.*

*Enfin, je tiens à remercier les docteurs **Srouf Micha et Nudel Morgan** pour leurs suivis permanents, leurs qualités humaines, leurs conseils et leurs soutiens qui m'ont permis de surmonter une épreuve difficile et vous m'avez donné le sens pour la vie et vous m'avez rendu plus forte et positive. Je suis très reconnaissante pour tout.*

### ***JE PASSE À LA PARTIE QUI DONNE UN SENS À MA VIE DANS MON QUOTIDIEN...***

*Je remercie chaque membre de ma famille qui m'ont inspiré et qui m'ont permis d'être la personne que je suis. J'espère avoir à mon tour inspirée et je suis à la hauteur dans mes fonctions autant que fille, sœur, tante et nièce et ne jamais vous décevoir. Je suis fière d'appartenir à ma famille et merci infiniment pour le soutien et les encouragements le long de mon parcours scolaire.*

*Je remercie ma très chère maman qui a été le commencement de ma réussite, son soutien dans les moments difficiles m'a permis d'atteindre mon objectif et d'arriver où je suis là aujourd'hui. Je tiens également à remercier mon fiancé **Mourad** pour son soutien, son encouragement pendant la finalisation de ma thèse dont ta présence a rendu ma vie merveilleuse.*

*Je finirais par dédicacer ce titre de docteur à la mémoire de mon cher père **Akli** qui attendait ce moment depuis mon plus jeune âge, tu es parti vite et sans nous dire au revoir. Je pleure beaucoup ton absence ! A ma mère qui est la plus magnifique en tous sens du terme, tu es l'espoir de ma vie. A mes deux rayons de soleil **Bilal, Lounès** et ses enfants (**Momoh et Aylane**) ainsi que ma belle sœur, mes sœurs et leurs familles. A Mon fiancé **Mourad***

**RACHEDI.NACÉRA**

# Citations

- 1. La vie n'est facile pour aucun de nous. Mais quoi, il faut avoir de la persévérance, et surtout de la confiance en soi. Il faut croire que l'on est doué pour quelque chose, et que, cette chose, il faut l'atteindre coûte que coûte.**
- 2. Vous ne pouvez pas espérer construire un monde meilleur sans améliorer les individus.**

***Marie Curie***

- 3. Le problème aujourd'hui n'est pas l'énergie atomique, mais le coeur des hommes.**

***Albert Einstein***

# SOMMAIRE

<b>Liste des abréviations</b> .....	i
<b>Liste des figures</b> .....	iii
<b>Liste des tableaux</b> .....	x
<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les films de Diamond-Like Carbon (DLC)</b>	
I.1.Introduction .....	7
I.2.Etat de l’art.....	7
I.2.1.Propriétés des films de DLC.....	8
▪ Propriétés optiques.....	9
▪ Propriétés mécaniques .....	9
▪ Propriétés électriques.....	10
▪ Propriétés électroniques.....	10
I.3.Généralités sur les films à base de carbone.....	11
I.3.1.Carbone.....	11
I.3.2.Les différentes structures du carbone.....	12
I.4. Les films de DLC.....	18
I.5. Différentes méthodes de synthèse des films de DLC.....	19
I.5.1. Dépôt physique en phase vapeur.....	19
I.5.1.1. Evaporation.....	19
I.5.1.2.Pulvérisation cathodique.....	19
I.5.1.3.Technique ablation laser.....	20
I.5.2. Dépôt chimique en phase vapeur.....	20
I.5.2.1.Procédé CVD non assisté.....	20
I.5.2.2.Procédé CVD assisté par plasma.....	20
I.5.3. Méthode de dépôt par électrophorèse.....	21
I.5.3.1. Aperçu général sur l’électrophorèse.....	21
I.5.3.2. Processus électrophorétique.....	21

I.5.3.3. Effet des paramètres de dépôt électrophorétique .....	23
I.5.3.4. Avantages de la méthode de dépôt par électrophorèse.....	24
I.5.3.5. Mécanisme de formation des films de DLC.....	25
I.6. Domaines d'application des films de DLC.....	27
I.6.1. Application biomédicales.....	27
I.6.2. Technologie d'énergie électrochimique.....	27
I.6.3. Applications dans le domaine de la microélectronique.....	27
I.6.4. Application photonique .....	27
I.6.5. Application photovoltaïque.....	27
I.7 Application en supercapacité.....	28
I.7.1 Définition d'un supercapaciteur.....	28
I.7.2 Principe de fonctionnement d'un supercapaciteur.....	30
I.7.3 Structure, grandeurs caractéristiques d'un supercondensateur.....	31
I.7.4 Classification des supercondensateurs.....	34
I.7.5 Domaines d'application des supercondensateurs.....	34
I.8. Conclusion.....	34
Bibliographie.....	35

## **Chapitre II : Protocole expérimental**

II.1. Introduction.....	46
II.2. Méthode d'élaboration.....	46
II.2.1. Préparation des échantillons.....	46
II.2.1.1. Nature et préparation des substrats.....	46
II.2.2. Dépôt électrophorétique des films de carbone.....	47
II.2.2.1. Effet du type d'électrolyte.....	48
II.2.2.2. Effet du type de substrat.....	49
II.2.2.3. Effet du temps de dépôt.....	49
II.3. Dépôt des films DLC sur les nanofils de silicium.....	49

II.3.1. Revu bibliographique sur les nanofils de silicium revêtus par le film de carbone.....	49
II.3.2. Préparation des nanofils de silicium.....	50
II.3.2.1. Technique de gravure chimique assistée par un métal.....	50
II.4. Protocole expérimental utilisé pour élaborer des nanofils de silicium et des films de DLC.....	55
II.4.1. Protocole expérimental utilisé pour élaborer des nanofils de silicium en une seule étape.....	55
II.4.2. Protocole expérimental utilisé pour élaborer des nanofils de silicium en deux étapes.....	56
II.4.3. Procédure expérimentale de déposition des films de DLC sur les nanofils de silicium.....	56
II.5. Techniques de caractérisation.....	56
II.5.1. Microscopie électronique à balayage.....	56
II.5.2. Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX).....	57
II.5.3. Spectroscopie Raman.....	58
II.5.4. La diffraction des rayons X (DRX).....	59
II. 5.5. Mesure de la conductivité (la méthode des quatre pointes).....	60
II. 5.6. Techniques de caractérisation électrochimique.....	62
II. 5.6 .1. Voltammétrie cyclique.....	63
II. 5.6 .2. La chronoampérométrie.....	63
II. 5.6.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	64
II.6. Conclusion.....	67
Bibliographie.....	67

### **Chapitre III : Elaboration et caractérisation des films de Diamond-Like Carbon (DLC) sur le silicium plan**

III.1. Introduction.....	73
III.2. Dépôt du film de DLC sur le silicium.....	73
III.3. Effet du type d'électrolyte sur les différentes propriétés du film DLC.....	73
III.3.1. Caractérisation morphologique.....	74

III.3.2.Caractérisation structurale.....	75
III.3.3.Caractérisation chimique.....	77
III.3.3.1.Analyse chimique par EDX.....	77
III.3.3.2. Analyse par spectroscopie Raman.....	77
III.3.4.Caractérisation électrique.....	80
III.3.5.Caractérisation électrochimique.....	81
III.4.Effet du type de substrat.....	88
III.4.1.Caractérisation morphologique.....	88
III.4. 2.Caractérisation par EDX.....	89
III.4.3.Caractérisation par spectroscopie Raman.....	89
III.5.Effet du temps de dépôt.....	91
III.5.1.Caractérisation morphologique.....	91
III.5.2.Caractérisation structurale.....	92
III.6. Mécanisme de formation du film DLC.....	94
III.7.Conclusion.....	95
Bibliographie.....	95

## **Chapitre VI : Elaboration et caractérisation des films de Diamond-Like Carbon (DLC) déposés par électrophorèse sur les nanofils de silicium (NFSis)**

IV.1. Introduction.....	100
IV.2 .Préparation des nanofils de silicium.....	101
IV.2.1. Caractérisation des nanofils de silicium par MEB.....	101
IV.2.2. Caractérisation des nanofils de silicium par spectroscopie Raman.....	102
IV.3. Dépôt et caractérisation des films de DLC sur les nanofils de silicium.....	103
IV.3.1.Caractérisation physique.....	104
IV.3. 2.Caractérisation chimique et structurale.....	104
IV.4.Effet des paramètres de synthèse sur les différentes propriétés du film de DLC.....	106
IV.4.1.Effet de la longueur des nanofils de silicium sur les différentes propriétés du dépôt de carbone de type DLC.....	106

IV.4.1.1. Propriétés morphologiques.....	107
IV.4.1.2. Propriétés structurales.....	111
IV.4.1.3. Analyses par spectroscopie Raman.....	113
IV.4.1.4. Etude électrochimique.....	115
IV.4.2. Effet du temps de dépôt.....	119
IV.4.2.1 Propriétés morphologiques.....	120
IV.4.2.2 Propriétés structurales.....	123
IV.4.2.3 Microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX).....	124
IV.4.2.4 Etude électrochimique.....	124
IV. 4.3. Effet du traitement thermique.....	126
IV. 4.3.1 Etude morphologique.....	127
IV. 4.3.2 Etude structurale.....	127
IV. 4.3.3 Etude des performances électrochimiques.....	129
IV.5. Propriétés électrochimiques des NFSis et NFSis revêtus d'une couche de carbone.....	131
IV.5.1 Etude morphologique.....	131
IV.5.2 Etude des performances électrochimiques.....	131
IV.6. Conclusion.....	139
Bibliographie.....	140
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>148</b>
<b>Annexes Fiches JSPDS.....</b>	<b>152</b>

## Liste Des abréviations

**DLC**: Diamond -Like Carbon

**ITO** : Indium Tin Oxide

**DMSO** : Diméthylsulfoxyde

**CVD** : Chemical Vapor Deposition (dépôt chimique en phase vapeur)

**RF PE-CVD** : Radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition

**CH<sub>3</sub>CN** : Acétonitrile

**CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH** : Ethanol

**PACVD** : Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma)

**DC PECVD** : Direct Current Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

**ta-C** : Tetrahedral amorphous carbon

**GLC** : Glassy-like carbon

**PLC** : Polymer-like carbon

**a-C:H** : carbone amorphe hydrogéné

**PVD** : Physical Vapor Deposition (dépôt physique en phase vapeur)

**PLD** : Pulsed Laser Deposition

**EPD** : Electrophoretic deposition

**DC** : Direct Current (courant continu)

**AC** : Alternating Current (courant alternatif)

**PDC** : Pulsed Direct Current (courant continu pulsé)

**DMF** : N,N-diméthylformamide

**OH** : le groupe hydroxyle

**DNA** : Deoxyribonucleid acid

**CV** : Voltammétrie cyclique

**GCD** : Charge-décharge de courant galvanostatique

**SIE** : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

**Si** : Silicium (Silicon)

$C_s$  : Capacité spécifique

**MFVPD** : Magnetic Filtred Vaccum Plasma Deposition

**MWCVD** : Microwave Chemical Vapor Deposition

**EDLC** : Electric Double Layer Capacitors

**NFSis** : Nanofils en silicium (**SiNWs** : Silicon nanowires)

**VLS** : Vapeur-Liquide-Solide

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : Acide sulfurique

**AgNO<sub>3</sub>** : Nitrate d'argent

**HF** : Acide fluorhydrique

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** : Peroxyde d'hydrogène

**HNO<sub>3</sub>** : Acide nitrique

**EDX** : Spectroscopie X à dispersion d'énergie

**SEM** : Scaning Electronic Microscopy

**FEG** : Field Emission Gun

**MEB** : Microscopie électronique à balayage

**DRX** : Diffraction des rayons X

**JSPDS** : Joint Committee on Powder Diffraction Standards

**R<sub>ct</sub>**: Résistance de transfert de charge

$R_e$  : Résistance électrique de l'électrolyte

$R_{dc}$  : Résistance en courant continu

OCP : Open circuit potential, le potentiel de circuit ouvert

## Liste des figures

<b>Figure I-1</b> : Schéma des différentes configurations électroniques de l'atome de carbone .....	11
<b>Figure I-2</b> : Diagramme de phase des formes cristallines du carbone.....	13
<b>Figure I-3</b> : Structure cristalline du diamant.....	13
<b>Figure I-4</b> : Structure cristalline du graphite.....	14
<b>Figure I-5</b> : Structure du fullerène.....	15
<b>Figure I-6</b> : Structure d'un nanotube.....	16
<b>Figure I-7</b> : Diagramme ternaire proposé par Robertson.....	17
<b>Figure I-8</b> : Structure du carbone amorphe de type DLC.....	18
<b>Figure I-9</b> : Schéma explicatif du processus électrophorétique.....	22
<b>Figure I-10</b> : Diagramme de Ragone de différents dispositifs de stockage de l'énergie.....	29
<b>Figure I-11</b> : Représentation schématique d'un supercondensateur.....	31
<b>Figure II-1</b> : Schéma du processus de dépôt par électrophorèse.....	48
<b>Figure II-2</b> : Schéma du processus chimique pour produire des nanofils de silicium.....	53
<b>Figure II-3</b> : Schéma du processus de gravure chimique assisté par un métal en une seule étape pour la formation des nanofils de silicium dans une solution aqueuse d' $\text{HF}/\text{AgNO}_3$ ...	54

<b>Figure II-4:</b> Système utilisé pour la formation des nanofils de silicium par gravure chimique .....	55
<b>Figure II-5 :</b> Photo du microscope électronique à balayage (MEB-FEG).....	57
<b>Figure II-6 :</b> Effet Raman.....	58
<b>Figure II-7:</b> Principe de diffraction d'un faisceau des rayons X par les plans cristallins.....	59
<b>Figure II-8 :</b> Photo du Diffractomètre utilisé Philips X'Pert Pro.....	60
<b>Figure II-9:</b> La méthode des quatre pointes (CMT-SERIES-2000 N).....	61
<b>Figure II-10:</b> Système de mesure quatre pointes.....	61
<b>Figure II-11 :</b> Dispositif expérimental utilisé pour l'étude des propriétés électrochimiques.....	62
<b>Figure II-12 :</b> Allure générale d'un voltamogramme.....	63
<b>Figure II.13 :</b> Schéma présentant le principe des mesures de cyclage galvanostatique.....	64
<b>Figure II.14 :</b> Plans de Nyquist du silicium et d'une électrode en DLC@Si dans une solution aqueuse de 1M KOH sous un potentiel (OCP) de 0.41V.....	66
<b>Figure III-1 :</b> Images MEB en plan des films de Diamond-like carbon (DLC) déposés sur des substrats de type n, d'orientation 100 et de résistivité 0.019-0.024 $\Omega$ .cm dans différentes électrolytes : éthanol (a), acétonitrile ((b) et (c)) et DMSO (d).....	74
<b>Figure III-2 :</b> Spectres de DRX des films de Diamond-Like Carbon déposés sur le Si plan dans différents électrolytes.....	76
<b>Figure III-3 :</b> Spectre EDX du film DLC déposé sur du silicium avec un potentiel de 150V en utilisant DMSO comme électrolyte.....	77
<b>Figure III-4 :</b> Spectres Raman des films de Diamond-Like Carbon déposés sur le silicium.....	79
<b>Figure III-5 :</b> Evolution du rapport $I_D/I_G$ en fonction du type d'électrolyte.....	80

<b>Figure III-6 :</b> Courbes de voltammétrie cyclique du silicium massif(a) et des films DLC (b, c et d) déposés respectivement à partir de DMSO(b), acétonitrile(c) et éthanol(d). Les mesures ont été effectuées dans un électrolyte de 1 M KOH à différentes vitesses de balayage dans la gamme de 5 à 500 mV/s.....	82
<b>Figure III-7 :</b> Capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage du substrat en Si et des films DLC obtenus à partir de différents électrolytes comme indiqué dans la figure. Les mesures ont été effectuées dans une solution aqueuse de 1M KOH.....	84
<b>Figure III-8 :</b> Diagrammes de Nyquist du substrat du Si et du film DLC déposé à partir de DMSO, obtenus dans une solution aqueuse de 1M KOH au potentiel du circuit ouvert.....	86
<b>Figure III-9 :</b> Etude de la stabilité cyclique, du film DLC déposé sur un substrat du silicium à partir de DMSO, dans une solution aqueuse de 1M KOH.....	86
<b>Figure III-10 :</b> Courbes de voltammétrie cyclique du premier et du dernier cycle après un test de rétention de 4000 cycles dans une solution aqueuse de 1M KOH à une vitesse de balayage de 50 mV/s.....	87
<b>Figure III-11:</b> Diagrammes de Nyquist d'un film DLC déposé sur Si à partir de DMSO avant et après 4000 cycles dans une solution aqueuse de 1M KOH.....	87
<b>Figure III-12 :</b> Images MEB des films de Diamond-Like Carbon (DLC) déposés sur des substrats Si(100) de type n (a) et de type p (b) à partir du DMSO à 70° pendant 60 min sous une tension de 150 V. Les résistivités du silicium de type n et de type p sont respectivement 0.019-0.024 $\Omega$ .cm et 0.015-0.019 $\Omega$ .cm.....	88
<b>Figure III-13 :</b> Spectre EDX du film DLC déposé sur le silicium de type p, d'orientation (100) et de résistivité 0.015-0.02 $\Omega$ .cm dans une solution électrolytique du DMSO à 70°C sous une tension de 150V pendant 1 h.....	89
<b>Figure III-14 :</b> Spectres Raman des films de DLC déposés sur des substrats de Si de type p et de type n à partir du DMSO à 70° sous une tension de 150V pendant 1 h.....	90
<b>Figure III-15 :</b> Images MEB des films de DLC déposés sur du silicium de type n et de résistivité (0.019-0.024 $\Omega$ .cm) dans une solution de DMSO sous une tension de 150 V pour différents temps : 10 min (a) et 45 min (b).....	91

<b>Figure III-16</b> : Distribution des atomes de carbone, d'oxygène et de silicium dans le film DLC déposé sur du silicium à partir du DMSO sous une tension de 150V pendant 1 h.....	92
<b>Figure III-17</b> : Image MEB et spectre EDX du film DLC déposé sur le silicium de type n à partir du DMSO sous une tension de 150V pendant 60min.....	92
<b>Figure III-18</b> : Spectres de diffraction des films de DLC déposés à partir du DMSO à 70°C sous une tension de 150 V pendant différents temps comme indiqué dans la figure.....	93
<b>Figure IV-1</b> : Images MEB en coupe des nanofils de silicium obtenus par gravure chimique assistée par Ag en une seule étape, en utilisant un substrat de n-Si(100) de résistivité (0.019-0.024 $\Omega$ .cm) dans une solution aqueuse 50 mM AgNO <sub>3</sub> -5M HF-H <sub>2</sub> O à 55°C pendant différents temps : (a)-10min, (b)-30min, (c)-45min et (d)-60 min.....	101
<b>Figure IV-2</b> : Spectres EDX (a) et Raman(b) des nanofils de silicium obtenus par gravure chimique assistée par métal en une seule étape d'un substrat de n-Si(100) de résistivité (0.019-0.024 $\Omega$ .cm) dans une solution aqueuse 50 mM AgNO <sub>3</sub> -5M HF-H <sub>2</sub> O à 55°C pendant 60 min. .....	103
<b>Figure IV-3</b> : Micrographies MEB en section (a) et en plan (b) des nanofils revêtus d'une couche DLC obtenus par gravure dans une solution 50 mM AgNO <sub>3</sub> -5M HF-H <sub>2</sub> O pendant 60 min à 55°C. Le film DLC a été déposé à partir d'une solution du DMSO pendant 1 h sous une tension de polarisation de 150V.....	104
<b>Figure IV-4</b> : Diffractogramme en mode rasant du film DLC déposé sur les nanofils de silicium (DLC/NFSis-60min) dans un bain électrolytique du DMSO pendant 1h. .....	105
<b>Figure IV-5</b> : Spectre EDX du film DLC déposé sur les nanofils de silicium (DLC/NFSis-60min) dans un bain électrolytique du DMSO pendant 1h.....	106
<b>Figure IV-6</b> : Micrographies MEB en plan (a) et en coupe transversale (b) des nanofils de silicium, obtenus par gravure dans la solution 50 mM AgNO <sub>3</sub> -5M HF-H <sub>2</sub> O pendant 10 min à 55°C, revêtus d'une couche de carbone par électrophorèse dans un électrolyte du DMSO à 70°C sous une tension de 150 V pendant 2h.....	108

<b>Figure IV-7 :</b> Evolution de la longueur des NFSis en fonction du temps de gravure chimique.	108
.....	
<b>Figure IV-8 :</b> Micrographies MEB en section (a et b) des nanofils de silicium, obtenus par gravure dans la solution 50 mM AgNO <sub>3</sub> -5M HF-H <sub>2</sub> O pendant 15 min à 55°C, revêtus d'une couche de carbone par électrophorèse dans un électrolyte de DMSO à 70°C sous une tension de 150 V pendant 2h.....	109
<b>Figure IV-9:</b> Micrographies MEB en section (a) et en plan (b) des nanofils de silicium, obtenus par gravure dans la solution 50 mM AgNO <sub>3</sub> -5M HF-H <sub>2</sub> O pendant 30 min à 55°C, revêtus d'une couche de carbone par électrophorèse dans un électrolyte du DMSO à 70°C sous une tension de 150 V pendant 2h.....	109
<b>Figure IV-10 :</b> Micrographies MEB en section (a et b) des nanofils de silicium, obtenus par gravure dans la solution 50 mM AgNO <sub>3</sub> -5M HF-H <sub>2</sub> O pendant 45 min à 55°C, revêtus d'une couche de carbone par électrophorèse dans un électrolyte du DMSO à 70°C sous une tension de 150 V pendant 2h.....	110
<b>Figure IV-11 :</b> Micrographies MEB en section transversal (a et b) des nanofils de silicium, obtenus par gravure dans la solution 50 mM AgNO <sub>3</sub> -5M HF-H <sub>2</sub> O pendant 60 min à 55°C, revêtus d'une couche de carbone par électrophorèse dans un électrolyte du DMSO à 70°C sous une tension de 150 V pendant 2h.....	111
<b>Figure IV-12 :</b> Diagrammes DRX des films DLC déposés sur des nanofils de silicium obtenus par gravure chimique assistée par l'Ag pendant différents temps : 10 min (dlc1), 30 min (dlc2), 45 min (dlc3) et 60 min (dlc4). Le dépôt de DLC a été effectué en utilisant un électrolyte de DMSO à 70°C sous une tension de polarisation de 150V pendant 2h.....	112
<b>Figure IV-13 :</b> Spectres Raman des films DLC déposés par électrophorèse sous une tension de 150 V à partir d'une solution du DMSO à 70° pendant 2h sur des nanofils de silicium (NFSis) obtenus par gravure dans une solution de 50 mM AgNO <sub>3</sub> -5M HF-H <sub>2</sub> O à 55°C pendant : 10 min (a), 45 min (b) et 60 min (c).....	115
<b>Figure IV-14 :</b> Voltamogrammes cycliques CV des électrodes des échantillons DLC-1, DLC-2 et DLC-3 dans un électrolyte de 0.5M LiClO <sub>4</sub> à différentes vitesses de balayage.....	117

<b>Figure IV-15 :</b> Variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage pour les échantillons DLC-1, DLC-2 et DLC3.....	118
<b>Figure IV-16 :</b> Diagrammes de Nyquist des électrodes à base des films DLC déposés sur des nanofils de silicium obtenus par gravure chimique pendant 10 min (DLC-1), 30 min (DLC-2), et 60 min (DLC-3). Les mesures ont été effectuées dans un électrolyte de 0.5M LiClO <sub>4</sub> à un potentiel OCP.....	119
<b>Figure IV-17 :</b> Micrographies MEB en section (a) et en plan (b) des NFSis obtenus par gravure dans la solution 50 mM AgNO <sub>3</sub> -5M HF-H <sub>2</sub> O à 55°C pendant 6 min revêtus d'une couche de carbone déposée à partir du DMSO à 70°C pendant 1h sous une tension de polarisation de 150V.....	120
<b>Figure IV-18 :</b> Micrographies MEB en section (a) et en plan (b) des NFSis obtenus par gravure dans la solution 50 mM AgNO <sub>3</sub> -5M HF-H <sub>2</sub> O à 55°C pendant 6 min revêtus d'une couche de carbone déposée à partir du DMSO à 70°C pendant 2h sous une tension de polarisation de 150V.....	120
<b>Figure IV-19 :</b> Micrographies MEB en plan (a et b) des NFSis obtenus par gravure dans la solution 50 mM AgNO <sub>3</sub> -5M HF-H <sub>2</sub> O à 55°C pendant 8 min revêtus d'une couche de carbone déposée à partir du DMSO à 70°C pendant 1h (a) et 2h (b) sous une tension de polarisation de 150V.....	121
<b>Figure IV-20:</b> Micrographies MEB en section (a) et en plan (b) des NFSis obtenus par gravure dans la solution 50 mM AgNO <sub>3</sub> -5M HF-H <sub>2</sub> O à 55°C pendant 15 min revêtus d'une couche de carbone déposée à partir du DMSO à 70°C pendant 4h sous une tension de polarisation de 150V.....	122
<b>Figure IV-21 :</b> Diagramme DRX de film DLC déposé par électrophorèse à partir du DMSO à 70°C pendant 4 h sous une tension de polarisation de 150V sur des nanofils de silicium obtenus par gravure chimique pendant 15 min.....	123
<b>Figure IV-22:</b> Spectres EDX des NFSis et un film DLC déposé par électrophorèse sur des NFSis- 15 min dans du DMSO à 70°C pendant 1h sous une tension de 150 V.....	124
<b>Figure IV-23:</b> Voltamogrammes cycliques (CV) des NFSis obtenus par gravure chimique pendant 6 min revêtus par un film DLC électrodéposé pendant 1h (a) et 2h (b) mesurés à différentes vitesses de balayage en utilisant un électrolyte de 0.5M LiClO <sub>4</sub> .....	125

<b>Figure IV-24:</b> Micrographies MEB en plan (a et b) des NFSis obtenus par gravure dans la solution 50 mM AgNO <sub>3</sub> -5M HF-H <sub>2</sub> O à 55°C pendant 6 min revêtus d'une couche de carbone déposée à partir du DMSO à 70°C pendant 1h sous une tension de polarisation de 150V. Les images (a) et (b) correspondent respectivement aux nanofils sans recuit et avec recuit à 600°C pendant 2h.....	127
<b>Figure IV-25 :</b> Diagramme DRX des NFSis obtenus par gravure dans la solution 50 mM AgNO <sub>3</sub> -5M HF-H <sub>2</sub> O à 55°C pendant 6 min revêtus d'une couche de carbone déposée à partir du DMSO à 70°C pendant 1h sous une tension de polarisation de 150V. L'échantillon a été analysé avant et après avoir subi un recuit thermique à 600°C pendant 2h.....	128
<b>Figure IV-26:</b> Voltamogrammes cycliques CV à différentes vitesse de balayage d'une électrode à base du film DLC déposé sur des nanofils de silicium obtenus par gravure chimique pendant 6 min qui a subi un traitement thermique à 600°C pendant 2h. L'électrolyte utilisé est 0.5M LiClO <sub>4</sub> .....	130
<b>Figure IV-27:</b> Images MEB en plan (a) et en section (b) des NFSis obtenus par gravure dans la solution 50 mM AgNO <sub>3</sub> -5M HF-H <sub>2</sub> O à 55°C pendant 60 min revêtus d'une couche de carbone déposée à partir du DMSO à 70°C pendant 3 h sous une tension de polarisation de 150V.....	131
<b>Figure IV-28 :</b> Courbes de voltammétrie cyclique des électrodes à base de NFSis (a) et de DLC@NFSis(b). Les mesures ont été enregistrées en utilisant un électrolyte de 0.5M LiClO <sub>4</sub> à différentes vitesses de balayage dans la gamme de 5 à 500 mV/s.....	132
<b>Figure IV-29:</b> Capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage des NFSis et des NFSis revêtus d'un film de carbone. Les mesures ont été effectuées dans une solution aqueuse de 0.5M LiClO <sub>4</sub> .....	133
<b>Figure IV-30:</b> Courbes galvanostatiques de charge/décharge (GCD) des NFSis (a) et des NFSis revêtus par le film DLC (b) enregistrées en utilisant un électrolyte de 0.5M LiClO <sub>4</sub> à différentes densités de courant. (c) Capacité spécifique calculée à partir des courbes GCD des deux électrodes en fonction de la densité de courant.....	136
<b>Figure IV-31:</b> Diagramme de Ragone des électrodes NFSis et DLC@NFSis pour une application en supercapacité.....	136
<b>Figure IV-32:</b> Tracés de Nyquist des électrodes NFSis et DLC@NFSis enregistrés en utilisant un électrolyte de 0.5M LiClO <sub>4</sub> au potentiel OCP.....	138

**Figure IV-33 :** Test de la durée de vie de l'électrode DLC@NFSis et courbes de voltammétrie cyclique du premier et du 16000ème cycle. Le test a été effectué dans un électrolyte 0.5M LiClO<sub>4</sub> à une vitesse de balayage de 100 mV/s.....138

## Liste des tableaux

**Tableau I-1 :** Comparaison entre les méthodes de dépôt des films de DLC.....25

**Tableau I-2 :** Etude comparative des performances électrochimiques de différente électrode.....29

**Tableau II-1 :** Propriétés électriques des sources de carbone.....48

**Tableau III-1:** Le rapport  $I_D/I_G$  des films de DLC déposés sur des substrats de silicium obtenus à partir des différents électrolytes.....79

**Tableau III-2:** Les valeurs de la résistance superficielle mesurées sur du substrat de silicium et des films DLC déposés à partir des trois électrolytes.....80

**Tableau III-3:** Capacités spécifiques des électrodes à base des films DLC déposés sur des substrats de silicium, pour différentes vitesses de balayage, à partir de différents électrolytes comme indiqué dans le tableau. Le silicium sans dépôt a été utilisé comme référence.....83

**Tableau III-4:** Valeurs de densité d'énergie des électrodes en silicium et des films de DLC déposés à partir de différents électrolytes comme indiqué dans le tableau.....85

**Tableau IV-1 :** Pourcentages atomique et massique des éléments qui constituent le film DLC, déposé par électrophorèse sur les nanofils de silicium (DLC/NFSis-60min) dans un bain électrolytique du DMSO pendant 1h, obtenu par l'analyse EDX.....106

**Tableau IV-2 :** Valeurs de la Capacité spécifique et de la densité d'énergie des électrodes DLC-1, DLC-2 et DLC-3 déterminées pour différentes vitesses de balayage en utilisant l'électrolyte de 0.5M LiClO<sub>4</sub>.....116

<b>Tableau IV-3 :</b> Valeurs de la capacité spécifique et de la densité d'énergie, des NFSis revêtus d'un film DLC électrodéposé pendant 1h et 2h, déterminées pour différentes vitesses de balayage en utilisant un électrolyte de 0.5M LiClO <sub>4</sub> .....	126
<b>Tableau IV-4 :</b> Valeurs de la capacité spécifique et de la densité d'énergie pour différentes vitesses de balayage de l'électrode à base du film DLC déposé sur des nanofils de silicium (DLC@NFSis-6min) avant et après traitement thermique à 600°C pendant 2h. L'électrolyte utilisé est 0.5M LiClO <sub>4</sub> .....	129
<b>Tableau IV-5 :</b> Valeurs de la capacité spécifique et de la densité d'énergie des électrodes à base du film DLC déposé sur les NFSis et du NFSis calculées à partir des courbes CV.....	133
<b>Tableau IV-6:</b> Valeurs de la Capacité spécifique, de la densité d'énergie et de la puissance des électrodes NFSis et DLC@NFSis calculées à partir des courbes GCD.....	134
<b>Tableau IV-7 :</b> Comparaison des valeurs de capacité spécifique de différentes électrodes à base de NFSis revêtus d'un film de carbone.....	137

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

Les nanosciences et les nanotechnologies connaissent ces dernières années un considérable essor et un remarquable progrès, grâce au développement de nouveaux outils d'élaboration, de synthèse, d'observation et d'analyse. Le terme « nano » est utilisé en référence à l'échelle du nanomètre, et plus largement pour les dimensions de très petites échelles. Les nanosciences s'intéressent à l'exploitation de nouveaux phénomènes qui se produisent à l'échelle nanométrique et à la compréhension des interactions développées à cette échelle.

La science des nanomatériaux et les nanotechnologies ont attiré une grande attention des scientifiques en raison de leur large gamme d'application. Elles apportent aussi un fort potentiel d'innovation et voient de prometteuses perspectives d'application dans de nombreux domaines, y compris la biodétection [1-3], les cellules photovoltaïques [4-5], l'électrocatalyse [6] et les supercondensateurs [7-10]. Ces derniers sont considérés comme des dispositifs fiables pour le stockage de l'énergie. Cependant, le supercondensateur présente certaines limitations, telles qu'une capacité relativement faible et une densité d'énergie faible, qui l'affectent en tant que dispositif prometteur pour le stockage d'énergie. Dans ce contexte, les matériaux à base de carbone ont été largement étudiés ces dernières années en raison de leurs excellentes propriétés physiques, chimiques, mécaniques, de leur prix raisonnable, de leur conductivité élevée, de leur grande taille de pores, de leur surface spécifique élevée et de leur stabilité chimique élevée. De nombreuses études ont été rapportées sur des matériaux à base de carbone avec différentes nanostructures de carbone [8,11]. La combinaison unique de pseudo-matériau avec un matériau en carbone améliore considérablement les performances électrochimiques du composite par rapport à un candidat individuel.

Le silicium est un semiconducteur de base de la microélectronique, donc il représente un matériau indispensable des électrodes utilisées pour la fabrication des micro-condensateurs. Ces dernières décennies ont vu un développement intensif de travaux de recherche, qui ont été consacrés à l'amélioration des performances électrochimiques des supercondensateurs à base de silicium [12-14]. Un aspect important de ce travail était l'utilisation des nanostructures de silicium pour augmenter leur superficie. La grande surface spécifique est une propriété qui représente des avantages pour de nombreuses applications, notamment dans le domaine des supercondensateurs à base de nanofils de silicium (NFSis). C'est pourquoi nous avons choisi cette étude.

L'objectif de ce travail de doctorat est l'élaboration et la caractérisation des films de carbone de type DLC (Diamond-Like Carbon) déposés par électrophorèse. En utilisant des substrats en nanofils de silicium (NFSis) pour une application dans le domaine des micro-supercapaciteurs. La technique de dépôt électrophorétique fait partie des méthodes électrochimiques utilisées pour la synthèse des nanomatériaux à base de carbone. Le choix de cette méthode est dû à sa simplicité à mettre en œuvre, son faible coût ainsi qu'elle permet d'obtenir un film de bonne uniformité.

Une grande partie de ce travail a été menée au niveau du centre de Recherche en Technologie des Semiconducteurs pour l'Energétique (**CRTSE**)-(ex-UDTS) et la partie application des films DLC/NFSi-s en supercapacité a été réalisée au sein de l'Institut de Recherche Interdisciplinaire-IRI à Lille en France, dans le cadre d'une bourse ministérielle de finalisation de thèse de doctorat (Programme National Exceptionnel-PNE).

Le présent manuscrit est réparti de la manière suivante:

**Chapitre I : Synthèse bibliographique** (une synthèse bibliographique relative aux films DLC). Dans un premier temps, nous avons donné un état de l'art de différents travaux de recherche cités dans la littérature depuis l'année 1997 jusqu'à 2020 ainsi que les différentes propriétés de ses films DLC. Ensuite, nous avons décrit les différentes configurations électroniques, les structures de carbone ainsi que les méthodes physiques et chimiques utilisées pour leurs synthèses. De plus, la méthode de dépôt par électrophorèse a été présentée en détail. Le mécanisme de formation des films DLC a été également abordé et nous avons enfin donné quelques domaines d'applications des films de DLC et des généralités sur les supercondensateurs.

**Chapitre II : Protocole expérimental**, est consacré aux procédés expérimentaux utilisés pour l'élaboration de nanofils de silicium, le dépôt des films DLC et les différentes techniques de caractérisation utilisées durant de ce travail telles que la microscopie électronique à balayage(MEB), la diffraction des rayons X (DRX), la méthode de quatre pointes, la spectroscopie Raman et les techniques de caractérisations électrochimiques (la voltammétrie cyclique (CV), la chronoampèrométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

**Chapitre III : Elaboration et caractérisation des films de Diamond-Like Carbon (DLC) déposés sur le silicium plan.** Il est dédié au dépôt électrophorétique des films DLC

sur des substrats en silicium massif. L'étude de l'effet des paramètres de dépôt (type de l'électrolyte, la nature du substrat ainsi que le temps de dépôt) et voir leurs impacts sur les propriétés morphologiques, chimiques, structurales et électrochimiques des films de DLC.

**Chapitre VI : Elaboration et caractérisation des films de Diamond-Like Carbon (DLC) déposés par électrophorèse sur les nanofils de silicium (NFSis)**, est consacré à l'étude des différentes propriétés morphologiques, chimiques, structurales et électrochimiques des films de DLC déposés par électrophorèse sur les nanofils de silicium (NFSis). Il rapporte aussi les paramètres optimisés tels que la longueur des NFSis, le temps de dépôt du film DLC ainsi leur traitement thermique sous atmosphère d'azote et voir leurs effets sur les différentes propriétés étudiées. On termine ce chapitre par une étude comparative des performances électrochimiques des dépôts de DLC/Si et DLC/NFSis et leurs utilisations comme électrodes des supercondensateurs.

Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse est présentée à la fin de ce mémoire, ainsi que les perspectives relatives à la continuation de ce travail.

## Références bibliographiques

- [1] Joshi. Pratik, Mishra. Rupesh, Narayan. Roger J, Biosensing applications of carbon-based materials, *Current Opinion in Biomedical Engineering* 18 (2021) 100274.
- [2] Dong. Yongqiang, Wu. Xudong, Chen. Xuerong, Zhou. Ping and Xu. Fangming, Liang. Wenqing, Nanotechnology shaping stem cell therapy : Recent advances application, challenges, and future outlook, *Biomedicine & Pharmacotherapy* 137(2021)111236.
- [3] Shen. Yizhong, Zhang. Yiyin, Gao. Zhong Feng, Ye. Yingwang, Wu. Qingping, Chen. Hong-Yuan, Xu. Jing-Juan, Recent advances in nanotechnology for simultaneous detection of multiple pathogenic bacteria, *Nanotoday* 38 (2021) 101121.
- [4] Li. Junhui, Zhang. Zheshen, Shen. Baoxing, Gao. Zhuo, Ma. Dexuan, Yue. Pengcheng, Pan. Junliang, The capacity allocation method of photovoltaic and energy storage hybrid system considering the whole life cycle, *Journal of Cleaner Production* 275(2020) 122902.
- [5] Vu. Thu Ha Thi, Nguyen. Thao Thi, Nguyen. Tien Hoang, Nguyen. Minh Dang, Nguyen. Quang Minh, A new method for synthesizing high performance few-layer graphene supported Pt electrocatalysts in methanol and ethanol oxidation, *Electrochimica Acta* 380 (2021)138258.

- [6] Kotowicz. Janusz, Uchman. Wojciech, Analysis of the integrated energy system in residential scale : photovoltaics, micro-cogeneration and electrical energy storage, *Energy* 227(2021)120469.
- [7] Awad. Afrah, Ahmed. Waqar, Waleed. Muayad, Chapter 18 - Nanotechnology for energy storage, *Emerging Nanotechnologies for Renewable Energy, Micro and Nano Technologies* (2021) 495-516.
- [8] Kumar. Sachin, Saeed. Ghuzanfar, Zhu. Ling and Hui. Kwun Nam, Kim. Nam Hoon, Lee. Joong Hee, 0D to 3D carbon-based networks combined with pseudocapacitive electrode material for high energy density supercapacitor : A review, *Chemical Engineering Journal* 403(2021) 126352.
- [9] Wang. He, Zhou. Hua, Wu. Shumeng, Li. Zhaoge, Fan. Bingbing, Li. Yonghong, Zhou. Yanmei, Facile synthesis of N/B co-doped hierarchically porous carbon materials based on Threonine Protic Ionic Liquids for Supercapacitor, *Electrochimica Acta* 380 (2021)138230.
- [10] Hung. Yun-Han, Lin. Lu-Yin, Hung-Yun, Sung. Yu-Shun, Hsiao. Yu-Jui, Li. Yi-Chiun, Enhanced Energy Storage Ability of UIO66 Active Material on Acid-treated Carbon Cloth for Flexible Supercapacitors, *ElectrochimicaActa* 380(2021) 138241.
- [11] Suttichart. C, Boonyawan. D, Nhuapeng. W, Thamjaree. W, Synthesis and characterization of multi-wall carbon nanotubes/DLC incorporated composites as electrode materials for supercapacitor, *Diamond and Related Materials* 100 (2019) 107591.
- [12] Bencheikh. Yasmina, Harnois. Maxime, Jijie. Roxana, Addad. Ahmed, Roussel. Pascal, Szunerits. Sabine, Hadjersi. Toufik, Abaidia. Seddik El Hak, Boukherroub. Rabah, High performance silicon nanowires/ruthenium nanoparticles micro-supercapacitors, *Electrochimica Acta* 311 (2019) 150-159.
- [13] Zhou. Qiyue, Bao. Ming, Ni. Xiuyuan, A novel surface modification of silicon nanowires by polydopamine to prepare SiNWs/NC@NiO electrode for high-performance supercapacitor, *Surface and Coatings Technology* 406 (2021)126660.
- [14] Van Toan. Nguyen, Tuoi. Truong Thi Kim, Li. Jinhua, Inomata. Naoki, Ono. Takahit, Liquid and solid states on-chip micro-supercapacitors using silicon nanowire-graphene nanowall-pani electrode based on microfabrication technology, *Materials Research Bulletin* 131 (2020)110977.

# CHAPITRE I

## **SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES FILMS DE DIAMOND-LIKE CARBON (DLC)**

I.1.Introduction

I.2.Etat de l'art

I.2.1.Propriétés des films de DLC

I.2.1.1.Propriétés optiques

I.2.1.2.Propriétés mécaniques

I.2.1.3.Propriétés électriques

I.2.1.4.Propriétés électroniques

I.3.Généralités sur les films à base de carbone

I.3.1.Carbone

I.3.2.Les différentes structures du carbone

I.4. Les films de DLC

## I.5. Différentes méthodes de synthèse des films de DLC

### I.5.1. Dépôt physique en phase vapeur

#### I.5.1.1. Evaporation

#### I.5.1.2. Pulvérisation cathodique

#### I.5.1.3. Technique ablation laser

### I.5.2. Dépôt chimique en phase vapeur

#### I.5.2.1. Procédé CVD non assisté

#### I.5.2.2. Procédé CVD assisté par plasma

### I.5.3. Méthode de dépôt par électrophorèse

#### I.5.3.1. Aperçu général sur l'électrophorèse

#### I.5.3.2. Processus électrophorétique

#### I.5.3.3. Effet des paramètres de dépôt électrophorétique

#### I.5.3.4. Avantages de la méthode de dépôt par électrophorèse

#### I.5.3.5. Mécanisme de formation des films de DLC

## I.6. Domaines d'application des films de DLC

### I.6.1. Application biomédicales

### I.6.2. Technologie d'énergie électrochimique

### I.6.3. Applications dans le domaine de la microélectronique

### I.6.4. Application photonique

### I.6.5. Application photovoltaïque

## I.7 Application en supercapacité

### I.7.1 Définition d'un supercapaciteur

### I.7.2 Principe de fonctionnement d'un supercapaciteur

### I.7.3 Structure, grandeurs caractéristiques d'un supercondensateur

### I.7.4 Classification des supercondensateurs

### I.7.5 Domaines d'application des supercondensateurs

## I.8. Conclusion

## I.1.Introduction

Ce chapitre porte sur les généralités et l'état de l'art sur les films à base de carbone plus particulièrement sous sa forme allotropique diamant (Diamond-Like Carbon (DLC)).

Les couches minces de DLC ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années, en raison de leurs applications potentielles dans plusieurs domaines tels que le photovoltaïque [1-2], la micro-électronique [3], les supercondensateurs [4], la détection [5] et le biomédical [6-7].

La découverte des matériaux de DLC était grâce aux premières expériences de synthèse du diamant en couches minces [8-20]. Comme son nom l'indique le Diamond-Like Carbon ou carbone admantin a des propriétés et structures différentes de celles du carbone. Le contexte de ce travail sera précisé ainsi les différentes motivations qui feront l'objectif de cette étude.

## I.2.Etat de l'art

Dans cette partie, nous citons quelques travaux récents sur la synthèse des films DLC et leurs applications dans différents domaines.

**Raid et al.** [21] ont constaté que les films de DLC obtenus à partir de l'électrolyte aqueux contient 20% en volume de l'éthanol ont une bonne adhérence avec le substrat de silicium et une grande quantité de carbone hybridé en  $sp^3$ , en d'autres termes du diamant, par rapport aux films préparés à partir de l'éthanol pur. Le film déposé est composé de grains compacts de taille uniforme. **Zhang et al.** [22], ont réussi l'électrodéposition des films de carbone amorphe de type DLC sur un substrat en verre revêtu de  $SnO_2$ . L'électrodéposition a été effectuée dans un électrolyte de l'acide chloroacétique, à une température ambiante et à une différence de potentiel imposé de 3V. **Ma et al.** [23], ont étudié l'électrodéposition des films de DLC dopés au nickel sur un substrat de silicium dans un électrolyte contenant du diméthylsulfoxyde (DMSO) et de l'acétate de nickel. Le premier est utilisé comme source de carbone tandis que le deuxième comme un précurseur de dopage au nickel. Ils ont constaté que le dopage au nickel améliore la résistance à l'usure et diminue les contraintes résiduelles du film. Dans ce même contexte, **Sahay et al.** [24], ont montré que l'électrodéposition des films de DLC fortement dopés au nickel sur des substrats à base de verre revêtus d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) à température ambiante et à basse tension permet d'avoir des propriétés mécaniques intéressantes (dureté, module d'élasticité et la rigidité) par rapport à ceux ayant une faible teneur en nickel.

D'autre part, **Ghosh et al.** [1-2], ont étudié les propriétés des cellules solaires à base des films DLC et ils ont remarqué que l'enrichissement de ces derniers par des nanoparticules d'argent améliore les performances de la cellule solaire. Par ailleurs, **Aradilla et al.** [4] ont déposé les films de DLC par une méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur des nanostructures de silicium. Ils ont montré que ce film présente une grande densité d'énergie ( $11 \text{ m J/cm}^2$ ) dans un électrolyte à base de liquide ionique protique. Ceci le rend un matériau prometteur pour son utilisation comme électrode d'un supercondensateur de bonnes performances. Egalement, **Devarapalli et al.** [25], rapportent que le dépôt d'un film de carbone par la méthode hydrothermal permet d'obtenir une bonne capacité spécifique ( $25.64 \text{ mF/cm}^2$ ) et une bonne stabilité après 25000 cycles de charge et décharge. En plus, **Yu et al.** [26] ont révélé que le film multicouche  $\text{MoS}_2$  /DLC/H-DLC synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) et pulvérisation magnétron RF sur le silicium a une bonne super-lubrification dans l'air humide.

**Nakajima et al.** [27] ont illustré que les films de DLC déposés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma radiofréquence peuvent être utilisés comme revêtement d'isolation électrique. Ceci est dû à leurs fortes résistances chimiques dans un milieu acide ou basique et leurs stabilités à haute température de  $200^\circ\text{C}$ . Les travaux de **Ferhati et al.** [28] ont démontré que les multicouches DLC/Ag/DLC peuvent être utilisées dans le domaine de l'optoélectronique et cellule solaire comme électrodes transparentes de hautes performances. **Falcade et al.** [29] ont constaté que l'électrodéposition des films de DLC peut améliorer la résistance à la corrosion et à l'usure du titane et ses alliages. Il y a également d'autres travaux sur l'électrodéposition des films de DLC en utilisant différentes sources de carbone telles que : l'acide acétique [30], l'acétonitrile [31] et l'éthanol [32]. Un mélange de deux solvants organiques à savoir éthanol et méthanol a été également expérimenté [33]. Il a été constaté que le rapport en volume de l'éthanol/méthanol a un effet sur les propriétés optiques et structurales des films DLC. Cette étude a révélé que ces films peuvent être utilisés comme couche antireflet dans les cellules solaires à base de silicium.

### I.2.1. Propriétés des films de DLC

Les films de DLC sont utilisés dans divers domaines d'application, ceci en raison de ses propriétés intéressantes. Dans cette partie nous décrirons brièvement quelques travaux de recherche effectués sur les propriétés des films DLC.

### ▪ Propriétés optiques

En général, les revêtements à base du film DLC ont une transparence optique dans la gamme de longueur d'onde 2.5-1.8  $\mu\text{m}$ , et il peut avoir une apparence sombre ou jaune. L'indice de réfraction des films de DLC varie de 1.8 à 2.4 pour une longueur d'onde de 0.589  $\mu\text{m}$ , il diminue avec l'augmentation de la quantité d'hydrogène que contient le film de carbone DLC [34]. **Meskinis et al.** [35] se sont intéressés à étudier l'effet du dopage par azote des films de DLC et a-CN<sub>x</sub> déposés par une méthode de faisceau d'ions. Ils ont constaté que le gap optique diminue et la taille des clusters de type sp<sup>2</sup> augmente dans la gamme de concentration de 5% à 30 % de N<sub>2</sub>.

On peut citer également le travail de **Smietana et al.** [36] qui ont préparé des films de carbone DLC par une méthode chimique (PACVD-RF) sur un substrat de p-Si(111). Ils ont étudié l'influence de plusieurs paramètres du processus de dépôt tels que la tension de polarisation de l'électrode et la composition du gaz (méthane et Argon) sur la nanodureté, le module de Young, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction et l'épaisseur de la couche obtenue. Il a été constaté que le potentiel de polarisation a un effet significatif sur les propriétés mécaniques et optiques du film de carbone. Cependant, dans le domaine de l'infrarouge, l'indice de réfraction est moins dépendant de la tension de polarisation que dans le visible.

### ▪ Propriétés mécaniques

La dureté des films de carbone amorphe est étroitement liée à la proportion d'atomes de carbone hybrides sp<sup>3</sup>. Plus ce taux d'hybridation est élevé, plus la dureté s'approche de celle du diamant. Un état de l'art effectué par **Grill** indique que la dureté des films DLC est comprise entre 10 et 30 GPa avec un module d'élasticité varié entre 6 à 10 GPa. Ces performances mécaniques coïncident souvent avec des contraintes internes élevées [37].

**Kim et al.** [38] ont synthétisé des films de carbone de type DLC sur un substrat de silicium par faisceau d'ions de carbone (C<sup>-</sup>) avec différentes énergies. Ils ont étudié l'effet de l'énergie des ions de carbone (C<sup>-</sup>) sur la structure cristalline, le rapport  $sp^2/sp^3$  et la dureté des films.

Ils ont constaté que le rapport  $sp^2/sp^3$  et la nanodureté varient respectivement de 32% à 67% et de 12 à 57 GPa lorsque l'énergie des ions passe de 25 eV à 150 eV. Ensuite la nanodureté diminue pour les énergies au-dessus de 150 eV.

**Cheng et al.** [39] ont mis en évidence l'effet du dopage par oxygène du film de DLC préparé par le laser femto-seconde. Ils ont montré que la dureté des films de carbone non hydrogéné et dopé par l'oxygène a été plus élevée par rapport à celle des films de DLC hydrogénés. En plus, la transmission infrarouge du film de carbone non hydrogéné et dopé par l'oxygène peut atteindre le niveau de celle du film de carbone hydrogéné. Cela permet d'utiliser ce film comme revêtement protecteur antireflet dans le domaine de l'infrarouge.

**Ankit et al.** [40] ont déposé des films de DLC sur un substrat en germanium poli par une méthode de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma radiofréquences (RF PE-CVD). Ils ont remarqué que les films de DLC préparés ont une meilleure résistance à l'usure par rapport aux revêtements antireflets traditionnels avec une dureté moyenne de 32.7 GPa et un module de Young moyen de 246.1 GPa.

**Lugo et al.** [41], ont synthétisé des films de DLC par la technique PECVD en courant continu (DC PECVD) sur des substrats d'alliage de titane (Ti-6Al-4V). Ils ont constaté que ces films possèdent des propriétés tribologiques excellentes qui permettent leurs utilisations dans des applications spatiales.

#### ▪ Propriétés électriques

Il a été trouvé que la constante diélectrique des films DLC varie proportionnellement en fonction du pourcentage de dopage par l'azote dans l'intervalle de 5% à 30 % [42].

#### ▪ Propriétés électroniques

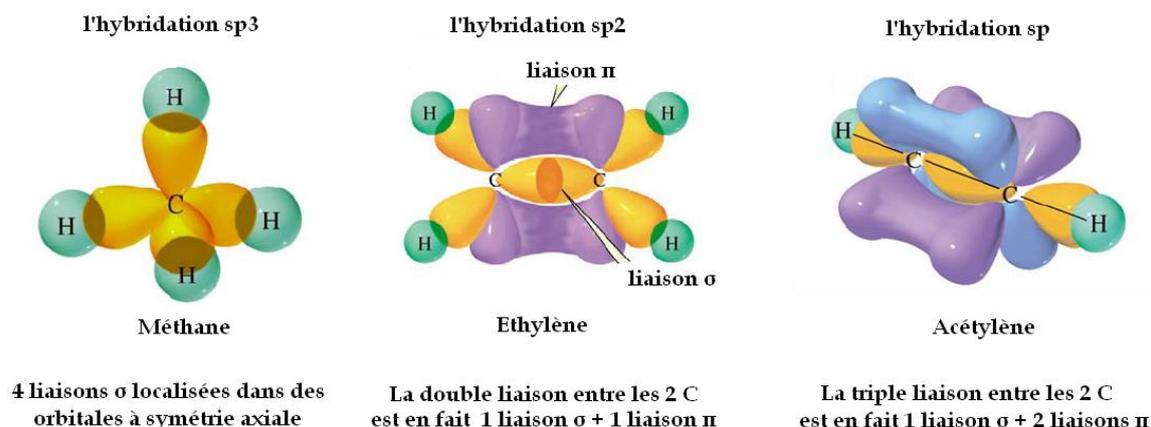
Les films de carbone amorphe de type DLC offrent une large gamme d'applications dont celles basées sur leur propriété de semi-conductivité. Parmi ces domaines, on trouve les hétérojonctions, les transistors à base de couches minces et les systèmes à effet de champ. En effet, les premières hétérojonctions entre les ta-C et le silicium ont été rapportées en 1991 par **Amaratunga et al.** [43] et [3]. Ils ont montré que les films de carbone amorphe purs avaient les propriétés d'un semi-conducteur de type p qui pouvait ensuite être dopé n par addition d'azote ou de phosphore [3, 43]. Ces films montrent un gap électronique de l'ordre de 1 à 4 eV et des résistivités électriques allant de  $10^2$  à  $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$  [3,44]. Par ailleurs, leurs propriétés d'émission électronique peuvent être mises à profit au niveau des applications telles que les écrans plats.

### I.3.Généralités sur les films à base de carbone

#### I.3.1.Carbone

Le carbone est l'élément le plus abondant dans l'univers et est un élément chimique de symbole C et de masse molaire 12,0107 g/mol. Il est situé à la deuxième ligne, et sixième colonne du tableau périodique de Mendeleïev. Il a un numéro atomique  $Z=6$  dont sa configuration électronique est  $1s^2 2s^2 2p^2$ , la couche externe entourant le noyau contient 4 électrons qui sont répartis sur les orbitales 2s et 2p. Ces électrons peuvent créer des liaisons chimiques avec d'autres atomes, ils sont de plus hautes énergies. Le carbone possède trois états d'hybridation de ses orbitales de valence :  $sp$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$  [45]. La variété de ses formes cristallines lui donne une particularité par rapport aux autres éléments de la même colonne (Si, Ge).

Les différentes hybridations possibles de l'atome de carbone sont illustrées sur la **figure I-1**.



**Figure I-1** : Schéma des différentes configurations électroniques de l'atome de carbone [46].

Selon le type de liaison formée entre deux atomes il existe 3 types d'hybridations du carbone à savoir  $sp^1$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$ .

