

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1

Faculté des Sciences

Département de Chimie

THESE DE DOCTORAT

En Chimie

**ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES DE
CONVERSION DE LONGUEUR D'ONDES A BASE DE MATERIAUX
DOPES TERRES RARES EN VUE D'APPLICATION
ENERGETIQUES**

Par

Melle Afaf BRIK

LE 07 / 07 / 2021

Soutenue devant le Jury composé de :

O.CHEKNANE	Professeur,U. de Blida1	Président
B.BENYAHIA	Directrice de Recherche, CRTSE	Examinatrice
R. Mehdaoui	Maitre de conférences A,U.de Blida1	Examinatrice
B.REKIK	Professeur,U. de Blida1	Examineur
T. HADJERSI	Directeur de Recherche, CRTSE	Directeur de thèse
M.E.A BENAMAR	Professeur, U. de Tamanghasset	Co-Directeur de Thèse

Blida, 2021

ملخص

في هذا العمل، تطرقنا الى التحلل الضوئي لأزرق الميثيلين (BM) باستخدام سلك نانوي من السيليكون مطلي بـ Er_2O_3 كمحفز ضوئي تحت الإشعاع فوق البنفسجي والضوء المرئي. تم تصنيع أسلاك السيليكون النانوية (SiNF) بواسطة | لحفر الكيميائي بمساعدة Ag حيث تم ترسيب Er كهربائياً بواسطة طريقة قياس الزمن والنبض. تم تحليل العينات عن طريق المسح المجهر الإلكتروني (MEB)، التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX)، حيود الأشعة السينية (XRD) والكربون العضوي الكلي (TOC). أظهرت النتائج أن Er_2O_3 تشكل بشكل موحد على أسلاك السيليكون النانوية. أظهرت العينات كفاءة عالية في التحلل الضوئي لأزرق الميثيلين خاصةً تحت الأشعة فوق البنفسجية حيث تم الحصول على معدل تحلل بنسبة 100٪ بعد

90 دقيقة

ABSTRACT

In this work, we report on the photodegradation of methylene blue (MB) using Er_2O_3 -coated silicon nanowires as photocatalyst under UV and visible light irradiation. The silicon nanowires (SiNWs) were synthesized by Ag-assisted electro-less etching on which Er was electrodeposited by Chronoamperometric method and pulsed. The samples were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD) and Total organic carbon (TOC). The results showed that Er_2O_3 was uniformly formed on silicon nanowires. The samples showed a high efficiency for the MB photodegradation especially, under UV light irradiation where a degradation rate of 100% was obtained after 90 min.

RESUME

Dans ce travail, nous rapportons la photodégradation du bleu de méthylène (BM) en utilisant des nanofils de silicium enduits d' Er_2O_3 comme photocatalyseur sous irradiation UV et lumière visible. Les nanofils de silicium (SiNFs) ont été synthétisés par une gravure chimique assistée par Ag sur laquelle Er a été électrodéposé par des méthodes chronoampérométrique et pulsé. Les échantillons ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX), diffraction des rayons X (DRX) et carbone organique total (COT). Les résultats ont montré que l' Er_2O_3 était uniformément formé sur des nanofils de silicium. Les échantillons ont montré une efficacité élevée pour la photodégradation de MB en particulier, sous irradiation à la lumière UV où un taux de dégradation de 100% a été obtenu après 90 min.

DEDICACES

A la mémoire de mon père **YOUCEF**

Qui restera dans mon cœur

à jamais

A ma très chère Mère **OUNASSA**

A mes Sœurs et mon frère ainsi que toute ma famille et belle
famille.

Qu'ils trouvent ici toute ma

Reconnaissance pour leur soutien moral.

Je les remercie de tout mon cœur

REMERCIEMENTS

Je remercie le Bon Dieu le tout puissant de nous avoir éclairé de son savoir et de nous avoir guidé tout au long de ce modeste travail.

Je tiens à présenter mes vifs remerciements à :

Monsieur **Toufik HADJERSI**, Directeur de Recherche au CRTSE, d'avoir accepté la direction de cette thèse, et pour m'avoir guidé tout au long de ce travail. Sans son précieux appui, sa disponibilité, ce travail n'aurait pas pu être réalisé. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude. Je suis sincèrement reconnaissante pour ses remarques pertinentes et surtout pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Monsieur **Mohamed Amine BENAMAR**, Professeur à l'Université Tamanghasset, d'avoir accepté de diriger en codirection cette thèse. Ses conseils, son aide, ses encouragements, sa disponibilité et son expertise m'ont été très précieux, je lui dis merci beaucoup.

Je remercie Mr **Omar CHEKMANE BENAMAR**, Professeur à l'Université Saad Dahlab, Blida1 d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je remercie également Madame **Razika Mahdaoui**, Maitre de conférences à l'université de Blida1, Monsieur **Brahim REKIK**, professeur à l'université de Blida d'avoir acceptés de juger ce travail.

Je remercie aussi Mr **Abdelhak BENKRID**, Directeur du Centre de Recherche en Technologies des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE, de m'avoir facilité les tâches afin d'asseoir l'objectif de cette étude, qu'il trouve ici toute ma reconnaissance et je le remercie beaucoup.

Un merci spécial à Mme **Badra BENYAHIA**, Directrice de Recherche Habilité au CRTSE pour ses conseils d'expérimentatrices, et ses compétences scientifiques, sans oublier sa gentillesse et ses encouragements.

Je remercie aussi Mr **Kezzoula FAOUZI**, Maitre de recherche au CRTSE pour son aide dans tous les moments où j'en avais besoin.

J'adresse mes remerciements à tous mes collègues de la Division Technologies Emergents Des Semi Conducteurs Pour l'Energétique (TESE1 et TESE2), Madame **Sabrina NAAMA**, Madame **Sihem BOUANIK**, Melle **kheira BEKHEDDA**, Monsieur **Fatsah MOULAI**, Monsieur **Fayssal YNINEB**.

Je remercie également l'équipe des chercheurs du CRNB pour les caractérisations des DRX.

Je remercie aussi également l'équipe des chercheurs du CRAPC pour les caractérisations des COT et DRX et ma collègue madam **katia AYOUZ** pour son aide.

Je remercie particulièrement, **Hamid MENARI**, pour mon aide technique et leur disponibilité.

Je voudrais aussi exprimer mes remerciements à Monsieur **Amar MANSERI** et **Friha Saif** de CRTSE pour les analyses au MEB et ses précieuses explications.

Ma plus sincère reconnaissance à mes collègues du bureau **Fatiha, Amina, Amel** et **Sabrina** pour leurs aide.

Enfin, que toutes les personnes qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre au cours de ces six années de recherche et qui ne sont pas citées dans ces lignes trouvent ici l'expression de ma plus sincère reconnaissance.

MERCI à tous et à toutes

TABLE DES MATIERES

ملخص

ABSTRACT

RESUME

DEDICACES

REMERCIEMENTS

INTRODUCTION GENERALE.....	17
Chapitre 1.....	20
SILICIUM NANOSTRUCTURE ET TERRE RARE : DEFINITION ET ETAT DE L'ART.....	20
1.1 Généralités.....	20
1.1.1 Propriétés du silicium.....	21
1.2 Différents types de silicium.....	23
1.3 Nanomatériaux de silicium.....	23
1.3.1 Différents types de nanomatériaux	24
1.4 Les nanofils de silicium SiNF _s	26
1.4.1 Historique du développement de nanofils	26
1.4.2 Propriétés des nanofils de silicium.....	29
1.4.3 Méthodes de préparation des nanostructures (les nanofils)	30
1.4.3.1 Approche ascendante « Bottom-up »	30
1.4.3.2 Approche descendante « Top-Down»	31
1.4.3.2.1 Techniques de gravure.....	32
(a) Gravure sèche	32
(b) Gravure humide	33

b.1	Gravure électrochimique	36
b.2	Gravure sans application de courant (electroless etching)	37
b.2.1	Technique du stain etching.....	37
b.2.2	Gravure chimique assistée par un métal (Metal Assisted Chemical Etching - MACE)	38
1.	Gravure chimique assistée par un métal à deux étapes	38
2.	Gravure chimique assistée par un métal à une seule étape.....	38
1.5	Synthèse des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes.....	38
1.6	Applications des nanofils.....	40
1.6.1	Microélectronique	41
1.6.2	Optoélectronique	42
1.6.3	Détecteurs chimiques	43
1.6.4	Thermoélectricité.....	43
1.6.5	Spintronique	44
1.6.6	Détection biologique.....	44
1.6.7	Photocatalyse.....	45
1.6.8	Cellules photovoltaïques.....	47
1.7.	Les Terres Rares	47
1.8.	Utilisation des terres rares dans la photocatalyse.....	48
1.9	Conclusion.....	49
	Chapitre 2.....	50
	PHOTOCATALYSE HETEROGENE.....	50
2.1	Introduction.....	50

2.2	Généralités sur la photocatalyse.....	51
2.2.1	Aperçu historique sur la photocatalyse hétérogène.....	51
2.2.2	Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse.....	52
2.2.3	Activité photocatalytique des nanofils de silicium.....	53
2.2.4	Principe et mécanisme de la photocatalyse	54
2.2.5	Réactions avec les substances adsorbées.....	55
2.2.6	Recombinaison et piégeage des charges photo-induites.....	56
2.2.6.1	Piégeage dû aux défauts de la structure cristalline.....	57
2.2.6.2	Piégeage des trous par un donneur d'électron.....	58
2.2.7	Cinétique de la dégradation photocatalytique	58
2.3	Les colorants traités par la photocatalyse hétérogène.....	59
2.3.1	Généralités sur les colorants.....	59
2.3.2	Les colorants étudiés.....	60
2.3.2.1	Le Bleu de méthylène	60
2.3.2.2	Toxicité du bleu de méthylène	61
2.3.3	Analyse par spectrophotométrie d'adsorption moléculaire UV-Visible...62	
2.3.4	Photodégradation du bleu de méthylène	63
2.4	Conclusion.....	64
	Chapitre 3.....	65
	ELABORATION ET CARACTERISATION DES NANOFILS DE SILICIUM MODIFIEES PAR L'OXYDE D'ERBIUM.....	65
3.1	Introduction.....	65

3.2	Elaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes.....	65
3.2.1	Elaboration des nanofils de silicium.....	66
3.3	Electrodéposition d'oxyde d'Erbium sur les nanofils de silicium.....	67
3.3 .1	Technique de l'électrodéposition.....	67
3.3 .2	Etude des courbes électrochimiques.....	68
3.3 .2 .1	Etude par voltampérométrie cyclique.....	68
3.3.2.2	Etude par chronoampérométrie.....	69
3.3.2.3	Etude par électrodéposition pulsée.....	70
3.4	Traitements thermiques.....	72
3.5	Résultats et discussion.....	73
3.5.1	Caractérisation électronique à balayage (MEB)	73
3.5.2	Caractérisation par la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	76
3.5.3	Caractérisation par diffraction rayon X (DRX)	78
3.6	Conclusion.....	82
	Chapitre 4.....	83
	APPLICATION EN PHOTOCATALYSE HETEROGENE.....	83
4.1	Introduction	83
4.2	Expérience de dégradation du bleu méthylène (BM)	84
4.2.1	Préparation de nanofils de silicium.....	84
4.2.2	Absorption UV-Visible de la BM.....	84
4.3	Photolyse.....	85
4.3.1	Photodégradation de BM sous irradiation à la lumière UV et visible.....	85

4.4	Activité photocatalytique des nanofils de silicium modifiés par l'Er ₂ O ₃ sous irradiation UV.....	87
4.5	Activité photocatalytique de nanofils de silicium en présence de Er ₂ O ₃ sous irradiation UV et Visible.....	91
4.5.1	Cinétique de photodégradation de la BM sous irradiation Visible-UV.....	93
4.5.2	Réutilisabilité des nanofils de silicium en présence de Er ₂ O ₃ pour la photodégradation de BM sous irradiation UV et Visible.....	94
4.6	Mécanisme de la photodégradation.....	96
4.7	Caractérisation des surfaces irradiées.....	98
4.7.1	Caractérisation par MEB-EDX.....	98
4.7.2	Caractérisation par DRX.....	99
4.7.3	Caractérisation par carbone organique total (COT).....	100
4.7.4.	Conclusion.....	100
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	101

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Représentation d'une maille cristalline de silicium. Dans cette structure dite «diamant », les atomes se placent sur les sites d'un réseau cubique à faces centrées et sur la moitié des sites tétraédriques. Le paramètre de maille est $a=0,543$ nm.....	22
Figure 1.2	Représentation schématique des structures (a) cristalline, (b) polycristalline, et (c) amorphe dans un matériau.....	23
Figure 1.3	Différents types des nanomatériaux en fonction de leur dimensionnalité.....	26
Figure 1.4	Nanofils de silicium sur Si (111)	28
Figure 1.5	Nombre de publications sur la développement ou application de nanofils.....	29
Figure 1.6	Les différentes techniques de fabrication des NFs de Si par l'approche ascendante : (a) Dépôt chimique en phase vapeur (CVD), (b) recuit sous atmosphère réactive, (c) évaporation de monoxyde de silicium, (d) épitaxie par jet moléculaire (MBE), (e) ablation par faisceau laser et (f) croissance en solution.....	31
Figure 1.7	Schéma d'un réacteur de gravure RIE.....	33
Figure 1.8	Profil obtenu après gravure isotrope du silicium.	34
Figure 1.9	Profils obtenus après gravure anisotrope du silicium.....	35
Figure 1.10	Gravure de silicium dans une solution aqueuse à base d'HF.....	36
Figure 1.11	Mécanisme de formation de nanofils sur un substrat de silicium avec des nanoparticules d'argent traité avec une solution d'HF/Fe(NO ₃) ₃	40
Figure 1.12	(a) Image schématique 3D d'un VS-FET, (b) Image MEB d'interconnexion de nanofils InAs.....	41

Figure 1.13	L'image à gauche représente un schéma d'une DEL à nanofil InP. L'image de droite représente l'émission polarisée depuis la DEL selon l'axe du nanofil. Les pointillés représentent les bords de l'électrode. Barre d'échelle 3µm.....	42
Figure 1.14	Schéma d'un virus unique dans 2 états lié et non lié à la surface d'un nanofil dans un dispositif avec des anticorps avec la variation temporelle de conductance correspondante à chaque état.....	43
Figure 1.15	Schéma d'un ensemble de 3 nanofils présentant des récepteurs spécifiques à 3 marqueurs différents présents lors d'un cancer et conductance des trois nanofils en fonction du temps.....	45
Figure 1.16	Dégradation de la rhodamine B en fonction du temps.....	46
Figure 2.1	Energie des bandes interdites de quelques semi-conducteurs et leurs positions par rapport aux potentiels redox d'espèces oxydantes.....	53
Figure 2.2	Schéma montrant la génération d'espèces oxydantes en photocatalyse.....	55
Figure 2.3	Oxydation et réduction de substrats adsorbés à la surface d'un photocatalyseur après excitation photochimique.....	56
Figure 2.4	Recombinaison des charges photoinduites.....	57
Figure 2.5	Piégeage des électrons en surface ou en profondeur.....	58
Figure 2.6	Structure du Bleu de méthylène.....	61
Figure 2.7	Courbe d'absorption de bleu de méthylène dans l'UV et le visible sur une longueur d'onde de 200 à 800 nm.....	62
Figure 2.8	Mécanisme de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène dans l'eau.....	64
Figure 3.1	Schéma du système utilisé pour la formation des nanofils de silicium.....	66
Figure 3.2	Schéma d'une cellule pour l'électrodéposition de matériaux.....	67
Figure 3.3	Voltampérométrie cyclique réalisé sur un substrat de nanofils de	

- silicium avec une vitesse de balayage de 20 mV/s dans des solutions aqueuses de concentration d'Erbium : **(a)** 0,1M et **(b)** 0.35M.....69
- Figure 3.4** Courbe de chronoampérométrie obtenue pour une électrodéposition de Er_2O_3 sur les nanofils de silicium pendant 620 s à -2.17 V / Ag/AgCl dans deux solutions de concentrations différentes : **(a)** 0.35M, **(b)** 0,1 M.....70
- Figure 3.5** Evolution du courant d'électrodéposition d' Er_2O_3 sur les nanofils de silicium avec le temps, en appliquant 5 impulsions de tension de -2.17 V / Ag/AgCl, pour deux concentrations : **(a)** 0.35M et **(b)** 0.1M. Les durées d'impulsion et de repos sont 40 chacune71
- Figure 3.6** images au MEB en plan et en coupe transversale **(a et b)** des nanofils de silicium (SiNFs) formées par gravure chimique du silicium (p-Si(100) de résistivité 7-8 Ω cm) dans la solution 5M HF / 0,4M H_2O_2 pendant 1h à température ambiante.....74
- Figure 3.7** images au MEB en plan **(a et c)** et en coupe transversale **(b et d)** d' une couche d' Er_2O_3 électrodéposée sur des nanofils de silicium dans une solution de nitrate d'erbium de concentration 0.35 M à - 2,17 V vs électrode Ag / AgCl par chronoampérométrie pendant 620 s avant (a et b) et après (c et d) recuit à 900°C.....75
- Figure 3.8** images au MEB en plan **(a et c)** et en coupe transversale **(b et d)** d 'une couche d' Er_2O_3 électrodéposée sur des nanofils de silicium dans une solution de nitrate d'erbium de concentration 0.35 M à - 2,17 V vs électrode Ag / AgCl pendant 420s avec temps de pulsation 40s avant **(a et b)** et après **(c et d)** recuit à 900 ° C.75
- Figure 3.9** Spectres EDX des nanofils de silicium **(a)**, d' Er_2O_3 électrodéposé sur les nanofils de silicium dans des solutions de concentration d'Er de 0.35 M avant **(b)** et après **(c)** recuit et de 0.1 M avant **(d)** et après recuit **(e)**. : L'électrodéposition a été effectuée pendant

	620 s à -2,17 V vs électrode Ag / AgCl La durée du recuit est d'une 1h.....	77
Figure 3.10	Diagrammes de DRX de l'Er ₂ O ₃ électrodéposé sur les nanofils de silicium dans des solutions de concentration de 0.35 M (a) et de 0.1 M (b) avant et après recuit à 900°C. Le diagramme DRX des nanofils nus est présenté également sur chaque figure pour comparaison. L'électrodéposition a été effectuée pendant 620 s à -2.17 V vs électrode Ag/AgCl.....	79
Figure 3.11	Diagrammes de DRX de l'Er ₂ O ₃ électrodéposé sur les nanofils de silicium pour deux méthode des électrodépositions chronoampérométrie et pulser dans solution de concentrations (a)0.35M et (b) 0.1M avant recuit.	81
Figure 4.1	Specre d'absorbance UV-vis du bleu méthylène (BM) à une concentration initiale C ₀ = 5 x10 ⁻⁶ mol/L.	85
Figure 4.2	Evolution en fonction du temps d'irradiation aux UV du spectre d'absorption UV-vis du BM en absence d'un photocatalyseur.	86
Figure 4.3	Evolution en fonction du temps d'irradiation à la lumière visible du spectre d'absorption UV-Vis du BM en absence d'un photocatalyseur..	86
Figure 4.4	Evolution du spectre d'absorption UV-Vis en fonction du temps d'irradiation aux UV du BM en présence des SiNFs modifiés avec Er ₂ O ₃ par deux solutions de concentrations 0.1 M (a et b) et 0.35M (c et d) avec (a et c) et sans recuit (b et d). L'électrodéposition d'Er ₂ O ₃ a été effectuée à - 2,17 V vs l'électrode Ag/AgCl pendant 620 s.....	88
Figure 4.5	Evolution du spectre d'absorption UV-Vis en fonction du temps d'irradiation aux UV du BM en présence des SiNFs modifiés avec Er ₂ O ₃ par deux solutions de concentrations 0.1 M (a et b) et 0.35M (c et d) avec (a et c) et sans recuit (b et d). L'électrodéposition d'Er ₂ O ₃ a été effectuée par 5 pulsations à - 2,17 V vs l'électrode Ag/AgCl pendant 420 s. La durée de chaque	

	pulsation est de 40 s.....	91
Figure 4.6	Evolution du spectre absorption UV-Vis en fonction du temps d'irradiation à la lumière visible de la solution du BM en présence des nanofils de silicium modifiés d'Er ₂ O ₃ par une solution de concentration de 0.35 M. Le photocatalyseur n'a pas subi un recuit thermique et l'électrodéposition a été effectuée à - 2,17 V vs l'électrode Ag / AgCl pendant 620 s.....	92
Figure 4.7	Évolution temporelle de la photodégradation du BM (5 .10 ⁻⁶ M) en présence de SiNFs revêtus d'Er ₂ O ₃ dans différents cas en tant que photocatalyseur (a) la lumière UV irradiation et (b) la lumière visible irradiation.....	94
Figure 4.8	Mesures cycliques pour la dégradation de BM (5×10 ⁻⁶ M) en présence de SiNFs revêtus d'Er ₂ O ₃ sous forme de photocatalyseur sous les rayons UV (a) et (b) visibles. La durée de chaque cycle était de 120 min.....	96
Figure 4.9	Schéma proposé pour la photodégradation du bleu de méthylène sous irradiation UV.....	97
Figure 4.10	images au MEB en plan (a) et en coupe transversale (b) et (c) spectre EDX d' une couche d'Er ₂ O ₃ électrodéposée sur des nanofils de silicium dans une solution de nitrate d'erbium de concentration 0.35 M à -2,17 V vs électrode Ag / AgCl par chronoampérométrie pendant 620s avant recuit et après test photocatalytique	98
Figure 4.11	Diffractogrammes de DRX des nanofils de silicium modifiés par Er ₂ O ₃ en utilisant une solution de concentration de 0.35 M sans recuit avant (a) et après (b) le processus de photocatalytique.....	100
Figure 4.12	Efficacité du COT pour l'élimination du BM avant sans catalyseur et après avec catalyseur en photocatalyseur.....	101

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	61
--------------------	--	----

INTRODUCTION GENERALE

La limitation de l'impact de la pollution par les métaux lourds et autres polluants organique et inorganique est un enjeu majeur de société et notamment sur la santé publique. Afin, d'améliorer la qualité de l'air et de l'eau, il est donc nécessaire de pouvoir décontaminer les milieux pollués. Dans ce cadre, la conception et le développement de nouveaux matériaux performants, durables et peu chers sont cruciaux. La nanotechnologie et la nanoscience font depuis plus de vingt ans l'objet de travaux de recherche à la confluence de nombreuses disciplines scientifiques et technologiques. En raison de leurs propriétés particulières à l'échelle nanométrique, elle permet d'envisager aujourd'hui et à l'avenir de nouvelles fonctions jusqu'ici inimaginables. De la nanoélectronique aux nanomatériaux en passant par les nano biotechnologies, les champs d'applications sont très vastes, qui pourraient répondre à des enjeux majeurs dans le domaine de l'énergie, de la chimie et des capteurs, des matériaux, des communications, de la santé et de l'environnement. Les nanotechnologies permettent de visualiser et de manipuler la matière à son échelle élémentaire, celle de l'atome.

Les nanomatériaux ont été largement utilisés dans les analyses électrochimiques en raison de leur grande surface spécifique, de leur bonne capacité catalytique, de leurs grandes capacités d'adsorption et de leur excellent transport de masse [1]. Grâce à leurs caractéristiques physico-chimiques, les nanomatériaux ont la particularité d'avoir une grande capacité d'absorption de substances polluantes telles que les métaux lourds (Pb, Cd, Hg....). Parmi ces nano-objets, les nanostructures unidimensionnelles notamment les nanofils de silicium, ont attiré un grand intérêt grâce à leur fort facteur de forme et leur surface spécifique élevée qui leur confèrent des propriétés uniques. Il existe deux grandes approches en ce qui concerne la fabrication des objets de taille nanométrique. La première consiste à prendre un objet de plus grande taille, à le tailler pour obtenir un objet de plus petite taille, c'est la voie descendante ou approche « top-down ». La seconde approche utilise un précurseur moléculaire. En partant d'une molécule, on fait une synthèse chimique qui permet d'atteindre des objets à l'échelle nanométrique, c'est la voie ascendante ou approche « bottom-up ». Chaque approche se compose de plusieurs méthodes. Parmi eux, on peut citer à

titre d'exemple la croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS) [2], l'ablation laser [3], la décomposition par évaporation thermique [4,5] et autres techniques [6-8]. De par sa nanostructuration en profondeur, les nanofils de silicium présentent une grande surface spécifique qui leur permettent d'être utilisée comme photocatalyseurs efficaces.

La photocatalyse hétérogène est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie environnementale. Cette technique de dépollution sort des laboratoires et fait son entrée dans plusieurs secteurs d'activité industrielle, y compris les systèmes de purification de l'eau. Elle permet en effet de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des polluants organiques. La photocatalyse présente de nombreux avantages par rapport aux technologies habituellement utilisées pour le traitement de l'eau et de l'air (précipitation, adsorption sur charbon actif, etc...). En effet, elle peut être réalisée à la température ambiante et sous l'énergie solaire directe ou de l'éclairage artificiel (UV ou Visible). Plusieurs photocatalyseurs ont été testé tel que le TiO_2 lequel est de loin le plus étudié à cause de sa stabilité photochimique [9]. Récemment, plusieurs chercheurs ont découvert les propriétés photocatalytiques des nanostructures de silicium, conduisant à la dégradation d'un certain nombre de molécules et notamment des colorants [10-12].

En effet, certains rapports ont montré que les SiNWs sont les plus prometteurs pour les applications de photocatalyse .Chen et al. ont montré que le taux de dégradation du rouge de méthyle dépend de la quantité de H-SiNWs . Tsang et al. ont rapporté que la modification des SiNWs avec Au et Cu augmente significativement l'activité photocatalytique pour l'oxydation sélective des hydrocarbures .L'oxydation sélective des hydrocarbures. Megouda et al. ont également rapporté la haute performance des H-SiNWs. Performance des H-SiNWs et des SiNWs décorés de métaux (Ag, Cu) pour la photodégradation de la rhodamine B sous irradiation UV et lumière visible. Brahiti et al.ont modifié des SiNWs avec des nanoparticules d'au et ont conclu que l'augmentation des nanoparticules d'au améliore l'activité de photodégradation du bleu de méthylène sous irradiation de lumière UV. Naama et al. ont trouvé que les SiNWs modifiés au Cu sont les plus efficaces pour la dégradation de la tartrazine. pour la dégradation

de la tartrazine que les SiNWs non modifiés et modifiés avec des nanoparticules d'Au, Pt, Pd et Ag.

Il est bien connu que le dopage avec un métal de terre rare (tel que Er^{3+} , Tm^{3+} et Yb^{3+}) permet d'obtenir des propriétés électroniques et optiques très intéressantes. En particulier, Er^{3+} , un ion de lanthanide, permet d'améliorer l'absorption du processus et de produire des électrons photogénérés lorsqu'il est utilisé comme dopant dans des photocatalyseurs semi-conducteurs. En outre, il a la capacité de convertir les photons infrarouges de faible énergie en photons de haute énergie. Ce phénomène d'up-conversion augmente l'efficacité photocatalytique. En effet, Obregon et al. ont montré le rôle de l'upconversion dans Er/BiVO_4 , $\text{Er}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, et Er/TiO_2 pour améliorer le processus de photocatalyse. Plus récemment, Reszczyńska et al. ont montré une diminution des taux de recombinaison et une amélioration de l'efficacité catalytique. Et une amélioration de l'efficacité catalytique de TiO_2 pour la photodégradation de phénol sous irradiation de lumière visible lorsqu'il est dopé avec différents métaux de terres rares.

Cependant, selon nos connaissances, le dépôt électrochimique d'Erbium sur des substrats de réseaux de nanofils de silicium (SiNWs) et l'évaluation de leurs activités photocatalytiques n'ont pas encore été rapportés.

L'objectif de cette thèse est d'élaborer et caractériser des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes (pour Metal-assisted-chemical-etching en anglais) qui fait partie de l'approche top-down afin de les utiliser comme photocatalyseur hétérogène pour la dégradation du bleu méthylène. C'est une technique simple, rapide, efficace et peu coûteuse [13].

A ce jour aucune étude n'a été rapportée dans la littérature, à notre connaissance, sur l'utilisation des nanofils de silicium pour la photodégradation du bleu méthylène. Pour cette raison nous nous sommes intéressés à réaliser cette application.

Le présent manuscrit se décompose en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente une synthèse de l'état de l'art sur le silicium nanostructuré et les terres rares. La première section est consacrée à des

généralités qui ont pour but de présenter des propriétés du silicium et ses différents types. Ensuite, dans la deuxième section nous présentons les nanomatériaux, l'historique des nanofils de silicium et ses propriétés ; ainsi nous expliquerons les méthodes de préparation des nanofils (approche top-down et bottom-up) et nous abordons en détail la méthode de synthèse des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal que nous avons utilisé au cours de notre étude. Enfin nous parlons sur les terres rares et leurs utilisations dans la photocatalyse.

Le deuxième chapitre présente également une synthèse bibliographique sur la photocatalyse hétérogène et l'application que nous allons l'étudier.

Le troisième chapitre est dédié à la discussion de tous les résultats expérimentaux obtenus après la gravure chimique du silicium et le dépôt de l'oxyde d'erbium sur les nanofils de silicium.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons l'effet ou l'activité photocatalytique de l'oxyde d'erbium électrodéposé sur les nanofils de silicium pour la dégradation du colorant bleu méthylène (BM).

Le contenu de cette thèse se termine par une conclusion générale et les références bibliographiques.

CHAPITRE1

SILICIUM NANOSTRUCTURE ET TERRE RARE : DEFINITION ET ETAT DE L'ART

Depuis les années cinquante, les semiconducteurs jouent un rôle extrêmement important dans notre vie quotidienne. Ils ont acquis une importance considérable dans plusieurs domaines ; ils sont à la base de tous les composants électroniques, optoélectroniques, photovoltaïques et de télécommunication. Parmi les semiconducteurs, le silicium a été le plus utilisé jusqu'à ce que nous ayons dit que nous sommes à l'âge du silicium. Sur le plan fondamental, il est classé comme matériau modèle par excellence. Les chercheurs ont commencé ensuite à s'intéresser beaucoup aux nanomatériaux de silicium (silicium nanostructuré). Les nanomatériaux constituent un champ de recherche et de développement impliquant l'utilisation de procédés permettant la structuration de la matière au niveau atomique, moléculaire ou supramoléculaire, à des échelles caractéristiques de 1 à 100 nm [14].

Ce chapitre présente tout d'abord les généralités qui ont pour but de présenter des propriétés du silicium et ses différents types. Ensuite, dans la deuxième section nous présenterons les nanomatériaux, l'historique des nanofils de silicium et ses propriétés ; ainsi nous expliquerons les méthodes de préparation des nanofils (approche top down et bottom up) en détail et nous aborderons la méthode de synthèse des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal que nous avons utilisé au cours de notre étude et leurs applications. Enfin nous parlerons sur les terres rares et leur utilisation dans la photocatalyse.

