

N° d'ordre :

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERRI DE TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Physique

MÉMOIRE DE MASTER

Thème:

*Cinétique électrochimique du dépôt de l'oxyde
MnO₂ sur du silicium poreux*

Réalisé par:

TEMMAR SOUAD

Dirigé par : M^{me} MANSOURI Naima/ MCB

Codirigé par: M^r BOUDINAR Salem/MCA

Membres de jury:

M^r AHMED BEKDA / MCBUMMTO. Président

M^{me} MELLIL née BENFEDDA Baya / Prof UMMTO. Examinatrice

Session : 2022/2023

Remerciements

En achevant ce travail de recherche qui a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, je me tourne vers mon créateur avec mes remerciements, qui m'a aidé à mener à bien ce projet.

*Je tiens à exprimer ma gratitude à mon encadrant, Madame **MANSOURI Naïma**, maître de conférence classe B à l'U.M.M.T.O pour avoir accepté de superviser mon mémoire de master. Je tiens à reconnaître l'effort que vous avez déployé pour m'accompagner.*

*Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur, **Salem BOUDINAR**, maître de conférences classe A à l'U.M.M.T.O et directeur du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire de recherche et d'avoir codirigé ce projet. J'ai énormément apprécié votre disponibilité permanente tout au long de mon projet de fin d'études ainsi que vos qualités pédagogiques et humaines dont j'ai eu l'honneur de bénéficier. Le fait que vous ayez personnellement réalisé les analyses (MEB) et (UV) pour mon projet, témoigne de votre dévouement exceptionnel envers votre rôle d'enseignant et de mentor.*

J'exprime aussi, toutes mes considérations aux membres de jury composé de:

*Président, Monsieur **Ahmed BEKDA** (maitre de conférences classe B)
Examinatrice, Madame **MELLIL née BENFEDDA Baya** (professeur) pour honorer le débat de ce travail et l'évaluer.*

*Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à Monsieur **Ahcene CHAOUCHI**, directeur du Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimie (LCAGC) de l'U.M.M.T.O pour m'avoir donné l'autorisation d'effectuer des analyses infrarouges dans son laboratoire.*

*Je tiens aussi à exprimer ma sincère gratitude à Monsieur **Ahmed BEKDA**, maitre de conférences classe B à l'U.M.M.T.O pour son aide précieuse dans l'obtention de l'accord pour les analyses de la photoluminescence à l'université de **Bejaïa**. Votre intervention a été déterminante pour que cette opportunité se réalise. Je tiens à vous remercier du fond du cœur pour avoir pris cette initiative en ma faveur.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour l'accueil chaleureux que Monsieur **Abdelhafid SOUCI** m'a réservé dans son laboratoire à l'université de **Bejaïa**, ainsi que pour l'analyse de la photoluminescence qu'il a réalisée. Encore une fois, je vous remercie, Monsieur, du fond du cœur et j'espère avoir l'occasion de continuer à apprendre de vous à l'avenir.*

*Je tiens à exprimer ma plus sincère gratitude à **Islam LAKROUF**, doctorant au (**LPCM**) pour le voyage qu'il a entrepris pour prendre mes échantillons au laboratoire (**CRAPC**) de Biskra pour la (**DRX**). Je vous remercie pour votre dévouement et votre gentillesse.*

*Je tiens également à remercier chaleureusement Monsieur **Amirouche SAIFI**, du laboratoire (**CRAPC**) de **Biskra** pour son assistance précieuse dans l'analyse (**DRX**) de mes échantillons.*

*Je remercie aussi Monsieur, **Tahar MERZOUK**, ingénieur du laboratoire de recherche (**LPCM**) pour son précieux soutien. Ainsi que toute l'équipe du laboratoire de physique et chimie des matériaux (**LPCM**).*

*Un remerciement spécial à ma collègue de travail **Fazia**, à qui j'exprime ma profonde gratitude pour son aide précieuse qu'elle m'a attribuée pour assister à mes cours de master. Sa générosité et son soutien ont été d'une grande aide pour moi, et je ne saurais jamais assez la remercier.*

Je suis également reconnaissante envers ma famille et mes amies pour leur encouragement constant et leur soutien moral, qui ont été des sources d'inspiration inépuisables tout au long de cette aventure académique.

*Enfin, je tiens à remercier mes enseignants de la faculté des sciences de l'**UMMTO** pour la qualité de l'enseignement reçu tout au long de mon cursus universitaire.*

Merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire. Votre soutien et votre présence ont été inestimables.

Dédicaces

Avec tout mon cœur je dédie ce travail,

À moi-même, pour me rendre hommage à cette occasion spéciale, pour avoir réalisé un rêve qui me tenait à cœur depuis longtemps.

À ma famille, pour votre présence dans ma vie. Votre soutien a été une source de force et de motivation tout au long de ce parcours.

À mes fidèles amies de l'université Hiba, Samia, Ouiza et Hassina, vous avez été mes piliers dans les moments difficiles et mes partenaires dans les moments de joie.

À la mémoire de mes très chers parents qui ont marqués ma vie. Leurs valeurs et leur bienveillance ont été les fondements sur lesquels j'ai construit mon parcours académique et personnel.

TEMMAR SOUAD

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I: Rappels bibliographiques et fondements	4
I.1. Introduction aux matériaux poreux	5
I.2. Silicium élément de base	6
I.2.1. Silicium poreux	7
I.2.2. Élaboration du silicium poreux	8
I.2.3. Processus de Formation des Pores	11
I.3. Généralités sur le manganèse et le dioxyde de manganèse.....	12
I.3.1. Élément manganèse	12
I.3.2. Dioxyde de manganèse - Propriétés physico-chimiques	13
I.3.3. Domaine d'application du dioxyde de manganèse.....	14
I.4 : Électrodéposition en couches minces	15
Chapitre II : Techniques et méthodes expérimentales	18
II.1. Méthodes et étapes d'élaboration du silicium poreux et des dépôts.....	19
II.1.1. Élaboration du silicium poreux.....	19
II.1.2. Dépôt de dioxyde de manganèse sur le silicium poreux	20
II.1.2.1. Cellule électrochimique.....	20
II.1.2.2. Potentiostat/Galvanostat	21
II.1.2.3. Solution de dépôt de MnO ₂	22
II.2. Méthode de caractérisation.....	22
II.2.1. Techniques électrochimiques	23
II.2.1.1. Voltamétrie cyclique (VC)	23
II.2.1.2. Chronoampérométrie	24
II.2.2. Techniques spectrophotométriques	24
II.2.2.1. Spectroscopie UV- visible	25
II.2.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	26

II. 2.3. Microscopie électronique à balayage	26
II.2.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	27
Chapitre III :Résultats et discussions	30
III.1. Analyses effectuées sur le silicium de base	31
III.1.1. Analyse morphologique et structurale du silicium de base.....	31
III.1.2. Détermination du type de dopage du silicium par la mesure de Mott-Schottky	32
III.2. Élaboration du silicium poreux	32
III.2.1. Analyse du silicium poreux.....	33
III.2.1.1. Analyse morphologique du silicium poreux	33
III.2.1.2. Analyse des groupes fonctionnels au sein du silicium poreux par FTIR.....	35
III.3. Dépôt de l'oxyde de manganèse MnO ₂ sur le substrat SiP	36
III.3.1. Étude électrochimique de l'électrolyte support	36
III.3.2. Étude voltampérométrique de la cinétique de dépôt du MnO ₂	37
III.3.3. Étude chronoampérométrique du dépôt de MnO ₂	40
III.3.4. Caractérisation des couches minces de MnO ₂ /Si P.....	42
III.3.4.1. Caractérisation morphologique par le MEB	42
III.3.4.2. Caractérisation structurale.....	44
III.3.4.3. Caractérisation des propriétés optiques.....	45
III.4. Conclusion.....	47
Conclusion générale	49
Références bibliographiques	51

Liste des figures

Figure I.1: Propriétés morphologiques d'une structure poreuse (a) : vue d'en face, (b) : vue de coupe.....	5
Figure I.2: Images représentant (a) le quartz, (b) Silicium ($_{14}\text{Si}$).....	6
Figure I.3: Structure cristalline du silicium [14]	7
Figure I.4: Histogramme présente le nombre total de publications sur le silicium poreux parus par an depuis 1956 jusqu'à 1996 [20] (données dérivées de l'ISI)	8
Figure I.5: Schéma d'un montage d'anodisation du silicium [31]	9
Figure I.6: Images MEB de SiP obtenu avec différentes densités de courant (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40 et (e) 50 mA /cm ² [32]	10
Figure I.7: Schéma de la cellule utilisée lors de l'attaque chimique de Si.....	10
Figure I.8: Images MEB du silicium poreux obtenu par attaque chimique (a) 1min, (b) 10min et (c) 60min [34].....	11
Figure I.9: Représentation des différents modes de croissance.....	16
Figure II.1: Montage d'élaboration du silicium poreux.	19
Figure II.2: Vue de l'ensemble du montage d'électrolyse utilisé.....	20
Figure II.3: Diagramme de Pourbaix du système Mn –H ₂ O.....	22
Figure II.4: Profil théorique des voltammogrammes pour un système réversible.	23
Figure II.5: Exemple de chronoampérométrie.	24
Figure II.6: Illustration de l'interaction entre un faisceau lumineux et la matière.	25
Figure II.7: Fonctionnement fondamental d'un spectrophotomètre UV-vis.	26
Figure II.8: Photographie du microscope électronique à balayage (MEB) «ESEM Philips XL30».	27
Figure II.9: Illustration décrivant le concept de la diffraction des rayons X par les plans du réseau cristallin avec les indices h, k et l.....	28
Figure III.1: Images (MEB) montrant les Caractéristiques morphologiques du silicium utilisé (a) : vue surfacique (b) : vue transversale.....	31
Figure III.2: Diffractogramme des rayons X de silicium massif.	31
Figure III.3: Courbe de Mott – Schottky d'une électrode semi-conductrice en silicium... ..	32
Figure III.4: Image capturée de silicium et silicium poreux	32
Figure III.5: Images MEB correspondantes au (SiP) obtenues par les solutions d'attaque (S1, S2, S3, S4) citées dans le tableau III-1 ci-dessus.....	34

Figure III.6: Spectre IR de silicium et silicium poreux.	35
Figure III.7: Voltammogramme de la réaction d'oxydoréduction dans l'électrolyte support obtenu sur une électrode de silicium poreux, [KCl]= 0.1M, pH=5, $V_b=100$ mV/s.....	36
Figure III.8: Voltammogramme de la réaction d'oxydoréduction du manganèse obtenu sur une électrode de silicium poreux, $[Mn^{2+}] = 0.1M$, pH=5, $V_b=100$ mV/s.....	37
Figure III.9: Image MEB d'un dépôt de MnO_2 obtenu à $E = -2V$	38
Figure III.10: Voltammogrammes cycliques de dépôt électrolytique de l'oxyde MnO_2 sur le silicium poreux dans les bains : (a) 0.05 M et (b) 0.1 M à différentes bornes cathodiques	39
Figure III.11: Courbes densité de courant-temps enregistrées durant l'électrodéposition de l'oxyde de manganèse sur silicium poreux dans les bains : (a) 0.05 M et (b) 0.1 M à différents potentiels.....	40
Figure III.12: Évolution du rendement en fonction de la concentration et du potentiel....	42
Figure III.13: Images (MEB) des couches minces électrodéposées sur le SiP dans le bain (B1:[$MnCl_2$]= 0.1M) à différents potentiels.....	42
Figure III.14: Images (MEB) des couches minces électrodéposées sur le SiP dans le bain (B2:[$MnCl_2$]= 0.05M) à différents potentiels.....	43
Figure III.15: Images (MEB) des couches minces électrodéposées sur le SiP dans le bain (B3:[$MnCl_2$]= 0.02M) à différents potentiels.....	454
Figure III.16: Spectres de diffraction des rayons X obtenus sur des dépôts de MnO_2/SiP obtenus à un potentiel de (-1.8V) et à différentes concentrations.....	45
Figure III.17: Spectres d'absorbance de Si, SiP et des échantillons MnO_2/SiP obtenus à différentes concentrations et différents potentiels.....	46

Liste des tableaux :

Tableau I.1: Classification des matériaux poreux selon le diamètre des pores d'après la norme IUPAC [13]	6
Tableau I.2: Différents types de silicium poreux [35]	11
Tableau I.3: Propriétés chimiques et physiques de l'oxyde de manganèse [41]	13
Tableau III.1: Teneurs en (%) des constituants (HF , H_2O_2 , H_2O) dans (S1. S2. S3. S4).....	33
Tableau III.2: Différents bains de dépôt avec leur concentration	38

Introduction Générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les domaines de l'électronique et de l'optoélectronique ont connu des avancées spectaculaires au cours des dernières décennies, façonnant la manière dont nous interagissons avec la technologie moderne. Au cœur de ces réalisations se trouve un matériau fondamental qui a captivé l'attention des scientifiques et des ingénieurs du monde entier : le silicium. Son adoption généralisée dans l'industrie électronique est le fruit d'une combinaison unique de propriétés qui en font une pierre angulaire de la révolution numérique. Dans ce mémoire, nous explorons l'amélioration des propriétés optiques du silicium, notamment dans la région visible du spectre électromagnétique (400 à 800 nm) qui a suscité un intérêt croissant dans le domaine de la photonique.

Le silicium, deuxième élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène, se distingue par sa stabilité chimique, sa capacité à agir en tant que semi-conducteur et sa compatibilité avec les méthodes de fabrication hautement développées. Cette polyvalence a permis au silicium de devenir la base de choix pour la création de dispositifs électroniques tels que les transistors, les diodes et les circuits intégrés. De plus, ses propriétés optiques modulables offrent un potentiel passionnant pour l'innovation dans le domaine de l'optoélectronique.

Le silicium présente des limitations en ce qui concerne son efficacité de conversion de la lumière en énergie électrique et son interaction avec les photons. Cependant, grâce aux avancées technologiques et aux recherches innovantes, il est désormais possible d'améliorer les propriétés optiques du silicium, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles applications dans les domaines de l'optoélectronique, de la communication optique et de l'énergie solaire.

Dans ce contexte, Le silicium poreux est une forme spécifique de silicium qui présente une structure cristalline ordonnée contenant des pores à l'échelle nanométrique. Ces pores sont de petits espaces vides répartis de manière plus ou moins régulière à l'intérieur du matériau. Leur taille, leur densité et leur arrangement peuvent être contrôlés lors du processus de fabrication, ce qui permet d'obtenir différentes propriétés et applications. La fabrication du silicium poreux implique généralement l'utilisation d'un procédé chimique ou électrochimique dans lequel le silicium est exposé à des réactifs spécifiques. Ces réactifs interagissent avec le silicium à un niveau atomique, provoquant la formation de pores dans sa structure.

Introduction Générale :

Les propriétés du silicium poreux peuvent être modifiées en ajustant les paramètres de fabrication tels que le temps de réaction, la concentration des réactifs, la température ...etc.

Le silicium poreux est un matériau intéressant en raison de ses propriétés uniques, notamment sa grande surface spécifique et sa capacité à interagir avec différentes substances.

La problématique qu'on peut explorer dans ce mémoire est: comment maximiser l'efficacité de la synthèse électrolytique du dioxyde de manganèse sur du silicium poreux pour optimiser ses propriétés optiques dans la zone du spectre UV-visible ?

Afin de traiter le sujet et de répondre aux questionnements émis, un plan de recherche a été établi. Tout d'abord, une optimisation des paramètres de synthèse du silicium poreux a été réalisée suivie de l'optimisation des paramètres de dépôt électrolytiques en ajustant les paramètres du processus électrochimique, dans le but d'obtenir des dépôts homogènes et de haute qualité sur le silicium poreux. Par la suite une caractérisation des propriétés optiques du matériau résultant dans le domaine UV-visible a été aussi abordée avec des techniques telles que la spectroscopie UV-visible, la photoluminescence, ...etc.

Le plan de ce mémoire est développé comme suit :

❖ Chapitre 1 « Rappels bibliographiques et fondements »

Ce chapitre présente un aperçu des travaux de recherche antérieurs sur le silicium et le silicium poreux et les découvertes clés dans ce domaine, décrivant les différentes techniques et procédés utilisés pour produire du silicium poreux. Une introduction au dioxyde de manganèse, ses propriétés et ses utilisations est également abordée.

❖ Chapitre 2 « Techniques et méthodes expérimentales »

Ce chapitre présente les diverses méthodes employées pour réaliser l'électrodéposition incluant la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie ainsi que des approches de caractérisation physique telles que, la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X et les méthodes spectroscopiques UV-vis et l'IR.

❖ Chapitre 3 « Résultats et discussions »

L'objectif de ce chapitre est de présenter et discuter les résultats des expériences réalisées et des analyses effectuées sur les dépôts obtenus.

❖ Enfin, le manuscrit se conclut par une synthèse générale, où sont rassemblés les résultats clés exposés dans ce mémoire.

CHAPITRE 1 :
Rappels bibliographiques
et fondements.

Chapitre 1 : Rappels bibliographiques et fondements.

Dans ce premier chapitre, nous offrons un aperçu global sur le silicium et ses principales propriétés physico-chimiques, en mettant en évidence son rôle clé en tant que semi-conducteur, ainsi que sur l'élaboration du silicium poreux en donnant une vue sur ces différentes morphologies. Enfin, nous exposons de manière générale les propriétés du manganèse et du dioxyde de manganèse ainsi que les divers domaines d'application de ce dernier.