### **-Hybridation $sp^1$**

La configuration  $sp^1$  conduit à la formation d'une liaison triple entre deux atomes de carbone dont l'énergie de liaison est de 8.69 eV. Elle est constituée en fait d'une liaison  $\sigma$  et deux autres de types  $\pi$ , l'acétylène a ce type d'hybridation  $CH_1 \equiv CH_1$ .

### **-Hybridation $sp^2$**

Ce type de configuration s'explique essentiellement par la formation d'une liaison double entre deux atomes de carbone. Les liaisons sont de type  $\sigma$  et  $\pi$ , l'éthylène a ce type d'hybridation  $CH_2 = CH_2$  et l'énergie de liaison est de l'ordre de 6.34 eV.

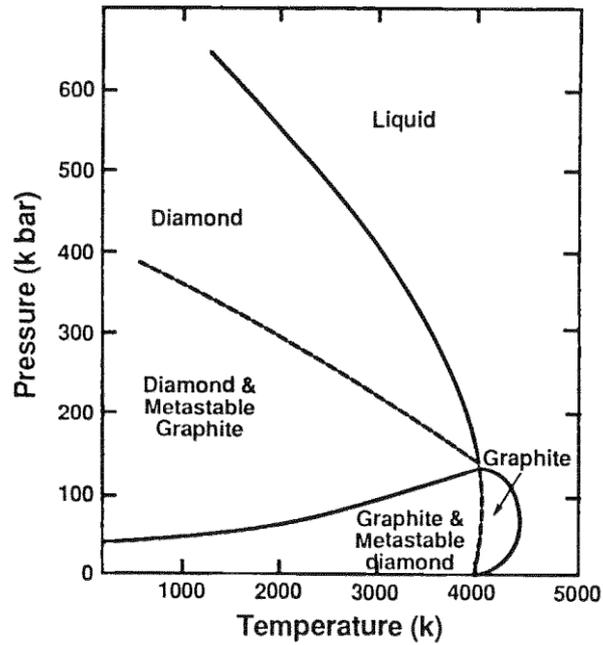
### **-Hybridation $sp^3$**

Ce type d'hybridation résulte de la formation d'une liaison simple, chacun des quatre électrons de valence du carbone peut former une liaison  $\sigma$  avec un autre atome voisin. Donc il résulte 4 liaisons  $\sigma$  dans les orbitales d'axe symétrique, ce modèle de configuration est comme celui du méthane  $CH_4$  (énergie de liaison = 3.6 eV).

## **I.3.2. Les différentes structures du carbone**

De nos jours, en plus des deux formes cristallines du carbone connues à savoir le diamant et le graphite. Le développement de la recherche jusqu'à ce jour a permis de mettre en avant de nouvelles formes comme les nanotubes de carbone, les fullerènes et le carbone amorphe.

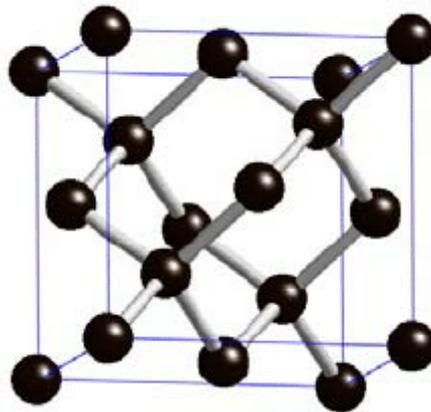
La **figure I-2** illustre le diagramme de phase du carbone, en fonction de la pression et de la température. D'après ce diagramme, on constate que le carbone se vaporise à une température de 4800 K et à une pression de 1000 atmosphères, qui est la zone où le diamant se trouve dans un état stable. La conversion à haute pression du graphite en diamant se produit à des températures d'environ 3000 K et des pressions supérieures à 125 kbars [47].



**Figure I-2** : Diagramme de phase des formes cristallines du carbone (d'après [47]).

#### ▪ Diamant

Le cristal de diamant contient des atomes de carbone hybridés  $sp^3$ . Chaque atome de carbone est lié, avec quatre autres atomes de carbone pour former des liaisons chimiques covalentes fortes de type  $\sigma$ . Ce qui procure une grande rigidité pour le système cristallin du diamant, la structure cristalline du diamant est un réseau de Bravais cubique à faces centrées (CFC) avec 2 atomes de carbone par site décalés d'un quart de la diagonale du cube comme illustré sur la **figure I-3**.



**Figure I-3** : Structure cristalline du diamant.

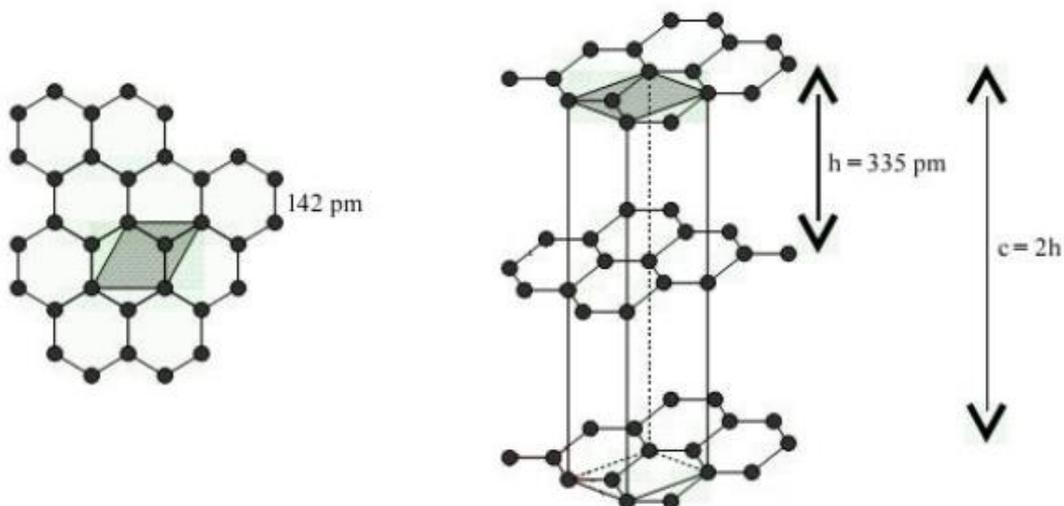
On peut citer certains paramètres caractéristiques du diamant tels que :

- Nombre d'atomes de carbone par maille : 8.
- Distance interatomique : 1,54 Å.
- Paramètre de maille :  $a = 3,55 \text{ \AA}$ .

Le cristal du diamant possède une densité atomique plus élevée que ceux des autres systèmes carbonés et hydrocarbonés. Ces deux particularités fortes liaisons chimiques et densité élevée, confèrent donc au diamant des propriétés mécaniques exceptionnelles (la dureté et la résistance mécanique). Ses propriétés optiques sont aussi intéressantes parce que c'est un semi-conducteur avec un gap très large de 5.5 eV. Le diamant est également un très bon conducteur de chaleur et mauvais conducteur d'électricité [46].

#### ▪ Graphite

Le graphite est une forme stable du carbone à pression et température ambiante, il est constitué d'atomes de carbone en hybridation  $sp^2$  ( $sp^2$  : Les liaisons sont de type  $\sigma$  et  $\pi$ ), chaque atome de carbone est lié à trois autres atomes de carbone par trois liaisons covalentes  $\sigma$  et une liaison non covalente  $\pi$ . Sa structure est formée d'une succession de feuillets ou de couches parallèles, constituées d'atomes répartis en motif hexagonal comme montré sur la **figure I-4**.



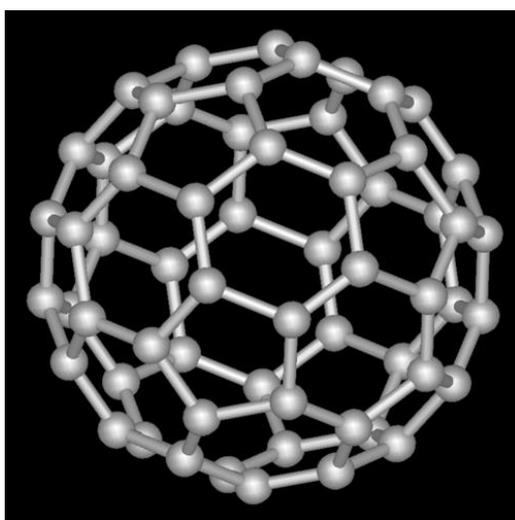
**Figure I-4** : Structure cristalline du graphite.

Le carbone graphitique a une caractéristique importante, c'est l'anisotropie de ces propriétés. Ceci est dû à sa structure qui est formée de feuillets. Cette représentation montre que le réseau cristallin du graphite est un hexagonal dont la distance entre les feuillets et la distance interatomique sont respectivement 3,35 Å et 1,42 Å. Un feuillet seul s'appelle graphène, on note aussi que le graphite existe sous forme d'un réseau rhomboédrique. Le graphite est un bon conducteur pour l'électricité, donc il possède de multiples applications (automobile, stockage d'énergie).

#### ▪ Les fullerènes

Les fullerènes ont été découverts par **Harold Kroto et son groupe** 1985[42]. Ce travail de recherche a été récompensé par un prix Nobel de chimie en 1996. Ils ont été un sujet intéressant par beaucoup de chercheurs.

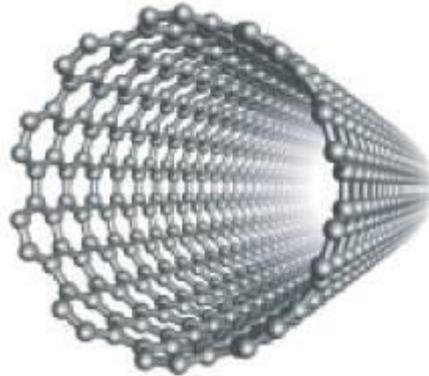
Un fullerène est l'un parmi les formes de carbone connues, est une molécule composée d'atomes de carbone sous une forme géométrique qui rassemble à celle d'une sphère (voir la **figure I-5**). La molécule la plus connue est le C<sub>60</sub>, elle est constituée de 60 atomes de carbone et sa structure est celle d'un ballon de football. Il existe aussi d'autres formes de fullerène avec différent nombre d'atomes de carbone à savoir C<sub>20</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>80</sub> et C<sub>94</sub>. Ils peuvent être synthétiser par différentes méthodes telles que ablation laser, une décharge d'arc et des techniques CVD [48]. Les applications des fullerènes sont multiples, ils sont utilisés largement dans le domaine pharmaceutique, électronique et photovoltaïque. Ceci est dû aux propriétés structurales, conductrices et lubrifiantes intéressantes.



**Figure I-5** : Structure du fullerène.

### ▪ Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone ont été découverts en 1991. Un nanotube de carbone est une feuille de graphène constituée d'atomes de carbone et enrôlée sur elle-même (**figure I-6**). Il existe deux types de nanotubes de carbone à savoir nanotubes monofeuillets et multifeuillets. Cette structure possède des propriétés mécaniques remarquables telles que la résistance et la dureté. Ils sont aussi de bons conducteurs pour la chaleur et pour l'électricité.



**Figure I-6** : Structure d'un nanotube.

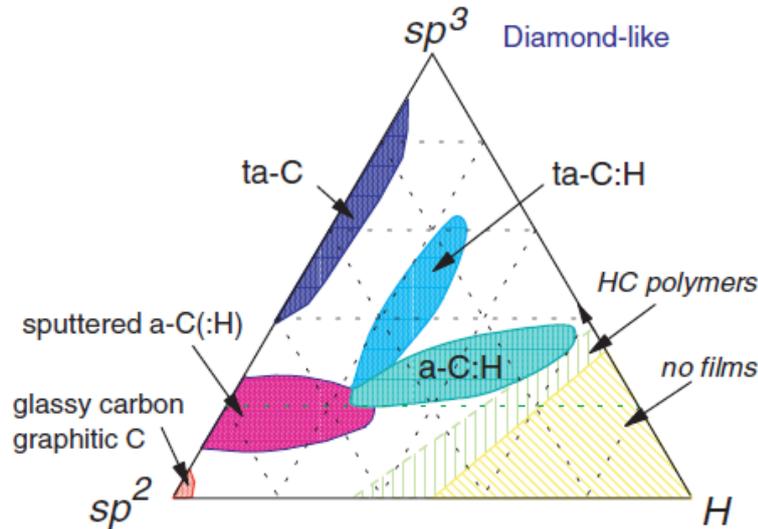
### ▪ Carbone amorphe

En plus des différentes formes cristallines de carbone, il peut exister sous forme de carbone amorphe. Il est constitué d'un mélange désordonné d'hybridations différentes. Un grand nombre de travaux de recherche s'est intéressé à la synthèse des couches minces à base de diamant [49]. Ces études ont permis de découvrir de nouvelles formes de carbone, avec des propriétés spécifiques ou proches de celles du diamant. Ce type de matériau porte le nom tetrahedral amorphous carbon (ta-C).

Le carbone amorphe c'est un type de carbone qui ne possède pas une structure cristalline bien définie, et n'est pas décrit par un réseau de Bravais. Pourtant son état amorphe est constitué de mélange d'hybridation  $sp^1$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$  liées entre eux sans ordre à grande distance pour former une chaîne. Les propriétés physiques et chimiques sont définies par le taux d'hydrogène et le rapport d'hybridation  $sp^2/sp^3$ .

Pour mettre en évidence les trois classes de carbone, un diagramme de phases ternaire (Figure I-7) a été proposé pour la première fois par **Jacob et Moller** [50], puis développé par

**Robertson et Ferrari [51]**. Selon le diagramme ternaire, on peut distinguer trois types de carbone amorphe à savoir GLC (Glassy-like carbon), DLC (Diamond-like carbon) et PLC (Polymer-like carbon).



**Figure I-7** : Diagramme ternaire proposé par Robertson [47].

➤ **Le type GLC (Glassy-like carbon)**

Il correspond au carbone graphitique, il contient très peu d'hydrogène et il est composé essentiellement de carbone d'hybridation  $sp^2$  (il est noté sur le diagramme glassy carbon). A ce groupe, on peut ajouter le carbone amorphe hydrogéné (a-C:H) déposé par pulvérisation à partir d'une cible de graphite qui peut contenir des proportions non négligeables d'hydrogène. Cette classe possède des propriétés proches de celle du graphite [52].

➤ **Le type PLC (Polymer-like carbon)**

Ce type de carbone, est constitué d'un taux important d'hydrogène et des proportions variables de carbone entre  $sp^2$  et  $sp^3$ . Il est noté sur le diagramme par HC polymers, c'est-à-dire un polymère constitué d'hydrogène et de carbone.

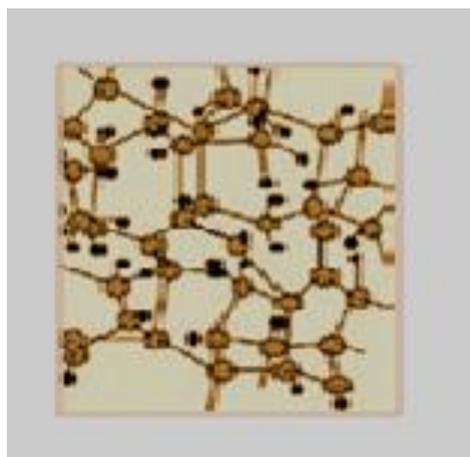
➤ **Le type DLC (Diamond-like carbon)**

Le film de carbone amorphe de type DLC contient entre 40% et 70% de carbone  $sp^3$  et un peu ou pas d'hydrogène. Ils sont notés sur le diagramme par ta-C et ta-C:H. Ce type de matériau possède des propriétés proches de celles du diamant spécialement la dureté [53]. Les familles de carbones amorphes hydrogénés sont les matériaux constitués essentiellement des liaisons d'hybridations  $sp^2$  et  $sp^3$  de carbone et des liaisons d'hydrogène. Leurs propriétés peuvent combiner certaines propriétés du diamant, à celle du graphite : donc un mélange de propriétés de chaque hybridation [54].

#### I.4. Les films de DLC

Dans cette partie, on va donner plus de détails sur la famille de carbone amorphe DLC, les différentes propriétés, les méthodes de synthèse ainsi que les domaines d'applications. D'après la recherche bibliographique, nous n'avons constaté qu'aucun travail publié, à notre connaissance sur le dépôt des films de DLC sur le silicium et les nanofils de silicium par électrophorèse, pour une application dans le stockage d'énergie.

Le terme Diamond-like carbon était à l'origine utilisé par **Aisenbeg et Chabot**. Ils se réfèrent aux films de carbone amorphe (**Figure I-8**), le film de DLC est une allotropie métastable de carbone composé d'un mélange des deux hybridations  $sp^2$  et  $sp^3$  [49]. Il est utilisé dans divers domaines d'applications, ceci est dû aux propriétés attractives telles que la dureté élevée, une bonne stabilité chimique, ...etc.



**Figure I-8** : Structure du carbone amorphe de type DLC [55].

## **I.5. Différentes méthodes de synthèse des films de DLC**

Les techniques de dépôt peuvent se classer en trois grandes catégories : les dépôts physiques en phase vapeur (PVD : Physical Vapour Deposition), les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD : Chemical Vapour Deposition) et électrophorèse. La première classe fait intervenir la vaporisation d'un solide, alors que la deuxième utilise des précurseurs gazeux.

### **I.5.1. Dépôt physique en phase vapeur**

On peut distinguer quatre types de procédé de dépôt PVD : l'évaporation, pulvérisation cathodique, implantation ionique et ablation laser.

#### **I.5.1.1. Evaporation**

Cette méthode consiste à évaporer le matériau qu'on veut déposer sur un substrat. Ce dépôt est réalisé sous vide secondaire. Il existe plusieurs modes de chauffage du matériau à évaporer tels que le chauffage par effet Joule ou induction, par bombardement électronique, par faisceau laser ou par arc électrique.

#### **I.5.1.2. Pulvérisation cathodique ( Sputtering en anglais)**

Son principe se base sur le bombardement ionique de la cible pour pulvériser le matériau à déposer. La pulvérisation se produit par plasma d'argon créé dans l'enceinte de dépôt. Les ions d'argon accélérés arrachent les atomes de la cible qui vont être déposés par la suite sur la surface du substrat pour former un film.

Il existe trois types de pulvérisation cathodique : la pulvérisation diode, la pulvérisation triode et la pulvérisation cathodique magnétron. Le dernier type est le plus utilisé à l'échelle industrielle. Car un aimant est placé derrière la cathode pour permettre d'augmenter la probabilité de collision des électrons avec les atomes d'argon et obtenir par conséquent un plasma plus dense. Ce confinement magnétique permet d'augmenter la vitesse de dépôt.

#### **➤ Implantation ionique ou Ion plating**

L'implantation ionique est un procédé qui utilise un bombardement ionique continu ou périodique du substrat. Ceci dans le but de modifier les propriétés de la couche telles que la structure, la morphologie et il permet aussi d'obtenir une bonne adhérence entre le dépôt et le substrat.

### **I.5.1.3. Technique ablation laser (PLD, Pulsed Laser Deposition en anglais)**

C'est une technique de dépôt physique, son principe se base sur l'utilisation d'un faisceau laser pulsé. Ce dernier va être focalisé sur une cible placée dans une enceinte sous ultra-vide pour l'évaporation du matériau à déposer sous forme de plasma. Le panache de matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible, vient se condenser sur un substrat placé vis-vis pour former un dépôt de couche mince.

### **I.5.2. Dépôt chimique en phase vapeur**

Le dépôt chimique en phase en vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) est une méthode de dépôt sous vide des films minces qui utilise un précurseur gazeux tels que les hydrocarbures, les hydrures, les bromures et les chlorures. Les procédés de dépôt chimique sont classés en deux catégories soit assisté par plasma ou non, ces méthodes sont basées sur des mécanismes faisant intervenir des réactions chimiques.

#### **I.5.2.1. Procédé CVD non assisté**

Ce procédé nous permet de réaliser des dépôts sur un substrat chauffé, à partir de la décomposition d'un précurseur gazeux le plus souvent des hydrocarbures pour déposer des matériaux à base de carbone. Les matériaux déposés sont denses, proche de la densité théorique du diamant et ils sont très adhérents sur le substrat. Une possibilité de recouvrir des pièces de formes complexes avec une bonne homogénéité en épaisseur et une structure granulaire de croissance peut être contrôlée ainsi que l'orientation cristallographique [3].

Ce procédé possède un inconvénient majeur, c'est la limite de température que peut supporter un substrat. En effet, pour que les réactions chimiques se produisent, la température de dépôt doit être dans la gamme 500°C- 2000°C, tout dépend du matériau à déposer. Or de nombreux matériaux ne peuvent pas être chauffés à ces températures sans détériorer ou modifier ses propriétés physiques. Il est à souligner que cette température de dépôt peut être réduite, si un plasma est utilisé pour assister le dépôt.

#### **I.5.2.2. Procédé CVD assisté par plasma**

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (ou PECVD, pour Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition en anglais) permet d'obtenir des films minces à partir

de précurseurs gazeux et des réactions chimiques assistées par des décharges électriques. La décharge électrique se produit à partir des plasmas thermiques ou froids.

Le principal avantage de ce procédé est la possibilité de déposer des couches minces sur des substrats qui sont maintenus à des températures inférieures à 300°C. En effet, l'énergie thermique qui est nécessaire pour que les réactions chimiques se produisent dans le premier type est assurée par le plasma qui intervient dans l'activation des réactions de croissance. Donc on peut déposer des matériaux sur des substrats qui ne supporteraient pas les hautes températures [3].

### **I.5.3. Méthode de dépôt par électrophorèse**

En plus des méthodes chimiques et physiques pour le dépôt des couches minces, il existe la technique de dépôt par électrophorèse. Elle fait partie des méthodes électrochimiques pour la synthèse des nanomatériaux à base de carbone.

On va décrire ce processus en détail parce que c'est la méthode utilisée pour préparer nos films de carbone le long de ce travail de thèse.

#### **I.5.3.1. Aperçu général sur l'électrophorèse**

Le terme électrophorèse est utilisé sous une autre dénomination électrophorétique ou bien (EPD : Electrophoretic deposition en anglais). Le dépôt par électrophorèse est une méthode électrochimique, utilisée pour déposer les nanomatériaux à base de carbone tels que le graphène et le carbone amorphe de type Diamond-Like Carbon. Cette méthode a attiré l'attention de plusieurs chercheurs, ceci est dû à sa simplicité à mettre en œuvre et son faible coût ainsi qu'elle permet d'avoir une bonne uniformité et le contrôle de l'épaisseur des films déposés sur des grandes surfaces et de géométries complexes [56]. La technique de dépôt électrophorétique est largement utilisée pour déposer divers films à base d'oxydes métalliques [57] et à base de carbone sous toutes ses formes [1-2], [21], [23-24] et [58-59].

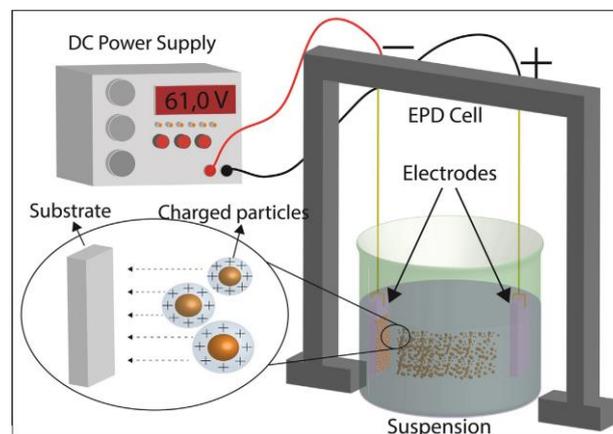
#### **I.5.3.2. Processus électrophorétique**

Les premières expériences sur le dépôt électrophorétique ont été menées en 1740 par le scientifique **indien Bose** [60]. Par la suite, le phénomène d'électrophorèse a été introduit au début du XIX siècles par les scientifiques Russes lesquels ont étudié le mouvement des particules d'argiles dans l'eau sous un champ électrique appliqué [61-63].

Cette méthode a été utilisée pour la première fois dans le domaine industrielle, ceci pour faire des dépôts à base de la céramique sur des feuillets en zinc [64]. Egalement un autre travail a été consacré pour la préparation des revêtements à base du chitosane et ses composites sur des structures textiles [61,65- 67]. Le travail publié par **Avcu et ses collègues** [68] ont rapporté la préparation des revêtements à base de composite du chitosane par électrophorèse pour une utilisation dans le domaine biomédicale. On cite également les supraconducteurs magnétiques et les matériaux biocompatibles qui sont réalisés par la méthode d'électrophorèse [67].

La **figure I-9** montre un schéma explicatif du processus électrophorétique [68], une cellule électrophorétique est essentiellement composée d'une alimentation électrique, deux électrodes (anode et cathode) et une suspension stable. Ce processus électrophorétique est un processus colloïdal dans lequel un potentiel électrique est appliqué entre les deux électrodes reliées à une source de tension et immergées dans une solution.

Les particules chargées négativement dans la solution, seront attirées par l'électrode de charge opposée (anode), c'est-à-dire elles se déposent sur le substrat pour former un dépôt.



**Figure I-9** : Schéma explicatif du processus électrophorétique [68].

Le processus d'électrophorèse se produit en deux étapes [68] :

- **Étape d'électrophorèse**

En appliquant une différence de potentiel, les particules chargées positivement se dispersent dans le solvant ou la solution aqueuse et se déposent sur l'électrode négative (cathode) pour former un dépôt.

- **Etape de coagulation**

Dans cette phase, les particules se coagulent et précipitent entre eux sur l'électrode de travail puis un dépôt homogène se forme.

Le processus électrophorétique peut être classé selon le type du champ électrique appliqué, soit en courant continu (DC : Direct Current), courant alternatif (AC : Alternating Current) et courant continu pulsé (PDC : Pulsed Direct Current) [68].

### **I.5.3.3. Effet des paramètres de dépôt électrophorétique**

Le dépôt électrophorétique est gouverné par plusieurs paramètres, certains sont liés à la configuration électrophorétique comme support tels que la distance entre les électrodes, la tension appliquée et le temps de dépôt. D'autres sont liés aux caractéristiques de la suspension colloïdale comme la solution électrolytique, la concentration des particules et des additifs dans la solution [62].

La tension appliquée pendant le dépôt est un paramètre important, en raison de sa relation avec le champ électrique et de la vitesse des particules.

Dans le travail publié par **Besra et al.** [62], il a été présenté les paramètres qui ont un effet sur le dépôt à savoir le temps, la concentration du solide en suspension, le potentiel de polarisation ainsi que la conductivité du substrat. Par ailleurs, ils ont rapporté aussi l'effet des caractéristiques de la suspension dont la taille des particules, la constante diélectrique du liquide, la conductivité et la viscosité de la suspension ainsi que le potentiel zêta et la stabilité de la suspension sur le dépôt.

Le dépôt électrophorétique est utile pour obtenir des dépôts sur des substrats conducteurs. Afin de rendre ce processus plus utilisable ou applicable aux substrats semi-conducteurs ou isolants plusieurs solutions ont été proposées. En effet, **Zhao et al.** [69] ont proposé de modifier la configuration de la cellule électrophorétique en attachant le substrat semi-conducteur à l'extrémité supérieure d'une électrode conductrice. Un séparateur poreux a été placé entre les parties inférieures du substrat et l'électrode conductrice, qui est plongée dans une suspension des nanotubes de carbone. Ce séparateur permet à la suspension de se déplacer à travers ses micropores, pour atteindre l'acier et former un chemin conducteur et empêcher le film de nanotubes de carbone de se déposer sur l'acier.

Une autre proposition a été décrite dans le travail publié par **B. Ghosh et al.** [1], où les substrats de silicium ont été collés sur des tiges en cuivre ce qui permet de faire un dépôt uniquement sur le substrat de silicium. Tous les dépôts de films de carbone DLC préparés sur des substrats de silicium dans ce travail ont été synthétisés en utilisant une tige de cuivre.

#### I.5.3.4. Avantages de la méthode de dépôt par électrophorèse

La technique de dépôt par électrophorèse présente beaucoup d'avantages [62, 64, 66,70-71] à savoir :

- Simplicité du procédé ;
- Dépôt à température ambiante ;
- Temps de dépôt court ;
- Homogénéité des films obtenus ;
- Possibilité de co-dépôt de différentes particules et une forte adhérence au substrat,
- Une densité de dépôt relativement élevée.

Les principaux défis du dépôt par électrophorèse sont la nécessité de développer des suspensions stable et d'éviter la production des réactions électrochimiques secondaires [68].

Le tableau ci-dessous résume une comparaison entre les trois techniques principales de dépôt des couches minces à base de carbone, on cite quelques avantages et inconvénients de chacune.

Méthode	Avantages	Inconvénients
Dépôt physique en phase vapeur	-Possibilité de revêtir des surfaces complexes ; -Revêtement dense et une épaisseur de l'ordre nanométrique ;	-Faible taux de dépôt -Coût initial élevé
Dépôt chimique en phase vapeur	-Dépôt uniforme sur une forme complexe ; -Possibilité de revêtir des matériaux complexes.	-Faible taux de dépôt -Coût initial élevé -Utilisation des gaz volatils
Electrophorèse	-Taux de dépôt élevé ; -Possibilité de revêtir des surfaces complexes ; -Faible coût et simple à mettre en œuvre ;	-Déchets caustiques

	-Obtention d'un revêtement nano-poreux contrôlé.	
--	--------------------------------------------------	--

**Tableau I-1** : Comparaison entre les méthodes de dépôt des films de DLC [55].

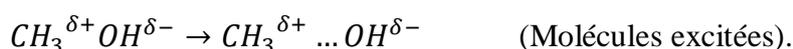
### I.5.3.5. Mécanisme de formation des films de DLC

Il est nécessaire de décrire le mécanisme de formation des films de DLC obtenus par électrophorèse. Généralement, le dépôt par ce processus se fait à partir des solutions organiques qui sont la source de carbone. Les solutions les plus utilisées sont l'acide acétique, l'éthanol [21], le méthanol [73], le N,N-diméthylformamide (DMF) [72], le diméthylsulfoxyde (DMSO) [23] et l'acétonitrile [1, 30,73]. **He et al.** [72] se sont intéressés à étudier les propriétés morphologiques et chimiques des films DLC obtenus à partir de trois électrolytes organiques: le méthanol, l'acétonitrile et le DMF. Ces dépôts ont été réalisés sur des substrats de silicium et verre revêtu par une couche conductrice (ITO, pour Indium Tin Oxide en anglais). Ils ont proposé un mécanisme de dépôt dans le cas d'un électrolyte de méthanol. Comme le groupe hydroxyle OH de la molécule du méthanol est plus électronégatif que les radicaux du groupe méthyles CH<sub>3</sub>, il attire davantage les électrons près de lui et devient chargé négativement. Le groupe CH<sub>3</sub> devient chargé positivement, d'où un moment dipolaire de 1.70 D (1 D= 3,335 64 × 10<sup>-30</sup> C m) se crée intrinsèquement sans application d'un champ électrique.

Le mécanisme peut être résumé en 4étapes :

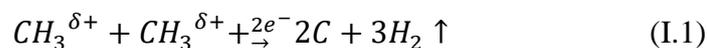
- 1) En appliquant un potentiel électrique élevé, les molécules CH<sub>3</sub><sup>δ+</sup>OH<sup>δ-</sup> se polarisent encore plus et l'asymétrie de distribution électronique est accentuée. Ce qui induit l'éloignement entre les charges positives et négatives, d'où les molécules deviennent exciter.

Application d'un potentiel élevé

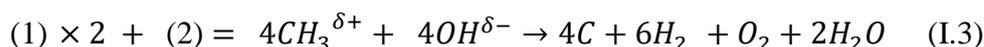


- 2) La partie positive de la molécule CH<sub>3</sub><sup>δ+</sup> est attirée par la cathode alors que la partie négative OH<sup>δ-</sup> est attirée par l'anode.

- 3) Quand le potentiel appliqué est suffisamment élevé, le champ électrique en train la rupture de la liaison chimique de la molécule  $CH_3^{\delta+} \dots OH^{\delta-}$  en formant deux groupes  $CH_3^{\delta+}$  et  $OH^{\delta-}$ .
- 4) Le groupe  $CH_3^{\delta+}$  de charge positive est attiré vers la cathode pour former le film Diamond-Like Carbon alors que le groupe  $OH^{\delta-}$  est attiré vers l'anode. Après l'adsorption, les réactions chimiques (1) et (2) se produisent respectivement sur la cathode et l'anode comme suites:



Au total



A partir de la réaction totale, on constate la formation du film de carbone amorphe de type DLC. Pareillement, **Sreejith et al.** [32] ont suggéré un mécanisme de formation du film DLC pour le cas où l'éthanol est utilisé comme source de carbone.

Egalement **Zhang et al.** [73] ont réussi à synthétiser des films de carbone amorphe par électrophorèse à partir d'une solution chimique contenant de l'eau désionisée et de l'acétonitrile. Ils ont pu montrer l'effet de la concentration de l'acétonitrile sur les propriétés mécaniques et morphologiques. Également un mécanisme de formation du film de DLC à partir de l'acétonitrile ( $CH_3CN$ ) comme source de carbone a été proposé [1].

## **I.6. Domaines d'application des films de DLC**

### **I.6.1. Application biomédicales**

Des films de DLC déposés sur des membranes poreuses sont utilisés pour stocker des enzymes pour la bio-détection [74]. Ces films peuvent être également utilisés pour la détection du glucose avec une limite de détection de l'ordre de 20 $\mu$ M [75-76]. Aussi les films DLC dopé par l'azote ont servi à la détection des biomolécules DNA [77].

### **I.6.2. Technologie d'énergie électrochimique**

Yang et al. [78] ont montré que les films de DLC obtenus par pulvérisation magnétron RF peuvent être utilisés comme cathode à air avec une capacité spécifique de 2060 mF/g pour une densité de courant de 220 mA/g. Ces performances leur permettent d'être un matériau prometteur pour les électrodes à air pour les batteries de lithium-air.

### **I.6.3. Applications dans le domaine de la microélectronique**

Les films minces de carbone amorphe sont des matériaux prometteurs pour la fabrication des dispositifs microélectronique tels que les transistors à effet de champ. Ceci en raison de leurs stabilités chimique et électronique par comparaison aux matériaux classiques constituant ces transistors. Actuellement, ils sont utilisés dans les écrans plats à émission de champ dû à leurs bonnes propriétés émissives et leurs capacités de résistance à l'environnement pollué [3].

### **I.6.4. Application photonique**

Il a été montré que les films de DLC peuvent être utilisés dans le domaine de la photonique. Ceci est dû à leurs faibles rugosités qui permettent d'avoir une diffusion très faible de la lumière en surface. Egalement la dureté élevée du film DLC peut améliorer la durabilité des structures photoniques [36].

### **I.6.5. Application photovoltaïque**

Les films de DLC peuvent être utilisés dans le domaine photovoltaïque, ceci dû à leurs excellentes propriétés mécaniques, électriques, optiques et thermiques. En effet, il a été

rapporté que les films DLC peuvent entrer dans la fabrication des cellules solaires [1-2] et utilisés comme des couches antireflets [79].

## I.7 Application en supercapacité

Peu de travaux de recherche qui ont été rapportés sur l'utilisation des films DLC dans le stockage de l'énergie notamment dans les supercondensateurs. On va donner aussi quelques notions de base sur les supercondensateurs, ainsi un bref aperçu bibliographique des travaux dédiés à l'application des matériaux à base de carbone dans le domaine des supercondensateurs.

### I.7.1 Définition d'un supercondensateur

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage de l'énergie électrique, ils ont attiré une grande attention dans notre vie quotidienne. Beaucoup d'études ont été développées dans ce domaine afin de répondre aux besoins industriels et quotidiens.

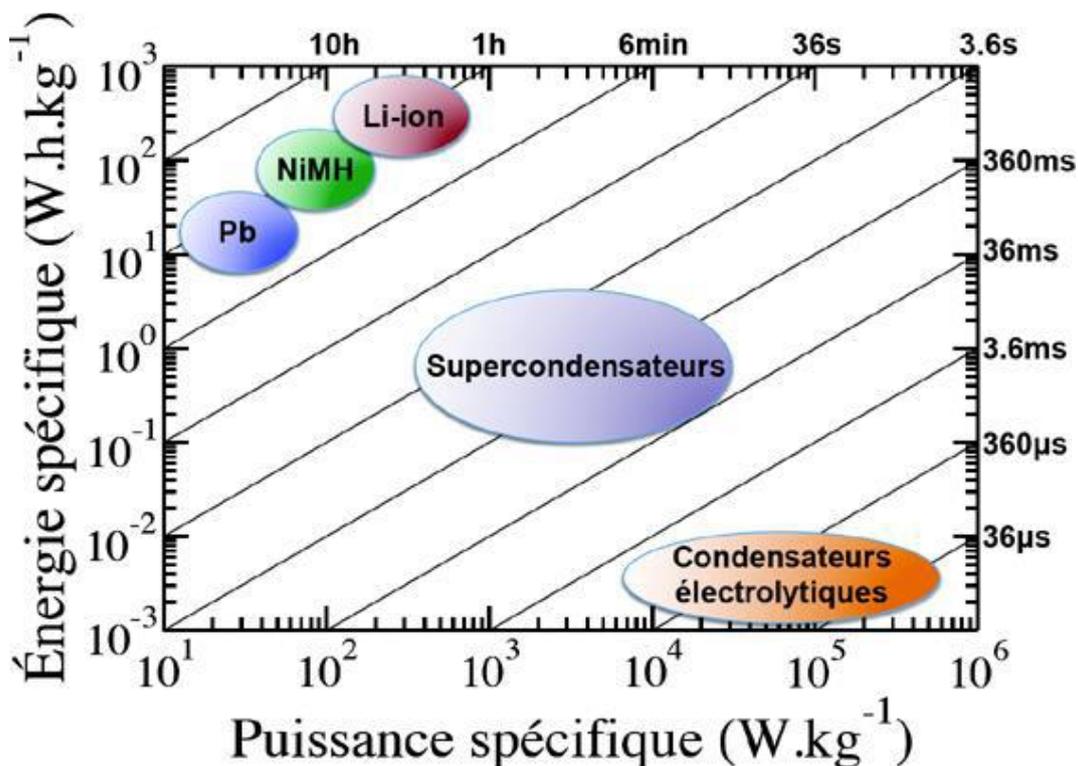
Un supercondensateur est un condensateur de technique particulière permettant d'obtenir une densité de puissance et une densité d'énergie entre les batteries et les condensateurs électrostatiques classiques. Il possède une puissance plus importante que celle des batteries et une énergie supérieure à celle des condensateurs classiques. De même, sa durée de vie est plus élevée que celle des batteries, un taux de charge-décharge rapide et des caractéristiques commerciales absolument demandées. En effet, divers types de matériaux d'électrodes, des électrolytes, ont été utilisés de manière significative pour améliorer les caractéristiques électrochimiques en termes de capacité spécifique, de densité d'énergie, de densité de puissance et de durée de vie du cycle. Parmi ces matériaux qui ont été développés, on peut citer certaines électrodes, leurs performances électrochimiques et leur matériau de base sont données dans le **tableau I.2** ci-dessous.

Matériau d'électrode	Performances électrochimiques	Référence
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CMCB composite film	31.98 mF/cm <sup>2</sup>	[80]
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CMCO composite film	24.15 mF/cm <sup>2</sup>	[80]
Activated carbon/multiwalled carbon nanotubes@ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	613 F/g (5 mV/s)	[81]
Carbon-based nanostructures and nanomaterials	-	[82]

Diamond supercapacitors	-	[83]
Porous boron-doped diamond	25.48 mF/cm <sup>2</sup>	[84]
DLC + MWCNTs /Cu	421μF/ cm <sup>2</sup>	[85]

**Tableau I-2** : Etude comparative des performances électrochimiques de différente électrode.

La **figure I-10** illustre le diagramme de Ragone (ou Energie-Puissance) de différents dispositifs de stockage électrochimique. Nous remarquons que les supercondensateurs se trouvent dans une position intermédiaire en termes d'énergie et de puissance entre les batteries et les condensateurs électrolytiques. Les lignes diagonales sur le diagramme indiquent le temps caractéristique de charge/décharge. Les supercondensateurs sont plus performants que les accumulateurs conventionnels en termes de puissance. Ils peuvent se recharger jusqu'à 10000 fois plus rapidement [85].



**Figure I-10** : Diagramme de Ragone de différents dispositifs de stockage de l'énergie [85].

### I.7.2 Principe de fonctionnement d'un supercondensateur

Le principe général de fonctionnement des supercondensateurs repose sur la formation d'une double couche électrochimique à l'interface d'un électrolyte et d'une électrode polarisable de grande surface spécifique. L'application d'une différence de potentiel aux bornes du dispositif complet entraîne le stockage électrostatique de charge aux deux interfaces électrode-électrolyte qui se comportent comme deux condensateurs en série. Le système restitue la charge accumulée avec une excellente efficacité et pendant un très grand nombre de cycles. La réponse électrique des supercondensateurs se ressemble à celle des condensateurs : ils sont capables de délivrer des densités de courant importantes pendant des temps assez courts ; pour un volume équivalent, ils stockent aussi de 20 à 50 fois moins d'énergie électrique que les accumulateurs, mais environ 100 fois plus que les condensateurs diélectriques usuels, d'où leur appellation de « supercondensateurs » et leur vocation de générateur secondaire [86].

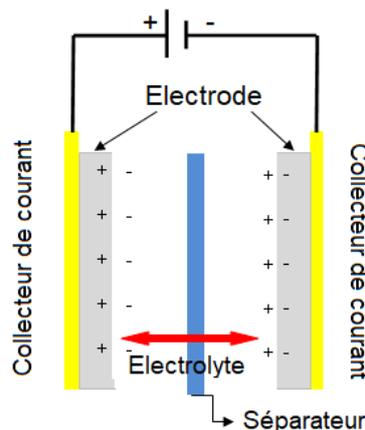
Des supercondensateurs de petite taille, délivrant des courants du microampère au milliampère sous quelques volts, ont été commercialisés dès la fin des années 1970. Leur application majeure, toujours d'actualité est la sauvegarde de mémoires et d'autres fonctions qu'il est utile de préserver pendant une interruption de l'alimentation électrique principale. Comme leur coût et leur maintenance sont en général moindre que ceux des accumulateurs et leur durée largement supérieure, ils ont été introduits dans un nombre important d'équipements portables et d'alimentations de secours. Le domaine connaît cependant un second souffle, depuis le début des années 1990, avec l'apparition de supercondensateurs de plus grande taille visant des applications où les besoins en énergie et surtout en puissance sont plus importants. Leur développement est motivé par des utilisations spécifiques dans lesquelles le compromis énergie-puissance est mieux satisfait que par les seuls accumulateurs ou condensateurs. En fait, ces supercondensateurs se présentent souvent comme des auxiliaires des condensateurs, accumulateurs ou même piles à combustible dans des montages hybrides où chaque dispositif est amené à jouer un rôle complémentaire. Tel est le cas du véhicule électrique où la traction serait assurée par des accumulateurs, tandis que le démarrage, l'accélération et d'autres opérations ponctuelles bénéficieraient de l'apport de puissance des supercondensateurs qui pourraient être rechargés lors du freinage. De façon générale, l'association d'un supercondensateur avec un accumulateur doit permettre au premier d'avoir un rôle de filtrage des demandes de puissance, augmentant ainsi les potentialités du second en matière d'énergie. À plus long terme, les supercondensateurs

semblent pouvoir atteindre des performances qui permettraient de mettre à profit leur durée de vie et leur fiabilité pour constituer des moyens autonomes de stockage et de fourniture d'énergie électrique dans des installations isolées utilisant les énergies solaire et/ou éolienne[86].

### I.7.3 Structure, grandeurs caractéristiques d'un supercondensateur

Les performances électrochimiques d'un supercondensateur sont généralement étudiées, en utilisant des tests de voltammétrie cyclique (CV), de cycle de charge-décharge de courant galvanostatique (GCD) et par la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) (ces méthodes sont décrit en détail dans le chapitre II) respectivement [87-88].

La **figure I.11** montre qu'un supercondensateur est constitué essentiellement des éléments suivants :



**Figure I-11** : Représentation schématique d'un supercondensateur.

- Deux électrodes identiques qui sont constituées de matières actives déposées sur des collecteurs de courant.
- Un électrolyte soit de type aqueux, organique ou gel, il permet la conduction des ions aux électrodes.
- Un séparateur : c'est une membrane isolante et poreuse, il sépare les deux électrodes et assure la conduction des ions en évitant les courts-circuits.

Les supercondensateurs sont caractérisés par différentes grandeurs qui sont répertoriées dans le paragraphe ci-dessous.

L'efficacité électrochimique des dispositifs de stockage d'énergie sont généralement désignés par deux paramètres importants, à savoir l'énergie spécifique et la puissance spécifique, comme décrit à l'aide des équations suivantes (I.4) et (I.5) respectivement [87] :

$$E = \frac{1}{2} \times C_s \Delta V^2 \quad (\text{I.4})$$

$$P = E / \Delta t \quad (\text{I.5})$$

Ici, les termes  $C_s$  indiquent la capacité spécifique ou gravimétrique du système,  $\Delta V$  correspond à la plage de tension et  $\Delta t$  est la période de décharge respectivement. En general, des valeurs élevées de  $E$  et  $P$  sont souhaitables pour les supercondensateurs de hautes performances. Les valeurs des densités d'énergie et de puissance peuvent être estimées en évaluant les capacités en termes de volume unitaire ou de la surface du matériau d'électrode au lieu de sa masse appliquée dans les équations ci-dessus [88].

La capacité spécifique  $C_s$  des électrodes à base des matériaux est calculée à partir des paramètres obtenus des courbes dérivées de l'analyse CV ou GCD comme indiqué dans les équations (I.6) et (I.7), respectivement.

$$C_s = \left( \frac{1}{ms} \right) \int_{v_l}^{v_n} i dV \quad (\text{I.6})$$

$$C_s = \frac{I}{m(\Delta V / \Delta t)} \quad (\text{I.7})$$

Où  $\int (i dV)$  est la zone intégrée de la courbe CV,  $s$  représente la vitesse de balayage potentiel,  $\Delta V$  représente la plage de tension,  $V_n$  et  $V_l$  sont les extrémités de tension des balayages de potentiel et  $m$  correspond à la masse des matériaux actifs sur les deux électrodes, respectivement. De plus, dans l'équation (I.7),  $I$  représente le courant constant appliqué pour la mesure GCD et  $\Delta t$  est la période de temps de décharge correspondante.

L'unité la plus acceptée pour la capacité spécifique / gravimétrique est  $Fg^{-1}$  tandis que celle de surface et volumétrique, les capacités sont respectivement  $Fcm^{-2}$  et  $Fcm^{-3}$  [88-89]. Généralement, l'expérience des mesures de CV utilise une configuration de cellule à trois électrodes donne la valeur de capacité du matériau de l'électrode de travail uniquement tandis que pour obtenir la capacité du dispositif, une configuration de cellule à deux électrodes est adoptée, qui implique la contribution des électrodes connectées en série et donc des masses et volumes correspondants des deux électrodes doivent être prises en compte en conséquence lors de la détermination de la capacité spécifique. De plus, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est utilisée en complément des techniques expérimentales ci-dessus pour caractériser la nature résistive et capacitive des matériaux d'électrode employées [90].

En plus des caractéristiques citées ci-dessus, quelques autres paramètres essentiels qui doivent également être pris en compte ont été mentionnés ci-dessous [87-88, 91]:

- Variation de la capacité à différentes densités de courant ou à différentes vitesses de balayage. Ceci montre que le dispositif peut générer une grande puissance avec une chute de tension minimale même à des courants appliqués élevés.
- La réversibilité du processus électrochimique implique des calculs de cinétique du processus de transfert de charge au niveau des interfaces électrode/électrolyte.
- La fenêtre électrochimique est le domaine de potentiel dans lequel le système ne subit pas de transformations irréversibles. Le système électrode et électrolyte ne se décompose pas dans une plage de potentiel donnée, cette dernière détermine sa fenêtre de stabilité électrochimique.
- La stabilité électrochimique signifie la stabilité dans le stockage de charge, c'est-à-dire la capacité du matériau /dispositif dans une gamme de potentiel donné sous un courant constant ou taux de balayage potentiels. Il est indiqué la grande efficacité de rétention de la capacité du matériau / dispositif pour un nombre énorme de cycle de charge /décharge galvanostatique.
- Les valeurs de la puissance spécifique et l'énergie sont influencées largement par la résistance série équivalente (ESR) laquelle est associée à la résistance de masse de l'électrode ainsi aux jonctions de l'électrode et les limites de l'électrolyte.

### I.7.4 Classification des supercondensateurs

Les supercondensateurs peuvent être classés en trois types selon le principe intrinsèque de stockage de charge [88, 91-92].

1. Le supercondensateur électrique à double couche (EDLC), le stockage de l'énergie dans ce type s'effectue par une adsorption des ions qui aboutissant à la formation d'une double couche électrochimique à la surface de l'électrode positive et négative.
2. Le supercondensateur pseudo-capacitif où le mécanisme de stockage de charge s'effectue principalement par une réaction faradique rapide sur la surface du matériau.
3. Ce type consiste à combiner les deux premiers types de stockage, comme des matériaux composites à base du graphène-oxyde métallique ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [88], graphène-polymère (polyaniline, polypyrrole) [85].

### I.7.5 Domaines d'application des supercondensateurs

Les applications envisagées pour les supercondensateurs regroupent les domaines suivants:

- L'automobile, en particulier dans les nouvelles architectures de chaîne de traction hybride ; le transport collectif urbain (bus, tramways, métros et trains) [93].

Ces applications incluent aussi la voiture électrique qui utilise les supercondensateurs pour récupérer l'énergie de freinage. On peut citer certaines voitures comme des Citroën C4, C5 ou des Peugeot 308, 508 qui utilisent les supercondensateurs pour alimenter leur système de démarrage & arrêt. Ce dernier permet un redémarrage automatique du moteur pour économiser du carburant.

- Les applications industrielles, y compris les alimentations sans interruptions, les alimentations de secours, appareils de mesures, l'électronique domestique telles que les appareils photos [93].

## I.8. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de donner un aperçu sur les films de DLC. Au départ, nous avons donné un état de l'art sur certains travaux de recherche récents effectués sur les films de carbone amorphe. Ensuite, on a décrit les différentes configurations électroniques et les structures de carbone qui peuvent exister. Nous avons mis l'accent sur leurs propriétés et

les différentes méthodes physiques et chimiques utilisées pour leurs synthèses avec une comparaison. La méthode de dépôt par électrophorèse a été détaillée, puisque nous l'avons utilisé dans le cadre de cette thèse. Le mécanisme de formation des films de DLC a été également abordé et nous avons enfin donné quelques applications des films de DLC faites jusqu'à ce jour, notamment leur utilisation dans les supercondensateurs. D'ailleurs, on a consacré une partie dédiée aux généralités sur les supercondensateurs, dans laquelle on a cité le principe de fonctionnement, les caractéristiques, ainsi que les applications des supercondensateurs dans le stockage de l'énergie qui est l'objectif de cette étude.

### Références bibliographiques

- [1] Ghosh. B, Ghosh. D, Ghosh. Anindita, Hussain. S, Bhar. R, Pal. AK, Electrodeposited diamond-like carbon (DLC) films on n-Si(100) substrates for photovoltaic application, *Materials Science in Semiconductor Processing* 25 (2014) 130-136.
- [2] Ghosh. B, Ray. Sekhar C, Espinoza-González. Rodrigo, Villarroel. Roberto, Hevia. Samuel A, Alvarez-Vega. Pedro, Surface plasmon effect in electrodeposited diamond-like carbon films for photovoltaic, *Application Chemical Physics Letters* 698 (2017) 60-66.
- [3] Anne-Sophie Loir, Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomatériaux implantables, Thèse de doctorat de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne(2004).
- [4] Aradilla. David, Gao. Fang, Georgia. Lewes-Malandrakis, Müller-Sebert. Wolfgang, Gaboriau. Dorian, Gentile. Pascal, Iliev. Boyan, Schubert. Thomas, Sadki. Saïd, Bidan. Gérard, E. Nebel. Christoph, A step forward into hierarchically nanostructured materials for high performance micro-supercapacitors: Diamond-coated SiNW electrodes in protic ionic liquid electrolyte, *Electrochemistry Communications* 63 (2016) 34-38.
- [5] Sainio. Sami, Palomäki. Tommi, Rhode. Sneha, Kauppila. Minna, Pitkänen. Olli, Selkälä. Tuula, Toth. Geza, Moram. Michelle, Kordas. Krisztian, Koskinen. Jari, Lauril. Tomi, Carbon nanotube (CNT) forest grown on Diamond-Like Carbon (DLC) thin films significantly improves electrochemical sensitivity and selectivity towards dopamine, *Sensors and Actuators B:Chemical* 211(2015) 177-186.
- [6] Grill. Alfred, Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials - an overview, *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 166-170.

- [7] Awaja. Firas, Wong. Tsz-Ting, Putzer. David, Thaler. Martin, al Tae. Abdulmalik, O'Brien. Timothy, Molecular descriptions of functionalised multi layered diamond like amorphous carbon coatings, *Materials Today Communications* 19 (2019) 433-440.
- [8] Robertson. John, Diamond-like amorphous carbon, *Materials Science and Engineering, Reports* 37 (2002)129-181.
- [9] Bewilogua. Klaus, Hofmann. Dieter, History of diamond-like carbon films -From first experiments to worldwide applications, *Surface & Coatings Technology* 242 (2014) 214-225.
- [10] Wang. Junjun, Ma. Jianjun, Huang. Weijiu, Wang. Linqing, He. Haoran, Liu. Chenglong, The investigation of the structures and tribological properties of F-DLC coatings deposited on Ti-6Al-4V alloys, *Surface and Coatings Technology* 316 (2017)22-29.
- [11] Han. Xi, Zheng. Jianyun, Hao. Junying, Zhang. Shuaituo, The microstructure, mechanical and tribological properties of aC: H films with self-assembled carbon nanohoops, *Surface and Coatings Technology* 311(2017) 27-34.
- [12] Hentour. Karim, Marsal. Alexis, Turq. Viviane, Weibel. Alicia, Ansart. Florence, Sobrino. Jean-Michel, Chen. Yan Ming, Garcia. Julien, Cardey. Pierre-François, Laurent. Christophe, Carbon nanotube/alumina and graphite/alumina composite coatings on stainless steel for tribological applications, *Materials Today Communications* 8(2016) 118-126.
- [13] Rübiger. Bernd, Heim. Daniel, Forsich. Christian, Dipolt. Christian, Mueller. Thomas, Gebeshuber. Andreas, R. Kullmer, Roland. Holecek. Reinhard, Lugmair. Christoph, Krawinkler. Matthias, Strobl. Volker, Tribological behavior of thick DLC coatings under lubricated conditions, *Surface and Coatings Technology* 314(2017)13-17.
- [14] Arslan. A, Masjuki. HH, Kalam. MA, Varman. M, Mosarof. MH, Mufti. Riaz A, Quazi. MM, Khuong. LS, Liaqat. M, Jamshaid. M, Investigation of laser texture density and diameter on the tribological behavior of hydrogenated DLC coating with line contact configuration, *Surface and Coatings Technology* 322(2017) 31-37.
- [15] Salvaro. Diego Berti, Giacomelli. Renan Oss, Binder. Roberto, Binder. Cristiano, Klein. Aloísio Nelmo, de Mello. José Daniel Biasolide, Assessment of a multifunctional tribological coating (nitride+DLC) deposited on grey cast iron in a mixed lubrication regime, *Wear* 376-377(2017)803-812.
- [16] Costa. MYP, Cioffi. MOH, Voorwald. Herman Jacobus Cornelis, Guimaraes. VA, An investigation on sliding wear behavior of PVD coatings, *Tribology International* 43 (2010) 2196-2202.