1.1 Généralités

Le silicium est un semi-conducteur qui est défini comme étant un corps dont la résistivité est intermédiaire entre celle des conducteurs et celle des isolants. Un semi-conducteur serait isolant à la température de zéro kelvin, contrairement à un métal. Lorsque la température s'élève, sous l'effet de l'agitation thermique, des électrons réussissent à s'échapper et participent à la conduction. Ce sont les électrons situés sur la couche la plus éloignée du noyau qui s'impliquent dans les liaisons covalentes.

Comme dans tout solide, l'interaction des atomes et des électrons dans le réseau perturbe les niveaux d'énergie électroniques discrets de chaque atome pour les déplacer et les rassembler dans des bandes d'énergie électroniques quasi-continues, dont la symétrie dépend de celle du réseau cristallin.

Dans le cristal, ces électrons se situent sur des niveaux d'énergie appelés bande de valence. Les électrons qui peuvent participer à la conduction possèdent des niveaux d'énergie appartenant à la bande de conduction. Entre la bande de valence et la bande de conduction se situe une bande interdite. Pour franchir cette bande interdite l'électron doit acquérir de l'énergie (thermique, photon...). La conductivité intrinsèque d'un cristal semi-conducteur est liée à son nombre de porteurs de charge intrinsèque (électrons et trous). Lors de la formation du cristal de silicium il suffit d'introduire une infime quantité d'impureté trivalente comme l'atome du bore (possédant seulement 3 électrons sur leur couche externe) pour que le nombre de trous dans le cristal augmente considérablement. Le cristal est dit dopé p et comme les porteurs de charges majoritaires sont des trous, positifs, le cristal est dit dopé P. Si un électron est arraché d'un atome voisin et vient combler le trou, tout se passe comme si c'était le trou qui s'était déplacé. On peut également doper le cristal avec des impuretés pentavalentes (atomes possédant 5 électrons sur leur couche externe), comme l'arsenic ou le phosphore. On se retrouve alors avec un électron supplémentaire, donc libre. Les porteurs de charges majoritaires sont alors de polarité négative, le cristal est dit dopé n. Les porteurs libres introduisent un niveau d'énergie supplémentaire dans la bande interdite du semi-conducteur (à un niveau accepteur ou donneur selon le type de dopage p ou n).

1.1.1 Propriétés du silicium

Le silicium (Si) est un élément chimique le plus abondant dans l'écorce terrestre. Il est situé dans la quatrième colonne de la classification périodique des éléments de Mendéléiev, de numéro atomique 14, il est inséré entre le carbone, plus léger, et le germanium, plus lourd. Il est habituellement tétravalent dans ses composés et il est purement électropositif dans son comportement chimique.

Dans le cristal, les atomes de silicium occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées dont la moitié des sites tétraédriques est occupée. Cette

disposition correspond à la structure diamant qui est représentée dans la **figure 1.1 [15, 16]**.

Le silicium possède une structure particulière à tout point de vue. La première particularité est la présence d'un gap indirect : le minimum du bas de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence, en effet, ne sont pas situés au même point de l'espace réciproque. Il en résulte que l'absorption et la recombinaison entre les porteurs de la bande de valence et la bande de conduction n'est pas un processus direct. Une conséquence immédiate est que la durée de vie des électrons dans la bande de conduction est typiquement de l'ordre de la dizaine de microsecondes. Ce qui fait que le silicium présente une faible photoluminescence. Le gap indirect (E_g) du silicium se situe autour de 1.12 eV à température ambiante, et d'ailleurs, comme la plupart des matériaux semiconducteurs il peut être dopé avec des impuretés pour modifier sa conductivité [17].

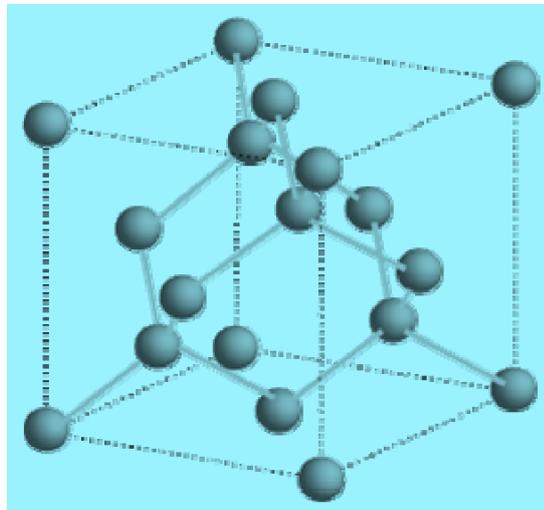


Figure 1.1 Représentation d'une maille cristalline de silicium. Dans cette structure dite «diamant », les atomes se placent sur les sites d'un réseau cubique à faces centrées et sur la moitié des sites tétraédriques. Le paramètre de maille est $a = 0,543 \text{ nm}$ [16].

1.2. Différents types de silicium

Le silicium existe sous trois formes différentes : monocristalline, polycristalline ou amorphe (représentées sur la **figure 1.2**). Une structure monocristalline est une structure atomique tridimensionnelle de même orientation cristallographique, qui s'appelle le grain, dans laquelle les atomes occupent des emplacements spécifiques. Le silicium épitaxial et le diamant sont des exemples de matériaux qui présentent une structure monocristalline. Le silicium polycristallin, ou simplement « poly », et le silicium amorphe sont habituellement déposés comme des couches minces avec une épaisseur typique inférieure à 5 μ m. Dans un matériau polycristallin, l'orientation du réseau n'est pas la même dans tout le matériau. Les grains sont séparés par des joints de grains, qui sont des zones dans lesquelles le réseau cristallin est 'perturbé' puisqu'il s'agit d'une transition entre deux orientations. La plupart des métaux, comme l'aluminium et l'or, ainsi que le silicium polycristallin, présentent des exemples de cette structure. Dans le cas d'une structure amorphe, les atomes de Si ne respectent aucun ordre et aucune orientation.

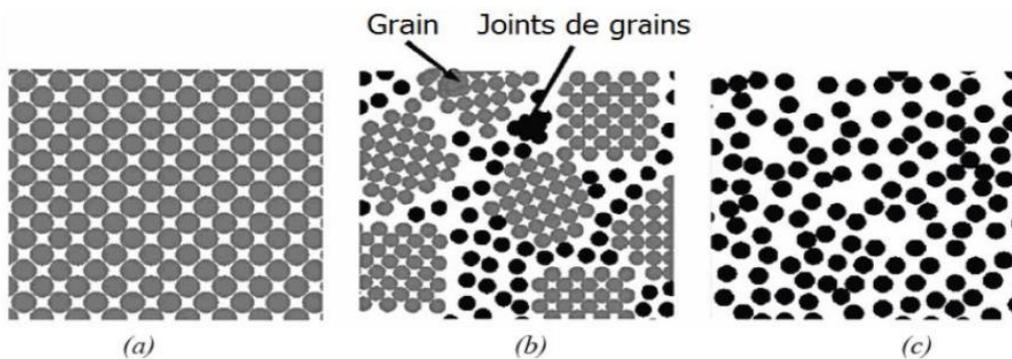


Figure 1.2. Représentation schématique des structures **(a)** cristalline, **(b)** polycristalline, et **(c)** amorphe dans un matériau [17]

1.3 Nanomatériaux de silicium

L'histoire scientifique des nanomatériaux a commencé en 1959 lorsque R. Feynman évoqua la potentialité de toutes petites particules de la matière condensée : « je suis certain que si nous maîtrisons la structure de la matière à petite échelle, nous accéderons à un beaucoup plus grand nombre de propriétés

de la matière ». Les nanomatériaux sont constitués de structures élémentaires dont au moins une des dimensions est comprise entre 1 et 100 nanomètres. Plusieurs avantages des nanomatériaux peuvent être soulignés. Ces matériaux, du fait de leurs dimensions, possèdent un nombre important d'atomes de surface par rapport aux atomes de volume ce qui donne une importance majeure aux phénomènes de surface et qui va engendrer des propriétés physico-chimiques nouvelles. D'autre part, ces matériaux ont un paramètre dimensionnel de l'ordre de la longueur d'onde de particules, elle-même impliquée dans un grand nombre de phénomènes physiques. Des phénomènes de confinement quantique apparaissent. En raison du ratio surface/volume élevé et de leurs dimensions, les nanomatériaux sont particulièrement intéressants du fait qu'ils peuvent présenter des propriétés anisotropique ou variables, lesquelles sont des attributs importants dans les applications de type nanosystèmes. Enfin, leurs faibles dimensions répondent également aux exigences de taille de la course à la miniaturisation, notamment en microélectronique et pour les microsources d'énergie. Ainsi, les propriétés exceptionnelles qui peuvent découler des assemblages nanométriques, permettent d'envisager de dépasser le simple cadre de la miniaturisation des dispositifs pour aller vers des applications nouvelles et innovantes [18, 19]. En raison des nombreuses applications innovantes que laissent entrevoir ces propriétés physiques, chimiques ou biologiques, les nanomatériaux représentent un domaine de la recherche scientifique et technique en pleine expansion.

1.3.1 Différents types de nanomatériaux

Les nanomatériaux sont classés en quatre catégories selon leurs dimensionnalités :

- **Les matériaux de dimension 0** : nanoparticules (agrégats, colloïdes, cristaux) composées de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes.

- **Les matériaux de dimension 1** : qui sont sous forme de nanofils ou de nanotubes, dont la dimension nanométrique concerne seulement le diamètre. Nous retrouvons les fibres ultrafines et les nanotubes. Le diamètre de ces objets est de quelques dizaines de nanomètres pour une longueur atteignant désormais quelques millimètres.

- **Les matériaux de dimension 2** : couche nanométrique ou couche mince de quelques nanomètres d'épaisseur, généralement déposées sur un matériau massif.

- **Les matériaux de dimension 3** : qui se présentent sous une forme compacte et sont composés de grains mono ou polyphasés, comme les Polycristaux à grains submicroniques membranes épaisses nanostructures, et nanocomposites, etc.

Les matériaux nanostructurés, en particulier les nanotubes et les nanofils présentent un intérêt technologique certain en raison de leurs propriétés électroniques, optiques et magnétiques uniques et de leur potentiel d'application dans les nanotechnologies émergentes [20]. Il existe des nano-objets 1D de morphologies et structures différentes (voir **Fig. I.3**)

➤ **Les nanofils** : cylindres pleins de quelques nanomètres de diamètre avec une longueur qui peut aller jusqu'à plusieurs centaines de microns.

➤ **Les nanotubes** : structures filaires creuses ; un nanotube est un ensemble de un ou plusieurs feuillets atomiques enroulés de façon concentrique. Les nanotubes de carbone sont les plus courants en raison de la structure planaire du carbone sous forme graphitique.

➤ **Les nanobatonnets (nanorods)** : équivalents aux nanofils, mais avec une longueur bien inférieure, de quelques microns seulement.

➤ **Les nanorubans (nanobelts)** : structures pleines de longueur équivalente à celle des nanofils mais présentant une section rectangulaire ou trapézoïdale, dont un des côtés est plusieurs fois supérieure à l'autre. Forme qui fait penser à des rubans.

➤ **Les nanocables ou nanofils radicaux** : structure avec un cœur de type nanofil et des couches coaxiales qui entourent ce cœur. Les whiskers, quant à eux, peuvent être présentés comme les ancêtres des nanofils. Ils ont la même forme mais à une échelle de taille supérieure, avec des diamètres supérieurs au micron et des longueurs de plusieurs centaines de microns.

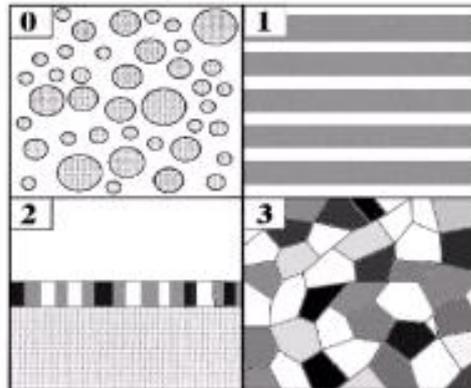


Figure 1.3. Différents types des nanomatériaux en fonction de leur dimensionnalité [21]

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, nous nous intéresserons dans ce travail de thèse qu'aux nano-objets 1D, en particulier aux nanofils. La suite de ce chapitre bibliographique sera donc dédiée exclusivement à cette morphologie.

1.4 Les nanofils de silicium

1.4.1 Historique du développement de nanofils

La découverte des nanofils s'est faite en 1964 par Wagner et Ellis, de façon non intentionnelle en croissance catalytique appelée VLS (Vapeur-Liquide-Solide) par dépôt chimique en phase vapeur (chemical vapor deposition : CVD) de silicium (Si) sur un substrat Si(111). Dans leur expérience une particule d'or (Au) est déposée sur un substrat Si(111). L'ensemble est porté à haute température pour former l'alliage Au-Si liquide. Cet alliage est soumis alors à un flux gazeux de SiCl_4 qui se décompose à son contact pour libérer des atomes de Si. L'incorporation de Si est favorisée par la présence de l'alliage liquide ce qui permet la croissance de whiskers dans la même direction que le substrat Si (direction 111). Wagner et Ellis ont expliqué ce phénomène par le fait que la goutte est un site préférentiel pour le dépôt des gaz, ce qui provoque une sursaturation élevée en Si dans l'alliage liquide. Un gradient de concentration est établi et donne lieu à une précipitation du Si vers l'interface liquide-solide où il cristallise pour initier la croissance d'un whisker. Sur l'image MEB, **Fig 1.4**, on distingue très nettement la présence d'un catalyseur métallique à la tête du

nanofils, caractéristique du mécanisme de croissance VLS, introduit dès l'origine par Wagner et Ellis [22].

Le mécanisme de croissance des whiskers de Si assisté par Au a été ensuite étudié par Givargizov [23 ,24]. Une approche thermodynamique lui permet de montrer que la présence de la phase liquide induit une diminution des deux énergies d'activation à l'interface vapeur-liquide (réaction chimique de décomposition) et liquide-solide (nucléation).

Depuis la date de publication des travaux de Wanger et Ellis en 1964, il a fallu attendre plus d'une vingtaine d'années pour voir le retour de la croissance assistée par catalyseur. En 1991, Hiruma et al. [25] montrent pour la première fois la croissance de nanowhiskers de GaAs de diamètre inférieur à 100 nm sur substrat GaAs masqué par SiO_2 grâce à la technique MOVPE. En parallèle, Yazawa et al. [26,27] de la société "Hitachi" publient aussi la croissance de nanowhiskers d'InAs de diamètre inférieur à 100 nm sur substrats GaAs masqués par SiO_2 en utilisant du triméthyle indium $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ pour l'élément III au lieu de triméthyle gallium $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$. En 1997, Westwater et al. [27] montrent la croissance de nanofils de Si de diamètre inférieur à 100 nm par la technique CVD (Chemical Vapor Deposition).

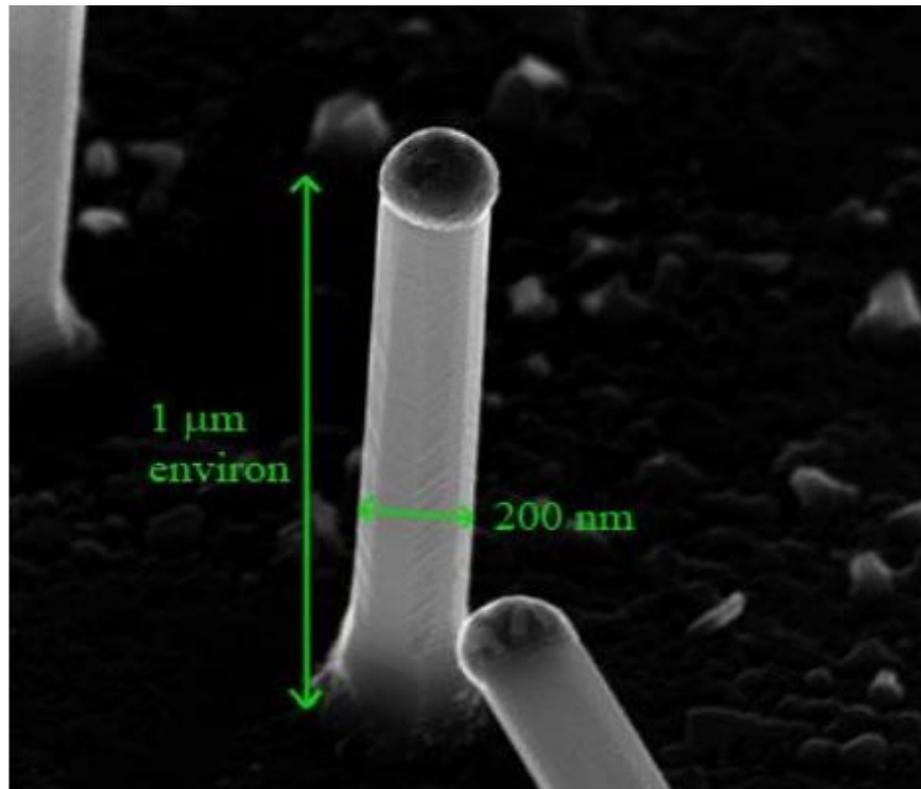


Figure 1.4 Nanofils de silicium sur Si (111) [22].

Depuis le début des années 2000, la croissance de nanofils (de tout type, semiconducteurs et autres) et l'étude de leurs propriétés font l'objet d'un nombre de publications progressant exponentiellement comme le démontre la **figure 1.5** publiée dans un article Nanoletters par Yang et al. [29].

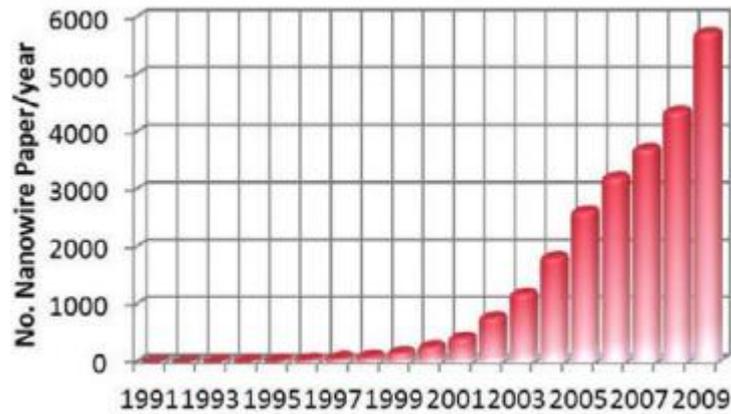


Figure 1.5 : Nombre de publications sur la développement ou application de nanofils [29].

1.4.2 Propriétés des nanofils de silicium

Les nanofils sont des structures unidimensionnelles « 1D », dont le diamètre varie de quelques dizaines à plusieurs nanomètres, et dont la longueur varie de quelques micromètres. La géométrie 1D présente plusieurs atouts. Du fait de leur géométrie, les nanofils possèdent une taille nanométrique et un nombre important d'atomes de surface par rapport aux atomes de volume, ce qui crée une prépondérance aux phénomènes de surface et engendre des propriétés physico-chimiques nouvelles. Par exemple, elle permet de modifier certaines propriétés macroscopiques de surface comme sa mouillabilité, mise en évidence par des mesures d'angle de contact. Leur rapport surface/volume ou surface spécifique élevée, en fait des candidats idéaux en tant que capteurs ou détecteurs pour des applications en environnement, biologie ou médecine ou en conversion d'énergie (photovoltaïque, batterie au lithium et supercondensateurs) [30].

Les phénomènes de confinement quantique, qui apparaissent lors de la diminution de la taille des nanofils font l'objet de recherches importantes. Actuellement, ce phénomène entraîne l'élargissement du gap. En effet Akiyama et al. ont montré que la largeur du gap des nanofils GaN peut atteindre jusqu'à 4.7 eV, pour un diamètre de 1.3nm [31].

1.4.3 Méthodes de préparation des nanofils

Les nanofils de silicium peuvent être obtenus via deux approches [30,32] :

L'approche « **Top-down** » : Les nanofils sont obtenus par gravure (chimique ou plasma d'un substrat de silicium). Les zones de matière à éliminer sont préalablement définies par lithographie ou dépôt localisé de catalyseur.

L'approche « **Bottom-up** » : Les nanofils sont poussés sur le substrat. Leurs positions sont localisées par la position des catalyseurs de croissance. C'est cette approche qui est utilisée pour la croissance des nanostructures.

1.4.3.1 Approche ascendante « Bottom-up »

L'approche ascendante connue selon le terme anglophone « **Bottom-up** » consiste à réaliser des nanofils de silicium (NFs) par dépôt ou assemblage organisé des atomes les uns par rapport aux autres. Plusieurs méthodes illustrées en **Figure 1.6** ont été développées dans la littérature pour mettre au point des NFs de Si [33,34]. Elles peuvent être divisées en deux catégories :

➤ **Dépôt en phase vapeur (Figure 1-6 (a) à (e))** : Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [35], le recuit sous atmosphère réactive [36], l'évaporation de monoxyde de silicium sous gaz inerte [37], l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) [38] et l'ablation par faisceau laser [39] constituent les diverses méthodes qui sont réalisées en phase vapeur.

➤ **Dépôt en phase liquide (Figure 1-10(f))** : Dans ce cas la croissance des NFs se fait en solution [40, 41,42].

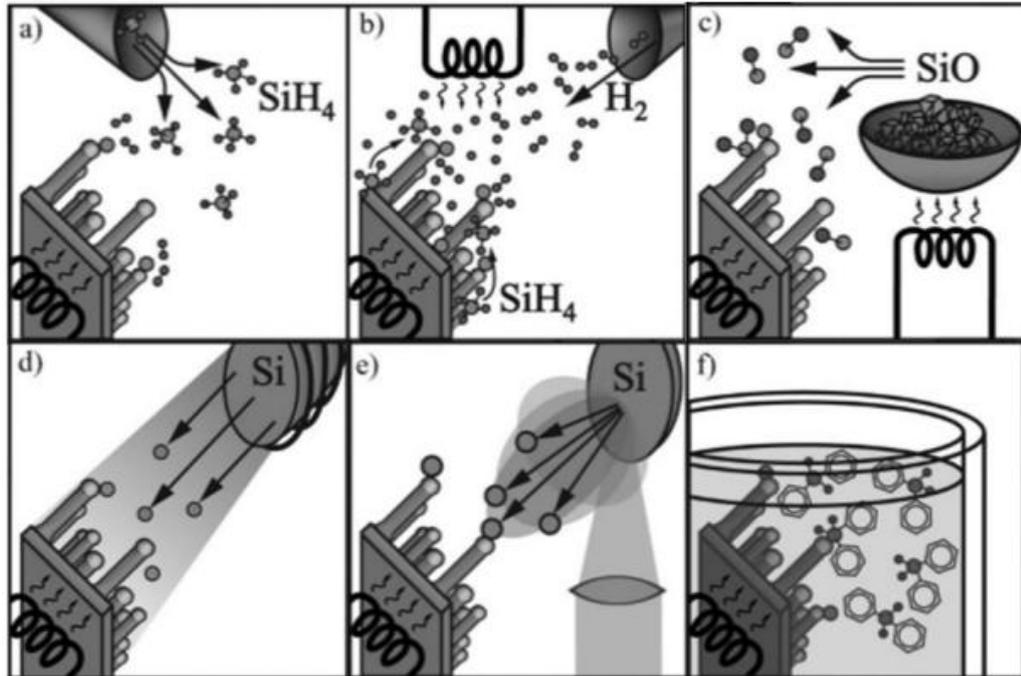


Figure 1.6 Les différentes techniques de fabrication des NFs de Si par l'approche ascendante [34] : **(a)** Dépôt chimique en phase vapeur (CVD), **(b)** recuit sous atmosphère réactive, **(c)** évaporation de monoxyde de silicium, **(d)** épitaxie par jet moléculaire (MBE), **(e)** ablation par faisceau laser et **(f)** croissance en solution.

Il est important de préciser que pour la plupart de ces méthodes, un catalyseur (tel que l'or) est nécessaire pour la croissance. Pour une description détaillée des différents mécanismes de croissance, il est possible de se référer à l'article de Schmidt et al [34]. Parmi les différentes méthodes de CVD, la croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS) est certainement la technique la plus répandue et la plus versatile. Le diamètre, la longueur et le dopage des NFs peuvent être contrôlés durant la croissance [43]. Le type et la quantité de dopants peuvent tous deux être ajustés durant la croissance selon le type et la quantité de précurseurs injectés. Cela permet par exemple de réaliser un profil de dopage le long du NF [44]. Par ailleurs, ce type de croissance peut être réalisé sur de larges substrats (100 mm).

1.4.3.2 Approche descendante « Top-Down »

L'approche descendante « top-down » consiste à affiner un substrat de silicium et à le structurer par gravure jusqu'à former des NFs. Ces

derniers peuvent être réalisés aussi bien horizontalement que verticalement. Pour cela, une résine est tout d'abord structurée par des méthodes de lithographie telles que la photolithographie [45], la lithographie par faisceau d'électrons [46,47] ou encore la nanoimpression [48]. Après la dissolution locale de la résine, les motifs sont transférés par gravure jusqu'à la formation des NFs, par exemple avec une méthode de gravure ionique réactive [49].

Cette approche descendante a un avantage majeur car elle s'inscrit parfaitement dans l'industrie actuelle de la microélectronique. Elle bénéficie directement des connaissances technologiques de cette filière. Elle permet de contrôler précisément le diamètre, la longueur et le dopage des NFs. Le diamètre des NFs peut éventuellement être réduit par oxydation ce qui permet d'atteindre des diamètres inférieurs à 10 nm [50].

Nous venons de présenter les deux approches, ascendante et descendante, qui sont couramment employées dans la littérature pour fabriquer des NFs de Si. Nous allons à présent discuter les techniques de gravure utilisées pour l'élaboration des nanofils. Ces techniques font partie de l'approche descendante que nous l'avons adopté dans notre travail de thèse.

1.4.3.2.1 Techniques de gravure

Les techniques de gravure comprennent la gravure humide (en milieu liquide) et sèche par plasma (en milieu gazeux) [50-53]. La gravure est une méthode de transfert soustractive c'est-à-dire que la structure est formée par un enlèvement de la matière de substrat ou d'une couche sous-jacente, via les ouvertures d'un masque de résine ; elle intervient pour définir des motifs nanométriques (nanofils). Habituellement, la technique de gravure est influencée par divers paramètres: vitesse de gravure, sélectivité. Le taux de gravure dépend de divers paramètres de gravure tels que: la nature du matériau désiré à graver, la concentration de l'agent de gravure et la température. Ces deux types de gravure sont présentés ci-dessous :

(a) Gravure sèche :

Les techniques de gravure sèche sont essentiellement basées sur les processus de gravure par plasma, dans lesquelles interviennent à la fois les effets

de bombardement par des ions et la réaction chimique. Il est possible de favoriser un processus sur l'autre en changeant des paramètres tels que l'énergie, la pression dans la chambre et le plus important le gaz utilisé. Si l'énergie des ions utilisée est supérieure à 20 eV, l'effet physique conduit essentiellement à une gravure anisotrope. Si l'énergie est inférieure à 20 eV, l'effet chimique donne essentiellement une gravure isotrope.

Souvent, deux techniques sont utilisées pour la gravure sèche : Gravure Ionique Réactive (RIE pour Reactive Ion Etching) et Gravure Ionique Réactive Profonde (DRIE pour Deep Reactive Ion Etching) [54, 55, 56].

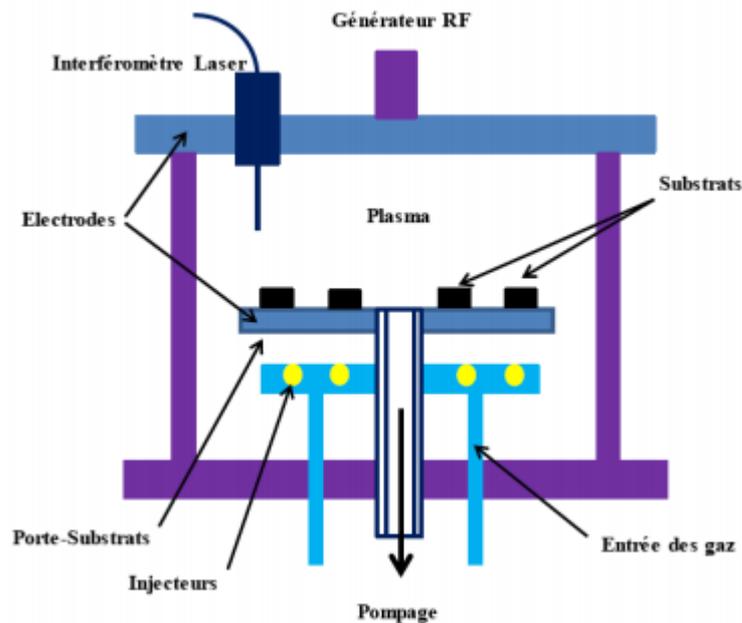


Figure 1.7 Schéma d'un réacteur de gravure RIE

(b) Gravure humide

La gravure humide est la technique la plus répandue ; elle consiste à plonger le substrat de silicium dans une solution chimique après la phase de la photolithographie. Cette technique présente en général une bonne sélectivité et la

vitesse d'attaque dépend de la concentration des différents composants. Les produits d'attaque du silicium sont nombreux, par exemple :

- mélange de potasse (KOH) et d'eau,
- EDP éthylène diamine pyrocathécol,
- acide fluorhydrique (HF) et acide nitrique (HNO₃) dilués dans l'acide acétique (CH₃COOH).

La gravure humide permet une gravure isotrope ou anisotrope [57].

➤ **Gravure isotrope** : le profil de gravure est symétrique dans toutes les directions de la région attaquée. La gravure isotrope engendre une gravure latérale appelée sous-gravure (**figure 1.8**). Celle-ci est à l'origine d'une réduction latérale des dimensions du motif par rapport à celles du masque.

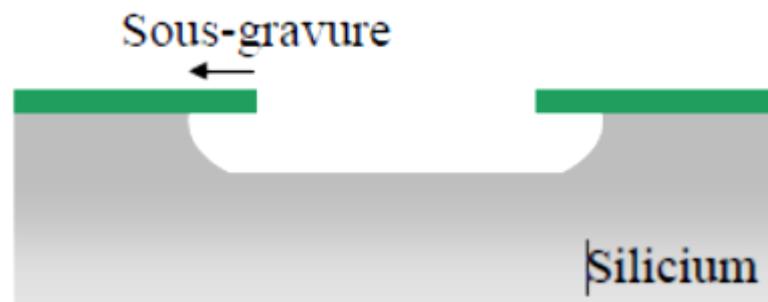


Figure 1.8 Profil obtenu après gravure isotrope du silicium.