I.1. Introduction aux matériaux poreux

Les matériaux poreux ont une grande surface spécifique par unité de masse en raison de la présence de nombreux pores. Plus la surface spécifique est élevée, plus le matériau peut interagir avec son environnement, cela signifie qu'ils permettent une grande interaction avec d'autres substances, ce qui les rend utiles dans des applications comme l'adsorption, la catalyse, la séparation des gaz, le stockage d'énergie, et même dans certains processus environnementaux. La morphologie des pores est un aspect important des structures poreuses et peut varier considérablement en fonction du matériau et des méthodes de synthèse utilisées. La **figure I.1**, présente un exemple de morphologie de pores dans une structure poreuse.

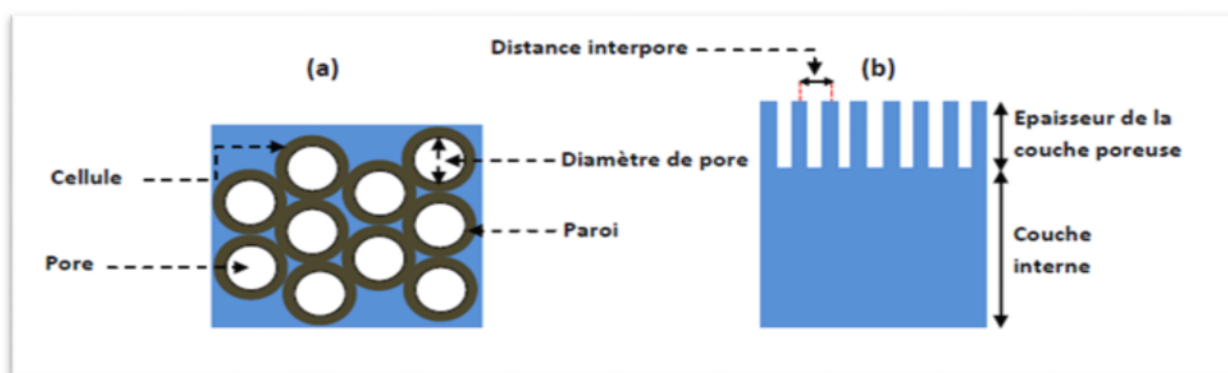


Figure I.1 Propriétés morphologiques d'une structure poreuse (a) : vue d'en face, (b) : vue de coupe

L'élaboration des nanostructures poreuses est un domaine fascinant de la science des matériaux qui implique la création et la manipulation de structures en trois dimensions à l'échelle nanométrique [1,2]. Il existe plusieurs méthodes permettant l'obtention de nanostructures poreuses, chacune ayant ses avantages et ses limites. Parmi les méthodes les plus utilisées, on peut citer la lithographie [3], la gravure électrochimique [4, 1, 2], la méthode de métallurgie [5], la synthèse sol-gel [6], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [7], ...etc. La Méthode électrochimique est l'une des techniques parmi d'autres qui permet de contrôler la forme, la taille et la répartition des pores dans les structures.

Le domaine des matériaux poreux est vaste, plusieurs exemples de ces structures poreuses sont couramment étudiés dans la littérature : silicium poreux [8], oxydes d'aluminium poreux [1], oxydes de titane poreux [2], alliages métalliques poreux [9], carbone poreux [10], oxydes métalliques poreux [11], polymères poreux, MOF (Metal-Organic Framework) [12]. Ces matériaux continuent à susciter un grand intérêt dans la recherche en raison de leurs

Chapitre I : Rappels bibliographiques et fondements

propriétés uniques et de leur utilité dans de nombreux domaines scientifiques et technologiques.

Tableau I.1 Classification des matériaux poreux selon le diamètre des pores d'après la norme IUPAC [13]

Dénomination	Dimension des pores
Microporeux (également appelé nanoporeux)	$d_{\text{pore}} \leq 2 \text{ nm}$
Mesoporeux	$2 \text{ nm} \leq d_{\text{pore}} \leq 50 \text{ nm}$
Macroporeux	$d_{\text{pore}} \geq 50 \text{ nm}$

I.2. Silicium élément de base

Le silicium, un élément chimique de symbole Si et de numéro atomique 14, est classé comme un métalloïde dans le tableau périodique. Il est intrinsèquement un semi-conducteur, ce qui signifie qu'il est moins conducteur que les métaux. Dans la nature, le silicium est le deuxième élément le plus abondant dans l'écorce terrestre après l'oxygène, constituant environ 28 % de la masse de la croûte terrestre. On le trouve principalement sous forme de silice (dioxyde de silicium SiO_2) dans le sable et sous forme de quartz dans les roches et les minéraux. Il est transformé en silicium "métal" par électrometallurgie [14].

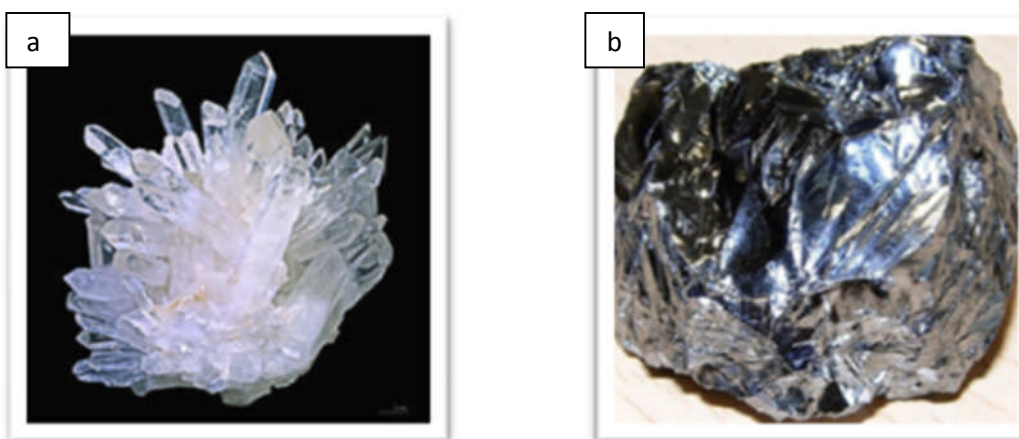


Figure I.2 Images représentant (a) Quartz, (b) Silicium ($_{14}\text{Si}$)

Chapitre I : Rappels bibliographiques et fondements

Comme les autres éléments du groupe 14 (dont le carbone), le silicium est un cristallogène qui peut exister sous différentes formes: monocristalline poly cristalline et amorphe. Pour le carbone, il s'agit du diamant, qui possède une structure cristalline caractéristique.

Le silicium possède également cette structure cristalline (Cubique à face centrée CFC) lorsqu'il est pur (**Figure I.3**). Le paramètre de la maille a , c'est-à-dire la longueur d'une arête du cube, est d'environ 0,543 nm [14].

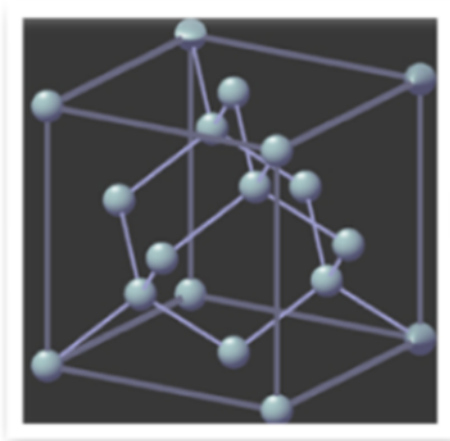


Figure I.3 Structure cristalline du silicium [14]

La bande interdite (ou énergie de gap) du silicium est d'environ 1,12 (eV) à température ambiante [15 ,16]. Il peut être dopé avec d'autres éléments pour créer des régions de type n (excès d'électrons) ou de type p (manque d'électrons), ce qui est crucial pour la création de jonctions PN. Cette caractéristique fondamentale, qui détermine ses propriétés en tant que matériau semi-conducteur, lui permet d'être utilisé de manière efficace dans les dispositifs électroniques, les cellules solaires (photovoltaïques), des transistors, ou encore dans les circuits intégrés (les puces).

I.2.1. Silicium poreux

Cette forme du silicium est caractérisée par une structure poreuse qui peut être utilisée dans des applications telles que la filtration, la catalyse et l'absorption.

La découverte du silicium poreux remonte aux années 1956 de manière fortuite, par le chercheur **Uhlir** [17], au cours d'un électro polissage du silicium en milieu fluorhydrique; au lieu d'avoir une face lisse et brillante, il observa, une couche brunâtre. En 1958, **Turner** [18], fut le premier à annoncer que l'observation d'Uhlir, peut être un film poreux.

Chapitre I : Rappels bibliographiques et fondements

Ce n'est que bien plus tard que la microscopie électronique put fournir des images des pores de taille nanométrique constituant ce nouveau matériau. En 1990, **Canham** [19], a découvert ses surprenantes propriétés de photoluminescence intense à température ambiante dans le visible ce qui a relancé l'intérêt pour ce matériau [20]. Dès lors, **Canham et al** [19], **Lehmann et Gosele** [21] rapportent que la bande d'énergie du silicium poreux est améliorée par rapport au silicium monolithique. Ensuite, **Vial et Derrien** [22] ont étudié en détail les propriétés physiques du silicium poreux. Le silicium poreux vu sa grande surface spécifique (100-600 mm²/g) [23] est un matériau de choix pour la réalisation des couches antireflets pour les cellules solaires [24,25], des dispositifs photoniques [26] et des capteurs de gaz [27]. La publication des revues sur le silicium poreux est en évolution depuis 1956 jusqu'à présent. Le nombre des publications parues depuis 1956 jusqu'à 1996 est illustré par la **figure I.4**.

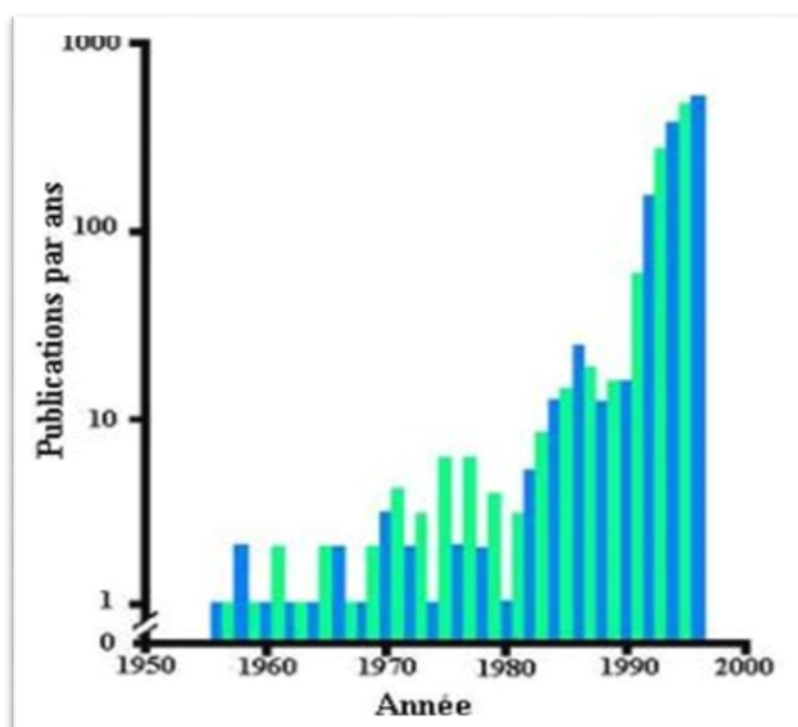


Figure I.4 Histogramme présente le nombre total de publications sur le silicium poreux parus par an depuis 1956 jusqu'à 1996 [20] (données dérivées de l'ISI)

I .2.2. Élaboration du silicium poreux

Il existe trois grandes méthodes de préparation du silicium poreux, (SiP) (dites méthodes humide et sèche) : la gravure par voie gazeuse [28], la dissolution chimique [29] et l'anodisation

électrochimique [30]. Ces deux dernières méthodes sont les plus couramment utilisées. Les paramètres de fabrication tels que le temps de réaction, la concentration des réactifs et la température, peuvent être ajustés afin de modifier les propriétés du silicium poreux.

➤ Anodisation électrochimique

L'anodisation électrochimique (**Figure I.5**) du silicium est une méthode utilisée pour fabriquer du silicium poreux en contrôlant la croissance des pores dans une plaque de silicium. Cette opération est contrôlée par la valeur de la densité de courant ou le potentiel traversant le wafer de silicium. Le principe de base de cette méthode consiste à appliquer un champ électrique entre une cathode en or ou platine et le substrat de silicium constituant l'anode dans un milieu électrolytique à base d'acide fluorhydrique (HF). Cette méthode nécessite une métallisation de la face arrière du substrat afin d'obtenir un bon contact ohmique.

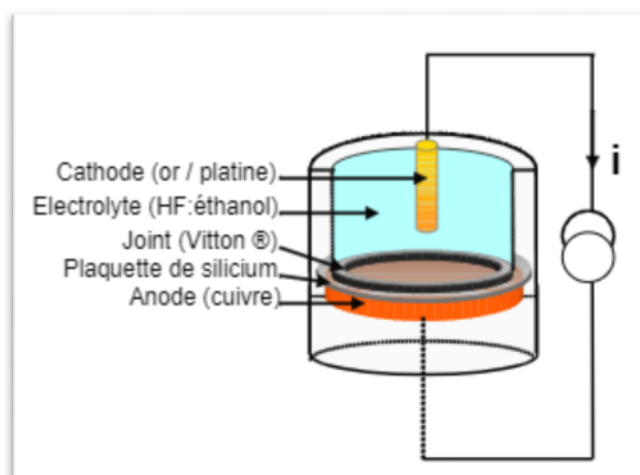


Figure I.5 Schéma d'un montage d'anodisation du silicium [31]

La **figure I.6** ci-dessous, illustre des images vues au microscope électronique à balayage (MEB) d'un échantillon de silicium poreux obtenu par le biais de l'anodisation électrochimique d'un substrat de silicium de type n orienté (111) [32]. Le processus d'anodisation a été réalisé en utilisant une solution composée d'un mélange équimolaire d'acide fluorhydrique (HF) et de méthanol. La durée d'anodisation a été fixée à 30 minutes dans cette étude afin d'explorer l'impact de la densité de courant (10, 20, 30, 40 et 50 mA/cm²) sur les caractéristiques morphologiques et optiques du silicium poreux.

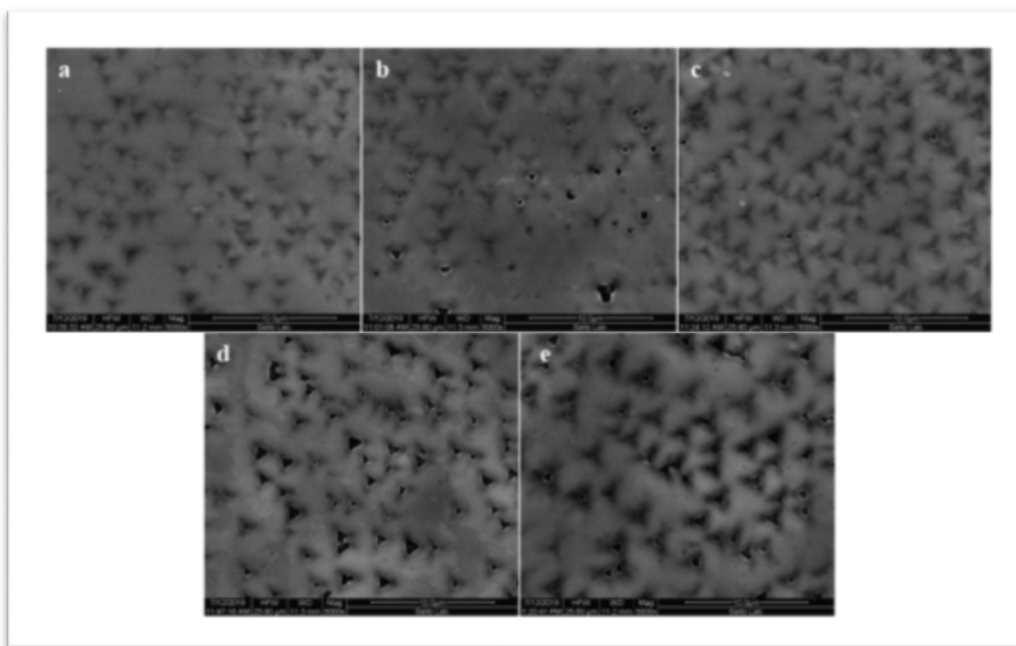


Figure I.6 Images MEB de SiP obtenu avec différentes densités de courant

(a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40 et (e) 50 mA/cm² [32]

➤ Attaque chimique

La gravure chimique est la méthode préférentiellement utilisée car sa mise en place est relativement simple. En 1960 Archer [33] a démontré que le silicium poreux peut être également obtenu par simple dissolution chimique localisée du substrat de silicium sans apport extérieur de courant électrique. Il suffit de tremper les échantillons de silicium généralement monocristallin, utilisée comme substrat, dans un bain chimique composé d'un mélange d'acide fort avec un agent oxydant tels que (HF-HNO₃ ou HF-H₂O₂). Ces derniers, permettent la formation des pores par une attaque dite chimique du silicium.

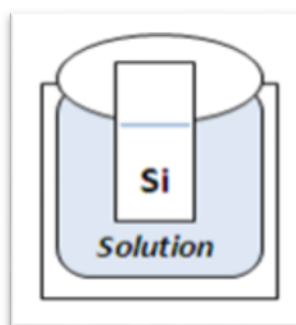


Figure I.7 Schéma de la cellule utilisée lors de l'attaque chimique de Si

La **figure I.8** ci-dessous, illustre des images au microscope électronique à balayage (MEB) du silicium poreux obtenu en utilisant une solution composée de 4,8 M d'acide fluorhydrique (HF) et 0,4 M de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) pour différentes périodes d'attaque [34].