- [17] Du. Dongxing, Liu. Daoxin, Ye. Zuoyan, Zhang. Xiaohua, Li. Fanqiao, Zhou. Ziqi, Yu. Lei, Fretting wear and fretting fatigue behaviors of diamond-like carbon and graphite-like carbon films deposited on Ti6Al-4V alloy, *Applied Surface Science* 313(2014) 462-469.
- [18] Zheng. Xin-ying, Zhang. Ya-rong, Zhang. Bao-rong, Effect of N-ion implantation and diamond-like carbon coating on fretting wear behaviors of Ti6Al7Nb in artificial saliva, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 27(2017) 1071-1080.
- [19] Kang. Seokil, Lim. Hyun-Pil, Lee. Kwangmin, Effects of TiCN interlayer on bonding characteristics and mechanical properties of DLC-coated Ti-6Al-4V ELI alloy, *Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 53(2015)13-16.
- [20] Kannan. I Suresh, Ghosh. Amitava, Impact of intra-bond orbital hybridization and morphology of diamond coatings on machining performance of coated end mill cutters, *Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 68(2017) 130-141.
- [21] Ismail. Raid A, Mousa. Ali M, Hassan. Mustafa A, Synthesis and characterization of diamond-like carbon film on silicon by electrodeposition from solution of ethanol and methanol, *Materials Science in Semiconductor Processing* 27(2014) 461-467.
- [22] Zhang. Qian, Wang. Yurong, Wang. Wenchang, Mitsuzak. Naotoshi, Chen. Zhidong, Low voltage and ambient temperature electrodeposition of uniform carbon films, *Electrochemistry Communications* 63 (2016) 22-25.
- [23] Ma. Kedong, Yang. Guangbin, Yu. Laigui, Zhang. Pingyu, Synthesis and characterization of nickel-doped diamond-like carbon film electrodeposited at a low voltage, *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 2546-2550.
- [24] Sahay. Suman, Pandey. Mukesh Kumar, Kar. Asit Kumar, Metal concentration dependent mechanical properties of electrodeposited nickel incorporated diamond like carbon (Ni-DLC) thin films studied by nanoindentation, *Applied Surface Science* 489 (2019) 73-79.
- [25] Devarapalli. Rami Reddy, Szunerits. Sabine, Coffinier. Yannick, Shelke. Manjusha V, Boukherroub. Rabah, Glucose-Derived Porous Carbon-Coated Silicon Nanowires as Efficient Electrodes for Aqueous Micro-Supercapacitors, *Applied Materials & Interfaces American Chemical Society* 8, 7(2016) 4298-4302.
- [26] Yu. Guomin, Gong. Zhenbin, Jiang. Bangzheng, Wang. Dailian, Bai. Changning, Zhang. Junyan, Superlubricity for hydrogenated diamond like carbon induced by thin MoS<sub>2</sub> and DLC layer in moist air, *Diamond and Related Materials* 102(2019)107668.
- [27] Nakajima. Daichi, Kuwabara. Hiroki, Annaka. Shigeru, Fujii. Shinya, Tanaka. Yoshikazu, Hirakuri. Kenji, Diamond-like carbon coating for effective electrical insulation of Cu and Al wires, *Diamond and Related Materials* 103 (2020) 107731.

- [28] Ferhati. H, Djefal. F, Boubiche. N, Le Normand. François, An efficient ITO-free transparent electrode based on diamond-like carbon with an engineered intermediate metallic thin-film, *Solar Energy* 196 (2020) 327-335.
- [29] Falcadea. Tiago, Shmitzhaus. Tobias Eduardo, dos Reis. Otávio Gomes, Vargas. André Luis Marin, Hübler. Roberto, Müller. Iduvirges Lourdes, de Fraga Malfatti. Célia, Electrodeposition of diamond-like carbon films on titanium alloy using organic liquids: Corrosion and wear resistance, *Applied Surface Science* 263 (2012) 18-24.
- [30] Gupta. S, Roy. RK, Deb. B, Kundu. S, Pal. AK, Low voltage electrodeposition of diamond-like carbon films, *Materials Letters* 57 (2003) 3479 -3485.
- [31] Zhang. Jisheng, Huang. Lina, Yu. Laigui, Zhang. Pingyu, Synthesis and tribological behaviors of diamond-like carbon films by electrodeposition from solution of acetonitrile and water, *Applied Surface Science* 254 (2008) 3896-3901.
- [32] Sreejith. K, Nuwad. J, Pillai. CGS, Low voltage electrodeposition of diamond like carbon (DLC), *Applied Surface Science* 252 (2005) 296-302.
- [33] Ismail. Raid A, Mousa. Ali M, Hassan. Mustafa A, Critical methanol to ethanol volume ratio effect on the electrodeposition of DLC films, *Optik, International Journal for Light and Electron Optics* 179 (2019) 29-36.
- [34] Robertson. John, Gap states in Diamond-Like amorphous carbon, *Philosophical Magazine Part B* 76 (1997) 335-350.
- [35] Meskinis. Šarūnas, Gudaitis. Rimantas, Kopustinskas. Vitoldas, Tamulevicius. Sigitas, Šlapikas. Kestutis. Piezoresistive, optical and electrical properties of diamond like carbon and carbon nitride films, *Diamond & Related Materials* 19 (2010) 1249-1253.
- [36] Smietana. M, Szmidt. J, Korwin-Pawłowski. ML, Miller. N, Elmustafa. AA, Influence of RF PACVD process parameters of diamond-like carbon films on optical properties and nano-hardness of the films, *Diamond and Related Materials* 17 (2008) 1655-1659.
- [37] Robertson. John, Diamond-like amorphous carbon, *Materials Science and Engineering R Reports : A Review Journal* 37(2002)129-281.
- [38] Kim. Daeil, Jang. HS and Kim. YS, Choi. DH, Choi. BK, Lee. JH, You. YZ, Chun. HG, Growth and characteristics of diamond-like carbon (DLC) films deposited by direct negative carbon ion beam deposition, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 254 (2007) 93-97.
- [39] Cheng. Yong, Lu. Yimin, Huang. Guojun, Guo. Yanlong, Xi. Lin, Wang. Sai, Tian. Fangtao, Infrared and mechanical properties of the oxygen-doped non-hydrogenated

diamond-like carbon film prepared by pulsed laser deposition, *Infrared Physics and Technology* 102 (2019) 102983.

[40] Ankit. K, Varade. Ashish, Reddy. Niranjan, Dhan. Sarmistha, Chellamalai. M, Balashanmugam. N, Krishna. Prasad, Synthesis of high hardness IR optical coating using diamond-like carbon by PECVD at room temperature, *Diamond and Related Materials* 78 (2017) 39-43.

[41] Lugo. DC, Silva. PC, Ramirez. MA, Pillaca. EJDM, Rodrigues. CL, Fukumasu. NK, Corat. EJ, Tabacniks. MH, Trava-Airoldi. VJ, Characterization and tribologic study in high vacuum of hydrogenated DLC films deposited using pulsed DC PECVD system for space application, *Surface and Coatings Technology* 25 (2017)135-141.

[42] Kroto. Harold W, Heath. James R, O'Brien. Sean C, Curl. Robert F, Smalley. Richard E, C<sub>60</sub>: Buckminster fullerene, *Nature* 318(1985)162-163.

[43] Amaratunga. Gehan AJ, Segal. Dan E, McKenzie. David R, Amorphous diamond-Si semiconductor heterojunctions, *Applied Physics Letter* 59(1991) 69-71.

[44] Grill. A, Electrical and optical properties of diamond-like carbon, *Thin Solid Films* 355 (1999)189-193.

[45] Claude Cohen-Tannoudji, *Mécanique quantique Tome1*. Edité par Hermann (1973) ISBN 10: 2705657339 ISBN 13: 9782705657338.

[46] Amine ERRADI, Etude de l'interaction de l'hydrogène avec les couches minces de carbone amorphe hydrogène (a-C:H), Thèse de doctorat de l'Université Toulouse III - Paul Sabatier (2011).

[47] Robertson. John, Gap states in Diamond-Like amorphous carbon, *Philosophical Magazine Part B* 76 (1997) 335-350.

[48] Gusain. Rashi, Kumar. Neeraj, Ray. Suprakas Sinha, Recent advances in carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification, *Coordination Chemistry Reviews* 405 (2020) 213111.

[49] Zeng. Aiping, Neto. Victor F, Gracio. Jose J, Fan. Qi Hua, Diamond-like carbon (DLC) films as electrochemical electrodes, *Diamond & Related Materials* 43 (2014) 12-22.

[50] Jacob. W, Möller. W, on the structure of thin hydrocarbon films, *Applied Physics Letters* 63(1993)1771.

[51] Robertson. John, Diamond-like amorphous carbon, *Materials Science and Engineering R Reports : A Review Journal* 37(2002)129-281.

[52] Hugh O. Pierson, Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA, 1993.

[53] Laetitia Donero, Développement de micro-capteurs et de nanomatériaux pour des applications de détection en milieu liquide, Thèse de doctorat de l'Université de Nantes (2017).

[54] Lelong Anthony, Élaboration et caractérisation de couches minces nanocomposites cuivre/carbone : Application à la dégradation de colorant en solution aqueuse, Thèse de doctorat de l'Université de Picardie Jules Verne (2018).

[55] Tyagi. Ankit, Walia. RS, Murtaza. Qasim, M. Shailesh, Pandey, Tyagi. Pawan K, Bajaj. Bharat, A critical review of diamond like carbon coating for wear resistance applications, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 78 (2019)107-122.

[56] Obregón. Sergio, Amor. Gabriela, Vázquez. Alejandro, Electrophoretic deposition of photocatalytic materials, Advances in Colloid and Interface Science 269 (2019) 236-255.

[57] Hu. Shanshan, Li. Wenyuan, Finklea. Harry, Liu. Xingbo, A review of electrophoretic deposition of metal oxides and its application in solid oxide fuel cells, Advances in Colloid and Interface Science 276 (2020) 102102.

[58] Ma. Yifei, Han. Jiemin, Wang. Mei, Chen. Xuyuan, Jia. Suotang, Electrophoretic deposition of graphene-based materials: A review of materials and their applications, Journal of Materiomics4(2018) 108-120.

[59] Ata. Mustafa S, Poon. Ryan, Syed. Aseeb M, Milne. Jordan, Zhitomirsky. Igor, New developments in non-covalent surface modification, dispersion and electrophoretic deposition of carbon nanotubes, Carbon 130 (2018) 584-598.

[60] Razak. Mohd Fairul Sharin Bin Abdul, Electrophoretic deposition and characterization of copper selenide thin films, Thesis for the Degree of Master of Science, University Putra Malaysia (2007).

[61] Boccaccini. Aldo R, Zhitomirsky. Igor, Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing, Current Opinion in Solid State and Materials Science 6 (2002) 251-260.

[62] Besra. Laxidhar, Liu. Meilin, A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD), Progress in Materials Science 52(2007)1-61.

- [63] Corni. Ilaria, Ryan. Mary P, Boccaccini. Aldo R, Electrophoretic deposition: from traditional ceramics to nanotechnology, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 1353-1367.
- [64] Neirinck. Bram, Van der Biest. Omer and Vleugels. Jef, A current opinion on electrophoretic deposition in pulsed and alternating fields, *The Journal of Physical Chemistry B* 117(2013) 1516-1526.
- [65] Boccaccini. Aldo R, Cho. Johann, Roether. Judith A, Thomas. Boris JC, Minay. E Jane, Shaffer. Milo SP, Electrophoretic deposition of carbon nanotubes, *Carbon* 44 (2006) 3149-3160.
- [66] Boccaccini. AR, Cho. J, Subhani. T, Kaya. Cengiz, Kaya. Figen, Electrophoretic deposition of carbon nanotube-ceramic nanocomposites, *Journal of the European Ceramic Society* 30(2010) 1115-1129.
- [67] Zhitomirsky. I, Electrophoretic deposition of organic–inorganic nanocomposites, *Journal of Materials Science* 41 (2006)8186-8195.
- [68] Avcu. Egemen, Baştan. Fatih E, Abdullah. Hasan Z, Rehman. Muhammad Atiq Ur, Avcu. Yasemin Yıldırım, Boccaccini. Aldo R, Electrophoretic deposition of chitosan-based composite coatings for biomedical applications: A review, *Progress in Materials Science* 103 (2019) 69-108.
- [69] Zhao. Pei, LeSergent. Lauren J, Farnese. Jeffrey, Wen. John Z, Ren. Carolyn L, Electrophoretic deposition of carbon nanotubes on semi-conducting and non-conducting substrates, *Electrochemistry Communications* 108 (2019) 106558.
- [70] Chávez-Valdez. Alejandra, Boccaccini. Aldo R, Innovations in electrophoretic deposition: alternating current and pulsed direct current methods, *ElectrochimActa* 65 (2012) 70-89.
- [71] Diba. Mani, Fam. Derrick WH, Boccaccini. Aldo R, Shaffer. Milo SP, Electrophoretic deposition of graphene-related materials: a review of the fundamentals, *Progress in Materials Science* 82 (2016) 83-117.
- [72] He. WenLiang, Yu. Rui, Wang. Hao, Yan. Hui, Electrodeposition mechanism of hydrogen-free diamond-like carbon films from organic electrolytes, *Carbon* 43 (2005) 2000-2006.
- [73] Zhang. Jisheng, Huang. Lina, Yu. Laigui, Zhang. Pingyu, Synthesis and tribological behaviors of diamond-like carbon films by electrodeposition from solution of acetonitrile and water, *Applied Surface Science* 254 (2008) 3896-3901.

[74] Honda. Kensuke, Yoshimatsu. Masayoshi, Kuriyama. Koichi, Kuwabara. Ryosuke, Naragino. Hiroshi, Yoshinaga. Kosuke, Kondo. Takeshi, Fujishima. Akira, Electrically-switchable, permselective membranes prepared from nano-structured N-doped DLC, *Diamond and Related Materials* 20 (2011) 1110-1120.

[75] Maalouf. R, Soldatkin. A, Vittori. O, Sigaud. M, Saikali. Y, Chebib. H, Loir. AS, Garrelie. Florence, Donnet. C, Jaffrezic-Renault. N, Study of different carbon materials for amperometric enzyme biosensor development, *Materials Science and Engineering: C26* (2006) 564-567.

[76] Honda. Kensuke, Nakahara. Akira, Hiroshi Naragino and Kohsuke Yoshinaga, High sensitive amperometric detection of glucose using conductive DLC electrode in higher potential region, *Electrochemistry Letters* 2(2012) B9.

[77] Zeng. A, Samper. V, Tan. SN, Poenar. DP, Lim. TM, Heng. Chew Kiat, Potentiostatic deposition and detection of DNA on conductive nitrogen doped diamond-like carbon film electrode, *IEEE Transducers'03, The 12th International Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems, Digest of Technical Papers* 1(2003) 222-225.

[78] Yang. Yin, Sun, Qian, Li. Yue-Sheng, Li. Hong, Fu. Zheng-Wen, Nanostructured diamond like carbon thin film electrodes for lithium air batteries, *Journal of the Electrochemical Society* 158 (2011) 1211-1216.

[79] Banerjee. Amit and Das. Debajyoti, Nano-diamond and Diamond-like Carbon Thin Films for Anti-Reflecting Coating Application on Silicon Solar Cells, *Materials Today: Proceedings* 5 (2018) 23316-23320.

[80] Ali. MSM, Zainal. Z, Hussein. MZ, Wahid. MH, Bahrudin. NN, Muzakir. MM, Jalil. R, Porous carboxymethyl cellulose carbon of ligno cellulosic based materials incorporated manganese oxide for supercapacitor application, *International Journal of Biological Macromolecules* 180(2021) 654-666.

[81] Mandal. Manoranjan, Subudhi. Subhasri, Alam. Injamul, Subramanyam. BVRS, Patra. Santosini, Raiguru. Jagatpati, Das. Sonali, Mahanandi. Pitamber, Facile synthesis of new hybrid electrode material based on activated carbon/multiwalled carbon nanotubes@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for supercapacitor applications, *Inorganic Chemistry Communications* 123(2021)108332.

[82] Karaca. Burcu, Karataş. Yaşar, Cakar. Afife Banu, Gülcan. Mehmet, Şen. Fatih, Chapter 4 - Carbon-based nanostructures and nanomaterials, *Nanoscale Processing Micro and Nano Technologies* (2021)103-130.

- [83] Yu. Siyu, Yang. Nianjun, Liu. Shetian, Jiang. Xin, Diamond supercapacitors : Progress and perspectives, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 25(2021)100922.
- [84] Suttichart. C, Boonyawan. D, Nhuapeng. W and Thamjaree. W, Synthesis and characterization of multi-wall carbon nanotubes/DLC incorporated composites as electrode materials for supercapacitor, *Diamond and Related Materials* 100 (2019) 107591.
- [85] Fatima Alzohbi, Etude de Polyanilines et de nanocomposites Polyaniline/Graphène en milieu liquide ionique protique pour la réalisation de supercondensateurs, Thèse de doctorat de l'Université François- Rabelais de Tours (2016).
- [86] Lassègues Jean-Claude, Supercondensateurs, *Techniques de l'ingénieur*, D3334 volume1 (2001).
- [87] Majumdar. Dipanwita, Ghosh. Srabanti, Recent advancements of copper oxide based nanomaterials for supercapacitor applications, *Journal of Energy Storage* 34(2021) 101995.
- [88] Majumdar. Dipanwita, Mandal. Manas and Bhattacharya. Swapan Kumar, Journey from supercapacitors to supercapatteries : recent advancements in electrochemical energy storage systems, *Emergent Materials* 3(2020)347-367.
- [89] Wang. Zhaohui, Tammela. Petter, Zhang. Peng, Strømme. Maria, Nyholm. Leif, High areal and volumetric capacity sustainable all-polymer paper-based supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A2* (2014) 16761-16769.
- [90] Mei. Bing-Ang, Munteshari. Obaidallah, Lau. Jonathan, Dunn. Bruce and Pilon. Laurent, Physical interpretations of Nyquist plots for EDLC electrodes and devices, *The Journal of Physical Chemistry C122* (2018)194-206.
- [91] González. Ander, Goikolea. Eider, Barrena. Jon Andoni, Mysyk. Roman, Review on supercapacitors : Technologies and materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58 (2016) 1189-1206.
- [92] Xie. Ping, Yuan. Wei, Liu. Xianbin, Peng. Yumeng, Yin. Yanhong, Li. Yesheng, Wu. Ziping, Advanced carbon nanomaterials for state-of-the-art flexible supercapacitors, *Energy Storage Materials* 36 (2021) 56-76.
- [93] Gualous. Hamid, Gallay. Roland, Applications des supercondensateurs, *Techniques de l'ingénieur*, D3 335(2008).

## **CHAPITRE II**

### **PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL**

## II.1.Introduction

## II.2.Méthode d'élaboration

### II.2.1. Préparation des échantillons

#### II.2.1.1.Nature et préparation des substrats

### II.2.2. Dépôt électrophorétique des films de carbone

#### II.2.2.1. Effet du type d'électrolyte

#### II.2.2.2.Effet du type de substrat

#### II.2.2.3. Effet du temps de dépôt

## II.3. Dépôt des films DLC sur les nanofils de silicium

### II.3.1. Revu bibliographique sur les nanofils de silicium revêtus par le film de carbone

### II.3.2. Préparation des nanofils de silicium

#### II.3.2.1.Technique de gravure chimique assistée par un métal

## II.4.Protocole expérimental utilisé pour élaborer des nanofils de silicium et des films de DLC

II.4.1.Protocole expérimental utilisé pour élaborer des nanofils de silicium en une seule étape

II.4.2.Protocole expérimental utilisé pour élaborer des nanofils de silicium en deux étapes

II.4.3. Procédure expérimentale de déposition des films de DLC sur les nanofils de silicium

## II.5.Techniques de caractérisation

### II.5.1. Microscopie électronique à balayage

### II.5.2.Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)

### II.5.3. Spectroscopie Raman

### II.5.4. La diffraction des rayons X (DRX)

### II. 5.5. Mesure de la conductivité (la méthode des quatre pointes)

### II. 5.6. Techniques de caractérisation électrochimique

#### II. 5.6 .1. Voltammétrie cyclique

#### II. 5.6 .2. La chronoampérométrie

#### II. 5.6.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

## II.6. Conclusion

## II.1.Introduction

Ce chapitre décrit le protocole expérimental suivi pour l'élaboration et la caractérisation des films de DLC déposés sur les substrats de silicium (Si) et les nanofils de silicium.

En premier lieu, nous présentons le protocole de préparation de nos films à savoir le nettoyage des substrats, la méthode de synthèse des nanofils de silicium et la technique d'électrophorèse utilisée pour obtenir les films de carbone de type DLC. Nous détaillons tous les paramètres de dépôt étudiés. Ensuite, nous rappelons les différentes techniques de caractérisation utilisées lors de cette thèse, à savoir la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), la méthode de quatre pointes, la spectroscopie Raman et les techniques de caractérisations électrochimiques (la voltammétrie cyclique (CV), la chronoampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)).

## II.2.Méthode d'élaboration

### II.2.1. Préparation des échantillons

Au cours de ce travail de thèse, nous avons optimisé les paramètres de dépôt du film DLC sur des surfaces planes de silicium. Nous présentons dans cette partie les conditions expérimentales utilisées pour préparer les films de DLC. Les paramètres utilisés pour le dépôt des films DLC sur les nanostructures de silicium sont ceux optimisés au préalable sur des surfaces planes de silicium.

#### II.2.1.1 Nature et préparation des substrats

Les substrats utilisés sont des plaquettes de silicium monocristallin de type n, d'une orientation cristallographique (100) et de résistivité 0.0019-0.024  $\Omega$ .cm ; obtenu par le procédé de croissance Czochralski (CZ). Egalement le silicium de type p, d'orientation (100) et de résistivité 0.015-0.02  $\Omega$ .cm a été utilisé afin d'étudier l'effet du type de substrat sur la morphologie du film DLC.

Les substrats ont été découpés en petits carrés de dimension (1cmx2cm) lesquels ont été ensuite nettoyés comme suit :

- 10 min dans l'acétone à la température 25 °C,

- 10 min dans l'éthanol à la température 25 °C,
- Rinçage abondant à l'eau désionisée,
- 20 min dans la solution de piranha ( $H_2SO_4$  (96%)/ $H_2O_2$  (30%), 3 : 1 V/V) à 90°C pour éliminer toute trace organique.
- Rinçage abondant à l'eau désionisée et séchage sous un flux d'azote sec.

### II.2.2. Dépôt électrophorétique des films de carbone

Nous avons utilisé la méthode d'électrophorèse, pour déposer des films de carbone (DLC, pour Diamond-like carbon en anglais) sur des substrats et des nanostructures de silicium. Nous avons rappelé les principes de cette méthode dans le premier chapitre (**I.5.3 Méthode de dépôt par électrophorèse**). Dans le cas d'un dépôt d'un film DLC sur un semiconducteur, la résistance de contact entre ce dernier et le collecteur de courant est élevée. Afin de la réduire, nous avons suivi une des propositions citées dans les références [1-2]. Elle consiste à utiliser des tiges en cuivre dont les bouts sont aplatis et sur lesquels des échantillons de silicium sont collés à l'aide de l'indium gallium et la laque d'argent.

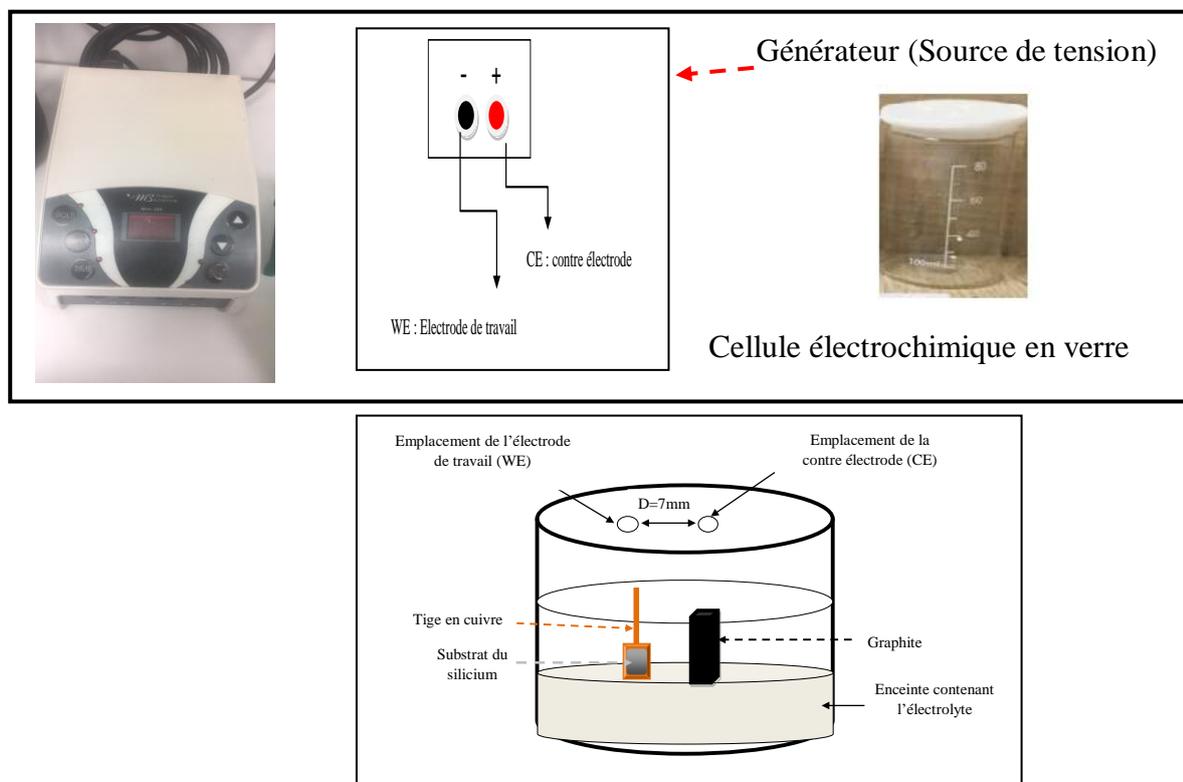
Une partie de l'élaboration des films de DLC a été faite au niveau du Centre de Recherche en Technologies des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE). L'autre partie au laboratoire de nano-bio-interfaces de l'institut de recherche interdisciplinaire (IRI), Université de Lille1.

Le principe de dépôt par électrophorèse est basé essentiellement sur l'application à l'aide d'un générateur électrique d'une tension entre deux électrodes placées dans une cellule électrochimique (**figure II-1**). Les deux électrodes sont :

- 1- Une contre électrode qui est une feuille de graphite (anode) placée en face de l'électrode de travail. Sa surface doit être plus grande par rapport à celle de cette dernière. Ceci permet une bonne répartition des lignes de champ électrique et avoir un dépôt uniforme. Le graphite utilisé est de pureté 99.99%.
- 2- Une électrode de travail (cathode) est un substrat en silicium ou nanofils de silicium. Elle est reliée à la borne négative du générateur.

Les deux électrodes sont immergées dans une solution organique. Les solutions utilisées pour le dépôt du film de carbone sont : acide acétique, éthanol, méthanol, DMSO, DMF ou

$\text{CH}_3\text{CN}$  seules ou combinées entre eux ou avec l'eau. Ceci pour modifier la constante diélectrique de l'électrolyte et étudier son effet sur les propriétés du dépôt obtenu.



**Figure II-1** : Schéma du processus de dépôt par électrophorèse.

Comme mentionné dans le chapitre 1, le dépôt électrophorétique des films DLC est influencé par plusieurs paramètres. Nous détaillons dans les paragraphes ci-dessous les paramètres étudiés dans le cadre de cette thèse.

### II.2.2.1. Effet du type d'électrolyte

Nous avons choisi trois types d'électrolytes à savoir l'acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), l'éthanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) et le diméthylsulfoxyde (DMSO) comme sources de carbone. Ces électrolytes ont des propriétés électriques différentes comme montré dans le **tableau II-1**. Pour ces électrolytes, le dépôt a été effectué sur des échantillons de silicium de type n, d'orientation (100) et de dimension ( $10 \times 20 \times 0.3 \text{ mm}^3$ ) avec une tension de polarisation de 150 V pendant 60 min. La distance inter-électrode (notée D) a été fixée à 7 mm.

Electrolyte	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	DMSO
Constante diélectrique	24.55	36.71	37.5

**Tableau II-1** : Propriétés électriques des sources de carbone [3].

### II.2.2.2. Effet du type de substrat

Après une étude de l'effet du type de l'électrolyte sur la morphologie du dépôt, nous avons constaté que le DMSO permet d'obtenir un film composé de petits grains, compacts et uniformément répartis sur toute la surface. Surtout en raison de l'uniformité de dépôt que nous avons choisi le DMSO pour étudier l'effet du type de substrat sur les propriétés des films. Dans cette étude nous avons examiné deux types de substrat à savoir :

- 1) Silicium de type n, d'orientation cristallographique (100) et de résistivité 0.0019-0.024  $\Omega$ .cm.
- 2) Silicium de type p, d'orientation cristallographique (100) et de résistivité 0.015-0.020  $\Omega$ .cm.

### II.2.2.3. Effet du temps de dépôt

Le silicium de type n et l'électrolyte DMSO ont été utilisés dans cette partie. Le temps de dépôt a été varié entre 10 min et 60 min. Le potentiel de polarisation et la distance entre les électrodes ont été fixés respectivement à 150 V et 7 mm.

## II.3. Préparation des films de DLC sur les nanofils de silicium

### II.3.1. Revu bibliographique sur les nanofils de silicium revêtus par le film de carbone

**Zhao et al.** [4], se sont intéressés à la modification des nanofils de silicium par un film de DLC obtenu par le procédé de dépôt par plasma sous vide (MFPVD, pour Magnetic Filtered Vacuum Plasma Deposition en anglais). Ils ont observé que la propriété d'émission de champ des nanofils revêtus par le film de carbone de type DLC est améliorée par rapport aux nanofils de silicium non modifiés. Ceci est attribué à la réduction du travail de sortie de la pointe des nanofils de silicium.

Cependant, **Aradilla et al.** [5] ont déposé des nanoparticules de diamant par une méthode chimique (MWCVD : Microwave Chemical Vapor Deposition en anglais) sur les nanostructures de silicium obtenues par CVD. Ces échantillons ont été utilisés comme électrodes dans un électrolyte de 0.1M  $\text{LiClO}_4$  lesquels ont montré des propriétés électrochimiques intéressantes avec une capacité de 0.4  $\text{mF/cm}^2$ , une densité de puissance élevée de 50  $\text{mW/cm}^2$  ainsi qu'une bonne stabilité après  $2.10^6$  cycles [5].

Egalement **Gao et al. [6]**, ont montré que des électrodes à base de nanofils de silicium recouverts par une couche fine de nano-diamant dopé au bore possèdent des propriétés électrochimiques intéressantes. En effet, ils présentent une capacité de  $105 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , une densité d'énergie de  $84 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ , une densité de puissance de  $0.94 \text{ mW}/\text{cm}^2$  et une bonne stabilité après 10000 cycles de charge/décharge.

Il est important de noter qu'il y a peu de travaux de recherche qui ont été réalisés sur les dépôts électrophorétiques de carbone amorphe de type diamant sur les nanofils de silicium. Donc, il est utile de s'y intéresser.

D'abord, on va décrire ci-dessous la méthode chimique utilisée pour la préparation des nanofils de silicium.

### **II.3.2. Préparation des nanofils de silicium**

Les nanofils semi-conducteurs sont des nano-objets à une dimension, très prometteurs pour des applications dans plusieurs domaines des technologies avancées tels que les micro-supercapaciteurs [5], la microélectronique [7] et le photovoltaïque [8]. Parmi les nanofils semiconducteurs, les nanofils de silicium ont connu ces dernières années un grand intérêt par les chercheurs en raison de leurs excellentes propriétés structurale, électronique, optique et thermique.

Diverses méthodes, d'approche descendante ou ascendante, ont été développées pour élaborer des nanofils de silicium. Parmi ces méthodes, la gravure chimique assistée par un métal apparaît prometteuse en raison de son faible coût, sa simplicité à mettre en œuvre et qu'elle permet de contrôler les propriétés morphologiques [7]. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé cette méthode pour préparer des nanofils de silicium (NFSis) ou (SiNWs, silicon nanowires en anglais). Cette opération a été effectuée au centre de recherche en technologies des semi-conducteurs (CRTSE). Nous détaillons cette méthode dans les paragraphes ci-dessous.

#### **II.3.2.1. Technique de gravure chimique assistée par un métal**

La technique de gravure chimique assistée par un métal nécessite un dépôt de nanoparticules métalliques sur le substrat de silicium. Le dépôt métallique à base de métaux nobles, à savoir l'Ag, Au, Pd et Pt, peut s'effectuer par différents procédés tels que la pulvérisation cathodique, évaporation thermique, dépôt chimique ou électrochimique.

La formation des nanofils s'effectue par gravure chimique du silicium juste au-dessous des nanoparticules métalliques dans une solution aqueuse de fluorure (généralement d'HF) contenant un agent oxydant comme  $H_2O_2$ ,  $K_2Cr_2O_7$  ou  $KMnO_4$ . A la fin de l'opération, les particules métalliques sont enlevées par immersion dans une solution chimique appropriée. Dans le cas des nanoparticules d'argent, on utilise l'acide nitrique ( $HNO_3$ ) pur.

Il existe deux méthodes de gravure chimique assistées par un métal, une à une seule étape et l'autre à deux étapes.

- **Méthode de gravure chimique assistée par un métal en deux étapes**

Ces dernières années, la méthode de gravure chimique assistée par un métal a été largement utilisée pour la préparation des nanofils de silicium. Les propriétés des nanofils de silicium sont fortement affectées par les paramètres de formation (type de l'agent oxydant, type de nanoparticules métalliques, concentration de la solution ...). Comme son nom l'indique, elle consiste en un dépôt métallique sur la surface de silicium suivi d'une immersion dans une solution aqueuse contenant d'HF et un agent oxydant. Dans le cas général,  $H_2O_2$  et des nanoparticules d'argent ont été utilisés respectivement comme un agent oxydant et un dépôt métalliques lequel a été déposé au préalable par une méthode chimique.

Plusieurs travaux de recherche ont proposé le mécanisme mis en jeu lors de la formation des nanofils de silicium [7,9, 10-11]. **Rabha et al.** supposent qu'il se produit en 3 étapes [9] dont le schéma explicatif est illustré sur la **figure (II-2)**.

- 1) Quand le silicium est immergé dans une solution d'HF/ $H_2O$ / $AgNO_3$ , les ions d'argent dans la solution attirent les électrons de la surface du silicium avoisinante qui se sert comme une cathode (réaction II.2). De cette façon, les ions se déposent sous forme d'atomes sur la surface du silicium. Le processus se poursuit, mais cette fois-ci les ions d'argent attirent préférentiellement des électrons des atomes d'argent plutôt du silicium pour former des noyaux ensuite des nanoparticules d'argent.
- 2) Ensuite, le substrat de silicium recouvert par des nanoparticules d'argent est immergé dans une solution d'HF/ $H_2O$ / $H_2O_2$ . Le  $H_2O_2$  oxyde la partie des nanoparticules d'argent qui est en face à la solution d'attaque en consommant des protons  $H^+$  et des électrons (réaction cathodique II. 3) tandis que le côté des particules d'Ag face au silicium, fonctionne en tant qu'anode qui sert à oxyder le silicium ce qui génère  $H^+$  et

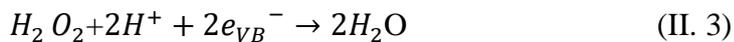
des électrons (réaction anodique II.4). Ensuite l'oxyde de silicium réagit avec HF pour former un complexe ( $SiF_6^{2-}$ ) soluble dans l'eau (réaction II.5 et II.6). Les nanoparticules pénètrent dans les trous formés. Ces réactions se poursuivent en creusant davantage le silicium pour former des pores verticaux. On obtient à la fin des nanofils de silicium dont le processus est expliqué par la réaction II.7.

- 3) Elimination des nanoparticules d'argent résiduels à la surface des nanofils de silicium à l'aide de l'acide nitrique  $HNO_3$  pur.

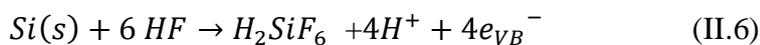
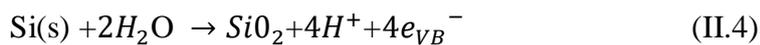
Ce dépôt métallique se produit selon les réactions chimiques suivantes :



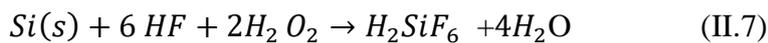
**Réaction cathodique :**

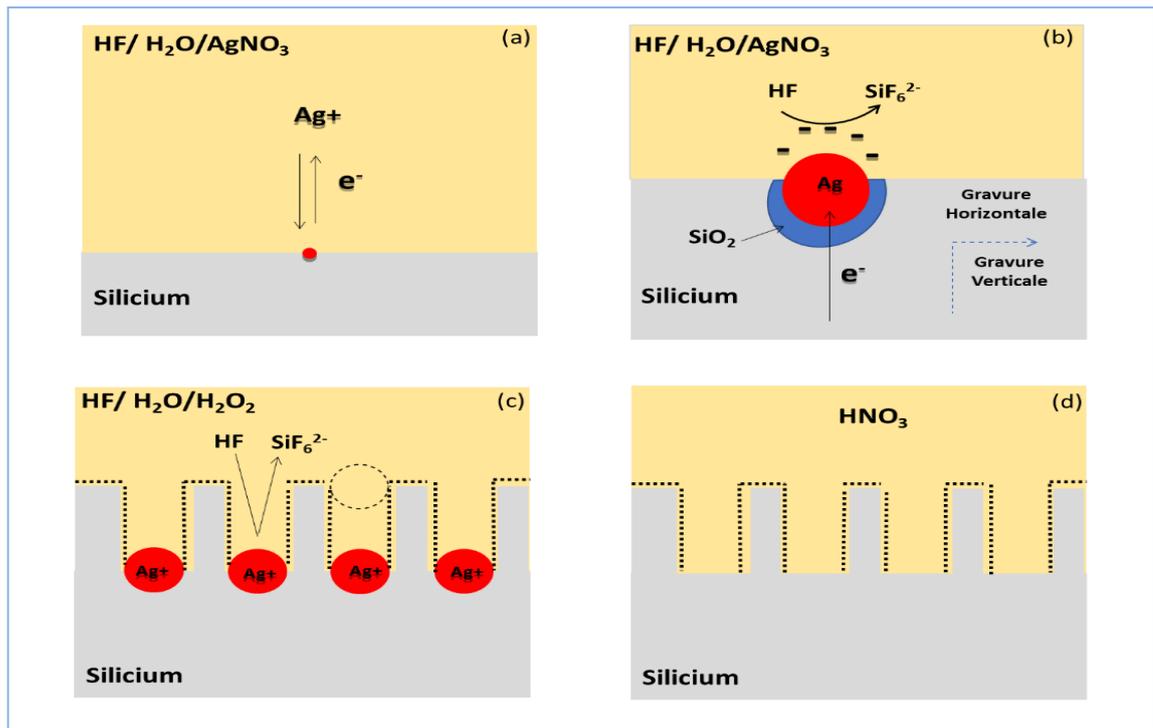


**Réaction anodique :**



La réaction globale est la suivante :





**Figure II-2** : Schéma du processus chimique pour produire des nanofils de silicium. (a-b) Processus de dépôt des nanoparticules d'argent sur la surface de Si dans la solution d'HF / H<sub>2</sub>O / AgNO<sub>3</sub>, (c) Gravure chimique assistée par des nanoparticules d'Ag dans la solution d'HF / H<sub>2</sub>O / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (d) Élimination des nanoparticules d'Ag résiduels à la surface des nanofils de silicium par une immersion dans une solution de HNO<sub>3</sub>.

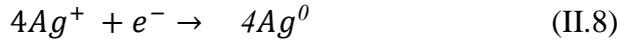
#### ○ Méthode de gravure chimique assistée par un métal en une seule étape

Plusieurs travaux de recherche [12-13], ont rapporté que les nanofils de silicium peuvent aussi être élaborés par une méthode de gravure chimique assistée par un métal en une seule étape. Pour ce cas, la résistivité de silicium doit être moins de 5 Ω.cm indépendamment du type de silicium n ou p. La concentration d'HF et du AgNO<sub>3</sub> a un effet considérable sur le processus de formation des nanofils [11]. Peng et al. [11], ont supposé que les processus de gravure chimique et le dépôt d'argent se produisent au même temps à la surface de silicium comme suit [11,14] :

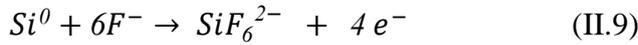
- 1) Les ions Ag<sup>+</sup> jouent le rôle d'un oxydant ceci en raison du potentiel d'équilibre du couple redox du Ag<sup>+</sup>/Ag ( $E^0 = 0.78 V$ ) qu'est plus positif par rapport à l'énergie de la bande de valence du silicium ( $E_{VB} = 0.67 V$ ). Ils se déposent sous forme d'un nucléus d'Ag. Ces derniers à leur tour servent à réduire d'autres ions Ag<sup>+</sup> qui se déposent sous forme

métalliques autour d'eux et facilitent l'oxydation du silicium au-dessous. Ce processus se produit selon les réactions chimiques (II.8), (II.9) et (II.10) :

### Réaction de réduction



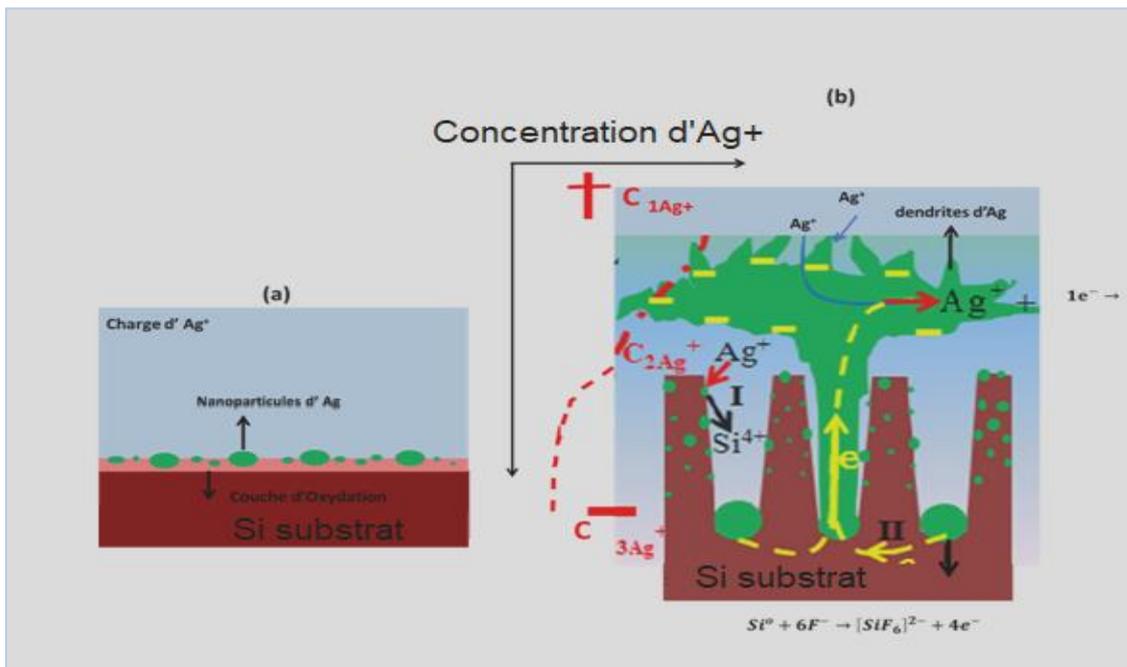
### Réaction d'oxydation



### Réaction globale est la suivante :



- 2) Suite à l'attaque de  $SiO_2$  par HF, des creux peu profonds se forment en dessous des nanoparticules d'Ag lesquelles pénétreront dedans (voir la **figure II.3a**).
- 3) Les particules d'Ag piégées dans ces trous continuent à creuser par les actions d'oxydation et de dissolution du silicium sous les nanoparticules d'argent en formant des pores verticaux. La longueur des pores est liée au temps d'immersion. Il est important de noter que pour cette méthode, il y a une formation de dendrites d'argent sur la surface de l'échantillon (voir la **figure II.3b**).



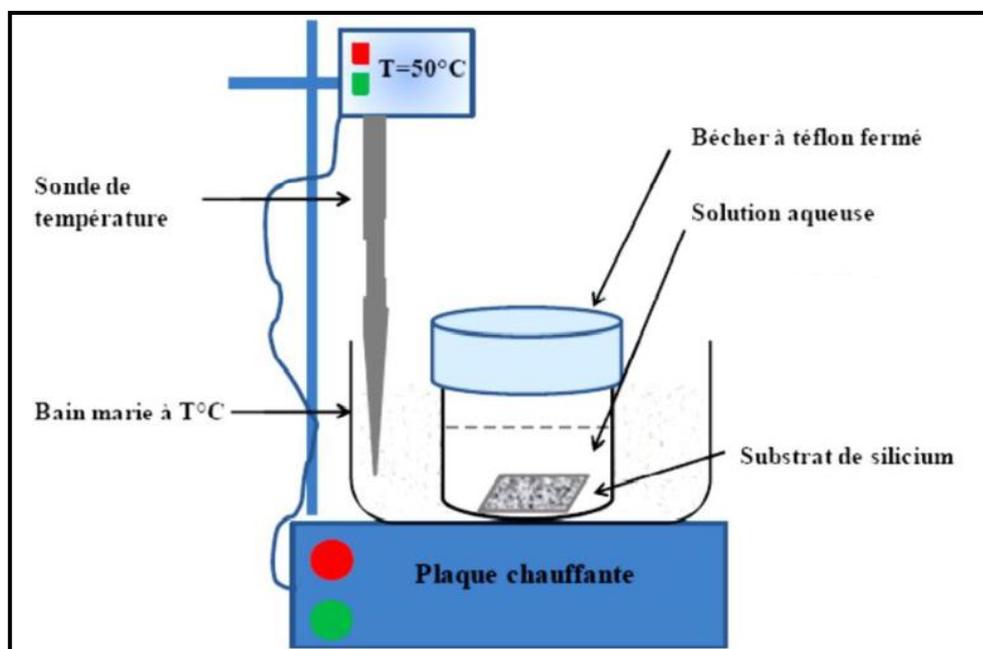
**Figure II-3** : Schéma du processus de gravure chimique assistée par un métal en une seule étape pour la formation des nanofils de silicium dans une solution aqueuse d'HF/AgNO<sub>3</sub>.

## II.4. Protocole expérimental utilisé pour élaborer des nanofils de silicium et des films de DLC

Nous avons utilisé la méthode de gravure chimique assistée par métal en une seule étape pour élaborer des nanofils de silicium ainsi la méthode d'électrophorèse pour déposer des films de carbone de type DLC sur les substrats et les nanofils de silicium. La modification des nanofils de silicium par une couche de DLC a été réalisée dans le but d'améliorer leurs propriétés électrochimiques. Cette partie a été réalisée au centre de Recherche en Technologies des Semi-conducteurs (CRTSE).

### II.4.1. Protocole expérimental utilisé pour élaborer des nanofils de silicium en une seule étape

Les nanofils de silicium sont élaborés par gravure chimique assistée par l'argent en une seule étape, en plongeant les substrats de silicium nettoyés auparavant dans la solution 50 mM  $\text{AgNO}_3$ -5M  $\text{HF}$ - $\text{H}_2\text{O}$  à  $55^\circ\text{C}$  pendant différents temps (10 min, 15 min, 30 min, 45 min, et 60min) (**Figure II-4**). Une fois la gravure est terminée, les échantillons ont été immergés deux fois dans un bain de  $\text{HNO}_3$  pur pendant quelques minutes afin d'éliminer toute trace d'argent déposé en surface. Enfin, les échantillons sont rincés à l'eau désionisée et séchés sous un flux d'azote sec.



**Figure II-4:** Système utilisé pour la formation des nanofils de silicium par gravure chimique.

#### **II.4.2. Procédure expérimentale de préparation des films de DLC sur les nanofils de silicium**

Les films de DLC sont déposés sur les nanofils de silicium par la méthode électrophorétique en utilisant le DMSO comme source de carbone avec un potentiel de polarisation de 150V et une distance entre les électrodes de 7 mm. Les nanofils de silicium ont été synthétisés sur des substrats de silicium de type n et d'orientation (100).

Nous avons étudié l'effet du temps de dépôt électrophorétique, le temps de gravure chimique ainsi que le traitement thermique sur les propriétés morphologique, chimique et électrochimiques des nanofils de silicium modifiés par des films de Diamond-Like Carbon.

#### **II.5. Techniques de caractérisation**

Nous avons utilisé plusieurs techniques pour caractériser les films de DLC élaborés telles que, la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la technique d'analyse de spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, la méthode des quatre pointes et les techniques d'études électrochimiques (la voltammétrie cyclique (CV), la chronoampérométrie et l'impédance électrochimique).

Nous allons décrire succinctement ces techniques dans les paragraphes ci-dessous.

##### **II.5.1. Microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) (Scanning Electronic Microscopy en anglais ou SEM) est utilisée pour étudier les propriétés morphologiques et microstructurales de nanofils de silicium modifiés par des films de DLC. Des analyses en plan et en section des échantillons ont été effectuées.

Le principe de la microscopie électronique à balayage se base sur une interaction d'un faisceau d'électrons focalisé sur une surface d'échantillons dans un ultravide. La surface balayée par ce faisceau réémet plusieurs types de rayonnement : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger et rayons X [15]. Ces rayonnements sont collectés par plusieurs détecteurs appropriés. Chaque type de rayonnement donne des informations particulières. Par exemple, la détection des électrons secondaires permet de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image en relief. Le contraste chimique de l'échantillon analysé est obtenu à partir des électrons rétrodiffusés. L'analyse des rayons X émises permet de donner la composition en élément chimique de l'échantillon [15-16].

Les analyses par MEB des échantillons ont été faites au centre de recherche en technologie des semi-conducteurs (CRTSE). Le microscope électronique à balayage est de marque Philips XL505 à filament tungstène et le nouveau microscope à balayage de marque FEG (FEG en anglais pour Field Emission Gun) (**Figure II-5**).



**Figure II-5** : Photo du microscope électronique à balayage (MEB-FEG).

### II.5.2. Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)

La technique de microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse par Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX), permet de faire une analyse ponctuelle ou globale de la surface de l'échantillon. Elle consiste à analyser les rayons X générés par l'échantillon lors de son interaction avec le faisceau d'électrons primaire. Un détecteur EDX reçoit les rayons X émises, puis il fait le tri selon leurs énergies. Chaque valeur d'énergie étant une caractéristique d'un élément chimique présent dans l'échantillon.

La microanalyse EDX permet d'effectuer des analyses chimiques quantitatives et qualitatives d'un échantillon [15].

Les spectres EDX des films de DLC ont été obtenus en utilisant le microscope électronique à balayage de marque FEI Quanta 650 à une tension de 13.5 kV. Les analyses ont été effectuées à l'Université de Blida.

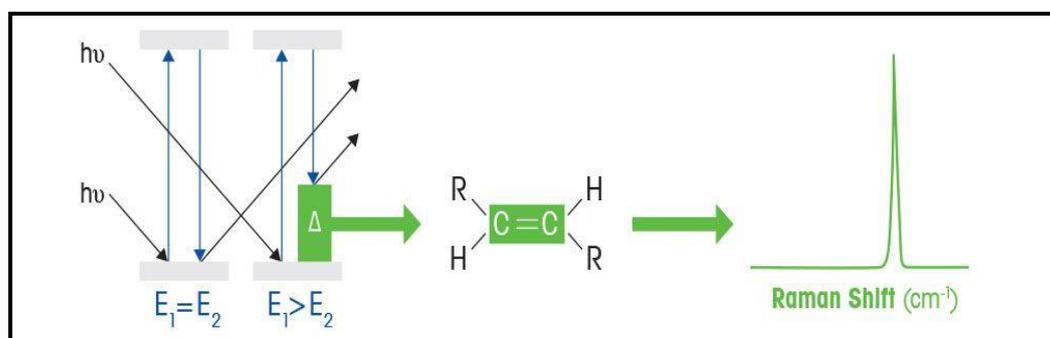
### II.5.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive, elle permet de déterminer la structure chimique d'un échantillon et identifier les composés présents. La spectroscopie Raman est une méthode très utilisée pour caractériser les couches de carbone sous toutes ses formes telles que le diamant, le graphite, le carbone amorphe ou carbone adamantin (DLC). Dans ce présent travail, on a utilisé la spectroscopie Raman pour caractériser les couches de carbone (diamant, graphite, carbone amorphe) déposées.

Son principe est basé sur la diffusion de la lumière lors de l'illumination de la matière par une source laser. Il se produit deux types de diffusion [17]:

- **Diffusion élastique (ou diffusion Rayleigh)** : Elle se produit lorsque le rayonnement diffusé a la même énergie que celle du rayonnement incident.
- **Diffusion inélastique** : Elle s'appelle aussi la diffusion Raman (**Figure II-6**), ce processus se produit lorsque un faible nombre de photon environ 1 photon pour 10 millions, va se diffuser à une fréquence différente de celle des photons incidents.

L'effet Raman est utilisé pour déterminer les contraintes, faire des analyses quantitatives des matériaux et déterminer la présence de différents types de carbone.



**Figure II-6** : Effet Raman.

La spectroscopie Raman des films de DLC ont été faites par un spectromètre BRUKER avec un rayon laser d'argon de 532 nm à l'Université de Constantine. Les spectres Raman des films de DLC ont été enregistrés dans une région spectrale entre 200 et 2500  $\text{cm}^{-1}$ . Ils sont composés de plusieurs bandes qui correspondent à différents modes de vibrations de phonons :

- Les bandes situées à 520.3  $\text{cm}^{-1}$  et à 941.7  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux substrats de silicium [18-19].

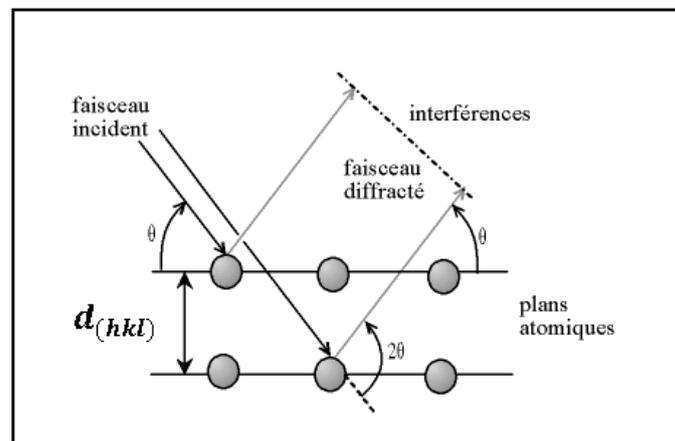
- La bande G (ou bande graphite), elle est située généralement autour de  $1590\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux liaisons de carbone de type  $\text{sp}^2$  [20-21].
- La bande D, elle apparait comme un pic pointu à  $1332\text{ cm}^{-1}$  [22]. Cette bande correspond aux atomes de carbone présents dans le cristal du diamant.

Dans notre cas, la bande D est située un peu loin de  $1332\text{ cm}^{-1}$ , ceci confirme que les films de carbone préparés sont de type Diamant-like carbon [23]. Les ratios des intensités des pics D et G permettent de fournir des informations sur le désordre des films de DLC.

#### II.5.4 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive de base pour la caractérisation des matériaux solide. Elle permet la détermination des phases présentes et la structure cristalline d'un matériau donné.

Son principe est basé sur l'interaction rayons X-matière où les faisceaux sont diffractés par les plans atomiques (**figure II-7**) [24]. Les interférences constructives entre les faisceaux diffractés, conduisent à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. C'est ce signal qui est collecté par le détecteur, tracé sous forme d'un diffractogramme. Ce dernier présente des pics où leurs positions donnent des informations sur l'arrangement des atomes d'un cristal.