➤ **Gravure anisotrope** : une direction donnée est privilégiée, permettant d'obtenir des profils de gravure directionnelle. La structure cristallographique est de type cubique à face centrée, du silicium ; le plan cristallin principal (111) a la plus grande densité atomique, ce qui le caractérise par une cinétique d'attaque plus faible, par rapport aux deux autres plans (100) et (110). Pour un substrat (110), on obtiendra des profils droits tandis qu'un substrat (100) donnera des flancs inclinés à 54.7° (**figure 1.9**).

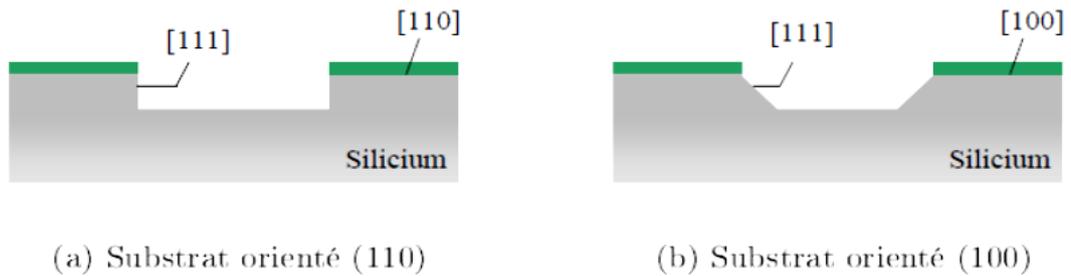


Figure 1.9 Profils obtenus après gravure anisotrope du silicium [57].

Principalement, dans la fabrication de nanostructures de silicium, la gravure humide est constituée de deux catégories de techniques généralement les plus utilisées : anodisation électrochimique et gravure sans l'application de courant (electroless etching).

b.1 Gravure électrochimique

La gravure électrochimique est une méthode simple utilisée en nanofabrication. Le substrat n'a pas besoin de masquage (motifs) avant le processus de gravure. Mais, il est possible de combiner cette technique avec la photolithographie pour la sélection des zones à graver. La gravure électrochimique se produit dans des solutions à base de fluorure telles que: HF, NH_4F , NaBF_4,

Le modèle qui explique le processus de gravure et le plus amplement accepté a été proposé par Allongue et al. [58-60], comme il est représenté sur la **figure 1.10**.

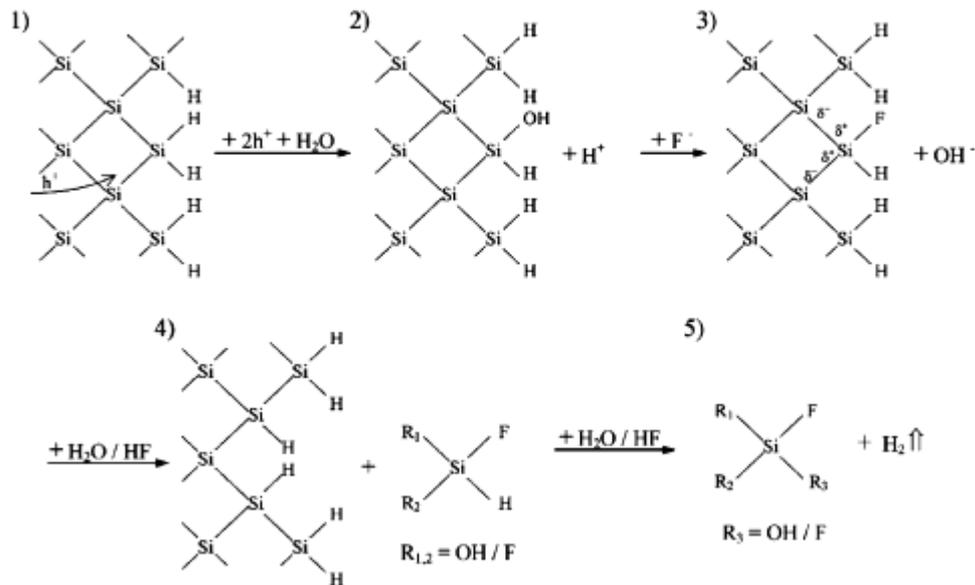
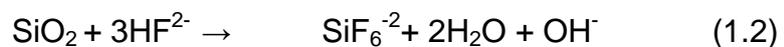
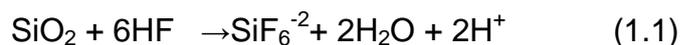


Figure 1.10 Gravure de silicium dans une solution aqueuse à base d'HF.

La surface de silicium est hautement réactive, elle s'oxyde rapidement à l'air libre et forme une couche d'oxyde native de l'ordre de quelques Angströms. Quand la surface oxydée est plongée dans une solution à base d'HF (pour Acide Fluorhydrique), la couche d'oxyde est rapidement attaquée selon les réactions suivantes (1.1 et 1.2), et suite à ces réactions, une couche de silicium hydrogéné se forme en surface.



Initialement, les atomes de la surface Si sont passivés avec l'hydrogène (Si-H) (step 1). Ensuite, les liaisons Si-H (qui sont des liaisons faibles) sont oxydées en formant des liaisons Si-OH, par l'acceptation des trous générés par l'application d'une source de polarisation (exemple : un agent oxydant ou un laser...) (step2). Dans l'étape suivante, les ions F remplacent les groupes OH- et forment des liaisons Si-F, en libérant de H₂ (step3). Ces dernières liaisons sont très polaires, ce qui conduit à la polarisation des liaisons voisines Si-Si. Par conséquent, les liaisons Si-Si sont facilement cassées par l'attaque d'HF, conduisant à la

dissolution des atomes de silicium en laissant d'autres atomes hydrogénés en surface. Le processus se poursuit à partir du début jusqu'à ce qu'il soit interrompu.

La couche de silicium poreux peut être caractérisée par quatre paramètres : épaisseur, porosité, taille des pores et surface spécifique. En général, tous ces paramètres sont contrôlés par :

- ✓ Le type et le niveau de dopage du substrat,
- ✓ L'orientation cristalline du substrat,
- ✓ La densité de courant,
- ✓ La composition et la concentration de l'électrolyte,
- ✓ Le temps d'anodisation.

b.2 Gravure sans application de courant (electroless etching) :

L'electroless etching comme son nom l'indique ne nécessite pas l'application d'une source d'alimentation (courant ou tension). La gravure électrochimique, présume qu'il y a des sites (anode et cathode) en surface avec la présence d'un courant local circulant entre les deux sites. En electroless etching sur le site anodique, le silicium est oxydé, tandis que l'oxydant est réduit sur le site cathodique. Les techniques de gravure sans l'application de courant sont subdivisées en trois types :

b.2.1 Technique du stain etching :

Le Stain Etching (SE) est la méthode beaucoup plus simple que l'anodisation électrochimique. Elle consiste simplement à immerger le substrat de silicium dans une solution chimique qui contient à la fois des ions fluorure comme (HF, NH_4F , HSbF_6 , NH_4F ...) et un agent oxydant (HNO_3 , KMNO_4 , NaNO_2 , KBrO_3), etc. Dans le cas de la gravure chimique en phase vapeur, la solution est constituée d'HF concentré et de HNO_3 concentré. Cependant, la tranche de Si n'est pas immergée dans la solution, mais maintenue au-dessus de la solution. Le processus de gravure de silicium se produit en phase vapeur.

b.2.2 Gravure chimique assistée par un métal (Metal Assisted Chemical Etching - MACE)

La méthode de gravure chimique assistée par un métal, peut être effectuée par deux voies :

- 1- gravure à deux étapes
- 2- gravure à une seule étape.

1. Gravure chimique assistée par un métal à deux étapes

Cette technique consiste à déposer une fine couche métallique ou des particules métalliques sur la surface du substrat de silicium par divers procédés tels que : la pulvérisation cathodique [61-63], l'évaporation thermique [64-66], le dépôt chimique [67-69] et le dépôt électrochimique [70], avant son immersion dans une solution chimique contenant de l'acide fluorhydrique (HF) et un agent oxydant comme H_2O_2 ou $KMnO_4$...etc.

2. Gravure chimique assistée par un métal à une seule étape

Cette technique est constituée d'une seule étape, le dépôt métallique et l'attaque chimique se font en même temps dans la même solution HF/AgNO₃ ou HF/AgNO₃/H₂O₂. Au cours de ce travail, nous nous sommes concentrés sur la fabrication de nanostructures de silicium par méthode de gravure assistée par métal à une deux étape. Ainsi, nous décrirons plus en détail cette méthode dans la section suivante.

1.5 Synthèse des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes

Cette méthode est constituée de deux étapes :

- 1- Dépôt d'un film ou une couche de particules métalliques. Généralement des métaux nobles tels que Ag, Au, Pd et Pt sont utilisés. Ils peuvent être déposés par plusieurs méthodes : évaporation thermique [64-66], pulvérisation cathodique [61-63], évaporation par canon à électrons [71], dépôt chimique [67, 68, 69], dépôt électrochimique [70], dépôt par faisceau d'ions focalisés (FIB) [72], dépôt par enduction centrifuge qui

est une technique de déposition de couches minces [73] ou la méthode la plus simple est le dépôt par voie chimique [74].

- 2- Par la suite une attaque chimique dans une solution constituée d'HF et d'un agent oxydant.

Pour plus de simplicité, nous allons prendre comme exemple un substrat de silicium avec un dépôt de particules d'argent, gravé dans une solution composée d'HF et de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et développer le mécanisme rapporté également par Peng et al. [67]. Il est bien admis que les réactions chimiques ou électrochimiques surviennent préférentiellement à proximité du métal noble [74]. Donc, le mécanisme d'attaque peut être interprété par des réactions électrochimiques données ci-dessous dans une solution d'HF et de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. La première étape de cette méthode repose sur le dépôt de nanoparticules d'argent sur le substrat de silicium par voie chimique dans une solution d'HF/ $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$ selon la réaction (1.3). La deuxième étape consiste à immerger l'échantillon dans une solution d'HF/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Au niveau de la particule d'argent, il y a réduction des ions Fe^{3+} (équation 1.4). La présence des particules d'Ag à la surface de Si augmente la vitesse de la gravure. Ceci peut être interprété comme étant une diminution de l'énergie d'activation (E_a) de la réaction cathodique. Les nanoparticules métalliques sur la surface de silicium ont une forte activité catalytique accélérant la dissolution de silicium et la vitesse de la réaction cathodique. Les nanoparticules d'argent étant plus électronégatives que le silicium, attirant donc vers elles les ions Fe^{3+} . Elles agissent comme des microcathodes locales stables pour la réduction des ions Fe^{3+} et réduisent son E_a . Les équations (1.5 et 1.6) expliquent la réaction anodique (microanode locale) sous la nanoparticule d'argent [67].



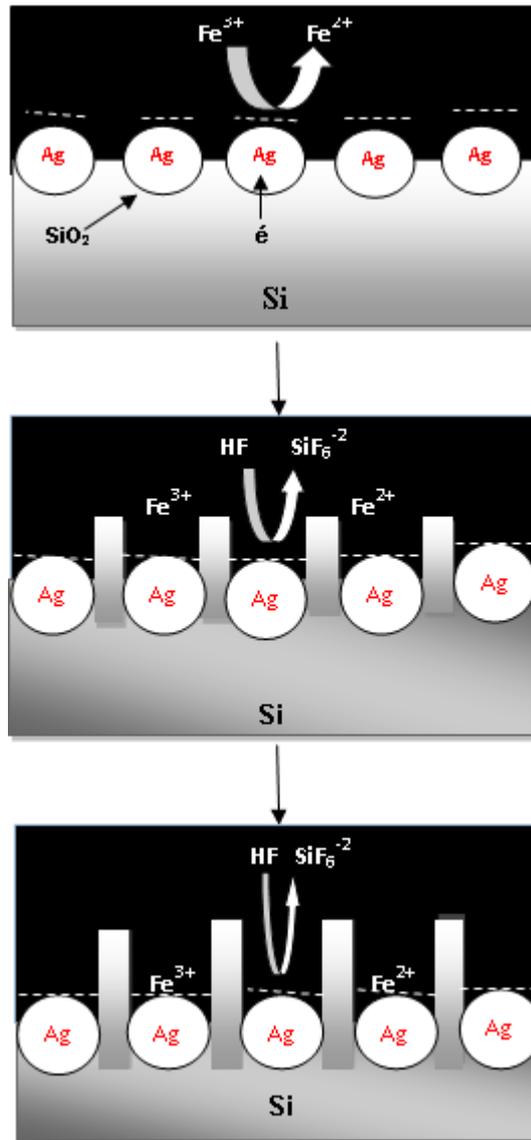


Figure 1.11 Mécanisme de formation de nanofils sur un substrat de silicium avec des nanoparticules d'argent traité avec une solution d' $\text{HF}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ [67].

Comme le montre la **figure 1.11**, les réactions sont localisées dans les régions couvertes par l'argent où les nanoparticules d'argent pénètrent progressivement dans les trous.

1.6 Applications des nanofils

Les propriétés uniques des nanofils en font des objets intéressants pour différentes applications dans les domaines suivants :

1.6.1 Microélectronique :

En général, les nanofils peuvent être intégrés en tant que canaux de conduction dans des dispositifs électroniques. La petite section d'un nanofil estimée à quelques nm^2 implique que ses propriétés électroniques sont différentes de celles du matériau massif. Parmi les propriétés qui changent ou apparaissent, on retrouve la structure de bande, les phénomènes de transport balistique ou quasi balistique. La géométrie d'un nanofil facilite son intégration en tant que transistor à effet de champ [75].

Les nanofils de Si peuvent être utilisés comme « VS-FET » pour « Vertical Surround-Gate Field Effect Transistor » (**Figure 1.12(a)**) [76]. L'avantage de la méthode utilisée est qu'il n'y a pas besoin de polissage mécanique ni chimique qui serait critique à un diamètre de nanofils d'environ 40 nm et un rapport d'aspect de 10.

Pour les générations futures d'électronique ultra dense [77] les nanofils peuvent être utilisés comme des interconnexions 3D pour former des réseaux avec de nouvelles fonctionnalités.

La technologie basée sur les hétérostructures sous forme 1D a été employée pour fabriquer des transistors à électron unique [78] et des mémoires à jonctions tunnel multiples [79].

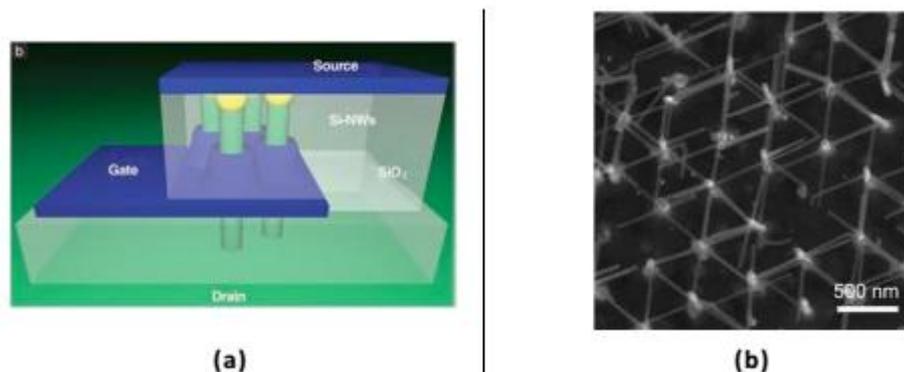


Figure 1.12 (a) Image schématique 3D d'un VS-FET [76], (b) Image MEB d'interconnexion de nanofils InAs [77].

1.6.2. Optoélectronique :

Des hétérostructures 1D peuvent être intégrées dans un nanofil de façon à former des boîtes quantiques. De telles structures peuvent fonctionner comme une source de photons uniques [80]. Les nanofils peuvent aussi fonctionner comme des cavités laser [81]. En plus, des matériaux intéressants pour des applications optiques et dont la croissance en volume révèle des défauts s'avèrent de cristaux parfaits sous la forme de nanofils, par exemple les nanofils de GaN et de AlGaN [82].

Des nanofils semiconducteurs à superréseaux III-V et IV ont été synthétisés avec une composition de couches multiples de GaAs et GaP afin d'obtenir des nanofils à modulation de gap. Les mesures de photoluminescence, de transport électrique et les mesures d'électroluminescence (**Figure 1.13**) sur des nanofils uniques types n-Si/p-Si et n-InP/p-InP montrent les propriétés uniques de ces nanofils à superréseaux et proposent des applications potentielles allant des codes barres nanométriques jusqu'à des diodes électroluminescentes polarisées à l'échelle nanométrique [83].

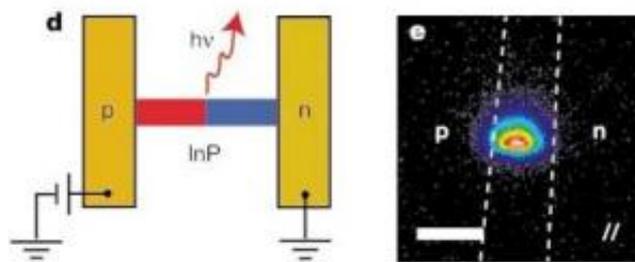


Figure 1.13 L'image à gauche représente un schéma d'une DEL à nanofil InP. L'image de droite représente l'émission polarisée depuis la DEL selon l'axe du nanofil. Les pointillés représentent les bords de l'électrode. Barre d'échelle 3 μ m.

[83]

1.6.3 Détecteurs chimiques :

Les nanofils occupent de plus en plus de place dans le domaine des sciences du vivant. Ils sont utilisés comme capteurs électriques ultrasensibles pour la détection d'espèces chimique et biologiques.

Les diamètres nanométriques des nanofils de taille comparable à celles des espèces chimiques et biologiques à détecter font d'eux un excellent transducteur primaire produisant un signal pouvant interférer avec des instruments macroscopiques.

En biologie et en chimie, l'intérêt porté pour les nanofils vient du fort rapport surface sur volume permettant une détection électrique très sensible de substances chimiques ou biologiques [84]. La **figure 1.14** montre la variation de la conductance du nanofil en fonction de son état lié ou non au virus [85].

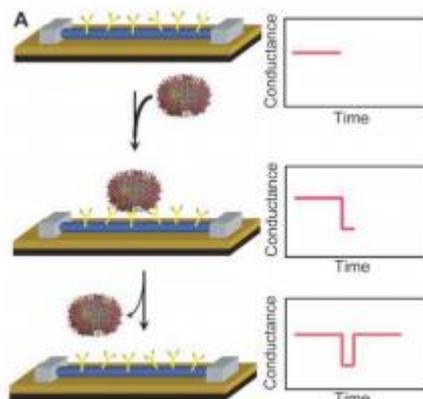


Figure 1.14 Schéma d'un virus unique dans 2 états lié et non lié à la surface d'un nanofil dans un dispositif avec des anticorps avec la variation temporelle de conductance correspondante à chaque état [85].

1.6.4. Thermoélectricité :

Les nanofils de silicium [86], de tellure de bismuth [87-89] et d'antimoniure d'indium [90,91] ont montré la possibilité de fabrication de dispositifs thermoélectrique aussi bien pour la génération de l'électricité que la réfrigération. Ils présentent une figure de mérite thermoélectrique ZT élevée. L'électricité est

obtenue par la conversion de la chaleur en utilisant l'effet Seebeck, l'inverse est possible en utilisant l'effet Peltier. Par exemple dans le cas des nanofils de Si, la figure de mérite peut être plus grande de deux ordres de grandeurs par rapport au matériau Si massif [86]. Typiquement, quand le diamètre décroît la conductivité électrique décroît aussi. Dans le cas des semiconducteurs, la contribution électronique à la conductivité thermique est plus faible que la contribution phononique. La diffusion de bords et aux interfaces augmente dans les nanostructures ce qui conduit à la réduction de la conductivité thermique. Une autre conséquence de la réduction de taille est l'augmentation du coefficient de Seebeck à cause de la densité d'états élevée près du niveau de Fermi [92].

1.6.5 Spintronique :

Les nanofils dopés présentent des applications potentielles dans le domaine du nanomagnétisme. En effet, le spin de l'électron peut transporter et stocker l'information. Une attention particulière est portée aux semiconducteurs magnétiques dilués (SMD) compatibles avec la technologie silicium.

La recherche d'hétérostructures semiconductrices avec des propriétés ferromagnétiques est actuellement en pleine expansion. Les matériaux magnétiques permettent la réalisation de mémoires permanentes et réinscriptibles. L'utilisation de nanomatériaux semiconducteurs ferromagnétiques peut être appliquée à l'électronique de spin avec notamment la réalisation de composants de type spin-FET [93].

1.6.6 Détection biologique

L'utilisation de nanofils pour la détection d'interactions biologiques a suscité de nombreux travaux. Par exemple, la conversion d'un transistor à base de nanofils en un capteur pour la détection de marqueurs présents lors d'un cancer, consiste à fonctionnaliser la surface des nanofils (de silicium dans ce cas) avec des groupements terminaux permettant de greffer par la suite des récepteurs spécifiques sur le nanofil. Ensuite, le marqueur réagira uniquement avec le récepteur qui lui est spécifique, ce qui changera la conductance du nanofil. Ainsi, Zheng et al. ont étudié trois types de marqueurs présents en même temps lors d'un cancer (Prostate Specific Antigen, Carcino embryonic Antigen et Mucin-1),

sur trois nanofils avec des récepteurs différents spécifiques à chaque marqueur [94] (Fig 1.15). La conductance de chaque nanofil varie uniquement lors de l'introduction de son marqueur spécifique, et la détection peut se faire jusqu'à des concentrations de l'ordre du pico-gramme par millilitre.

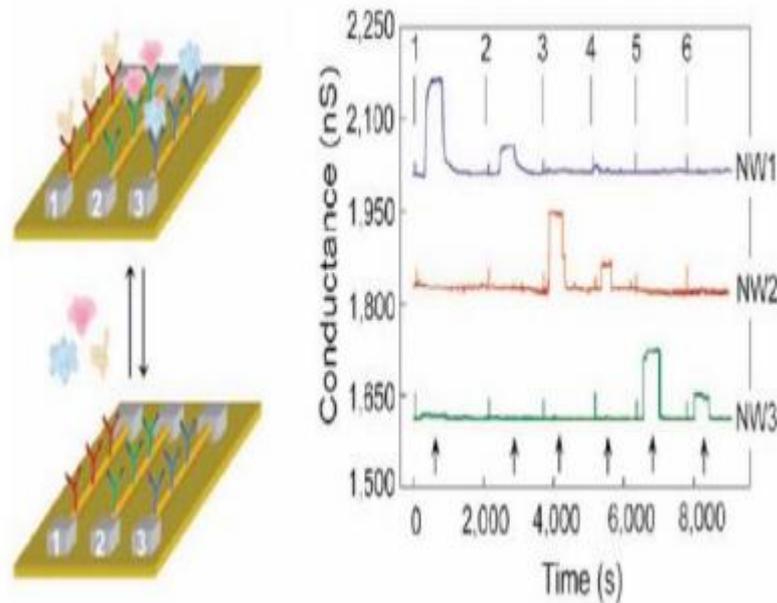


Figure 1.15 Schéma d'un ensemble de 3 nanofils présentant des récepteurs spécifiques à 3 marqueurs différents présents lors d'un cancer et conductance des trois nanofils en fonction du temps [95].

1.6.7 Photocatalyse

Au cours de ces dernières années, la recherche dans le domaine de la photocatalyse a pris un essor considérable. Aujourd'hui, elle se présente comme une technologie en devenir, donnant lieu à des recherches et des applications diverses. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage, qui permettent la minéralisation total des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement. Au milieu des années 80, les recherches sur la photocatalyse ont portées sur l'utilisation des oxydes métalliques semiconducteurs. La recherche s'est tournée vers la destruction de polluants, par action photocatalytique du TiO_2 , dans l'eau, grâce aux avantages considérables que présente se composé qui a été perçu comme le matériau le plus prometteur pour des applications en

photodégradation [96,97]. D'autres types de photocatalyseurs ont été également testés tel que le ZnO pour la dépollution d'eau [98,99]. Récemment, plusieurs travaux ont porté sur la photodégradation de composés organiques en utilisant des nanoparticules de silicium [100], des nanofils de silicium [101], ainsi que des nanofils de silicium décorés par des métaux nobles [102].

Par exemple, Mingwang et al. ont étudié la dégradation de la rhodamine B [103], en utilisant des nanofils de silicium non décorés et décorés par différents métaux tels que Pt, Pd, Au et Ag. Les nanofils de silicium ont été élaborés par gravure chimique assistée par l'oxyde (OAG : Oxide Assisted Growth). La figure ci-dessous présente le taux de dégradation de la rhodamine B en fonction du temps, pour différents catalyseurs.

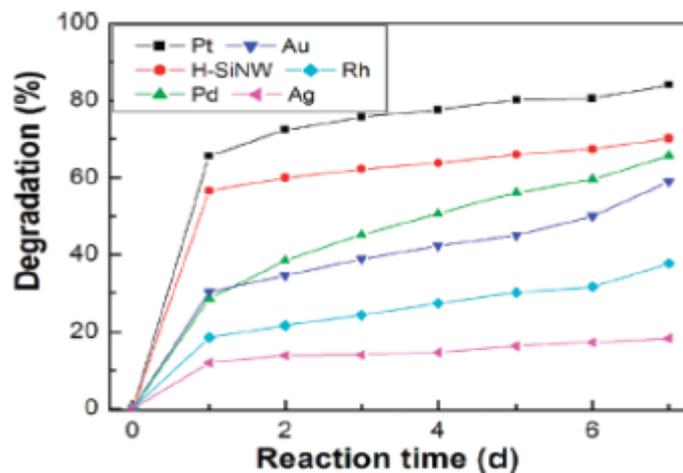


Figure 1.16 Dégradation de la rhodamine B en fonction du temps [102]

La bonne activité photocatalytique des nanofils de silicium hydrogéné, serait dû au déficit électronique des atomes de H dans les terminaisons Si-Hx qui peuvent servir de pièges d'électrons et permettent d'accélérer la séparation de paires électron-trou (e^-h^+) ; ce qui augmente l'activité photocatalytique.

Récemment, d'autres études ont été faite par d'autres chercheurs pour la dégradation des polluants organiques par exemple :

Zhang et al. ont synthétisé des nanofils de 3C-SiC avec une structure hiérarchique, ils ont obtenu une meilleure activité photocatalytique pour la

dégradation de la solution bleu méthylène sous irradiation de la lumière visible [103].

Brahiti et al. ont étudié la photodégradation hétérogène d'un polluant organique « bleu méthylène » par l'utilisation des nanofils de silicium décorés par des métaux nobles tels que (Au-Pd et Pt) comme catalyseurs. Ils ont montré que les nanofils de silicium décorés par Pd donnent une meilleure activité photocatalytique, un taux de 97% est obtenu sous UV après 200 m irradiation [104].

1.6.8 Cellules photovoltaïques

Le silicium est le principal matériau utilisé dans les panneaux photovoltaïques actuels. L'élaboration de cellules solaires avec des nanofils de silicium a été étudiée pour augmenter leur rendement [105-109]. Les nanofils offrent une alternative intéressante. D'une part, les nanofils peuvent absorber sur leur longueur de grandes quantités de lumière. D'autre part, l'intérêt des nanofils est de diminuer la distance qui existe entre la jonction n-p et le collecteur d'électrons.

Quelques dispositifs ont été mis au point qui consistent à utiliser comme base une forêt de nanofils. La jonction n-p est obtenue de deux façons : soit le substrat est dopé p et les nanofils dopés n, soit les nanofils de type p sont recouverts d'un dépôt conforme de silicium amorphe de type n; ce qui donne dans les deux cas une jonction n-p [110].

1.7 Les Terres Rares

Les terres rares sont les éléments chimiques de numéros atomiques allant de 58 pour le cérium à 71 pour le lutécium. Ils sont caractérisés par une sous-couche 4f partiellement remplie. De par leurs propriétés physiques et chimiques très proches, l'yttrium ($Z = 39$) et le scandium ($Z = 21$) sont généralement regroupés avec les lanthanides et le lanthane ($Z = 57$) pour former les terres rares.

Les ions de terres rares sont pour la plupart au degré d'oxydation + III et leur structure électronique est $[Xe] 6S_0 4F_n 5D_0$. Les électrons des orbitales 4f, profondes, sont écrantés par ceux des orbitales 5s et 5p pleines, et sont donc assez peu sensibles à l'environnement local. Cela confère aux ions lanthanides des propriétés optiques quasiment indépendantes de l'environnement, qui sont

notamment mises à profit dans les domaines de l'éclairage. Les terres rares sont également utilisées pour fabriquer des aimants permanents (néodyme – fer – bore), des batteries (lanthane dans les accumulateurs NiMH) ou des suspensions de polissage (oxydes de cérium (IV)) [111].

1.8 Utilisation des terres rares dans la photocatalyse

Ces dernières années, l'attention a été accordée aux nanoparticules de titane modifiées par des métaux [112-115]. Les métaux des terres rares en tant que dopants du TiO₂ ont fait l'objet des études particulières en raison de divers avantages, notamment l'augmentation de la température de la transformation anatase-rutile, l'augmentation de la surface spécifique et l'adsorption efficace des polluants organiques [116–119]. Les ions Erbium ont la capacité de convertir la lumière proche-infrarouge (NIR) et visible (Vis) en lumière ultraviolette (UV) par des procédés de conversion en deux ou plusieurs photons [120]. De plus, ils ont une configuration électronique favorable avec une longue durée de vie des états excités et une luminescence dans la gamme Vis et UV [121]. Par conséquent, les ions Er³⁺ sont hautement recommandés pour les applications photocatalytiques sous irradiation visible.

L'activité photocatalytique des échantillons Er³⁺-TiO₂ a déjà été étudiée sous irradiation UV-Vis, Vis et NIR à l'aide de solutions aqueuses de phénol et de colorants organiques comme modèles de polluants ou de composés organiques volatils (COV) et de toluène en phase gazeuse [114,118,119,122-131]. Par exemple, Obregón et al. [35] ont étudié l'activité photocatalytique du TiO₂ dopé Er³⁺ dans différentes gammes spectrales d'irradiation (UV, Vis et/ou NIR) dans le processus de dégradation des composés modèles tels que le phénol, le bleu méthylène et le toluène. Il est intéressant de noter que l'efficacité du photon a été meilleure sous NIR que sous l'irradiation UV, puisque les ions terre rare agissent comme des récupérateurs de piégeage d'électrons photogénérés sous irradiation UV, tandis que sous NIR, les propriétés de conversion ascendantes d'Er³⁺ entraînent une activation efficace de l'oxyde de titane [132].