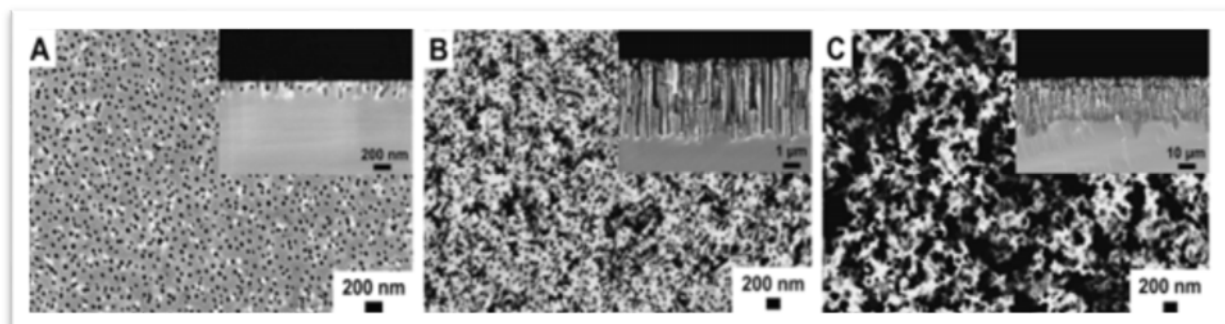


Figure I.8 Images MEB du silicium poreux obtenu par attaque chimique
(A) 1min, (B) 10 min et (C) 60 min [34]

En fonction de la nature du dopage (n ou p) ainsi que de la résistivité initiale du substrat de silicium, divers types de silicium poreux peuvent être obtenus [35], Le **tableau I.2** ci-après, montre la taille des pores, qui peut être obtenue selon le type de substrat Si.

Tableau I.2 Différents types de silicium poreux [35]

Type du substrat	Type de silicium poreux	Taille des pores (nm)
P ⁻	Nanoporeux	<2
P ⁺ , N ⁺	Mésoporeux	2-50
N ⁻	Macroporeux	>50

I.2.3. Processus de formation des pores

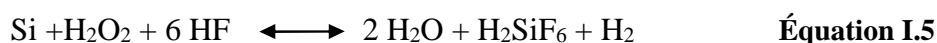
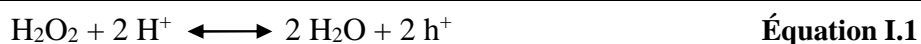
Les mécanismes de gravure du silicium par voie chimique, qui ont fait l'objet d'études depuis les années 60 [36], sont à ce jour assez méconnus. L'utilisation d'un métal dit noble (**argent, platine, or...**) comme catalyseur de la réaction dans HF/H₂O₂ permet d'obtenir rapidement des couches microporeuses pouvant atteindre une dizaine de micromètre [37, 38].

Ce phénomène peut être expliqué par un dépôt initial du métal en solution sur la face avant du silicium, jouant le rôle de cathode où se produit la réduction du H₂O₂ (**équation I.1**) et qui

Chapitre I : Rappels bibliographiques et fondements

permettra la formation des trous à la surface du silicium. En effet l'agent oxydant (H_2O_2) est réduit en captant les électrons des particules métalliques à la surface du silicium.

Par la suite, la face de la particule métallique qui se trouve face au silicium agit comme une anode qui oxydera le silicium en présence de l'eau (H_2O) pour produire SiO_2 (**équation I.3**). Le silicium oxydé devient susceptible de réagir avec l'acide fluorhydrique (HF) et forme des complexes de H_2SiF_6 solubles dans l'eau, ce qui va générer en conséquence des trous sur la surface du silicium. Enfin, le contact des trous formés avec les particules métalliques entraîne une croissance en profondeur des pores. Le mécanisme réactionnel de ces étapes est le suivant :



I.3. Généralités sur le manganèse et le dioxyde de manganèse

I.3.1. L'élément manganèse

L'élément chimique manganèse (Mn) a été exploité par l'humanité depuis la préhistoire. Il a trouvé sa place dans les oxydes de manganèse, servant de composant principal pour les pigments utilisés dans les peintures rupestres en raison de sa couleur noire exceptionnelle dans le règne naturel. Cet élément, porte le numéro atomique 25 et possède une masse atomique de 54,938 g/mol, son oxyde est relativement répandu dans la croûte terrestre présentant une teneur moyenne d'environ 0,12% [39].


Sur le plan de sa structure électronique, $_{18}[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$, le manganèse offre divers états de valence, allant de 0 à + 7. Le manganèse sous forme divalente est généralement considéré comme la forme la plus stable, cependant, dans un environnement naturel, il subit rapidement une oxydation pour former des oxydes de manganèse trivalents et tétravalents [40].

I.3.2. Le dioxyde de manganèse- Propriétés physico-chimiques

L'oxyde de manganèse IV (MnO_2) est un composé chimique aussi connu comme dioxyde de manganèse. Il est de couleur noire ou brune. On le trouve naturellement dans la pyrolusite, qui est la principale source de manganèse métallique.

Le MnO_2 est un composé chimique largement étudié en raison de ses nombreuses propriétés remarquables. Ces dernières sont rassemblées dans le **tableau I.3** ci-après.

Tableau I.3 Propriétés chimiques et physiques de l'oxyde de manganèse [41]

Oxyde de manganèse MnO_2	
Identification	 Poudre noire a brune
Propriétés chimiques et physiques	<p>Masse molaire $86,936\ 8 \pm 0,000\ 6\ \text{g/mol}$</p> <p>Densité $5.03\ \text{g/cm}^3$</p> <p>Température de fusion $535\ ^\circ\text{C}$</p> <p>Solubilité : insoluble dans l'eau Soluble dans HCl et H_2O_2</p> <p>Masse volumique $5,03\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à $20\ ^\circ\text{C}^4$, $5,026\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ selon le Perry's</p> <p>Entropie standard solide $S^0-53, \text{J/mol}\cdot\text{K}$</p> <p>Enthalpie standard de formation solide $-520,9\ \text{kJ/mol}$</p> <p>Structure cristalline TiO_2 tétragonal</p>

Ce matériau polyvalent est d'un grand intérêt dans divers domaines de la science et de la technologie. Nous présentons ici quelques autres propriétés et les intérêts selon ces dernières.

➤ **Stabilité thermique** : Le MnO_2 présente une excellente stabilité thermique, ce qui signifie qu'il peut résister à des températures élevées sans se décomposer ou perdre ses propriétés physiques et chimiques. Cette caractéristique en fait un matériau adapté à une utilisation dans des environnements exigeants, tels que les réactions chimiques à haute température [42].

➤ **Pouvoir oxydant** : Ce composé se distingue par sa réactivité oxydante puissante ; en effet il peut réagir vivement à chaud sur de nombreuses substances réductrices notamment le soufre, le sulfure d'hydrogène, les sulfures, ... etc. Il exerce aussi un rôle d'oxydant vis à vis de certains acides tels que : les chlorates, le peroxyde d'hydrogène, l'acide peroxosulfurique qui peuvent réagir de manière explosive avec le dioxyde de manganèse [42].

➤ **Propriétés électrochimiques** : Le MnO_2 est utilisé en tant que cathode dans les piles salines ou alcalines, en présence de carbone (graphite naturel ou noir d'acétylène) qui augmente la conductivité électrique [42].

➤ **Conductivité électrique** : Les dioxydes de manganèse sont des semi-conducteurs, leur conductivité électrique, croit avec l'augmentation de la température [42].

➤ **Propriétés magnétiques** : L'existence de trois électrons célibataires sur la sous couche 3d de l'ion Mn^{4+} , rend les dioxydes de manganèse des éléments paramagnétiques [42].

➤ **Propriétés catalytiques** : Le MnO_2 est fréquemment employé en tant que catalyseur pour l'oxydation, et diverses recherches ont mis en évidence sa capacité catalytique notable dans l'oxydation des polluants organiques présents dans les sols et les milieux aquatiques de l'environnement [40].

1.3.3. Domaine d'application du dioxyde de manganèse

Le MnO_2 attire de plus en plus l'intérêt des scientifiques comme matériau peu coûteux et non toxique pour des applications potentielles dans la dépollution, les systèmes de stockage d'énergie et comme capteur de pH [40].

➤ **Systèmes de stockages d'énergie** : L'utilisation principale du dioxyde de manganèse reste celle destinée à l'industrie des piles notamment les piles alcalines 1,5 V [40].

➤ **Dépollution** : Il a été reporté que le dioxyde de manganèse synthétisé par différents procédés peut être utilisé comme un matériau catalytique pour la dépollution des effluents organiques et des métaux lourds [40].

I.4 : Électrodéposition en couches minces

La croissance des dépôts sur divers substrats peut être réalisée de manières différentes et ce, grâce à de nombreuses voies de synthèse. De manière générale, ces méthodes peuvent être classées en trois catégories : la voie physique, la voie chimique et la voie électrochimique. Grâce à ces différentes méthodes de préparation et aux différents paramètres que l'on peut varier, les caractéristiques des dépôts peuvent être aussi modifiées comme par exemple la morphologie, la taille et la composition.

L'électrodéposition, méthode utilisée dans ce travail, également connue sous le nom de dépôt électrochimique, consiste à déposer une phase solide à partir d'une phase liquide, appelée électrolyte. Dans cette méthode, une tension ou un courant est appliqué, ce qui permet le passage d'un courant électrique à travers la cellule. Le substrat à recouvrir est placé dans une cellule contenant les sels métalliques à déposer en solution. Il est connecté à un pôle (la cathode) de la source, tandis que l'autre pôle est connecté à une deuxième électrode (l'anode). L'application d'une différence de potentiel entre ces deux électrodes entraîne la réduction des ions métalliques sur le substrat. La réaction de réduction s'écrit alors :



Lorsque le substrat entre en contact avec la solution, il s'établit un potentiel d'équilibre, conforme à la loi de Nernst :

$$E_{eq} (M^{n+}/M) = E^{\circ} (M^{n+}/M) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(Ox)}{a(Red)} \quad \text{Équation I.7}$$

Avec :

E⁰ : Potentiel standard du couple (ox/red) aux conditions standards de pression et température,

R : Constante des gaz parfaits (8.314 J. K⁻¹.mol⁻¹),

T : Température à laquelle s'effectue la réaction (K),

n: Nombre d'électrons mis en jeu,

F : Constante de Faraday (96485,338 C / mole d'électrons),

a: Activité du réactif ou du produit.

Chapitre I : Rappels bibliographiques et fondements

Afin de rendre le processus d'électrodéposition réalisable, il est nécessaire d'appliquer une surtension (η). La source externe doit imposer un potentiel (E_{app}) inférieur au potentiel d'équilibre du système étudié.

$$\eta = E_{app} - E_{eq} (M^{n+} / M)$$

Équation I.8

Le processus de formation d'un dépôt métallique par électrodéposition comprend trois étapes : Tout d'abord, l'ion métallique migre de la solution vers l'électrode (cathode) par diffusion, convection ou migration. Par la suite, l'ion se fixe à la cathode, où il s'adsorbe. Il peut être réduit par transfert d'électrons pour produire un adatome qui diffuse superficiellement vers un site d'incorporation du réseau cristallin de la cathode. À mesure que la formation des adatoms progresse, ils s'agglomèrent pour former des germes métalliques stables (étape de cristallisation). Les germes qui se sont formés lors de l'étape précédente continuent à croître. Le dépôt électrochimique peut s'effectuer selon trois modes :

- **Une croissance tridimensionnelle (3D)** : par ilots (modèle de Vollmer-weber).
- **Une croissance bidimensionnelle (2D)** : couche par couche (modèle de Frank-van der Merwe).
- **Une croissance mixte** : formation d'une couche (2D) suivie d'une croissance par ilots (3D) (modèle de Stranski-Krastanov).

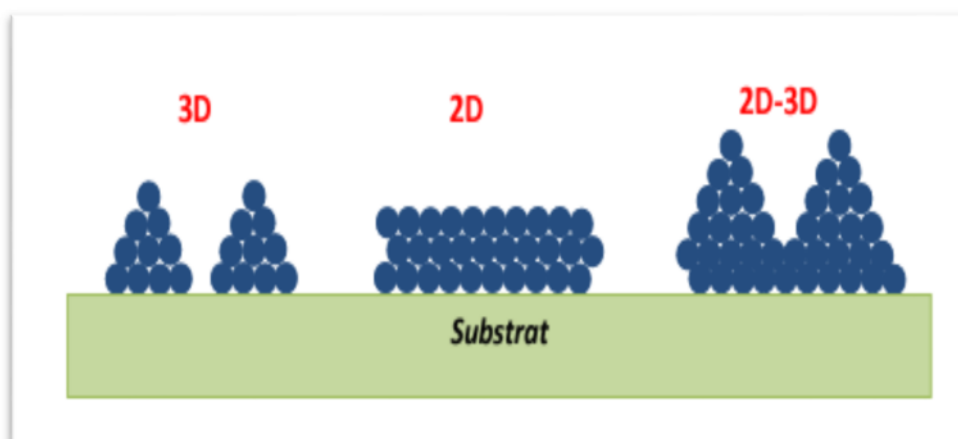


Figure I.9 Représentation des différents modes de croissance

CHAPITRE II
Techniques et méthodes
expérimentales

Chapitre II

Techniques et méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, nous exposons toutes les techniques et les méthodes expérimentales employées dans le cadre de ce mémoire. La première section aborde les procédés relatifs à la création et à l'analyse électrochimique. La seconde est consacrée à la présentation des méthodes employées pour observer la morphologie et les propriétés optiques des films obtenus.

II.1. Méthodes et étapes d'élaboration du silicium poreux et des dépôts

Les principales méthodes employées durant ce travail sont décrites ci-dessous :

➤ II.1.1. Élaboration du silicium poreux

Afin de procéder à la synthèse du silicium poreux, un montage spécifique est utilisé (**figure II.1**) qui est caractérisé par : la présence d'une source de lumière UV, d'un bécher en téflon pour éviter son interaction avec l'acide fluorhydrique (HF) qui constitue la solution d'attaque et en fin d'un système d'isolation du milieu extérieur.

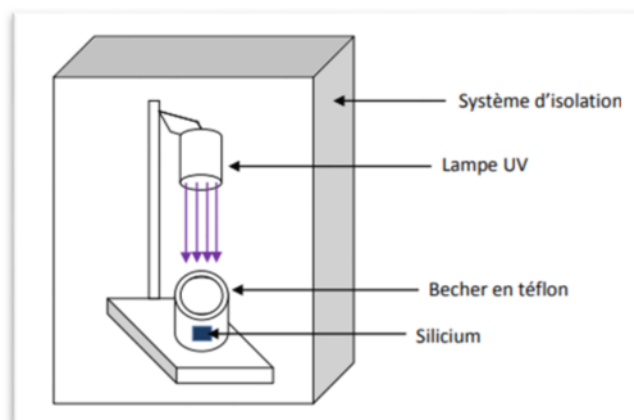


Figure II.1 Montage d'élaboration du silicium poreux

➤ Préparation du silicium poreux

Pour préparer le silicium poreux, on doit d'abord préparer des échantillons de silicium. Pour cela, on trace à l'aide d'un stylo diamanté sur la face arrière du wafer de silicium des surfaces carrées mesurant $1 \times 1 \text{ cm}^2$; puis on les découpe en échantillons. Par la suite, ces derniers sont soigneusement nettoyés en utilisant de l'acétone puis de l'éthanol pendant 15 à 20 minutes sous ultrason. Enfin, les échantillons de silicium, sont soigneusement rincés à l'eau distillée, puis séchés à l'air libre.

Après cela, des solutions avec différentes proportions en volumes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ sont préparées. Dans un bécher en plastique à 40 ml, un volume de H_2O_2 à 10V est versé, suivi d'un volume d'eau distillée puis celui de l'acide fluorhydrique. En outre, une solution aqueuse

de sulfate d'argent (AgSO_4), de concentration, 10^{-3} M, est préparée pour l'ajout de quelques gouttes de celle-ci à la solution précédente.

Le processus de la préparation du silicium poreux repose sur une réaction électrochimique (attaque chimique) qui a lieu dans un système constitué de l'échantillon de silicium comme électrode et de la solution d'attaque présentée citée ci-dessus.

Couramment la méthode de l'attaque chimique est assistée par des rayonnements UV. En effet la forte énergie de ces rayonnements catalyse le processus électrochimique, pour cela, une fois l'échantillon de silicium est plongé dans la solution, il est exposé à un rayonnement UV (en utilisant une lampe UV) pendant une période de temps.

➤ II.1.2. Dépôt de dioxyde de manganèse sur le silicium poreux

L'étude de la cinétique électrochimique et l'élaboration des films de dioxyde de manganèse MnO_2 sur le silicium poreux sont réalisés grâce au montage présenté par la **figure II.2**.

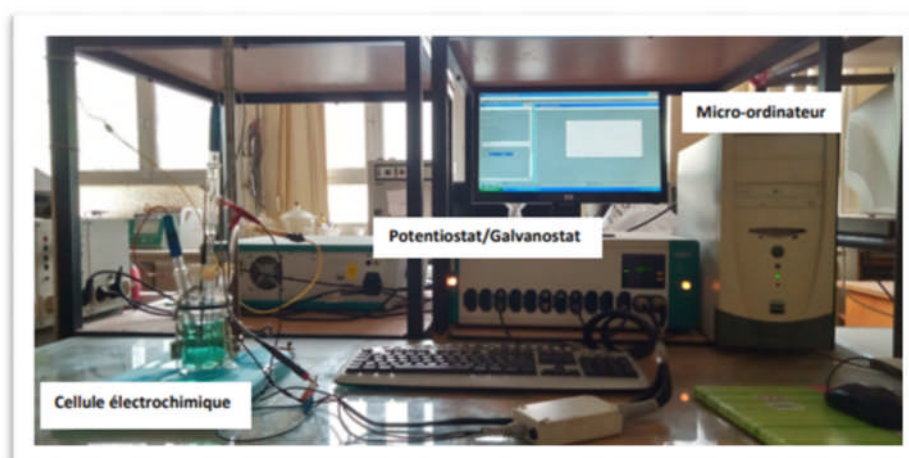


Figure II.2 Vue de l'ensemble du montage d'électrolyse utilisé

Le montage est composé essentiellement, d'une cellule électrochimique reliée à une source de tension/courant dite potentiostat/galvanostat, piloté par ordinateur.