**Figure II-7:** Principe de diffraction d'un faisceau des rayons X par les plans cristallins [24].

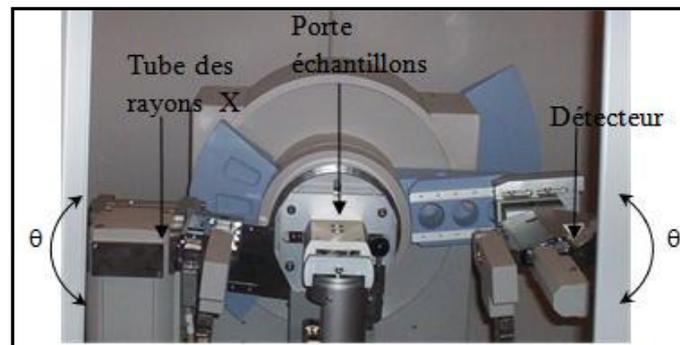
La distance entre ces atomes ainsi que les plans réticulaires, sont déterminées par la loi de Bragg [24]. Elle est donnée par la relation suivante :

$$n \lambda = 2d_{(hkl)} \sin \vartheta \quad (\text{II.11})$$

Où

$n$  (= 1, 2...) est l'ordre de diffraction,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X incidents et  $d_{(hkl)}$  la distance interréticulaire entre deux plans atomiques parallèles (ou plans réticulaires) désignés par les indices de Miller (h k l),  $\vartheta$  est l'angle d'incidence des rayons X, appelé angle de Bragg.

Le diffractomètre utilisé est de type XPERT PRO (**figure II-8**). Lors de la caractérisation des films de carbone obtenus, une différence de potentiel de 45 KV, un courant de 40 mA et une anticathode en cuivre avec une longueur d'onde moyenne  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  ont été utilisés. Le  $2\theta$  a été varié de  $5^\circ$  à  $120^\circ$  et la vitesse de balayage a été de  $0,1^\circ/\text{min}$  avec un pas de  $0.05^\circ$ .

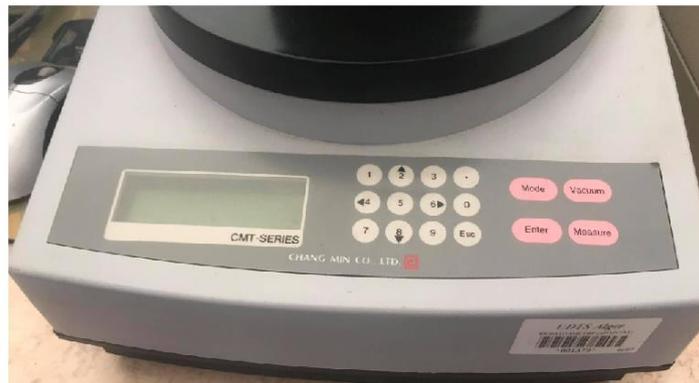


**Figure II-8** : Photo du Diffractomètre utilisé Philips X'Pert Pro.

Les caractérisations de DRX ont été réalisées à l'Université de Boumerdès en mode rasant.

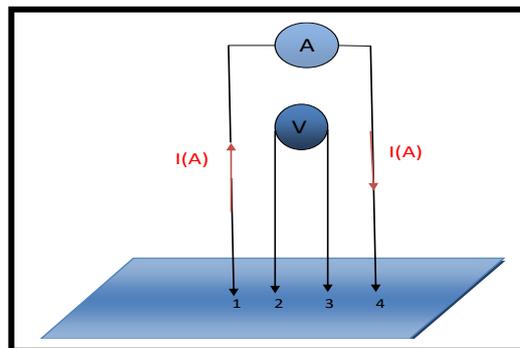
### II. 5.5. Mesure de la conductivité (la méthode des quatre pointes)

La méthode des quatre pointes est une technique utilisée pour mesurer la résistivité superficielle d'une couche mince. Elle est constituée de quatre pointes électriquement conductrices. Pour faire une mesure, ces pointes alignées doivent d'abord être posées sur la surface de l'échantillon. En appliquant un courant électrique à travers deux pointes externes puis on mesure la tension générée avec les deux autres pointes internes [25]. Ce qui permet de calculer la résistance carrée et la résistivité. Pour cela, nous avons utilisé un appareil à quatre pointes de la marque CMT-SERIES-2000 N (**figure II-9**). Les mesures ont été effectuées au CRTSE.



**Figure II-9** : La méthode des quatre pointes (CMT-SERIES-2000 N).

La **figure II-10** présente un schéma du système quatre pointes.



**Figure II-10**: Système de mesure quatre pointes.

La relation entre la tension mesurée et le courant injecté est la suivante :

$$\frac{V}{I} = K \frac{\rho}{e} \quad (\text{II.12})$$

Avec  $K$  le coefficient géométrique égale à  $1/4.532$  lorsque les quatre pointes sont alignées et équidistantes.

On définit  $R_{\square}$  comme étant le rapport de la résistivité sur l'épaisseur de la couche mince en Ohms/carré.

$$R_{\square} = \frac{\rho}{e} \quad (\text{II.13})$$

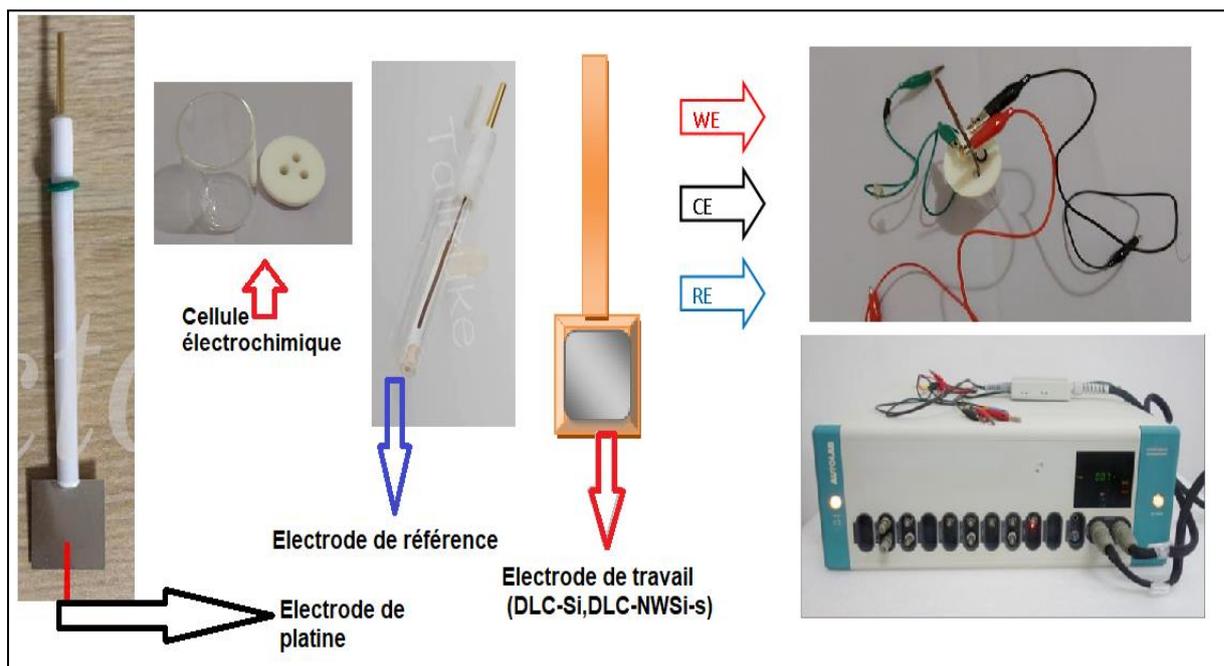
Lors des mesures, on obtient la résistance par carré  $R_{\square}$  du matériau qui nous permet de déterminer la conductivité du matériau selon l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{e * R_{\square}} \quad (\text{II.14})$$

avec  $e$  l'épaisseur de la couche mince.

## II. 5.6. Techniques de caractérisation électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été réalisées avec un potentiostat (PGSTAT 128N-AUTOULAB). Ce dernier est relié à un ordinateur piloté par le logiciel Nova 2.0 lequel est utilisé pour l'acquisition et le traitement des données des voltammétries cycliques, des cyclages galvanostatiques et les mesures d'impédances. Une cellule électrochimique en verre pyrex, d'une capacité 75mL, munie d'un couvercle à 3 orifices pour faire passer trois électrodes a été utilisée (**Figure II-11**).



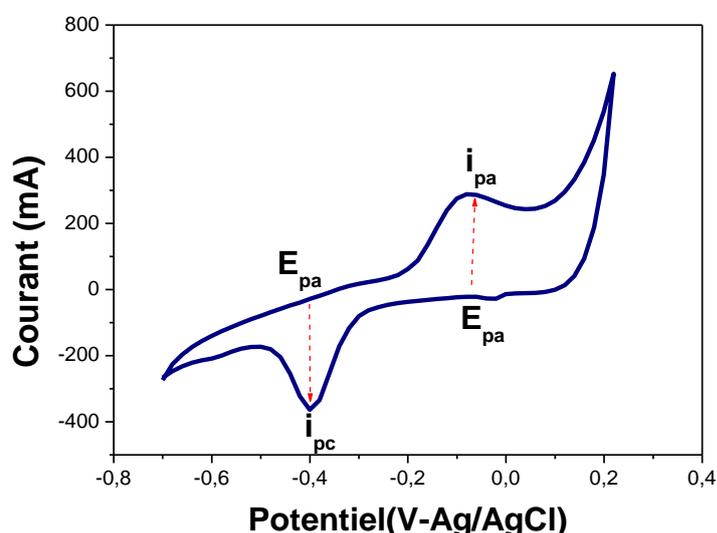
**Figure II-11** : Dispositif expérimental utilisé pour l'étude des propriétés électrochimiques.

Une contre électrode en platine, une électrode de référence au l'Ag/AgCl et des électrodes de travail à base de nos échantillons (carbone déposé sur un substrat de silicium ou nanofils de silicium) ont été utilisées.

### II. 5.6 .1. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une méthode d'analyse électrochimique, elle consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel et à étudier l'évolution du courant qui la traverse. En général, cette méthode consiste à effectuer deux balayage linéaires, le premier dit « aller » c'est de faire un balayage aller d'un potentiel initial ( $U_i$ ) à un potentiel final  $U_f$  sur l'électrode de travail. Le deuxième dit « retour » le balayage est effectué en sens inverse. Afin de revenir au potentiel de départ pour décrire un cycle de potentiel [26].

La **figure II-12** montre la courbe qui décrit la variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel, elle s'appelle aussi voltamogramme.



**Figure II-12** : Allure générale d'un voltamogramme.

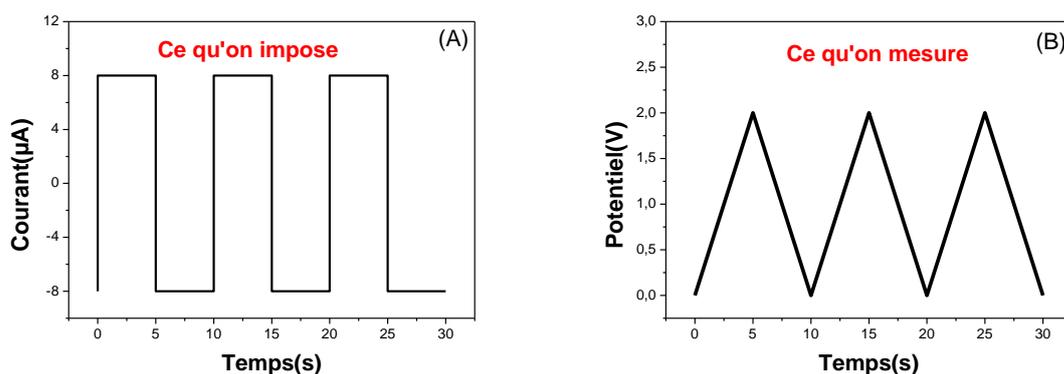
Les grandeurs caractéristiques d'un voltamogramme sont :

- $I_{pc}, I_{pa}$  : courant de pic cathodique et anodique respectivement ;
- $E_{pc}, E_{pa}$  : potentiel de pic cathodique et anodique respectivement.

### II. 5.6 .2. La chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique électrochimique dans laquelle le potentiel de l'électrode de travail varie d'un potentiel initial  $U_i$  à un potentiel final  $U_f$  (la variation du potentiel  $E = U_f - U_i$ ). Le courant produit par l'électrode est enregistré en fonction du temps et ce courant correspond à la somme des courants Faradique et capacitif [27].

Cette technique consiste aussi à réaliser des cycles de charge/décharge, dans laquelle on impose une intensité de courant (**Figure II.13.a**) et on mesure la réponse en potentiel en fonction du temps. L'inversion de signe du courant imposé se passe quand l'électrode atteint un potentiel fixé dont ce dernier correspond en général aux bornes de la fenêtre de stabilité électrochimique du potentiel. Typiquement, on applique alternativement un courant positif (+i) puis négatif (-i). On obtient un cycle de charge et décharge qui lui correspond (**Figure II.13.b**).



**Figure II.13** : Schéma présentant le principe des mesures de cyclage galvanostatique ( courbe charge et décharge).

### II. 5.6.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est l'une des méthodes qui nous permet d'obtenir des informations qualitatives sur le système étudié (comportement capacitif, résistif ainsi la modification des réactions de surface) et de calculer la capacité et la résistance des électrodes qui forment un micro-supercondensateur [26].

#### Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une généralisation de la mesure de la résistance électrique par la loi d'Ohm appliquée aux tensions alternatives selon l'Equation(II.15) :

$$U(\omega) = Z(\omega) \times I(\omega) \quad (\text{II.15})$$

Où  $U$  est la tension appliquée,  $I$  est l'intensité mesurée et  $Z$  est la réponse en impédance.

En général, on applique une tension sinusoïdale de faible amplitude et de fréquence  $f$  (ou pulsation  $\omega$ ) à la cellule électrochimique. La tension appliquée est de la forme qui est donnée par la relation (II.16). La réponse en courant, elle a aussi une forme sinusoïdale mais avec un déphasage  $-\varphi$ . Elle est décrite par la relation (II.17).

$$U = U_0 + \Delta U \sin(\omega t) \quad (\text{II.16})$$

$$I = I_0 + \Delta I \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{II.17})$$

Avec :

- $U_0$  : tension initiale du supercondensateur (V). Dans notre travail,  $U_0$  est la tension en circuit ouvert de la cellule, voisine de 0 V ;
- $\Delta U$  : l'amplitude du signal (V) ;
- $\omega$  la pulsation (Hz) avec  $\omega = 2\pi f$  où  $f$  est la fréquence du signal (Hz) ;
- $I_0$  : courant initial du supercondensateur (A) ;
- $\Delta I$  : l'amplitude du signal (A) ;
- $\varphi$  : le déphasage.

La tension appliquée et la réponse en courant peuvent également être mises sous forme complexe afin de faciliter les traitements mathématiques :

Les formes complexes de la tension et de l'intensité de courant sont données par les relations (II.18) et (II.19).

$$U(\omega) = U_m e^{j\omega t} \quad (\text{II.18})$$

$$I(\omega) = I_m e^{j(\omega t + \varphi)} \quad (\text{II.19})$$

$U_m$  : Tension maximale ;

$I_m$  : Intensité maximale ;

L'impédance complexe est définie par le rapport entre la tension appliquée et le courant de réponse:

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} \quad (\text{II.20})$$

$$Z(\omega) = \frac{U_m}{I_m} e^{-j\varphi}, \text{ équation de Bode} \quad (\text{II.21})$$

L'impédance complexe peut s'écrire selon la formule suivante :

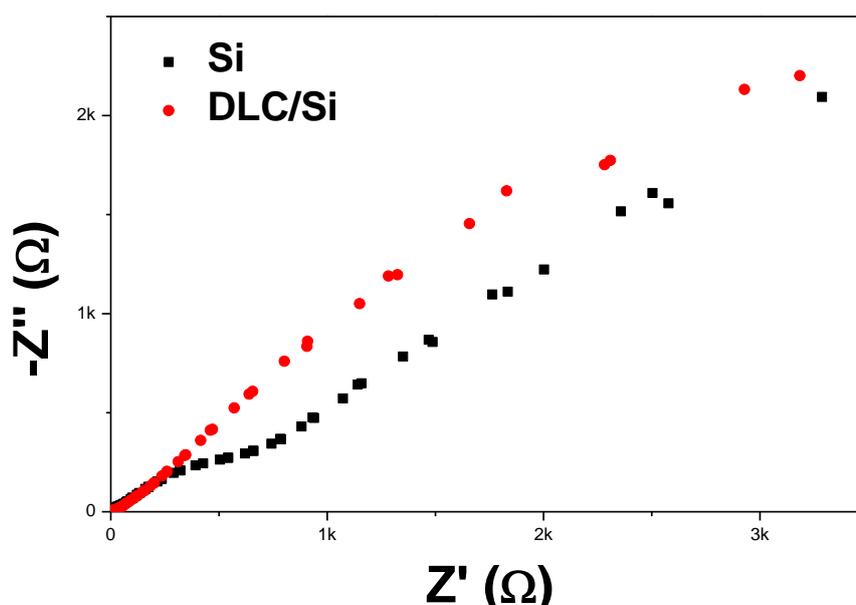
$$Z(\omega) = Z'(\omega) + j \times Z''(\omega) \quad \text{équation de Nyquist (II.22)}$$

Avec  $Z'(\omega)$  : partie réelle et  $Z''(\omega)$  : partie imaginaire.

En général, la variation de l'impédance dans le plan dans lequel l'opposée de la partie imaginaire de l'impédance est tracée en fonction de sa partie réelle pour différentes fréquences. Cette représentation  $Z''(\omega) = f Z'(\omega)$  est le diagramme de Nyquist, paramétré en fréquence. Ce diagramme nous permet de déterminer la résistance de l'électrolyte. A partir des diagrammes de Bode, les paramètres nous donnent des informations sur le nombre de mécanismes mis en jeu [28].

### Utilisation du diagramme de Nyquist

Grâce à ce type de diagramme, il est possible de déterminer plusieurs caractéristiques du système étudié. L'interception à haute fréquence du diagramme avec l'axe des abscisses correspond à la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) et l'interception aux plus basses fréquences correspond à la résistance totale du circuit, que l'on peut nommer aussi résistance en courant continu  $R_{dc}$  car, en ce point, la fréquence est nulle. Il est possible de vérifier la valeur de  $R_{dc}$  en utilisant les résultats de la voltampérométrie cyclique et en calculant la pente  $U/I$  pour obtenir  $R_{dc}$ . C'est un moyen de s'assurer que la gamme de fréquences utilisées est suffisante [28]. La **figure (II.14)** montre un exemple de plans de Nyquist du silicium et d'une électrode en DLC@Si dans une solution aqueuse de 1M KOH [29].



**Figure II.14** : Plans de Nyquist du silicium et d'une électrode en DLC@Si dans une solution aqueuse de 1M KOH sous un potentiel (OCP) de 0.41V [29].

D'après la littérature et nos premières expériences, les mesures d'impédances ont été effectuées sous un potentiel de circuit ouvert (OCP) dans le montage à trois électrodes. En appliquant un courant alternatif avec une fréquence qui varie entre 100 kHz à 10 mHz et une amplitude de 10 mV.

La présentation de Bode dépend de trois grandeurs à savoir la fréquence du signal, le module de Z ( $|Z| = \sqrt{Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2}$ ) et la phase  $\phi$  ( $\phi = \arctan(-Z''(\omega)/Z'(\omega))$ ).

Le diagramme de Bode met en jeu trois paramètres. Généralement, lorsque la fréquence diminue l'impédance augmente. La largeur des pics (courbe Phase Z = f(log f)) et leur nombre nous donnent des informations sur le nombre de mécanismes mis en jeu [28].

## II.6 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la description des techniques d'élaboration des nanofils de silicium et des films de DLC utilisées en donnant les paramètres expérimentaux employés au cours de cette thèse. Egalement, des rappels sur les méthodes de caractérisation structurale, chimique, morphologique et électrochimiques employées ont été donnés.

## Références bibliographiques

- [1] Zhao. Pei, LeSergent. Lauren J, Farnese. Jeffrey, Wen. John Z, Ren. Carolyn L, Electrophoretic deposition of carbon nanotubes on semi-conducting and non-conducting substrates, *Electrochemistry Communications* 108 (2019) 106558.
- [2] Ghosh. B, Ghosh. D, Ghosh. Anindita, Hussain. S, Bhar. R, Pal. AK, Electrodeposited diamond-like carbon (DLC) films on n-Si(100) substrates for photovoltaic application, *Materials Science in Semiconductor Processing* 25 (2014) 130-136.
- [3] Hodgman, Charles D, « Handbook of Chemistry and Physics », 42th Edition, Chemical Rubber Publishing C, From Tom Green County Friends of the Library, U.S.A (1959).
- [4] Zhao. Fei, Zhao. Dan-dan, Wu. Shao-long, Cheng. Guo-an, Zheng. Rui-ting, Diamond-like carbon decoration enhances the field electron emission of silicon nanowires, *Surface and Coatings Technology* 228 (2013) 349-353.

- [5] Aradilla. David, Gao. Fang, Lewes-Malandrakis. Georgia, Müller-Sebert. Wolfgang, Gentile. Pascal, Pouget. Stéphanie, Nebeld. Christoph E, Bidan. Gérard, Powering electrodes for high performance aqueous microsupercapacitors: Diamond-coated silicon nanowires operating at a wide cell voltage of 3V, *ElectrochimicaActa* 242(2017) 173-179.
- [6] Gao. Fang, Lewes-Malandrakis. Georgia, Wolfer. Marco T, Müller-Sebert. Wolfgang, Gentile. Pascal, Aradilla. David, Schubert. Thomas, Nebel. Christoph E, Diamond-Coated Silicon Wires for Supercapacitor Applications in Ionic Liquids, *Diamond and Related Materials* 51(2015) 1-6.
- [7] Xi. Yilian, Zhang. Weijia, Fan. Zhiqiang, Ma. Qiang, Wang. Shan, Ma. Denghao, Jiang. Zhaoyi, Li. Hongzhen, Zhang. Yulong, A facile synthesis of silicon nanowires/micropillars structure using lithography and metal-assisted chemical etching method, *Journal of Solid State Chemistry* 258 (2018)181-190.
- [8] Ahmed. Nafis, Ramasamy. P, Bhargav. P Balaji, Rayerfrancis. Arokiyadoss, Chandra. Balaji, Development of silicon nanowires with optimized characteristics and fabrication of radial junction solar cells with <100 nm amorphous silicon absorber layer, *Materials Science in Semiconductor Processing* 106 (2020) 104778.
- [9] Rabha. Mohamed Ben, Khezami. Lotfi, Jemai. Abdelbasset Bessadok, Alhathloul. Raed, Ajbar. Abdelhamid, Surface passivation of silicon nanowires based metal nano-particle assisted chemical etching for photovoltaic applications, *Journal of Crystal Growth* 462 (2017) 35-40.
- [10] Peng. Kuiqing, Yan. Yan-Jie, Gao. Shang-Peng, Zhu. Jing, and Jing Zhu, Synthesis of Large-Area Silicon Nanowire Arrays via Self-Assembling Nanoelectrochemistry, *Advanced Materials* 14 (2002)1164-1167.
- [11] Peng. Kuiqing, Hu. Juejun, Yan. Yunjie, Wu. Yin, Fang. Hui, Xu. Ying, Lee. Shuitong, Zhu. Jing, Fabrication of Single-Crystalline Silicon Nanowires by Scratching a Silicon Surface with Catalytic Metal Particles, *Advanced Functional Materials* 16 (2006) 387-394.
- [12] Hochbaum. Allon I, Gargas. Daniel, Hwang. Yun Jeong, Yang. Peidong, Single Crystalline Mesoporous Silicon Nanowires, *NanoLetters* 9 (2009) 3550-3554.
- [13] To. Wai-Keung, Tsang. Chi-Him, Li. Hau-Hau, Huang. Zhifeng, Fabrication of n-Type Mesoporous Silicon Nanowires by One-Step Etching, *NanoLetters* 11(2011)5252-5258.
- [14] Li. Shaoyuan, Ma. Wenhui, Zhou. Yang, Chen. Xiuhua, Xiao. Yongyin, Ma. Mingyu, Wei. Feng, Yang. Xi, Fabrication of p-type porous silicon nanowire with oxidized silicon substrate through one-step MACE, *Journal of Solid State Chemistry* 213 (2014) 242-249.

- [15] C. R. Brundle, C. A. Evans, S. Wilson, « Encyclopedia of materials characterization », Elsevier Butterworth-Heinemann 80 (1992) 70-85.
- [16] Nadia Benchikh Épouse Sbaï, Couches minces nanostructurées de carbone amorphe dopées ou alliées : Elaboration par ablation laser femtoseconde et Caractérisations, thèse de doctorat, Université Jean Monnet- Saint-Etienne (2005).
- [17] Berkani Oualid, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane par la méthode sol-gel, thèse de doctorat, Université de Constantine1(2013).
- [18] Sahoo. Mihir Kumar, Kale. PG, Micro-Raman study of growth parameter restraint for silicon nanowire synthesis using MACE, Superlattices and Microstructures 135 (2019) 106289.
- [19] Iatsunskiy. Igor, Nowaczyk. Grzegorz, Jurga. Stefan, Fedorenko. Victoriia, Pavlenko. Mykola, Smyntyna. Valentyn, One and two-phonon Raman scattering from nanostructured silicon, Optik-International Journal for Light and Electron 126 (2015) 1650-1655.
- [20] Robertson. John, Diamond-like amorphous carbon, Materials Science and Engineering R 37 (2002)129-281.
- [21] Ferrari. Andrea Carlo, Robertson. John, Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 362 (2004) 2477-2512.
- [22] Tran. Tuan Sang, Tripathi. Kumud Malika, Kim. Bit Na, You. In-Kyu, Park. Byung Jun, Han. Young Hee, Kim. Tae Youn, Three-dimensionally assembled Graphene/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanowire hybrid hydrogels for high performance supercapacitors, Materials Research Bulletin 96 (2017) 395-404.
- [23] Ferrari. Andrea C, Robertson. John, Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond like carbon, Physical review B 64(2000) 075414.
- [24] C. Kittel, « Physique de l'état Solide », 7ème édition, Dunod, Paris (1998) 28-50.
- [25] Laetitia DONERO, Développement de micro-capteurs et de nanomatériaux pour des applications de détection en milieu liquide, thèse de doctorat, Université de Nantes (2017).
- [26] Fleur Thissandier, Elaboration de micro-supercondensateurs à base d'électrodes en silicium nanostructuré : Des nanomatériaux aux dispositifs, Thèse de doctorat de, Université de Grenoble (2013).
- [27] Allen J Bard, L. Faulkner, and J. Brisset « Electrochimie : Principes, Méthodes et Applications », Masson, Paris (1983).

[28] Amandine Calmet, Analyse du comportement électrochimique de matériaux d'électrodes biocompatibles, utilisables comme électrodes dans un dispositif de diagnostic médical non invasif, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2015).

[29] Rachedi. Nacera, Hadjersi. Toufik, Moulai. Fatsah, Dokhane. Nahed, Manseri. Amar, Bouanik. Sihem, Effect of electrolyte type on properties of Diamond - Like Carbon films electrodeposited onto n-type Si substrate, application as electrode for supercapacitors, Silicon 12(2020) 2445-2453.

## **CHAPITRE III**

**ELABORATION ET CARACTÉRISATION  
DES FILMS DE DIAMOND-LIKE CARBON  
(DLC) DÉPOSÉS SUR LE SILICIUM PLAN**

III.1. Introduction

III.2. Dépôt du film de DLC sur le silicium

III.3.Effet du type d'électrolyte sur les différentes propriétés du film DLC

III.3.1.Caractérisation morphologique

III.3.2.Caractérisation structurale

III.3.3.Caractérisation chimique

III.3.4.Caractérisation électrique

III.3.5.Caractérisation électrochimique

III.4.Effet du type de substrat

III.4.1.Caractérisation morphologique

III.4. 2.Caractérisation par EDX

III.4.3.Caractérisation par spectroscopie Raman

III.5.Effet du temps de dépôt

III.5.1.Caractérisation morphologique

III.5.2.Caractérisation structurale

III.5.3.Caractérisation chimique

III.6. Mécanisme de formation du film DLC

III.7.Conclusion

### III.1. Introduction

Ce chapitre porte sur l'étude de la déposition électrophorétique des films de Diamond-Like-Carbon (DLC) sur des substrats de silicium (Si). En effet, l'influence de plusieurs paramètres de dépôt sur les différentes propriétés a été examinée. Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet du type d'électrolyte sur les propriétés morphologiques, chimiques, structurales et électrochimiques des films de DLC. Cette partie a permis de choisir l'électrolyte le plus adéquat pour obtenir un film de DLC homogène et uniforme. Dans un second temps, nous avons étudié l'effet du type de substrat et le temps de dépôt. Dans cette étude nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisations à savoir la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et l'électrochimie. Enfin, nous avons discuté le mécanisme mis en jeu lors de la formation des couches DLC.

La méthode de préparation du substrat et du film de DLC a été décrite dans le chapitre II.

### III.2. Dépôt du film de DLC sur le silicium

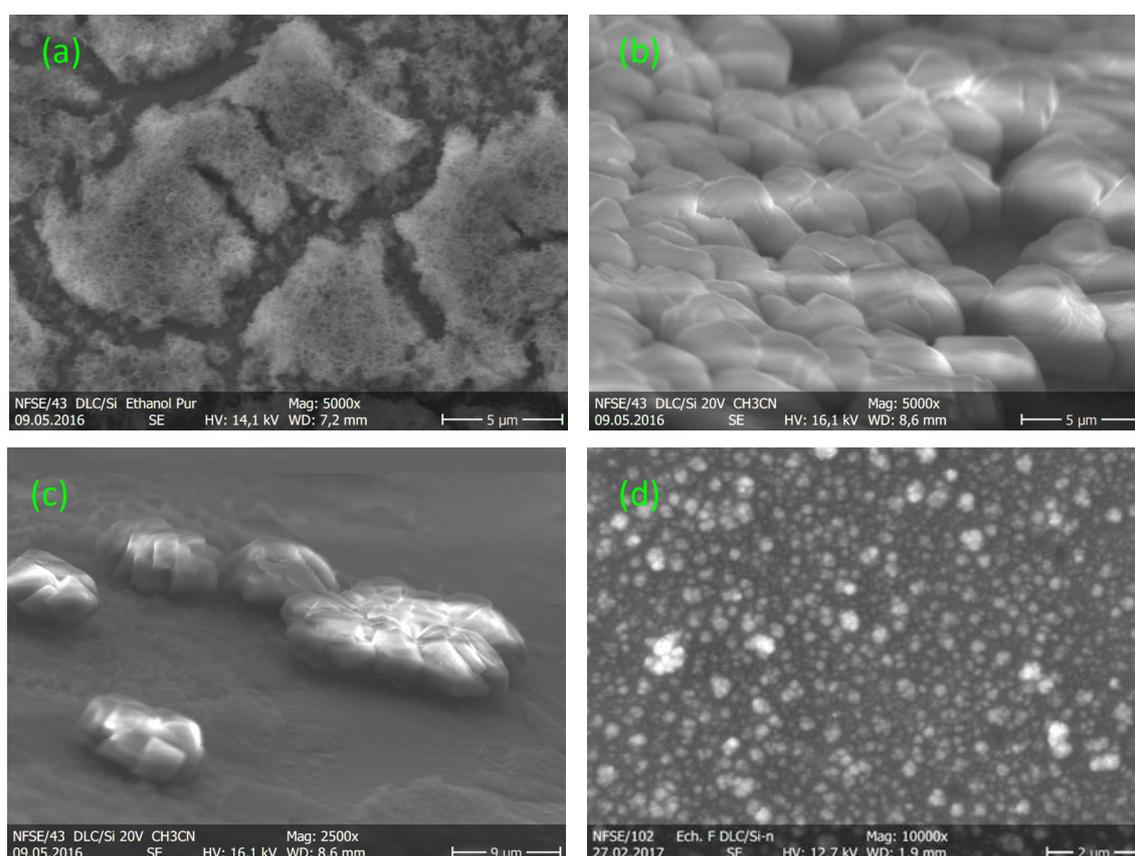
Nous avons déposé des films de DLC sur des substrats de silicium de type n et d'orientation(100) par une méthode électrophorétique. Une étude de l'effet de plusieurs paramètres de dépôt sur les propriétés morphologiques, structurales, chimiques et électrochimiques des films de carbone de type DLC a été menée.

### III.3. Effet du type d'électrolyte sur les propriétés du film DLC

Dans cette partie, nous avons choisi trois différents électrolytes à savoir l'acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), éthanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) et le diméthylsulfoxyde (DMSO) en tant que sources de carbone de propriétés électriques différentes (**voir tableau II-1 dans le chapitre 2**). Le dépôt a été réalisé sur des substrats de silicium de type n, d'orientation (100), de résistivité (0.019-0.024  $\Omega\cdot\text{cm}$ ) et de dimension  $10\times 20\times 0.3\text{mm}^3$  sous une tension de 150 V pendant 60 min. La contre électrode en graphite polarisée positivement est placée en parallèle au substrat de silicium à une distance fixe de  $d=7\text{mm}$ . Après l'opération de dépôt, les échantillons ont été rincés à l'eau désionisée et séchés sous un flux d'azote sec. Enfin, ils ont été conservés dans des boîtes pour prévenir de tout risque de contamination.

### III.3.1. Caractérisation morphologique

La morphologie des couches de carbone déposées sur les substrats de silicium en utilisant les différents électrolytes a été étudiée par la microscopie électronique à balayage. Les micrographies obtenues sont montrées sur la **figure III-1**.



**Figure III-1** : Images MEB en plan des films de Diamond-like carbon (DLC) déposés sur des substrats en silicium de type n, d'orientation 100 et de résistivité 0.019-0.024  $\Omega$ .cm dans différents électrolytes : éthanol (a), acétonitrile ((b) et (c)) et DMSO (d).

La **figure III.1a** montre que le film de DLC obtenu à partir de l'éthanol a une structure spongieuse avec des fissures. De plus, on peut noter l'absence de la formation des clusters sur sa surface, laquelle peut signifier une faible formation de particules DLC. Les **figures III-1b et 1c** illustrent que l'utilisation de l'acétonitrile comme un électrolyte donne une morphologie différente qui se caractérise par une surface lisse sur laquelle se forme une faible quantité de clusters de forme cubique de dimension de quelques micromètres. Ces clusters peuvent être du DLC. Cependant, l'utilisation de DMSO comme un électrolyte

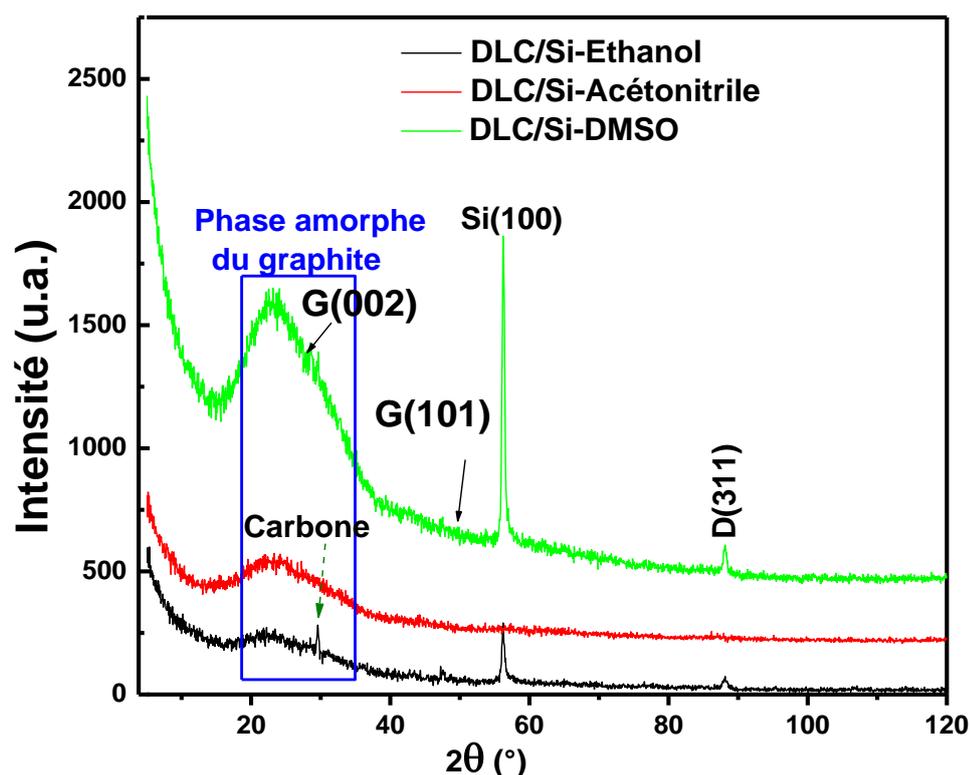
permet d'avoir un film composé de grains compacts, de petites tailles et répartis uniformément sur toute la surface de l'échantillon comme illustre la **figure III-1d**. La taille des grains est inférieure à  $1\mu\text{m}$  et beaucoup plus élevée à ceux des deux cas précédents. Ce résultat peut être lié à la structure moléculaire du DMSO et à ses propriétés diélectriques importantes telles que le moment dipolaire et la constante diélectrique. Ces derniers permettent au DMSO la formation la plus facile du film DLC que par l'acétonitrile et l'éthanol. Il est important de noter que nous avons obtenu des films de DLC à partir du DMSO moins fissurés par rapport à ceux obtenus par **Ma et al. [1]**. La morphologie du film de DLC obtenue à partir du DMSO dans ce travail est semblable à celle de certaines études qui ont utilisé d'autres types d'électrolytes [2,3]. On peut citer à titre d'exemple les travaux de **Pandey et al. [2]** et **Sahay et al. [3]** qui ont utilisé l'acide acétique comme une source de carbone pour déposer des films de DLC et de DLC dopé au Ni sur des substrats de verre revêtus par une couche ITO (oxyde d'indium-étain). Ils ont rapporté les effets de l'incorporation du nickel et sa concentration sur les propriétés optiques, microstructurales [2] et mécaniques [3] de ces films. **Pandey et al. [2]**, ont obtenu des films continus composés de grains de petite taille et répartis uniformément sur toute la surface du substrat. **Raid et al. [4]** ont obtenus également des films de DLC composés de grains compacts de taille uniforme et de bonne adhérence avec le substrat de silicium à partir d'un électrolyte composé de l'éthanol (20% (v/v) en volume) et du méthanol (80% (v/v) en volume).

### III.3.2. Caractérisation structurale

L'analyse des propriétés structurales des films DLC obtenues sur des substrats de silicium par électrophorèse dans différents électrolytes a été effectuée par la technique de la diffraction des rayons X (DRX) dans une gamme angulaire  $2\theta$  entre  $5^\circ$  et  $120^\circ$  avec un pas de  $0.05^\circ$ , voir le chapitre II.

La **figure III-2** montre les diagrammes de diffraction des rayons X des films de DLC préparés à partir de trois électrolytes et sous une tension de 150 V. En plus du pic situé à  $2\theta=58^\circ$  associé au plan cristallographique (100) de silicium, une large bande située à  $2\theta=23^\circ$  attribués à la formation d'une phase amorphe, de carbone graphitique, peut être observé. Ce résultat est en bon accord avec ceux qui ont été publiés par **Tran et al. [5]**. En plus, on peut constater la présence de deux autres pics caractéristiques de la phase graphitique situés à  $2\theta = 26.5^\circ$  et  $44.59^\circ$ . L'analyse de ces pics de diffraction sur la base de la carte JCPDS (N°002-0456) permet de les associer respectivement aux plans (002) et (101). Le pic situé à  $2\theta = 89,9^\circ$  est attribué au plan (311) du diamant selon la carte JSPDS (n° 00-001-1249).

Le même pic a été observé par **Pang et al.** [6] dans le cas de l'électrodéposition sur des substrats de cuivre en utilisant l'éthanol pur comme électrolyte. Un autre pic à  $2\theta = 30.0^\circ$  peut être observé pour le cas de déposition à partir de l'éthanol qui est lié au carbone comme il a été rapporté dans la littérature [6-7]. Par ailleurs, on remarque que le pic de silicium n'apparaît pas dans le spectre qui correspond au film de DLC déposé à partir de l'acétonitrile. Ceci peut être attribué au fait que la surface du substrat est recouverte complètement par une couche épaisse de carbone de telle façon que les rayons X incidents avec des angles rasants n'atteignent pas le silicium. On note également l'absence du pic D (311) pour le cas du film DLC préparé à partir de l'acétonitrile qui peut être lié à la formation d'une faible quantité de clusters du DLC comme on l'a observé par le MEB. On constate également que les pics du spectre DRX du film DLC obtenu à partir du DMSO sont les plus intenses. Ceci est dû à la différence de la cristallinité.

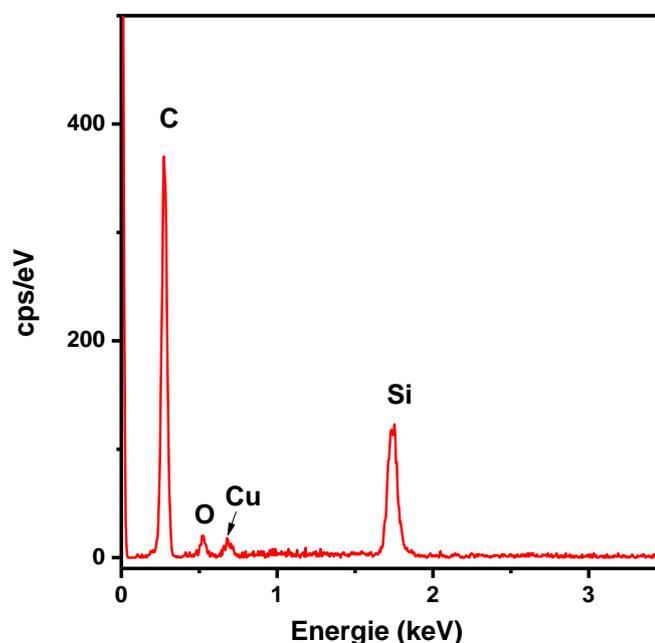


**Figure III-2** : Spectres de DRX des films de Diamond-Like Carbon déposés sur le Si plan dans différents électrolytes.

### III.3.3. Caractérisation chimique

#### III.3.3.1. Analyse chimique par EDX

La composition chimique du film de carbone est déterminée par la microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX). La **figure III-3** montre un spectre EDX du film de DLC déposé sur du silicium en utilisant le DMSO comme électrolyte. Elle révèle que le dépôt est composé essentiellement du carbone, d'oxygène et du silicium. Les pics du silicium et de l'oxygène proviennent respectivement du substrat et de l'oxyde natif formé sur ce dernier avant le dépôt. On note aussi la présence d'un pic de faible intensité qui est en position 0.7 keV, ce dernier correspond au cuivre. Sa présence est peut être due à la contamination de notre échantillon pendant la manipulation pour faire l'analyse EDX.



**Figure III-3:** Spectre EDX du film DLC déposé sur du silicium avec un potentiel de 150V en utilisant le DMSO comme électrolyte.

#### III.3.3.2. Analyse par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode qui consiste à étudier les transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle d'une molécule à partir d'une diffusion inélastique de la lumière. L'effet Raman se produit lors de l'interaction des photons d'une source monochromatique avec les molécules de l'échantillon éclairé. Le principe de cette technique est détaillé dans le chapitre II.

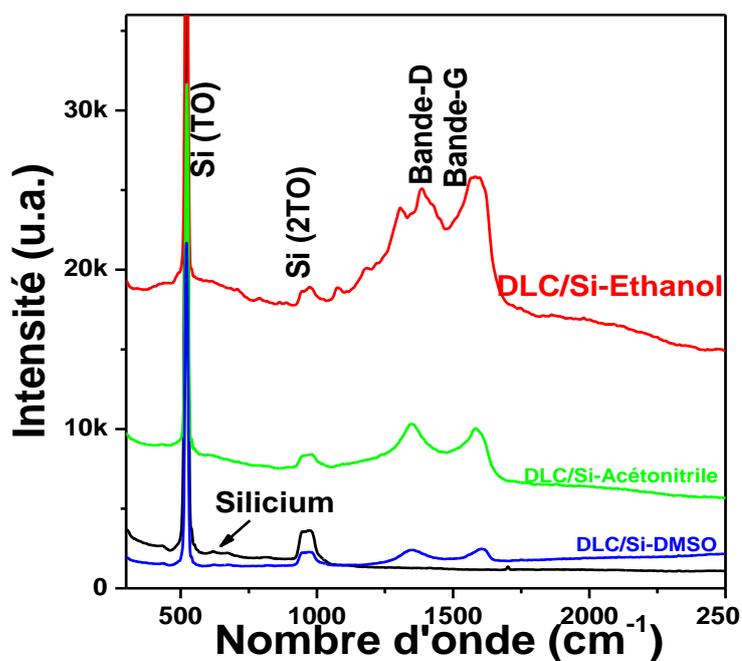
La **figure III-4** illustre les spectres Raman des différents films obtenus, en utilisant un laser d'argon de longueur d'onde de 532 nm comme source d'excitation. Plusieurs types d'information peuvent être obtenus à partir de ces spectres, telles que la position de la bande G et D ainsi que le rapport des intensités des deux bandes  $I_D/I_G$ .

Les spectres Raman des films de DLC déposés sur du silicium à partir de différents électrolytes révèlent la présence d'un pic intense à  $520,3 \text{ cm}^{-1}$  [8] qui correspond au mode phonon transverse optique (TO) du premier ordre du silicium. Il apparaît aussi un autre pic large du silicium à  $941,7 \text{ cm}^{-1}$  attribué à la diffusion de deux phonons transverses et optiques (2TO) [9-10]. On note également l'apparition des bandes D et G pour les trois films de carbone élaborés à partir de l'éthanol, l'acétonitrile et le DMSO. Ces bandes D et G sont situées respectivement à  $1353 \text{ cm}^{-1}$  et à  $1607,31 \text{ cm}^{-1}$  pour le film préparé à partir du DMSO. Pour le film obtenu à partir de l'acétonitrile, ces bandes se déplacent légèrement et deviennent situées respectivement à  $1341,62 \text{ cm}^{-1}$  et  $1593,06 \text{ cm}^{-1}$ . Par contre pour les films préparés à partir de l'éthanol, elles deviennent respectivement à  $1386,66 \text{ cm}^{-1}$  et  $1588,46 \text{ cm}^{-1}$ . Les pics G et D sont dus aux sites  $sp^2$ . Parce que si le pic D est dû à la formation de diamant, dans ce cas il doit apparaître comme un pic étroit situé à  $1332 \text{ cm}^{-1}$  [10]. De plus, il a été rapporté que pour une excitation dans le visible, les sites  $sp^2$  ont une section efficace tellement élevée qu'ils dominent le spectre ; les sites  $sp^3$  sont invisibles et le spectre ne répond qu'à la configuration ou à l'ordre des sites  $sp^2$ . Par conséquent, dans notre cas, le pic G est dû à l'étirement des liaisons de toutes les paires des atomes  $sp^2$  dans les anneaux et les chaînes et le pic D est attribué aux modes d'élongation des atomes  $sp^2$  dans les anneaux [11]. Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par **Ferrari et al.** qui indiquent que les dépôts sont de type DLC [11]. Il est important à noter que les pics D et G des films DLC préparés à partir de l'éthanol et l'acétonitrile sont plus intenses par rapport à ceux du film obtenu à partir du DMSO. Ceci peut être expliqué par la corrélation qui existe entre la longueur d'onde d'excitation et la taille des clusters : les longueurs d'onde courtes interagissent plus avec les petits clusters. Ceci indique que les clusters obtenus en utilisant l'éthanol et l'acétonitrile sont de petites tailles par rapport à ceux obtenus par le DMSO. Ceci est en accord avec la littérature [12] et confirme bien les résultats obtenus par les observations au MEB et les analyses des spectres DRX.

Une étude a été menée [11] qui a montré que la comparaison des intensités des pics D et G permet de fournir la mesure du désordre dans les films de DLC. Le rapport d'intensité  $I_D/I_G$  et la constante diélectrique ( $\epsilon$ ) des électrolytes utilisés sont résumés dans le **tableau III-1**.

Electrolyte	Ethanol	Acétonitrile	DMSO
Constante diélectrique( $\epsilon$ )	24.55	36.71	37.5
$I_D/I_G$	0,86	0,93	1,25

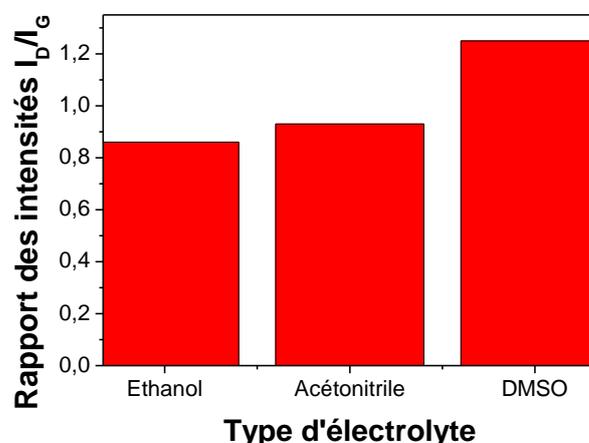
**Tableau III-1:** Le rapport  $I_D/I_G$  des films de DLC déposés sur des substrats de silicium obtenus à partir des différents électrolytes.



**Figure III-4 :** Spectres Raman des films de Diamond-Like Carbon déposés sur le silicium.

On peut noter que le rapport  $I_D/I_G$  obtenu est d'environ 1,25, 0,93 et 0,86 pour les films préparés respectivement à partir du DMSO, acétonitrile et de l'éthanol. Cette diminution de la valeur du rapport des intensités  $I_D/I_G$  coïncide bien avec la diminution de la constante diélectrique. Cela signifie qu'une constante diélectrique plus élevée conduit à un rapport  $I_D/I_G$  plus élevé comme le montre la **figure III-5**, donc à un film plus désordonné,

c'est-à-dire un film conducteur. Par conséquent, l'électrolyte DMSO permet d'avoir des films de DLC amorphes et plus conducteurs.



**Figure III-5** : Evolution du rapport  $I_D/I_G$  en fonction du type d'électrolyte.

### III.3.4. Caractérisation électrique

Dans le but de voir l'effet de l'électrolyte sur la conductivité des films de DLC, nous avons effectué des mesures de la résistance superficielle, à l'aide de la méthode des quatre pointes, d'un substrat de silicium (comme référence) et des films de DLC déposés sur ce dernier. Les résultats obtenus sont montrés dans le **tableau III-2**. On remarque que la résistance diminue lorsqu'un film de DLC est déposé sur un substrat de Si à partir du DMSO. Alors qu'on constate un comportement inverse lorsque les films de DLC ont été déposés à partir de l'éthanol et l'acétonitrile. Ceci signifie que le film de DLC obtenu à partir de DMSO est le plus conducteur. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par la spectroscopie Raman.

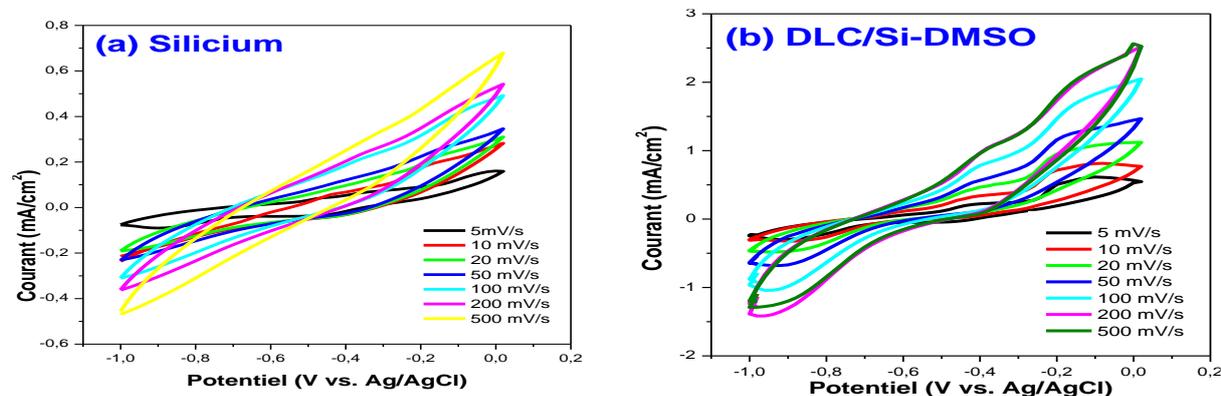
Electrolyte	DMSO	Acétonitrile	Ethanol	Si sans dépôt
Résistance par carré ( $m\Omega/\square$ )	416	478,7	506,7	448,3

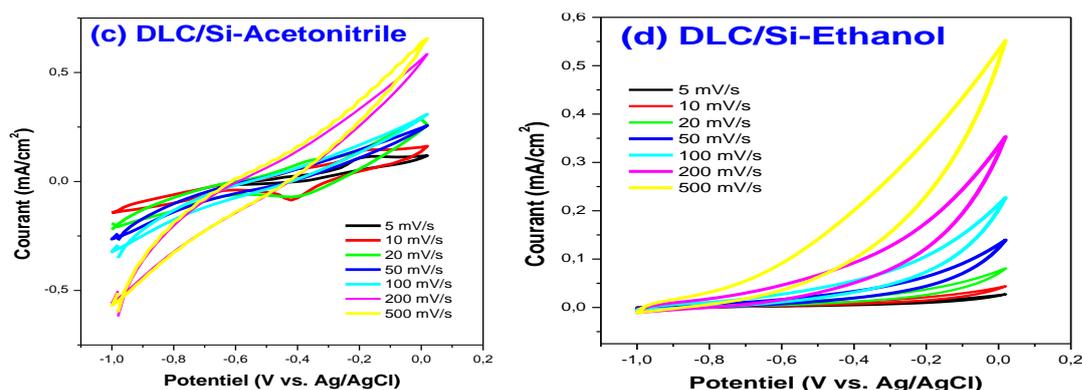
**Tableau III-2**: Les valeurs de la résistance superficielle mesurées sur un substrat de silicium et des films DLC déposés à partir des trois électrolytes.

### III.3.5. Caractérisation électrochimique

L'étude des propriétés électrochimiques des électrodes à base des films DLC préparés à partir des trois solutions organiques à savoir le DMSO, éthanol et acétonitrile a été effectuée dans l'électrolyte de 1M KOH par la méthode de la voltammétrie cyclique. La vitesse de balayage a été variée de 5 à 500 mV/s et la fenêtre de potentiel électrochimique a été fixée de -1 à 0V pour tous les échantillons.

Les courbes de voltammétries cycliques (CV) illustrées sur la **figure III-6**, présentent une forme qui correspond au comportement pseudo-capacitif pour les différentes vitesses de balayages (5, 10, 20, 50, 100, 200 et 500 mV/s). Il convient de noter que la forme a été conservée pour toutes les vitesses de balayage indiquant la réversibilité de la réaction et une diffusion ionique plus rapide à l'interface électrolyte-électrode. Cependant, on constate une différence dans les formes des courbes CV des films DLC obtenus à partir de différentes solutions organiques qui peut être due à leurs différentes morphologies et résistances électriques. En effet, la morphologie, en termes de porosité et de taille de pores, peut affecter la diffusion des ions des électrolytes dans le film DLC. Cependant, la résistance électrique est liée au rapport des intensités ( $I_D$ ) et ( $I_G$ ) donc au désordre du film DLC comme indiqué dans les **tableaux III.1** et **III.2**. Ceci est en bon accord avec les courbes de voltammétries cycliques qui indiquent que le film DLC préparé à partir de DMSO est le moins résistif.





**Figure III-6 :** Courbes de voltammétrie cyclique du silicium massif(a) et des films DLC (b, c et d) déposés respectivement à partir de DMSO(b), acétonitrile(c) et éthanol (d). Les mesures ont été effectuées dans un électrolyte de 1 M KOH à différentes vitesses de balayage dans la gamme de 5 à 500 mV/s.

La capacité spécifique ( $C_s$ ) des échantillons a été déterminée à partir du calcul de la superficie de la région délimitée par les courbes CV illustrées sur la figure III-6 en utilisant la formule suivante [13]:

$$C_s = \frac{\int_{V_i}^{V_f} |I| dV}{2 \cdot \Delta V \cdot A \cdot SR} \quad (\text{III.1})$$

Où  $\int IdV$  est l'intégrale sous la courbe de voltammétrie cyclique(CV),

$\Delta V$  est la fenêtre de potentiel électrochimique,  $I$  est le courant appliqué,  $SR$  (Scan rate en anglais) est la vitesse de balayage,

Et  $A$  est la surface de l'électrode de travail en contact avec l'électrolyte ( $A = 1 \text{ cm}^2$  dans notre travail).