Plus récemment, Reszczynska et al. [130] ont montré la diminution des taux de recombinaison et une amélioration de l'efficacité catalytique du TiO₂ pour la photodégradation du phénol sous irradiation lumineuse visible lorsqu'il est dopé avec divers métaux terre rares.

1.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné les notions fondamentales relatives au silicium nanostructuré, par lequel nous avons présenté le silicium et ses différents types, les matériaux nanostructurés et leurs différentes catégories. Nous nous sommes intéressés aux nanofils de silicium pour lesquels nous avons décrit l'historique et leurs propriétés ainsi que les deux méthodes de préparation des nanostructures : l'approche ascendante « bottom up » et l'approche descendante « top down » ainsi que leurs techniques de synthèse. Parmi les méthodes d'élaboration des nanofils de silicium nous avons choisi pour notre étude de recherche, la gravure chimique assistée par un métal, qui est une technique descendante simple, rapide et économique. Les nanofils sont caractérisés par son grand rapport surface/volume et la taille nanométrique ; ils ont un intérêt technologique particulier car ils sont faciles à manipuler et à intégrer dans des dispositifs électroniques ou optoélectroniques. Ils permettent également d'accroître considérablement l'efficacité photocatalytique.

Enfin nous avons donné quelques rappels sur les terres rares et leur utilisation dans la photocatalyse.

CHAPITRE 2

PHOTOCATALYSE HETEROGENE

2.1 Introduction

La photocatalyse est largement utilisée pour la dégradation et la minéralisation des composés organiques dangereux en CO_2 et H_2O , la réduction des ions métalliques toxiques à des états non toxiques, la désactivation et la destruction des micro-organismes d'origine hydrique et la décomposition des polluants de l'air comme les composés organiques volatils [133]. Différents photocatalyseurs ont été étudiés tels que : TiO_2 , CdS , ZnS , ZnO et des semiconducteurs nanocomposites comme TiO_2/ZnS [134]. Les photocatalyseurs à base de semiconducteurs comme le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO) ont été largement employés pour décomposer des polluants hautement toxiques et non biodégradables présents dans l'air et dans l'eau [134-138]. L'activité photocatalytique est principalement contrôlée par quatre facteurs : la longueur d'onde de la lumière utilisée, son intensité, la vitesse de diffusion des charges photogénérées à la surface du semi-conducteur et la vitesse d'oxydo-réduction des polluants adsorbés à la surface du semi-conducteur [138-140]. Dans le cas de TiO_2 et de ZnO , deux facteurs majeurs limitent leur large utilisation comme photocatalyseurs. Ce sont des semi-conducteurs avec, respectivement, une bande interdite de 3,0-3,2 eV (380-415 nm) et 3,2-3,6 eV (350-380 nm). Ils utilisent donc seulement environ 3-4 % de la lumière du spectre solaire et nécessitent des irradiations UV pour leur utilisation comme catalyseurs. Le deuxième facteur est le fait que les paires électrons-trous, générées par irradiation UV, se recombinent facilement [141]. Ce qui les rend moins efficaces vis-à-vis de la photodégradation des polluants organiques dans le visible. Le dépôt de métaux nobles tels que le Pt, l'Ag et l'Au sur la surface de TiO_2 , et d'Ag et d'Au sur ZnO et leur dopage par des ions métalliques ont montré une réduction de la vitesse de recombinaison des paires électron-trou et l'augmentation de l'activité photocatalytique dans le visible [141-145]. Cela est dû à l'absorption de la lumière visible suite au déplacement de la bande d'absorption de TiO_2 et de ZnO vers des grandes longueurs d'onde.

Quoique le silicium ne soit pas très utilisé en photocatalyse, il a été démontré qu'il est un bon catalyseur pour la dégradation de polluants [146, 147]. Plusieurs travaux ont porté sur la photodégradation de composés organiques et de colorants en utilisant des nanoparticules de silicium [148], des nanofils de silicium [149] ainsi que des nanofils de silicium modifiés par des métaux nobles [150]. Dans notre étude de recherche, nous allons utiliser les nanofils de silicium pour la dégradation d'un colorant organique, qui est le blue methylene.

2.2 Généralités sur la photocatalyse

2.2.1 Aperçu historique sur la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est un procédé d'oxydation et/ou de réduction avancé qui permet de catalyser une réaction chimique grâce à des espèces électroniquement excitées produites par l'absorption de photons. Dans le cas de la photocatalyse hétérogène, le catalyseur est un semiconducteur. La photochimie des semi-conducteurs a été initiée par Becquerel en 1839. Il avait mis en évidence la formation d'un courant électrique lors de l'irradiation solaire d'une électrode de chlorure immergée dans une solution d'électrolytes [150]. Historiquement, on se réfère toujours à 1972, quand Fujishima et Honda ont démontré que l'eau pouvait se décomposer en O_2 et H_2 sur des électrodes de TiO_2 en subissant simultanément une oxydation et une réduction [151]. Cette remarquable découverte a marqué le début des réactions redox photo-induites sur des surfaces semi-conductrices. On a vite réalisé que de tels processus redox pouvaient être utilisés pour des dépollutions environnementales quand Franck et Bard, en 1977 [152], ont étudié l'oxydation photocatalytique de CN^- et SO_3^- à l'aide de différents matériaux semi-conducteurs comme TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 et WO_3 . Plus tard, O'Regan et Grätzel, en 1991 [153], ont mis au point la première cellule photovoltaïque solaire ayant une grande efficacité à base de films colloïdaux de TiO_2 sensibilisé par un colorant. La photocatalyse utilisant TiO_2 est suivie de développements considérables :

- Dopage par des ions métalliques (Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , V^{5+} (1994) [154],

- Fabrication de films superhydrophiles lorsque Wang et al. ont constaté que les surfaces d'oxyde de titane présentaient une super-hydrophilie, c'est-à-dire un angle de contact de l'eau de zéro degré sous exposition UV(1997) [155],
- Dopage par l'azote, le soufre et le carbone (2001) [156],
- Etude de l'efficacité de couches minces de TiO₂ sous irradiation visible pour décomposer l'eau (2006) [157].

La photocatalyse est utilisée dans des domaines très variés aussi bien pour la dépollution que pour produire de l'énergie propre [133].

2.2.2 Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse

Une caractéristique commune à tous les procédés d'oxydation avancée est la production de radicaux hydroxyles très réactifs (HO[·]) qui représentent les précurseurs de la dégradation de tout composé chimique. Ces radicaux possèdent un fort potentiel d'oxydation (2,80 V) comparé aux autres oxydants comme O₂ (2,42 V), O₃ (2,07 V) et H₂O₂ (1,78 V) [158]. Les matériaux catalyseurs employés sont des semi-conducteurs à large bande interdite ou gap, bien souvent des oxydes ou des sulfures (TiO₂, ZnO, WO₃, ZrO₂, SnO₂, α-Fe₂O₃, CdS, ZnS, etc ...). De ce fait, l'énergie potentielle des porteurs de charges photo-générées dans la bande de conduction et de valence est en accord avec les potentiels électrochimiques de couples redox (O₂, H₂O, HO[·]) et composés organiques) comme indiqué dans la **figure 2.1** et peuvent réagir thermodynamiquement via des réactions d'oxydo-réduction pour aboutir à leur totale dégradation. En d'autres termes, le potentiel redox des trous dans la bande de valence doit être suffisamment positif pour générer des radicaux hydroxyles et celui des électrons dans la bande de conduction doit être suffisamment négatif pour générer des radicaux superoxydes. La **figure 2.1**, donnée ci-dessous, illustre que TiO₂, ZnO, SrTiO₃ et ZrO₂ ont des positions des bandes de valence et de conduction les plus favorables comparés à d'autres matériaux pour la minéralisation de polluants organiques.

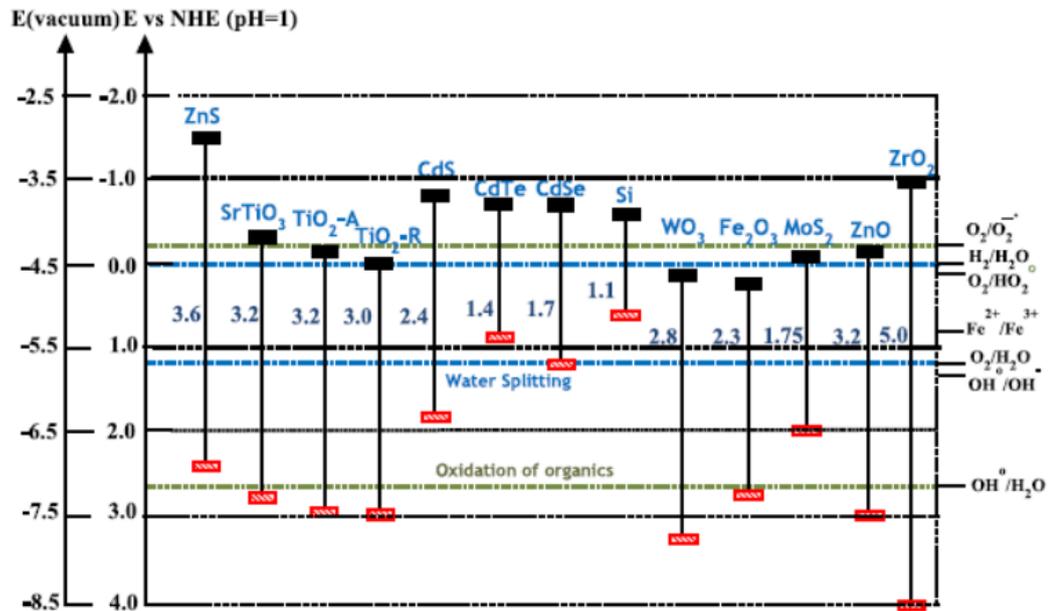


Figure 2.1 Energie des bandes interdites de quelques semi-conducteurs et leurs positions par rapport aux potentiels redox d'espèces oxydantes [133].

D'autre part, TiO_2 existe sous deux formes : l'anatase ($E_g = 3,2$ eV) est plus active pour des applications photo-catalytiques que la forme rutile même si cette dernière possède une plus faible énergie de bande interdite ($E_g = 3,0$ eV). Ceci s'explique par la position de la bande de conduction de l'anatase qui est plus négative que celle de la forme rutile. Ce qui conduit à l'accroissement du pouvoir réducteur de l'anatase.

En plus de tous ces avantages, d'autres facteurs tels que la non-toxicité, le faible coût et la facilité de synthèse font de TiO_2 et de ZnO des photo-catalyseurs de choix pour les réactions de photo-dégradation catalytique. De plus, lorsqu'ils sont élaborés sous forme de nanostructures, leur efficacité accroît du fait d'une augmentation du rapport surface/volume [159].

2.2.3 Activité photocatalytique des nanofils de silicium :

La figure précédente (2.1) montre que la bande de valence du silicium n'est pas suffisamment positive pour oxyder les polluants organiques, pour cette raison il est considéré comme un mauvais catalyseur dans la dépollution de l'environnement. Cependant, pour qu'il y ait une grande réaction des substances adsorbées à la surface avec le catalyseur, la recombinaison des paires électrons-

trous photogénérées doit être la moindre possible. La forme et la structure de la surface spécifique jouent un rôle important dans le piégeage des trous et des électrons respectivement par les donneurs (H_2O) et les accepteurs (O_2) d'électrons adsorbés à la surface du photocatalyseur. Plus la surface spécifique du catalyseur est grande, plus l'adsorption des accepteurs ou donneurs d'électrons à sa surface sera importante, d'où une meilleure efficacité photocatalytique. Shao et al. [160] ont attribué l'efficacité des nanofils de silicium hydrogénés au déficit électronique des atomes d'hydrogène dans les terminaisons (Si-Hx) en surface. Les atomes d'hydrogène peuvent servir de pièges d'électrons et permettent d'accélérer la séparation de la paire électron-trou, ce qui augmente l'activité photocatalytique des nanofils de silicium hydrogénés.

2.2.4 Principe et mécanisme de la photocatalyse

Un semi-conducteur se caractérise, par rapport à un conducteur métallique, par une série de niveaux énergétiques clos, en particulier une bande interdite ou « bande gap ». Cette dernière est de quelques eV et sépare la bande occupée de plus haute énergie dite bande de valence (BV) de la bande de conduction (BC) vide à l'état fondamental. Le principe de la photocatalyse est basé sur la génération de photoélectrons (e^-) dans la bande de conduction et de trous (h^+) dans la bande de valence du semi-conducteur (SC) après exposition à la lumière de longueur d'onde supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite. Les charges e^-/h^+ migrent à la surface du semi-conducteur où elles servent de sites redox pour la destruction de polluants adsorbés [134,161-163]. La **figure 2.2** montre comment des espèces oxydantes sont générées quand un photocatalyseur est irradié par une lumière d'énergie $h\nu > E_g$ et leur mode d'action sur l'eau et les polluants.

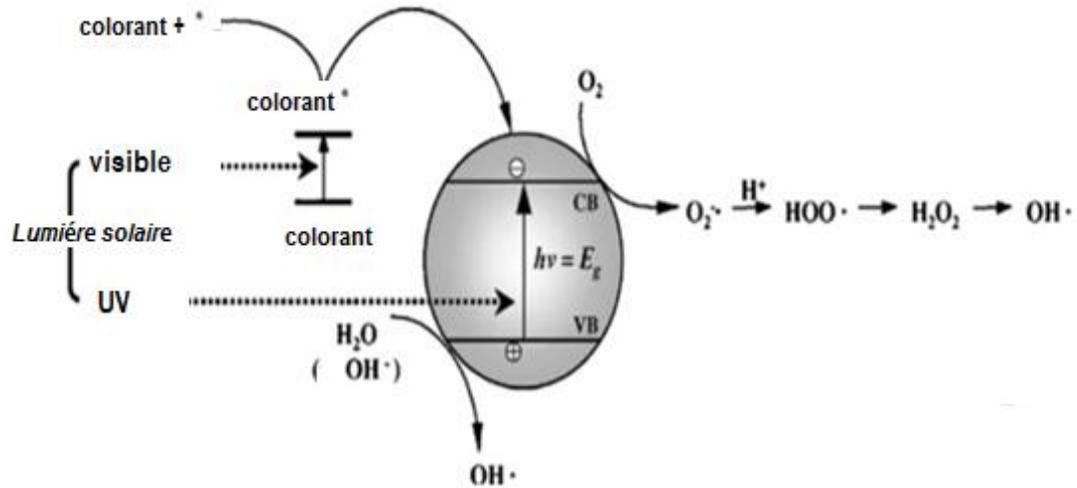
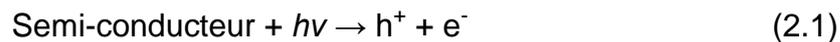
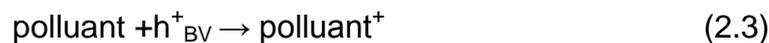


Figure 2.2 : Schéma montrant la génération d'espèces oxydantes en photocatalyse [164].

Nous donnons ici les principales réactions qui ont lieu:



Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur, suivant les réactions:



Les radicaux hydroxyles formés participent également à la dégradation des polluants:



L'excitation du semi-conducteur peut être de nature électrique ou photochimique. Dans ce dernier cas, la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction détermine la longueur d'onde d'irradiation.

2.2.5 Réactions avec les substances adsorbées

A l'interface du photocatalyseur, les trous et les électrons photo-induits peuvent respectivement oxyder et réduire des espèces chimiques (Eq. 2.5 et 2.6) à la condition que ces composés possèdent un potentiel redox thermodynamiquement compatible avec les niveaux énergétiques des bandes de

valence et de conduction [165]. Le transfert des charges est plus efficace si les espèces sont pré-adsorbées à la surface du photocatalyseur [166].

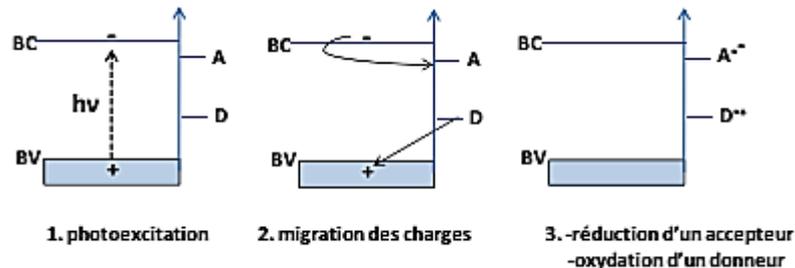


Figure 2.3 Oxydation et réduction de substrats adsorbés à la surface d'un photocatalyseur après excitation photochimique.

Les ions-radicaux formés (Eq 2.5 et 2.6) peuvent réagir chimiquement de différentes façons :

- 1) réagir entre eux,
- 2) réagir avec d'autres substrats adsorbés,
- 3) transférer leur charge au semi-conducteur,
- 4) diffuser et réagir dans le milieu réactionnel.

2.2.6 Recombinaison et piégeage des charges photo-induites

La recombinaison de la paire (e^- , h^+) peut avoir lieu à l'intérieur du volume du semi-conducteur ou à sa surface et s'accompagne d'un dégagement de chaleur, créant ainsi une perte d'énergie (Figure 2.4). Etant donné que ce sont les réactions d'oxydation et de réduction intéressantes pour le domaine de la dépollution, cette recombinaison doit être évitée le plus efficacement possible.

Le piégeage des électrons et/ou les trous rend la photo-catalyse plus efficace. Parce que la recombinaison est un phénomène très rapide (quelques nanosecondes), la vitesse du piégeage doit être élevée [167] (une nanoseconde pour les électrons et 250 ns pour les trous). La vitesse requise étant plus rapide

que celle de la diffusion, les pièges doivent être pré-associés à la surface du catalyseur avant la photo-excitation.

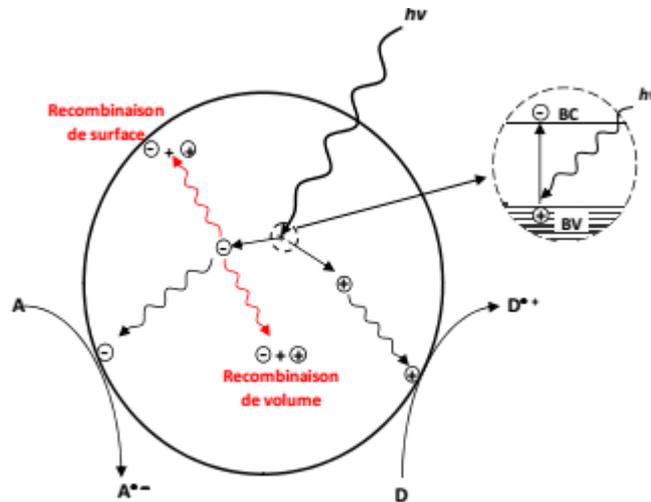


Figure 2.4 Recombinaison des charges photoinduites

2.2.6.1 Piégeage dû aux défauts de la structure cristalline

Les irrégularités du réseau cristallin situées à la surface et dans la masse du la photo catalyseur sont associées à des états électroniques dont l'énergie diffère de ceux du semi-conducteur. Le niveau d'énergie des états étant situé dans la bande interdite du semi-conducteur, ces états constituent des pièges au transfert de charge, ce qui permet d'éviter la recombinaison (**Figure 2.5**) [168]. Les défauts de la structure cristalline sont approximativement au nombre de 10^{18} par cm^3 dans les semi-conducteurs commerciaux.

La nature et le nombre de sites défectueux est un paramètre difficilement contrôlable qui dépend grandement de la méthode de synthèse du matériau.

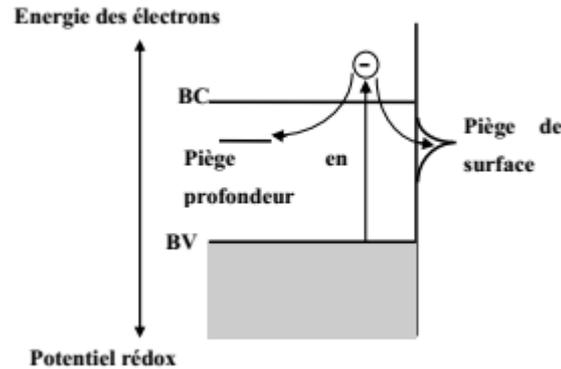


Figure 2.5 Piégeage des électrons en surface ou en profondeur

2.2.6.2 Piégeage des trous par un donneur d'électron

Dans le cas du piégeage des trous, la recombinaison étant réduite, l'électron peut alors être transféré. Le piégeage des trous est réalisé par des donneurs d'électrons (triéthylamine, hydroquinone, H₂O) adsorbés à la surface du photocatalyseur [169].

Dans le cas de l'oxydation de H₂O, il y a formation de HOH^{•+} qui se fragmente rapidement pour donner un radical HO[•] et un proton [170].

2.2.7 Cinétique de la dégradation photocatalytique

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est le plus souvent appliqué à la photocatalyse hétérogène et peut être expliqué sur la base de la production d'électrons et de trous par photo-excitation de la surface du catalyseur pour former des radicaux réactifs. La constante d'adsorption et la concentration du polluant entrent en jeu [171,172]. Dans ce modèle, le recouvrement de la surface θ et la concentration initiale C_0 du polluant sont reliés à sa constante d'adsorption selon l'équation suivante :

$$\theta = \frac{K \cdot C_0}{1 + K \cdot C_0} \quad 2.1$$

Dans le cas du modèle de Langmuir-Hinshelwood, l'étape limitante est la réaction de dégradation du polluant sur le site actif situé à la surface du photo-catalyseur. La vitesse de cette réaction est donc donnée par l'équation suivante:

$$\Gamma = \frac{dC}{dt} = K \cdot \theta = \frac{K \cdot C_0}{1 + K \cdot C_0} \quad 2.2$$

Où, k représente la constante de vitesse de la réaction sur le site actif. Dans le cas des solutions concentrées en polluant ($C_0 > 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$), le terme $K \cdot C_0$ est très grand devant 1, la réaction est d'ordre pseudo-zéro. Dans le cas des solutions diluées en polluant ($C_0 < 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$), le terme $K \cdot C_0$ est négligeable devant 1. Par conséquent, la réaction est du pseudo-premier ordre. Cette équation peut alors être simplifiée et transformée pour avoir une équation d'ordre apparent 1 :

$$C = C_0 \cdot \exp(-K_{app} \cdot t) \quad \mathbf{2.3}$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = K \cdot (K \cdot C_0) \cdot t = K_{app} \cdot t \quad \mathbf{2.4}$$

La variation de $\ln \frac{C_0}{C}$ en fonction du temps est une droite. La pente de cette régression linéaire donne la constante de vitesse de premier ordre k_{app} . Généralement, une cinétique du premier ordre est appropriée pour une gamme de concentrations qui peut aller jusqu'à quelques ppm et plusieurs études ont confirmé qu'on pouvait utiliser ce modèle cinétique [171-173].

2.3 Les colorants traités par la photocatalyse hétérogène

2.3.1 Généralités sur les colorants

Les colorants étaient tous extraits de produits d'origine végétale comme l'indigo (colorant bleu), l'alizarine (colorant rouge) et le liteoline (colorant jaune). Mais d'autres étaient d'origine animale comme le pourpre de phéniciens extrait du mollusque Murex Brandaris ; le rouge de cochenille et de kermès obtenus à partir d'insectes. L'utilisation par l'homme de substances colorées, pour modifier l'aspect extérieur de son environnement, remonte à une période reculée. Au début du XIXe siècle, l'état embryonnaire de la chimie en particulier de la chimie organique, a limité la gamme des colorants utilisés par l'homme. Le progrès dans la chimie des colorants a permis la fabrication d'un nombre diversifié de colorants dans la moitié du XIXe siècle d'où la naissance des colorants synthétiques. Ainsi un tournant très important survint dans l'art de la teinture [174]. En 1856, le chimiste Anglais William Henry Perkins mit au point la préparation industrielle d'un colorant mauve, appelé mauvéine (le premier colorant synthétique), obtenu par oxydation de l'aniline (dérivé de la houille) [175]. Le bleu de méthylène fut synthétisé la

première fois par Heinrich Caro en 1876. Par la suite, l'industrie des matières colorantes de synthèse ne cessa de prendre une importance accrue aux dépens de teintures naturelles.

2.3.2 Les colorants étudiés

2.3.2.1 Le Bleu de méthylène

Le Bleu de méthylène fait partie de la famille des colorants thiazines et sont des composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote.

Les thiazines sont analogues aux colorants oxazines sauf que dans l'anneau hétérocyclique, l'atome de soufre remplace l'atome d'oxygène [176]. Ces colorants ont un noyau phenazonium comme chromophore, avec des groupes aminés en para par rapport au soufre comme auxochrome. Ils ont un intervalle de couleur du vert au bleu et ils sont stables à la lumière [177]. Ils sont utilisés dans le domaine du textile, médecine, pharmacie et biologie [178], et employés comme antihistaminiques, tranquillisants [179], et comme des insecticides, des photosensibilisateurs, dans le traitement du cancer et agents antimicrobiens [180].

Seulement cinq colorants thiazines sont connus et toujours fabriqués : azure A, azure B, azure C, thionine et Bleu de méthylène [181].

Le colorant thiazine le plus important est le bleu de méthylène découvert par CARO en 1876 [182]

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (MB).

C'est un dérivé de phénothiazine [183], et est un colorant cationique [184], il existe sous forme de poudre vert foncé, il existe sous plusieurs formes hydratés : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [185] dont le plus courant est le trihydraté [186]. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [187]. Dans la réaction de réduction, le MB se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène [182].

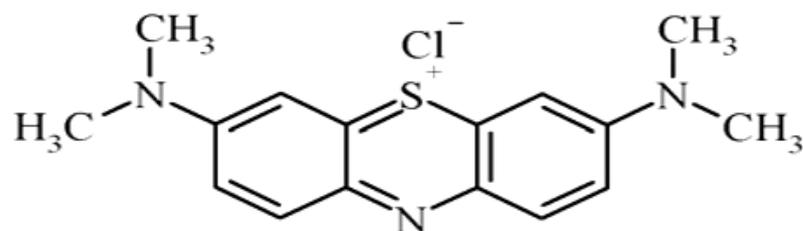


Figure 2.6 Structure du Bleu de méthylène

Tableau 2.1 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène [188,189].

Propriétés/Composé	Bleu de méthylène
Formule brut	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse molaire	319.86 g·mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau	50 g/L (20 °C)
Point de fusion	180 °C
λ _{max} (nm)	664 nm
pH (T=25°C, C=5 mg/L)	6.2
Nom technique	Bleu de méthylène
Nom scientifique	3,7-bis(Diméthylamino)- Phenazathionium chloride Tetramethylthionine chloride, Trihydrate

2.3.2.2 Toxicité du bleu de méthylène :

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [190], dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg kg⁻¹. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [191].

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [192] et les eaux [193]. L'exposition aiguë à ce produit causera :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux

[193,194] ;

- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile [193] et augmentation de la fréquence cardiaque [195];

- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal [194], nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains

[193,195].

2.3.3 Analyse par spectrophotométrie d'adsorption moléculaire UV-Visible

Bande spectrale de Bleu de méthylène

Le spectre d'adsorption de BM se situe à la longueur d'onde comprise entre 200 et 800 nm.

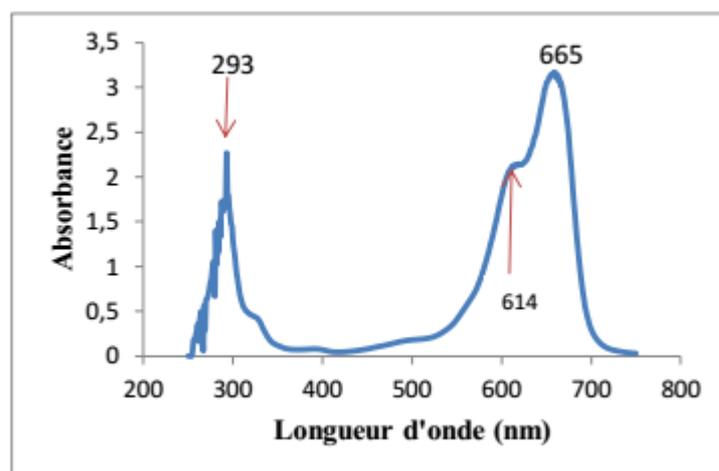


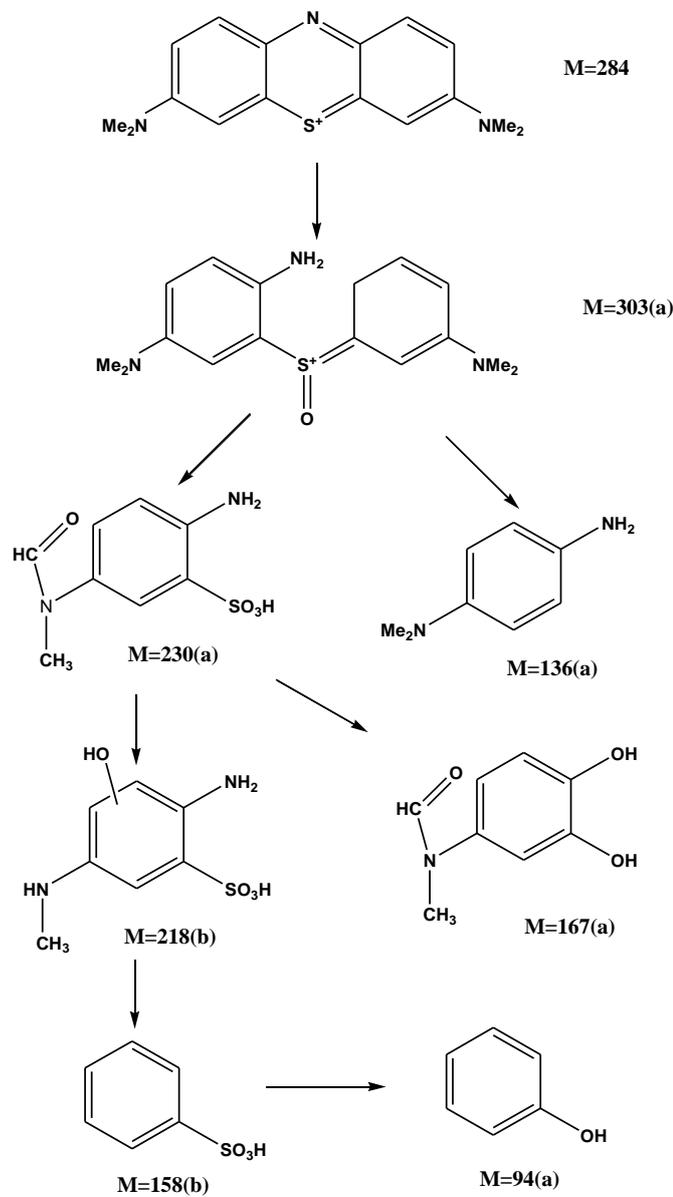
Figure 2.7 Courbe d'absorption de bleu de méthylène dans l'UV et le visible sur une longueur d'onde de 200 à 800 nm

Le spectre de bleu de méthylène montre des pics d'absorption (293, 614 et 665 nm) dans le domaine ultra-violet et le visible. Le bleu de méthylène présente un

intense pic d'adsorption dans le domaine du visible à 665 nm [196] et dans l'ultra-violet à 293 nm. Les pics d'absorption 614 et 665 nm sont attribués aux chromophores. Tandis que les noyaux aromatiques sont absorbés dans l'ultra-violet. Cette lecture a été rendu possible grâce au spectrophotomètre (Hitachi U-3900H).