II.1.2. 1. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée durant ce travail est composée de:

- Trois électrodes à savoir : une électrode de travail, une contre électrode et une électrode de référence.

➤ **a. Électrode de travail**

Les électrodes de travail sont généralement fabriquées à partir de métaux nobles tels que l'or, le platine, le cuivre, l'argent ou le carbone. Ces métaux sont résistants à la corrosion au contact de l'air et possèdent une vaste plage de potentiels où ils restent électrochimiquement inertes. Pour notre étude, nous utilisons du silicium poreux comme électrode de travail (substrat) pour l'étude électrochimique et pour le dépôt de l'oxyde en question.

➤ **b. Contre électrode**

La contre-électrode est fabriquée à partir de matériaux inertes tels que le platine et l'or. Celle-ci est utilisée pour faciliter le passage du courant dans le circuit et pour en mesurer l'intensité. Il est essentiel que la contre-électrode ait une surface considérable afin d'assurer une répartition uniforme des lignes de courant.

➤ **c. Électrode de référence**

L'électrode de référence, qui maintient un potentiel constant, est utilisée pour établir un potentiel de référence stable par rapport auquel le potentiel de l'électrode de travail peut être mesuré. Plusieurs types d'électrodes de référence existent, et les plus couramment utilisées sont l'électrode au calomel saturée (ECS) et l'électrode au chlorure d'argent (Ag/AgCl). Dans notre étude, tous les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode au chlorure d'argent (Ag/AgCl/KCl saturé) avec un potentiel de référence de 0,197 V/ENH.

- Une cuve cylindrique en pyrex de volume de 100 ml, reliée à un couvercle en pyrex à trois orifices, réservés aux électrodes, citées précédemment.

II.1.2.2. Potentiostat / Galvanostat

Il est considéré comme étant la source de tension/courant extérieure, utilisée lors des manipulations d'électrochimie. Ce qui lui permet de :

- Commander et de mesurer le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.
- Imposer et mesurer le courant circulant dans la cellule entre l'électrode de travail et la contre électrode. Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé un appareil modèle EGG piloté par un micro-ordinateur à l'aide d'un logiciel Power Suite.

II.1.2.3. Solution de dépôt de MnO_2

La solution de dépôt du MnO_2 contient un électrolyte support à base de KCl avec une concentration de 0,1 M dans lequel est dissout le sel métallique en question, à savoir le $MnCl_2$ et ce à différentes concentrations. Une fois la solution prête, une mesure de son pH est effectuée à l'aide d'un pH-mètre pour obtenir une indication de son niveau d'acidité ou de basicité. Cette mesure est essentielle pour comprendre les propriétés de la solution avant de l'utiliser dans des expériences électrochimiques.

Après avoir obtenu les données de pH, cette solution est transférée dans la cuve d'une cellule électrochimique pour étudier les comportements électrochimiques des ions métalliques et de dépôt en fonction des différentes concentrations de $MnCl_2$ et différents potentiels.

Le graphique du potentiel d'équilibre par rapport au pH pour le système manganèse-eau à 25 °C est illustré dans la **figure II.3**.

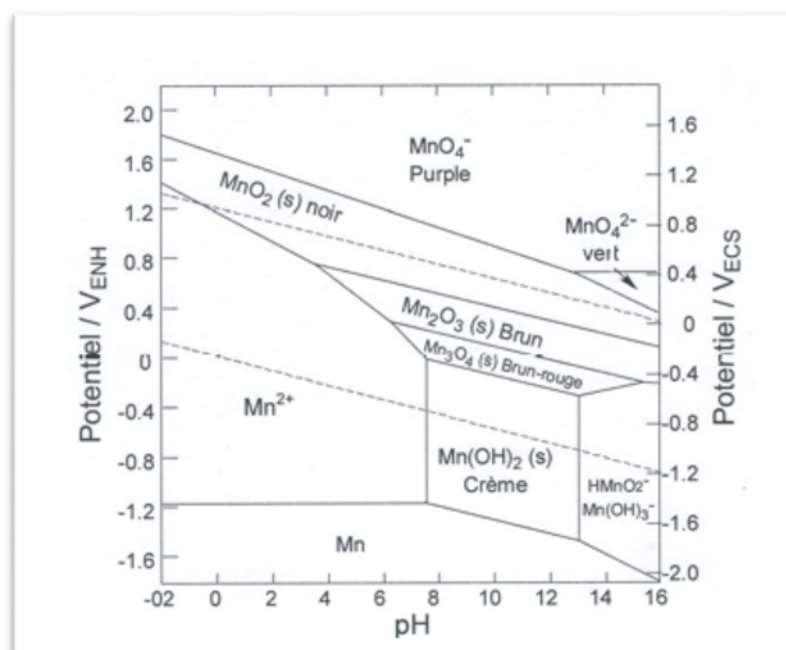


Figure II.3 Diagramme de Pourbaix du système $Mn - H_2O$

II.2. Méthode de caractérisation

En pratique après chaque préparation de dépôt, une caractérisation, structurale et morphologique est nécessaire. Dans cette partie, nous allons décrire les techniques que nous avons utilisées pour la caractérisation des matériaux préparés.

II.2.1. Techniques électrochimiques

Les techniques électrochimiques sont des méthodes d'analyse et d'étude qui se basent sur les réactions électrochimiques, c'est-à-dire les réactions chimiques qui impliquent le transfert d'électrons entre des espèces chimiques. Ci-dessous deux techniques utilisées.

II. 2.1.1. Voltammétrie cyclique (VC)

Elle est basée sur la variation du potentiel de l'électrode de travail de manière linéaire par un balayage aller-retour, puis en suite à mesurer la réponse en courant de l'électrode. Le courant résultant des processus électrochimiques, qui se produit à différentes valeurs du potentiel appliqué est tracé en fonction de ce dernier ce qui constitue un voltammogramme cyclique.

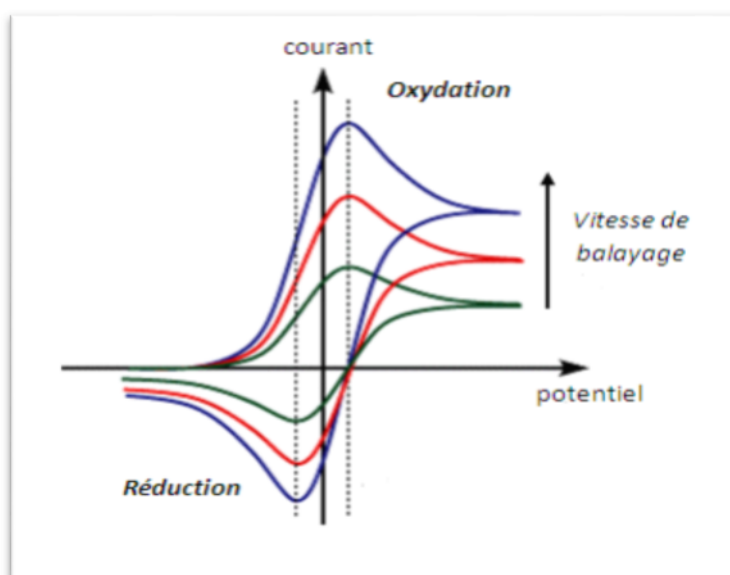


Figure II.4 Profil théorique des voltammogrammes pour un système réversible

Ce graphique comprend deux parties, à savoir la partie cathodique et la partie anodique qui sont associées aux processus électrochimiques se déroulant au niveau de l'électrode de travail. Des études antérieures datant de 1964 [33] ont démontré, par le biais de simulations quantitatives, que la forme des voltammogrammes cycliques permet de décrire trois mécanismes de réactions électrochimiques distincts : réversibles, irréversibles ou quasi-réversibles. Une expérience voltamétrique est caractérisée par un ensemble de paramètres, notamment :

- Le potentiel de circuit ouvert ou de l'état d'équilibre de l'électrode de travail (potentiel d'abandon) lorsqu'elle est en contact avec l'électrolyte ($E_{i=0}$).

- Vitesse de balayage.

- Le potentiel E_1 fixé par l'expérimentateur, également appelé potentiel de la borne cathodique.

- Le potentiel E_2 , qui peut être égal ou supérieur au potentiel d'abandon.

II.2.1.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique électrochimique dans laquelle on applique une différence de potentiel à l'électrode de travail et suivre l'évolution de la réponse en courant en fonction du temps.

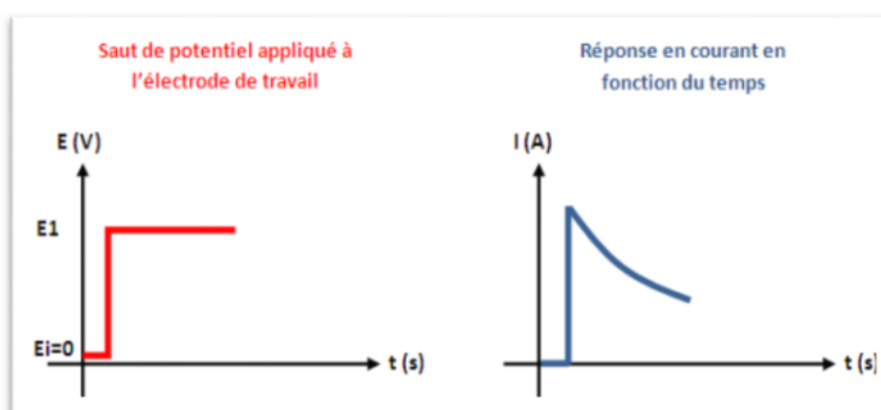


Figure II.5 Exemple de chronoampérométrie

Cette approche est particulièrement pertinente pour les processus impliquant la formation d'une nouvelle phase, en particulier dans le contexte de dépôts métalliques. Elle offre la possibilité de quantifier de manière explicite (en utilisant des modèles théoriques) les phénomènes transitoires de nucléation, suivis de la croissance cristalline.

II.2.2. Techniques spectrophotométriques

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative et qualitative qui a pour but de mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance donnée généralement en solution, en se basant sur les interactions entre la matière et un rayonnement lumineux.

II.2.2.1. Spectroscopie UV- visible

La spectrophotométrie UV-vis est une technique analytique puissante utilisée dans divers domaines scientifiques pour mesurer l'absorbance de la lumière dans les plages ultraviolettes (UV) et visibles (Vis) du spectre électromagnétique. En mesurant l'intensité de la lumière traversant un échantillon et en la comparant à l'intensité de la lumière incidente, un spectrophotomètre UV-vis fournit des informations précieuses sur les propriétés des matériaux et leurs interactions avec la lumière.

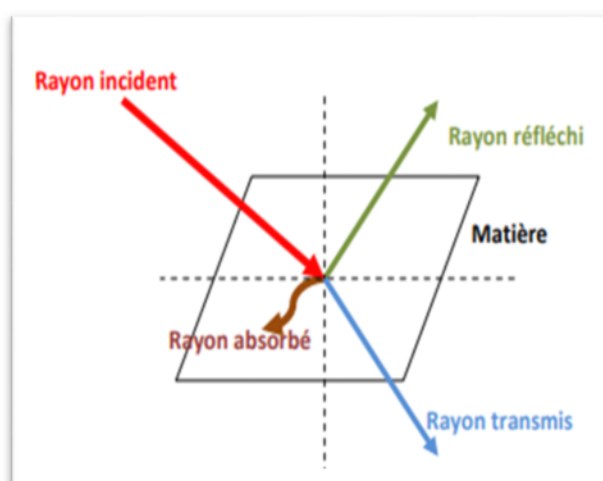


Figure II.6 Illustration de l'interaction entre un faisceau lumineux et la matière

Au laboratoire LPCM de l'UMMTO, un spectrophotomètre de marque Thermo Scientific évolution séries 220 est mis en disposition pour mesurer l'absorbance et la réflectance.

Il est doté d'un monochromateur qui permet une sélection de différentes longueurs d'onde, couvrant ainsi toute la gamme de mesure. Le faisceau émis traverse un monochromateur et est dirigé vers deux miroirs qui permettent au faisceau lumineux de traverser l'échantillon à analyser (**figure II.7**). Cette étape est essentielle pour étudier l'interaction entre la lumière et l'échantillon et obtenir des informations sur son absorbance ou sa réflectance.

Un spectrophotomètre se compose de deux sources lumineuses, ce qui lui permet d'émettre sur l'ensemble de la plage de longueurs d'onde UV-vis (200 à 800 nm). Il est équipé d'un monochromateur qui permet de choisir des longueurs d'onde spécifiques, permettant ainsi

de balayer la gamme en déplaçant ce monochromateur. À la sortie de ce dispositif, le faisceau est dirigé vers deux miroirs et chacun des faisceaux résultants traverse soit la cuve de mesure, soit l'échantillon. Enfin, un amplificateur est utilisé pour comparer l'intensité en sortie à l'intensité d'émission (voir **Figure II.7**).

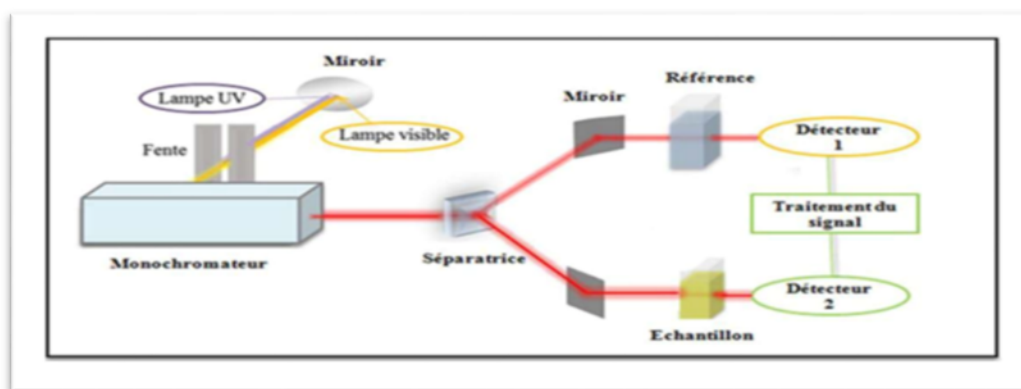


Figure II.7 Fonctionnement fondamental d'un spectrophotomètre UV-vis

II.2.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transmission de Fourier (FTIR) est une méthode qui exploite l'interaction entre le rayonnement infrarouge, généralement dans la plage de 4000 à 400 cm^{-1} , et la substance étudiée. Cette approche permet de recueillir des données concernant les liaisons chimiques présentes dans le matériau.

Le spectromètre est conçu pour faire de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, souvent dénommée « spectroscopie FT-IR ». L'interféromètre collecte simultanément toutes les longueurs d'onde d'un spectre infrarouge, ce qui réduit considérablement les temps d'acquisition. Le faisceau traverse l'échantillon puis le détecteur qui décode les signaux d'interférogramme de l'interféromètre. La dernière étape est l'ordinateur, qui effectue une transformée de Fourier sur les données et les présente dans une interface utilisable. L'interprétation de la localisation des pics de transmission ou d'absorbance dans le spectre est liée aux vibrations spécifiques des liaisons chimiques présentes dans le matériau étudié.

II. 2.3. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique permettant de visualiser la surface des échantillons. Il utilise un faisceau d'électrons très fin qui balaie, point par point,

la surface de l'échantillon à observer. C'est ainsi que cet instrument donne lieu à des images agrandies d'une zone d'un objet, afin que l'œil puisse appréhender les détails qui sont trop petits pour être observés à l'œil nu.

Le MEB (**Figure II.8**) est composé principalement d'un Canon à électrons, colonne de détection et un système informatique pour l'acquisition d'image.