Les valeurs de la capacité spécifique déterminée à partir des courbes de CV sont listées dans le **tableau III.3**. Pour les trois films, on peut noter que la capacité spécifique diminuée avec l'augmentation de la vitesse de balayage qui peut être attribuée au fait qu'une partie de la surface de l'électrode est inaccessible à des taux de charge-décharge élevés. La meilleure performance en termes de capacité spécifique a été obtenue pour le film DLC préparé à partir d'une solution de DMSO. En effet, une capacité de  $17 \text{ mF/cm}^2$  a été déterminée pour une vitesse de balayage de 5 mV/s qui est plus élevée comparativement à celle des films déposés à partir de l'acétonitrile et de l'éthanol (**Tableau III.3**).

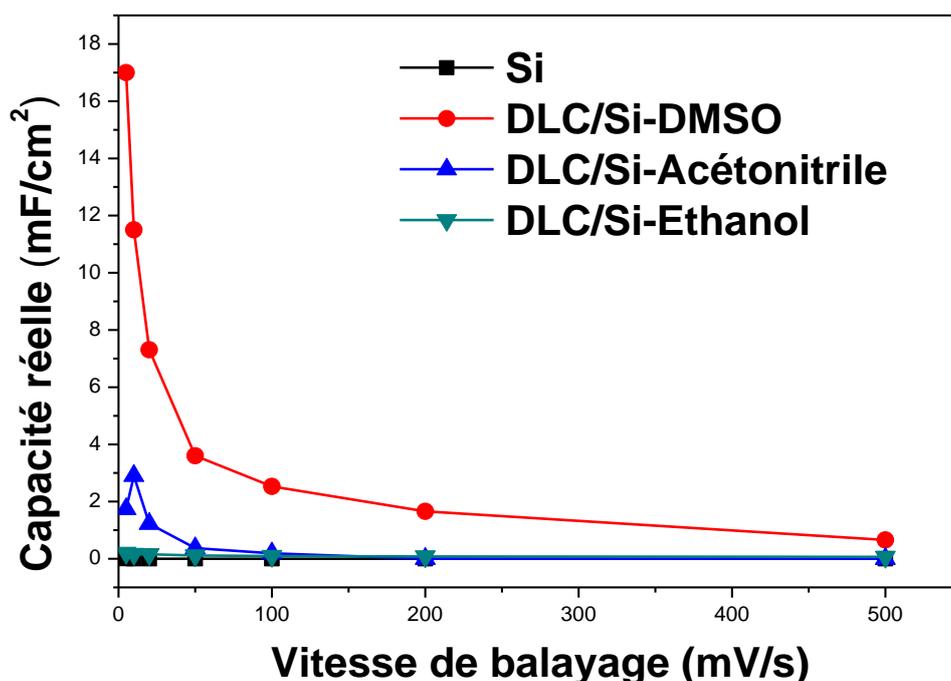
Vitesse de balayage (mV/s)	Capacité spécifique (mF/cm <sup>2</sup> )			
	Si sans DLC	DMSO	Acétonitrile	Ethanol
5	0.00500	17.0	1.740	0.207
10	0.00268	11.5	2.900	0.168
20	0.00217	7.31	1.225	0.159
50	0.00100	3.60	0.370	0.114
100	0.00065	2.53	0.190	0.097
200	0.00035	1.66	0.00048	0.0825
500	0.00016	0.66	0.00022	0.0660

**Tableau III-3:** Capacités spécifiques des électrodes à base des films DLC déposés sur des substrats de silicium, pour différentes vitesses de balayage, à partir de différents électrolytes comme indiqué dans le tableau. Le silicium sans dépôt a été utilisé comme référence.

La capacité spécifique calculée pour une vitesse de balayage de 5 mV/s des électrodes de silicium revêtues de films DLC obtenus à partir de DMSO, d'acétonitrile et d'éthanol est respectivement 17, 1.74 et 0.207 mF/cm<sup>2</sup>. D'autre part, le substrat de silicium a une capacité spécifique de l'ordre de 0.005mF/cm<sup>2</sup>. Cette valeur est inférieure presque par des facteurs de 3400, 348 et 41.4 par rapport à ceux des films DLC obtenus respectivement à partir de DMSO, d'acétonitrile et d'éthanol.

L'augmentation de la densité de courant observée dans les mesures de voltammétrie cyclique(CV) pour le substrat de Si peut être attribuée à la couche d'oxyde natif formé sur la surface du substrat comme il a été rapporté dans la littérature [14].

La **figure III-7** présente la variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage déterminée à partir des courbes CV. Elle montre que la capacité spécifique a diminué considérablement lors de l'augmentation de la vitesse de balayage de 5 mV/s à 500 mV/s pour toutes les électrodes de DLC et de Si. Egalement, cette figure indique clairement que la capacité spécifique la plus élevée est celle du film DLC obtenu à partir du DMSO. La diminution de la capacité spécifique avec des vitesses de balayage croissantes peut être liée à la limitation imposée par la cinétique de réaction ou / et le transfert de charge (transport de charges ioniques et électroniques).



**Figure III-7** : Capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage du substrat en Si et des films DLC obtenus à partir de différents électrolytes comme indiqué dans la figure. Les mesures ont été effectuées dans une solution aqueuse de 1M KOH.

La densité d'énergie électrochimique a été calculée en utilisant l'équation (III.2):

$$E = \frac{1}{2} C_s \cdot \Delta V^2 \quad (\text{III.2})$$

Où  $\Delta V$  est la fenêtre de potentiel électrochimique et  $C_s$  est la capacité spécifique ( $\text{mF}/\text{cm}^2$ ).

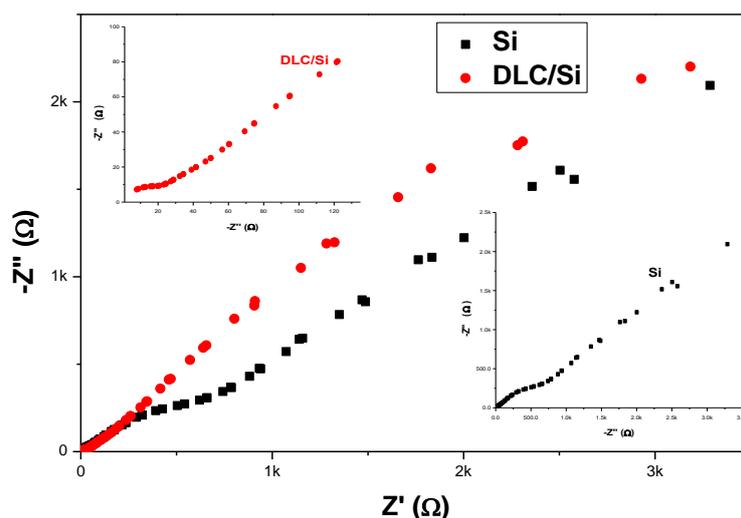
Dans ce travail, la densité d'énergie est donnée en  $\text{m-Joule}/\text{cm}^2$ .

Le **tableau III-4** indique que la densité d'énergie électrochimique diminue rapidement avec l'augmentation de la vitesse de balayage et que le film DLC préparé à partir de DMSO a la plus grande valeur obtenue à une vitesse de balayage de 5 mV/s, qui est autour de  $8.5 \text{ m-Joule} / \text{cm}^2$ .

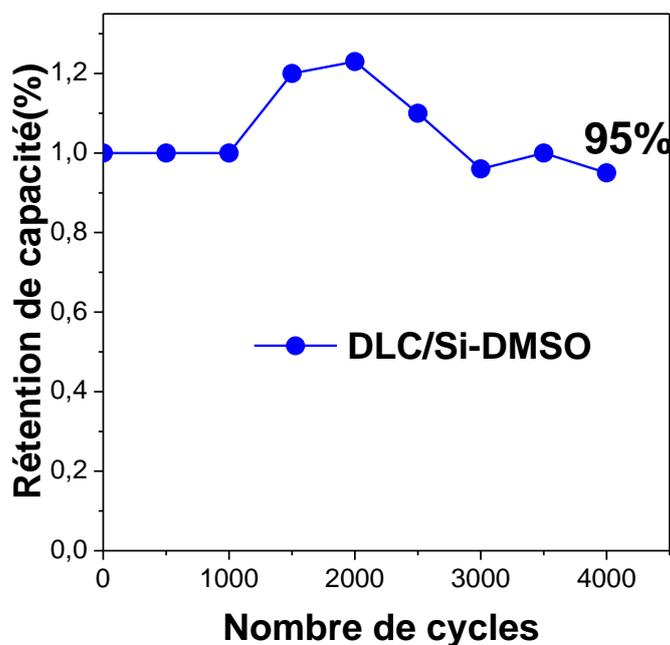
Vitesse de scan (mV/s)	Densité d'énergie (m-Joule/cm <sup>2</sup> )			
	Si sans DLC	DMSO	Acétonitrile	Ethanol
5	0.00250	8.5	0,87	0.103
10	0.00134	5.750	1,45	0.084
20	0.00108	3.659	0,6125	0.079
50	0.0005	1.800	0,185	0.057
100	0.00038	1.269	0,095	0.048
200	0.00017	0.830	0,00024	0.041
500	0.00008	0.330	0,00011	0.033

**Tableau III-4:** Valeurs de densité d'énergie des électrodes en silicium et des films de DLC déposés à partir de différents électrolytes comme indiqué dans le tableau.

La **figure III-8** montre les diagrammes de Nyquist, des électrodes de substrat de silicium et du film DLC déposé à partir du DMSO, obtenus au potentiel de circuit ouvert dans une solution aqueuse de 1M KOH. Les diagrammes montrent deux arcs, un dans la région des hautes fréquences, qui est attribué à la résistance de transfert de charge et le second dans les basses fréquences qui est une caractéristique du processus de diffusion. Les encarts montrent un zoom des diagrammes dans la région des hautes fréquences. L'un des deux montre que le film DLC présente un petit demi-cercle aplati dans la région des hautes fréquences, qui est attribué à la faible résistance de transfert de charge. Cependant, pour l'électrode Si présente un grand demi-cercle dans les hautes fréquences qui représente une grande résistance de transfert de charge. Le demi-cercle pour les deux électrodes commence presque de la même position indiquant qu'elles ont une valeur très proche de la résistance électrolytique ( $R_e$ ), qu'est autour de  $5 \Omega$ . La résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) est déterminée par projection d'un demi-cercle sur l'axe des x qu'est liée au matériau actif de l'électrode. Par conséquent, les valeurs de résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) du Si et du DLC sont respectivement 1000 et  $25 \Omega$ . La résistance de transfert de charge du film DLC est inférieure d'un facteur  $\sim 40$  par rapport à celle de l'électrode de Si, ce qui indique que le film DLC est électrochimiquement plus actif et qu'elle améliore la propriété capacitive de Si. Cela pourrait être dû au comportement capacitif de la couche de carbone dans l'électrolyte KOH.



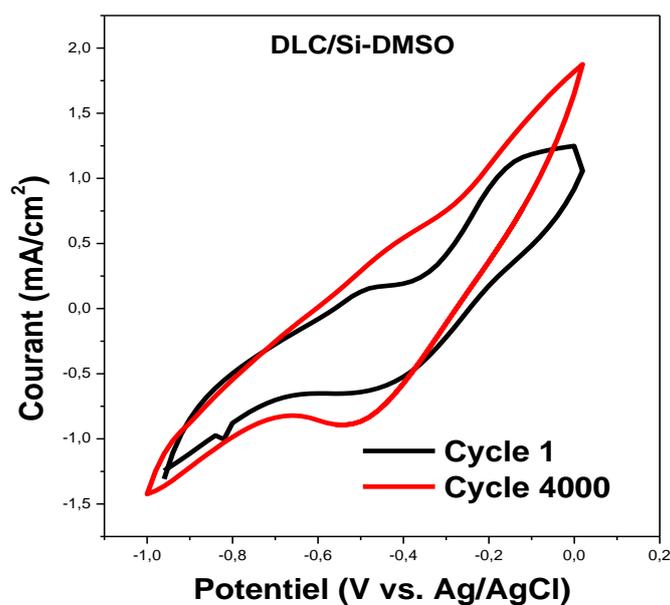
**Figure III-8** : Diagrammes de Nyquist du substrat de Si et du film DLC déposé à partir de DMSO, obtenus dans une solution aqueuse de 1M KOH au potentiel du circuit ouvert.



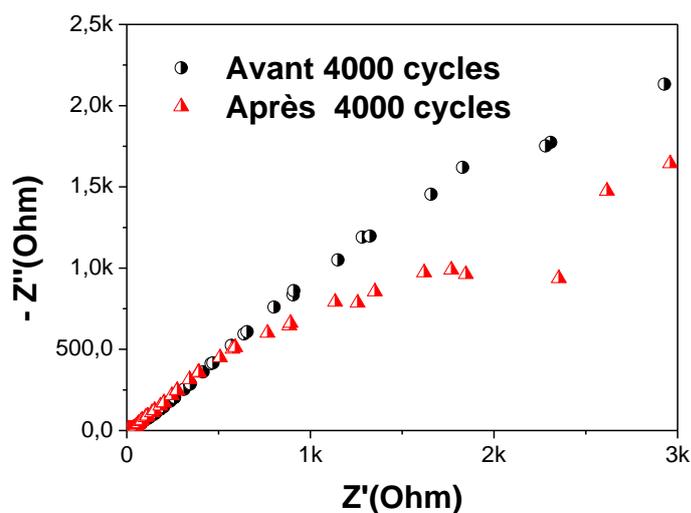
**Figure III-9** : Étude de la stabilité cyclique, du film DLC déposé sur un substrat du silicium à partir de DMSO, dans une solution aqueuse de 1M KOH.

La cyclabilité du film DLC obtenu à partir de l'électrolyte DMSO a été étudiée en effectuant 4000 cycles de CV à une vitesse de balayage de 50 mV/s. Le pourcentage de rétention de capacité en fonction du nombre de cycles est illustré sur la **figure III-9**. On note que la valeur de la rétention augmente et dépasse 1 entre 1000 et 2500 cycles qui peut être dû à l'activation du matériau. Au-delà de 2500 cycles, on remarque que la rétention diminue pour atteindre une valeur d'environ 95% après 4000 cycles. Le premier et le dernier cycle sont représentés

sur la **figure III.10**, il peut être noté que la largeur des courbes de voltammétrie cyclique a été diminuée légèrement. On remarque aussi qu'il n'y a qu'un petit changement dans les diagrammes de Nyquist obtenus avant et après 4000 cycles comme le montre la **figure III.11**. Donc on peut conclure que le film DLC déposé sur le silicium présente de bonnes performances capacitives et une bonne stabilité. Ce qui les rend de bons candidats pour la fabrication de supercondensateurs de hautes performances.



**Figure III-10** : Courbes de voltammétrie cyclique du premier et du dernier cycle après un test de rétention de 4000 cycles dans une solution aqueuse de 1M KOH à une vitesse de balayage de 50 mV/s.



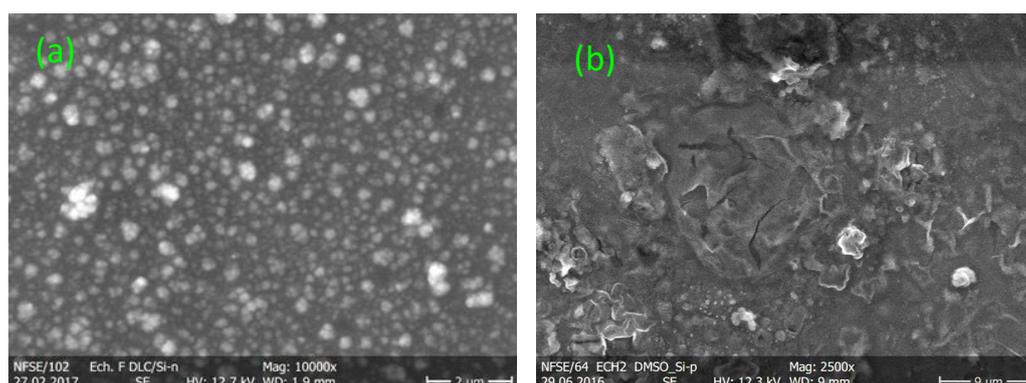
**Figure III-11**: Diagrammes de Nyquist d'un film DLC déposé sur Si à partir de DMSO avant et après 4000 cycles dans une solution aqueuse de 1M KOH.

### III.4.Effet du type de substrat

Dans cette partie, nous avons préparé une série d'échantillons en faisant varier le type du substrat de silicium (n et p). Un film de DLC a été déposé sur ces deux types de substrat de faible résistivité à partir du DMSO à 70°C pendant 1h sous une tension de 150 V. Le choix du DMSO comme électrolyte a été basé sur l'étude précédente. Les propriétés des films ont été étudiées par différentes techniques de caractérisation.

#### III.4.1.Caractérisation morphologique

La **figure III-12** illustre des micrographies MEB obtenues pour les films de DLC préparés sur différents type de substrats de silicium. Elle montre que la morphologie des films de DLC préparés sur les substrats de silicium de type p et n est différente. Pour le silicium de type n, elle est caractérisée par un film continu composé de petits grains, compacts et uniformément répartis sur toute la surface (**figure III-12a**). Alors que pour le silicium de type p, elle se caractérise par un dépôt non uniforme et qui présente des fissures (**figure III-12b**). On note également la présence de petits grains de différentes tailles qui se trouvent sur certaines zones du film. On cite à titre de comparaison le travail publié par **N. Basma et al. [15]** où ils ont utilisé le méthanol comme source de carbone pour l'électrodéposition du film DLC sur un substrat de silicium de type p et de résistivité de 10-20  $\Omega$ .cm. Ils ont obtenu un film continu avec l'apparition de certaines bosses, ce résultat montre que le type de dopage du Si ainsi que sa résistivité ont un effet significatif sur la morphologie du film de carbone de type DLC.

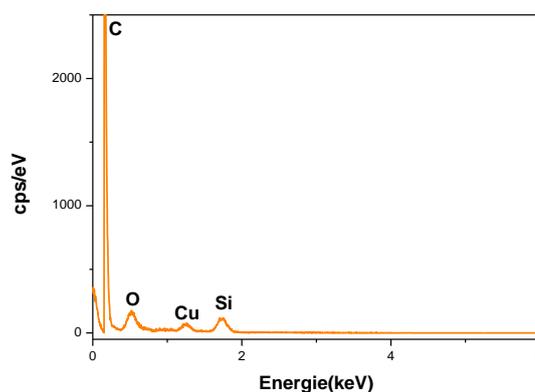


**Figure III-12 :** Images MEB des films de Diamond-Like Carbon (DLC) déposés sur des substrats Si(100) de type n (a) et de type p (b) à partir du DMSO à 70° pendant 60 min sous une tension de 150 V. Les résistivités du silicium de type n et de type p sont respectivement 0.019-0.024  $\Omega$ .cm et 0.015-0.019  $\Omega$ .cm.

Les morphologies obtenues dans le cas du dépôt d'un film DLC sur le silicium de type n sont semblables à celles obtenues par **B. Ghosh et al. [16]** où ils ont préparé des films de carbone par électrophorèse, à partir d'une solution aqueuse composée d'un mélange d'eau et de 0.8% en volume de l'acétonitrile, sur le silicium de type n et de résistivité 1-5 $\Omega$ .cm. On peut conclure que la morphologie du film DLC est influencée par le type de silicium utilisé ainsi que par sa résistivité.

### III.4.2.Caractérisation par EDX

La caractérisation par EDX du film DLC préparé sur un substrat de silicium de type p (voir **figure III-13**) nous confirme la formation du film de carbone par la présence d'un intense pic de carbone dans le spectre. En plus du pic du Si qui est dû au substrat, un autre pic peut être constaté, qui est attribué à l'oxygène dans l'oxyde natif formé sur la surface du silicium avant le dépôt. Ce spectre révèle aussi un pic de faible intensité, il a été identifié par le cuivre, qui est dû à la contamination de notre film pendant la caractérisation peut être par la pincette ou par le support sur lequel on fixe notre échantillon pour son analyse.



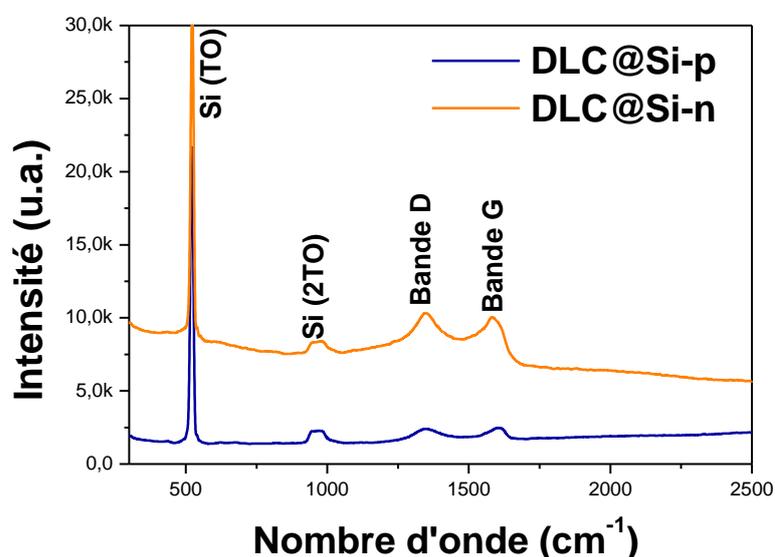
**Figure III-13** : Spectre EDX du film DLC déposé sur le silicium de type p, d'orientation (100) et de résistivité 0.015-0.02 $\Omega$ .cm dans une solution électrolytique du DMSO à 70°C sous une tension de 150V pendant 1 h.

### III.4.3.Caractérisation par spectroscopie Raman

Afin de déterminer plus précisément la structure de nos films, une caractérisation par spectroscopie Raman a été réalisée. Il a été rapporté dans la littérature que les bandes D et G des films DLC apparaissent respectivement dans les gammes de longueurs d'onde 1200-1450  $\text{cm}^{-1}$  et 1500-1700  $\text{cm}^{-1}$  [4]. La **figure III-14** présente les spectres Raman des films de carbone déposés sur les deux types silicium. En plus des pics du silicium situés à 520,3  $\text{cm}^{-1}$  et à

941,7 $\text{cm}^{-1}$  [9-10], il apparaît d'autres bandes qui correspondent aux films de carbone. La première appelée bande G apparaît vers 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$  et la seconde, appelée bande D, apparaît aux alentours de 1350  $\text{cm}^{-1}$ . Plus précisément, ces bandes D et G se situent respectivement à 1353,97  $\text{cm}^{-1}$  et à 1593,31  $\text{cm}^{-1}$  pour le film préparé sur le silicium de type p tandis que elles se situent respectivement à 1347,12  $\text{cm}^{-1}$  et 1598,49  $\text{cm}^{-1}$  pour les films de DLC déposés sur un substrat de silicium de type n. Ces deux bandes sont une caractéristique des domaines  $\text{sp}^2$ , puisqu'elles sont d'origine des vibrations des sites  $\text{sp}^2$  [10]. Ceci a été bien expliqué en haut. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux publiés par **Soam et al.** où ils se sont intéressés aux performances électrochimiques d'un supercapaciteur à base de l'oxyde de graphène déposé sur les nanofils de silicium [7].

Nos résultats sont aussi similaires à ceux décrits par **Ferrari et al.** [11] et à ceux des références [4] et [16], qui confirment que les dépôts sont du carbone amorphe de type DLC. A noter également qu'on peut observer un décalage dans les positions des pics D et G de ces films DLC préparés sur les deux types de substrats. Ceci est attribué à la différence de morphologie comme observé par le MEB. Une autre cause qui doit être prise en compte également est que le déplacement de ces pics vers le plus haut nombre d'onde est lié à l'augmentation de la teneur en carbone  $\text{sp}^2$  dans les films DLC [3].

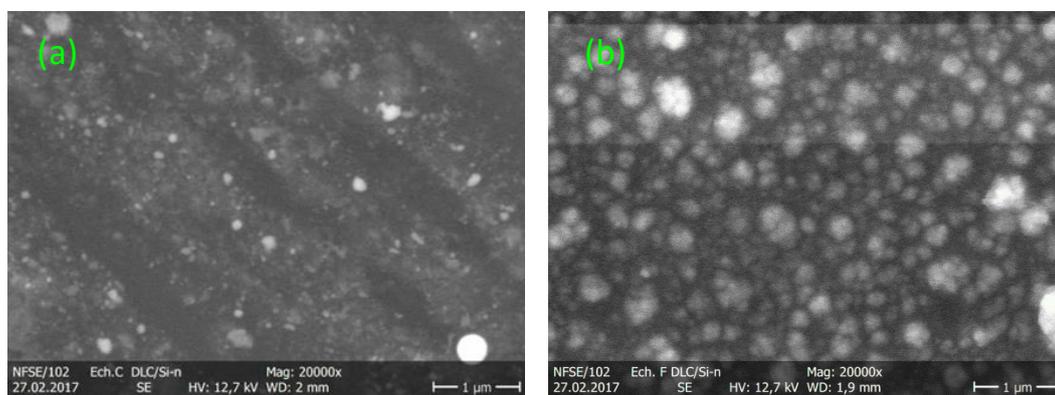


**Figure III-14** : Spectres Raman des films de DLC déposés sur des substrats de Si de type p et de type n à partir du DMSO à 70° sous une tension de 150V pendant 1 h.

### III.5.Effet du temps de dépôt

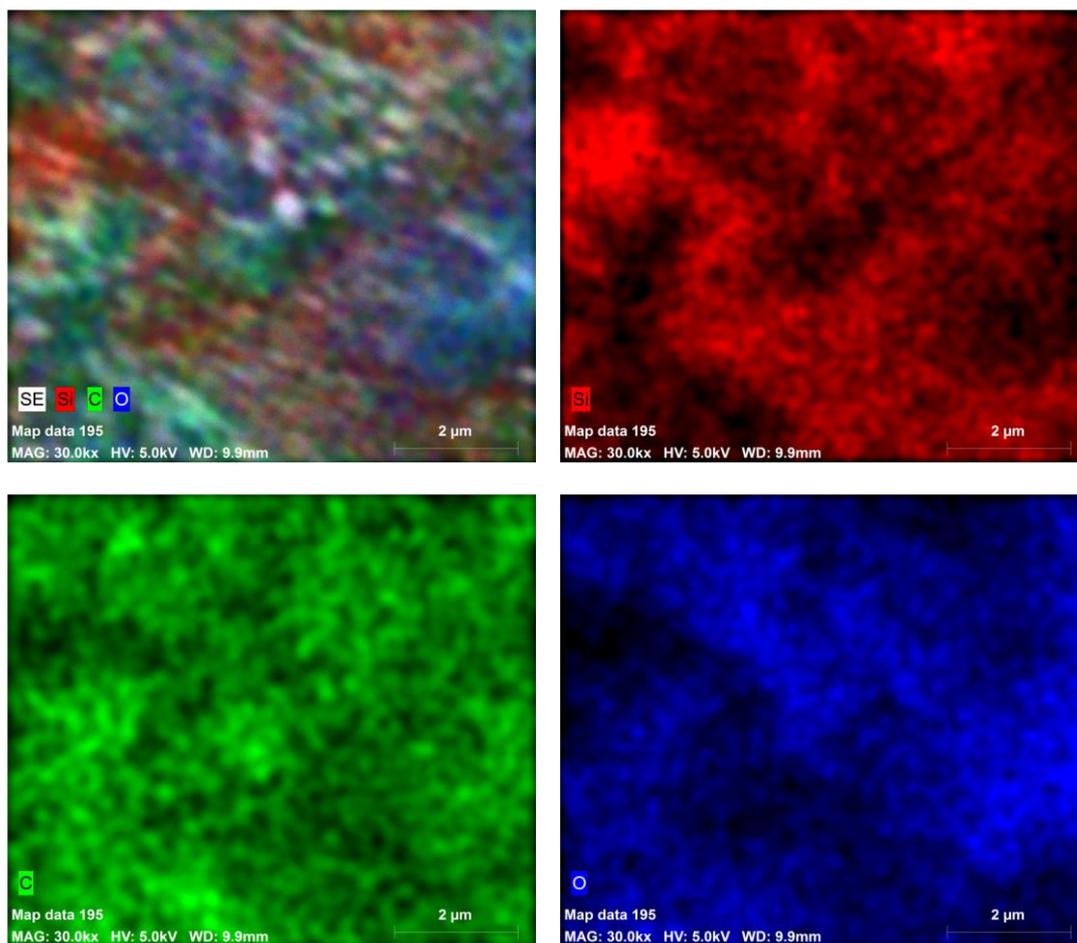
#### III.5.1.Caractérisation morphologique

La **figure III.15.a** montre que le dépôt obtenu pendant 10 min n'est pas uniforme sur toute la surface de silicium et qu'il est constitué de petits grains. Par ailleurs, lorsque le temps augmente à 45 min (**figure III.15.b**), le dépôt devient uniforme et continu et qu'il est constitué de grains de différentes tailles et compacts. De cette façon, on peut conclure, qu'une durée de 10 min est insuffisante pour former un film DLC uniforme sur un substrat de silicium à partir du DMSO. La même morphologie a été obtenue par **Jiang et al. [17]**, sur un substrat en aluminium en utilisant le DMSO comme source de carbone.

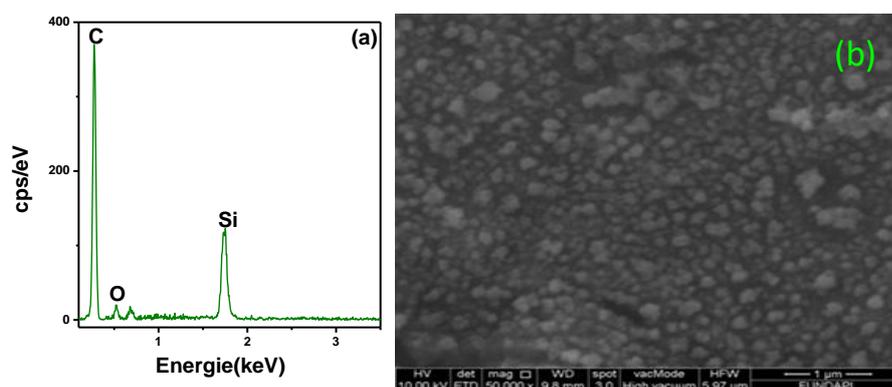


**Figure III-15:** Images MEB des films de DLC déposés sur du silicium de type n et de résistivité (0.019-0.024  $\Omega$ .cm) dans une solution de DMSO sous une tension de 150 V pour différents temps : 10 min (a) et 45 min (b).

La **figure III-16** montre la cartographie de la distribution des atomes de carbone, d'oxygène et de silicium dans le film de DLC déposé sur du silicium de type n pendant 60 min à partir du DMSO. On peut voir que la distribution du carbone (en couleur vert) est uniforme sur toute la surface explorée indiquant que le dépôt de la couche DLC a été uniforme (**figure III.16** et **figure III.17.b**). Le silicium et l'oxygène proviennent respectivement du substrat et de l'oxyde natif formé sur le silicium avant le dépôt. Egalement, le spectre EDX (**figure III.17.a**) confirme que le film est composé essentiellement du carbone. Ce résultat est en bon accord avec ceux présentés en haut [17].



**Figure III.16:** Distribution des atomes de carbone, d'oxygène et de silicium dans le film DLC déposé sur du silicium à partir du DMSO sous une tension de 150V pendant 1 h.

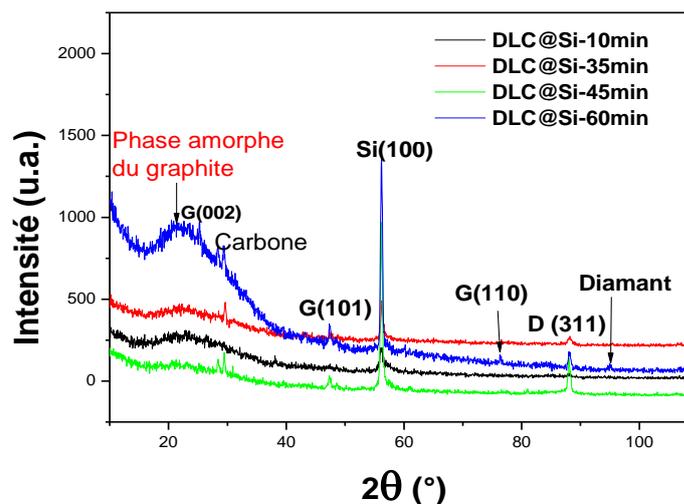


**Figure III-17 :** Image MEB et spectre EDX du film DLC déposé sur le silicium de type n à partir du DMSO sous une tension de 150V pendant 60min.

### III.5.2.Caractérisation structurale

L'analyse structurale des films de carbone de type DLC a été effectuée par la technique DRX (décrite dans le chapitre II) dans la gamme angulaire  $2\theta = 5^\circ$ - $120^\circ$  avec un

pas de  $0.05^\circ$ . Les diagrammes DRX des films DLC déposés sur du silicium de type n pendant différents temps à partir DMSO à  $70^\circ\text{C}$  sous une tension de 150V sont présentés dans la **figure III-18**. Les diagrammes présentent un pic intense à  $2\theta = 58^\circ$  qui correspond aux plans (100) du Si et un pic moins intense à  $2\theta = 89,9^\circ$ , qui est associé aux plans (311) du diamant comme indexé dans la carte JSPDS (n° 00-001-1249). En plus, ils montrent une bande à  $2\theta=23^\circ$  qui peut être liée aux plans G(002) du carbone graphitique amorphe. Ce résultat est en bon accord avec ceux publiés par **Tran et al.** [5] et **Noce et al.** [18]. Par ailleurs, pour les films DLC obtenus pendant un temps de dépôt de 35 min, 45 min et 60 min, on remarque la présence d'un pic moins intense à  $2\theta = 30^\circ$  qui correspond au carbone [6-7]. On note aussi trois nouveaux pics qui apparaissent sur le spectre du film DLC déposé pendant 60 min qui sont situées à  $2\theta = 47.14^\circ$ ,  $76.65^\circ$  et  $95.03^\circ$ . Les deux premiers pics peuvent être associés respectivement aux plans (101) et (110) de graphite selon la fiche JSPDS (N° 002-0456). Alors que le pic de faible intensité à  $2\theta = 95.03^\circ$ , il peut être identifié comme un pic de diamant [6].



**Figure III-18 :** Spectres de diffraction des films de DLC déposés sur le Si-n à partir du DMSO à  $70^\circ\text{C}$  sous une tension de 150 V pendant différents temps comme indiqué dans la figure.

Pour les films DLC obtenus pendant 45min et 60min, on observe l'apparition de deux pics de graphite qui augmentent en intensité avec l'augmentation du temps de dépôt. Ces pics sont indexés par les plans (101) et (110). Leur apparition peut être expliquée par le temps de dépôt qui est suffisant pour la croissance des particules de type DLC de plus grande taille. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par **Pang et al.** [6] et **Noce et al.** [18]. Ainsi, on

peut conclure que le temps de dépôt influe considérablement sur les propriétés morphologiques et structurales des films de carbone de type DLC.

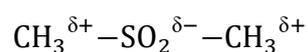
### III.6. Mécanisme de formation du film DLC

On va décrire le mécanisme de formation des films de DLC obtenus par électrophorèse. Il est bien connu que le dépôt par ce processus se fait à partir des solutions organiques qui jouent le rôle d'une source de carbone. Les solutions utilisées dans ce présent travail sont l'acétonitrile, l'éthanol et le DMSO.

Peu de travaux de recherche qui ont rapporté le mécanisme de formation des films de carbone de type DLC à partir des solutions organiques telles que l'acétonitrile [16,19], méthanol [20], l'acide acétique [21] et l'éthanol [4]. Le mécanisme de formation du film DLC dans une solution de DMSO n'est pas rapporté à notre connaissance dans la littérature.

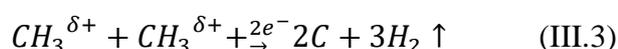
Dans ce qui suit, nous allons proposer, par similitude avec les mécanismes déjà suggérés dans la littérature pour les autres types d'électrolytes, un mécanisme de formation d'un film DLC à partir du DMSO. La molécule DMSO possède deux groupes méthyles ( $\text{CH}_3$ ) se liant directement au groupe polaire fort. Cela signifie que le groupe SO est plus électronégatif donc il va attirer plus vers lui la charge négative et les deux groupes  $\text{CH}_3$  deviennent chargés positivement, d'où un moment dipolaire se crée intrinsèquement sans application d'un champ électrique.

La molécule de DMSO à l'état d'équilibre sans application d'une tension externe elle est polarisée sous la forme suivante :



Donc il suffit d'une application d'une petite tension pour rompre la liaison C-S et de cette façon le groupe  $\text{CH}_3^{\delta+}$  de charge positive est attiré par l'électrode négative et qui se dépose sous forme d'une couche DLC alors que le groupe  $\text{SO}_2^{\delta-}$  est attiré vers l'anode et adhère à son site actif.

La formation du film de carbone se produit sur la cathode selon la réaction chimique suivante :



Le mécanisme de formation des films DLC sur le silicium plat et les nanofils de silicium est similaire.

### III.7. Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation des films de DLC déposés sur des substrats de silicium par une méthode électrophorétique en utilisant différents électrolytes organiques comme sources de carbone, à savoir l'acétonitrile, l'éthanol et le DMSO.

Nous avons étudié l'effet du type d'électrolyte, le type du substrat ainsi que le temps de dépôt sur les propriétés morphologiques (MEB), structurales (DRX), chimiques (Raman et EDX), électriques et électrochimiques.

L'étude microstructurale a montré que la morphologie des films obtenus dépend de manière significative du type d'électrolyte. Elle révèle qu'un film DLC uniforme et moins fissuré est obtenu à partir du DMSO. De plus, il a été constaté qu'il y a une corrélation entre l'évolution du rapport d'intensité  $I_D/I_G$  avec celle de la constante diélectrique : une constante diélectrique plus élevée conduit à un rapport  $I_D/I_G$  plus élevé. Cela signifie que ce rapport est lié au type d'électrolyte.

A partir des résultats de la diffraction (DRX), il est montré la coexistence des phases de diamant et du graphite. L'étude par EDX a confirmé la formation des films de carbone. En plus, les observations au MEB montrent que la morphologie du film DLC est influencée par le type et la résistivité du silicium ainsi que par le temps de dépôt. L'étude des propriétés électrochimiques révèle que le film DLC obtenu à partir de DMSO montre les meilleures performances électrochimiques : il présente une capacité spécifique de  $17 \text{ mF/cm}^2$  à  $5 \text{ mV/s}$  et une excellente stabilité avec une rétention de 95% après 4000 cycles. Ces résultats indiquent que ce film est un candidat prometteur pour être un matériau actif d'électrode d'un supercondensateur de haute performance.

### Références bibliographiques

[1] Ma. Kedong, Yang. Guangbin, Yu. Laigui, Zhang. Pingyu, Synthesis and characterization of nickel doped diamond like carbon film electrodeposited at a low voltage, Surface Coating Technology 204(2010) 2546-2550.

- [2] Pandey. B, Pal. PP, Bera. S, Ray. SK, Kar. AK, Effect of nickel incorporation on microstructural and optical properties of electrodeposited diamond like carbon (DLC) thin films, *Applied Surface Science* 261 (2012) 789-799.
- [3] Sahay. Suman, Pandey. Mukesh Kumar, Kar. Asit Kumar, Metal concentration dependent mechanical properties of electrodeposited nickel incorporated diamond like carbon (Ni-DLC) thin films studied by nanoindentation, *Applied Surface Science* 489 (2019) 73-79.
- [4] Ismail. Raid A, Mousa. Ali M, Hassan. Mustafa A, Synthesis and characterization of diamond-like carbon film on silicon by electrodeposition from solution of ethanol and methanol, *Materials Science in Semiconductor Processing* 27(2014) 461-467.
- [5] Tran. Tuan Sang, Tripathi. Kumud Malika, Kim. Bit Na, You. In-Kyu, Park. Byung Jun, Han. Young Hee, Kim. TaeYoung, Three-dimensionally assembled Graphene/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanowire hybrid hydrogels for high performance supercapacitors, *Materials Research Bulletin* 96 (2017) 395-404.
- [6] Pang. Hua, Wang. Xingquan, Zhang. Guling, Chen. Huan, Lv. Guohua, Yang. Size, Characterization of diamond-like carbon films by SEM, XRD and Raman spectroscopy, *Applied Surface Science* 256 (2010) 6403-6407.
- [7] Roy. RK, Deb. B, Bhattacharjee. B, Pal. AK, Synthesis of diamond-like carbon film by novel electrodeposition route, *Thin Solid Films* 422 (2002) 92-97.
- [8] Droz. C, Vallat-Sauvain. Evelyne, Bailat. J, Feitknecht. L, Meier. Johannes, Shah. Arvind, Relationship between Raman crystallinity and open-circuit voltage in microcrystalline silicon solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 81 (2004) 61-71.
- [9] Soam. Ankur, Kavle. Pravin, Kumbhar. Alka, Dusane. Rajiv O, Performance enhancement of micro-supercapacitor by coating of graphene on silicon nanowires at room temperature, *Current Applied Physics* 17 (2017) 314-320.
- [10] Zhang. Qian, Wang. Yurong, Wang. Wenchang, Mitsuzak. Naotoshi, Chen. Zhidong, Low voltage and ambient temperature electrodeposition of uniform carbon films, *Electrochemistry Communications* 63 (2016) 22-25.
- [11] Ferrari. Andrea C, Robertson. John, Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond like carbon, *Physical Review B* 64 (2000) 075414.
- [12] Robertson. John, Diamond-Like amorphous carbon, *Materials Science and Engineering R* 37(2002)129-281.
- [13] Singu. Bal Sydulu, Hong. Sang Eun, Yoon. Kuk Ro, Ultra-thin and ultra-long  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanowires for pseudocapacitor material, *Solid State Electrochemical* 21(2017)3215-3220.

- [14] Berton. Nicolas, Brachet. Mylène, Thissandier. Fleur, Le Bideau. Jean, Gentile. Pascal, Bidan. Gérard, Brousse. Thierry, Sadki. Said, Wide-voltage-window silicon nanowire electrodes for micro-supercapacitors via electrochemical surface oxidation in ionic liquid electrolyte, *Electrochemistry Communications* 41 (2014) 31-34.
- [15] Basman. N, Aslan. N, O. Uzun, Cankaya. Guven, Kolemen. U, Electrical characterization of metal/diamond-like carbon/inorganic semiconductor MIS Schottky barrier diodes, *Microelectronic Engineering* 140 (2015)18-22.
- [16] Ghosh. B, Ghosh. D, Ghosh. Anindita, Hussain. S, Bhar. R, Pal. AK, Electrodeposited diamond-like carbon (DLC) films on n-Si(100) substrates for photovoltaic application, *Materials Science in Semiconductor Processing* 25 (2014) 130-136.
- [17] Jiang. He-qing, Huang. Li-na, Zhang. Zhi-jun, Xu. Tao, Liu. Wei-min, Deposition of Nanostructured Diamond-like Carbon Films on Al Substrate by Facile Electrochemical Route, *Chemistry Letters* 33 (2004) 378-379.
- [18] Della Noce. R, Eugénio. S, Siwek. KI, Silva. TM, Carmezim. MJ, Sakita. AMP, Lavall. RL, Montemor. MF, Direct electrodeposition of hydrogenated reduced graphene oxide from unsonicated solution and its electrochemical response, *Diamond and Related Materials* 104 (2020) 107740.
- [19] Zhang. Jisheng, Huang. Lina, Yu. Laigui, Zhang. Pingyu, Synthesis and tribological behaviors of diamond-like carbon films by electrodeposition from solution of acetonitrile and water, *Applied Surface Science* 254 (2008) 3896-3901.
- [20] He. WenLiang, Yu. Rui, Wang. Hao, Yan. Hui, Electrodeposition mechanism of hydrogen-free diamond-like carbon films from organic electrolytes, *Carbon* 43 (2005) 2000-2006.
- [21] Sreejith. K, Nuwad. J, Pillai. CGS, Low voltage electrodeposition of diamond like carbon (DLC), *Applied Surface Science* 252 (2005) 296-302.

## **CHAPITRE VI**

**ELABORATION ET CARACTÉRISATION  
DES FILMS DE DIAMOND-LIKE CARBON  
(DLC) DÉPOSÉS PAR ÉLECTROPHORÈSE  
SUR LES NANOFILS DE SILICIUM (NFSi<sub>s</sub>)**

## IV.1. Introduction

## IV.2 .Préparation des nanofils de silicium

### IV.2.1. Caractérisation des nanofils de silicium par MEB

### IV.2.2. Caractérisation des nanofils de silicium par spectroscopie Raman

## IV.3. Déposition et caractérisation des films de DLC sur les nanofils de silicium

### IV.3.1.Caractérisation physique

### IV.3. 2.Caractérisation chimique

## IV.4.Effet des paramètres de synthèse sur les différentes propriétés du film de DLC

### IV.4.1.Effet de la longueur des nanofils de silicium sur les différentes propriétés du dépôt de carbone de type DLC

#### IV.4.1.1.Propriétés morphologiques

#### IV.4.1.2.Propriétés structurales

#### IV.4.1.3. Analyses par spectroscopie Raman

#### IV.4.1.4. Etude électrochimique

### IV.4.2.Effet du temps de dépôt

#### IV.4.2.1Propriétés morphologiques

#### IV.4.2.2 Propriétés structurales

#### IV.4.2.3 Microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX)

#### IV.4.2.4 Etude électrochimique

### IV. 4.3.Effet du traitement thermique

#### IV. 4.3.1 Etude morphologique

#### IV. 4.3.2 Etude structurale

#### IV. 4.3.3Etude des performances électrochimiques

## IV.5. Propriétés électrochimiques des NFSis et NFSis revêtus d'une couche de carbone

### IV.5.1 Etude morphologique

### IV.5.2Etude des performances électrochimiques

## IV.6. Conclusion

## IV.1. Introduction

Récemment, de nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude du dépôt de films DLC par différentes méthodes : physiques, chimiques et électrochimiques [1-13]. Cependant, à notre connaissance très peu de travaux qui ont été publiés sur la déposition des films de DLC sur les nanofils de silicium. Il existe deux méthodes principales pour préparer les nanofils à savoir le dépôt chimique en phase vapeur [14] et la méthode de gravure chimique assistée par un métal qui a attiré beaucoup plus l'attention des chercheurs en raison de sa simplicité à mettre en œuvre, son faible coût et sa possibilité de contrôler la longueur des nanofils de silicium, leurs diamètres, l'orientation et la gravure des nanostructures [15]. Après une étude préliminaire réalisée sur du silicium massif revêtu par un film DLC afin de comprendre mieux et connaître son comportement électrochimique dans trois électrolytes différents, une étude de l'effet du type du substrat et du temps de dépôt a été effectuée.

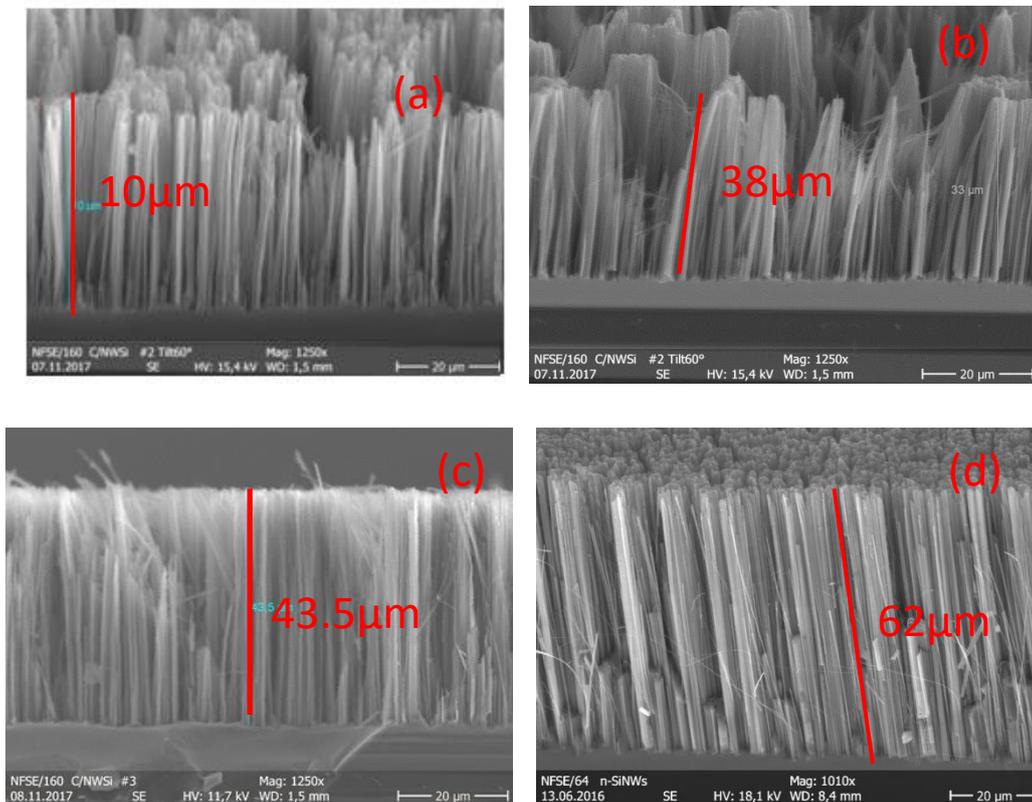
Ce chapitre est consacré à l'étude des différentes propriétés morphologiques, chimiques, structurales et électrochimiques des films de DLC déposés par électrophorèse sur les nanofils de silicium (NFSis). Il traite également l'optimisation de la longueur des NFSis, le temps de dépôt du film DLC et l'effet du traitement thermique sur différentes propriétés étudiées. Des résultats obtenus par la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), le Raman et avec des méthodes électrochimiques ont été présentés et discutés. A la fin, une étude comparative des performances électrochimiques des dépôts de DLC/Si et DLC/NFSis a été donnée.

## IV.2 .Préparation des nanofils de silicium

Les nanofils de silicium ont été élaborés par gravure chimique assistée par l'argent en une seule étape, en plongeant les substrats de silicium nettoyés dans une solution aqueuse de 50mM  $\text{AgNO}_3$ -5M  $\text{HF-H}_2\text{O}$  pendant différents temps (10 min, 15 min, 30 min, 45 min et 60 min) à 55°C (la méthode est bien détaillée dans le paragraphe **II.3.2.1.Technique de gravure chimique assistée par un métal** du chapitre II).

### IV.2.1. Caractérisation des nanofils de silicium par MEB

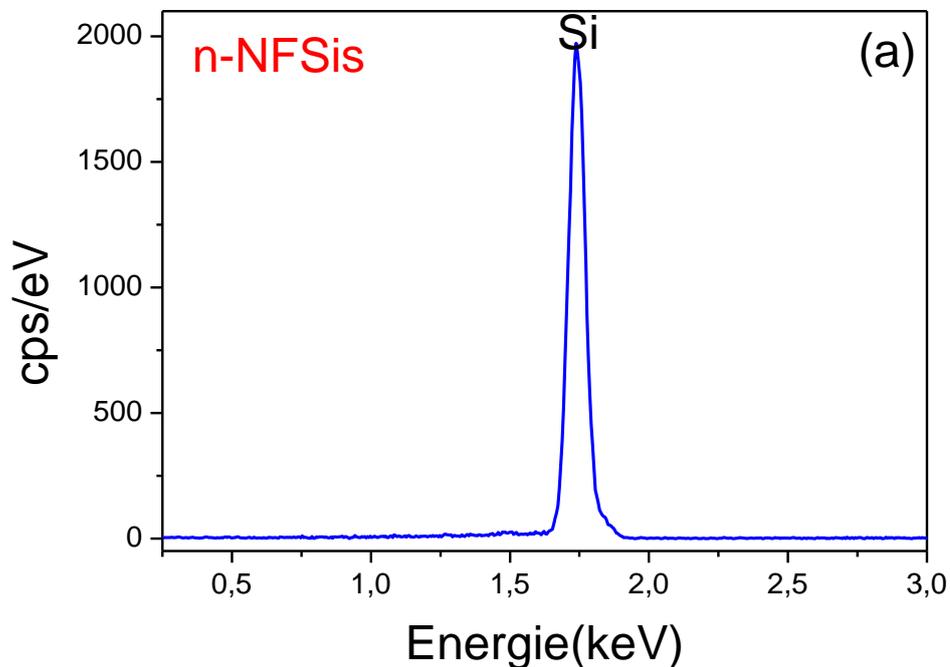
La morphologie des substrats de nanofils de silicium obtenus par gravure chimique assistée par l'argent en une seule étape, a été analysée par MEB. La **figure IV-1** présente des micrographies MEB en coupe transversale des nanofils de silicium obtenus pendant différents temps de gravure chimique. Nous pouvons observer que la gravure chimique est produite d'une manière homogène sur toute la surface du substrat de silicium. La coupe transversale montre que les nanofils obtenus sont bien alignés et perpendiculaires à la surface du substrat de silicium d'orientation (100). Ils ont une longueur d'environ 10, 38, 43.5 et 62 $\mu\text{m}$  pour les temps de gravure chimique de 10, 30, 45 et 60min. Donc elle augmente avec le temps de gravure. Par ailleurs, on note une interface nette entre les nanofils et le substrat indiquant une gravure uniforme.



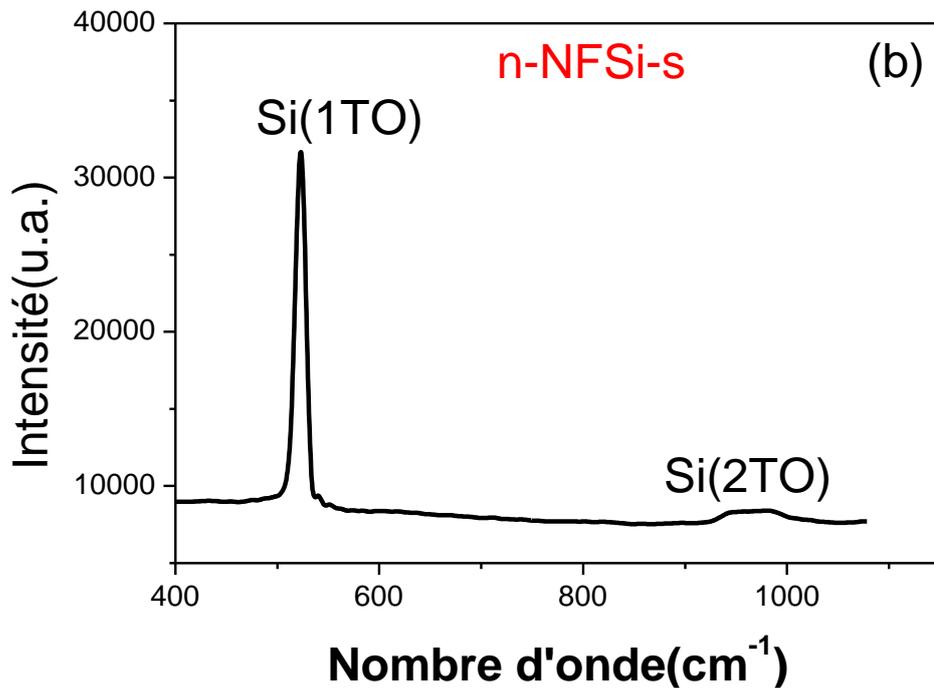
**Figure IV-1** : Images MEB en coupe des nanofils de silicium obtenus par gravure chimique assistée par Ag en une seule étape, en utilisant un substrat de n-Si(100) de résistivité (0.019-0.024  $\Omega\cdot\text{cm}$ ) dans une solution aqueuse 50 mM  $\text{AgNO}_3$ -5M HF- $\text{H}_2\text{O}$  à 55°C pendant différents temps : (a)-10min, (b)-30min, (c)-45min et (d)-60 min.