2.3.4 Photodégradation du bleu de méthylène

Le mécanisme de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène dans l'eau est donné sur la **figure 2.8** [197]:



(a) détecté par CG/SM
(b) détecté par CL/SM

Figure 2.8 Mécanisme de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène dans l'eau [197].

2.4 Conclusion

Nous avons rappelé dans ce chapitre quelques notions sur le processus de la photocatalyse hétérogène.

Dans un premier temps, nous avons présenté la photocatalyse hétérogène dans l'objectif de dégrader un polluant organique. C'est une technique très prometteuse qui fait actuellement l'objet de nombreuses recherches. Pour cela, nous avons présenté les semi-conducteurs actifs en photocatalyse et le principe et mécanisme de la photocatalyse. Enfin, nous avons donné un aperçu sur les différents colorants traités par la photocatalyse hétérogène. Enfin, nous avons présenté avec plus de détail le bleu méthylène, qui a été utilisé dans nos travaux de thèse.

CHAPITRE 3

Elaboration et caractérisation des nanofils de silicium modifiés par l'oxyde d'erbium

3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons décrire l'ensemble des procédures expérimentales utilisées pour l'élaboration des nanofils de silicium et le dépôt de l'oxyde d'Erbium sur ces nanofils. La synthèse des nanofils et leurs modifications par l'oxyde d'erbium ont été réalisées respectivement par une méthode de gravure chimique assistée par un métal en deux étapes et par électrochimie. Enfin, nous présentons les résultats des caractérisations morphologiques et structurales.

3.2 Elaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes

Nous avons élaboré des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes en utilisant l'argent comme catalyseur. Les substrats de silicium utilisés sont des plaquettes de silicium monocristallin de type p, d'une orientation cristallographique (100) et d'une résistivité variant dans la plage 7 Ω .cm - 8 Ω .cm. Les plaquettes sont découpées en échantillons carrés de dimension 1,5 cm \times 1,5 cm. Le nettoyage des échantillons est réalisé juste avant l'attaque chimique en plusieurs étapes :

- ✓ Immersion dans l'acétone (98%) sous ultrasons pendant 15 min.
- ✓ Immersion dans l'isopropanole (99%) sous ultrasons pendant 15 min.
- ✓ Rinçage abondant à l'eau désionisée (EDI) de résistivité 18 M Ω .
- ✓ Séchage à l'azote sec.
- ✓ Immersion dans la solution de piranha [H_2SO_4 (96%)/ H_2O_2 (30%), 3 :1 v/v] à température 80C° pendant 15 min.
- ✓ Rinçage abondant à l'eau désionisée (EDI).
- ✓ Séchage à l'azote sec.
- ✓ trempage dans du HF dilué à 10% pendant 1 min, afin d'éliminer la couche d'oxyde native formée en surface.
- ✓ Rinçage à l'eau désionisée et séchage sous un flux d'azote sec.

Tous les produits utilisés sont de la marque Sigma-Aldrich (grade analytique). Les opérations de nettoyage organique sont effectuées en salle propre, sous hotte.

3.2.1 Elaboration des nanofils de silicium

Après la procédure de nettoyage nous avons procédé à l'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par métal en deux étapes selon la procédure suivante :

a. Dépôt de nanoparticules d'argent

Le dépôt des nanoparticules d'argent sur la surface du substrat de silicium est réalisé par immersion de ce dernier dans une solution aqueuse de 5 M HF : 0.02 M AgNO₃ pendant 1 min à la température ambiante. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau désionisée et séchés sous un flux d'azote sec.

b. Gravure chimique (etching en anglais)

Après le dépôt des nanoparticules d'argent, les substrats sont immergés dans une solution d'attaque de 5 M HF : 0.4 M H₂O₂ pendant 60 min à la température ambiante (**Fig. 3.1**). Une fois la gravure terminée et afin d'éliminer l'argent déposé en surface, les échantillons sont plongés dans la solution HNO₃ pur (65%) pendant 3 min à la température ambiante.

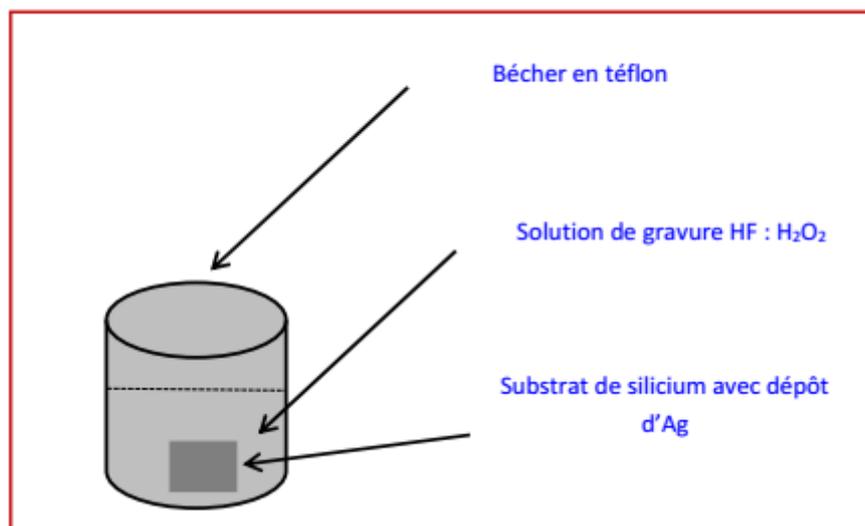


Figure 3.1. Schéma du système utilisé pour la formation des nanofils de silicium

3.3 Electrodeposition de l'oxyde d'Erbium sur les nanofils de silicium

3.3 .1 Technique de l'électrodeposition

Toutes les expériences d'électrochimie sont réalisées dans une cellule à trois électrodes (**fig.3.2**). Une contre électrode qui assure le passage des électrons et donc la continuité du circuit électrique. Elle peut être en platine, ou bien constituée du matériau que l'on cherche à déposer. L'électrode de référence, de potentiel fixe connu, sert de référence pour la mesure du potentiel de l'électrode de travail. Dans notre étude, nous avons utilisé la technique de l'électrodeposition, puisqu'elle ne nécessite pas un grand équipement et elle est moins coûteuse, facile à mettre en œuvre et peut être appliquée à la fabrication des substrats de géométrie complexe.

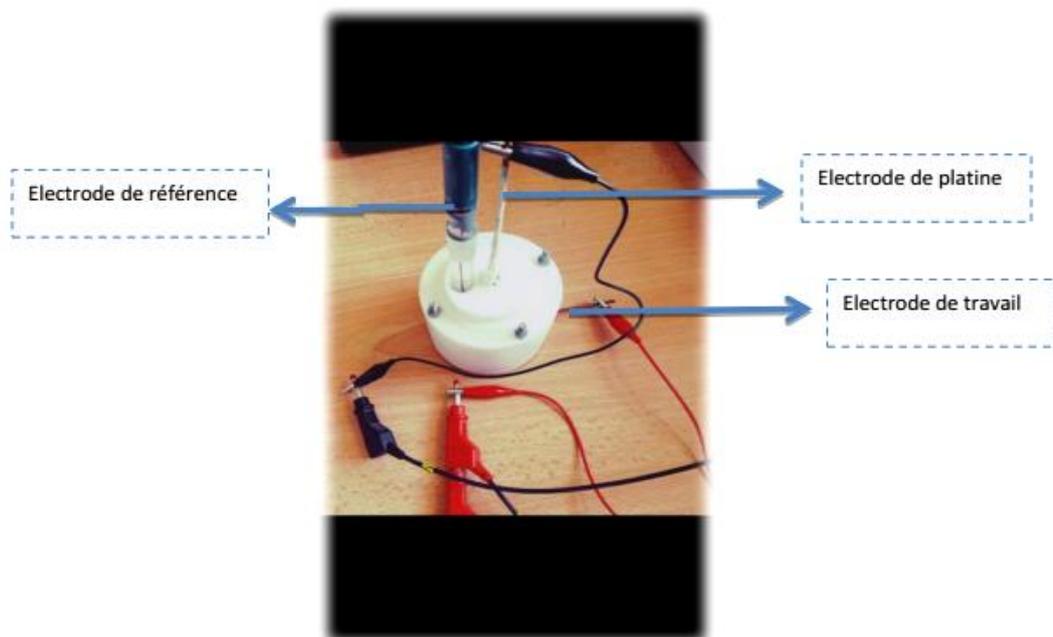


Fig. 3.2. Schéma d'une cellule pour l'électrodeposition de matériaux

Le potentiel à appliquer à l'électrode de travail dépend de l'électrode que l'on choisit en référence et du contenu de la cellule {électrolyte + précurseur + substrat conducteur}. Nous allons donc devoir déterminer, préalablement à chaque type d'expérience, le potentiel à appliquer à la cathode pour permettre la réduction de

la terre rare. Ceci est réalisé par voltammétrie avec une vitesse de balayage plus ou moins rapide.

3.3 .2 Etude des courbes électrochimiques

Les voltamogrammes et les courbes de chronoampérométrie et aussi pulsé nous permettront, de par leur étude, de mieux comprendre les phénomènes pouvant se produire en solution. Les courbes issues de la voltammétrie en particulier vont nous permettre d'accéder à de nombreuses informations en extrayant les valeurs de courant limite de diffusion, de l'intensité et de la position des pics de réduction. La comparaison de ces courbes selon différents paramètres expérimentaux nous permettra aussi de déduire l'effet de chaque modification sur le dépôt.

3.3 .2 .1 Etude par voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique d'analyse électrochimique qui consiste en un balayage cyclique et linéaire d'une zone de potentiel choisie par l'expérimentateur comprise entre deux valeurs limites (E_{inf} , E_{sup}) à une vitesse constante $v = dE/dt$. La réponse en courant de l'électrode de travail [198-200] est enregistrée au cours de ce balayage.

Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés en général, chacun conduisant à un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltampérogramme (figure.3.3) [198-200].

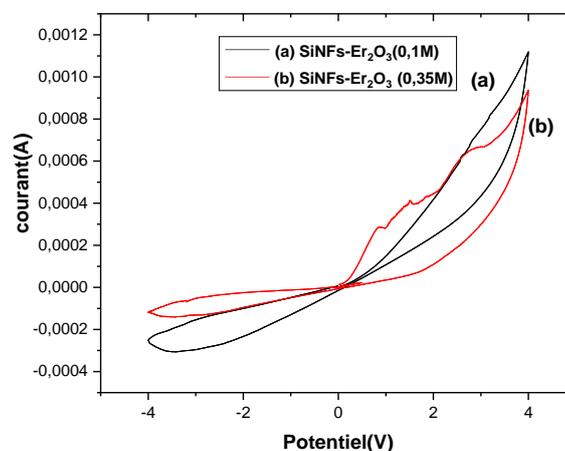


Figure 3.3. Voltampérométrie cyclique réalisé sur un substrat de nanofils de silicium (SiNFs) avec une vitesse de balayage de 20 mV/s dans des solutions aqueuses de concentration d'Erbium : **(a)** 0,1M et **(b)** 0.35M.

La **figure 3.3** montre les voltamogrammes cycliques des dépôts de métal d'Er à partir de deux solutions de deux concentrations différentes. Pour la concentration d'Er de 0,35M, au cours du balayage allé, on observe trois pics aux potentiels 0.82 ,1.49 et 2.90 V/Ag/AgCl. Ces pics correspondent respectivement à la réduction des ions Er^{3+} (Er^{3+}/Er). Le potentiel de dépôt des ions métalliques sur un substrat de nature différente est généralement plus élevé que sur l'électrode du même métal. Ainsi, le potentiel du dépôt de l' Er_2O_3 sur nanofils de silicium (SiNFs) est de -2.17 V Ag/AgCl pour la concentration d'Er de 0.35M. Pour la concentration de l'Er de 0.1M, on observe un Diminué en courant.

En voltampérométrie cyclique, l'intensité du pic de courant est liée à la concentration des espèces électro actives au niveau de l'électrode [201].

3.3.2.2 Etude par chronoampérométrie

Le processus de nucléation a été analysé en utilisant la méthode chronoamperométrique est qui est un excellent choix pour l'étude du mécanisme d'électrocrystallisation. Puisqu'elle offre des informations sur le processus de nucléation qui ne sont pas accessibles avec d'autres techniques.

La **figure 3.4** montre deux courbes de chronoampérométrie pour une électrodéposition de Er_2O_3 sur les nanofils de silicium pendant 620 s à -2.17 V / Ag/AgCl dans deux solutions de deux concentration 0.35 M et 0.1M. Il peut être constaté que le courant augmente rapidement au départ, ensuite il se ralentisse pour atteindre un plateau pour la concentration 0,1 M et pour qu'il décroisse pour la concentration 0.35 M. La première phase est due à la formation des nucleus tandis que le plateau observé est attribué à la croissance couche par couche. Cependant, la diminution du courant constaté dans la phase 3 pour la concentration 0.35 M est attribué au fait que la couche est devenue plus résistive. Ce comportement est cohérent avec le modèle de croissance des îlots 3D qui finissent par se chevaucher et fusionner pour donner des couches [202, 203].

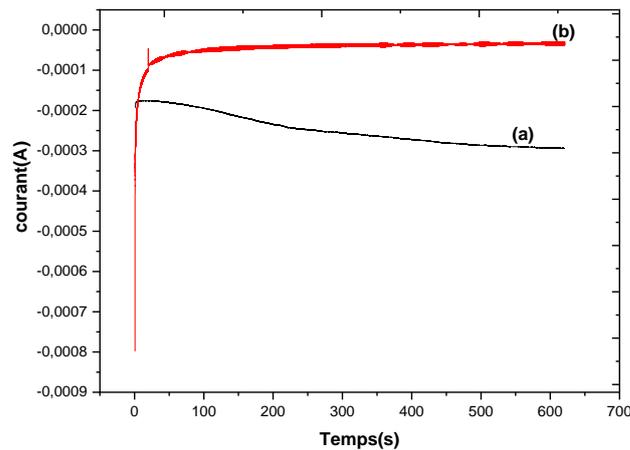


Figure 3.4 : Courbe de chronoampérométrie obtenue pour une électrodéposition de Er_2O_3 sur les nanofils de silicium pendant 620 s à $-2.17 \text{ V} / \text{Ag/AgCl}$ dans deux solutions de concentrations différentes : **(a)** 0.35M et **(b)** 0,1 M.

3.3.2.3 Etude par électrodéposition pulsée:

La méthode traditionnelle d'électrodéposition consiste à appliquer un courant continu. Par contre, dans le processus d'électrodéposition pulsée des interruptions ou même d'inversion de courant sont introduites. En plus, il est possible de faire varier certains paramètres indépendamment tels que la fréquence des impulsions, la densité du courant et le rapport cyclique qui est le rapport des temps d'impulsions à la somme des temps de repos. Des propriétés améliorées peuvent être obtenues car il est possible d'obtenir des dépôts cohérents non dendritiques à densités de courant beaucoup plus élevées qu'avec les courants continus directs [204-205].

Cependant, certains chercheurs ont étudié l'influence du courant d'impulsion sur la double couche entre l'électrolyte et la solution. Ils ont découvert que lors de la charge et de la décharge d'une impulsion, en particulier pour impulsions courtes, la double couche déforme le courant d'impulsion [206], et affecte la réponse du potentiel appliqué sur l'électrolyte [207].

Il existe aussi trois formes d'impulsion utilisées pour le dépôt : Impulsions rectangulaires, impulsions sinusoïdales symétriques et impulsions inverses

périodiques. Dans notre travail, nous avons appliqué des impulsions carrées de tension où la tension a été commutée entre deux valeurs 0V et -2.17 V / Ag/AgCl respectivement avec des durées de 40 s chacun. La durée totale du processus de dépôt est de 420 s.

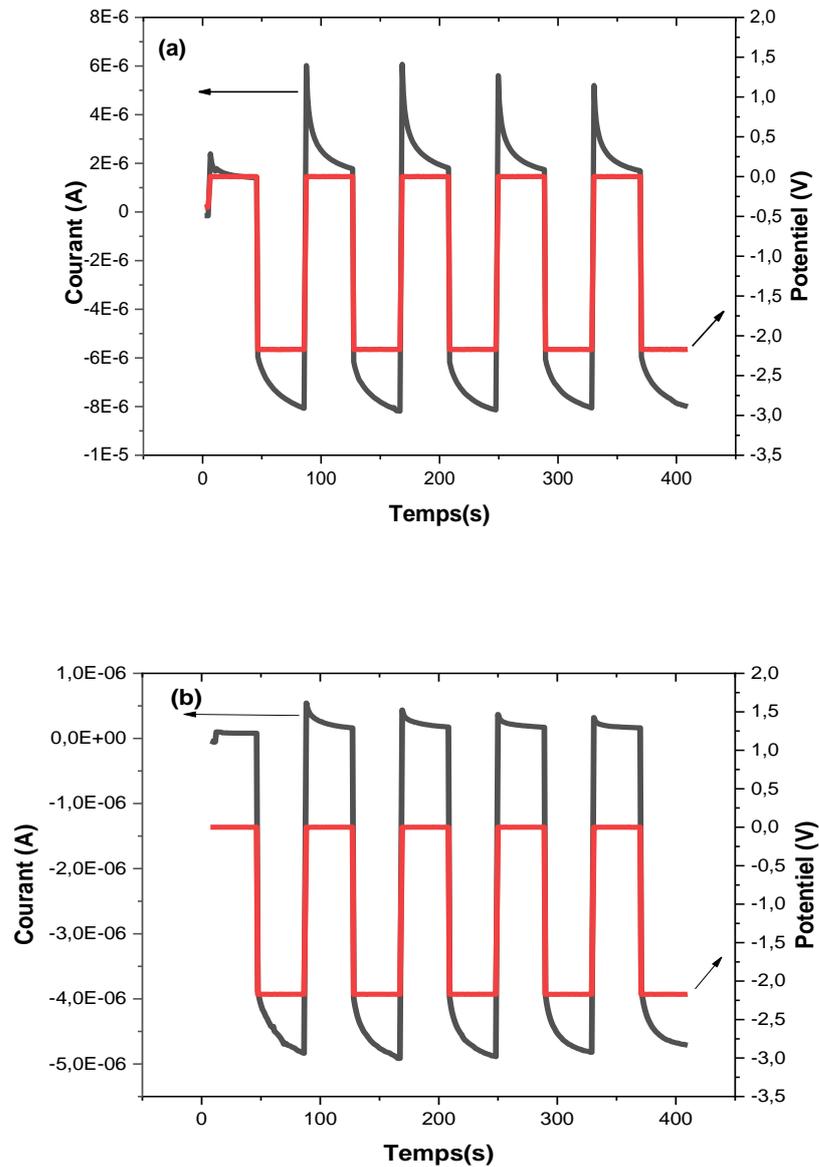


Figure 3.5 : Evolution du courant d'électrodéposition d' Er_2O_3 sur les nanofils de silicium avec le temps avec une application de 5 impulsions de tension de -2.17 V / Ag/AgCl, pour deux concentrations : **(a)** 0.35M et **(b)** 0.1M. Les durées d'impulsion et de repos sont 40 s chacune,

Deux concentrations d'Er₂O₃ ont été expérimentées à savoir 0.35M et 0,1 M. Nous observons sur la **figure 3.5** deux figures d'électrodéposition d'erbium à partir de deux solutions de deux concentrations 0.1 M (**courbe b**) et 0.35 M (**courbe a**). Pour la concentration 0.1 M, on remarque quand on applique une tension de -2.17 V/ Ag/AgCl, le courant chute brusquement de la valeur 0 A à -4.10⁻⁶ puis il décroît lentement pour atteindre une valeur de -5.10⁻⁶ A après 40 s. ceci est dû au dépôt Er₂O₃ déposer sur les nanofils. Cependant, lorsque on applique une tension 0 V, le courant augmente rapidement et dépasse légèrement la valeur 0 A ensuite il décroît lentement pour atteindre la valeur 0 A après 40 s. Le même comportement est observé pour la concentration 0.35 M, sauf cette fois-ci, les valeurs des courants atteintes après l'application des tensions 0V/ Ag/AgCl et -2.17 V/ Ag/AgCl sont plus grandes comme le montre la **figure 3.5 a**.

Le potentiel réglé à 0 V/ Ag/AgCl pendant le temps d'arrêt est la différence de potentiel entre la tension appliquée et la tension du circuit ouvert, qui est l'état stable sans aucune perturbation d'un potentiel appliqué. Pendant le temps d'arrêt, l'Er₂O₃ tel que déposé est relativement instable qui se dissoudra à nouveau dans l'électrolyte à partir de la partie supérieure du film. Ceci est avantageux pour l'uniformité de l'épaisseur du film. Nous pouvons donc observer que le courant circule toujours dans le sens positif pendant le temps d'arrêt. Ceci peut expliquer le comportement observé après l'application de la tension 0 V/ Ag/AgCl où le courant reste circuler et son intensité décroît au cours du temps (**Figures 3.5a et 3.5b**). Le temps libre (à 0 V/ Ag/AgCl) permet la distribution des espèces précurseurs dans l'électrolyte pour revenir à un état homogène, permettant ainsi un dépôt avec un taux plus élevé pendant le temps de fonctionnement (à -2.17 V/Ag/AgCl) par rapport aux méthodes de dépôt potentiostatique [208].

3.4 Traitements thermiques

Les traitements thermiques ont été effectués dans un tube en quartz à trois zones d'un four Tempress. Les trois zones chauffantes sont contrôlées chacune par un thermocouple et commandées par un programme. Le système de régulation permet de définir des paliers ou des rampes de température jusqu'à 1100°C. Les échantillons ont été placés au milieu du tube.

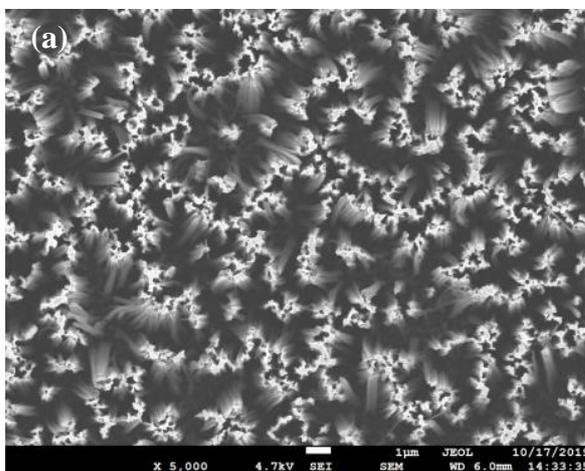
Après dépôt aux terres rares, les échantillons ont subi des traitements thermiques à haute température. Les traitements thermiques ont été déroulés en une seule étape. En effet, un recuit de diffusion et d'activation des ions terres rares (Erbium) ont été effectués sous un gaz inerte (N_2) à $900^\circ C$ pendant une heure.

3.5 Résultats et discussion

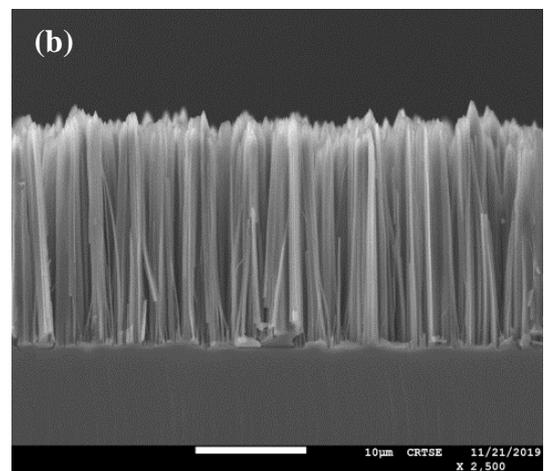
3.5.1 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un instrument indispensable pour l'exploration du monde microscopique. Ceci grâce à sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'agrandissement très variables et l'étendue de sa profondeur de champ. Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique. La caractérisation morphologique de nos échantillons a été effectuée en utilisant un microscope de type **JOEL JSM7_7610F PLUS** qui se trouve au niveau du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE).

Les figures 3.6a et 3.6b montrent des images en plan et en section transversale au MEB des nanofils de silicium élaborés comme indiqué ci-dessus. On peut constater que les nanofils de silicium formés sont bien alignés verticalement sur le substrat Si et ont une longueur d'environ $7\mu m$. On peut également noter que les pointes de nanofils s'agrègent en raison des forces de van der Waals et que certains nanofils sont coniques qui est attribué à la gravure inhomogène induite par une distribution aléatoire des particules d'argent (Ag) [209-211].



X5000 4.7KV 1 μm



X2500 10 μm

Figure 3.6 : images au MEB en plan et en coupe transversale **(a et b)** des nanofils de silicium (SiNFs) formées par gravure chimique du silicium (p-Si(100) de résistivité 7-8 Ω cm) dans la solution 5M HF / 0,4M H₂O₂ pendant 1h à température ambiante.

L'analyse par MEB des nanofils de silicium après l'électrodéposition d'Er avant recuit montre clairement qu'ils sont parfaitement recouverts d'une mince couche **(figure 3.7a)** et d'une longueur inférieure à celle avant dépôt. Cette diminution de longueur peut être attribuée à la gravure des extrémités de SiNFs pendant l'électrodéposition **(figure 3.7b)**.

Les images au MEB **(Figure. 3.7c et 3.7d)** des échantillons qui ont subi un recuit thermique à 900 °C après l'électrodéposition d'Er montrent qu'il n'y a pas un changement significatif de la morphologie par rapport à celle avant le recuit.

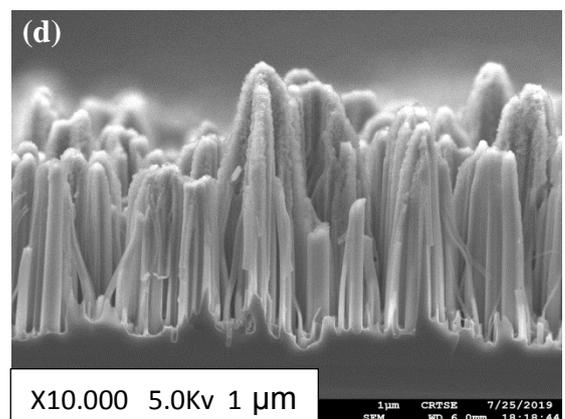
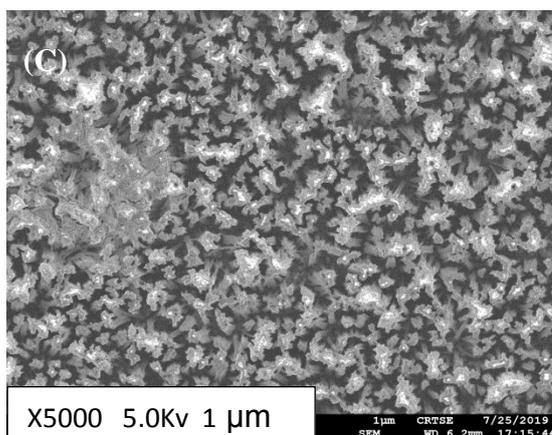
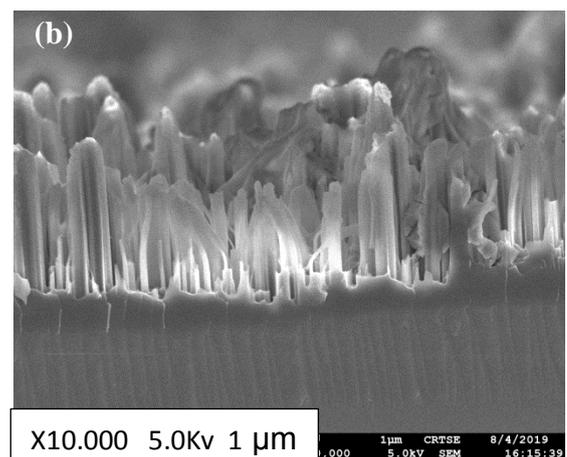
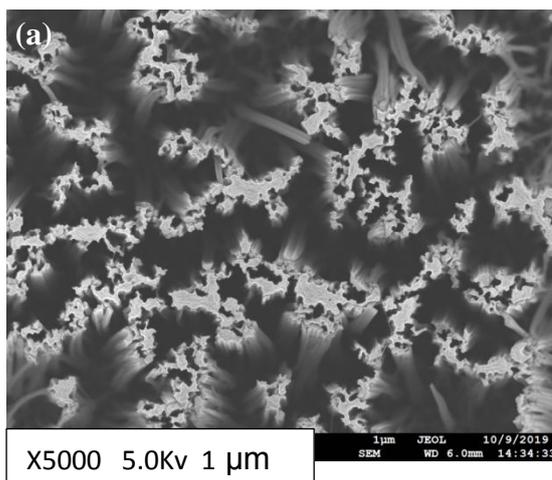


Figure 3.7 images au MEB en plan (**a et c**) et en coupe transversale (**b et d**) d'une couche d' Er_2O_3 électrodéposée sur des nanofils de silicium dans une solution de nitrate d'erbium de concentration 0.35 M à -2,17 V vs électrode Ag / AgCl par chronoampérométrie pendant 620 s avant (a et b) et après (c et d) recuit à 900°C.

Pour les électrodépositions pulsées, la quantité d'Erbium déposée est significativement plus élevée que dans le cas précédent. En effet, l'image MEB en plan (**Fig. 3.8a**) montre un surplus d' Er_2O_3 déposé sur la couche des nanofils de silicium. L'image MEB en section transversale (**Fig. 3.8b**) montre que les nanofils sont entièrement couverts par l' Er_2O_3 . Comme dans le cas précédent, un recuit thermique à 900 °C après l'électrodéposition d'Er n'entraîne pas un changement significatif de la morphologie (**Fig. 3.8**).