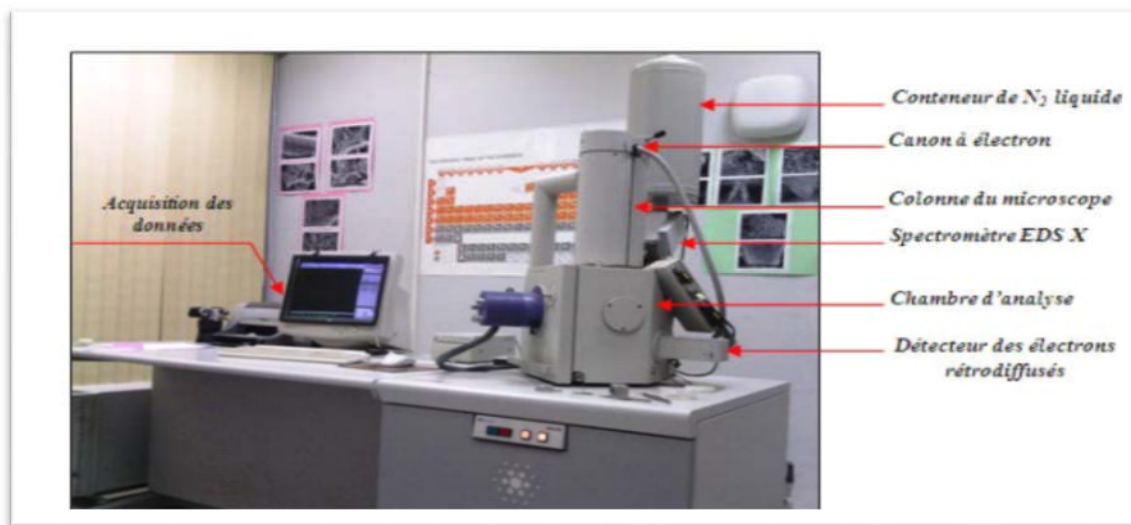


Figure II.8 Photographie du microscope électronique à balayage (MEB) < ESEM Philips XL30 >

II.2.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques de haute énergie. Ils furent découverts en 1895 par Wilhelm Röntgen, qui étudiait les rayons cathodiques [43]. La source usuelle des rayons X est le tube Coolidge, inventé en 1917[44]. Les rayons X sont employés dans diverses méthodes d'analyse, notamment la radiographie et la diffractométrie [43]. Ces types de rayonnement électromagnétique ont une longueur d'onde qui se situe typiquement dans la plage de l'Angström, soit de l'ordre de 0,1 à 100. Cette technique permet la Caractérisation des matériaux cristallins qui présentent un arrangement triplement périodique d'atomes et de mesurer les angles de diffraction (2θ) utilisés dans la relation de Bragg qui nous donne des informations multiples comme la structure cristalline, la taille des cristallites, la texture et les contraintes. Le fondement de cette technique implique l'acheminement d'un faisceau de rayons X monochromatique en direction de l'échantillon (**Figure II.9**), suivi de la mesure de l'intensité des rayons réfléchis par les plans cristallins

Chapitre II : Techniques et méthodes expérimentales

de cet échantillon. Les rayons diffractés par les atomes de la matière sont en phase et obéissent à la loi de Bragg :

$$2d \sin(\Theta) = n \lambda$$

Équation II.1

Où:

d(hkl): Distance inter-réticulaire des plans d'indice de Miller (hkl) diffractant (Å),

Θ: Angle de diffraction des rayons X (degré),

n: Ordre de la diffraction (entier naturel),

λ: Longueur d'onde des rayons X incidents (Å).

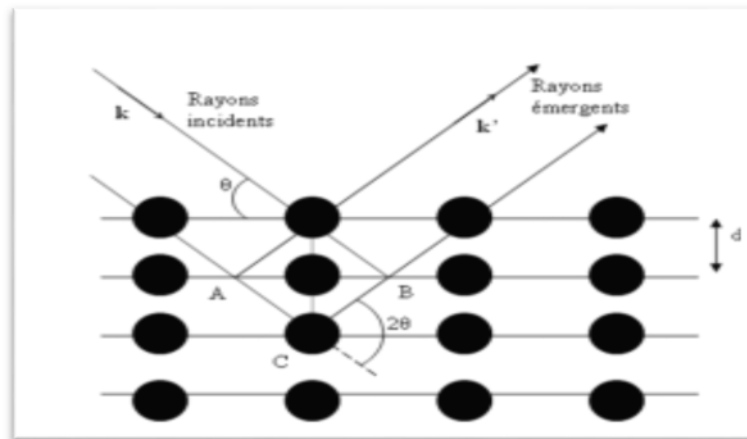


Figure II.9 Illustration décrivant le concept de la diffraction des rayons X par les plans du réseau cristallin avec les indices h, k et l

Les plans cristallins avec des indices h, k, l spécifiques contribuent à des pics de diffraction à des angles θ particuliers sur un détecteur.

En mesurant les angles de diffraction et en utilisant la loi de Bragg, on peut déterminer les distances inter planaires (d) et ainsi reconstruire la structure cristalline en 3D. Les indices h, k et l permettent d'identifier quels plans cristallins correspondant à chaque pic.

CHAPITRE III

Résultats et discussions

CHAPITRE III

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur l'élaboration du silicium poreux et le dépôt du dioxyde de manganèse ».

Dans la première partie, nous examinons les « conditions d'élaboration » du silicium poreux, et nous évaluons par la suite ses propriétés morphologiques.

Dans la seconde partie, nous étudions la « cinétique électrochimique » de dépôt du dioxyde de manganèse MnO_2 sur le silicium poreux. Et enfin, nous exposons les différents résultats d'analyses effectuées sur les échantillons ainsi obtenus.

III.1. Analyses effectuées sur le silicium de base

Avant de procéder à la préparation de la surface du silicium poreux, nous avons débuté par la caractérisation du silicium de base.

III.1.1. Analyse morphologique et structurale du silicium de base

La **figure III.1** présente les images MEB en surface et en coupe du silicium de base qui sera utilisée dans le cadre de cette étude. Selon les images MEB, le Si présente une surface d'aspect lisse et une épaisseur d'ordre de 282 μm .

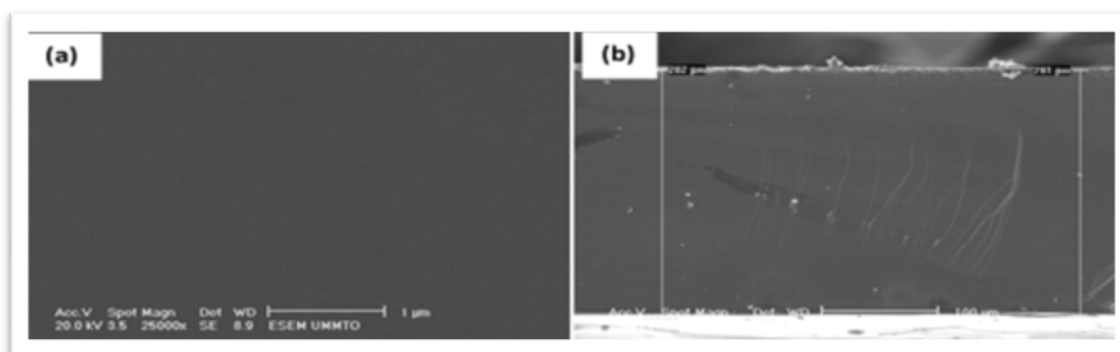


Figure III.1 Images (MEB) montrant les Caractéristiques morphologiques du silicium utilisé
(a) : Vue surfacique, (b) : Vue transversale

L'analyse structurale des rayons X a bien confirmé que le silicium utilisé est monocristallin et d'orientation (111).

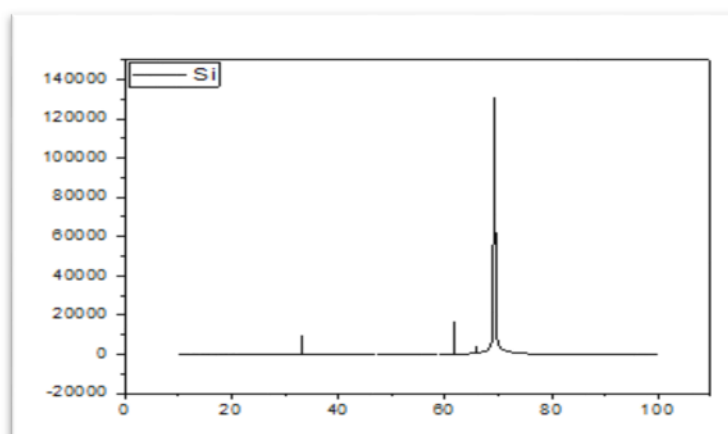


Figure III.2 Diffractogramme des rayons X de silicium massif

III.1.2. Détermination du type de dopage du silicium par la mesure de Mott-Schottky

Afin de confirmer le type du silicium utilisé (n ou p), nous avons procédé à une mesure électrochimique dite la mesure de Mott-Schottky, qui consiste à la mesure de l'inverse du carré de la capacité de la surface de silicium lors de son contact avec l'électrolyte support KCl à 0.1M, en fonction du potentiel appliqué. Le résultat de la mesure ainsi faite est montré par la courbe représentée dans la **figure III.3**.

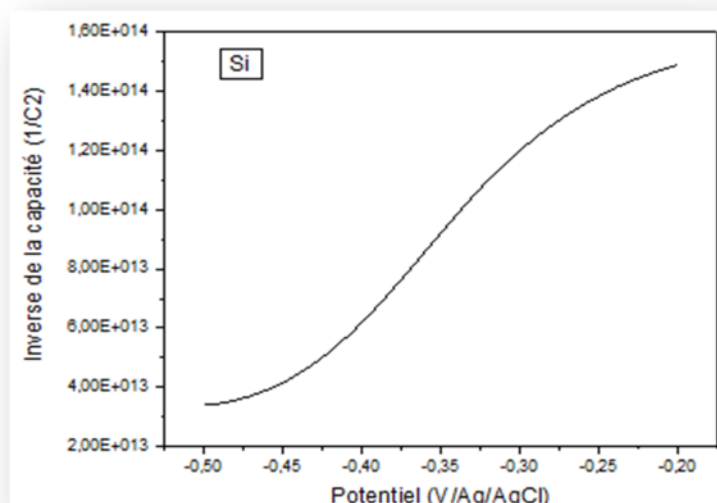


Figure III.3 Courbe de Mott – Schottky d'une électrode semi-conductrice en silicium

La **figure III.3** affiche une courbe présentant une pente positive dans le domaine de potentiel [-0.5V, -0.2V], Cela signifie que le silicium mis en contact avec l'électrolyte support KCl est de type « n ».

III.2. Élaboration du silicium poreux

Dans cette étude, le silicium poreux (SiP) est obtenu par une attaque chimique. Les étapes spécifiques de ce mode de préparation sont expliquées en détail dans « le chapitre 2 ». La **figure III.4** illustre l'état de surface du silicium avant et après cette réaction chimique.



Figure III.4 Image capturée de silicium et silicium poreux

Chapitre III : Résultats et discussions

La photo représentée par la **figure III.4** montre la formation d'une couche noire correspondant probablement à la couche poreuse du silicium.

Au cours de notre recherche et afin d'optimiser la morphologie de « silicium poreux », nous avons testé plusieurs concentrations d'un même mélange d'attaque. La composition et les teneurs respectives en (%), de ces solutions désignées par (S), sont portées dans le **tableau III.1**.

Tableau III.1 Teneurs en (%) des constituants (HF, H₂O₂, H₂O)

Solutions	Constituants	HF	H ₂ O ₂	H ₂ O
	Teneur (%)			
S1		10	80	10
S2		20	70	10
S3		30	60	10
S4		45	45	10

Les données de ce tableau (**tableau III.1**) montrent que la teneur en eau (H₂O) est fixe dans tous les mélanges tandis que les teneurs en H₂O₂ et HF varient d'un mélange à l'autre.

III.2.1 Analyse du silicium poreux

Après avoir effectué la manipulation pour produire du silicium poreux, les substrats ainsi préparés ont été analysés par les techniques de caractérisation MEB, IR, afin de justifier le choix effectué sur le substrat (SiP) élaboré.

III.2.1.1 Analyse morphologique du silicium poreux

Le but de faire une analyse MEB est de fournir une visualisation à haute résolution de la surface des échantillons, ce qui permet de déterminer la taille et d'observer la forme et la distribution des pores.

La **figure III.5** suivante présente les images de (SiP) fournies par le microscope électronique à balayage (MEB).

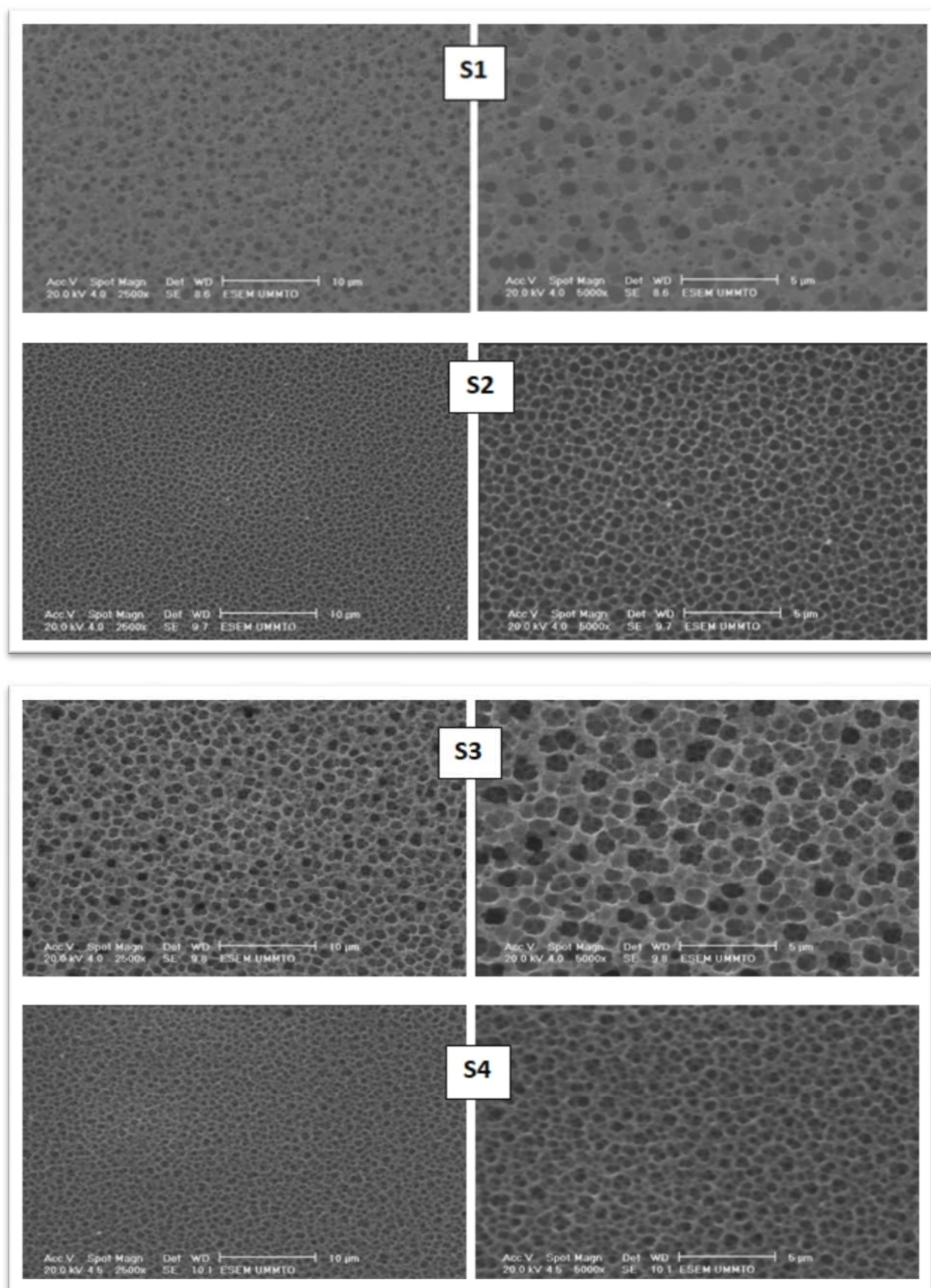


Figure III. 5 Images MEB correspondantes au (Si P) obtenues par les solutions d'attaque (S1, S2, S3, S4) citées dans le tableau III.1 ci-dessus

Chapitre III : Résultats et discussions

Les images MEB ci-dessus montrent clairement la formation d'une structure poreuse non régulière à partir de toutes les solutions d'attaques utilisées. En effet les pores sont nettement visibles et sont répartis de manière différente selon la solution d'attaque utilisée. Par ailleurs nous avons observé une augmentation de la taille des pores avec l'augmentation de la teneur en HF dans les solutions d'attaques S1, S2 et S3, avec la formation de nouveaux pores de tailles plus petite dans chaque pore initial, est ce, dans la troisième solution d'attaque (30/60/10 respectivement en HF/H₂O₂/H₂O). Enfin, lorsque la concentration est ramenée à 45% on assiste à un décapage de la couche superficielle contenant les pores de taille plus large laissant émerger la sous couche contenant les petits pores.

Il est à noter tout de même que la structure poreuse obtenue à partir de la solution (S1) est plus ou moins meilleure comparativement aux autres. En effet les pores sont nettement plus visibles et sont bien répartis sur toute la surface analysée. Cependant, leur diamètre n'est pas très régulier et est d'environ 758 nm, ce qui signifie que le SiP synthétisé dans cette étude est macroporeux. Dans un premier temps, nous avons commencé notre étude par le SiP élaboré à partir de la 1^{ère} solution.

III.2.1.2 Analyse des groupes fonctionnels au sein du silicium poreux par FTIR

Pour déterminer s'il y'a la présence ou pas de l'oxyde de silicium dans le silicium poreux, on a comparé les spectres IR donnés pour le Silicium et le Silicium poreux (**figure III.6**). Les deux spectres montrent les mêmes pics caractéristiques (même position et même nombre), Cela suggère que la couche poreuse formée est composée de Silicium et non pas de son oxyde.