### IV.2.2. Caractérisation des nanofils de silicium par EDX et spectroscopie Raman

La composition chimique des nanofils de silicium obtenus par gravure chimique a été analysée par spectroscopie des rayons X en dispersion d'énergie (EDX) et par spectroscopie Raman. La **figure IV.2.a** montre que les nanofils de silicium sont essentiellement constitué du silicium, l'absence du pic d'oxygène est due à la désoxydation dans la solution d'HF (10%) juste avant l'analyse. Par ailleurs, on remarque l'absence des pics qui correspondent aux nanoparticules d'argent utilisés pour la gravure chimique. Cela indique que le traitement dans du  $\text{HNO}_3$  après la gravure a permis de l'enlever complètement.



La **figure IV.2.b** représente le spectre Raman des nanofils de silicium obtenus par gravure chimique pendant 60 min. Elle révèle la présence de deux pics attribués au silicium, le premier pic (1TO) est situé à  $520,3 \text{ cm}^{-1}$  et le deuxième pic large (2TO) à  $941,7 \text{ cm}^{-1}$ . Ces résultats sont similaires avec ceux de la littérature [16-17].



**Figure IV-2 :** Spectres EDX (a) et Raman(b)des nanofils de silicium obtenus par gravure chimique assistée par métal en une seule étape d'un substrat de n-Si(100)de résistivité (0.019-0.024  $\Omega$ .cm) dans une solution aqueuse 50 mM  $\text{AgNO}_3$ -5M HF- $\text{H}_2\text{O}$  à 55°C pendant 60 min.

### IV.3. Dépôt et caractérisation des films de DLC sur les nanofils de silicium

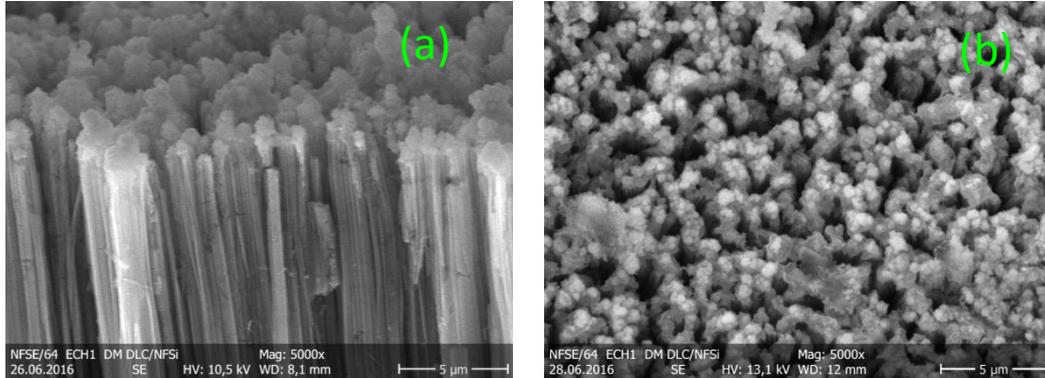
Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la déposition des films de DLC par la méthode électrophorèse sur des nanofils de silicium. Ces derniers ont été obtenus par gravure chimique assistée par l'argent en une seule étape d'un substrat de n-Si(100) de résistivité 0.019-0.024  $\Omega$ .cm dans une solution aqueuse 50 mM  $\text{AgNO}_3$ -5M HF- $\text{H}_2\text{O}$  à 55°C pendant différents temps d'attaque chimique. Les films de DLC ont été déposés à partir d'un bain électrolytique à base de DMSO maintenu à une température de 70°C et sous une tension de polarisation de 150V. La distance entre les électrodes a été fixée à 7 mm. Ces conditions d'élaborations sont restées inchangés pour toute la partie expérimentale. Nous avons étudié les effets du temps de dépôt du film DLC, du temps de gravure chimique des nanofils de silicium, en d'autres termes leurs longueurs, et du traitement thermique sur leurs propriétés morphologiques, structurales, chimiques et électrochimiques.

### IV.3.1. Caractérisation physique

Il est important d'examiner le comportement chimique des nanofils de silicium dans la solution de dépôt en l'occurrence le DMSO. Après un temps d'immersion de 30 min, nous avons constaté que les nanofils de silicium sont bien stable dans cette solution organique.

Dans un premier temps, nous avons déposé un film DLC par électrophorèse sur les nanofils de silicium obtenu par gravure chimique de 60 min en utilisant comme source de carbone la solution du DMSO pendant 1h. Le choix de cette solution est bien expliqué dans le troisième chapitre (paragraphe : **III.3.Effet du type d'électrolyte sur les différentes propriétés du film DLC**).

Les résultats obtenus par la microscopie électronique à balayage sont représentés sur la **figure IV-3**. Ces micrographies en coupe transversale (a) et en plan (b) montrent que les NFSis sont bien alignés et leur direction axiale est dans la direction normale à la surface de l'échantillon qui correspond à la direction [100] du silicium d'origine. On remarque aussi que le film DLC se dépose sur la pointe des nanofils de silicium sous une forme sphérique comme le montre la **figure IV-3b**.

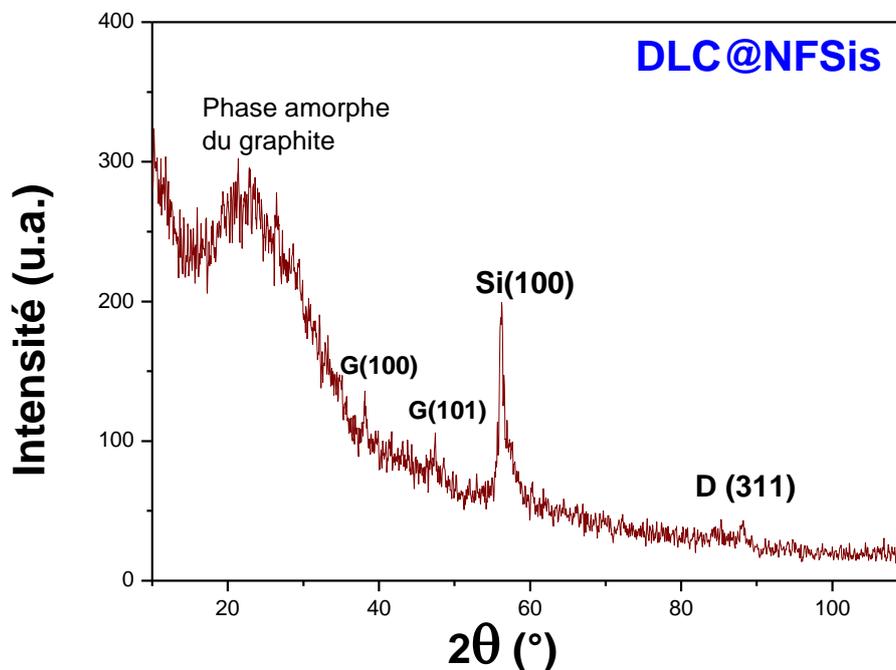


**Figure IV-3** : Micrographies MEB en section (a) et en plan (b) des nanofils revêtus d'une couche DLC obtenus par gravure dans une solution 50 mM  $\text{AgNO}_3$ -5M  $\text{HF-H}_2\text{O}$  pendant 60 min à 55°C. Le film DLC a été déposé à partir d'une solution du DMSO pendant 1 h sous une tension de polarisation de 150V.

### IV.3. 2.Caractérisation chimique et structurale

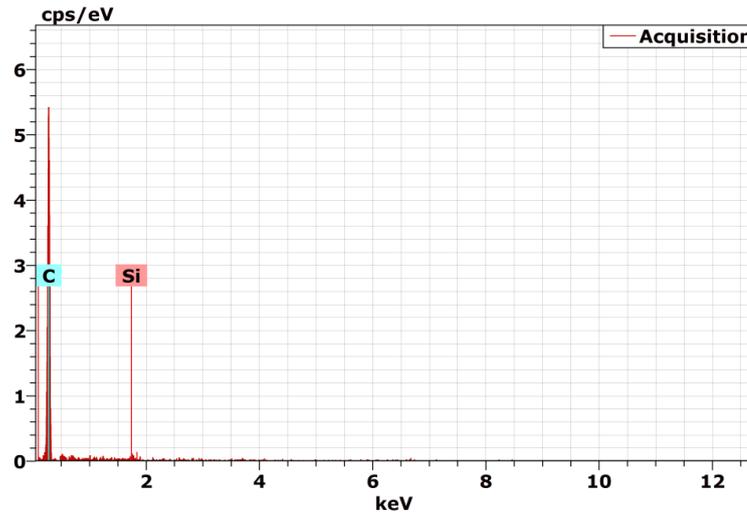
Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie(EDX) ont été faites pour identifier les phases cristallines présentes dans le film de carbone amorphe déposé ainsi que sa composition chimique.

La **figure IV-4** montre le diffractogramme en mode rasant du film de carbone déposé sur les nanofils de silicium. Elle révèle la présence d'une phase amorphe qui est située à  $2\theta=23^\circ$  qui correspond au carbone graphitique. Ce résultat est similaire avec ceux publiés dans la littérature [18-19]. Par ailleurs, on note la présence de trois pics de diffraction de carbone : l'un situé à  $2\theta=39.8^\circ$  avec un petit déplacement, il est attribué au plan (100) du graphite. Un deuxième pic en position  $47.48^\circ$  qui correspond aux plans (101) du graphite, et l'autre à  $2\theta=88.01^\circ$  qui est attribué aux plans (311) du diamant selon les cartes JCPDS (N° 002-0456) et (N° 00-001-1249). Il apparaît aussi le pic du substrat de silicium qui est situé à  $2\theta=56.35^\circ$  assigné aux plans cristallographiques (100).



**Figure IV-4** : Diffractogramme en mode rasant du film DLC déposé sur les nanofils de silicium (DLC/NFSis-60min) dans un bain électrolytique du DMSO maintenu à une température de  $70^\circ\text{C}$  pendant 1h.

La composition chimique du film DLC est déterminée par la microanalyse en dispersion d'énergie (EDX), elle est illustrée sur la **figure IV-5**. Les résultats de l'analyse EDX montre que notre film est constitué essentiellement de carbone (C) avec un pic intense et de silicium avec un pic de faible intensité.



**Figure IV-5** : Spectre EDX du film DLC déposé sur les nanofils de silicium (DLC/NFSis-60min) dans un bain électrolytique du DMSO pendant 1h.

Le **tableau IV-1** présente le pourcentage atomique et massique des éléments qui constituent le film DLC obtenu par l'analyse EDX.

Élément	C (at.%)	Si (at.%)	C (wt.%)	Si (wt.%)	$\frac{C}{Si}$
DLC/NFSis-60min	91.35	8.65	81.87	18.13	10.56 (at. %), 10.031(wt.%)

**Tableau IV-1** : Pourcentages atomique et massique des éléments qui constituent le film DLC, déposé par électrophorèse sur les nanofils de silicium (DLC/NFSis-60min) dans un bain électrolytique du DMSO pendant 1h, obtenu par l'analyse EDX.

#### IV.4. Effet des paramètres de synthèse sur les différentes propriétés du film de DLC

##### IV.4.1. Effet de la longueur des nanofils de silicium sur les différentes propriétés du dépôt de carbone de type DLC

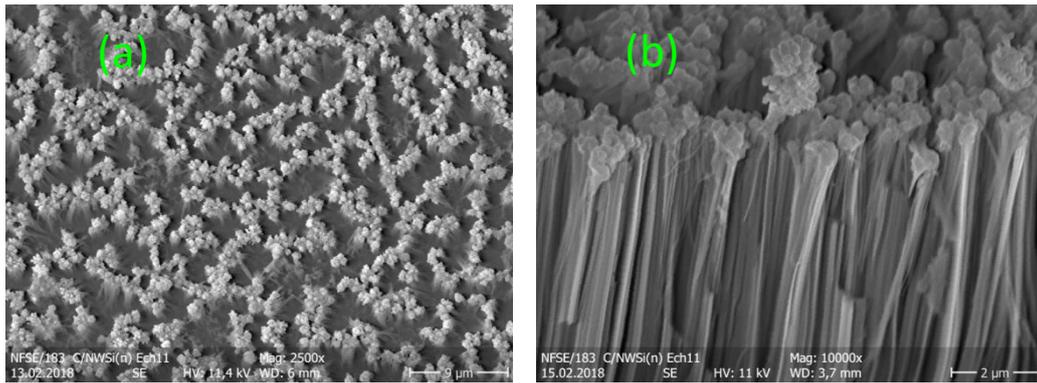
Nous avons étudié l'effet de la longueur des NFSis c'est-à-dire le temps de gravure chimique assistée par l'argent en une seule étape sur les propriétés morphologiques, structurales et électrochimiques des films DLC déposés par électrophorèse. Le processus de dépôt a été effectué pendant deux heures. Le système de gravure chimique et de dépôt électrophorétique sont décrit dans le chapitre II.

#### IV.4.1.1. Propriétés morphologiques

La **figure IV-6** illustre les images MEB du film DLC déposé par électrophorèse sur des nanofils de silicium obtenus par gravure dans la solution de 50 mM AgNO<sub>3</sub>-5M HF-H<sub>2</sub>O pendant 10 min à 55°C.

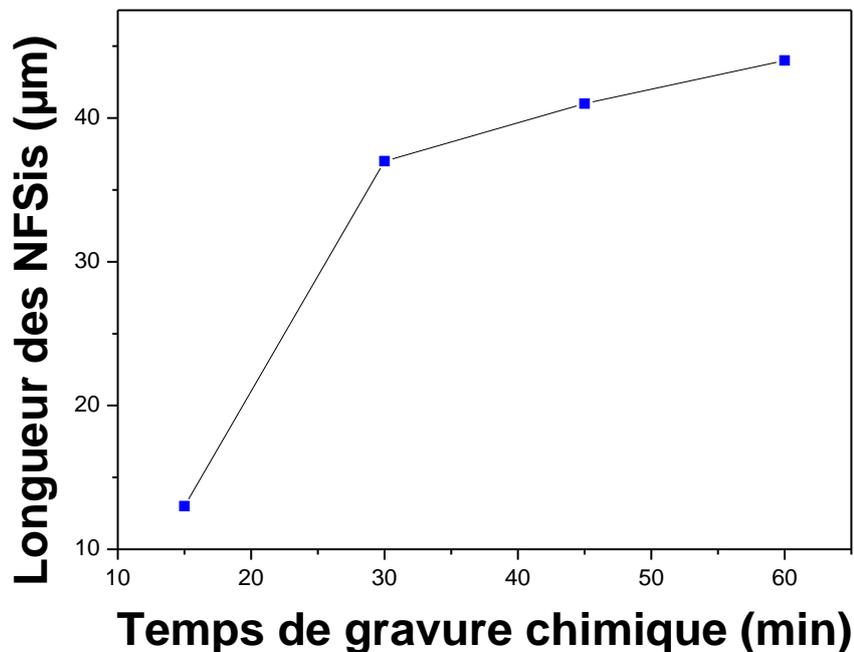
On constate que la couche de carbone est déposée sur la surface et surtout aux sommets des nanofils de silicium sous forme de particules. Nous remarquons également que la croissance de plusieurs nanoparticules de carbone voisines a permis de former des clusters de forme bien définie. L'image MEB en plan (**Figure IV-6a**) permet de remarquer que le film DLC s'est déposé d'une manière uniforme sur toute la surface de la couche des nanofils obtenus par gravure chimique pendant 10 min (NFSis-10min). L'observation au MEB en section transversale (**Figure IV-6b**), indique que le dépôt n'est pas uniforme le long des nanofils et il se produit surtout sur ses extrémités on ne dépassant pas une profondeur de 1.5µm alors que la longueur des nanofils est autour de 11.5µm. De plus, on constate d'après ces images que le processus d'électrophorèse ne cause aucun dommage aux nanofils de silicium. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par **Devarapalli et al. [20]**, qui ont remarqué que le dépôt de carbone par voie hydrothermale n'a induit aucune attaque chimique des nanofils de silicium élaborés par gravure chimique assistée par métal. Ils ont étudié aussi l'effet de la longueur des nanofils de silicium sur les propriétés de la couche de carbone déposée par hydrothermale, ils ont constaté qu'au-delà de la longueur de 17µm, il n'y a pas une amélioration en terme de supercapacité.

On cite à titre de comparaison le travail de **Li et al. [21]**, qui ont également étudié les nanofils de silicium hydrogénés (H-NFSis) obtenus par gravure chimique assistée par métal en deux étapes et modifiés soit par une couche de diamant (D-NFSis) ou par graphène (G-NFSis) en utilisant la technique MPCVD. Ces nanostructures ont été développées pour une application dans la diffusion Raman améliorée en surface. Ils ont constaté que les composites G-NFSis présentent une stabilité élevée.



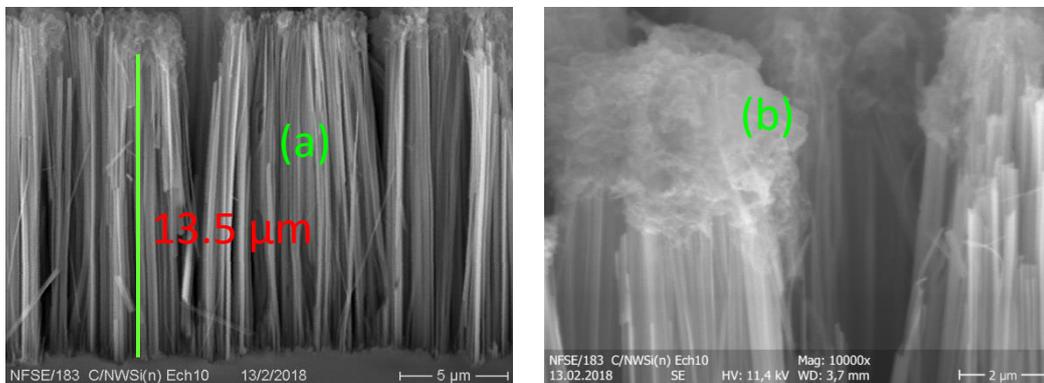
**Figure IV-6 :** Micrographies MEB en plan (a) et en coupe transversale (b) des nanofils de silicium, obtenus par gravure dans la solution 50 mM  $\text{AgNO}_3$ -5M  $\text{HF}$ - $\text{H}_2\text{O}$  pendant 10 min à  $55^\circ\text{C}$ , revêtus d'une couche de carbone déposée par électrophorèse dans un électrolyte de DMSO à  $70^\circ\text{C}$  sous une tension de 150 V pendant 2h.

Les figures **IV-8**, **IV-9**, **IV-10** et **IV-11** montrent des images MEB en plan et en section transversale des films de carbone déposés sur des nanofils de silicium obtenus par gravure chimique assistée par l'argent pendant respectivement 15 min, 30 min, 45 min et 60 min. On peut constater que plus le temps de gravure chimique augmente plus la longueur des nanofils de silicium augmente (voir la **figure IV-7**).

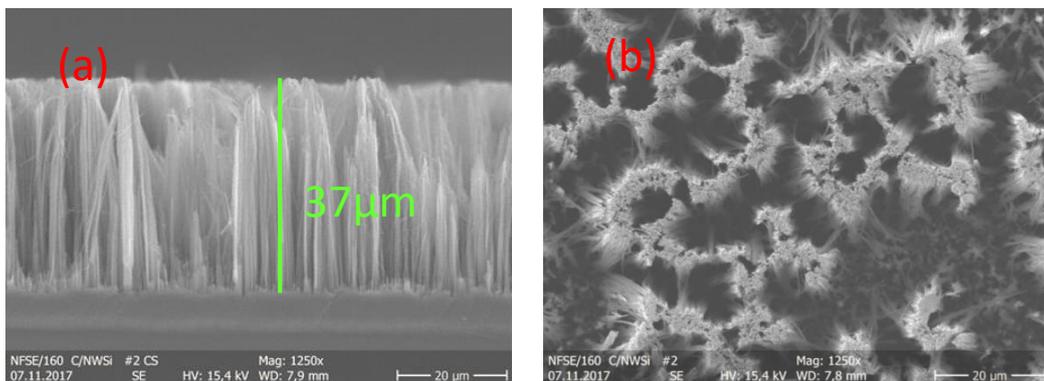


**Figure IV-7 :** Evolution de la longueur des NFSis en fonction du temps de gravure chimique.

La **figure IV-8** montre que les nanofils de silicium ont une longueur de l'ordre de  $13.5\mu\text{m}$  (**Fig. IV-8a**) et qu'ils n'ont subi aucun endommagement suite à l'opération du dépôt. Les **figures IV-8a et b** illustrent que le film de carbone se dépose essentiellement sur les extrémités des nanofils de silicium. Quand le temps de gravure augmente à 30 min, la longueur des nanofils devienne environ  $37\mu\text{m}$  comme le montre la **figure IV-9a**. Il peut être constaté que certains nanofils ont été attaqués qui peut être attribué à la durée importante de dépôt. Les images MEB de la **figure IV-9** révèlent que la surface des NFSis est revêtue d'une manière uniforme mais avec une faible concentration de carbone. Ceci peut être dû à la surface importante des nanofils développée pour un temps de gravure de 30 min comparé au cas précédent où le temps de gravure était de 15 min.

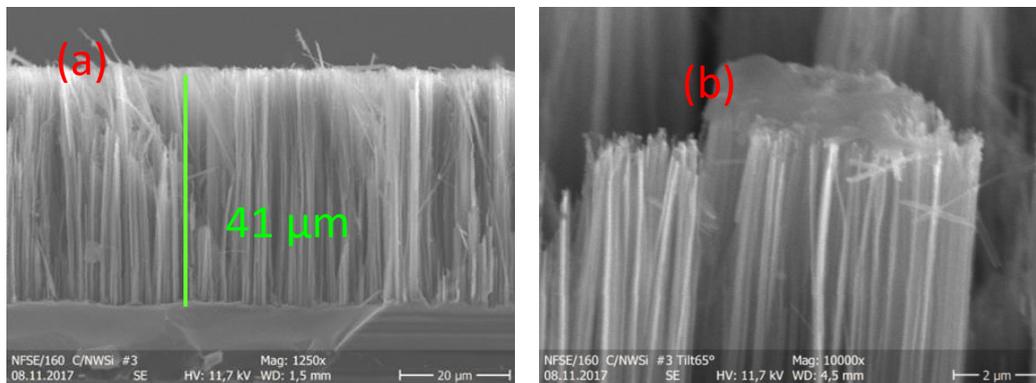


**Figure IV-8** : Micrographies MEB en section (a et b) des nanofils de silicium, obtenus par gravure dans la solution  $50\text{ mM AgNO}_3\text{-}5\text{M HF-H}_2\text{O}$  pendant 15 min à  $55^\circ\text{C}$ , revêtus d'une couche de carbone déposée par électrophorèse dans un électrolyte de DMSO à  $70^\circ\text{C}$  sous une tension de 150 V pendant 2h.



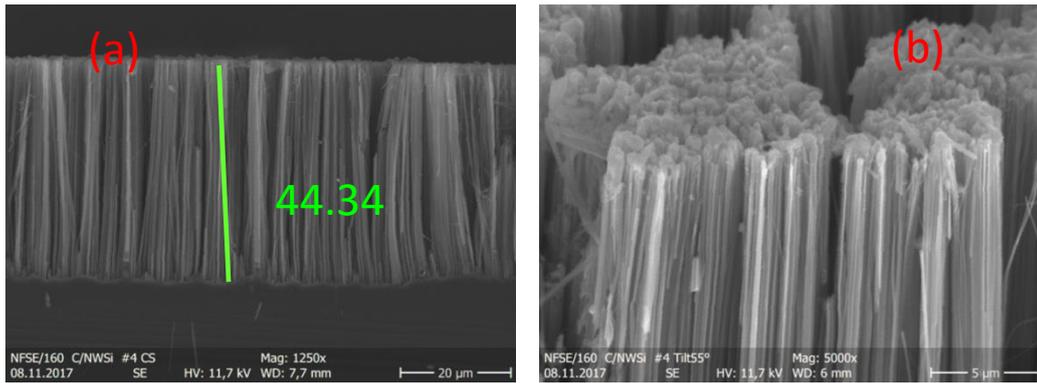
**Figure IV-9**: Micrographies MEB en section (a) et en plan (b) des nanofils de silicium, obtenus par gravure dans la solution  $50\text{ mM AgNO}_3\text{-}5\text{M HF-H}_2\text{O}$  pendant 30 min à  $55^\circ\text{C}$ , revêtus d'une couche de carbone déposée par électrophorèse dans un électrolyte du DMSO à  $70^\circ\text{C}$  sous une tension de 150 V pendant 2h.

La **figure IV-10a** montre que la longueur des nanofils augmente et devient environ  $41\ \mu\text{m}$  après une gravure de 45 min. Comme dans le cas précédent, le carbone a été déposé avec une faible concentration où on remarque l'absence totale de la formation des nanoparticules de carbone sur les sommets des nanofils. Il se dépose uniquement sous forme d'un film (**Fig. IV-10b**). Ceci est dû, comme il a été mentionné en haut, au fait que la surface développée par les nanofils a augmenté considérablement. L'augmentation du temps de gravure à 60 min a entraîné une augmentation de la longueur de nanofils de silicium qui devient autour  $44\ \mu\text{m}$  comme le montre la **figure IV-11a**. Les mêmes constatations peuvent être faites que dans le cas du dépôt d'un film de carbone sur les nanofils de silicium obtenus par gravure pendant 45 min.



**Figure IV-10:** Micrographies MEB en section (a et b) des nanofils de silicium, obtenus par gravure dans la solution  $50\ \text{mM}\ \text{AgNO}_3$ - $5\ \text{M}\ \text{HF}$ - $\text{H}_2\text{O}$  pendant 45 min à  $55^\circ\text{C}$ , revêtus d'une couche de carbone déposée par électrophorèse dans un électrolyte du DMSO à  $70^\circ\text{C}$  sous une tension de 150 V pendant 2h.

Il a été trouvé que le processus d'électrophorèse a diminué la longueur des nanofils, elle passe de  $62\ \mu\text{m}$  à  $44.34\ \mu\text{m}$ , de  $48\ \mu\text{m}$  à  $41\ \mu\text{m}$  et de  $38\ \mu\text{m}$  à  $37\ \mu\text{m}$  (correspondants aux temps de gravures respectivement de 60 min, 45 min et 30 min) après le processus électrophorétique de carbone. Ces résultats indiquent que plus on diminue le temps de l'attaque chimique, plus les nanofils sont mieux couverts par le dépôt de carbone sur leur longueur. C'est pour cette raison que dans la partie concernant l'étude de l'effet du temps de dépôt électrophorétique sur les propriétés morphologiques, chimiques et électrochimiques des nanofils de silicium, nous avons choisi un temps de gravure de 6 min.



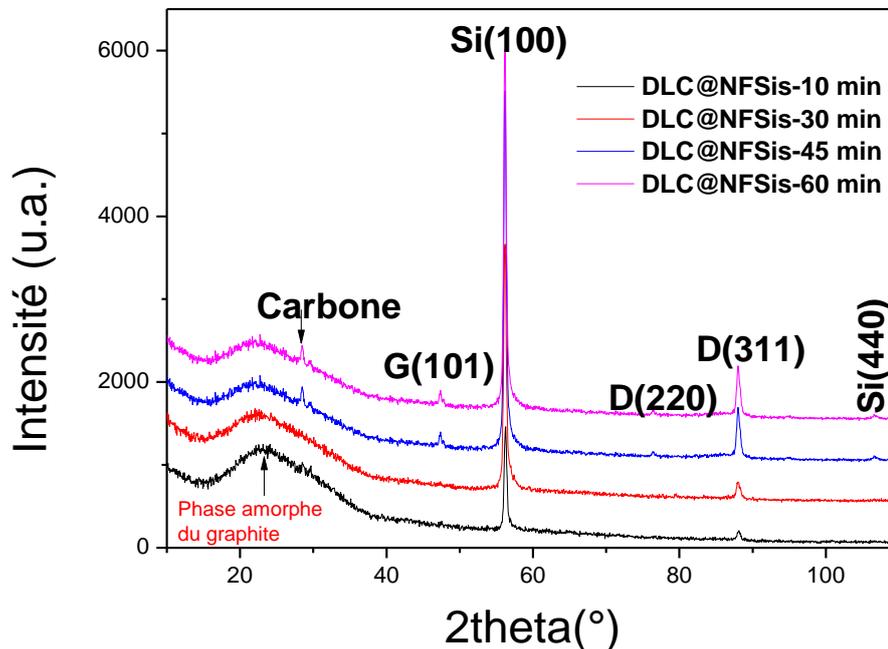
**Figure IV-11** : Micrographies MEB en section transversal (a et b) des nanofils de silicium, obtenus par gravure dans la solution 50 mM  $\text{AgNO}_3$ -5M HF- $\text{H}_2\text{O}$  pendant 60 min à 55°C, revêtus d'une couche de carbone déposée par électrophorèse dans un électrolyte du DMSO à 70°C sous une tension de 150 V pendant 2h.

#### IV.4.1.2. Propriétés structurales

L'étude structurale par diffraction de rayons X des films de carbone obtenus a été étudiée en incidence rasante. Les diffractogrammes de rayons X des films DLC déposés par électrophorèse à partir d'un bain électrolytique à base du DMSO dans lequel on a immergé l'électrode de travail (NFSis) et la contre-électrode à base de graphite pur et maintenu à une température de 70°C sous un potentiel de polarisation de 150V pendant 2 h. Nous avons utilisé des substrats de nanofils obtenus par gravure chimique assistée par l'Ag en une seule étape pendant différents temps. Les échantillons désignés ci-après dlc1, dlc2, dlc3 et dlc4 correspondent aux temps de gravure chimique de 10min, 30min, 45 min et 60min, respectivement. Les diffractogrammes des échantillons présentés dans la **figure IV-12**, révèlent la présence d'un pic caractéristique du substrat de silicium situé à  $2\theta = 58^\circ$  lequel est attribué aux plans (100). Par ailleurs, on remarque aussi la présence d'une bande large située à  $2\theta = 23^\circ$ , qui correspond à la phase amorphe du carbone graphitique. Ceci indique que les films de carbone déposés ne sont pas complètement cristallins.

On note aussi la présence d'un pic caractéristique de la phase graphitique sur tous les spectres situés à  $2\theta = 47.33^\circ$  assignés aux plans cristallins (101) du graphite selon la fiche JSPDS (N°002-0456) alors que les pics présents en position de  $2\theta = 76.34^\circ$  et  $2\theta = 88.14^\circ$  sont associés respectivement aux plans (220) et (311) de diamant comme indexés dans la carte JCPDS (N°00-001-1249). En plus, il existe un pic moins intense à  $2\theta = 30^\circ$  sur les diagrammes de dlc3, dlc4 qui correspondent au carbone [18] et un autre pic de faible intensité situé à  $2\theta = 106.40^\circ$

correspondant aux plans (440) du silicium selon la fiche JCPDS (n° 00-001-0791). Ces résultats sont similaires avec ceux obtenus par **Roy et al.** [22] où les films DLC ont été déposés par électrodéposition, à partir d'une solution aqueuse à base d'acide acétique et de l'eau, sur un substrat de verre revêtu par une couche de SnO<sub>2</sub>. Tandis que **Tran et al.** [19] ont étudié l'effet du dépôt du graphène modifiés par le MnO<sub>2</sub> sur les nanofils de silicium sur les propriétés électrochimiques dans le but de l'utiliser dans la fabrication des supercondensateurs.



**Figure IV-12 :** Diagrammes DRX des films DLC déposés sur des nanofils de silicium obtenus par gravure chimique assistée par l'Ag pendant différents temps : 10 min (dlc1), 30 min (dlc2), 45 min (dlc3) et 60 min (dlc4). Le dépôt de DLC a été effectué en utilisant un électrolyte de DMSO à 70°C sous une tension de polarisation de 150V pendant 2h.

Nous avons également remarqué que les intensités des pics D(311), G(101) et carbone augmentent avec l'augmentation de la durée de l'attaque chimique. Ceci suggère que les épaisseurs des films DLC augmentent lorsque le temps de gravure chimique passe de 10 min à 60 min. Il apparaît que ces pics sont plus intenses pour les films DLC déposés sur les nanofils de silicium obtenus par gravure chimique à partir de 30 min. Ceci est dû à la différence de la cristallinité.

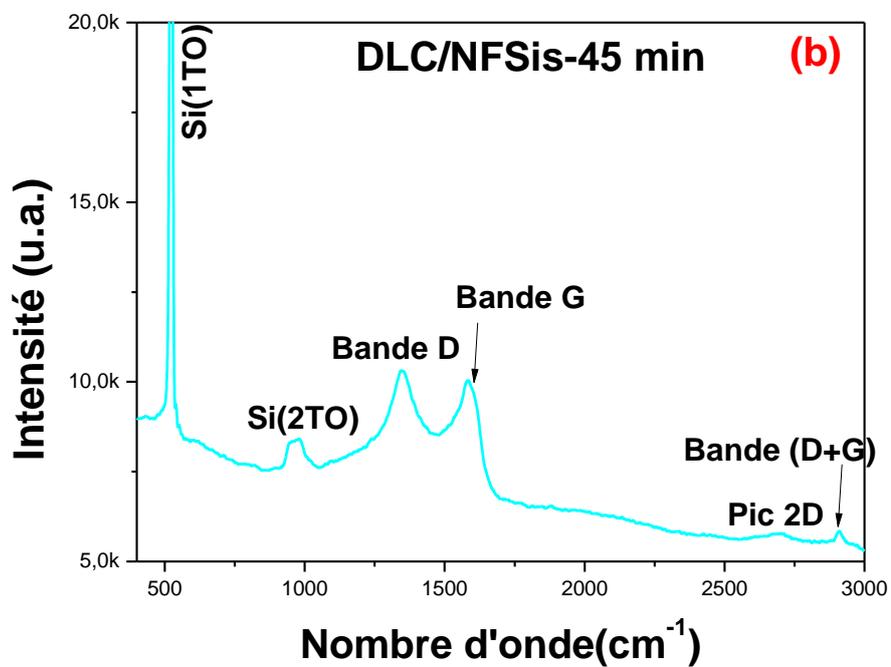
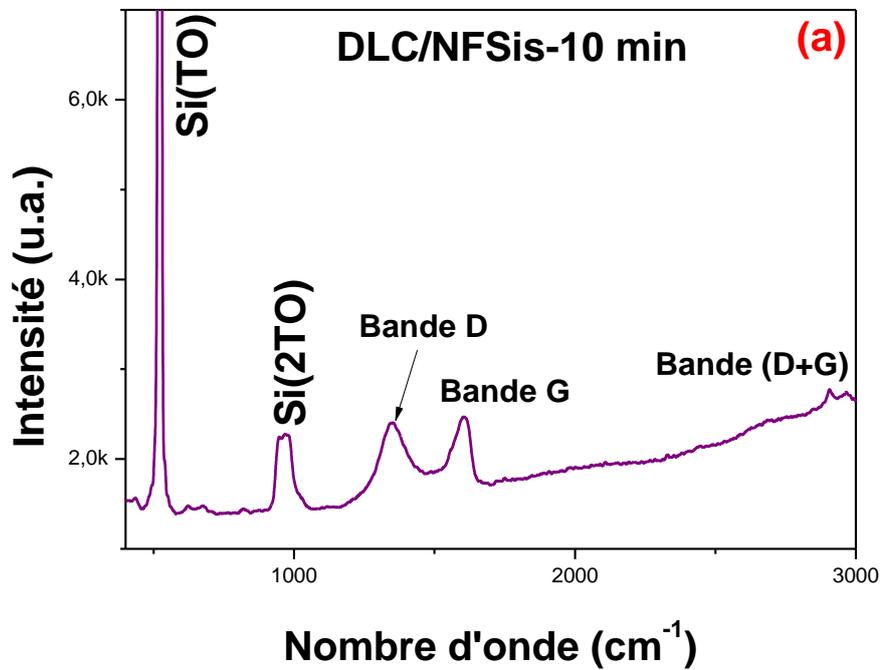
Comme nous avons observé dans l'étude morphologique citée précédemment que le carbone se dépose sur les nanofils de Si préparés pendant 30, 45 et 60 min sous forme d'un film et pas de formation de nanoparticules de carbone sur les sommets des nanofils. Ces résultats montrent que le temps de gravure chimique, en d'autres termes la longueur des nanofils, a un effet uniquement sur l'épaisseur du film DLC déposé. On peut conclure que les résultats de l'étude structurale sont en bon accord avec ceux de l'étude morphologique.

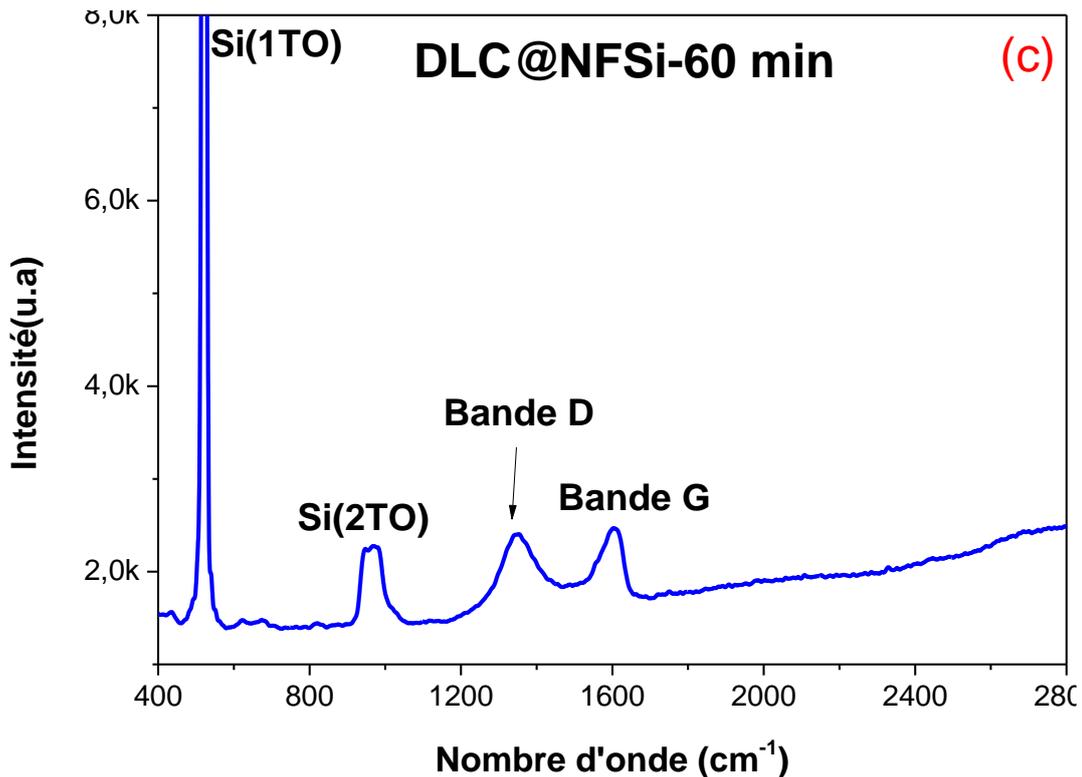
#### IV.4.1.3. Analyses par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée pour étudier la qualité des films DLC déposés. Elle est un outil très efficace et non destructif pour identifier les différents types de liaisons liées au carbone telles que les  $sp^2$  et  $sp^3$ . Elle est largement utilisée pour caractériser la structure des films DLC [23-24]. Les spectres Raman des films de DLC déposés par la méthode électrophorétique sur des nanofils de Si (**figure IV-13**) ont été obtenus en utilisant une source laser de longueur d'onde de 633 nm. Ces spectres présentent deux bandes à environ  $1345\text{ cm}^{-1}$  (bande D) et  $1603\text{ cm}^{-1}$  (bande G) pour les trois films de DLC déposés à partir du DMSO à  $70^\circ\text{C}$  pendant 2h sous une tension de polarisation de 150V. Ils ont été déposés sur des nanofils de silicium obtenus par gravure chimique pendant 10min (**figure IV-13.a**), 45min (**figure IV-13.b**) et 60 min (**figure IV-13.c**). On peut remarquer aussi la présence des bandes qui correspondent aux NFSis ; la première est située à  $520,3\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée à la diffusion du phonon transverse optique (TO) du premier ordre du silicium [25-27] tandis que la seconde est plus large et située à  $962,30\text{ cm}^{-1}$  attribué à la diffusion de deux phonons transverses et optiques (2TO) [28-29]. Ces résultats sont similaires avec ceux des travaux de recherche dédiés aux nanomatériaux à base de carbone. On peut citer à titre de comparaison les travaux de certains auteurs où ils ont trouvé que les bandes D et G sont situées respectivement dans la gamme de  $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  et  $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  [30-31].

La bande D est liée à la structure désordonnée ou à la structure du réseau  $sp^3$ , tandis que la bande G est liée au réseau qui est composé d'anneaux de carbone de type  $sp^2$  [31-32]. Il est important à noter que ces résultats confirment que les films de carbone obtenus par électrophorèse sont de type DLC. Ces résultats sont aussi en bon accord avec ceux publiés dans la littérature [7, 33-35]. En outre, on peut observer d'autres pics (D+G) du second ordre qui sont situés à  $2969,16\text{ cm}^{-1}$  (**figure IV-13.a**) et à  $2906,56\text{ cm}^{-1}$  (**figure IV-13.b**), en accord avec les travaux de Saito et al. [36] et avec ceux publiés dans les références [37-39].

Il apparaît également un pic 2D en position  $2696.86\text{ cm}^{-1}$  (voir **figure IV-1 3.b**), indiquant la présence de graphite dans les films DLC [37].





**Figure IV-13** : Spectres Raman des films DLC déposés par électrophorèse sous une tension de 150 V à partir d'une solution du DMSO à 70° pendant 2h sur des nanofils de silicium (NFSis) obtenus par gravure dans une solution de 50 mM AgNO<sub>3</sub>-5M HF-H<sub>2</sub>O à 55°C pendant : 10 min (a), 45 min (b) et 60 min (c).

#### IV.4.1.4. Etude électrochimique

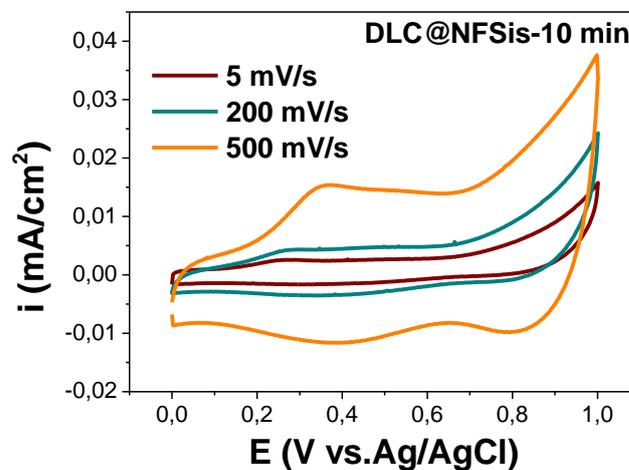
Les supercondensateurs sont considérés comme des dispositifs fiables pour le stockage d'énergie. Cependant, les supercondensateurs à base des nanostructures de silicium notamment les nanofils présentent certains inconvénients tels que l'instabilité dans le milieu électrolytique, l'oxydation du silicium en SiO<sub>2</sub> [40-41] et la faible capacité spécifique qui est de l'ordre des microfarads [42-44]. Dans le but d'améliorer les propriétés électrochimiques des nanofils de Si, les scientifiques ont proposé leurs modifications avec des nanoparticules soit à base des oxydes métallique tels que MnO<sub>2</sub> [45], TiO<sub>2</sub> [46] et RuO<sub>3</sub> [47] ou avec des nanomatériaux à base de carbone sous toutes ses formes notamment le graphène [48-49], le diamant [50], les nanotubes de carbone [51] et les polymères conducteurs [52-53].

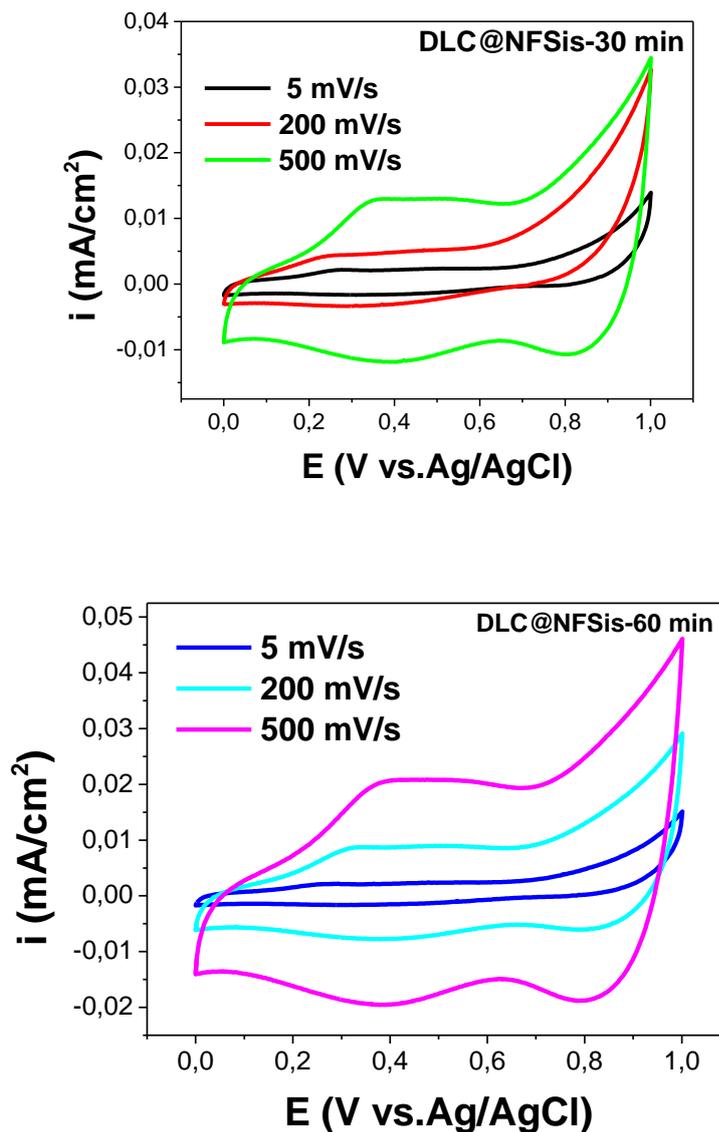
Notre travail porte sur la préparation des nanofils de silicium modifiés par un film DLC et leur utilisation comme électrode d'un supercondensateur. La **figure IV-14** illustre les courbes de voltammétrie cyclique (CV) des films DLC déposés sur les NFSis obtenus à

différents temps d'attaque chimique 10min, 30min et 60min dans un électrolyte de 0.5M LiClO<sub>4</sub>. Les échantillons correspondants désignés ci-après respectivement DLC-1, DLC-2 et DLC-3. Les courbes ont été tracées à différentes vitesses de balayage allant de 5 à 500 mV/s dans la fenêtre de potentiel électrochimique 0-1V. Ces Voltamogrammes présentent un comportement pseudo-capacitif comme il est noté sur les **figures IV-14.a, IV-14.b et IV-14.c**. Cette forme est conservée pour toutes les vitesses de balayage qui reflète la réversibilité de la réaction et une diffusion ionique plus rapide à l'interface électrolyte-électrode. Les valeurs de capacités spécifiques et les densités d'énergies calculées à partir des CV pour les électrodes en utilisant les formules (III.1) et (III.2) citées dans le chapitre III sont récapitulées dans le **tableau IV-2**.

Vitesse de balayage (mV/s)	Capacité spécifique (mF/cm <sup>2</sup> )			Densité d'énergie (mJ/cm <sup>2</sup> )		
	DLC-1	DLC-2	DLC-3	DLC-1	DLC-2	DLC-3
5	407.65	363.10	350.30	203.82	181.55	175.15
200	75.17	40.30	72.20	37.58	20.15	36.10
500	28.23	20.90	33.00	14.11	10.45	16.50

**Tableau IV-2** : Valeurs de la Capacité spécifique et de la densité d'énergie des électrodes DLC-1, DLC-2 et DLC-3 déterminées pour différentes vitesses de balayage en utilisant l'électrolyte de 0.5M LiClO<sub>4</sub>.

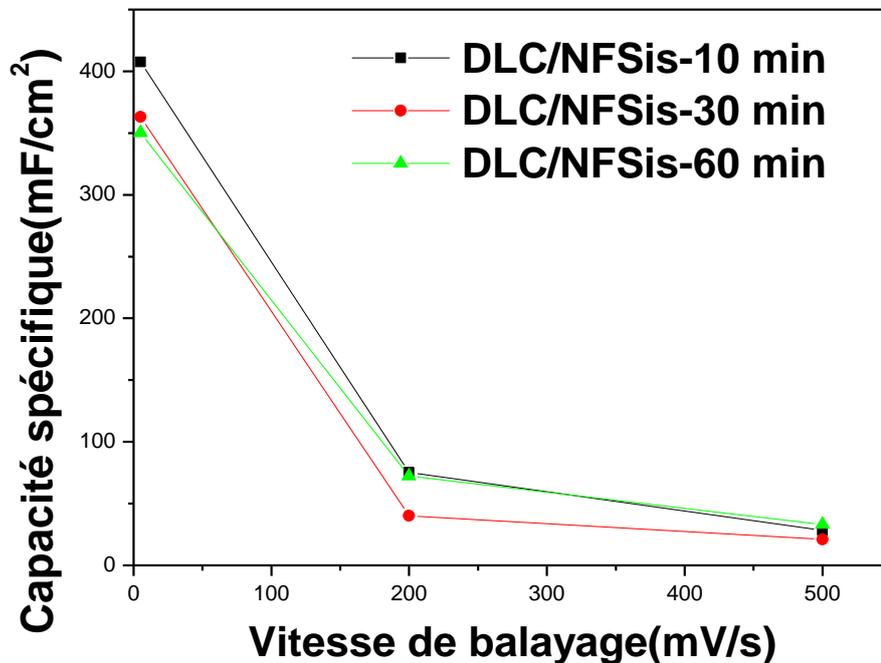




**Figure IV-14:** Voltamogrammes cycliques (CV) des électrodes des échantillons DLC-1, DLC-2 et DLC-3 dans un électrolyte de 0.5M LiClO<sub>4</sub> à différentes vitesses de balayage.

A partir des résultats du **tableau IV-2**, on note une diminution de la capacité spécifique de tous les échantillons en augmentant la vitesse de balayage. Les meilleures performances électrochimiques en termes de capacité et de densité d'énergie, ont été obtenues pour le film DLC déposé sur les nanofils de silicium préparés par gravure chimique pendant 10 min. Ceci peut être expliqué par la couverture uniforme des nanofils du silicium par le film DLC comme observé par le MEB. Par conséquent, on peut conclure que le temps de gravure chimique ou bien la longueur des nanofils de silicium a un effet important sur les propriétés morphologiques et électrochimiques. De plus, Ceci nous confirme qu'il y a une corrélation entre les résultats de l'étude électrochimique et ceux de l'étude morphologique.

L'évolution de la capacité surfacique en fonction de la vitesse de balayage est illustrée sur la **figure IV-15**. Elle montre que la capacité spécifique a diminué avec l'augmentation de la vitesse de balayage, ceci suggère que certaines parties de la surface des électrodes ne sont pas accessibles à des vitesses élevées de balayage. On peut également expliquer ce comportement par la limitation de la diffusion des ions de l'électrolyte dans la structure interne des électrodes et les pores d'où une interaction inefficace entre l'électrolyte et l'électrode. Ce phénomène a été bien expliqué dans la littérature [54-56]. Il est clair que l'échantillon DLC-1 a la capacité la plus élevée suivi, dans l'ordre, des échantillons DLC-2 et DLC-3.

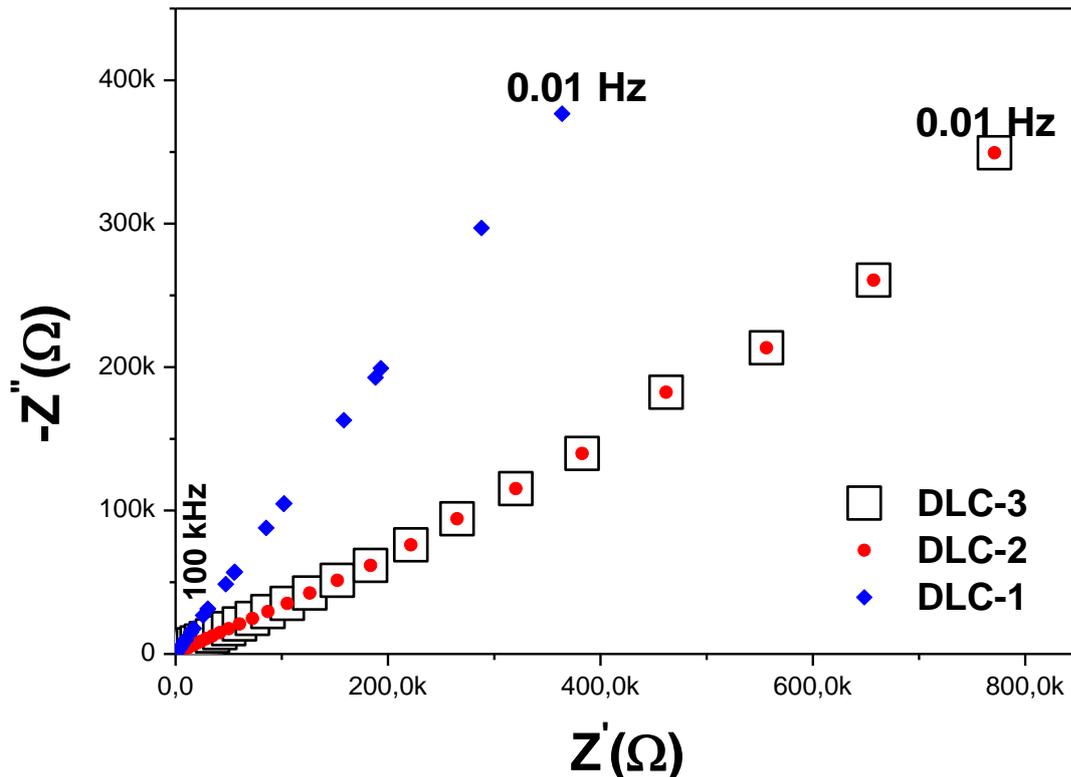


**Figure IV-15** : Variation de la capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage pour les échantillons DLC-1, DLC-2 et DLC-3.

Les diagrammes de Nyquist des trois échantillons sont montrés dans la **figure IV-16**, lesquels ont été enregistrés en utilisant un électrolyte de 0.5M LiClO<sub>4</sub> au potentiel OCP. Toutes les électrodes présentent la même forme de tracé de Nyquist, et qu'ils affichent un petit demi-cercle aux hautes fréquences. Cela peut être attribué à la résistance de transfert de charge et à la capacité de la double couche. Les diagrammes de Nyquist confirment que la couche de

DLC déposée sur les NFSis améliore la dynamique de diffusion des électrons puisque le plus petit rayon d'arc implique une résistance de transfert d'électrons plus faible.

De plus, on note que la courbe de l'électrode DLC-1 à basse fréquence devient linéaire et faisant un angle  $> 45^\circ$  avec l'axe des réels. Ceci est dû à son comportement plus capacitif que des autres électrodes (DLC-2, DLC-3). Ce résultat confirme ceux de l'étude de voltammétrie cyclique en terme de capacité spécifique.



**Figure IV-16:** Diagrammes de Nyquist des électrodes à base des films DLC déposés sur des nanofils de silicium obtenus par gravure chimique pendant 10 min (DLC-1), 30 min (DLC-2), et 60 min (DLC-3). Les mesures ont été effectuées dans un électrolyte de 0.5M  $\text{LiClO}_4$  à un potentiel OCP.