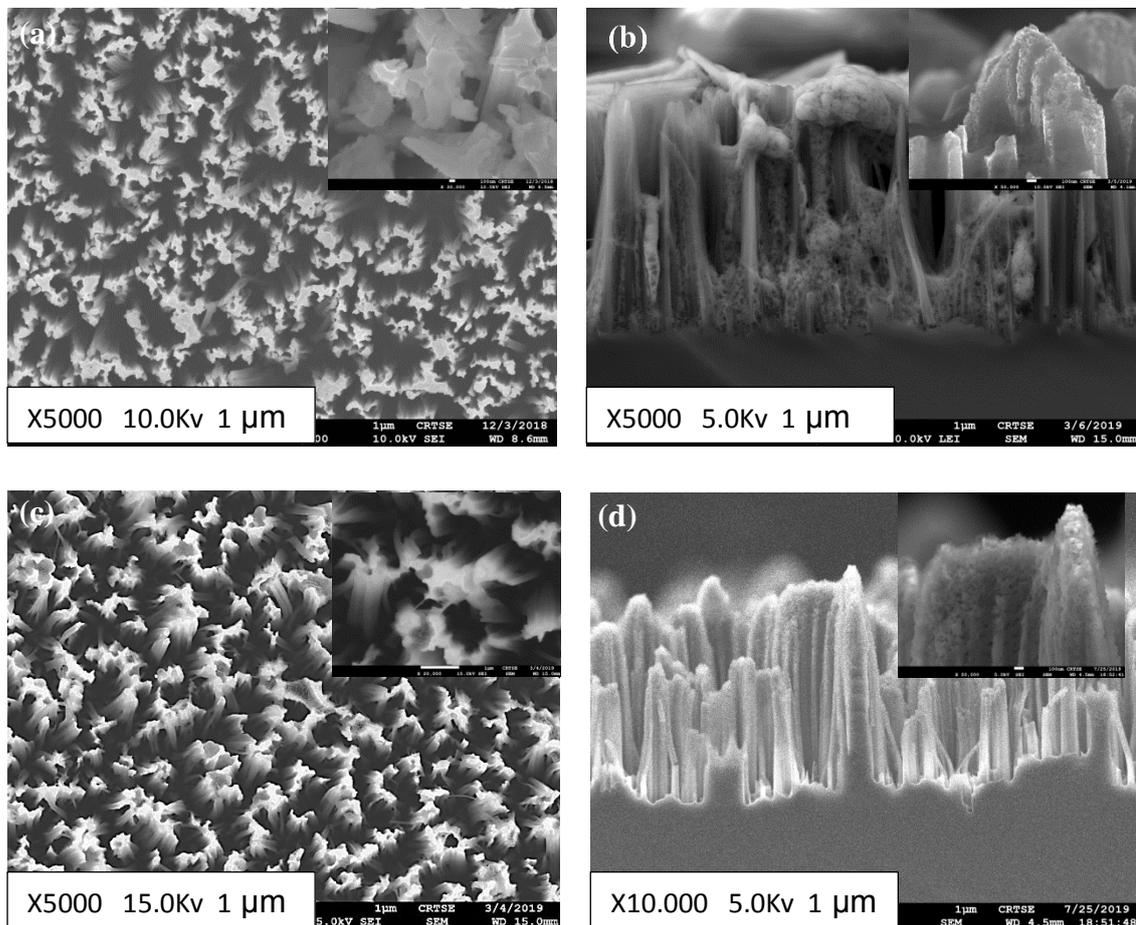
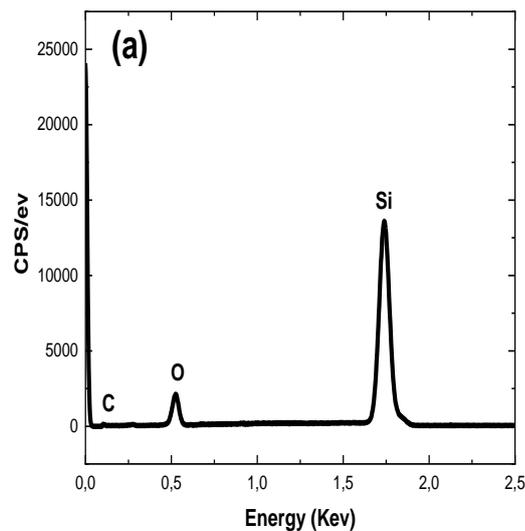


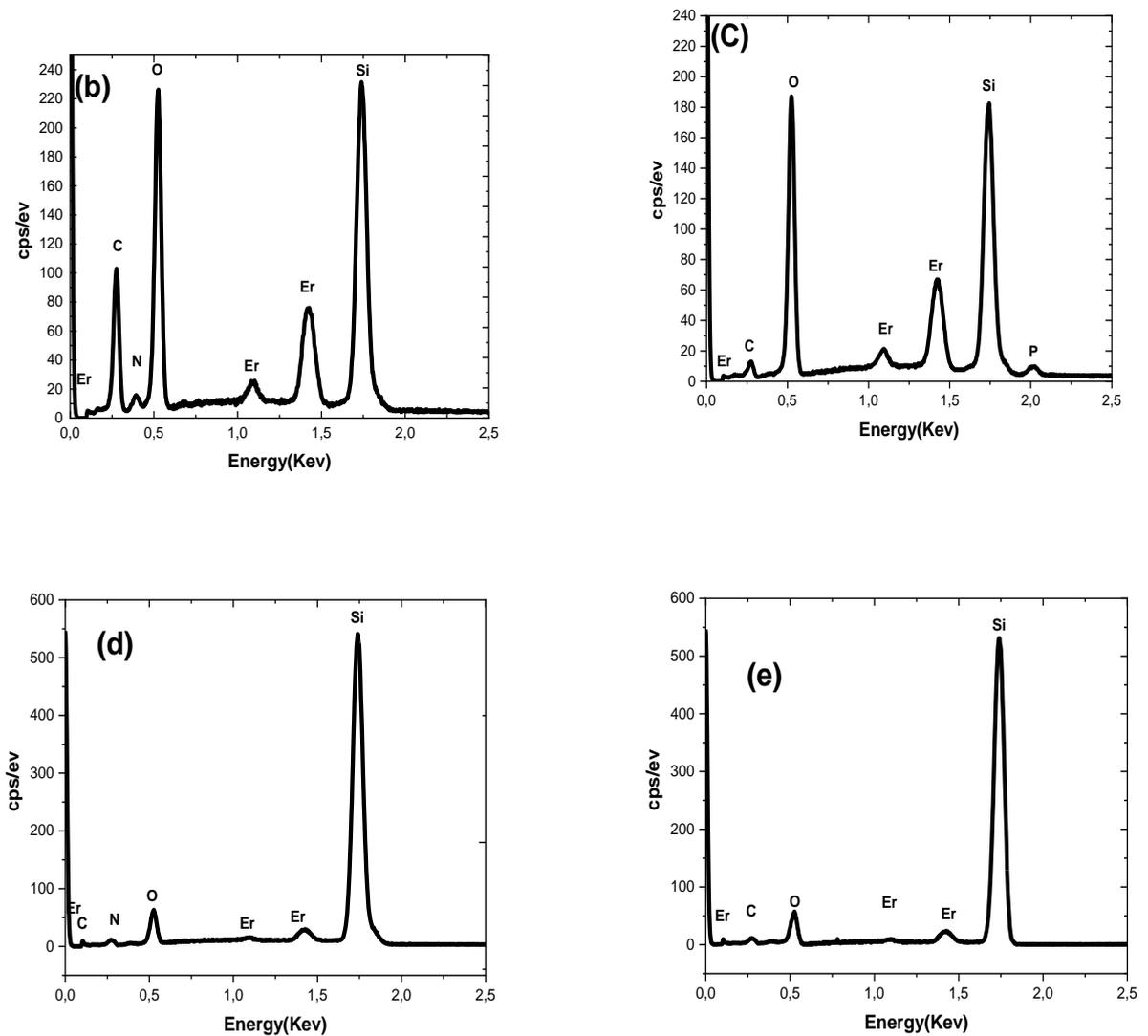
Figure 3.8 images au MEB en plan (**a et c**) et en coupe transversale (**b et d**) d'une couche d' Er_2O_3 électrodéposée sur des nanofils de silicium dans une solution de nitrate d'erbium de concentration 0.35 M à -2,17 V vs électrode Ag / AgCl

pendant 420s avec temps de pulsation 40s avant **(a et b)** et après **(c et d)** recuit à 900 ° C.

3.5.2 Caractérisation par la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

L'analyse EDX est une méthode d'analyse chimique quantitative. Elle est utilisée dans notre travail pour déterminer la composition chimique du dépôt et des nanofils de silicium. La **figure 3.9a** illustre le spectre EDX des nanofils de silicium qui montre un pic intense de Si, un pic d'intensité inférieure de O et un pic de très faible intensité de C. Cela indique que les nanofils de silicium (SiNFs) sont principalement composés de Si. C et O proviennent respectivement de la contamination et de la formation d'une couche d'oxyde native sur la surface des SiNFs.





Teneur atomique [%]

Spectrum	carbone	azote	oxygène	silicium	phosphore	erbium
E1 430.xlsx	2,39	0,39	8,19	88,56		0,47
F1 428.xlsx	18,00	2,09	28,15	49,28	0,00	2,48
F 426.xlsx	2,76		34,76	58,44	0,79	3,25
Mean	7,72	1,24	23,70	65,43	0,39	2,06
Sigma	8,91	1,20	13,83	20,55	0,56	1,44
SigmaMean	5,14	0,69	7,99	11,87	0,32	0,83

Figure 3.9 : Spectres EDX des nanofils de silicium **(a)**, d' Er_2O_3 électrodéposé sur les nanofils de silicium dans des solutions de concentration d'Er de 0.35 M avant **(b)** et après **(c)** recuit et de 0.1 M avant **(d)** et après recuit **(e)**. L'électrodéposition a été effectuée pendant 620 s à -2,17 V vs électrode Ag / AgCl La durée du recuit est d'1h.

Les **figures 3.9b et 3.9d** montrent l'apparition des pics correspondant à l'Er et l'augmentation de l'intensité du pic d'oxygène après le processus de l'électrodéposition. Ceci indique la déposition de l'oxygène et d'Er sur les nanofils de silicium et peut être due la formation de la phase Er_2O_3 . On constate également que l'intensité de ces pics (**3.9c et 3.9e**) ne change pas après le recuit signifiant que la couche formée est stable. Cependant, elle augmente considérablement lorsque la concentration des ions d'Er dans la solution de l'électrodéposition augmente de 0.1 M à 0.35 M. Cela signifie que la concentration de 0.35 M entraîne une électrodéposition plus importante d' Er_2O_3 , d'où une couche plus épaisse.

3.5.3 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X en incidence rasante (**GIXRD pour Grazing Incidence X-Ray Diffraction en anglais**) est l'une des techniques les plus employées pour analyser des couches minces. Les analyses de DRX ont été réalisées par le diffractomètre « **X'PERT PRO MPD** » de Philips en mode Θ - Θ (configuration Bragg-Brentano), équipé d'un goniomètre vertical de rayon 240 mm et muni d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre. Le détecteur interfacé est de type PIXcel-1D qui se trouve au niveau du Centre de Recherche Nucléaire de Birine (CRNB).

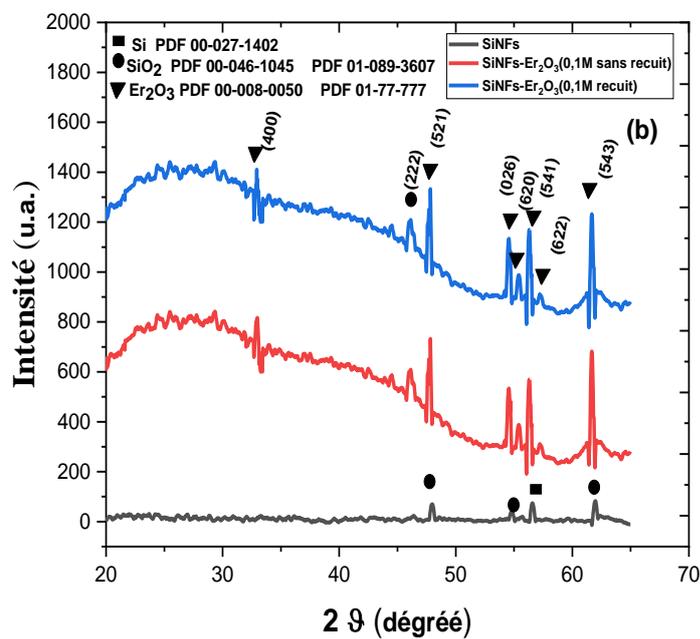
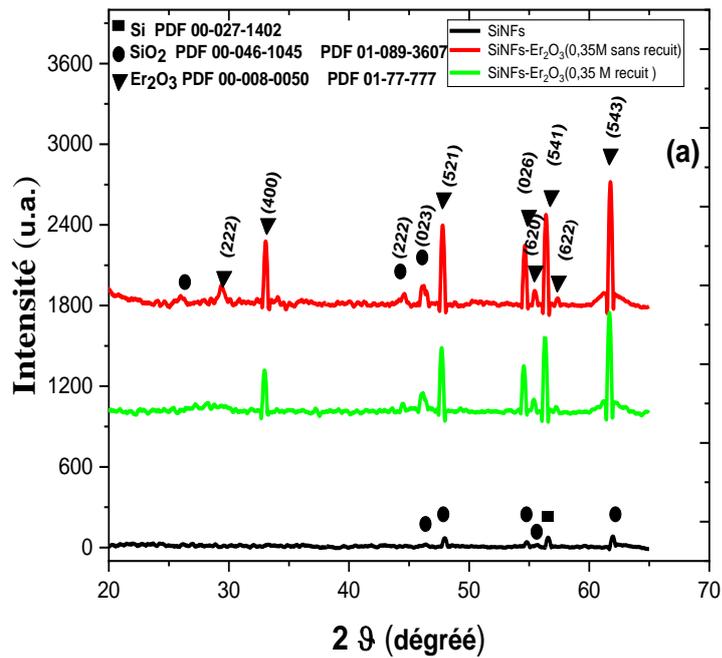


Figure 3.10 : Diagrammes de DRX de l'Er₂O₃ électrodéposé sur les nanofils de silicium dans des solutions de concentration de 0.35 M **(a)** et de 0.1 M **(b)** avant et après recuit à 900°C. Le diagramme DRX des nanofils nus est présenté également sur chaque figure pour comparaison. L'électrodéposition a été effectuée pendant 620 s à -2.17 V vs électrode Ag/AgCl.

La structure cristalline des échantillons préparés a été analysée par des mesures DRX (**Figure 3.10**). Les nanofils de silicium sans dépôt présentent un pic de diffraction situé à $56,71^\circ$, qui est attribué au plan de diffraction (311) du silicium et des pics à $46,26^\circ$, 48° , $54,8^\circ$, $55,54^\circ$ et $61,46^\circ$ qui sont dus à la formation d'oxyde de silicium sur la surface des nanofils. On peut voir aussi l'apparition des pics intenses après électrodéposition d' Er_2O_3 dans la solution de concentration 0.35 M qui correspondent aux plans de diffraction (541), (521), (026), (620) et (543) de la phase Er_2O_3 . Ces pics se situent presque dans les mêmes positions que celles correspondant à l'oxyde de silicium. On peut observer que d'autres pics moins intense apparaissent à $29,4^\circ$, $34,07^\circ$ et $57,25^\circ$ qui correspondent respectivement aux plans de diffraction de l' Er_2O_3 (222), (400) et (622) et a $25,9^\circ$ et $44,34^\circ$ attribués au SiO_2 . Cela indique que l'oxydation des nanofils se produit également pendant l'électrodéposition de l' Er_2O_3 . Il convient de noter que les intensités des pics d' Er_2O_3 augmentent sans recuit (**Fig.3.10a et 3.10b**), ce qui indique une amélioration de la qualité cristalline. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans le cas de dépôt d'Er sur les nanofils par une méthode chimique [212, 213]. Les **figures 3.10a et 3.10b** montrent que l'intensité des pics correspondant à la phase de l' Er_2O_3 diminuée lorsque la concentration de la solution de l'électrodéposition passe de 0.35 M à 0.1M. Cela signifié que la quantité et la qualité cristalline de dépôt augmentent avec la concentration des ions Er dans la solution.

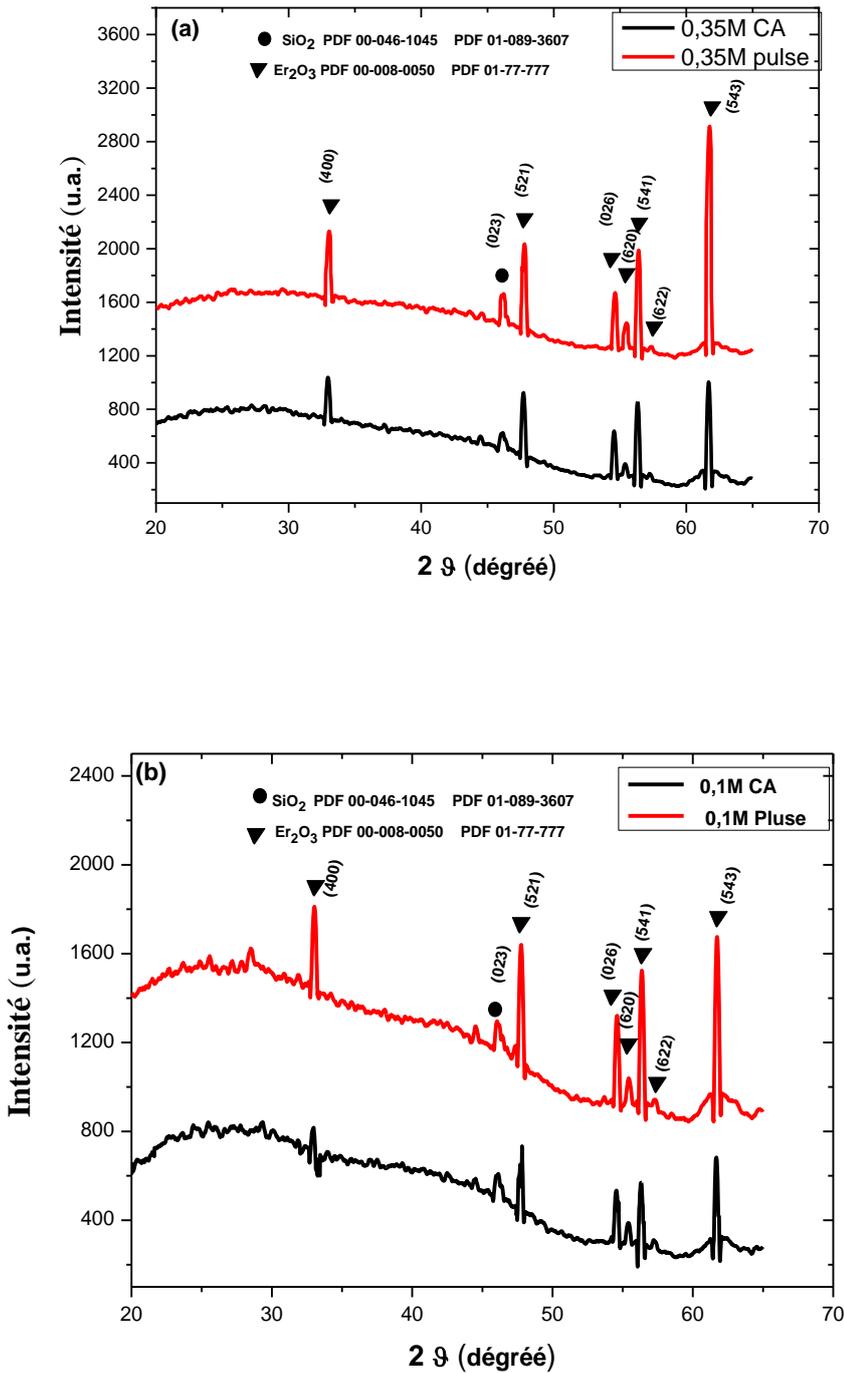


Figure 3.11 : Diagrammes de DRX de l' Er_2O_3 électrodéposé sur les nanofils de silicium par deux méthodes chronoampérométrie et pulsé dans des solutions de concentrations (a) 0.35M et (b) 0.1M avant recuit.

La figure 3.11 montre des diagrammes DRX de l' Er_2O_3 électrodéposé par pulsation et chronoampérométrie sur les nanofils de silicium dans deux solutions

de concentrations 0.35 M et 0.1 M avant recuit. Elle montre que les diagrammes DRX présentent les mêmes pics que dans le cas précédent. Les intensités des pics de diffraction montrent une certaine anisotropie dans la distribution des directions cristallographiques. Egalement, il est important de noter que le pic du plan (543) est plus intense par rapport aux autres pics.

Comme il peut être constaté, les pics de diffraction sont étroits ce qui suggèrent le bon caractère cristallin des couches d'Er₂O₃ déposés [214]. La taille moyenne des cristallites (D) d'Er₂O₃ déposé a été calculée à partir du pic de diffraction correspondant au plan (543) à l'aide de la formule de Scherrer:

$$D = \frac{K^2 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Où :

D est la taille des cristallites, **k** est un facteur de forme qui prend habituellement une valeur de 0,94, **λ** est la longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), **β** est la largeur à mi-hauteur (LMH, FWHM en anglais) et **θ** est l'angle de Bragg du pic correspondant au plan (543). Nous obtenons que la taille des grains d'Er₂O₃, pour les deux concentrations (0.35M et 0.1M), obtenue par électrodéposition pulsé (EP) est légèrement inférieure (6.35 nm et 5.54nm) à celle des grains déposés par électrodéposition direct (ED) (8.80nm et 7.33nm).

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les protocoles expérimentaux utilisés pour la préparation des nanofils de silicium et le dépôt d'Er₂O₃ sur les nanofils de silicium. Les méthodes utilisées sont simples à mettre en œuvre et non coûteuses. Pour la formation des nanofils de silicium, nous avons utilisé une méthode de gravure chimique assistée par Ag, tandis que pour le dépôt d'Er₂O₃ nous avons utilisé deux méthodes électrochimique : chronoampérométrie et pulsé. Nous avons montré que la formation des nanofils de silicium a été uniforme sur toute la surface du silicium et que le dépôt d'Er₂O₃ a été conforme où les nanofils ont été totalement recouvert par le dépôt. L'analyse par EDX montre que le dépôt est constitué essentiellement d'oxygène et d'erbium. Cependant, l'analyse par DRX

montre que la phase formée est d' Er_2O_3 et sa qualité cristalline augmente par un recuit. Elle montre également que la quantité de dépôt augmente avec la concentration des ions d'erbium dans la solution. C'est pour cette raison, dans les expériences de la photocatalyse, nous utilisons les échantillons préparés à partir de la solution de concentration 0.35M.

Nous avons trouvé que la taille des grains d' Er_2O_3 électrodéposés d'une manière pulsée sur les nanofils de silicium (SiNFs) est supérieure à ceux électrodéposés d'une façon continue.

CHAPITRE 4

APPLICATION EN PHOTOCATALYSE HETEROGENE

4.1 Introduction

L'industrie qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante dans le milieu aquatique avec des rejets fortement contaminés par des polluants organiques. Compte tenu de l'impact négatif qu'ils peuvent causer dans les milieux naturels, leurs traitements restent un défi majeur. D'autant qu'il existe des polluants qui ne sont pas facilement biodégradables en raison de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques, et pour cette raison, les effluents aqueux contenant ces polluants nécessitent un traitement spécifique. Parmi toutes les techniques de traitement possibles des effluents aqueux contaminés, les processus d'oxydation avancés (POA) apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une minéralisation totale des polluants en association avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent. Ces procédés reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en CO_2 et H_2O . Un de ces procédés d'oxydation est la photocatalyse hétérogène qui apparaît comme l'un des procédés les moins onéreux à mettre en œuvre pour conduire à la minéralisation des polluants organiques.

Le développement de nouvelle génération de photocatalyseurs, sous forme de matériaux nanostructurés et/ou nanocomposites, efficaces sous irradiation dans le domaine ultraviolet et visible permettrait d'utiliser de manière plus rationnelle l'énergie et d'apporter ainsi des solutions à de nombreux problèmes environnementaux.

Dans ce chapitre nous présentons l'effet ou l'activité catalytique de l'oxyde d'erbium électrodéposé sur les nanofils de silicium ($\text{Er}_2\text{O}_3\text{-SiNFs}$) pour la dégradation du colorant bleu méthylène (BM) sous obscurité aussi bien sous irradiation de la lumière UV et visible. Le processus de dégradation de BM a été suivi par la spectrophotométrie UV-vis en fonction du temps. Aussi le processus de la photolyse, i.e. sans présence du photocatalyseur, a été étudié sous irradiation

de la lumière UV et visible. Enfin, les surfaces après les processus de la photodégradation ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), diffraction des rayons X (DRX). Cependant, la solution de BM a été caractérisée par carbone organique total (COT).

4.2 Expérience de dégradation du bleu méthylène (BM) :

La réaction de dégradation photocatalytique a été réalisée dans une cuve en quartz contenant 2 ml d'une solution aqueuse de bleu méthylène (BM) de concentration initiale $C_0=5 \times 10^{-6}$ mol/L dans lequel l'échantillon de nanofils de silicium a été immergé. La solution a été irradiée avec de la lumière UV et visible sans agitation à température ambiante pendant 210 min. La solution a été analysée à l'aide du spectrophotomètre UV-Vis à des intervalles de temps réguliers afin de déterminer la concentration du BM et suivre son évolution en fonction du temps.

4.2.1 Préparation de nanofils de silicium :

L'élaboration des échantillons de nanofils de silicium et l'électrodéposition d'oxyde d'Erbium sur les nanofils de silicium ont été réalisées selon les étapes décrites dans le chapitre 3 (**Parties 3.2, 3.3**). Les images MEB des échantillons sont représentées dans le chapitre III dans les **figures: 3.5, 3.6 et 3.7**.

4.2.2 Absorption UV-Visible du BM

La **figure 4.1** représente le spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse du BM avec une concentration initiale $C_0= 5 \times 10^{-6}$ mol/L. Le spectre d'absorption UV-vis de BM présente un pic d'absorption intense à 664 nm.

L'efficacité de la photodégradation peut être déterminée en suivant l'évolution de l'intensité d'absorption de ce pic qui est caractéristique du BM en fonction du temps d'irradiation. Son intensité est proportionnelle à la concentration de la solution (loi de Beer-Lambert).

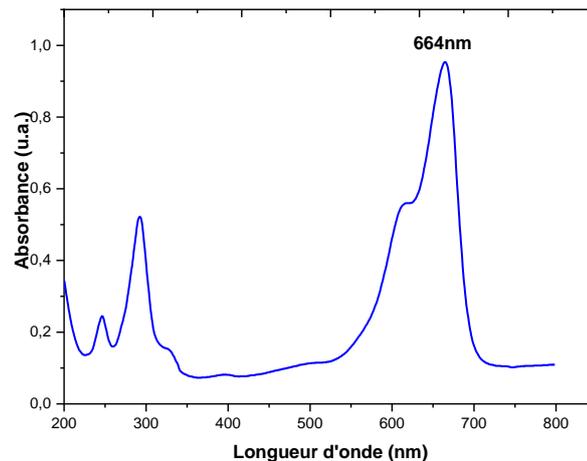


Figure 4.1 : Spectre d'absorption UV-Vis du bleu méthylène (BM) à une concentration initiale $C_0 = 5 \times 10^{-6}$ mol/L.

4.3 Photolyse

Avant de procéder à l'étude de l'efficacité photocatalytique de l' Er_2O_3 électrodéposé sur les nanofils de silicium pour la dégradation du BM, on doit d'abord étudier la dégradation du BM sous irradiation à la lumière UV et visible sans la présence du photocatalyseur (photolyse).

4.3.1 Photodégradation de BM sous irradiation à la lumière UV et visible

Les **figures 4.2** et **4.3** montrent l'évolution en fonction du temps d'irradiation à la lumière UV et visible du spectre d'absorption UV-Vis du BM en absence d'un photocatalyseur. La concentration initiale du BM est de 5×10^{-6} mol. L^{-1} . Elles montrent que l'intensité du pic d'absorption à 664 nm diminue plus rapidement dans le cas d'irradiation à la lumière visible que pour l'autre cas. Cela signifie que la dégradation est plus rapide sous irradiation à la lumière visible. En effet, on obtient un taux de dégradation de 99% après 210 min d'irradiation à la lumière visible (**Fig. 4.3**). Cette valeur est très supérieure à celle obtenue dans le cas d'irradiation aux UV (28 %) (**Fig. 4.2**). Cela peut être attribué au blanchiment de BM lui-même par absorption de la lumière visible [215]. Ce processus de décoloration pourrait être expliqué par la disparition progressive de la bande la plus intense située dans le visible (664 nm) et des deux autres, fixées à 247 et à 290 nm et qui sont caractéristiques des transitions dans les cycles aromatiques π

$\rightarrow\pi^*$ et $n\rightarrow\pi^*$. Par ailleurs, ce processus pourrait être lié également à la destruction progressive du système conjugué, responsable de la coloration.

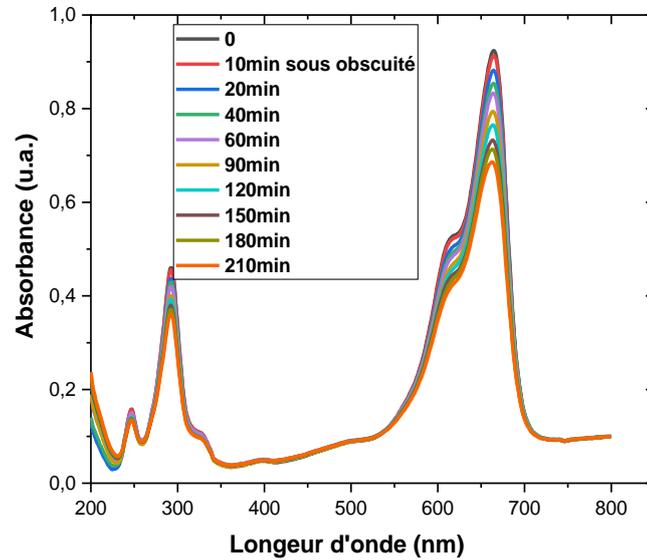


Figure 4.2 : Evolution en fonction du temps d'irradiation aux UV du spectre d'absorption UV-vis du BM en absence d'un photocatalyseur.