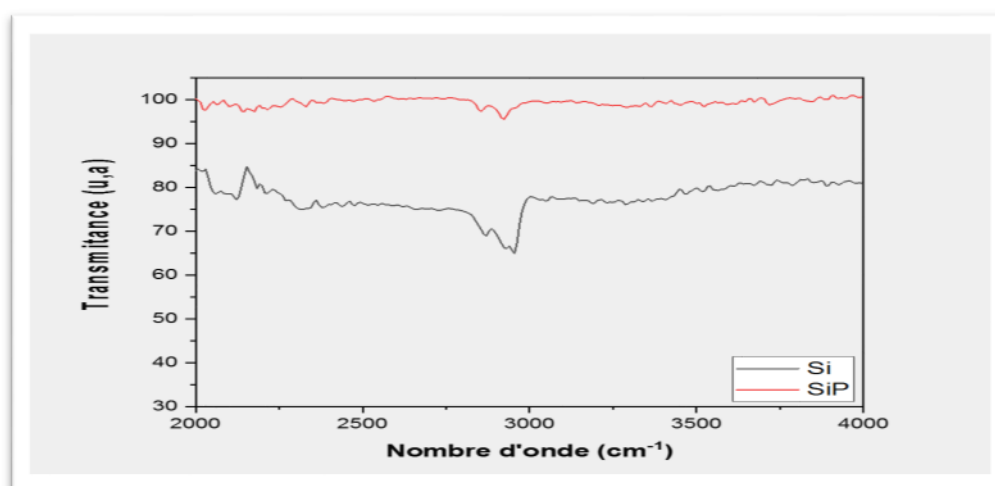


Figure III.6 Spectre IR de silicium et silicium poreux

III.3 Dépôt de l'oxyde de manganèse MnO₂ sur le substrat SiP

L'obtention de dépôt de couche d'oxyde de manganèse sur un substrat de silicium poreux MnO₂/SiP implique une étude en fonction du potentiel dans un bain à PH=5 car à ce pH l'espèce Mn²⁺ est stable.

III.3.1. Étude électrochimique de l'électrolyte support

Avant d'initier le processus de dépôt du dioxyde de manganèse, nous avons examiné le comportement électrochimique du substrat en silicium poreux dans l'électrolyte support KCl, en l'absence de tousions métalliques. La **figure III.7** présentele voltammogramme cyclique du silicium poreux obtenu.

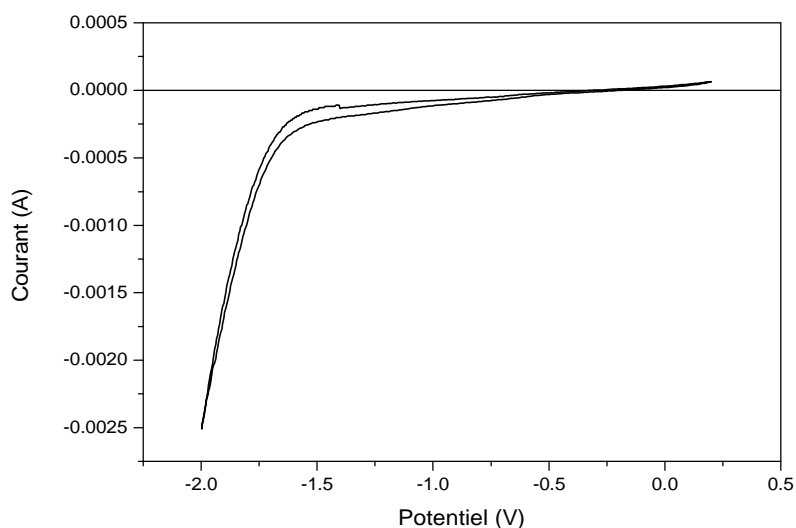
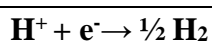


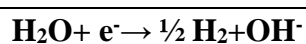
Figure III.7 Voltammogramme de la réaction d'oxydoréduction dans l'électrolyte support obtenu sur une électrode de silicium poreux, [KCl] = 0.1M, pH = 5, V_b = 100 mV/s

La **figure III.7** montre l'apparition d'un courant cathodique à partir de -0.5 V/Ag/AgCl attribué à la réduction de l'hydrogène.

À des potentiels inférieurs à -1.5 V/Ag/AgCl une augmentation brutale du courant a été observée ce qui peut être attribué à la réduction simultanée des ions H⁺ et de l'eau selon les deux réactions ci-dessous :



Équation III.1



Équation III.2

III.3.2 Étude voltampérométrique de la cinétique de dépôt du MnO₂

Afin de déterminer les potentiels de réduction et d'oxydation du Mn et /ou MnO₂ sur la surface de SiP nous avons procédé à une caractérisation par voltammétrie cyclique dans le bain complet. Le voltammogramme a été enregistré à une vitesse de balayage de 100 mV/s sur une plage de potentiels allant de 0.2 à -2 V/Ag/AgCl dans un bain à [Mn²⁺] = 0.1M.

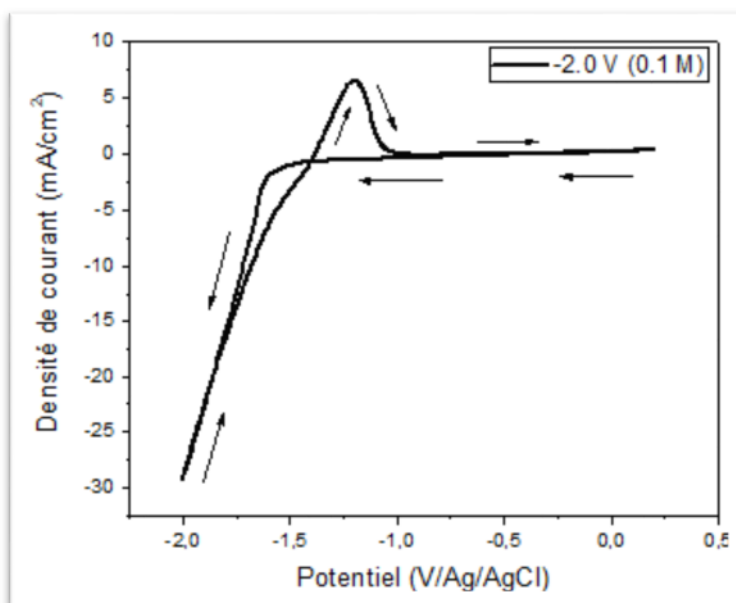
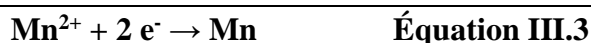


Figure III.8 Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du manganèse obtenu sur une électrode de silicium poreux, [Mn²⁺] = 0.1M, PH = 5, V_b = 100 mV/s

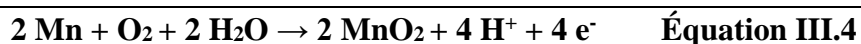
Au balayage aller des potentiels, une augmentation significative du courant est observée à E = -1.6 V/Ag/AgCl, correspond à la réduction des ions Mn²⁺ en Mn métallique ou bien un oxyde de manganèse et au fort dégagement de l'hydrogène à cette gamme de potentiels.

Réactions possibles :

1. Réduction des ions Mn²⁺ en Mn métallique :



2. Une fois formé, le manganèse métallique peut subir une oxydation chimique en présence d'eau ou d'oxygène dissous pour former du MnO₂



Chapitre III : Résultats et discussions

Au balayage retour un pic de dissolution est enregistré à environ -1.4 V/Ag/AgCl mettant en évidence la présence d'un dépôt durant le balayage aller.

Avant de procéder aux dépôts à différents potentiels, nous avons réalisé une observation au MEB d'un échantillon élaboré à -2V dans un bain à $[Mn^{2+}] = 0.3M$, afin de donner une première estimation de l'épaisseur de la couche et le taux de recouvrement du SiP.

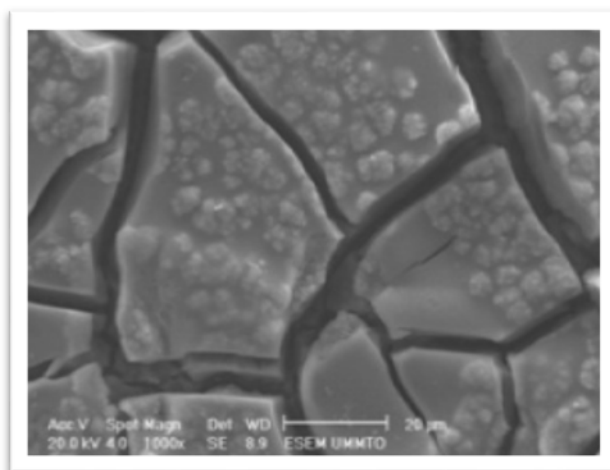


Figure III.9 Image MEB d'un dépôt de MnO_2 obtenu à $E = -2V$

L'image MEB obtenue (**figure III.9**) montre un taux de recouvrement total de la surface du SiP avec une épaisseur assez importante qui mène à une fissuration du dépôt et ce dans le bain à concentration élevée en Mn^{2+} . Pour cette raison nous avons jugé utile de baisser la concentration des ions métallique dans le bain, afin d'évaluer les conditions optimales de dépôt permettant d'avoir des couches d'épaisseurs plus faibles.

La composition des bains désignés par (B1, B2 et B3) avec leur molarité sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau III.2 Différents bains de dépôt avec leur concentration

BAIN	COMPOSITION	MnCl ₂	KCl
	Concentration (M)		
B1		0.1	0.1
B2		0.05	0.1
B3		0.02	0.1

Chapitre III : Résultats et discussions

Pour commencer l'étude, nous avons réalisé une série de voltamétrie cyclique à vitesse de balayage constante 100 mV/s et à différentes concentrations et potentiels appliqués (**figure III.10**).

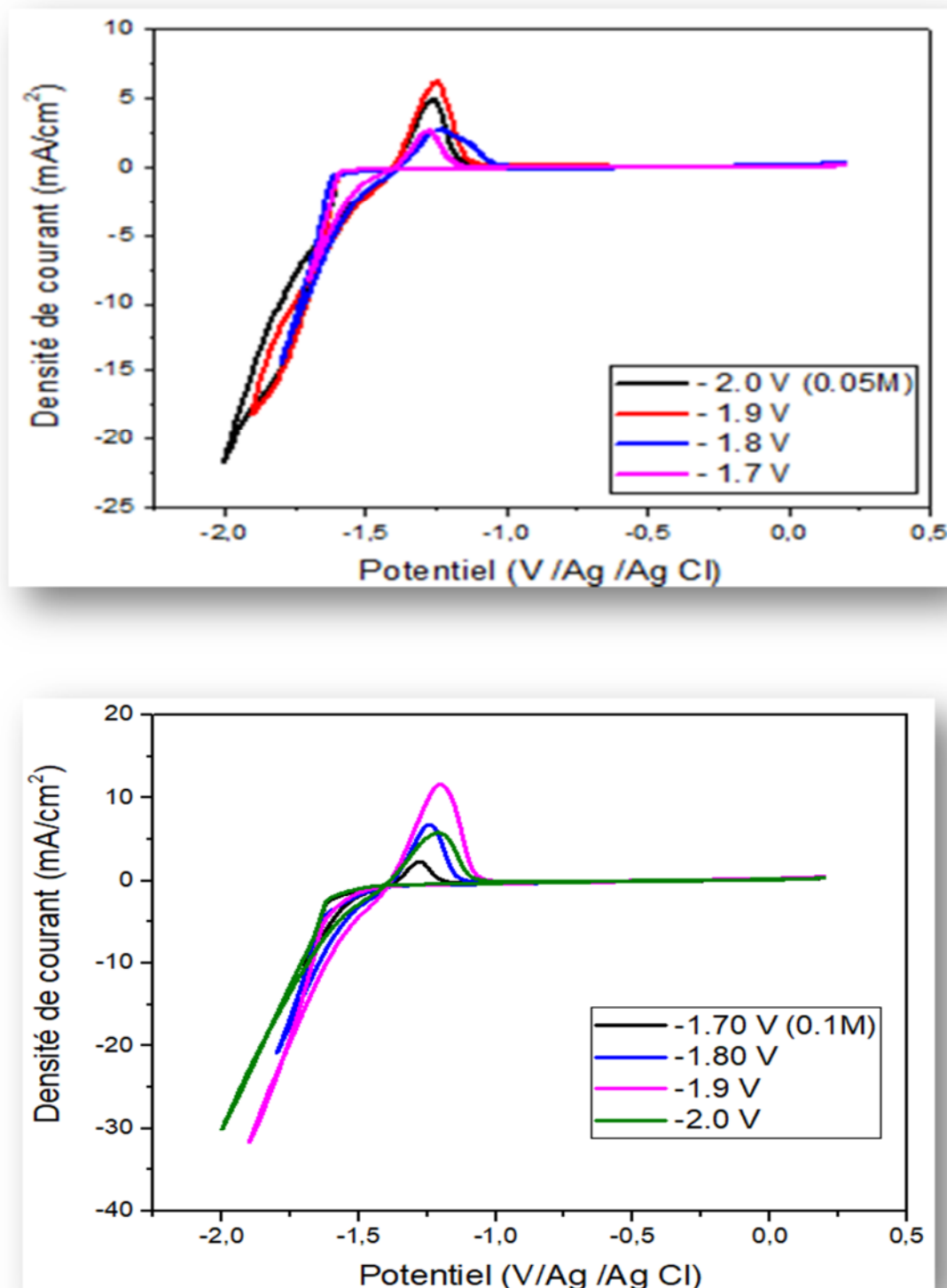


Figure III.10 Voltammogrammes cycliques de dépôt électrolytique de l'oxyde MnO₂ sur le silicium poreux dans les bains : (a) 0.05 M et (b) 0.1 M à différentes bornes cathodiques

D'une manière générale les résultats obtenus à partir des bains moins concentrés en ions métalliques montrent le même comportement par rapport au bain initial ($[Mn^{2+}] = 0.3M$).

Les voltammogrammes obtenus montrent une augmentation des pics cathodiques et anodiques avec l'augmentation de potentiel cathodique. Néanmoins, un épaulement est observé pour une concentration de $[Mn^{2+}] = 0.01M$ à un potentiel cathodique de $-1.8V$.

III.3.3 Étude chronoampérométrique du dépôt de MnO_2

La chronoampérométrie est une technique qui permet de suivre l'évolution du courant en fonction du temps sous l'application d'une tension pour réaliser nos dépôts. Pour mieux illustrer l'influence du potentiel sur le rendement, nous avons effectué une analyse chronoampérométrique à différents potentiels (**figure III.11**).

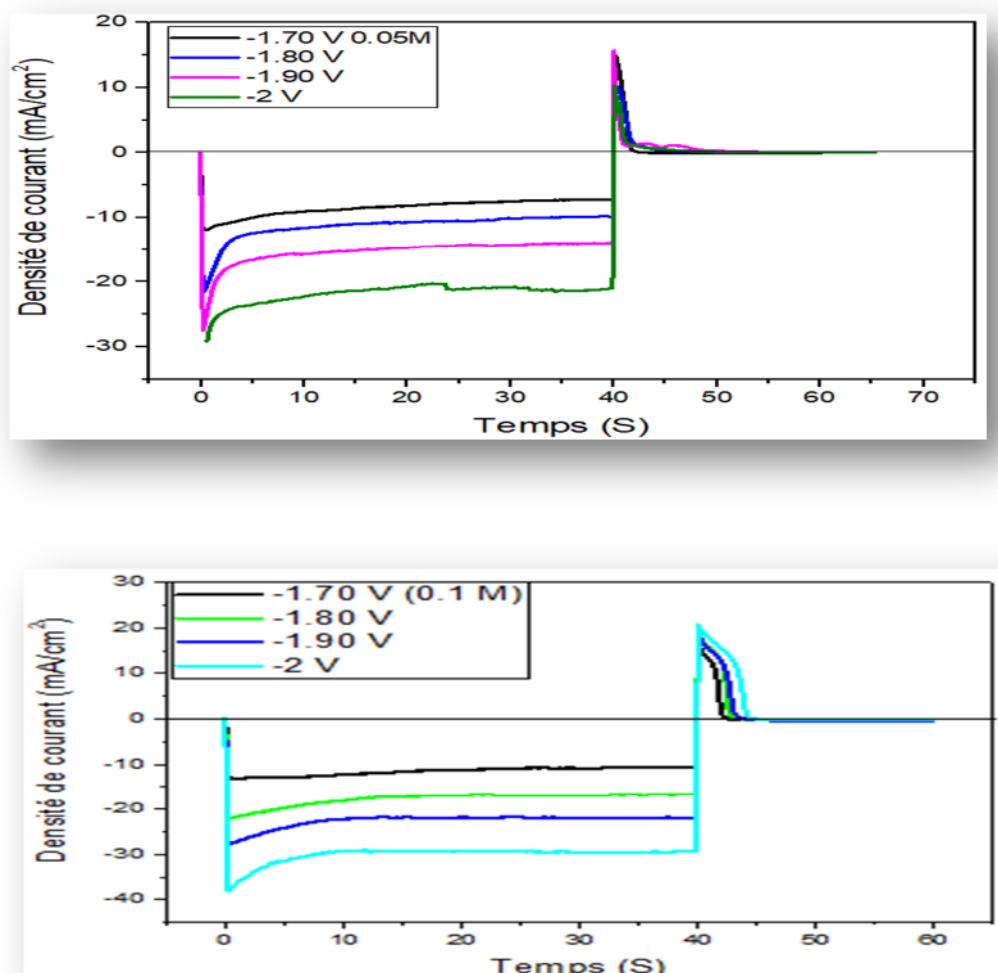


Figure III.11 Courbes densité de courant-temps enregistrées durant l'électrodéposition de l'oxyde de manganèse sur silicium poreux dans les bains : (a) 0.05 M et (b) 0.1M à différents potentiels

Chapitre III : Résultats et discussions

Toutes les courbes chronoampérométriques affichent le même comportement, elles présentent toutes la même allure. Le courant cathodique subit une diminution brutale sur un laps de temps, durant cette phase la charge de la double couche s'est établie ainsi, les premiers germes sur les sites actifs de la surface du substrat (silicium poreux) se sont formés. Puis le courant croît pour atteindre un maximum pour se stabiliser au cours du temps, ce qui correspond à la croissance des germes formés durant la première phase. D'autre part, on peut noter aussi que la valeur du courant augmente avec le potentiel cathodique.