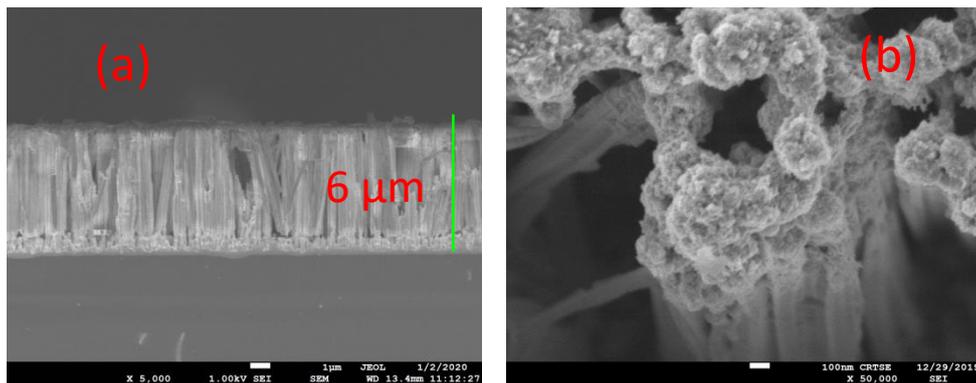
#### IV.4.2.Effet du temps de dépôt

Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'effet du temps de dépôt électrophorétique sur les différentes propriétés du film DLC déposé sur les NFSis. Comme mentionné plus haut, la couverture des nanofils de silicium dépend fortement du temps de gravure chimique c'est-à-dire de la longueur des nanofils du silicium. En effet, lorsque le temps de gravure chimique est trop élevé, la couverture des NFSis peut ne pas être complète.

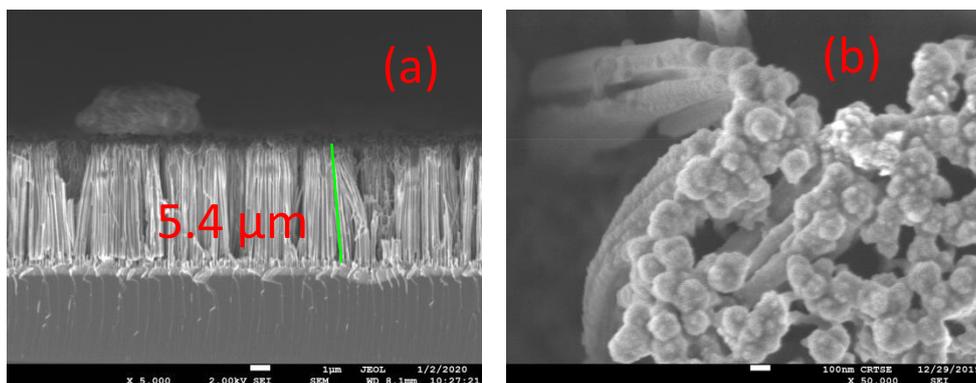
Pour cette raison dans cette partie, nous avons diminué le temps de gravure jusqu'à 6 min et on a varié le temps de dépôt pour voir son effet sur les différentes propriétés morphologiques, chimiques et électrochimiques des NFSis.

#### IV.4.2.1 Propriétés morphologiques

Les **figures IV-17 et IV-18** illustrent la morphologie des NFSis-6min modifiées par un film de carbone de type DLC déposé par électrophorèse pendant respectivement 1h et 2h.



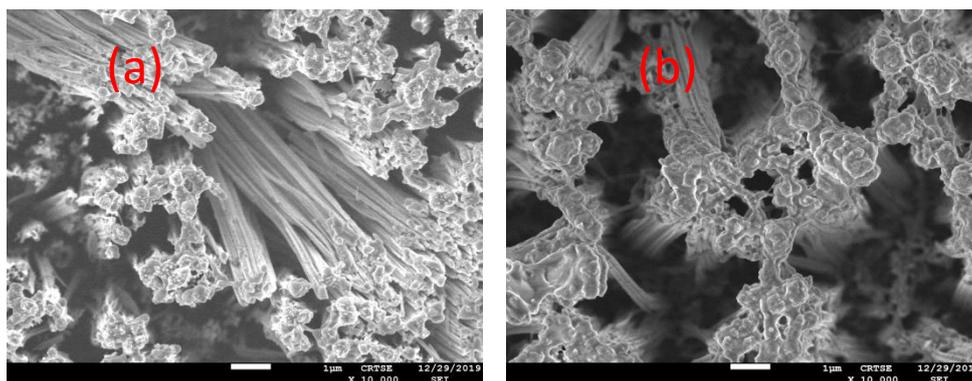
**Figure IV-17** : Micrographies MEB en section (a) et en plan (b) des NFSis obtenus par gravure dans la solution 50 mM  $\text{AgNO}_3$ -5M  $\text{HF-H}_2\text{O}$  à 55°C pendant 6 min revêtus d'une couche de carbone déposée à partir du DMSO à 70°C pendant 1h sous une tension de polarisation de 150V.



**Figure IV-18** : Micrographies MEB en section (a) et en plan (b) des NFSis obtenus par gravure dans la solution 50 mM  $\text{AgNO}_3$ -5M  $\text{HF-H}_2\text{O}$  à 55°C pendant 6 min revêtus d'une couche de carbone déposée à partir du DMSO à 70°C pendant 2h sous une tension de polarisation de 150V.

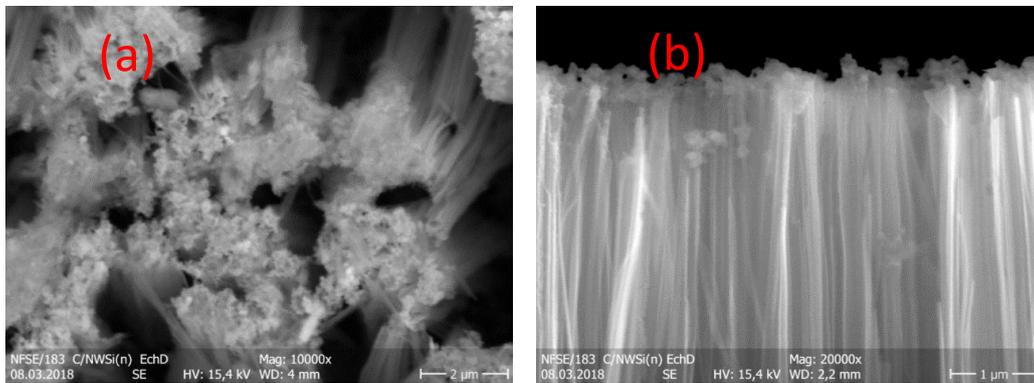
La **figure IV-17a** montre une image MEB en section des nanofils de silicium obtenus par gravure chimique assistée par l'argent pendant 6 min revêtus d'un film de carbone

électrodéposé pendant 1h à partir du DMSO. On remarque que les nanofils de silicium sont bien alignés verticalement d'une hauteur de  $\sim 6 \mu\text{m}$  et un diamètre de  $\sim 112 \text{ nm}$  (**figure IV-17.b**). Par ailleurs, on note aussi que les nanofils de Si sont bien couverts par le carbone sur toute sa longueur (**figure IV-17b**). Cependant, sur les sommets des NFSis, le carbone est déposé sous forme de nanoparticules. La même morphologie a été obtenue lorsque le temps de l'électrodéposition a augmenté à 2h sauf cette fois le diamètre moyen des nanofils devient plus grand autour de 160 nm. Ceci peut être dû à la couche de carbone qui devient plus épaisse pour une durée de dépôt de 2h (**figure IV-18**). Il peut être constaté que la densité des nanofils n'est pas affectée par le processus de l'électrodéposition pour les deux durées. Cela signifie que ils sont resté stable et ils ne se dissout pas durant le processus. Ces résultats sont similaires avec ceux du travail publié par **Toan et al.** [57], qui ont synthétisé une structure semblable à celle que nous avons obtenue. Ils ont modifiés des nanofils de silicium obtenus par gravure chimique assistée par métal par des nanowalls de graphène en utilisant la technique PECVD. Ensuite, ils ont été recouverts par la polyaniline (PANI) et utilisés en tant qu'électrode d'un micro-supercondensateur. Cette structure montre des performances électrochimiques  $10.8 \mu\text{Wh}/\text{cm}^2$  et  $0.78 \text{ mW}/\text{cm}^2$  en termes de densité d'énergie et de puissance, respectivement. **Soam et al.** [58] ont synthétisé des NFSis par la méthode VLS sur lesquels une couche de  $\text{MnO}_2$  a été déposée par électrophorèse. Ils ont constaté une bonne stabilité de performances électrochimiques dans une solution aqueuse de  $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$  avec une capacité spécifique de  $2.1 \text{ mF}/\text{cm}^2$ .



**Figure IV-19** : Micrographies MEB en plan (a et b) des NFSis obtenus par gravure dans la solution  $50 \text{ mM AgNO}_3$ - $5\text{M HF}$ - $\text{H}_2\text{O}$  à  $55^\circ\text{C}$  pendant 8 min revêtus d'une couche de carbone déposée à partir du DMSO à  $70^\circ\text{C}$  pendant 1h (a) et 2h (b) sous une tension de polarisation de 150V.

La **figure IV-19** montre des micrographies MEB des films DLC déposés par électrophorèse sur des NFSis obtenus par gravure chimique assistée par métal dans la solution chimique de 50 mM  $\text{AgNO}_3$ -5M  $\text{HF-H}_2\text{O}$  pendant 8 min à 55°C. Les dépôts ont été préparés à partir de la solution organique de DMSO pendant 1h (**Figure IV-19a**) et 2h (**Figure IV-19b**). Les images de la figure IV-19 montrent que les NFSis sont bien couverts par le carbone et que le dépôt sur les sommets des nanofils est plus important pour la durée de 2h de l'électrodéposition. La **figure IV-20** illustre des nanofils de silicium, obtenus par gravure chimique assistée par l'argent dans une solution chimique de 50 mM  $\text{AgNO}_3$ -5M  $\text{HF-H}_2\text{O}$  à 55°C pendant 15 min, revêtus d'une couche de carbone déposée par électrophorèse dans une solution de DMSO pendant 4 h.

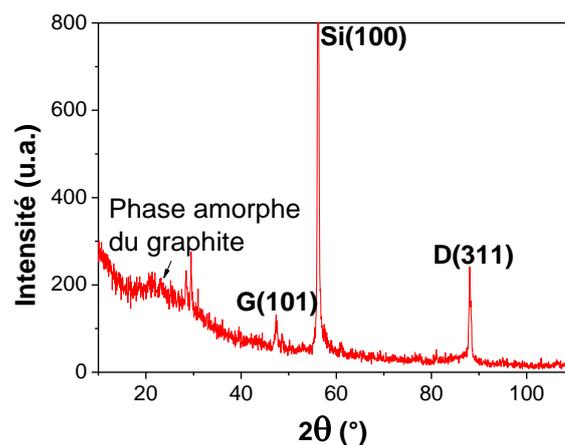


**Figure IV-20:** Micrographies MEB en section (a) et en plan (b) des NFSis obtenus par gravure dans la solution 50 mM  $\text{AgNO}_3$ -5M  $\text{HF-H}_2\text{O}$  à 55°C pendant 15 min revêtus d'une couche de carbone déposée à partir du DMSO à 70°C pendant 4h sous une tension de polarisation de 150V.

Les images MEB de la **figure IV-20** montrent que les NFSis sont couverts d'une couche de carbone. Sur leurs sommets, il peut être constaté la formation des nanoparticules (**Fig.IV-20**). Il apparaît dans ce cas que le carbone est déposé avec une faible concentration par rapport à une durée de 4h et en comparant avec les cas précédents. Ceci peut être attribué au fait que la longueur des nanofils dans ce dernier cas est plus grande donc une surface de contact avec l'électrolyte plus grande. Puisque la tension de polarisation a été fixée à 150 V, l'épaisseur de dépôt sera plus importante pour les échantillons ayant une surface de contact plus petite en d'autres termes ayant des nanofils de silicium courts. On peut conclure que la longueur des nanofils et le temps de dépôt du film de carbone ont un effet significatif sur l'épaisseur du film déposé.

#### IV.4.2.2 Propriétés structurales

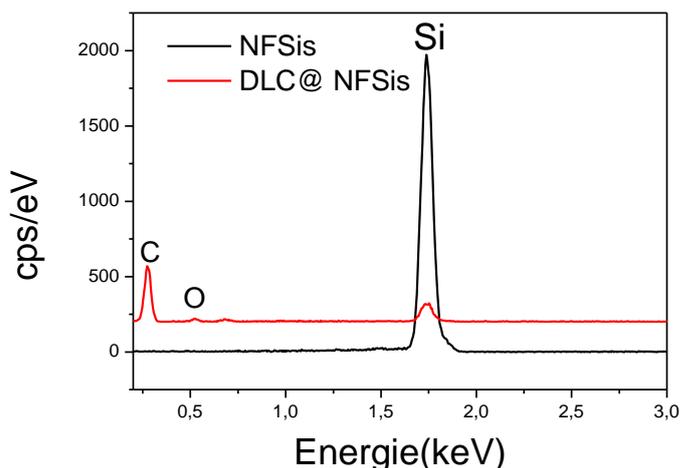
La structure des couches de carbone de type DLC a été étudiée par diffraction de rayons X en incidence rasante. Le film DLC a été déposé par électrophorèse pendant 4 h sur les nanofils de silicium obtenus par gravure chimique dans une solution de 50 mM  $\text{AgNO}_3$ -5M  $\text{HF-H}_2\text{O}$  à 55°C pendant 15 min. La **figure IV-21** présente un diagramme DRX du dépôt qui révèle l'apparition des pics liés à la présence de silicium, la phase de diamant et du graphite. Nous observons un pic très intense situé à  $2\theta = 56.47^\circ$  correspondant aux plans cristallographiques (100) du substrat de Si selon la fiche JCPDS (N° 00-001-0791) et une bande située à  $2\theta = 23.205^\circ$  indiquant la présence d'une phase amorphe graphitique en bon accord avec la littérature [29]. De plus, on note également la présence d'un pic à  $2\theta = 47.44^\circ$  qui est assigné aux plans cristallographiques (101) de graphite selon la fiche JCPDS (N° 002-0456) et un pic à  $2\theta = 88.39^\circ$ , qui est attribué aux plans cristallographiques (311) de diamant comme indexé dans la carte JCPDS (N° 00-001-1249). Ceci indique que les films déposés sont de type DLC, comme on l'a confirmé par les résultats de la spectroscopie Raman dans la partie précédente. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par **Pang et al.** [18]. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans la partie consacrée à l'étude de l'influence du temps de gravure (la longueur des nanofils de silicium). Ce qui nous permet de conclure que le temps de dépôt ou le temps de gravure chimique n'ont aucun effet sur les propriétés structurales du film DLC.



**Figure IV-21** : Diagramme DRX de film DLC déposé par électrophorèse à partir du DMSO à 70°C pendant 4 h sous une tension de polarisation de 150V sur des nanofils de silicium obtenus par gravure chimique pendant 15 min.

#### IV.4.2.3 Microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX)

La composition chimique du film DLC déposé par électrophorèse sur des nanofils de silicium est analysée par la microanalyse en dispersion d'énergie X (**Figure IV-22**) à une tension d'accélération des électrons de 10 kV.



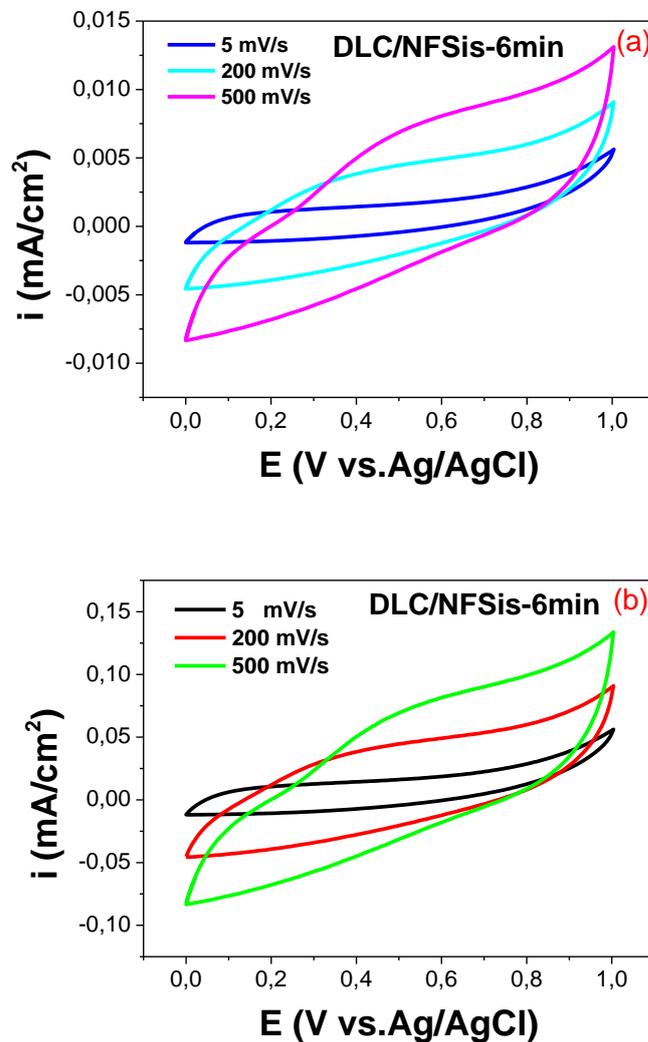
**Figure IV-22:** Spectres EDX des NFSis et un film DLC déposé par électrophorèse sur des NFSis- 15 min dans du DMSO à 70°C pendant 1h sous une tension de 150 V.

Le spectre (**Figure IV-22**) révèle que le silicium est l'élément principal qui constitue les NFSis. Cependant, après le dépôt du film de carbone, l'intensité du pic de Si diminuée et celle du carbone augmente significativement. Ceci indique que le film DLC déposé est suffisamment épais. On note également la présence d'un pic d'oxygène de très faible intensité qui peut provenir de l'oxyde natif formé à l'air libre lors du stockage des échantillons.

#### IV.4.2.4 Etude électrochimique

D'après l'étude morphologique sur l'effet de la longueur des nanofils de silicium, on a remarqué que pour les temps de gravure chimique inférieure à 10 min on obtient une bonne couverture avec une couche de carbone. Pour cela, on s'intéressa dans cette partie uniquement aux nanofils obtenus par gravure chimique pendant 6 min. Deux temps de dépôt électrophorétique ont été expérimentés à savoir 1h et 2h. L'étude électrochimique a été effectuée à l'aide des mesures de la voltammétrie cyclique (CV). Les courbes CV ont été enregistrées en utilisant une cellule électrochimique à trois électrodes et un électrolyte 0.5M

$\text{LiClO}_4$  dans une fenêtre électrochimique de 0 - 1V (par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl). Les résultats obtenus sont montrés sur la **figure IV-23**.



**Figure IV-23:** Voltamogrammes cycliques (CV) des NFSis obtenus par gravure chimique pendant 6 min revêtus par un film DLC électrodéposé pendant 1h (a) et 2h (b) mesurés à différentes vitesses de balayage en utilisant un électrolyte de 0.5M  $\text{LiClO}_4$ .

Les CV à différentes vitesses de balayage montrent une forme quasi rectangulaire avec une densité de courant plus grande par un facteur de 10 pour le film DLC obtenu pendant 2h (voir **figure IV-23.a et b**). Cette amélioration est due à la quantité importante de carbone déposé et à la bonne couverture des nanofils pour le temps de dépôt de 2 h comme observé par le MEB. Ceci est confirmé par les valeurs des capacités spécifiques et des densités d'énergies calculées selon les formules (III.1) et (III.2) mentionnées dans le chapitre III et récapitulés dans le **tableau IV-3** ci-dessous.

Vitesse de balayage & temps de dépôt (mV/s)	Capacité spécifique (mF/cm <sup>2</sup> )		Densité d'énergie (mJ/cm <sup>2</sup> )	
	1h	2h	1h	2h
5	503.12	1760	251.560	880
200	21.85	218.2	10.925	109.1
500	7.74	77.40	3.870	38.7

**Tableau IV-3** : Valeurs de la capacité spécifique et de la densité d'énergie, des NFSis revêtus d'un film DLC électrodéposé pendant 1h et 2h, déterminées pour différentes vitesses de balayage en utilisant un électrolyte de 0.5M LiClO<sub>4</sub>.

On constate que les capacités calculées pour le temps de dépôt du film DLC de 2h sont supérieures à celles pour le temps de dépôt d'1h. Cela signifie que le temps de dépôt du film DLC a un rôle crucial qui détermine les performances électrochimiques des nanofils de silicium. Par ailleurs, on n'observe ni des pics redox ni une déformation visible sur les courbes CV même à la vitesse de scan élevée de 500 mV/s. Ceci indique que le comportement est capacitif quasi-idéal. Ce résultat est similaire avec ceux rapportés dans la littérature [59]. Comme on peut voir, la capacité a diminué avec l'augmentation de la vitesse de balayage qui peut être attribué au fait qu'elle devient supérieure à la vitesse du processus d'adsorption/désorption ionique et de la diffusion de l'électrolyte dans les pores internes de l'électrode [50-60].

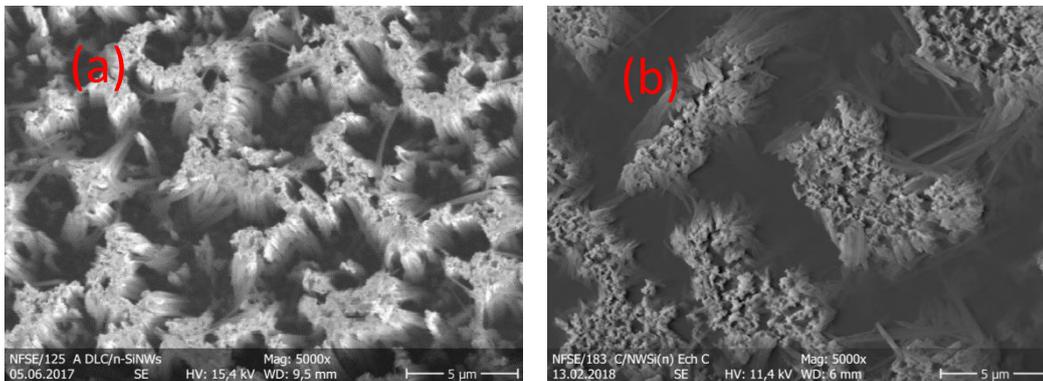
#### IV.4. 3 Effet du traitement thermique

Dans cette partie de travail, nous avons déposé un film de carbone sur les NFSis obtenus par gravure chimique pendant 6 min. Les conditions de dépôt et de gravure sont les mêmes que précédemment. Les échantillons ont été mis dans un four sous atmosphère d'azote.

La température a été montée de la température ambiante à 600°C avec une rampe de 35°C/min pendant 17 min. Avant refroidissement à la température ambiante, l'échantillon a été maintenu à 600°C pendant 2h.

#### IV.4. 3.1 Etude morphologique

La **figure IV-24a** illustre les micrographies MEB en plan des nanofils de silicium obtenu par gravure chimique assistée par l'argent dans la solution 50 mM AgNO<sub>3</sub>-5M HF-H<sub>2</sub>O pendant 6 min à 55°C revêtus d'un film de carbone électrodéposé à partir du DMSO à 70°C pendant 1h sous un potentiel de polarisation de 150V. On remarque que la morphologie de ces nanofils ne s'altère pas après un traitement thermique à 600°C pendant 2h (**figure IV-24b**) en indiquant une bonne stabilité thermique. Ce résultat est en bon accord avec ce rapporté par **Schüpfer et al. [61]** qui ont montré que les échantillons de type diamant traités thermiquement jusqu'à 700°C préservent leur structure de nanoparticule de diamant. D'autres études ont démontré également que le traitement thermique ne transforme pas les hybridations sp<sup>3</sup> en sp<sup>2</sup> c'est-à-dire en structure de carbone graphitique [62-63]. Cette transformation joue un rôle important dans l'amélioration de la conductivité électrique qu'on va la développer dans la partie étude des performances.

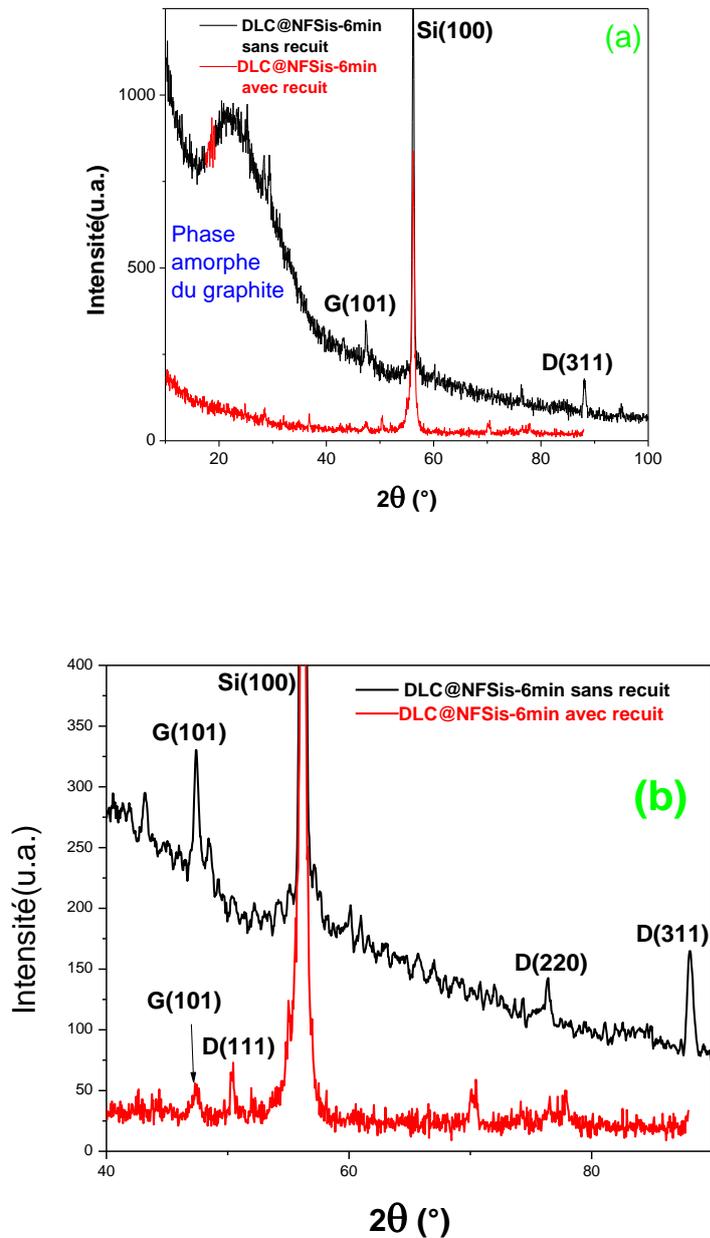


**Figure IV-24:** Micrographies MEB en plan (a et b) des NFSis obtenus par gravure chimique dans la solution 50 mM AgNO<sub>3</sub>-5M HF-H<sub>2</sub>O à 55°C pendant 6 min revêtus d'une couche de carbone déposée à partir du DMSO à 70°C pendant 1h sous une tension de polarisation de 150V. Les images (a) et (b) correspondent respectivement aux nanofils sans recuit et avec recuit à 600°C pendant 2h.

#### IV.4. 3.2 Etude structurale

L'étude des propriétés structurales du film DLC déposé par électrophorèse sur les nanofils de silicium avant et après un traitement thermique à 600°C a été effectuée par DRX.

Le diffractogramme des rayons X (**figure IV-25.a**) révèle que les films déposés sont composés essentiellement d'une phase amorphe graphitique avec une bande située à  $2\theta = 23.6^\circ$  et un pic à  $2\theta = 47.18^\circ$  correspondants aux plans G (101) selon la fiche JCPDS (N°002-0456).



**Figure IV-25** : Diagramme DRX des NFSis obtenus par gravure dans la solution 50 mM  $\text{AgNO}_3$ -5M  $\text{HF-H}_2\text{O}$  à 55°C pendant 6 min revêtus d'une couche de carbone déposée à partir du DMSO à 70°C pendant 1h sous une tension de polarisation de 150V. L'échantillon a été analysé avant et après avoir subi un recuit thermique à 600°C pendant 2h.

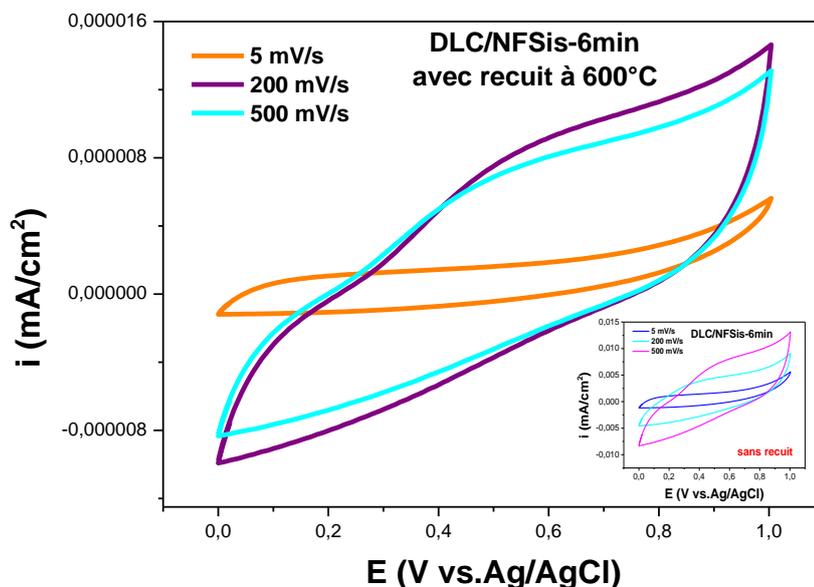
La **figure IV-25.b** montre l'agrandissement des pics situés dans la gamme de  $2\theta$  varie de 40° à 90°. On note la présence de deux pics de faible intensité situés à  $2\theta = 49.1^\circ$  et à  $2\theta = 74.28^\circ$  qui correspondent respectivement aux plans (111) et (220) de la phase diamant comme indexés par la fiche JCPDS (N°-001-1249) [59]. Par ailleurs, on observe un pic très intense situé à  $2\theta = 56.47^\circ$ , qui correspond aux plans cristallographiques (100) du substrat de Si selon la fiche JCPDS (N° 00-001-0791). On remarque également la présence d'un pic D(311) pour le cas du film DLC sans recuit comme identifié dans la carte JCPDS (N° 00-001-1249). De même, on note une légère diminution pour l'intensité des pics de G(101) et D(220) pour le film DLC obtenu après recuit. Ceci est dû peut être au début de changement de phase. L'analyse par DRX du film DLC déposé sur les NFSis suivi d'un traitement thermique à 600°C n'indique aucun changement de phase après recuit. Ceci indique que la température n'était pas suffisante pour la transformation des hybridations de  $sp^3$  en  $sp^2$  qui nécessite des températures bien plus élevées comme mentionné dans la littérature [61].

#### IV.4.3.3 Etude des performances électrochimiques

La **figure IV-26** montre les voltammétries cycliques enregistrées en utilisant un électrolyte de 0.5M  $\text{LiClO}_4$  à différentes vitesses de balayage, dans une fenêtre de potentiel électrochimique de 1V. Ces voltamogrammes montrent une forme quasi rectangulaire, jusqu'à une vitesse de balayage aussi élevée que 500 mV/s et absence de pic redox. Les valeurs de capacités et de densités d'énergie déterminées à partir de ces courbes sont listées dans le **tableau IV-4**.

Vitesse de balayage (mV/s)	Capacité spécifique ( $\text{mF}/\text{cm}^2$ )		Densité d'énergie ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	
	DLC@NFSis sans recuit	DLC@NFSis avec recuit	DLC@NFSis sans recuit	DLC@NFSis avec recuit
5	503.12	174.3	251.560	87.15
200	21.85	022.0	10.925	011.0
500	7.74 mF	07.3	3.870	03.60

**Tableau IV-4** : Valeurs de la capacité spécifique et de la densité d'énergie pour différentes vitesses de balayage de l'électrode à base du film DLC déposé sur des nanofils de silicium (DLC@NFSis-6min) avant et après traitement thermique à 600°C pendant 2h. L'électrolyte utilisé est 0.5M LiClO<sub>4</sub>.



**Figure IV-26**: Voltamogrammes cycliques CV à différentes vitesses de balayage d'une électrode à base du film DLC déposé sur des nanofils de silicium obtenus par gravure chimique pendant 6 min qui a subi un traitement thermique à 600°C pendant 2h. L'électrolyte utilisé est 0.5M LiClO<sub>4</sub>.

On remarque une diminution de la valeur de la capacité spécifique du film DLC après un traitement thermique. En effet, la capacité spécifique a diminué de 503.12 à 174.3 mF/cm<sup>2</sup> après un recuit thermique à 600°C (voir le **tableau IV-4**) pendant 2h pour la vitesse de balayage de 5 mV/s. Une étude plus détaillée est nécessaire pour connaître les causes de cette diminution.

Il est important à noter que l'électrode à base du DLC@NFSis présente de meilleures performances électrochimiques par rapport à celles de DLC@Si lesquels présentent respectivement une capacité spécifique de 17 et 503.12 mF/cm<sup>2</sup> pour une vitesse de balayage de 5 mV/s. Ces résultats indiquent que l'augmentation de la capacité spécifique est due essentiellement à l'augmentation de la surface spécifique. En plus, on peut conclure qu'un traitement à 600°C pendant 2h n'a pas amélioré les performances électrochimiques des

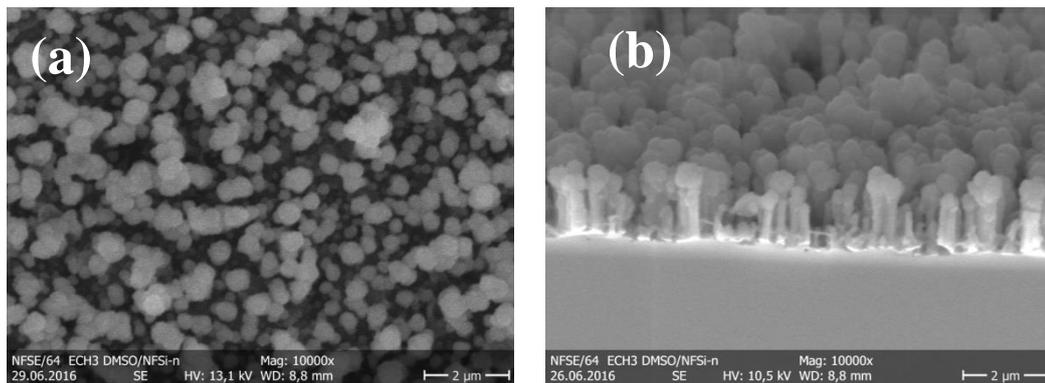
nanofils de silicium. Puisque cette température n'était pas suffisante pour la transformation les hybridations  $sp^3$  en  $sp^2$ , i.e. de carbone de type DLC en carbone graphitique laquelle peut améliorer la conductivité électrique des nanofils de silicium.

#### IV.5 Propriétés électrochimiques des NFSis et NFSis revêtus d'une couche de carbone

Cette partie est consacrée à l'étude comparative des propriétés électrochimiques des nanofils de silicium sans revêtement et ceux modifiés par le film DLC. Ceci nous permet de montrer bien le rôle joué par les nanofils de si et les films de carbone déposés sur les performances électrochimiques.

##### IV.5.1 Etude morphologique

La **figure IV-27** montre les micrographies MEB des nanofils de silicium obtenus par gravure dans la solution chimique de 50 mM  $AgNO_3$ -5M  $HF-H_2O$  à 55°C pendant 60 min , suivi d'un tapering dans la solution de 0.5M KOH puis revêtus d'une couche de carbone électrodéposé à partir du DMSO à 70°C sous un potentiel de polarisation de 150V pendant 3 h. Elle révèle que les nanofils sont totalement couverts par le film de carbone et sur leurs sommets des nanoparticules de carbone de forme sphérique sont déposées. De plus, il apparait clairement sur l'image MEB en section que les nanofils ont une longueur autour 2 $\mu$ m. Ceci indique que les nanofils ont été attaqués durant le processus de tapering et le dépôt électrophorétique. Ce type de morphologie a été déjà observé dans le travail publié par **Pandey et al. [64]**.

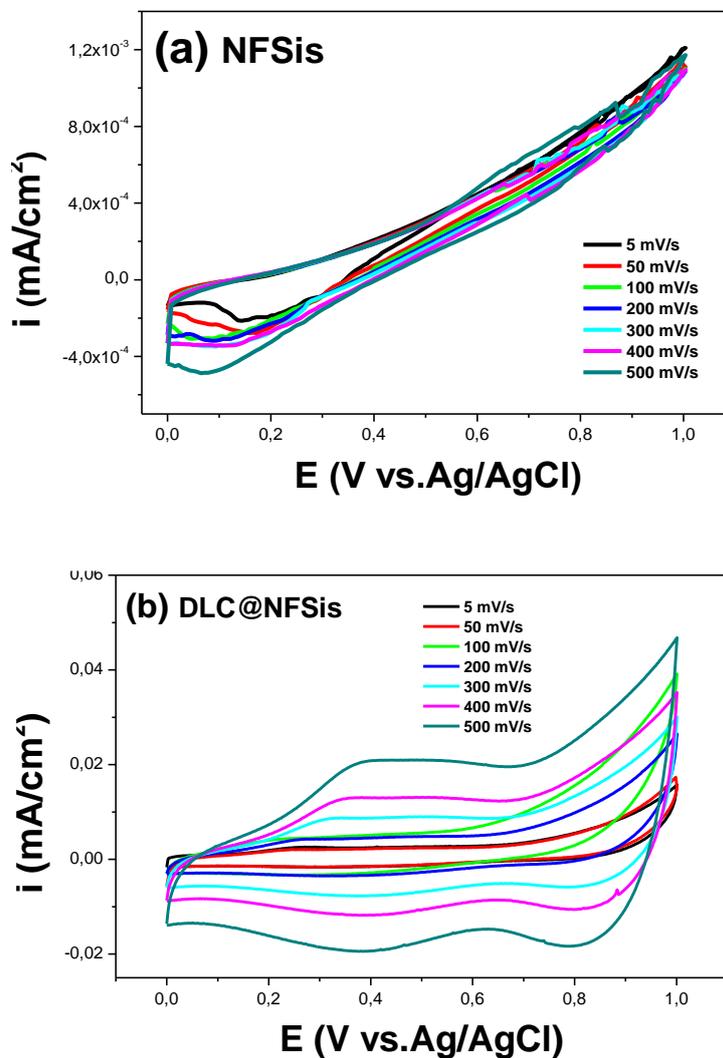


**Figure IV-27:** Images MEB en plan (a) et en section (b) des NFSis obtenus par gravure dans la solution 50 mM  $AgNO_3$ -5M  $HF-H_2O$  à 55°C pendant 60 min suivi d'un tapering dans 0.5M KOH puis revêtus d'une couche de carbone déposée à partir du DMSO à 70°C pendant 3 h sous une tension de polarisation de 150V .

#### IV.5.2 Etude des performances électrochimiques

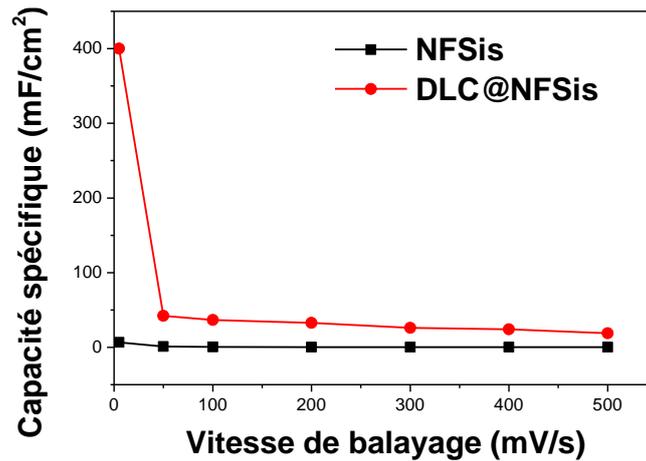
La **figure IV-28** montre les courbes de voltammétries cycliques (CV) des électrodes à base de NFSis et de DLC@NFSis enregistrées à différentes vitesses de balayage (5, 50, 100, 200, 300, 400 et 500 mV/s). Ces courbes présentent une forme d'un comportement pseudo-capacitif laquelle a été conservée pour toutes les vitesses de balayage.

Ceci indique la bonne réversibilité des réactions et une diffusion ionique plus rapide à l'interface électrolyte-électrode. En outre, il peut être constaté que les valeurs de la densité de courant de l'électrode DLC@NFSis sont plus élevées que celles de l'électrode NFSis pour les mêmes vitesses de balayage.



**Figure IV-28** : Courbes de voltammétrie cyclique des électrodes à base de NFSis (a) et de DLC@NFSis(b). Les mesures ont été enregistrées en utilisant un électrolyte de 0.5M  $\text{LiClO}_4$  à différentes vitesses de balayage dans la gamme de 5 à 500 mV/s.

Les valeurs de capacité spécifique et de la densité d'énergie calculées à partir des courbes CV sont listées dans le **tableau IV-5**. Elles ont été déterminées en utilisant les formules (III.1) et (III.2) cité dans le chapitre III. Il est clair que les électrodes à base de NFSis modifiés par le film DLC présentent des capacités spécifiques plus élevées par rapport à celles des NFSis. Ceci indique l'importance du film DLC déposé sur les NFSis où il a augmenté la capacité spécifique des nanofils de silicium. De même, on peut voir sur la **figure IV-29** que la capacité spécifique a diminué avec l'augmentation de la vitesse de balayage.



**Figure IV-29:** Capacité spécifique en fonction de la vitesse de balayage des NFSis et des NFSis revêtus d'un film de carbone. Les mesures ont été effectuées dans une solution aqueuse de 0.5M LiClO<sub>4</sub>.

Vitesse de balayage (mV/s)	Capacité spécifique		Densité d'énergie (mJ/cm <sup>2</sup> )	
	NFSis (μF/cm <sup>2</sup> )	DLC@ NFSis (mF/cm <sup>2</sup> )	NFSis	DLC@ NFSis
5	6.70	400	3.35	200
50	1.20	42.3	0.60	21.15
100	0.64	36.7	0.32	18.35
200	0.37	32.6	0.185	16.30
300	0.29	26.1	0.145	13.05
400	0.23	24.1	0.115	12.05

500	0.19	18.9	0.095	9.45
-----	------	------	-------	------

**Tableau IV-5** : Valeurs de la capacité spécifique et de la densité d'énergie des électrodes à base du film DLC déposé sur les NFSis et des NFSis calculées à partir des courbes CV.

De même, nous avons déterminé la capacité spécifique et la puissance à partir des courbes de charge/décharge illustrées sur les **figures IV-30.a** et **IV-30.b** en utilisant les formules suivantes [56,63] :

$$C_s = i / (A \times (dV / dt)) \quad (IV-1)$$

Où:

$i$  est le courant appliqué,

$dV$  est la fenêtre électrochimique,

$dt$  est le temps de décharge,

Et  $\frac{dV}{dt}$  : est la pente de la courbe de décharge.

$$P = \frac{E}{t} \quad (IV-2)$$

$E$  est la densité d'énergie déterminée à partir des courbes charge-décharge.

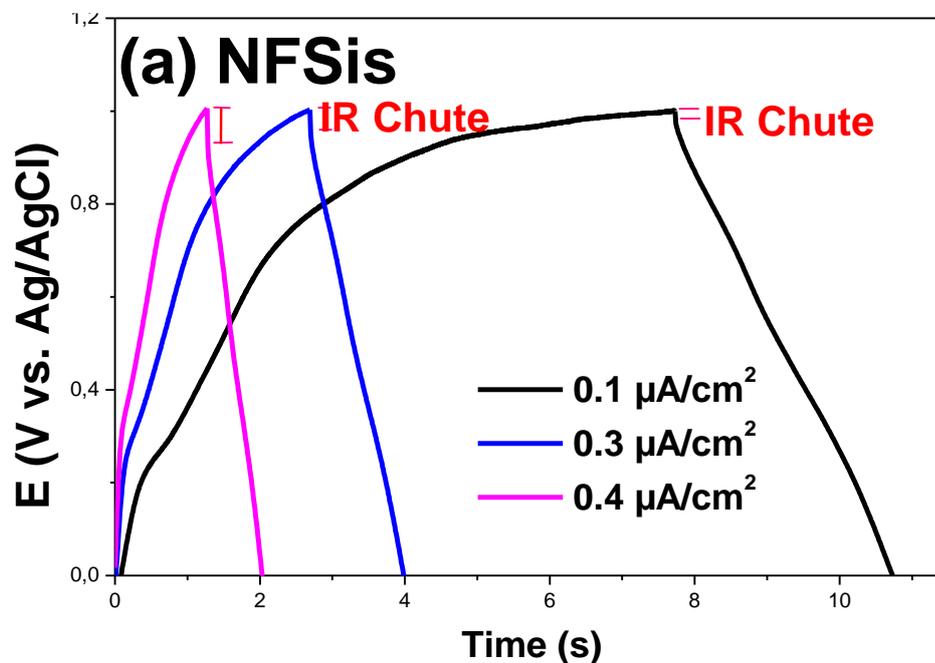
$t$  : le temps de décharge

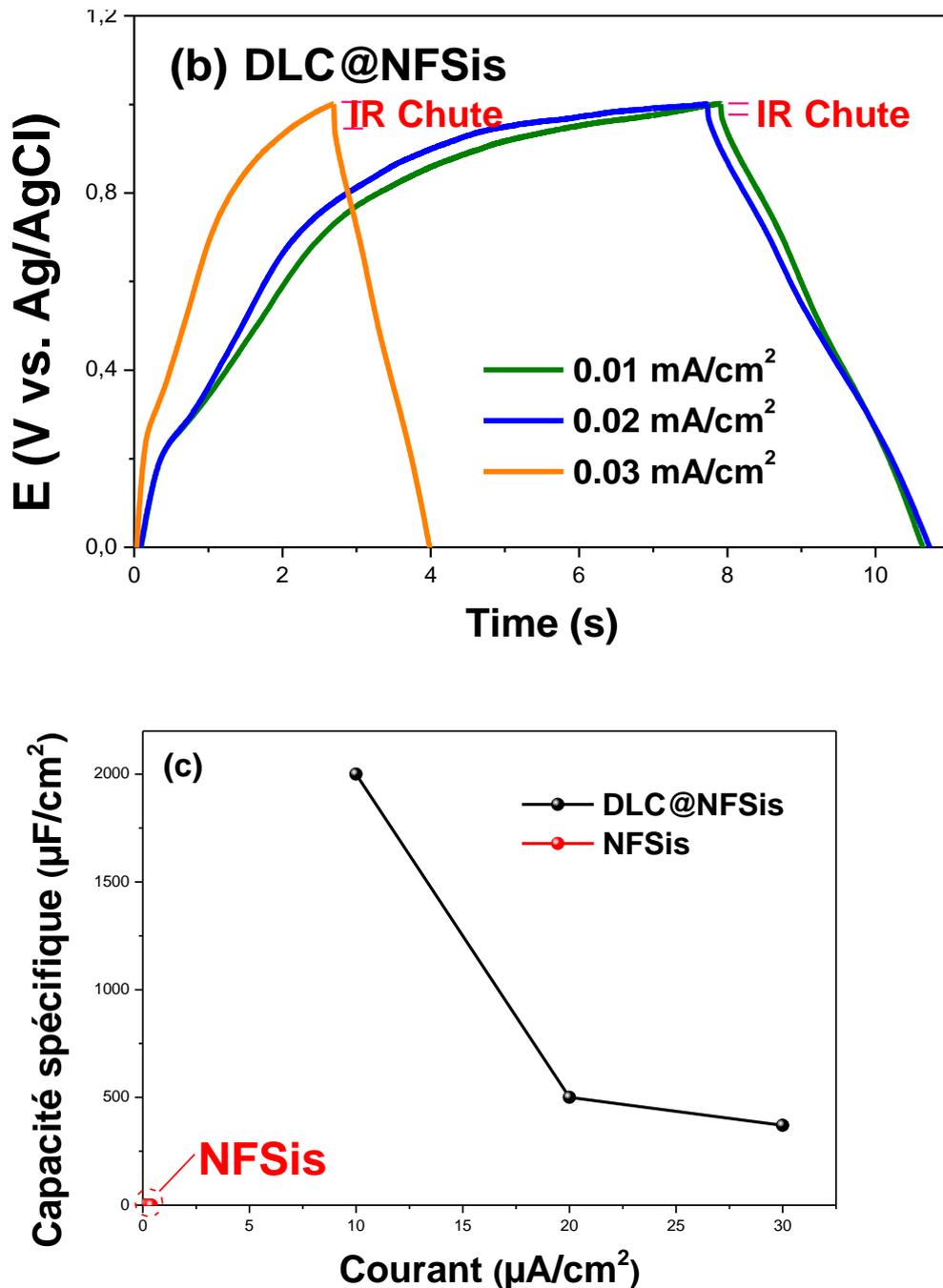
La densité d'énergie et la puissance spécifique sont données respectivement en Watt-heure/cm<sup>2</sup> et en mWatt/cm<sup>2</sup>. Les valeurs de capacité, densité d'énergie ainsi la puissance spécifique des électrodes NFSis et DLC@NFSis sont présentées dans le **tableau IV-6** ci-dessous.

NFSis				DLC@NFSis			
Courant (μA/cm <sup>2</sup> )	Capacité (μF/cm <sup>2</sup> )	Energie (μWatt heure/cm <sup>2</sup> )	Puissance (μWatt/cm <sup>2</sup> )	Courant (mA/cm <sup>2</sup> )	Capacité (mF/cm <sup>2</sup> )	Energie (mWatt heure/cm <sup>2</sup> )	Puissance (mWatt/cm <sup>2</sup> )
0.1	1.29	0.645	0.293	0,01	2.00	1.00	0.0011
0.3	0.419	0.2095	0.571	0.02	0.5	0.25	339.67
0.4	0.322	0.161	0.798	0.03	0.37	0.185	501.355

**Tableau IV-6:** Valeurs de la Capacité spécifique, de la densité d'énergie et de la puissance des électrodes à base des NFSis et DLC@NFSis calculées à partir des courbes GCD.

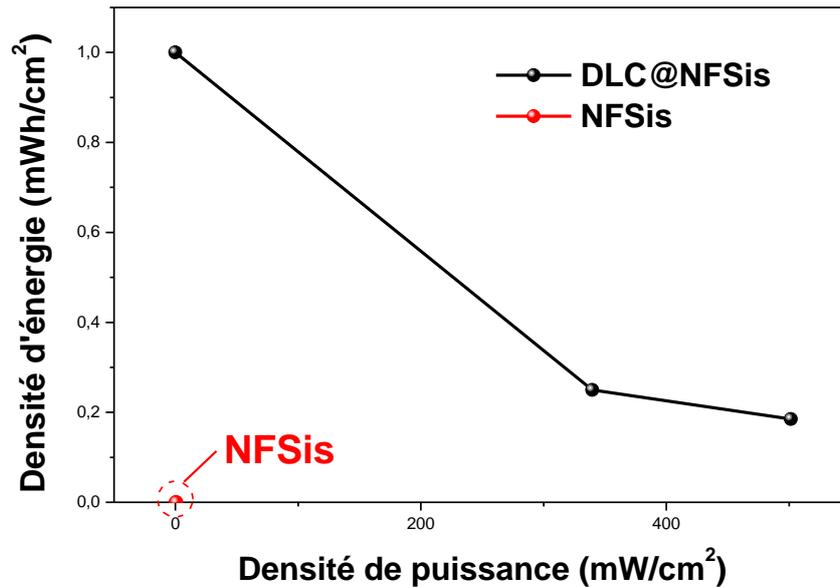
Le **tableau IV-6** indique que l'augmentation de la densité de courant entraîne la diminution de la capacité spécifique pour les deux électrodes. Comme on peut le voir sur la figure **IV-30.c** que l'ordre de grandeur du courant de charge-décharge est très grand pour l'électrode à base de NFSis revêtue par le film DLC que pour l'électrode à base de NFSis. Il est de l'ordre de Milli-Ampère (mA) et de Micro-Ampère ( $\mu\text{A}$ ) pour le premier et le second, respectivement. Cela peut être dû à la conductivité électrique élevée de la couche DLC. De plus, la chute IR est faible ( $\leq 0,01$  V) pour les deux électrodes, indiquant la bonne conductivité des électrodes.





**Figure IV-30:** Courbes galvanostatiques de charge/décharge (GCD) des NFSis (a) et des NFSis revêtus par le film DLC (b) enregistrées en utilisant un électrolyte de 0.5M LiClO<sub>4</sub> à différentes densités de courant. (c) Capacité spécifique calculée à partir des courbes GCD des deux électrodes en fonction de la densité de courant.

La **figure IV-31** montre le diagramme de Ragone des électrodes NFSis et NFSis revêtus d'une couche de carbone DLC. On constate que la densité d'énergie est plus élevée, de l'ordre de 1mJ/cm<sup>2</sup>, pour l'électrode DLC@NFSis. Alors qu'elle est de l'ordre de micro-joule (μJ/cm<sup>2</sup>) pour l'électrode NFSis.



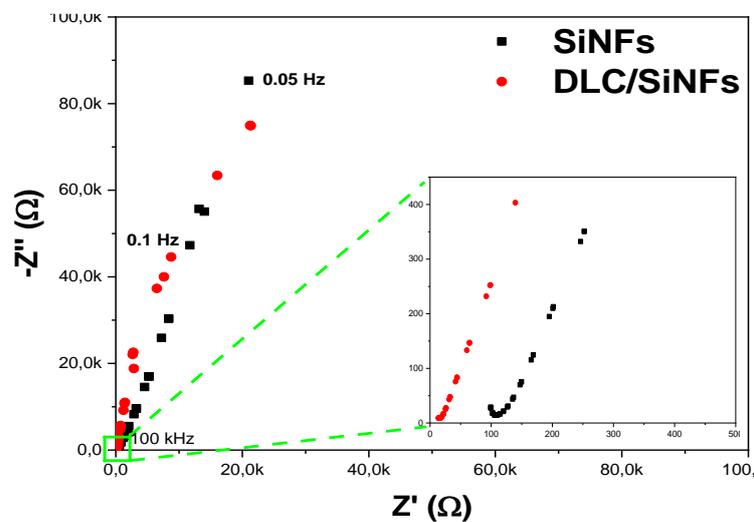
**Figure IV-31:** Diagramme de Ragone des électrodes de NFSis et DLC@NFSis pour une application en supercapacité.

Le **tableau IV-7** donne une comparaison entre les performances électrochimiques de nos électrodes et ceux de la littérature en termes de capacité. Il apparaît que l'électrode à base de DLC@NFSis présente une meilleure capacité spécifique par rapport aux autres nanostructures de Si modifiées par d'autres types de carbone notamment le diamant, le carbone glucose ainsi que celle du substrat de silicium revêtu d'un film DLC.

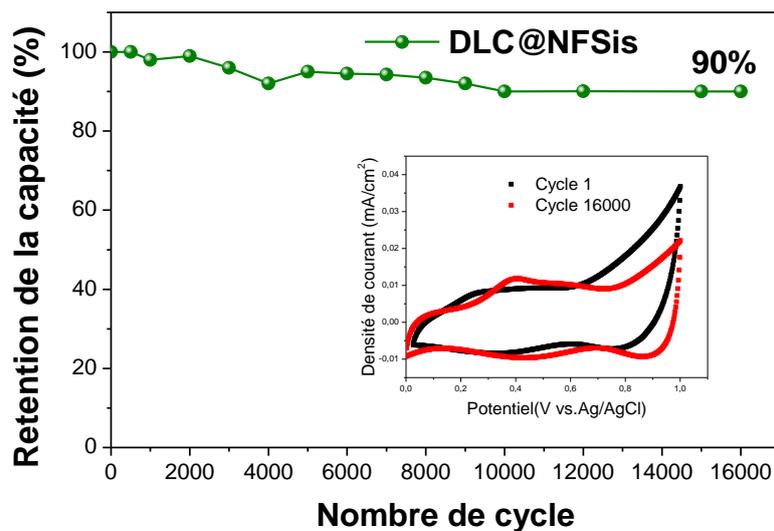
Type d'électrode	Capacité (mF/cm <sup>2</sup> )	Référence
DLC@Si	17(5 mV/s)	[9]
DLC@NFSis	400 (5 mV/s), 2 (0.01mA /cm <sup>2</sup> )	notre travail
Glucose carbon-NFSis	25.64 (0.1mA /cm <sup>2</sup> )	[19]
Diamond- NFSis	0.60 (2 mA /cm <sup>2</sup> )	[50]
Diamond- NFSis	105. μF (1 V/s)	[65]
Boron-doped diamond /Si	25.48 (10 mV/s),	[59]

**Tableau IV-7 :** Comparaison des valeurs de capacité spécifique de différentes électrodes à base de NFSis revêtus d'un film de carbone.