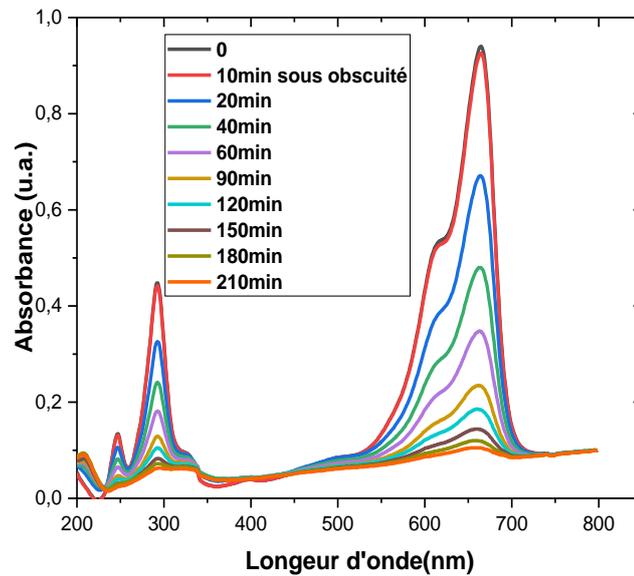
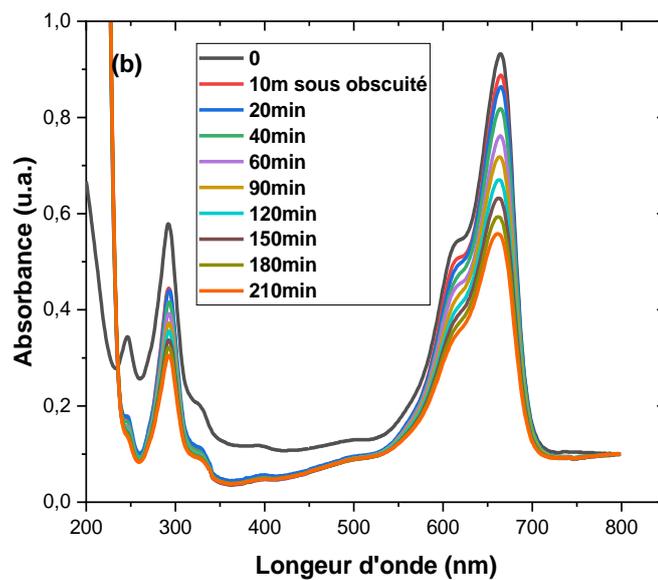
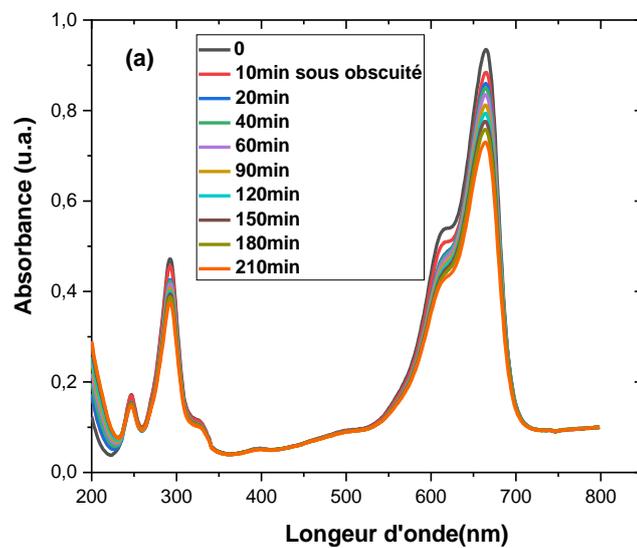


Figure 4.3: Evolution en fonction du temps d'irradiation à la lumière visible du spectre d'absorption UV-Vis du BM en absence d'un photocatalyseur.

4.4 Activité photocatalytique des nanofils de silicium modifiés par l'Er₂O₃ sous irradiation UV

La **figure 4.4** présente l'évolution du spectre d'absorption UV-Vis en fonction du temps d'irradiation aux UV du BM en présence des SiNFs modifiés avec Er₂O₃ par deux solutions de concentrations 0.1 M (**a et b**) et 0.35M (**c et d**) avec (**a et c**) et sans recuit (**b et d**).



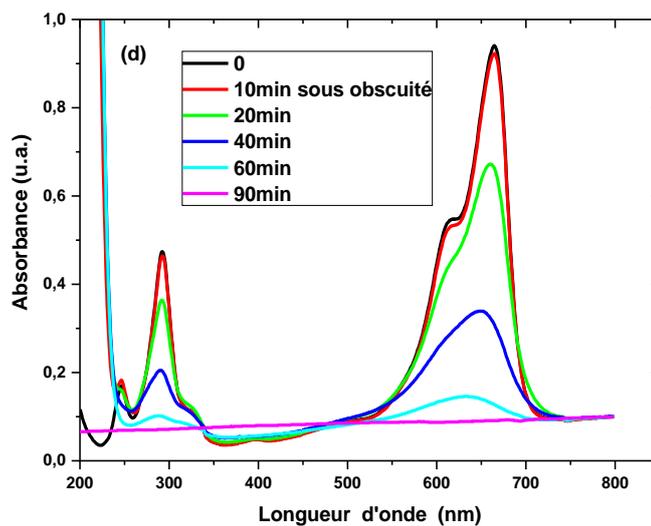
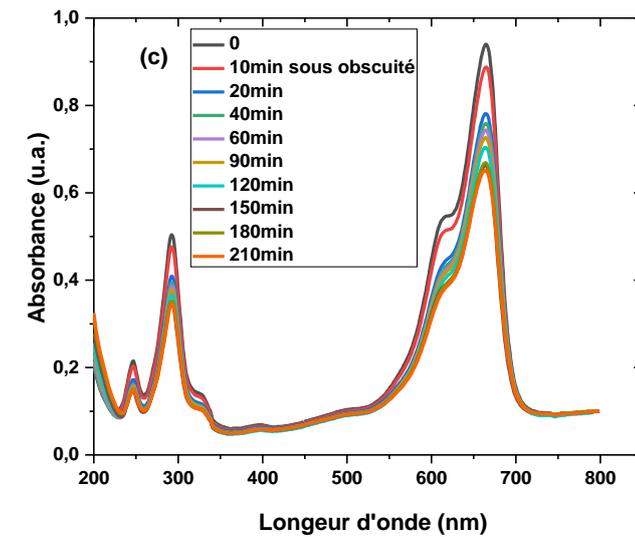


Figure 4.4 : Evolution du spectre d'absorption UV-Vis en fonction du temps d'irradiation aux UV du BM en présence des SiNFs modifiés avec Er_2O_3 par deux solutions de concentrations 0.1 M (a et b) et 0.35M (c et d) avec recuit (a et c) et sans recuit (b et d). L'électrodéposition d' Er_2O_3 a été effectuée à - 2,17 V vs l'électrode Ag/AgCl pendant 620 s.

Avant les expériences d'irradiation, les solutions du BM dans lesquelles le photocatalyseur est immergé ont été maintenues dans l'obscurité pendant 10 min pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Comme on peut le voir à partir de les

figures 4.4 et 4.5 qu'être maintenu dans l'obscurité pendant 10 min ne provoque presque aucune réduction de l'intensité du pic d'absorption.

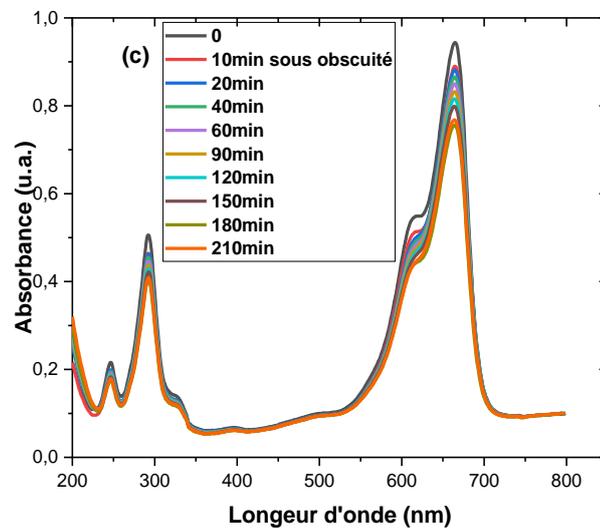
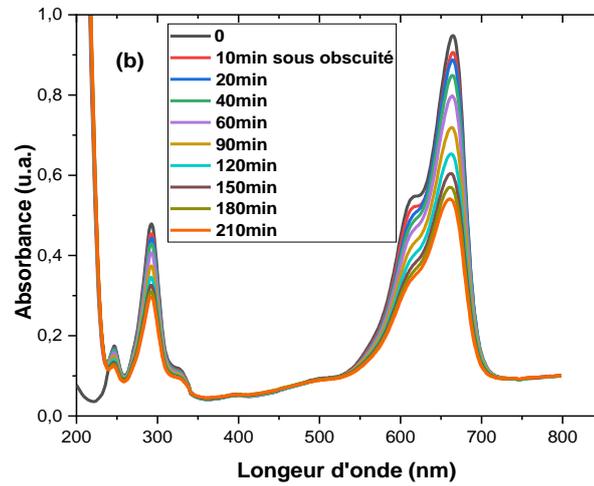
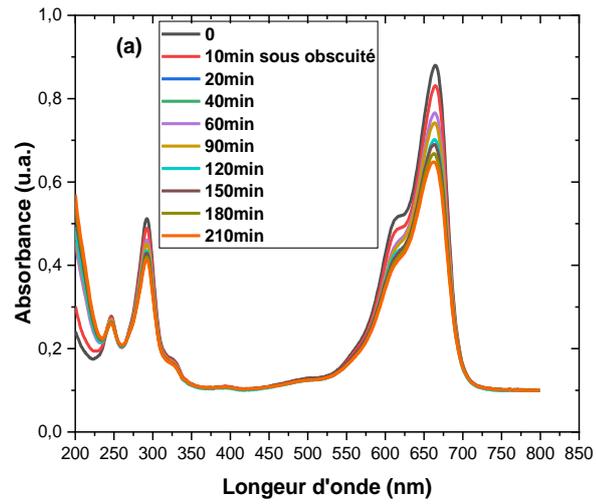
La figure 4.4a montre que l' Er_2O_3 électrodéposé sur les nanofils de silicium à partir de la solution de concentration 0.1 M et qui a subi un recuit a une faible efficacité catalytique. En effet, l'intensité du pic d'absorption diminué légèrement après 210 min d'irradiation où un taux de dégradation de 24% a été obtenu. Un recuit thermique n'a pas permis d'améliorer mais plutôt a réduit l'activité photocatalytique comme il peut être observé sur la **figure 4.4.b** où un taux de dégradation de 45% a été déterminé pour le photocatalyseur sans recuit. Cette valeur est nettement supérieure à celle de l'échantillon avec recuit.

Ce comportement a une relation avec la cristallisation d' Er_2O_3 qui nécessite une étude plus approfondie pour l'expliquer.

Cependant en présence de l'échantillons des nanofils de silicium modifiés avec l' Er_2O_3 par la solution de la concentration 0.35M et qui a subi un recuit a une faible efficacité catalytique. En effet, l'intensité du pic d'absorption diminué légèrement après 210 min d'irradiation où un taux de dégradation de 35 % a été obtenu (**figure 4.4.c**). Dans le cas sans recuit, un taux de dégradation complète de 100% a été obtenu après 90 min d'irradiation sous lumière UV comme le montre la **figure 4.4.d**.

En comparant les **figures 4.4.b et 4.4.d**, on constate que l'augmentation de la concentration de la solution de l'électrodéposition d' Er_2O_3 améliore l'efficacité photocatalytique. En effet le taux de dégradation a augmenté de 45% à 100% quand la concentration de la solution a augmenté de 0.1 M à 0.35 M. Cette amélioration peut être due à la grande quantité d' Er_2O_3 déposé pour le cas de la concentration de 0.35 M.

La figure 4.5 montre l'évolution du spectre d'absorption UV-Vis en fonction du temps d'irradiation aux UV du BM en présence des SiNFs modifiés avec l' Er_2O_3 par deux solutions de concentrations 0.1 M (**a et b**) et 0.35M (**c et d**) avec (a et c) et sans recuit (b et d). L'électrodéposition d' Er_2O_3 a été effectuée par 5 pulsations à - 2,17 V vs l'électrode Ag/AgCl. Les durées de chaque pulsation et globale sont respectivement 40 s et 420 s.



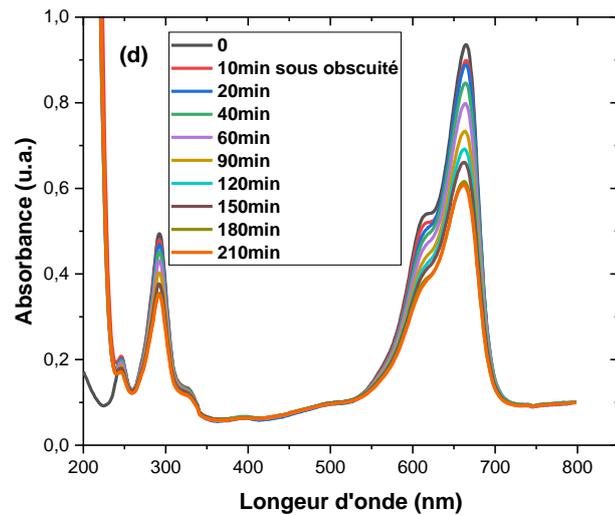


Figure 4.5 : Evolution du spectre d'absorption UV-Vis en fonction du temps d'irradiation aux UV du BM en présence des SiNFs modifiés avec Er_2O_3 par deux solutions de concentrations 0.1 M (a et b) et 0.35M (c et d) avec (a et c) et sans recuit (b et d). L'électrodéposition d' Er_2O_3 a été effectuée par 5 pulsations à - 2,17 V vs l'électrode Ag/AgCl pendant 420 s. La durée de chaque pulsation est de 40 s.

En comparant les **figures 4.5a** et **4.5c** avec respectivement **4.5b** et **4.5d**, on constate que le recuit thermique dégrade l'activité photocatalytique de l' Er_2O_3 comme dans le cas précédent. Les taux de dégradation des échantillons élaborés dans les solutions de concentrations 0.1 M et 0.35 M passent respectivement de 30% à 48 % et de 21 % à 39 % après qu'ils subissent un recuit thermique. Contrairement au cas précédent, l'augmentation de la concentration de la solution de l'électrodéposition de 0.1M à 0.35 M en train une légère diminution de l'activité photocatalytique, (**figures 4.5a, 4.5b, 4.5c et 4.5d**). En effet, pour les échantillons sans recuit, le taux de gradation diminué de 48% à 39 % lorsque la concentration de la solution de l'électrodéposition augmente respectivement de 0.1 M à 0.35 M.

4.5 Activité photocatalytique des nanofils de silicium modifiés par l' Er_2O_3 sous irradiation UV et Visible

Comme mentionné ci-dessus, les expériences de la photocatalyse ont été effectuées sous irradiation de la lumière UV et visible.

Les **figure 4.6** et **figure 4.4.d** montrent l'évolution en fonction du temps d'irradiation à la lumière visible et UV du spectre d'absorption UV-Visible du BM avec une concentration initiale de 5×10^{-6} mol.L⁻¹ en présence des photocatalyseurs. Ces derniers sont des nanofils de silicium modifiés avec Er₂O₃ par une solution de concentration 0.35M pendant 620s et qui n'ont pas subi un recuit thermique. L'électrodéposition a été effectuée à -2.17 V vs (Ag/AgCl).

On remarque qu'une diminution de l'absorbance des bandes caractéristiques des groupements chromophores à 664 nm, mais également des cycles aromatiques qui apparaissent entre 247 et 290 nm de manière significative au fur et à mesure que le temps d'irradiation à la lumière visible ou UV augmente.

Cela signifie que le processus de décoloration est rapide. Avant les expériences d'irradiation, les solutions du BM dans lesquelles le photocatalyseur est immergé ont été maintenues dans l'obscurité pendant 10 min pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Comme on peut le voir à partir des **figure 4.6** et **figure 4.4.d**, qu'être maintenu dans l'obscurité pendant 10 min ne provoque presque aucune réduction de l'intensité du pic d'absorption. Cependant, l'irradiation par UV ou la lumière visible conduit à une réduction significative de l'intensité du pic BM, comme le montre les **figure 4.6** et **figure 4.4.d**.

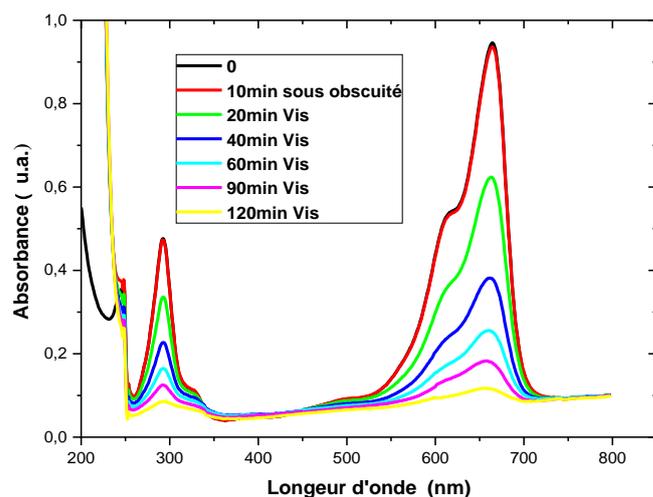


Figure 4.6. Evolution du spectre absorption UV-Vis en fonction du temps d'irradiation à la lumière visible de la solution du BM en présence des nanofils de silicium modifiés d'Er₂O₃ par une solution de concentration de 0.35 M. Le

photocatalyseur n'a pas subi un recuit thermique et l'électrodéposition a été effectuée à - 2,17 V vs l'électrode Ag / AgCl pendant 620 s.

4.5.1 Cinétique de la photodégradation du BM sous irradiation UV-visible

La **figure 4.7** montre la cinétique de la photodégradation du BM en présence de SiNFs revêtus d'Er₂O₃ comme photocatalyseurs pour différents cas en utilisant l'irradiation UV (a) et visible (b). Le taux de dégradation a été déterminé à partir des spectres d'absorption UV-visible.

La **figure 4.7a** montre que la photolyse mène à un taux de dégradation aussi faible que 28% après 210 min d'irradiation à la lumière UV. Une légère amélioration de l'activité photocatalytique a été observée lorsque les SiNFs non modifiés ont été immergés dans la solution où une dégradation de 42% a été enregistrée. Cependant, la présence des SiNFs revêtus d'Er₂O₃ dans la solution du MB pendant 210 min sous obscurité conduit à une décolorisation de 21%. Cela peut être attribué à l'adsorption des molécules du BM sur les sites actifs de la surface de l'échantillon. Une photodégradation complète (100 %) de BM a été obtenue lorsque les SiNFs revêtues d'Er₂O₃ ont été utilisées comme photocatalyseur et 90 min d'irradiation aux UV, ce qui est principalement attribué à la forte photoabsorption et à la diffusion de la lumière par les nanofils de silicium. Ces résultats sont comparables à ceux de la littérature pour les cas de ZnO et TiO₂ utilisés comme photocatalyseurs. En effet, une dégradation de 80% de MB avec une concentration initiale de $3,1 \times 10^{-7}$ M a été obtenue après 60 min d'irradiation aux UV en utilisant des nanofils de ZnO en tant que photocatalyseur [216].

Shimizu et al. ont constaté que l'addition d'H₂O₂ à la solution de BM avec une concentration de 3×10^{-4} M améliore l'activité photocatalytique du TiO₂ où un taux de dégradation de 95% a été obtenu après 60 min d'irradiation aux UV [217].

Comme le montre la **figure 4.7b**, la photolyse a permis d'avoir un taux de dégradation de 99% après 210 min d'irradiation à la lumière visible. Cette valeur est supérieure à celle déterminée dans le cas de l'irradiation aux UV. Cela peut être attribué au blanchiment de BM lui-même par absorption de la lumière visible comme constaté dans la littérature [215]. On atteint la même valeur mais avec des

temps d'irradiation inférieures lorsque on utilise des nanofils de silicium modifiés et non modifiés avec l' Er_2O_3 comme photocatalyseurs (**figure 4.7b**). Cela signifie qu'ils ne jouent pas un rôle important dans le processus de dégradation sous irradiation à la lumière visible.

Cette étude montre que l'utilisation de l'irradiation UV permet d'avoir une efficacité de dégradation plus élevée que lorsqu'on utilise l'irradiation à la lumière visible.

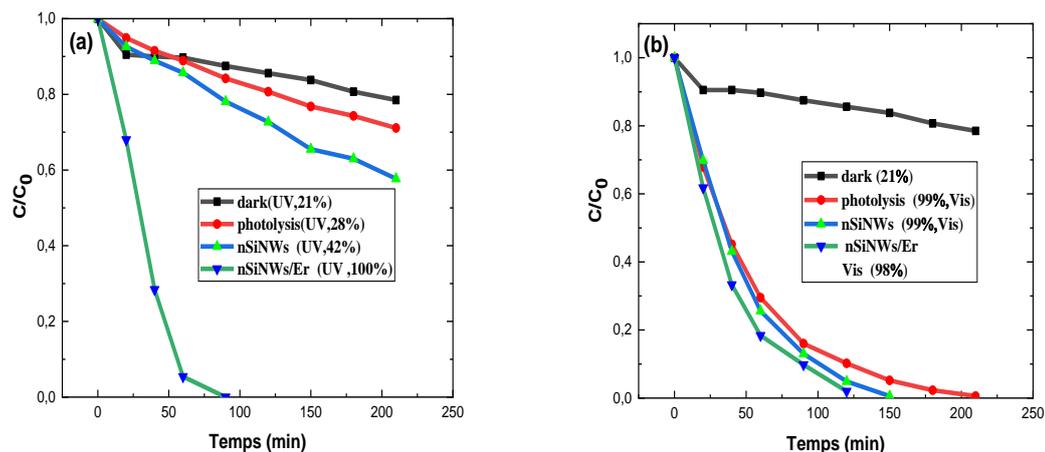


Figure 4.7. Évolution temporelle de la photodégradation du BM, de concentration initiale $5 \cdot 10^{-6} \text{M}$, en présence de SiNFs revêtus d' Er_2O_3 en tant que photocatalyseur pour différents cas en utilisant deux types d'irradiation : la lumière UV (a) et la lumière visible (b).

4.5.2 Réutilisabilité des nanofils de silicium modifiés par Er_2O_3 pour la photodégradation de BM sous irradiation UV et Visible

Figure 4.8 présente la variation du pourcentage de dégradation du BM (de concentration initiale $5 \times 10^{-6} \text{M}$) en fonction du nombre d'utilisation en présence de SiNFs revêtus d' Er_2O_3 comme photocatalyseur sous irradiations UV (a) et visibles (b). La durée de chaque cycle était de 120 min. Le pourcentage de la dégradation de la solution BM est estimé par l'équation suivante:

$$\tau = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (4.1)$$

Avec

τ : Le pourcentage de dégradation

C_0 : concentration initial

C_t : concentration après une irradiation pendant t

Il est important de signaler que le taux de dégradation, lorsqu'on utilise SiNFs revêtus d' Er_2O_3 , diminué d'une manière insignifiante de la valeur 99% à 98% lorsque le temps d'irradiation à la lumière visible passe respectivement de 150 min à 120 min. Cependant, l'irradiation avec les UV permet d'avoir un taux de dégradation de 100% (**Figure 4.8a**). Ces résultats indiquent que l'efficacité catalytique pour la photodégradation du BM est plus élevée dans le cas de la lumière UV. Ceci est attendu puisque Er_2O_3 absorbe les photons UV permettant la génération d'un nombre important des porteurs de charge. Naama et al. ont trouvé un résultat similaire pour la photodégradation de la tartrazine [218].

Le recyclage du photocatalyseur est un paramètre important pour réduire le coût du processus. Dans notre expérience, la stabilité de l'activité photocatalytique des SiNFs revêtus d' Er_2O_3 a été évaluée pour une concentration initiale bien déterminée de BM. La **figure 4.8a** montre que le taux de dégradation, dans le cas de l'irradiation avec les UV, diminué de 100% à 20 % lorsque le nombre de réutilisation passe respectivement de 1 à 4. Cette diminution peut être attribuée à l'instabilité du photocatalyseur causée par le lessivage de l' Er_2O_3 .

Dans le cas d'une irradiation par la lumière visible, des taux de dégradation de 98, 96, 94 et 94% ont été atteints après le premier, le deuxième, le troisième et le quatrième réutilisation (**figure 4.8b**). Les résultats montrent que le photocatalyseur est très stable. Cette haute performance peut être liée à la capacité de la lumière visible à dégrader les molécules BM comme indiqué ci-dessus.

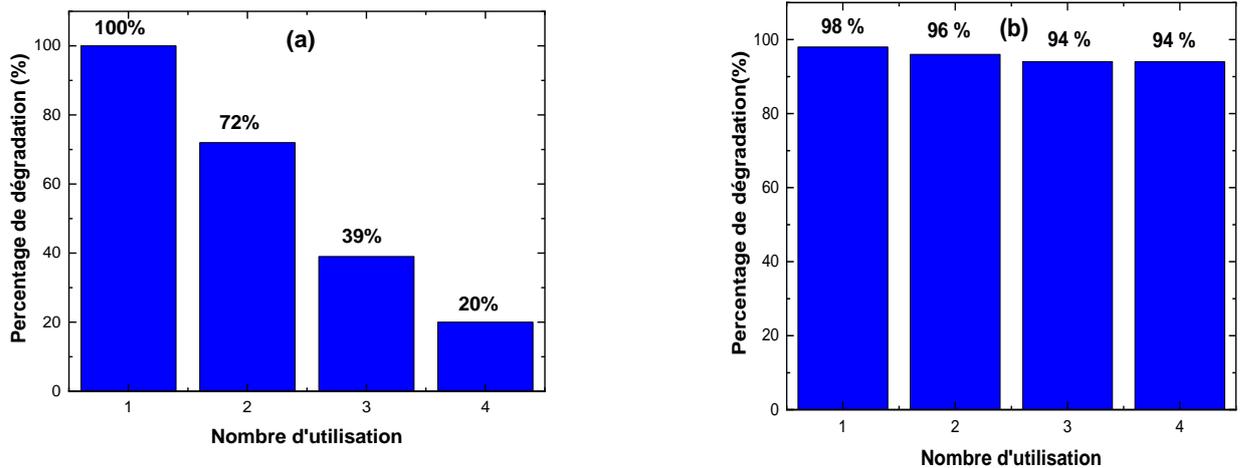
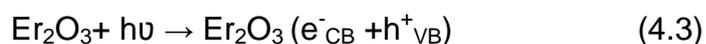


Figure 4.8 : Variation du pourcentage de la dégradation du BM en fonction du nombre d'utilisation en présence de SiNFs revêtus d' Er_2O_3 comme photocatalyseur sous irradiations UV **(a)** et visibles**(b)**. La durée de chaque cycle a été de 120 min.

4.6 Mécanisme de la photodégradation

Il est bien connu que d'oxyde d'erbium (Er_2O_3) à un gap supérieur à 4 eV. Par conséquent, il peut être utilisé comme photocatalyseur efficace et bénéfique sous éclairage UV [219].

Le mécanisme possible pour décrire la photodégradation BM sous irradiation par la lumière UV est illustré dans la **Figure 4.9**. Le colorant BM absorbe la lumière UV et devient excité (BM^*) (**Eq. (2)**) [220–222]. En outre, Er_2O_3 absorbe un photon de lumière UV conduisant à la génération des paires électron-trous (e^-/h^+) (**Eq. (4.3)**). Ainsi, l'électron peut se déplacer et oxyder l' O_2 adsorbé sur la surface du photocatalyseur (**Eq. (4.4)**), et produire un radical superoxyde ($\cdot\text{O}_2^-$) [223]. Pendant ce temps, le trou photogénéré dans Er_2O_3 peut aussi réagir facilement avec les molécules H_2O de la solution pour produire des radicaux $\cdot\text{OH}$ (**Eq. (4.5)**). Les anions radicaux superoxyde ($\cdot\text{O}_2^-$) et le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) dégradent les molécules BM en produits minéralisés, CO_2 et H_2O (**Eq. (4.6)**).



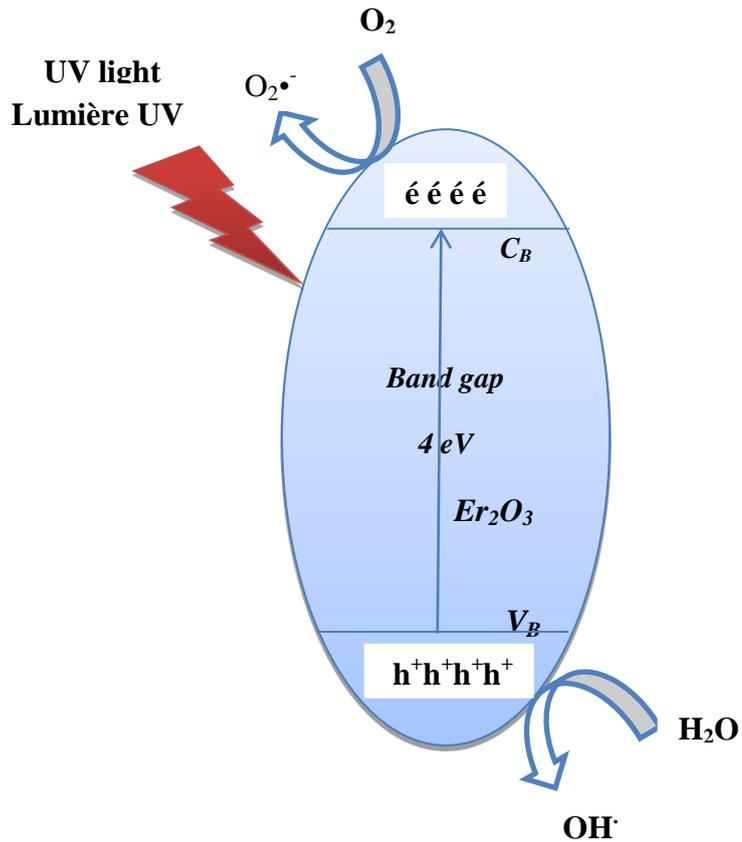
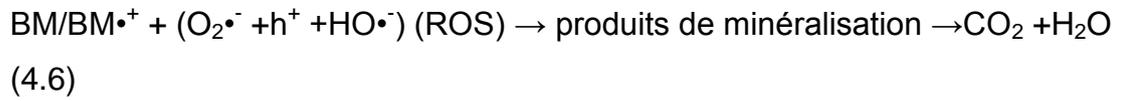
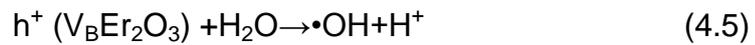
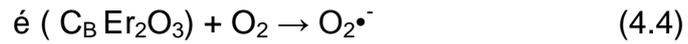


Figure 4.9. Schéma proposé pour la photodégradation du bleu de méthylène sous irradiation UV.

4.7 Caractérisation des surfaces irradiées

4.7.1 Caractérisation par MEB-EDX

La **figure 4.10** montre des images au MEB en plan **(a)** et en coupe transversale **(b)** d'une couche d' Er_2O_3 électrodéposée sur des nanofils de silicium dans une solution de nitrate d'erbium de concentration 0.35 M à -2,17 V vs électrode Ag / AgCl par chronoampérométrie pendant 620s sans recuit et après un test photocatalytique .