Afin d'estimer le rendement de dépôt et voir son évolution avec le potentiel cathodique, nous avons effectué une série de dépôt/dissolution avec deux concentrations en ions métalliques ($[Mn^{2+}] = 0.1$ et $0.05M$). Le principe de calcul du rendement du dépôt électrochimique de manganèse consiste en un calcul du rapport des charges Q_c/Q_a déterminées à partir des courbes chronoampérométriques. Nous considérons dans ce cas que la charge anodique correspond réellement à la charge massique du dépôt (Q_c) alors que la charge cathodique représente la charge totale de (dépôt de Mn et/ou MnO_2 et l'évolution de l'hydrogène).

La **figure III.12** montre l'évolution du rendement du dépôt en fonction du potentiel en fonction des deux bains étudiés.

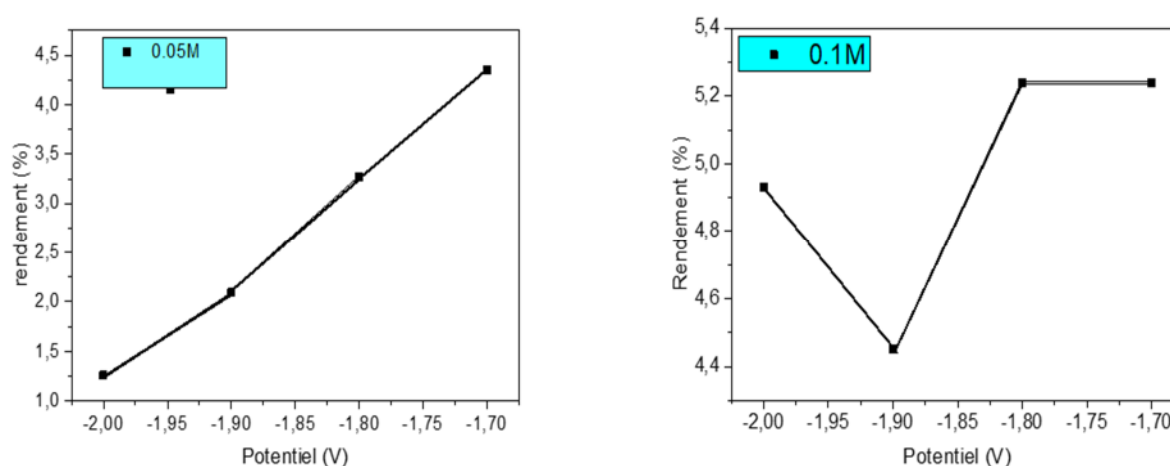


Figure III.12 Évolution du rendement en fonction de la concentration et du potentiel

La **figure III.12** ci-dessus, présente un rendement de dépôt décroissant lorsque l'on va vers des potentiels cathodiques dans le bain $0.05M$ (allant d'environ $4,3\%$ à $1,3\%$ pour les potentiels $-1.7V$ et $-2V$ respectivement), ce qui est prévisible du fait que la réaction de réduction de l'hydrogène est dominante à cette gamme de potentiels. En revanche, dans le bain à $0.1M$

l'évolution du rendement de dépôt n'est pas monotone. La valeur maximale obtenue est de l'ordre de 5.2%, ce qui est relativement faible par rapport aux autres dépôts souvent élaborés par voie électrochimique.

III.3.4 Caractérisation des couches minces de MnO₂/Si P

Après l'étude de la cinétique électrochimique, nous avons réalisé différents dépôts à différents potentiels dans les bains (B1, B2 et B3). Ceux-là, ont été analysés par les techniques de caractérisation MEB, UV et DRX afin d'évaluer le choix des conditions d'élaboration.

III.3.4.1 Caractérisation morphologique par le MEB

➤ Analyse morphologique des dépôts obtenus dans le bain 1

Dans cet essai, l'électrodéposition sur le silicium poreux a été effectuée à partir du bain électrolytique contenant 0.1M en chlorure de manganèse (MnCl₂) et 0.1M en chlorure de potassium (KCl) en appliquant différents potentiels (-1.8V, -1.9V, -2V) à pH = 5 et une durée de dépôt de 40 secondes. Les images (MEB) de ces couches minces ainsi synthétisées sont représentées dans la **figure III.13**.

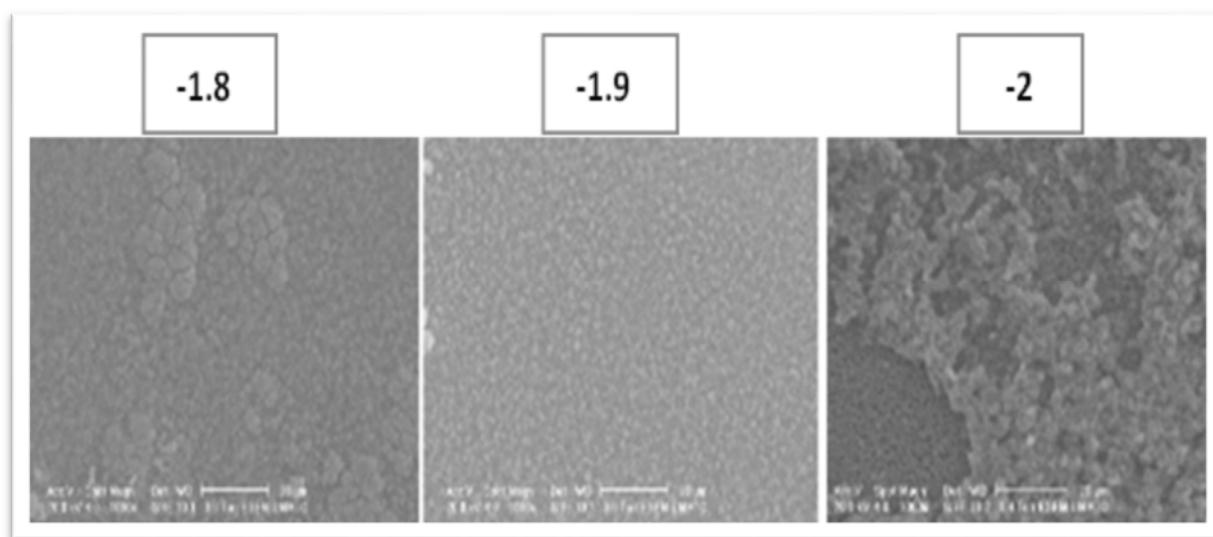


Figure III.13 Images (MEB) des couches minces électro déposées sur le SiP dans le bain (B1 : [MnCl₂] = 0.1M) à différents potentiels

Chapitre III : Résultats et discussions

En première vue, on remarque que les dépôts obtenus ont une structure granuleuse (plus apparente pour les dépôts réalisés à -2V et -1.9V) et sont beaucoup moins compacts que le dépôt réalisé dans le bain avec une concentration en ions Mn^{2+} de 0.3M.

Par comparaison des trois dépôts, on constate que le recouvrement de la surface devient de moins en moins important avec l'augmentation du potentiel cathodique, où l'on aperçoit pour l'échantillon obtenu à -2V la surface de la couche du SiP contrairement aux deux autres dépôts (obtenus à -1.9V et -1.8V). Ces résultats sont cohérents avec l'étude des rendements ; qui montre une diminution de ce dernier avec l'augmentation du potentiel cathodique.

➤ Analyse morphologique des dépôts obtenus dans le bain 2

Dans ce cas l'électrodéposition a été réalisée à partir du bain électrolytique contenant 0.05M en chlorure de manganèse ($MnCl_2$) et ce à différents potentiels (-1.9V, -2V) avec une durée de dépôt de 40s. Les images (MEB) des couches élaborées sont présentées dans la **figure III.14**.

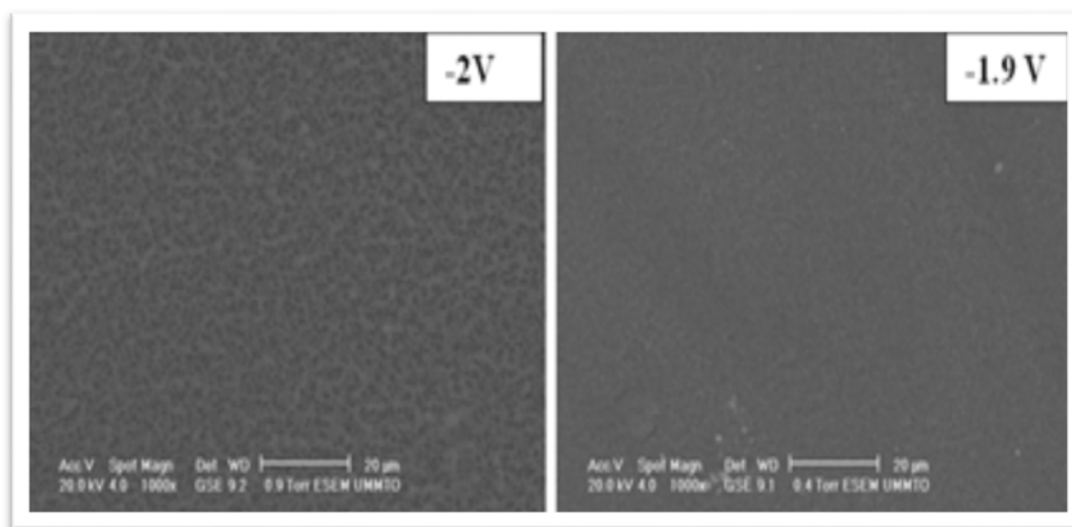


Figure III.14 Images (MEB) des couches minces électro déposées sur le SiP dans le bain (B2: $[MnCl_2] = 0.05M$) à différents potentiels

D'après l'analyse des images, on remarque que la couche déposée à -1.9V est nettement plus fine et plus lisse que la surface des dépôts obtenus dans le bain précédant. La couche poreuse du silicium apparaît discrètement sous le dépôt. Enfin, pour le deuxième dépôt obtenu à -2V, la couche présente des granules coalescents dans certains endroits que dans d'autres où apparaît

donc la couche du silicium poreux. Là encore, les résultats sont bien cohérents avec l'étude des rendements.

➤ Analyse morphologique des dépôts obtenus dans le bain 3

Dans ce dernier l'électrodéposition sur le silicium poreux a été effectuée à partir du bain contenant 0.02M en chlorure de manganèse (MnCl_2) et 0.1M en chlorure de potassium (KCl), à différents potentiels (-1.9V, -2V) et une durée de dépôt de 40s. La **figure III.15** présente les différents dépôts obtenus.

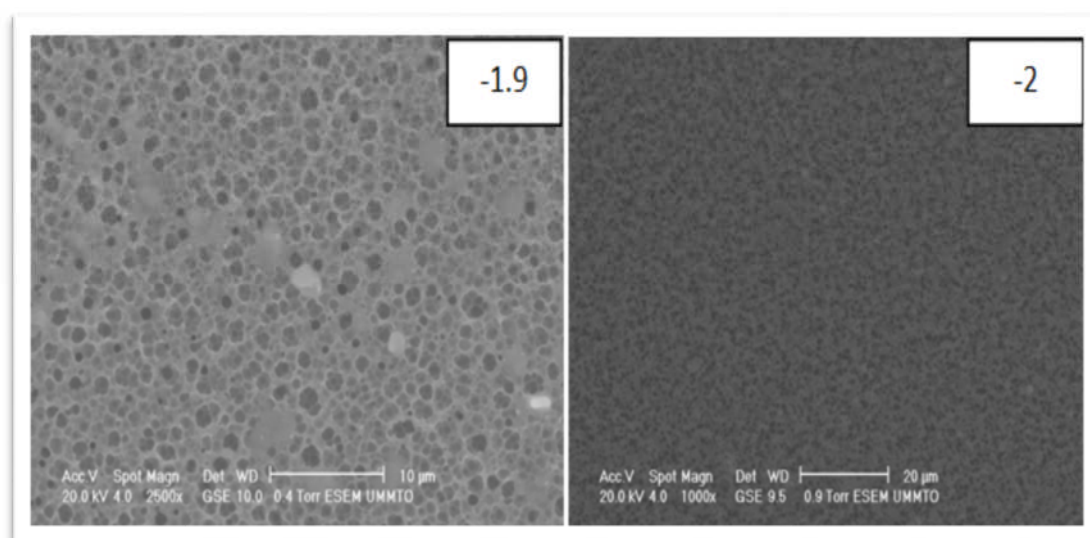


Figure III.15 Images (MEB) des couches minces électro déposées sur le SiP dans le bain (B3: $[\text{MnCl}_2] = 0.02\text{M}$) à différents potentiels

Enfin, pour les derniers dépôts obtenus dans le troisième bain, des grains dispersés sur la surface du silicium poreux sont perceptibles dans le cas du dépôt à -1.9V expliquant le rendement inférieur à 2% observé dans l'étude des rendements précédente.

III.3.4.2. Caractérisation structurale

Afin de mettre en évidence la structure cristalline, la composition et d'autres caractéristiques spécifiques des dépôts, nous avons procédé à une série d'analyses par diffraction des rayons X. La **figure III.16** montre une série de trois spectres DRX correspondants à trois dépôts obtenus sur des électrodes en silicium poreux à partir de trois

bains de concentrations différentes à un potentiel et un temps de dépôt fixes de $E = -1.8V$ et 40s respectivement.

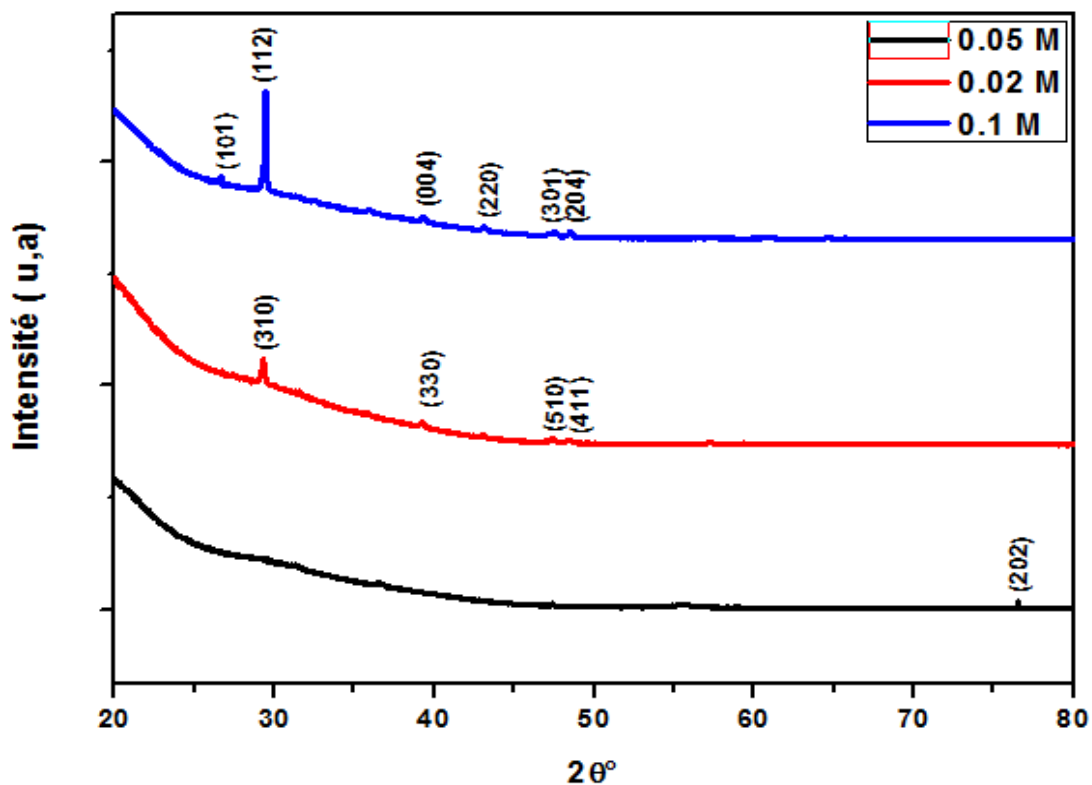


Figure III.16 Spectres de diffraction des rayons X obtenus sur les dépôts de MnO₂/SiP obtenus à un potentiel de (-1.8V) et à différentes concentrations

Sur les diffractogrammes de la **figure III.16**, dans le cas du bain à 0.01M, on enregistre une phase de MnO₂ orientée selon la direction (112) pour un angle de diffraction de $2\theta = 28.9^\circ$. Cependant dans le bain moins concentré de 0.02M, on note une autre orientation du MnO₂ selon la direction (310) à un angle de diffraction correspondant à $2\theta = 28.85^\circ$. Enfin, aucun pic significatif n'est observé pour l'échantillon élaboré dans le bain 0.05M, ce qui peut être expliqué par une phase MnO₂ amorphe.

III.3.4.3 Caractérisation des propriétés optiques

La **figure III.17**, correspondant aux résultats de caractérisations par spectrophotométrie UV-visible, montre dans un premier temps une absorbance significative améliorée du SiP comparé au silicium seul sur tout le domaine de caractérisation (200 nm – 1000 nm). Les spectres des différents échantillons élaborés à différentes concentrations et différents

Chapitre III : Résultats et discussions

potentiels montrent de manière générale une légère amélioration de l'absorbance après le dépôt de l'oxyde de manganèse.