La **figure IV-32** illustre les tracés de Nyquist des électrodes NFSis et DLC@NFSis enregistrés en utilisant un électrolyte de 0.5M LiClO<sub>4</sub> au potentiel OCP. Les deux électrodes présentent la même forme de tracé qui affiche un petit demi-cercle aux hautes fréquences. Cela peut être attribué à la résistance de transfert de charge et à la double couche. Elle indique également que le film DLC améliore la dynamique de diffusion de charge des électrons puisque le plus petit rayon de l'arc implique une résistance de transfert des électrons la plus faible. La ligne inclinée aux basses fréquences faisant un angle > 45° avec l'axe des réels est due à la diffusion des ions à l'interface électrode-électrolyte en indiquant un comportement capacitif. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature [66-67].



**Figure IV-32:** Tracés de Nyquist des électrodes de NFSis et de DLC@NFSis enregistrés en utilisant un électrolyte de 0.5M LiClO<sub>4</sub> au potentiel OCP.



**Figure IV-33** : Test de la durée de vie de l'électrode DLC@NFSis et courbes de voltammétrie cyclique du premier et du 16000 ème cycle. Le test a été effectué dans un électrolyte 0.5M LiClO<sub>4</sub> à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

La stabilité de cyclage de l'électrode DLC@NFSis est montrée sur la **figure IV-33**. Comme il peut être constaté que l'électrode conserve jusqu'à 90% de la valeur de sa capacité initiale après 16 000 cycles dans la fenêtre électrochimique 1V. En outre, le léger changement de la forme des courbes CV avant et après 16000 cycles observé dans l'encart de la **figure IV-33** indique une bonne stabilité des électrodes DLC@NFSis dans l'électrolyte 0,5 M LiClO<sub>4</sub>. Une telle stabilité de cyclage permet d'utiliser ce type d'électrode pour la fabrication de micro-supercondensateurs.

Comme nous avons montré dans le troisième chapitre que l'électrode DLC/Si présente une stabilité électrochimique avec une rétention d'environ 95% après 4000 cycles. Donc, on peut confirmer que la nanostructuration de la surface du silicium joue un rôle important pour l'amélioration des performances électrochimiques.

#### IV.6. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la synthèse et à la caractérisation des films de DLC déposés sur des nanofils de silicium par une méthode électrophorétique en utilisant le DMSO comme source de carbone. Nous avons étudié l'effet de plusieurs paramètres à savoir le temps de gravure chimique, le temps de dépôt électrophorétique ainsi le traitement thermique sur les différentes propriétés telles que morphologiques, structurales et électrochimiques.

L'étude morphologique nous a indiqué que plus on diminue le temps de l'attaque chimique, plus les nanofils sont mieux couverts par le dépôt du carbone. Les résultats de la DRX montrent que le temps de gravure chimique n'a aucun effet sur les propriétés structurales des films DLC. De même les analyses de spectroscopie Raman confirment que les films de carbone obtenus par électrophorèse sont de type DLC. De plus, à partir de l'étude électrochimique nous avons démontré que film DLC@NFSis-10 min a une capacité la plus élevée suivi dans l'ordre du film DLC@NFSis-30 min et du film DLC@NFSi-60min. On a constaté que la capacité spécifique diminue avec l'augmentation de la longueur des nanofils de Si, ceci est dû à la faible quantité de la matière active qui se dépose sur les NFSis comme le confirme les résultats de l'étude morphologique. Par ailleurs, on a constaté que temps de dépôt a un effet significatif sur la morphologie de dépôt ainsi que la quantité de dépôt du film

DLC sur les NFSi-s. En effet, la morphologie est influencée aussi par un autre paramètre: le temps de gravure chimique. L'analyse par EDX révèle que les films DLC sont essentiellement constitués du carbone C et d'oxygène O, en plus du pic en silicium qui correspond au substrat.

On a également confirmé que le temps de dépôt a un effet important sur les performances électrochimiques. La capacité spécifique atteint la valeur de 1760 (mF/cm<sup>2</sup>) pour un temps de dépôt de 2 h alors qu'elle est de l'ordre de 503.12 (mF/cm<sup>2</sup>) pour une durée de dépôt de 1h.

On a montré aussi que le traitement thermique effectué à 600°C n'a aucun effet sur l'amélioration des propriétés électrochimiques des films DLC. Ceci signifie que la température n'est pas suffisante pour la transformation des phases de carbone sp<sup>3</sup> en sp<sup>2</sup>.

On a terminé le chapitre par une étude comparative des performances électrochimiques des films DLC déposés sur le silicium massif et les nanofils de silicium. En outre, on a démontré que la structure DLC@NFSis présente de meilleures performances électrochimiques par rapport à celle à base de DLC@Si. Ces résultats suggèrent que les NFSis revêtus par les nanomatériaux à base de carbone tels que le film DLC peuvent constituer une électrode prometteuse d'un supercondensateur.

### Références bibliographiques

- [1] Ghosh. B, Ghosh. D, Ghosh. Anindita, Hussain. S, Bhar. R, Pal. AK, Electrodeposited diamond-like carbon (DLC) films on n-Si(100) substrates for photovoltaic application, *Materials Science in Semiconductor Processing* 25 (2014) 130-136.
- [2] Ghosh. B, Ray. Sekhar C, Espinoza-González. Rodrigo, Villarroel. Roberto, Hevia. Samuel A, Alvarez-Vega. Pedro, Surface plasmon effect in electrodeposited diamond-like carbon films for photovoltaic, *Application Chemical Physics Letters* 698 (2017) 60-66.
- [3] Butt. MZ, Khaleequr-Rahman. M, Ali. Dilawar, Akmal. Amna, Naseem. S, Deposition and characterization of multilayer DLC: Mo thin films grown on silicon substrate by off axis pulsed laser deposition technique, *Applied Surface Science* 331 (2015) 407-414.
- [4] Marciano. FR, Bonetti. LF, Santos. LV, Da-Silva. NS, Cora. EJ, Trava-Airoldi. VJ, Antibacterial activity of DLC and Ag-DLC films produced by PECVD technique, *Diamond and Related Materials* 18 (2009) 1010-1014.
- [5] Nelson. N, Rakowski. RT, Franks. J, Woolliams. P, Weaver. P, Jones. BJ, The effect of substrate geometry and surface orientation on the film structure of DLC deposited using PECVD, *Surface and Coatings Technology* 254 (2014) 73-78.

- [6] Ismail. Raid A, Mousa. Ali M, Hassan. Mustafa A, Synthesis and characterization of diamond-like carbon film on silicon by electrodeposition from solution of ethanol and methanol, *Materials Science in Semiconductor Processing* 27(2014) 461-467.
- [7] Ismail. Raid A, Mousa. Ali M, Hassan. Mustafa A, Critical methanol to ethanol volume ratio effect on the electrodeposition of DLC films. *Optik, International Journal for Light and Electron Optics* 179 (2019) 29-36.
- [8] Falcade. Tiago, Shmitzhaus. Tobias Eduardo, dos Reis. Otávio Gomes, Vargas. André Luis Marin, Hübler. Roberto, Müller. Iduvirges Lourdes, de Fraga Malfatti. Célia, Electrodeposition of diamond-like carbon films on titanium alloy using organic liquids : corrosion and wear resistance, *Applied Surface Science* 263 (2012) 18-24.
- [9] Rachedi. Nacera, Hadjersi. Toufik, Moulai. Fatsah, Dokhane. Nahed, Manseri. Amar, Bouanik. Sihem, Effect of electrolyte type on properties of Diamond - Like Carbon films electrodeposited onto n-type Si substrate, application as electrode for supercapacitors, *Silicon* 12(2020) 2445-2453.
- [10] Cheng. Yong, Lu. Yimin, Huang. Guojun, Guo. Yanlong, Xi. Lin, Wang. Sai, Tian. Fangtao, Infrared and mechanical properties of the oxygen-doped non-hydrogenated diamond-like carbon film prepared by pulsed laser deposition, *Infrared Physics & Technology* 102 (2019)102983.
- [11] Nakajima. Daichi, Kuwabara. Hiroki, Annaka. Shigeru, Fujii. Shinya, Tanaka. Yoshikazu, Hirakuri. Kenji, Diamond-like carbon coating for effective electrical insulation of Cu and Al wires, *Diamond and Related Materials* 103 (2020) 107731.
- [12] Ferhati. H, Djefal. F, Boubiche. N, Le Normand. François, An efficient ITO-free transparent electrode based on diamond-like carbon with an engineered intermediate metallic thin-film, *Solar Energy* 196 (2020) 327-335.
- [13] Liu. Chi-Wen, Chen. Wei-En, Sun. Yin Tung Albert, Lin. Chii-Ruey, Fabrication and electrochemistry characteristics of nickel-doped diamond-like carbon film toward applications in non-enzymatic glucose detection, *Applied Surface Science* 436 (2018) 967-973.
- [14] Langklotz. U, Lein. T, Schulze. C, Weiser. M, Krause. A, Michaelis. A, Scalable fabrication of gold nanoparticles with adjustable size distribution as catalytic nuclei for the CVD growth of silicon nanowires, *Applied Surface Science* 502 (2020)144203.
- [15] Han. Hee, Huang. Zhipeng, Lee. Woo, Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications, *NanoToday* 9 (2014) 271-304.

- [16] Droz. C, Vallat-Sauvain. Evelyne, Bailat. J, Feitknecht. L, Meier. Johannes, Shah. Arvind, Relationship between Raman crystallinity and open-circuit voltage in microcrystalline silicon solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 81 (2004) 61-71.
- [17] Soam. Ankur, Kavle. Pravin, Kumbhar. Alka, Dusane. Rajiv O, Performance enhancement of micro-supercapacitor by coating of graphene on silicon nanowires at room temperature, *Current Applied Physics* 17(2017)314-320.
- [18] Pang. Hua, Wang. Xingquan, Zhang. Guling, Chen. Huan, Lv. Guohua, Yang. Size, Characterization of diamond-like carbon films by SEM, XRD and Raman spectroscopy, *Applied Surface Science* 256 (2010) 6403-6407.
- [19] Tran. Tuan Sang, Tripathi. Kumud Malika, Kim. Bit Na, You. In-Kyu, Park. Byung Jun, Han. Young Hee, Kim. Tae Youn, Three-dimensionally assembled Graphene/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanowire hybrid hydrogels for high performance supercapacitors, *Materials Research Bulletin* 96 (2017) 395-404.
- [20] Devarapalli. Rami Reddy, Szunerits. Sabine, Coffinier. Yannick, Shelke. Manjusha V, Boukherroub. Rabah, Glucose-Derived Porous Carbon-Coated Silicon Nanowires as Efficient Electrodes for Aqueous Micro-Supercapacitors, *Applied Materials & Interfaces American Chemical Society* 8, 7(2016) 4298-4302.
- [21] Li. Haining, Yang. Bing, Yu. Biao and Huang. Nan, Liu. Lusheng, Lu. Jiaqi, Jiang. Xin, Graphene-coated Si nanowires as substrates for surface-enhanced Raman scattering, *Applied Surface Science* 541(2020)11-23.
- [22] Roy. RK, Deb. B, Bhattacharjee. B, Pal. AK, A.K. Pal, Synthesis of diamond-like carbon film by novel electrodeposition route, *Thin Solid Films* 422 (2002) 92-97.
- [23] Ferrari. Andrea Carlo, Robertson. John, Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 362 (2004) 2477-2512.
- [24] Yang. Qinru, He. Song, Huang. Ruiming, Yu. Meng, Chen. Cao, Zheng. Songsheng, Yun. Daqin, Zheng. Lingling, Cheng. Qijin, Research on the fabrication and anti-reflection performance of diamond-like carbon films, *Diamond and Related Materials* 111 (2021) 108184.

- [25] Droz. C, Vallat-Sauvain. Evelyne, Bailat. J, Feitknecht. L, Meier. Johannes, Shah. Arvind, Relationship between Raman crystallinity and open-circuit voltage in microcrystalline silicon solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 81 (2004) 61-71.
- [26] Li. Xiaocheng, Tay. Beng Kang, Miele. Philippe, Brioude. Arnaud, Cornu. David, Fabrication of silicon pyramid/nanowire binary structure with superhydrophobicity, *Applied Surface Science* 255 (2009) 7147-7152.
- [27] Sahoo. Sumanta Kumar, Marikani. Arumugam, Synthesis, characterization and application of electroless metal assisted silicon nanowire arrays, *Applied Surface Science* 357 (2015) 1944-1950.
- [28] Soam. Ankur, Kavle. Pravin, Kumbhar. Alka, Dusane. Rajiv O, Performance enhancement of micro-supercapacitor by coating of graphene on silicon nanowires at room temperature, *Current Applied Physics* 17(2017) 314-320.
- [29] Zhang. Qian, Wang. Yurong, Wang. Wenchang, Mitsuzak. Naotoshi, Chen. Zhidong, Low voltage and ambient temperature electrodeposition of uniform carbon films, *Electrochemistry Communications* 63(2016) 22-25.
- [30] Yang. Qinru, He. Song and Huang. Ruiming, Yu. Meng, Chen. Cao, Zheng. Songsheng, Yun. Daqin, Zheng. Lingling, Cheng. Qijin, Research on the fabrication and anti-reflection performance of diamond-like carbon films, *Diamond and Related Materials* 111 (2021) 108184.
- [31] Neuville. Stephane, Matthews. Allan, A perspective on the optimisation of hard carbon and related coatings for engineering applications, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6619-6653.
- [32] Neuville. Stephane, Quantum electronic mechanisms of atomic rearrangements during growth of hard carbon films, *Surface Coatings Technology* 206 (2011) 703-726.
- [33] Sahay. Suman, Pandey. Mukesh Kumar, Kar. Asit Kumar, Metal concentration dependent mechanical properties of electrodeposited nickel incorporated diamond like carbon (Ni-DLC) thin films studied by nanoindentation, *Applied Surface Science* 489 (2019) 73-79.
- [34] Ferrari. Andrea C, Robertson. John, Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond like carbon, *Physical review B* 64(2000) 075414.
- [35] Robertson. John, Diamond-Like amorphous carbon, *Materials Science and Engineering : Reports* 37(2002)129-281.
- [36] Saito. R, Hofmann. M, Dresselhaus. G, Jorio. A, Dresselhaus. MS, Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes, *Advances in Physics* 60 (2011) 413-550.

- [37] Kim. Jaeho, Ishihara. Masatou, Koga. Yoshinori, Tsugawa. Kazuo, Hasegawa. Masataka, Iijima. Sumio, Low-temperature synthesis of large-area graphene-based transparent conductive films using surface wave plasma chemical vapor deposition, *Applied Physics Letters* 98 (2011) 091502.
- [38] Zhang. Lianchang, Shi. Zhiwen, Wang. Yi, Yang. Rong, Shi. Dongxia, Zhang. Guangyu, Catalyst-free growth of nanographene films on various substrates, *Nano Research* 4 (2011) 315-321.
- [39] Kim. Ki-Bum, Lee. Chang-Mook, Choi. Jaewu, Catalyst-Free Direct Growth of Triangular Nano Graphene on All Substrates, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 14488-14493.
- [40] Dorner-Reisel. Annett, Engel. Andy, Svoboda. Stefan, Schürerc .Christian, Weißmante. Steffen, Laser structuring of hydrogenated DLC scaffolds : Raman spectroscopy and nanotribology, *Diamond & Related Materials* 108 (2020) 107787.
- [41] Thissandier. Fleur, Le Comte. Annaïg, Crosnier. Olivier, Gentile. Pascal, Bidan. Gérard, Hadji. Emmanuel, Brousse. Thierry, Sadki. Saïd, Highly doped silicon nanowires based electrodes for microelectrochemical capacitor applications, *Electrochemistry Communications* 25 (2012) 109-111.
- [42] Alper. John P, Vincent. Maxime, Carraro. Carlo, Maboudian. Roya, Silicon carbide coated silicon nanowires as robust electrode materials for aqueous supercapacitor, *Applied Physics Letters* 100 (2012) 163901.
- [43] Soam. Ankur, Arya. Nitin, Singh. Aniruddh, Dusane. Rajiv, Fabrication of silicon nanowires based on-chip micro-supercapacitor, *Chemical Physics Letters* 678 (2017) 46-50.
- [44] Thissandier. Fleur, Gentile. Pascal, Pauc. N, Brousse. Thierry, Bidan. Gérard, Sadki. Saïd, Tuning silicon nanowires doping level and morphology for highly efficient microsupercapacitors, *Nano Energy* 5 (2014) 20-27.
- [45] Moulai. Fatsah, Hadjersi. Toufik, Ifires. Madjid, Khen. Adel, Rachedi. Nacéra, Enhancement of Electrochemical Capacitance of Silicon Nanowires Arrays (SiNWs) by Modification with Manganese Dioxide MnO<sub>2</sub>, *Silicon* 11(2019) 2799-2810.
- [46] Konstantinou. F, Shougee. A, Albrecht. T, Fobelets. K, TiO<sub>2</sub> coated Si nanowire electrodes for electrochemical double layer capacitors in room temperature ionic liquid, *Journal of Physics D: Applied Physics* 50 (2017) 415503.
- [47] Bencheikh. Yasmina, Harnois. Maxime, Jijie. Roxana, Addad. Ahmed, Roussel. Pascal, Szunerits. Sabine, Hadjersi. Toufik, Abaidia. Seddik El Hak, Boukherroub Rabah, High

performance silicon nanowires/ruthenium nanoparticles micro-supercapacitors, *ElectrochimicaActa* 311 (2019) 150-159.

[48] Wang. Peng, Li. Chunyang, Wang. Weigang, Wang. , Zhu. Yusong, Wu. Yuping, Hollow Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> from metal organic framework supported on rGO as electrode material for highly stable supercapacitors, *Chinese Chemical Letters* 29 (2018)612-615.

[49] Wang. Faxing, Liu. Zaichun, Yuan. Xinhai, Mo. Jun, Li. Chunyang, Fu. Lijun, Zhu. Yusong, Wu. Xiongwei, Wu. Yuping, A Quasi-Solid-State Li-Ion Capacitor with High Energy Density Based on Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>/Carbon Nanofibers and Electrochemically- Exfoliated Graphene Sheets, *Journal of Materials Chemistry A* 5(2017) 14922-14929.

[50] Aradilla. David, Gao. Fang, Lewes-Malandrakis. Georgia, Müller-Sebert. Wolfgang, Gentile. Pascal, Pouget. Stéphanie, Nebel. Christoph E, Bidan. Gérard, Powering electrodes for high performance aqueous micro-supercapacitors: Diamond-coated silicon nanowires operating at a wide cell voltage of 3V, *ElectrochimicaActa* 242 (2017)173-179.

[51] Suttichart. C, Boonyawan. D, Nhuapeng. W, Thamjaree. W, Synthesis and characterization of multi-wall carbon nanotubes/DLC incorporated composites as electrode materials for supercapacitor, *Diamond & Related Materials* 100 (2019) 107591.

[52] Zhang. Yan, Cheng. Lin, Zhang. Le, Yang. Didi, Du. Cheng, Wan. Liu, Chen. Jian, Xie. Mingjiang, Effect of conjugation level on the performance of porphyrin polymer based supercapacitors, *Journal of Energy Storage* 34 (2021) 102018.

[53] Christelle Pau Ping Wong, Chin Wei Lai, Joon Ching Juan, Conducting Polymers-Based Supercapacitors, In book Chapter : Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences (2020).

[54] Taberna. PL, Patrice. Simon, Jean-François. Fauvarque, Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors, *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003) 292-300.

[55] El-Kady. Maher F, Strong. Veronica, Dubin. Sergey, Kaner. Richard B, Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors, *Science* 335 (2012) 1326-1330.

- [56] Cheng. Fang, Yang. Xiaoping, Zhang. Shuangpeng, Lu. Wen, Boosting the supercapacitor performances of activated carbon with carbon nanomaterials, *Journal of Power Sources* 450 (2020) 227678.
- [57] Van Toan. Nguyen, Tuoi. Truong Thi Kim, Li. Jinhua, Inomata. Naoki, Ono. Takahito, Liquid and solid states on-chip micro-supercapacitors using silicon nanowire-graphene nanowall-pani electrode based on microfabrication technology, *Materials Research Bulletin* 131 (2020) 110977.
- [58] Soam. Ankur, Parida. Kaushik, Kumar. Rahul, kavle Pravin, Dusane. Rajiv O, Silicon-MnO<sub>2</sub> core-shell nanowires as electrodes for micro-supercapacitor application, *Ceramics International* 45 (2019) 18914-18923.
- [59] Wang. Jian, He. Zhibing, Tan. Xiulan, Wang. Tao, Liu. Lei, He. Xiaoshan, Liu. Xu Dong, Zhang. Ling, Du. Kai, High-performance 2.6 V aqueous symmetric supercapacitor based on porous boron-doped diamond via regrowth of diamond nanoparticles, *Carbon* 160 (2020) 71-79.
- [60] Wang. Da-Wei, Li. Feng, Liu. Min, Qing Lu. Gao, Cheng. Hui-Ming, 3D a periodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage, *Angewandte Chemie* 120 (2008) 379-382.
- [61] Schüpfer. Dominique B, Badaczewski. Felix, Guerra-Castro. Juan Manuel, Shim. Hwirim, Firoozabadi. Saleh, Beyer. Andreas, Volz. Kerstin, Presser. Volker, Heiliger. Christian, Smarsly. Bernd, J. Klar. Peter, Monitoring the thermally induced transition from sp<sup>3</sup>-hybridized into sp<sup>2</sup>-hybridized carbons, *Carbon* 172 (2021) 214-227.
- [62] Cebik. Jonathan, McDonough. John. K, Peerally. Filipe, Medrano. Rene, Neitzel. Ioannis, Gogotsi. Yury, Osswald. Sebastian, Raman spectroscopy study of the nanodiamond-to-carbon onion transformation, *Nanotechnology* 24 (2013) 1-10.
- [63] Zeiger. Marco, Jäckel. Nicolas, Mochalin. Vadym N, Presser. Volker, Review : carbon onions for electrochemical energy storage, *Journal of Materials Chemistry A*4(2016)3172-3196.

[64] Pandey. B, Pal. PP, Bera. S, Ray. SK, Kar. AK, Effect of nickel incorporation on microstructural and optical properties of electrodeposited diamond like carbon (DLC) thin films, *Applied Surface Science* 261 (2012) 789- 799.

[65] Gao. Fang, Lewes-Malandrakis. Georgia, Wolfer. Marco T, Müller-Sebert. Wolfgang, Gentile. Pascal, Aradilla. David, Schubert. Thomas, Nebel. Christoph E, Diamond-Coated Silicon Wires for Supercapacitor Applications in Ionic Liquids, *Diamond and Related Materials* 51(2015) 1-6.

[66] Sun. Wei, Zheng. Ruilin, Chen. Xuyuan, Symmetric redox supercapacitor based on microfabrication with three-dimensional polypyrrole electrodes, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 7120-7125.

[67] Boukhalifa. Sofiane, Evanoff. Kara, Yushin. Gleb, Atomic layer deposition of vanadium oxide on carbon nanotubes for high-power supercapacitor electrodes, *Energy & Environmental Science* 5 (2012) 6872-6879.

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

## Conclusion générale

---

L'objectif principal de cette thèse est la déposition par électrophorèse et la caractérisation des films DLC sur les nanofils de silicium (NFSi-s) pour une application dans le domaine des supercondensateurs.

Les motivations de cette étude sont dues d'une part à l'utilisation des nanofils de silicium, obtenus par une méthode simple et non couteuse, ayant une grande surface spécifique. D'autre part, à la modification de ces nanostructures par un film DLC qui a des propriétés chimiques et physiques intéressantes telles que son inertie chimique et électrochimique ainsi que ses bonnes propriétés mécaniques. La combinaison des propriétés de ces deux matériaux permettent de fabriquer une électrode d'un supercondensateur performant.

Une étude bibliographique nous a permis de présenter l'état de l'art sur les films DLC préparés par les différentes méthodes de synthèse notamment les méthodes chimiques, physiques et électrochimique en ciblant les films DLC préparés par électrophorèse. Nous avons également abordé la méthode de dépôt électrophorétique en détail. L'étude bibliographique nous a permis de détailler les conditions expérimentales à prendre en compte pour synthétiser les films DLC par électrophorèse, en utilisant les substrats de silicium massif et en nanofils de silicium (NFSi-s) de type n, d'orientation (100) et de faible résistivité à partir de la solution organique de DMSO. Le choix de cette méthode est dû à son faible coût et simple à mettre en œuvre.

Le deuxième chapitre était consacré à la description des techniques d'élaboration des NFSis et de déposition des films DLC sur des substrats de Si et NFSis, en donnant les paramètres expérimentaux employés au cours de cette thèse. Nous avons également donné des rappels sur les différentes méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail. On peut citer la microscopie électronique à balayage couplée par l'analyse chimique (MEB-EDX), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman et les différentes techniques de caractérisation électrochimique (CV, GCD et EIS).

Dans le troisième chapitre, dans un premier temps nous avons déposé des films DLC sur le silicium massif à partir de trois électrolytes différents à savoir le DMSO, l'éthanol et l'acétonitrile. Ceci en gardant les mêmes conditions d'élaboration telles que la tension de polarisation 150V, une distance inter-électrode de 7 mm et un temps de dépôt de 60 min.

## Conclusion générale

---

L'étude microstructurale nous a montré que la morphologie des films DLC dépend fortement du type de l'électrolyte. Donc, ce dernier a un effet important sur la morphologie des films DLC synthétisés. Elle révèle qu'un film DLC uniforme et moins fissuré a été obtenu à partir de la solution organique de DMSO. Ce résultat est dû à la structure moléculaire du DMSO et à ses propriétés diélectriques importantes (moment dipolaire et la constante diélectrique). De plus, nous avons constaté qu'il y a une corrélation entre l'évolution du rapport d'intensité  $I_D/I_G$  avec celle de la constante diélectrique : une constante diélectrique plus élevée conduit un rapport  $I_D/I_G$  plus élevé. Donc, on peut classer le film DLC obtenu à partir de DMSO en premier position puis celui préparé en utilisant l'acétonitrile, ensuite le film DLC synthétisé à partir de l'éthanol en terme de conductivité. Par ailleurs, nous avons constaté à partir de la caractérisation électrique de ces films que le dépôt obtenu à partir de DMSO est le plus conducteur par rapport aux autres films préparés dans l'éthanol et l'acétonitrile. De même, nous avons confirmé les résultats des mesures électriques par l'étude des performances électrochimiques de ces films. Le film de carbone préparé à partir de DMSO a des performances électrochimiques meilleures par rapport aux autres dépôts synthétisés en utilisant l'éthanol et l'acétonitrile. Il présente la plus grande capacité spécifique de 17 mF/cm<sup>2</sup> à une vitesse de scan de 5 mV/s comparés aux capacités de l'ordre de 1.74 et 0.207 mF/cm<sup>2</sup> obtenues respectivement à partir de l'acétonitrile et l'éthanol. Les résultats de l'étude électrochimique sont en bon accord avec ceux des mesures électriques et les rapports  $I_D/I_G$  de la spectroscopie Raman. Les mesures de conductivité et les résultats des performances électrochimiques indiquent une amélioration appréciable pour le cas du film DLC préparé à partir de DMSO. Cette amélioration a été attribuée aux propriétés diélectriques de ces électrolytes.

Les résultats de l'étude structurale par DRX indique la présence des phases de diamant et de graphite dans nos films. Nous avons montré par l'analyse EDX la formation des films de carbone et par la spectroscopie Raman qu'ils sont de type DLC.

Concernant l'étude de l'effet du type de substrat, l'analyse par MEB nous a montré que la morphologie du film préparé est influencée par le type et la résistivité du substrat de Si. On a aussi montré que le temps de dépôt électrophorétique a un effet important sur la morphologie et la quantité de dépôt du carbone sur le silicium massif. Cette quantité dépend fortement du temps de dépôt : un film continu et uniforme a été obtenu pour un temps de dépôt de 60min.

## Conclusion générale

---

Le dernier chapitre est destiné à l'étude des propriétés physico-chimiques des films DLC déposés sur les NFSis. Dans le but d'améliorer les performances électrochimiques de cette structure DLC@NFSis, nous avons dans un premier temps préparé des nanofils de silicium par la méthode de gravure chimique assistée par l'Ag en une seule étape. Puis nous avons optimisé certains paramètres de dépôt tels que le temps de gravure chimique, le temps de dépôt électrophorétique et le traitement thermique. L'étude de ces paramètres et leurs effets sur les propriétés morphologiques, chimiques, structurales et électrochimique sont été examinées.

Nous avons constaté qu'aux faibles temps de gravure chimique (6min, 8min et 10min) les NFSi-s sont bien couverts par le film de carbone. Par ailleurs, l'étude par DRX nous a montré que le temps de gravure chimique n'a aucun effet sur les propriétés structurales des films DLC déposés sur les NFSis. De même, les analyses faites par la spectroscopie Raman nous a confirmé que les films de carbone obtenus par électrophorèse sont de type DLC. Contrairement aux propriétés électrochimiques, le temps de gravure chimique pour la formation des NFSi-s a un effet important. En effet, nous avons montré que le temps de 10 min donne la plus grande capacité suivi dans l'ordre de 30 min et de 60 min. Nous avons constaté que la capacité spécifique diminue avec l'augmentation de la longueur des nanofils de Si. Ceci résulte de la mauvaise couverture des NFSis pour les temps de gravure chimique plus élevés que 15 min. Ce résultat a été confirmé par les résultats de l'observation au MEB.

Nous avons remarqué aussi que le temps de dépôt a un effet significatif sur la morphologie du film ainsi que sur la quantité de dépôt du film DLC déposé sur les NFSi-s. L'analyse par EDX révèle que les films DLC sont essentiellement constitués du carbone C. De même, nous avons montré que la capacité spécifique atteint une valeur de 1760 (mF/cm<sup>2</sup>) pour un temps de dépôt de 2 h tandis qu'elle est de l'ordre de 503.12 (mF/cm<sup>2</sup>) pour une durée de dépôt de 1h. Nous avons montré aussi que le traitement thermique effectué à 600°C n'a aucun effet sur les propriétés morphologiques, structurales et électrochimiques des films DLC. Ceci signifie que la température n'est pas suffisante pour la transformation des phases de carbone sp<sup>3</sup> en sp<sup>2</sup>. A partir de l'étude comparative des performances électrochimiques des films DLC déposés sur le silicium massif et les nanofils de silicium, nous avons montré que la structure DLC@NFSis présente les meilleures performances électrochimiques par rapport à celles de la structure DLC@Si. Ceci nous a permis de conclure que les NFSis revêtus par le film de carbone peuvent être utilisés comme électrode d'un supercondensateur performant.

## Conclusion générale

---

Comme perspective, il serait intéressant d'approfondir les points suivants :

- ✓ Traitement thermique des films DLC déposés sur les NFSis à des températures élevées jusqu'à 3000°C pour la transformation des  $sp^3$  en  $sp^2$ .
- ✓ Utilisation des NFSis revêtus par un film DLC pour la biodétection de plusieurs éléments tels que le glucose et la dopamine.
- ✓ Etudier l'effet de l'incorporation de l'azote et l'oxygène dans les films DLC déposés sur les NFSis sur l'activité catalytique ;
- ✓ Application du composite  $TiO_2$ -DLC/NFSis pour la photocatalyse ;
- ✓ Elaboration et caractérisation des systèmes binaires d'oxydes métalliques de transition@DLC-NWSi-s et leurs applications dans les supercondensateurs.

# **ANNEXES**

Date: 06/09/2016 Time: 14:19:36

File: 3\_014

User: Rachedi.nasira

**Name and formula**

Reference code: 00-001-1249  
 Mineral name: Diamond  
 PDF index name: Carbon  
 Empirical formula: C  
 Chemical formula: C

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Cubic  
 Space group: Fd3m  
 Space group number: 227

a (Å): 3,5600  
 b (Å): 3,5600  
 c (Å): 3,5600  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 90,0000

Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 3,51  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 45,12  
 Z: 8,00

RIR: -

**Status, subfiles and quality**

Status: Marked as deleted by ICDD  
 Subfiles: Inorganic  
 Mineral  
 Quality: Doubtful (O)

**Comments**

Deleted by: Deleted by NBS 6-675.  
 Color: Colorless to various  
 Melting point: >3500

**References**

Primary reference: Hull., *Phys. Rev.*, **10**, 661, (1917)  
 Unit cell: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*

**Peak list**

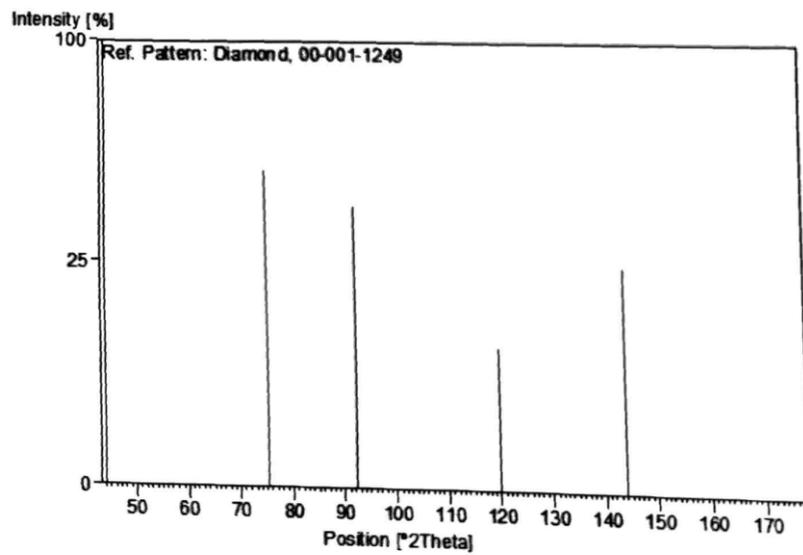
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2,05000	44,141	100,0
2	2	2	0	1,26000	75,372	50,0
3	3	1	1	1,07000	92,090	40,0
4	4	0	0	0,89000	119,876	10,0
5	3	3	1	0,81000	143,965	25,0

Date: 06/09/2016 Time: 14:19:36

File: 3\_014

User: Rachedi.nasira

6				0,72000	40,0
7				0,68000	20,0
8	4	4	0	0,63000	10,0
9	5	3	1	0,60000	20,0
10	6	2	0	0,56000	15,0
11				0,54000	6,0
12				0,51000	3,0
13	5	5	1	0,50000	8,0
14				0,47000	20,0
15				0,46000	15,0
16				0,44000	1,0
17				0,43000	1,0
18	8	2	2	0,42000	12,0
19				0,41000	8,0
20				0,40000	5,0
21	9	1	1	0,39000	10,0
22	6	6	4	0,38000	6,0
23				0,37000	6,0
24				0,36000	9,0

**Stick Pattern**

Date 06/09/2016 Time 14 21:18

File: 3\_014

User: Rachedi.nasira

**Name and formula**

Reference code: 00-002-0456  
 Mineral name: Graphite  
 PDF index name: Carbon  
 Empirical formula: C  
 Chemical formula: C

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Hexagonal  
 Space group: P63mc  
 Space group number: 186

a (Å): 2,4560  
 b (Å): 2,4560  
 c (Å): 6,6960  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 120,0000

Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 2,16  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 34,98  
 Z: 4,00

RIR: -

**Status, subfiles and quality**

Status: Marked as deleted by ICDD  
 Subfiles: Inorganic  
 Mineral  
 Quality: Doubtful (O)

**Comments**

Deleted by: 3 better patterns are 3-401, 1-640, 1-646.  
 Color: Black  
 Optical data: Sign=-  
 Melting point: 3527

**References**

Primary reference: Harcourt, G., *Am. Mineral.*, **27**, 63, (1942)  
 Unit cell: *The Structure of Crystals*, 1st Ed.

**Peak list**

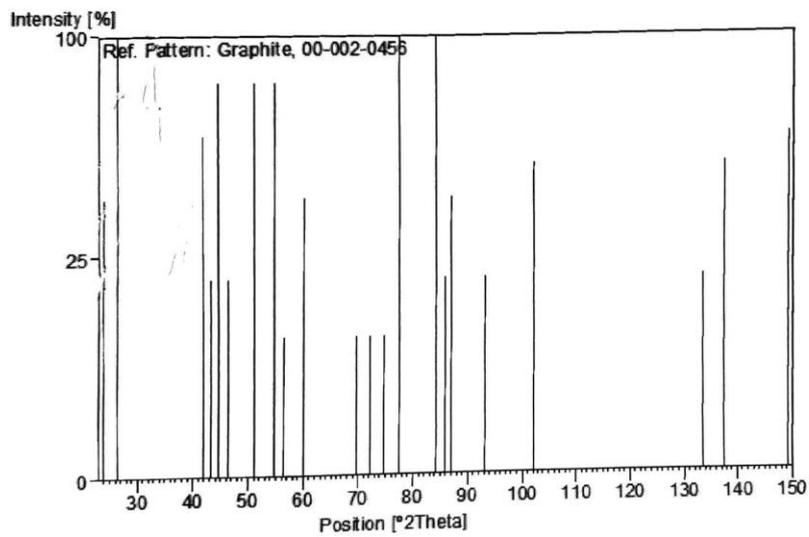
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1				3,69000	24,098	40,0
2	0	0	2	3,36000	26,506	100,0
3	1	0	0	2,15000	41,988	60,0
4				2,08000	43,472	20,0

Date: 06/09/2016 Time: 14:21:18

File: 3\_014

User: Rachedi.nasira

5	1	0	1	2,03000	44,599	80,0
6				1,96000	46,283	20,0
7	1	0	2	1,79000	50,976	80,0
8	0	0	4	1,67000	54,935	80,0
9				1,63000	56,402	10,0
10	1	0	3	1,54000	60,024	40,0
11				1,35000	69,581	10,0
12	1	0	4	1,31000	72,030	10,0
13				1,27000	74,677	10,0
14	1	1	0	1,23000	77,547	100,0
15	1	1	2	1,15000	84,105	100,0
16	1	0	5	1,13000	85,948	20,0
17	0	0	6	1,12000	86,905	40,0
18	2	0	0	1,06000	93,217	20,0
19	1	1	4	0,99000	102,167	50,0
20	0	0	8	0,83800	133,615	20,0
21	1	1	6	0,82700	137,313	50,0
22	2	1	1	0,79900	149,183	60,0

**Stick Pattern**

Date: 06/08/2016 Time: 14:22:52

File: 3\_014

User: Rachedi.nasira

**Name and formula**

Reference code: 00-001-0791  
 PDF index name: Silicon  
 Empirical formula: Si  
 Chemical formula: Si

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Cubic  
 Space group: Fd-3m  
 Space group number: 227

a (Å): 5,4200  
 b (Å): 5,4200  
 c (Å): 5,4200  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 90,0000

Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 2,42  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 159,22  
 Z: 8,00

RIR: -

**Status, subfiles and quality**

Status: Marked as deleted by ICDD  
 Subfiles: Inorganic  
 Quality: Blank (B)

**Comments**

Deleted by: Deleted by NBS.  
 Color: Black  
 Melting point: 1420

**References**

Primary reference: Hanawalt, et al., *Anal. Chem.*, **10**, 475, (1938)

**Peak list**

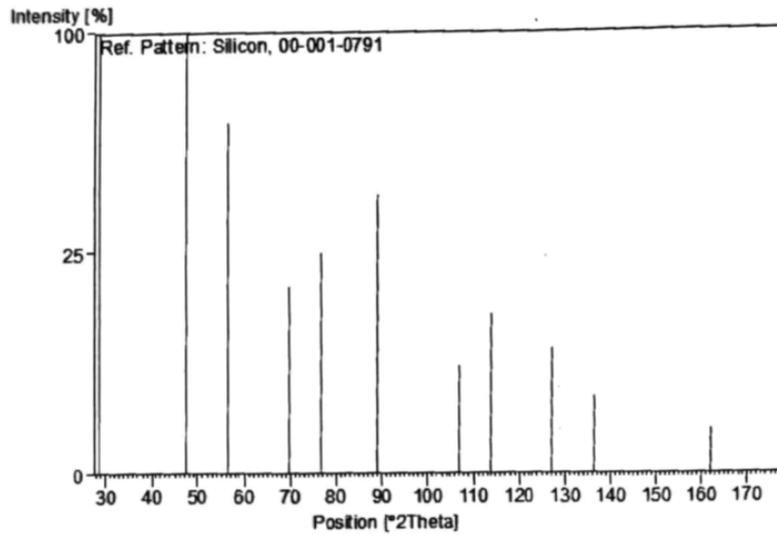
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	3,12000	28,586	100,0
2	2	2	0	1,91000	47,568	100,0
3	3	1	1	1,63000	56,402	63,0
4	4	0	0	1,35000	69,581	18,0
5	3	3	1	1,24000	76,807	25,0
6	4	2	2	1,10000	88,895	40,0
7	4	4	0	0,96000	106,715	6,0
8	5	3	1	0,92000	113,704	13,0

Date: 06/09/2016 Time: 14:22:52

File: 3\_014

User: Rachedi.nasira

9	6	2	0	0,86000	127,190	8,0
10	5	3	3	0,83000	136,265	3,0
11	4	4	4	0,78000	161,891	1,0
12	5	5	1	0,76000		4,0
13	6	4	2	0,72000		6,0
14	7	3	1	0,71000		4,0

**Stick Pattern**

## Production scientifiques de la thèse

### A. Publications

1. [Nacera Rachedi](#), Toufik Hadjersi, Fatsah Moulai, Nahed Dokhane, Amar Manseri, Sihem Bouanik, **Effect of electrolyte type on properties of Diamond-Like Carbon films electrodeposited onto n-type Si substrate, application as electrode for supercapacitors**, *Silicon* 12 (2020)2445-2453.
2. [Nacera Rachedi](#), Toufik Hadjersi, Fatsah Moulai, Nahed Dokhane, **Diamond-Like Carbon - coated SiNWs as a supercapacitor electrode in an aqueous LiClO<sub>4</sub> electrolyte**, *Silicon* 24 (2021).
3. [Nacera Rachedi](#), Alexandre Barras, Ahmed Addad, Sabine Szunerits, Toufik Hadjersi and Rabah Boukherroub, **Colorimetric detection of dopamine by the use of iron nickel boride (Fe-Ni-B) material as a peroxidase mimic**, [article soumis pour publication](#).

### B. Les communications nationales

1. Premier auteur [Rachedi Nacera](#) « **Effect of type electrolyte on morphology and chemical composition of Diamond-Like Carbon films electrodeposited on n-type Si(100)** » par une présentation poster au Séminaire National sur la Chimie des Matériaux qui s'est déroulé à l'université de Boumerdes du 24-25 Avril 2017.

### C. Les communications internationales

1. Premier auteur [Rachedi Nacera](#) « **electrophoretic deposition of diamond-like carbon (DLC) onto silicon nanowires for electrochemical supercapacitors** » par une présentation poster lors International Symposium on Materials and Sustainable Development, à Boumerdes, du 07-08, Novembre 2017.
2. Premier auteur [Rachedi Nacera](#) « **Effect of the length of nanowires on the electrochemical properties of the Diamond-Like Carbon (DLC) films on NWSi substrates** » par une présentation orale lors de la 5ème Conférence

Internationale des Energies Renouvelables (CIER2017) Sousse-Tunisie, du 20 -22 Décembre 2017.

3. Premier auteur [Rachedi Nacera](#) « **Electrodeposited of Diamond-Like Carbon (DLC) Onto Silicon Nanowires substrate for micro-supercapacitor application**» par une présentation poster lors the 29th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry. 18 - 21 April, 2021 Mikulov, Czech Republic.

## **D'autres productions scientifiques**

### **A. Publication**

Fatsah Moulai, Toufik Hadjersi, Madjid Ifires, Adel Khen, [Nacéra Rachedi](#), **Enhancement of Electrochemical Capacitance of Silicon Nanowires Arrays (SiNWs) by Modification with Manganese Dioxide MnO<sub>2</sub>**, *Silicon* 11(2019) 2799-2810.

### **B. Communications**

1-Co-auteur « **Enhancement of SiNWs-based supercapacitor performance by modification with MnO<sub>2</sub> nanoparticles** » par une présentation poster lors International Symposium on Materials and Sustainable Development, à Boumerdes, du 07-08, Novembre 2017.

2-Co-auteur « **Electrodeposition de film γ-MnO<sub>2</sub> nanostructuré pour la photodégradation de la Rhodamine B** » par une présentation poster lors International Symposium on Materials Chemistry, à Boumerdes, du 19-21 Mars 2018.

3-Co-auteur « **Potentiostatic and Galvanostatic electropolymerization of polypyrrole conductive film for supercapacitors** » par une présentation poster lors the 29th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, 18-21 April, 2021 Mikulov, Czech Republic.

## Résumé

Les couches minces de DLC ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années, en raison de leurs applications potentiels dans plusieurs domaines tels que photovoltaïque, micro-électronique, détection et biomédical. Leur utilisation dans divers domaines est due aux propriétés physico-chimiques et mécaniques intéressantes. Dans le présent travail, nous avons élaboré des films de carbone de type DLC (Diamond-Like Carbon) par la méthode électrophorétique. Ceci en utilisant des substrats de silicium et des nanofils de silicium (NFSis) obtenus par gravure chimique assistée par un métal. Dans un premier temps, nous avons effectué une étude préliminaire sur l'élaboration des films DLC sur des substrats plats en Si par électrophorèse. L'influence de plusieurs paramètres de dépôt tels que le type d'électrolyte, le temps de dépôt et le type du substrat sur les différentes propriétés a été examinée. La morphologie, la composition chimique, les phases cristallines ainsi que les performances électrochimiques ont été analysées par la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse par Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX), la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X (DRX), la voltamétrie cyclique (CV), la galvanostatique charge-décharge (GCD) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). De plus, nous avons étudié les propriétés électriques et électrochimiques des films DLC déposés sur le Si à partir des trois électrolytes étudiés : DMSO, acétonitrile et éthanol. Cette étude nous a permis de choisir l'électrolyte le plus adéquat pour obtenir un film de DLC homogène et uniforme en l'occurrence le DMSO. Nous avons constaté que le film DLC obtenu à partir de DMSO montre les meilleures performances électrochimiques et il présente une capacité spécifique de  $17 \text{ mF/cm}^2$  à  $5 \text{ mV/s}$  et une excellente stabilité avec une rétention de 95% après 4000 cycles. Nous avons ensuite déposé des films DLC sur les nanofils de silicium (NFSis) par électrophorèse, en utilisant le DMSO comme électrolyte. L'influence des paramètres expérimentaux à savoir le temps de gravure chimique, le temps de dépôt électrophorétique et le traitement thermique ont été étudiés. Nous avons constaté que le temps de gravure chimique et le temps de dépôt électrophorétique ont un effet important sur les propriétés morphologiques et électrochimiques. Nous avons observé que la capacité spécifique diminue avec l'augmentation de la longueur des nanofils de Si, ceci est dû à la faible quantité de la matière active qui se dépose sur les NFSis. De même, nous avons remarqué que le temps de dépôt par électrophorèse peut améliorer les performances électrochimiques. La capacité spécifique atteint la valeur de  $1760 \text{ (mF/cm}^2)$  pour un temps de dépôt de 2 heures alors qu'elle est de l'ordre de  $503.12 \text{ (mF/cm}^2)$  pour une durée de dépôt de 1 heure. Nous avons également remarqué que le traitement thermique à  $600^\circ\text{C}$  n'a aucun effet significatif sur l'amélioration des performances électrochimiques. Ceci signifie que la température n'est pas suffisante pour la transformation des phases  $\text{sp}^3$  en  $\text{sp}^2$ . Nous avons constaté que l'électrode à base de DLC@NFSis a une stabilité cyclique qui peut maintenir jusqu'à 90% de la valeur de sa capacité initiale après 16 000 cycles dans la fenêtre de potentiel électrochimique 1V. A partir de l'étude comparative des performances électrochimiques des films DLC déposés sur le silicium massif et les nanofils de silicium, nous avons démontré que la structure DLC@NFSis présente de meilleures performances électrochimiques par rapport à celle à base de DLC@Si. Ceci nous a permis de conclure que les NFSis revêtus par les nanomatériaux à base de carbone de type DLC est un moyen prometteur pour la fabrication des supercondensateurs performants.

**Mots clés :** Nanofils de silicium, gravure chimique, électrophorèse, film de carbone, Diamond-Like Carbon, supercondensateurs, stockage d'énergie.

## Abstract

Diamond-Like Carbon (DLC) thin films are the subject of numerous studies in recent years, due to their potential applications in several fields such as photovoltaics, microelectronics, sensing and biomedical. Their use in various fields is due to the interesting physical, chemical and mechanical properties. In the present work, carbon thin films of DLC were prepared by electrophoretic method onto silicon substrates and silicon nanowires (NWSi-s) obtained by metal-assisted chemical etching (MACE). First, we do a preliminary study on the elaboration of electrodeposited DLC films onto planSi substrates. The influence of several deposition parameters such as effect of electrolyte type, deposition time and type of substrate on the different properties was examined. The surface morphology, the chemical composition, the crystalline phases as well as the electrochemical performances were investigated by scanning electron microscopy (SEM) coupled with analysis by Energy Dispersive X Spectroscopy (EDX), Raman spectroscopy, diffraction X-ray (XRD), cyclic voltammetry (CV), charge-discharge galvanostatic (GCD) and Electrochemical impedance spectroscopy (EIS). In addition, we have studied the electrical and electrochemical properties of DLC films deposited onto Si from three electrolytes such as DMSO, acetonitrile and ethanol. This study allowed us to choose the DMSO as the most suitable electrolyte to obtain a homogeneous and uniform DLC film. We have found that the DLC film obtained from DMSO shows the best electrochemical performance and it exhibits a specific capacity of  $17 \text{ mF} / \text{cm}^2$  at  $5 \text{ mV} / \text{s}$  and excellent stability with a retention of 95% after 4000 cycles. Then, we electrodeposited the DLC films on the silicon nanowires (NWSis) using DMSO as electrolyte. The influence of experimental parameters namely the chemical etching time, the electrophoretic deposition time and the annealing were studied. We have found that the chemical etching time and the electrophoretic deposition time have an important effect on the morphological and electrochemical properties. We observed also that the specific capacity decreases with increasing length of the Si nanowires, this is due to the small amount of the active material that deposited on the NWSis. Also, we have remarked that the electrophoretic deposition time can improve the electrochemical performance. The specific capacity reaches the value of  $1760 \text{ (mF} / \text{cm}^2)$  for a deposition time of 2 hours while it is of the order of  $503.12 \text{ (mF} / \text{cm}^2)$  for a deposition time of 1 hour. We have also noticed that heat treatment at  $600^\circ\text{C}$  has no significant effect on improving electrochemical performance. This means that the temperature is not sufficient for the transformation of  $\text{sp}^3$  into  $\text{sp}^2$  phases. We have found that the DLC @ NWSis based electrode has a cyclic stability which can maintain up to 90% of the value of its initial capacity after 16000 cycles in the 1V electrochemical potential window. From the comparative study electrochemical performance of DLC films deposited on plan silicon and silicon nanowires, we have demonstrated that the DLC @ NWSis structure has the best electrochemical performance compared to that based on DLC @ Si. This allowed us to conclude that the NWSis coated with carbon-based nanomaterials of the DLC type is a promising means for the manufacture of high-performance supercapacitors.

**Keywords:** silicon nanowires, chemical etching, electrophoretic, thin films of carbon, Diamond-Like Carbon, Supercapacitors, energy storage.

## ملخص

إن الأفلام الرقيقة مثل الماس كربون (DLC) هي موضوع العديد من الدراسات في السنوات الأخيرة ، وذلك بسبب تطبيقاتها المحتملة في العديد من المجالات مثل الطاقة الضوئية ، والإلكترونيات الدقيقة ، والاستشعار ، والطب الحيوي. ويعود استخدامهما في مختلف المجالات إلى الخصائص الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية المثيرة للاهتمام. وفي العمل الحالي ، كانت الأفلام الرقيقة الكربونية من DLC تُعد عن طريق الطريقة الكهروكيميائية على المفصلات السيليكونية وأسلاك النانوية السيليكونية التي يتم الحصول عليها عن طريق الحفر الكيميائي بمساعدة المعادن. أولاً ، نقوم بدراسة أولية حول تطوير أفلام DLC الكهربية على المخططات الفرعية Si. وفحص تأثير العديد من بارامترات الترسيب مثل تأثير النوع الكهربائي ، ووقت الترسيب ، ونوع الطبقة الفرعية على الخصائص المختلفة. وقد تم فحص المورفولوجيا السطحية ، والتركيب الكيميائي ، والمراحل البلورية ، وكذلك الأداء الكهروكيميائي بمسح مجهر إلكتروني (SEM) مقترنة بتحليل بواسطة التحليل الطيفي السيني تشتت الطاقة (EDX) ، والتحليل الطيفي رامان (Raman) ، والأشعة السينية المنبعثة (XRD) ، قياس الفولتات الدورية (CV) ، التحليل الطيفي للإعاقة الكهروكيميائية (EIS) ، وبالإضافة إلى ذلك ، درسنا الخصائص الكهربية والكيميائية الكهربية لأفلام DLC المودعة على Si من ثلاثة محلولات كهربية مثل DMSO ، والأسيتونيتريل

والإيثانول. ثم قمنا بتحويل أفلام DLC على نانويات السيليكون باستخدام DMSO كمحلل كهربي. ودرس تأثير البارامترات التجريبية ، وهي زمن الحفر الكيميائي ، ووقت الترسيب الكهربائي ، والوقت الكهروكيميائي. وقد وجدنا أن وقت الحفر الكيميائي ووقت الترسيب الكهربائي لهما تأثير هام.

وقد وجدنا أن وقت الحفر الكيميائي ووقت الترسيب الكهربائي لهما تأثير هام على الخصائص المورفولوجية والكهربية. كما لاحظنا أن القدرة المحددة تنخفض مع زيادة طول الجسيمات النانوية Si ، ويرجع ذلك إلى ضالة كمية المواد النشطة التي تم إيداعها على نظام أسلاك نانوية كما لاحظنا أن وقت الترسيب الكهربائي يمكن أن يحسن الأداء الكهروكيميائي. وتصل القدرة المحددة إلى قيمة  $1760 \text{ (mF/cm}^2\text{)}$  لوقت الترسيب لمدة ساعتين بينما تصل إلى  $503.12 \text{ (mF/cm}^2\text{)}$  لوقت الترسيب لمدة ساعة واحدة. وقد لاحظنا أيضاً أن معالجة الحرارة عند 600 درجة مئوية ليس لها تأثير كبير على تحسين الأداء الكهروكيميائي. وهذا يعني أن درجة الحرارة ليست كافية لتحويل  $sp^3$  إلى  $sp^2$  وقد وجدنا أن التيار الكهربائي القائم على نظام @NFSis DLC لديه استقرار دوري والذي يمكن أن يحافظ على ما يصل إلى 90 ٪ من قيمة قدرته الأولية بعد 16000 دورة في النافذة المحتملة الكهروكيميائية 1V.

ومن خلال الدراسة المقارنة للأداء الكهروكيميائي لأفلام DLC المترسبة على سيليكون مسطح واسلاك و، أثبتنا أن بنية @NFSis لها أفضل أداء كهروكيميائي مقارنة بتلك القائمة على Si @NFSis. وقد أتاح لنا ذلك أن نستنتج أن نظام الإنذار النووي NFSis مغلف بالمواد النانوية الكربونية من النوع DLC هو وسيلة واعدة لصنع

مركبات فائقة الأداء.

**الكلمات الرئيسية:** النانوية للسيليكون ، الحفر الكيميائي ، الكهرو فورتريك ، الأفلام الرقيقة من الكربون ، الكربون الشبيه بالماس ، الطاقة الفائقة ، تخزين الطاقة.