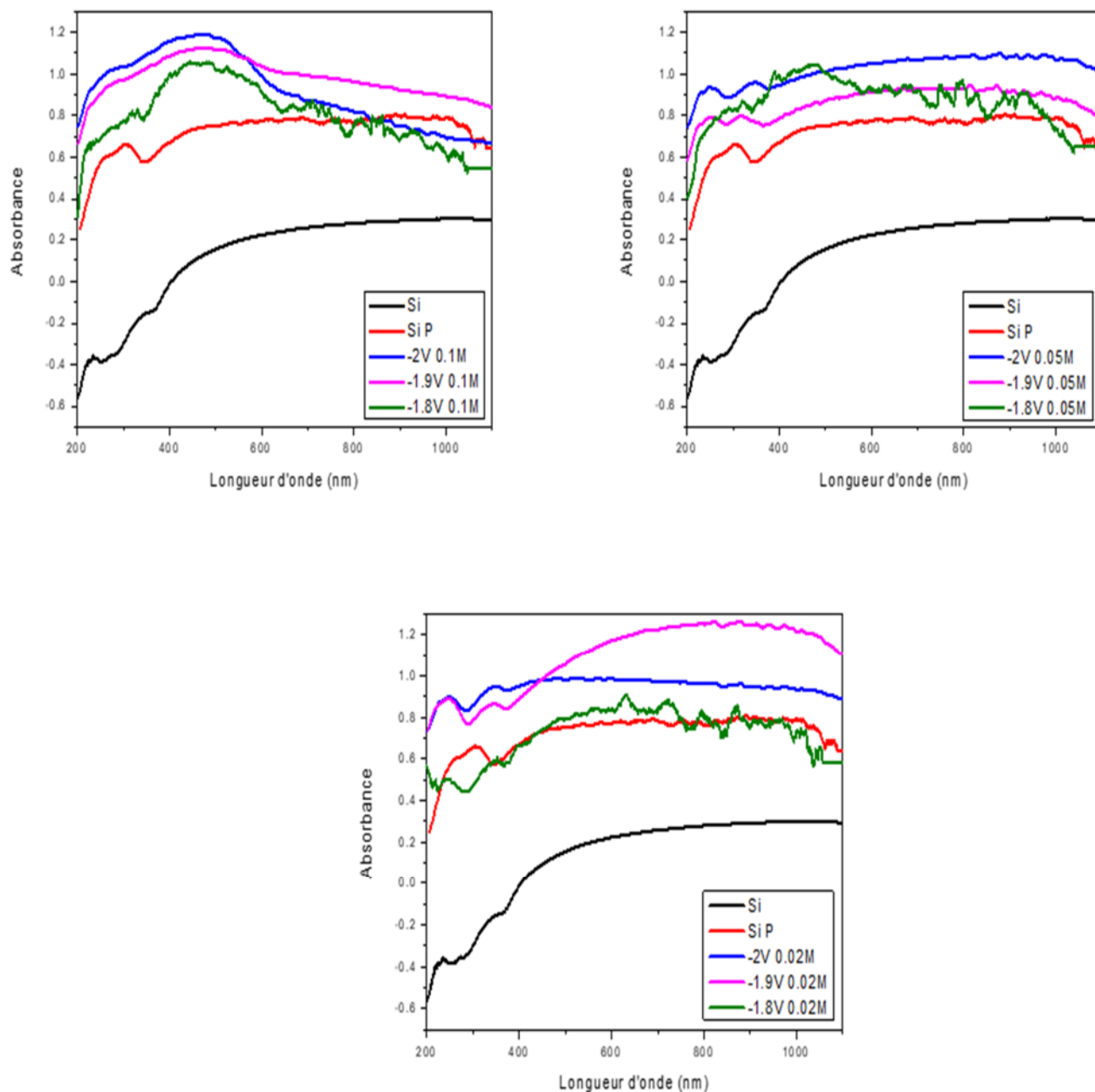


Figure III.17 Spectres d'absorbance de Si, SiP et des échantillons MnO_2/SiP obtenus à différentes concentrations et différents potentiels

III.4 Conclusion

En conclusion, cette étude a mis en lumière les résultats suivants :

- Le silicium poreux obtenu à partir de la première solution d'attaque composée de (80 H₂O₂/10 HF/10 H₂O) présente une porosité de diamètre plus élevée que celle obtenue dans les trois autres solutions, simplement en variant la concentration en HF et celle de H₂O₂.
- Selon les résultats de l'analyse électrochimique effectuée par la voltamétrie cyclique, le dépôt du manganèse et/ou l'oxyde de manganèse sur le silicium poreux commence à des potentiels à -1.6 V (par rapport à Ag/AgCl).
- Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) et les images par microscopie électronique à balayage (MEB) confirment le dépôt d'oxyde de manganèse.
- Pour conclure, les caractères optiques réalisés ont montré une légère amélioration de l'absorbance du silicium poreux après le dépôt du dioxyde de manganèse.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de cette étude était d'effectuer un dépôt d'oxyde de manganèse sur un substrat de silicium poreux (SiP). À l'origine, notre intention était d'effectuer un dépôt de MnO_2/SiP pour des temps de dépôt courts afin d'éviter de recouvrir entièrement la surface du silicium poreux.

La recherche expérimentale retenue dans ce mémoire est divisée en deux parties: dans la première partie, nous avons optimisé les conditions d'élaboration du silicium poreux, par la suite dans la seconde, nous avons procédé à l'optimisation du dépôt de l'oxyde de manganèse sur le SiP déjà obtenu.

La méthode utilisée dans cette étude afin d'élaborer le SiP s'avère très favorable pour former une structure nano poreuse avec une porosité nettement visible. En utilisant la microscopie électronique à balayage, nous avons constaté la formation d'une structure de type macroporeuse avec un diamètre moyen des pores allant de 330 à 1280 nm.

Les résultats de l'étude voltampérométrique indiquent que l'électrodéposition de l'oxyde de manganèse commence à partir des potentiels inférieurs à -1,6 V/Ag/AgCl.

Les images MEB montrent un dépôt présentant une morphologie compacte et épaisse au départ (bain concentré de 0.3M) puis des épaisseurs beaucoup moins importantes lors de la diminution de la concentration.

Les résultats de la DRX ont montré un dépôt de MnO_2 d'orientation différente selon la concentration du bain.

Les caractérisations par la spectrophotométrie UV-vis ont révélé des résultats intéressants pour le silicium poreux, comparé avec le silicium massif. Avec le dépôt du MnO_2 sur du SiP ainsi obtenu, nous avons pu améliorer légèrement ses propriétés optiques.

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques :

Références bibliographiques:

- [1] N. Mansouri, N. Benbrahim, E. Chainet, F. Charlot, T. Encinas, S. Boudinar, B. Benfedda, L. Hamadou, A. Kadri. Electrodeposition of equiatomic FeNi and FeCo nanowires: Structural and magnetic properties, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 493, (2020), 165746.
- [2] L. Rekeb, L. Hamadou, A. Kadri, N. Benbrahim. Bi/ α -Bi₂O₃/TiO₂ nanotubes heterojunction with enhanced UV and visible light activity: role of Bismuth, *Electrochimica Acta*, vol. 256, (2017), pp. 162-171.
- [3] A. Dirani. Nanostructuration par photolithographie DUV de matériaux Organiques. Thèse pour l'obtention du doctorat en Chimie – Physique, Université de Haute Alsace, Mulhouse en France, (2010), p. 181.
- [4] L. Coudron. Etude de procédés de gravure électrochimique du silicium pour l'intégration monolithique de composants passifs sur silicium poreux et la réalisation de chemins d'interconnexion. Thèse pour obtenir le grade de Docteur en Electronique. Université François - Rabelais de Tours en France, (2011), p. 222.
- [5] W. Li, Q. Hu, Y. Liu, M. Zhang, J. Wang, X. Han, C. Zhong, W. Hu, Y. Deng. Powder metallurgy synthesis of porous Ni-Fe alloy for oxygen evolution reaction and overall water splitting, *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 37, (2020), pp. 154-160.
- [6] C. Calabrese, A. Maertens, A. Piras, C. Aprile, L. F. Liotta. Novel Sol-Gel Synthesis of TiO₂ Spherical Porous Nanoparticles Assemblies with Photocatalytic Activity, *Nanomaterials*, vol. 13, (2023), p 1928.
- [7] A. S. Korniyushchenko, V. V. Natalich, V. I. Perekrestov. Formation of copper porous structures under near-equilibrium chemical vapor deposition, *Journal of Crystal Growth*, vol. 442, (2016), pp. 68-74.
- [8] S. Rahmouni, N. Boukhanoufa, I. Tifouti, H. Bendjeffal, B. Mariane. Influence of Etching Current Density on the Structural and Optical Properties of Porous Silicon Films Developed For Photovoltaic Applications, *Silicon*, vol. 15, (2023), pp. 3261-3268.

Références bibliographiques :

- [9] W.-K. Hu, L.-Z. Liu, L. Zou, J.-C. Shao, S.-G. Wang, H.-J. Jin. Synthesis and mechanical properties of porous metals with inverted dealloying structure, *Scripta Materialia*, vol. 210, (2022), p. 114483.
- [10] J. Yin, W. Zhang, N. A. Alhebshi, N. Salah, H. N. Alshareef. Synthesis Strategies of Porous Carbon for Supercapacitor Applications, *Small Methods Reviews*, vol. 1900853, (2020), pp. 1-31.
- [11] K. A. Adegoke, N. W. Maxakato. Porous metal oxide electrocatalytic nanomaterials for energy conversion: Oxygen defects and selection techniques, *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 457, (2022), p. 214389.
- [12] S. Yang, V. V. Karve, A. Justin, I. Kochetygov, J. Espín, M. Asgari, O. Trukhina, D. T. Sun, L. Peng, W. L. Queen. Enhancing MOF performance through the introduction of polymer guests, *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 427, (2021), p. 213525.
- [13] C. Jeffrey Brinker. Porous inorganic materials, *Current Opinion in Solid State Materials Science*, (1996), USA.
- [14] A. Boubault. Le silicium : un élément chimique très abondant, un affinage stratégique.
- [15] L. Mezari, M. Souici. Dépôt et caractérisation des films de Nickel sur du silicium poreux, mémoire de master, Université Ferhat Abbas-STIF 1, (2022), p. 4.
- [16] L. Coudron. Etude de procédés de gravure électrochimique du silicium pour l'intégration monolithique de composants passifs sur silicium poreux et la réalisation de chemins d'interconnexion, Thèse doctorat, Université François-Rabelais De Tours, (2011).
- [17] A. Uhler, Electrolyte shaping of germanium and silicon, *Bell. Syst. Tech. J*, vol. 35, (1956), p. 333.
- [18] D. Turner, Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 105, (1958), p. 402.

Références bibliographiques :

- [19] L. T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Applied Physics Letters*, vol. 57, (1990), pp. 1046-1048.
- [20] A. G. Cullis, L. T. Canham, P. D. J. Calcott, The structural and luminescence properties of porous silicon, *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 3, (1997), pp. 909-965.
- [21] V. Lehman and U. Gösele, Porous silicon formation: a quantum effect, *Applied Physics Letters*, vol. 58, (1991), pp. 856-858.
- [22] J. C. Vial and J. Derrien (eds), *Porous Silicon: Science and Technology*. Berlin: Springer-Verlag, and Les Ulis: Les Editions de Physique, (1995), p 355.
- [23] B. Gauthier-Manuel, Le silicium poreux: nouvelles applications de ce matériau avec propriétés remarquables, *Electrochimie et Nanosciences et métaux, L'actualité chimique*, nos. 327-328, février-mars (2009).
- [24] M. Lipinski, S. Bastide, P. Panek, C. Levy-Clement, Porous silicon antireflection coating by electrochemical and chemical etching for silicon solar cell manufacturing, *Physica Status Solidi A*, vol. 197, (2003), pp. 512-517.
- [25] S. Bastide, N. L. Quang, R. Monna, C. Lévy-Clément, Chemical etching of Si by Ag nanocatalysts in HF-H₂O₂: application to multicrystalline Si solar cell texturisation, *Physica Status Solidi C*, vol. 6, (2009), pp. 1536-1540.
- [26] L. Parsons, G. Andrews, Observation of hypersonic phononic crystal effects in porous silicon superlattices, *Applied Physics Letters*, vol. 95, (2009), p. 241909.
- [27] S. Lewis, J. DeBoer, J. Gole, P. Hesketh, Sensitive, selective, and analytical improvements to a porous silicon gas sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 110, (2005), pp. 54-65.
- [28] R. E. Hummel and S. Chang, Novel technique for preparing porous silicon, *Applied Physics Letters*, vol. 61, no. 16, (1992), p. 1965.

Références bibliographiques :

- [29] D. Dimova-Malinovska, M. Sendova-Vassileva, N. Tzenov, M. Kamenova, "Preparation of thin porous silicon layers by stain etching, *Thin Solid Films*, vol. 297, no. 1-2, (1997), pp. 9-12.
- [30] O. Kuntiyi, G. Zozulya, M. Shepida, Porous Silicon Formation by Electrochemical Etching, *Advances in Materials Science and Engineering*, (2022), p. 15.
- [31] Chapitre II: le silicium poreux: fabrication et applications aux microsystèmes fluidiques.
- [32] I. Syahidi, E. Prayogo, B. Pratama, K. Triyana, K. Khairurrijal, H. Susanto, R. Suryana, *Materials Today: Proceedings*, vol. 44, (2021), pp. 3430-3433.
- [33] R. J. Archer, Stain films on silicon, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 14, (1960), p. 104.
- [34] S. P. Scheeler, S. Ullrich, S. Kudera, C. Pacholski, *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, (2012), p. 450.
- [35] **S. Fakiri**. Caractérisation des couches et multicouches de différents types de silicium poreux oxydé. Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, 2018.
- [36] D. Turner, on the mechanism of chemically etching germanium and silicon, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 107, (1960), p. 810.
- [37] K. Kolasinski, Silicon nanostructures from electroless electrochemical etching, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 9, no. 1-2, (2005), pp. 73-83.
- [38] C. Chartier, S. Bastide, C. Levy-Clement, Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H₂O₂, *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 17, (2008), pp. 5509-5516.
- [39] K. H. Wedepohl, The composition of the continental crust, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 59, no. 7, (1995), pp. 1217-1232.
- [40] N. Cherchour, Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré: applications au stockage d'énergie et comme capteur pH. Thèse de doctorat, en cotutelle entre l'Université de Bejaia et l'Université de Paris VI, (2012), pp.17-24.

Références bibliographiques :

[41] Dioxyde de manganèse, Techno-Science.

[42] B. Lamia, M. Teffah, Synthèse de MnO_2 par voie hydrothermale en vue de son application comme matériau de dépollution. Mémoire de fin d'études, Université Abderrahmane Mira Bejaia, (2019), p. 13.

[43] Hecht, Eugene. Physique. Traduction de la première édition américaine par T. Becherrawy, révision par Joël Martin. De Boeck Nouveaux horizons, 1996.

[44] Catherine Simand, Hagop Demirdjian, La radiographie II. Qu'est-ce qu'un rayon X? Comment en produire ? Quel mécanisme permet d'obtenir une radiographie ?, Culture Sciences Physique - ISSN 2554-876X, mars 2009

Mots clés :

- Silicium monocristallin
 - Matériaux semi-conducteurs
 - Type n
 - Orientation (111)
 - Silicium poreux
 - Microstructure
 - Structure macroporeuse
 - Attaque chimique
 - Dépôt d'oxyde
 - Le dioxyde de manganèse MnO_2
 - Techniques de dépôt
 - Electrochimie
 - Oxydoréduction
 - Conductivité électrique
 - Cinétique électrochimique
 - Dépôt de MnO_2
 - Morphologie compacte
 - Couche fine
 - Analyse morphologique
 - Analyse optique
 - Absorbance
 - Réflectivité optique
 - Caractéristiques optiques
-

Résumé:

Ce travail consiste à la réalisation des surfaces en silicium poreux par une attaque chimique sur un échantillon de silicium monocristallin d'orientation (111) de type « n », de résistivité 0.019-0.02 Ωcm et d'épaisseur voisine de 525 μm . Les échantillons sont soumis à une analyse de leurs caractéristiques morphologiques et optiques dans diverses conditions de préparation. Les analyses ont révélé la formation d'une structure macroporeuse en silicium, présentant une réflectivité inférieure à 15%. En outre, les dépôts de MnO_2 effectués sur le silicium poreux exhibent une morphologie compacte, créant ainsi une fine couche qui n'enveloppe pas entièrement la surface du SiP. L'examen optique des échantillons MnO_2/SiP a mis en évidence une augmentation notable de l'absorbance par rapport au silicium poreux en isolation. Cette constatation indique donc une altération significative des caractéristiques optiques résultant du dépôt de MnO_2 .

Pour conclure, nos recherches mettent en évidence que la préparation du silicium nanoporeux suivie du dépôt de MnO_2 conduit non seulement à l'obtention d'une structure macroporeuse, mais également à une modification significative des propriétés optiques du matériau obtenu. Ces conclusions ouvrent ainsi de nombreuses opportunités prometteuses pour une utilisation potentielle dans une variété de domaines tels que l'électronique et l'énergie solaire.

Summary:

This work consists of producing porous silicon surfaces by chemical attack on a sample of monocrystalline silicon with (111) orientation of type "n", resistivity 0.019-0.02 Ωcm and thickness close to 525 μm . The samples are subjected to analysis of their morphological and optical characteristics under various preparation conditions. The analyzes revealed the formation of a macroporous silicon structure, presenting a reflectivity of less than 15%. In addition, MnO_2 deposits made on porous silicon exhibit a compact morphology, thus creating a thin layer which does not entirely envelop the surface of the SiP. Optical examination of the MnO_2/SiP samples demonstrated a notable increase in absorbance compared to porous silicon in isolation. This observation therefore indicates a significant alteration of the optical characteristics resulting from the deposition of MnO_2 .

To conclude, our research highlights that the preparation of nanoporous silicon followed by the deposition of MnO_2 leads not only to obtaining a macro porous structure, but also to a significant modification of the optical properties of the material obtained.

These findings thus open up many promising opportunities for potential use in a variety of fields such as electronics and solar energy.