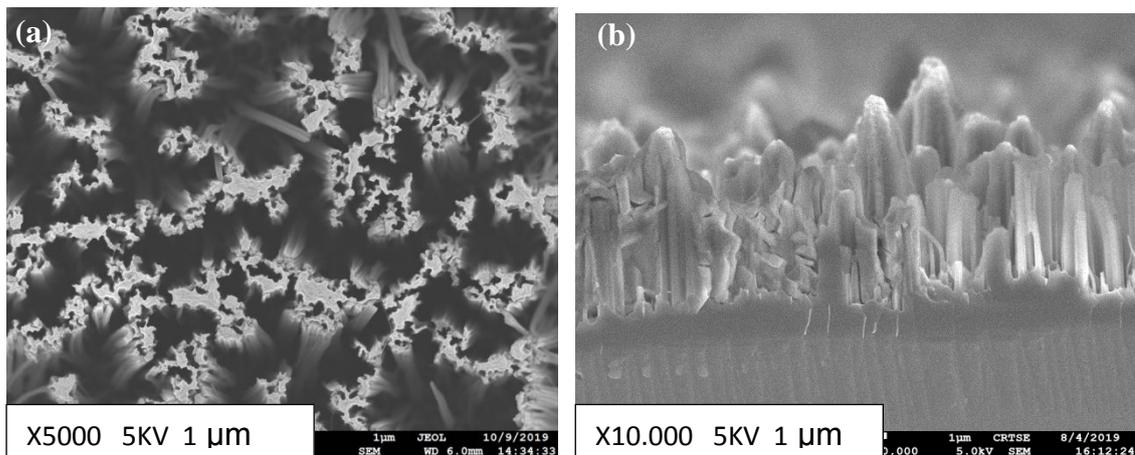


Figure 4.10 images au MEB en plan **(a)** et en coupe transversale **(b)** et **(c)** spectre EDX d' une couche d' Er_2O_3 électrodéposée sur des nanofils de silicium dans une solution de nitrate d'erbium de concentration 0.35 M à -2,17 V vs

électrode Ag / AgCl par chronoampérométrie pendant 620s sans recuit et après un test photocatalytique .

Les images MEB ne montrent pas de différence ni en surface ni à la longueur du revêtement après le test photocatalytique (**Fig.4.10 a et b**). Nous notons également la présence d'Erbium sur les nanofils de silicium comme dans le cas précédent (sans recuit et avant test photocatalytique (**Fig.3.7.a et b**)) comme le montre le spectre EDX (**Fig. 4.9 c**).

4.7.2 Caractérisation par DRX

Les spectres DRX des nanofils de silicium modifiés par Er_2O_3 en utilisant une solution de concentration de 0.35 M sans recuit obtenus avant et après l'expérience de photodégradation (fig. 4.10) présentent des intenses pics qui correspondent aux plans de diffraction (541), (521), (026), (620) et (543) de la phase Er_2O_3 . Ces pics se situent presque dans les mêmes positions que celles correspondant à l'oxyde de silicium. On peut observer que d'autres pics moins intenses apparaissent à $29,4^\circ$, $34,07^\circ$ et $57,25^\circ$ qui correspondent respectivement aux plans (222), (400) et (622) de diffraction de l' Er_2O_3 et à $25,9^\circ$ et $44,34^\circ$ attribués au SiO_2 . Comme il peut être observé, il n'y a pas un changement important dans le spectre après le test photocatalytique indiquant qu'il n'y a pas un changement dans la structure cristalline de l' Er_2O_3 . Donc on peut conclure que ce type de photocatalyseur a une très bonne stabilité.

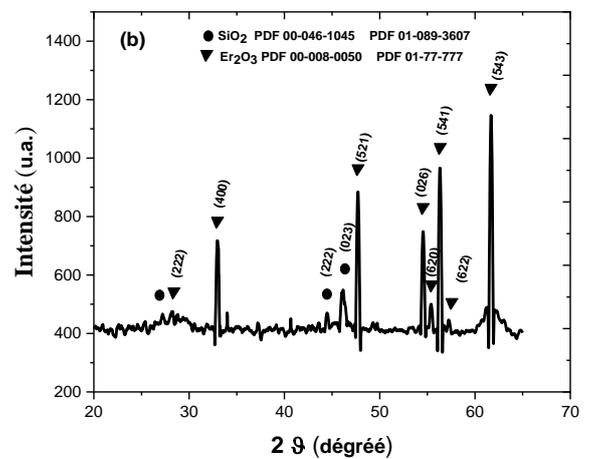
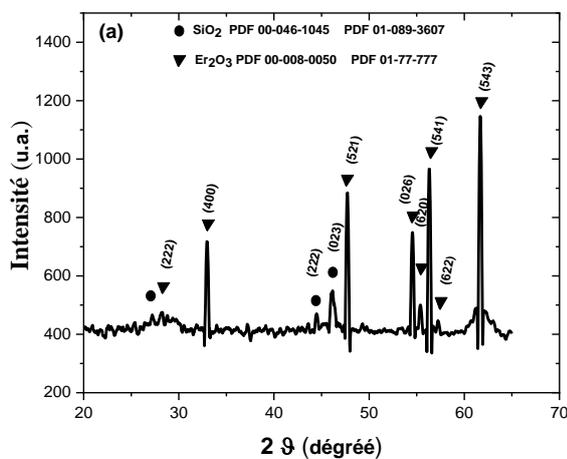


Figure 4.11. Diffractogrammes de DRX des nanofils de silicium modifiés par Er_2O_3 en utilisant une solution de concentration de 0.35 M sans recuit avant **(a)** et après **(b)** le processus photocatalytique.

4.7.3 Caractérisation par carbone organique total (COT)

L'objectif principal de l'acte photocatalytique est la minéralisation totale du polluant organique en le convertissant en CO_2 , H_2O et sels minéraux, et non pas seulement de le dégrader en sous-produits plus ou moins non polluants. A cet égard, si la décoloration de la solution de l'BM est un bon indicateur de l'avancement de la réaction photocatalytique, l'abattement de ce réactif qui en est déduit ne renseigne pas sur l'avancement de la minéralisation. A cet effet, le suivi du carbone organique total (COT) au cours des essais de photocatalytiques s'avère très important. Pour répondre à la question : s'agit-il d'une décoloration ou d'une minéralisation de la solution d'BM ?

La **Figure 4.12** montre le taux de minéralisation du BM, obtenus après les réactions de photodégradation du BM en présence des SiNFs revêtus d' Er_2O_3 sous irradiation de lumière UV pendant 90 min. On peut observer que presque 100 % du BM a été minéralisé. Alors qu'une valeur de COT de 72 mg/l a été obtenue pour la solution du bleu méthylène (BM) avant le processus de la photocatalyse. Ces résultats indiquent que la plupart du BM a été minéralisé par le procédé photocatalytique.

Les résultats d'efficacité de dégradation peuvent être expliqués par le fait que le mécanisme d'excitation de catalyseur est basé sur la photosensibilité entre le bleu méthylène (BM) et le SiNFs revêtus en Er_2O_3 [224].

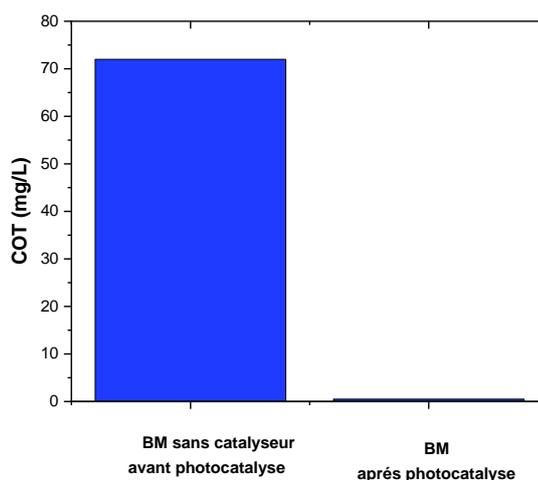


Figure 4.12 Efficacité du COT pour l'élimination du BM avant et après le processus photocatalytique de 90min d'irradiation UV.

4.7.4. Conclusion

Une méthode électrochimique simple a été utilisée pour déposer l'oxyde d'erbium sur les SiNFs. L'analyse par MEB montre que le dépôt a été uniforme sur les nanofils de silicium. Les techniques EDX et DRX révèlent que le dépôt n'a été que de l'oxyde d'erbium (Er_2O_3) et le recuit thermique améliore sa cristallinité. Il a été constaté que les échantillons présentaient une bonne photoactivité catalytique pour la dégradation du MB. En effet, une dégradation totale du colorant MB a été obtenue après 90 min d'irradiation UV et une dégradation de 98% a été obtenue après une irradiation à la lumière visible pendant 120 min. De plus, il a été constaté que ces échantillons présentent une bonne stabilité en cas d'irradiation en lumière visible. Cependant, pour le cas de l'irradiation UV, le rendement photocatalytique diminue en fonction du nombre de réutilisation qui peut être attribué à la lixiviation de l' Er_2O_3 . Les résultats fournis dans ce travail sont très prometteurs pour que ce type d'échantillon puisse être utilisé comme photocatalyseur efficace pour la dégradation du MB.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les nanostructures 1D, particulièrement les nanofils ont connu un véritable essor ces dernières années, et de nouvelles voies de recherche se sont développées. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse dont l'objectif était d'élaborer des nanofils de silicium par une gravure chimique assistée par un métal et leurs modifications par l' Er_2O_3 en utilisant des méthodes électrochimiques chronoampérométrie et pulsé. Ces structures ont été appliquées comme photocatalyseurs pour la dégradation d'un colorant organique en l'occurrence le bleu méthylène.

Dans un premier temps, nous avons abordé l'étude bibliographique qui a été scindée en deux parties. La première partie a été consacrée à un rappel théorique sur les deux approches, bottom-up (ascendante) et top-down (descendante) et les techniques qui permettent de fabriquer des nanostructures de semiconducteurs. Nous avons choisi à utiliser la gravure chimique assistée par un métal en une et à deux étapes qui fait partie de l'approche top-down, car c'est une technique simple, rapide, efficace et économique pour l'élaboration des nanofils de silicium avec un rapport surface/volume élevé.

Puisque notre travail consiste à étudier à la photodégradation d'un polluant organique, la deuxième partie a été dédiée entièrement à des rappels généraux sur la photocatalyse hétérogène.

Dans un second temps, nous avons entamé l'étude sur l'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en deux étapes. Aussi bien la modification des nanofils de silicium par un dépôt d' Er_2O_3 en utilisant deux méthodes électrochimiques à savoir chronoampérométrie classique et pulsés. Nous avons montré que la formation des nanofils de silicium a été uniforme sur toute la surface du silicium et que le dépôt d' Er_2O_3 a été conforme où ils ont été totalement recouverts par le dépôt. L'analyse par EDX montre que le dépôt est constitué essentiellement d'oxygène et d'erbium. Cependant, l'analyse par DRX montre que la phase formée est d' Er_2O_3 et sa qualité cristalline augmente après un recuit thermique. Elle montre également que la quantité de dépôt augmente

avec la concentration des ions d'erbium dans la solution. C'est pour cette raison, dans les expériences de la photocatalyse, nous avons utilisé les échantillons préparés à partir de la solution de concentration 0.35M.

Nous avons mis en évidence que la taille des grains d' Er_2O_3 électrodéposés par le mode pulsé est supérieure à ceux électrodéposés d'une manière continue.

Dans le dernier chapitre nous avons montré que les échantillons préparés présentaient une bonne photoactivité catalytique pour la dégradation du MB. En effet, une dégradation totale du colorant MB a été obtenue après 90 min d'irradiation UV et une dégradation de 98% a été obtenue après une irradiation à la lumière visible pendant 120 min. De plus, il a été constaté que ces échantillons présentent une bonne stabilité pour le cas d'irradiation en lumière visible. Cependant, pour le cas de l'irradiation UV, le rendement photocatalytique diminue en fonction du nombre de réutilisation qui peut être attribué à la lixiviation de l' Er_2O_3 . Les résultats fournis dans ce travail sont très prometteurs pour que ce type d'échantillon puisse être utilisé comme photocatalyseur efficace pour la dégradation du MB. Nous avons aussi confirmé que les photocatalyseurs étudiés sont légèrement plus actifs sous irradiation UV que sous lumière visible.

PERSPECTIVES

En perspectives, nous envisageons :

- utiliser les échantillons élaborés pour une autre application (réaliser des supercapacités).
- étudier d'autres polluants organiques.

APPENDICE A
LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SYMBOLES

1D : Unidimensionnelle

Ag⁺: ion argent

AgNO₃: Nitrate d'argent

Cm : Centimètre

DRX : Diffraction des Rayons X

EDI : Eau Désionisée

H₂O₂: Peroxyde d'hydrogène

H₂SO₄: Acide sulfurique h+

HCl : Acide chlorhydrique

HF: Acide fluorhydrique

HNO₃: Acide nitrique

L : litre

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

Min : Minute

mL : Millilitre

Nm : Nanomètre

SiF₆⁻²: Ion hexafluorosilicique

SiNFs : nanofils de silicium

SiO₂ : Dioxyde de silicium

CdS : Sulfure de cadmium

VB : Trou dans la bande de valence

CV : Voltamogrammes cycliques.

CA : chronoamperometrie

Ω : Ohm

JCPDS : Joint Committees on Powder Diffraction Standards

TiO₂ : Dioxyde de titane

UV : Ultra-Violet

VLS : Vapeur-Liquide-Solide

Vis: Visible

ZnO : Oxyde de zinc

COT : carbone organique total

Er₂O₃ : oxyde d'Erbium

BM : bleu méthylène

EP : électrodéposition pulsé

ED : électrodéposition direct

LMH : largeur à mi-hauteur

REFERENCE BIBLIOGRAPHIES

1. L. Yuanyuan , Y. Peng, Di. Junwei , «Electrochemical detection of Hg(II) ions based on nanoporous goldnanoparticles modified indium tin oxide electrodeYuanyuan», *Sensors and Actuators B* 220 (2015) 1086–1090.
2. B. Salhi, B. Gelloz, N. Koshida, G. Patriarche, R. Boukherroub, « Synthesis and photoluminescence properties of silicon nanowires treated by high pressure water vapor annealing», *Physica status Sol.idi (a)* 204 (2007) 1302- 1306.
3. A. M. Morales, C. M. Lieber, « A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires», *Science*, 279(1998)(5348)208-11.
4. D. P. Yu, Z. G. Bai, Y. Ding, Q. L. Hang, H. Z. Zhang, J. J. Wang, Y. H. Zou, W. Qian, G. C. Xiong, H. T. Zhou, and S. Q. Feng, «Nanoscale silicon wires synthesized using simple physical evaporation », *Applied Physics Letters* 72(1998) 3458.
5. Y. F. J. Zhang, « *Cryst. Growth* », 212 (2000) 115.
6. Hu. Jiangtao, T. W. Odom, M. C. Lieber, «Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes», *Accounts of Chemical Research*, 32 (1999) (5)435–445.
7. C. N. R. Rao, F. L. Deepak, G. Gundiah, A. Govindaraj, «Synthesis, Structural and Photophysical Properties of $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ Nanostructures Prepared by a Microwave Sintering Process», *Inorganic Nanowires. Progress in Solid State Chemistry*, 31(2003) 5-147.
8. P. R. Bandaru, P. Pichanusakorn, « An outline of the synthesis and properties of silicon nanowires », *semiconductor science & technology*25 (2010) 024003.
9. N. Barka, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 supporté », Thèse de doctorat de l'université d'Agadir (2008).
10. Z. Kang, C. H. A. Tsang, N. B. Wang, Z. Zhang, S. T. Lee, « Silicon quantum dots: a general photocatalyst for reduction, decomposition, and selective oxidation reactions » *journal of american chemical society* 129 (2007) 12090-12091.

11. Z. H. Chen, Y. B. Tang, Y. Liu, Z. H. Kang, X. J. Zhang, X. Fan, C. S. Lee, I. Bello, W. J. Zhang, S. T. Lee, « Dye degradation induced by hydrogen-terminated silicon nanowires under ultrasonic agitations », *journal of applied physics*, 105 (2009) 034307.
12. M. W. Shao, L. Cheng, X. H. Zhang, D. D. D. Ma, S. T. Lee, « Excellent photocatalysis HF- Treated silicon nanowires », *journal of american chemical society* 131 (2009) 17738-17739.
13. K. Peng, J. Hu, Y. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S. T. Lee, J. Zhu, « Fabrication of single crystalline silicon nanowires by scratching silicon surface with catalytic metal particles », *advanced functional materials* 16 (2006) 387-394.
14. A. Tischler, R. T. Collins, « On the relationship of porous and siloxane », *Solid State Commune* 84 (1992) 819.
15. S. Chavret, « Croissance et propriétés d'émission dans le visible de nanograins de silicium dans une matrice de silice: Analyse par éllipsométrie spectroscopique » Thèse de doctorat de l'Université de Caen (1999).
16. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons (1981).
17. F. Tounsi, « Microphone électrodynamique MEMS en technologie CMOS : étude modélisation et réalisation », Thèse de doctorat, institut polytechnique de Grenoble (2010).
18. B. Diop Ngom, « Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés optiques des nanorods d'oxyde de zinc dopé au tungstène préparés par ablation laser pulsé », Thèse de 3^{ème} cycle, spécialité science des matériaux, Université Cheikh Antadiop, Dakar (2009).
19. M. Bechelany, « Nouveau procédé de croissance de nanofils à base de SiC et de nanotubes de BN, étude des propriétés physiques d'un nanofil individuel à base de SiC », Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, (2006).
20. Rao, C. N. R., Deepak, F. L, Gundiah, G. and Govindaraj, A. « Synthesis, Structural and Photophysical Properties of Gd₂O₃:Eu³⁺ Nanostructures Prepared

by a Microwave Sintering Process», *Inorganic Nanowires. Progress in Solid State Chemistry* 31 (2003) 5-147.

21. P. R. Bandaru, P. Pichanusakorn, « An outline of the synthesis and properties of silicon nanowires», *Semiconductor Science and Technology* 25 (2010) 024003.

22. R. S. Wagner, W. C. Ellis, « Vapor liquid-solid mechanism of single crystal growth », *Applied Physics Letters* 4 (1964) 89.

23. E. I. Givargizov «Periodic instability in whisker growth», *Journal of Crystal Growth* 20 (1973) 217-226.

24. E. I. Givargizov « Fundamental Aspects of VLS Growth », *Journal of Crystal Growth* 31 (1975) 20-30.

25. K. Hiruma, T. Katsuyama, K. Ogawa, M. Koguchi, H. Kakibayashi, G.P. Morgan, «Quantum size microcrystals grown using organometallic vapor phase epitaxy», *Applied Physics Letters* 59(1991) 431.

26. M. Yazawa, M. Koguchi, K. Hiruma , « Heteroepitaxial ultrafine wirelike growth of InAs on GaAs substrates », *Applied Physics Letters* 58(1991) 1080-1082.

27. M. Yazawa, M. Koguchi, A. Muto, M. Ozawa, K. Hiruma, «Effect of one monolayer of surface gold atoms on the epitaxial growth of InAs nanowhiskers », *Applied Physics Letters* 61(1992) 2051

28. J. Westwater , D .P. Gosain, S. Tomiya, S. Usui, H. Ruda, «Growth of silicon nanowires via gold/silane vapor–liquid–solid reaction », *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 15(1997) 554

29. P. Yang, M. Fardy, R. Yan, «Semiconductor nanowire: what's next », *Nano Letters* 10 (2010) 1529-1536.

30. L. Leveau, « Etude de nanofils de silicium comme matériau d'électrode négative de batterie lithium-ion, Palaiseau », *Ecole polytechnique* (2015).

- 31.** T. Akiyama, A. J. Freeman, K. Nakamura, T. Ito, « Electronic structures and optical properties of GaN and ZnO nanowires from first principles », *Journal of Physics :Conference Series* 100 (2008) 052056.
- 32.** O. Fellahi, « Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal, caractérisation et application en photocatalyse hétérogène de l'oxyde de graphène, du chrome(IV) et de la rhodamine B » Thèse de doctorat de l'Université de Sétif, 2014.
- 33.** N .P. Dasgupta, J. Sun, C. Liu, S. Brittman, S. C. Andrews, J. Lim, H. Gao, R. Yan, P. Yang, 25th Anniversary Article: « Semiconductor Nanowires-Synthesis, Characterization, and Applications », *Advanced Materials* 26 (2014) 2137–2184.
- 34.** V. Schmidt, J. V. Wittemann, S. Senz, U. Gösele, « Silicon Nanowires: A Review on Aspects of their Growth and their Electrical Properties », *Advanced Materials* 21 (2009) 2681–2702.
- 35.** R. S. Wagner, W. C. Ellis, « Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth », *Applied Physics Letters* 4 (1964) 89.
- 36.** H. Nagayoshi, H. Nordmark, R. Holmestad, N. Matsumoto, S. Nishimura, K. Terashima, J. C. Walmsley, A. Ulyashin, « Silicon Whisker Growth Using Hot Filament Reactor with Hydrogen as Source Gas », *Jpn. Journal Applied Physics* 47 (2008) 4807–4809.
- 37.** Z. W. Pan, Z. R. Dai, L. Xu, S. T. Lee, Z. L. Wang, « Temperature-Controlled Growth of Silicon-Based Nanostructures by Thermal Evaporation of SiO Powders », *Journal Physical Chemistry B* 105(2001) 2507–2514.
- 38.** B. Fuhrmann, H. S. Leipner, H. R. Höche, L. Schubert, P. Werner, U. Gösele, « Ordered arrays of silicon nanowires produced by nanosphere lithography and molecular beam epitaxy », *Nano Letters* 5(2005) 2524–2527.
- 39.** Y. F. Zhang, Y. H. Tang, N. Wang, D. P. Yu, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, « Silicon nanowires prepared by laser ablation at high temperature », *Applied Physics Letters* 72 (1998) 1835–1837.

- 40.** A. T. Heitsch, D. D. Fanfair, H. Y. Tuan, B. A. Korgel, « Solution–Liquid–Solid (SLS) Growth of Silicon Nanowires», *Journal American Chemical Society* 130 (2008) 5436–5437.
- 41.** J. D. Holmes, K. P Johnston, R. C. Doty, B. A. Korgel, «Control of Thickness and Orientation of Solution-Grown Silicon Nanowires», *Science* 287(2000) 1471–1473.
- 29.** H.Y. Tuan, A. Ghezelbash, B.A. Korgel, « Silicon Nanowires and Silica Nanotubes Seeded by Copper Nanoparticles in an Organic Solvent», *Chemistry of Materials* 20 (2008) 2306–2313.
- 42.** Y. Cui, L. J. Lauhon, M. S. Gudixsen, J. Wang, C. M. Lieber, « Diameter-controlled synthesis of singlecrystal silicon nanowires», *Applied Physics Letters* 78(2001) 2214.
- 43.** V. Brouzet, B. Salem, P. Periwat, G. Rosaz, T. Baron, F. Bassani, P. Gentile, G. Ghibaudo, « Fabrication and characterization of silicon nanowire p-i-n MOS gated diode for use as p-type tunnel FET», *Applied Physics A* 121(2015) 1285–1290.
- 44.** G. J. Zhang, J. H. Chua, R. E Chee, A. Agarwal, S. M. Wong, «Label-free direct detection of MiRNAs with silicon nanowire biosensors», *Biosens. Bioelectron* 24(2009) 2504–2508.
- 45.** C. J. Chu, C. S. Yeh, C. K. Liao, L. C. Tsai, C. M. Huang, H. Y. Lin, J. J. Shyue, Y. T. Chen, C. D. Chen, «Improving Nanowire Sensing Capability by Electrical Field Alignment of Surface Probing Molecules», *Nano Letters* 13(2013) 2564–2569.
- 46.** N. Elfström, R. Juhasz, I. Sychugov, T. Engfeldt, A. E. Karlström, J. Linnros, «Surface Charge Sensitivity of Silicon Nanowires: Size Dependence», *Nano Letters* 7(2007) 2608–2612.
- 47.** K. J. Morton, G. Nieberg, S. Bai, S. Y. Chou, «Wafer-scale patterning of sub-40 nm diameter and high aspect ratio (>50:1) silicon pillar arrays by nanoimprint and etching», *Nanotechnology* 19(2008) 345301.

- 48.** Y. L Bunimovich, Y. S. Shin, W. S. Yeo, M. Amori, G. Kwong, J. R. Heath, « Quantitative real-time measurements of DNA hybridization with alkylated nonoxidized silicon nanowires in electrolyte solution », *Journal American Chemistry Society* 128(2006) 16323–16331.
- 49.** N. Singh, K. D. Buddharaju, S. K. Manhas, A. Agarwal, S. C. Rustagi, G. O. Lo, N. Balasubramanian, D. L. Kwong, « Si, SiGe Nanowire Devices by Top-Down Technology and Their Applications », *IEEE Trans. Electron Devices* 55(2008) 3107–3118.
- 50.** I. A. Shah, B. M. A. van der Wolf, W. J. P. van Enckevort, E. Vlieg, «Wet chemical etching of silicon (111): Etch pit analysis by the Lichtfigur method », *Journal of Crystal Growth* (2009) 1371.
- 51.** K. R. Williams, S. Member, K. Gupta, S. Member, M. Wasilik, «Etch Rates for Micromachining Processing-Part II », *Microelectromechanical* (2003) 761.
- 52.** I. Zubel, «Silicon Anisotropic Etching in Alkaline Solution III: On The Possibility of Spatial Structures Forming in The Course of Si (100) Anisotropic Etching in KOH and KOH +IPA Solutions », *Sensors and Actuators* (2000) 116.
- 53.** J. Jager, P. Noé, E. Picard, V. Calvo, E. Delamadeleine and E. Hadji, « Whispering gallery modes in Er-doped silicon-rich oxide toroidal microcavities on chip », in *Proceedings of the E-MRS 2008 Symposium C : Frontiers in Silicon-Based Photonics* 41 (2009) 1127.
- 54.** G. Y. Jung, E. Johnston-Halperin, W. Wu, Z. Yu, «Circuit fabrication at 17nm half-pitch by nanoimprint lithography », *Nanoletters*, 6 (2006) 351.47. J. J. Testa, M. A. Grela, M. I. Litter, *Langmuir* 17(2001) 3515.
- 55.** C. N. R. Rao, F. L. Deepak, G. Gundiah, A. Govindara, « Inorganic Nanowires », *Progress in Solid State Chemistry* 31(2003) 5-147.
- 56.** J. Zein. « Outil CAO pour microsysteme », Thèse de doctorat, institut national polytechnique de Grenoble (2003).
- 57.** W. Kurt, Kolasinski, « Silicon nanostructures from electroless electrochemical etching », *Current Opinion in Solid State and Materials Science* (2005) 73–83.

- 58.** J. S. Lee, N. H. Cho, «Nanostructural and photoluminescence features of nanoporous silicon prepared by anodic etching», *Applied Surface Science* 190(2002) 171–175.
- 59.** W. Kurt, Kolasinski, « Etching of silicon in fluoride solutions», *Surface Science* 603(2009) 1904–1911.
- 60.** X. Li, P. W. Bohn, « Metal assisted chemical etching in HF/H₂O₂ produces porous silicon », *Applied Physics Letters* 77 (2000) 2572.
- 61.** Z. P. Huang, T. Shimizu, S. Senz, Z. Zhang, X. X. Zhang, W. Lee, N. Geyer, U. Gosele, «Ordered arrays of vertically aligned [110] silicon nanowires by suppressing the crystallographically preferred <100> etching directions », *Nano letters* 9 (2009) 2519-2525.
- 62.** Z. P. Huang, X. X. Zhang, M. Reiche, L. F. Liu, W. Lee, T. Shimizu, S. Senz, U. Gosele, « Extended arrays of vertically aligned sub-10 nm diameter [100] Si nanowires by metal-assisted chemical etching », *Nano letters* 8 (2008) 3046-3051.
- 63.** H. Fang, Y. Wu, J. H. Zhao, J. Zhu, « Silver catalysis in the fabrication of silicon nanowires», *Nanotechnology* 17(2006) 3768-3774.
- 64.** Z.P. Huang, Y. Wu, H. Fang, N. Deng, T. L. Ren, J. Zhu, *Nanotechnology* 17 (2006) 1476.
- 65.** Z. P. Huang, H. Fang, J. Zhu, « Fabrication of silicon nanowire arrays with controlled diameter, length, and density », *Advanced Materials* 19 (2007) 744-748.
- 66.** K. Peng, J. Hu, Y. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S. T. Lee, J. Zhu, « Fabrication of silicon-crystalline of silicon nanowires by scratching a silicon surface with catalytic metal particles », *Advanced Functional Materials* 16 (2006) 387-394.
- 67.** K. Q. Peng, Y. Wu, H. Fang, X. Y. Zhong, Y. Xu, J. Zhu, *Angew*, « Uniform, axial orientation alignment of one-dimensional single-crystal silicon nanostructure arrays », *Angewandte Chemie International Edition* 44 (2005) 2737-2742.

- 68.** M. L. Zhang, K. Q. Peng, X. Fan, J. S. Jie, R. Q. Zhang, S. T. Lee, N. B. Wong, « Preparation of large-area uniform silicon nanowires through metal-assisted chemical etching », *Journal Physical Chemistry.C* 112 (2008) 4444-4450.
- 69.** S. Yae, Y. Kawamoto, H. Tanaka, N. Fukumuro, H. Matsuda, « Formation of porous silicon by metal particles enhanced chemical etching in HF solution and its application for efficient solar cells », *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 632-636.
- 70.** S. W. Chang, V. P. Chuang, S. T. Boles, C. A. Ross, C. V. Thompson, « Densely Packed Arrays of Ultra-High-Aspect-Ratio Silicon Nanowires Fabricated using Block-Copolymer Lithography and Metal-Assisted Etching », *Advanced Functional Materials* 19 (2009) 2495-2500.
- 71.** S. Chattopadhyay, P. W. Bohn, «Direct-write patterning of microstructured porous silicon arrays by focused-ion-beam Pt deposition and metal-assisted electroless etching», *Journal Applied Physics* 96 (2004) 6888.
- 72.** Y. Harada, X. L. Li, P. W. Bohn, R. G. Nuzzo, « Catalytic Amplification of the Soft Lithographic Patterning of Si. Nonelectrochemical Orthogonal Fabrication of Photoluminescent Porous Si Pixel Arrays », *Journal American Chemical Society* 123 (2001) 8709-8717.
- 73.** Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. de Boer, U. Gösele, « Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review », *Advanced Materials* 23 (2011) 285.
- 74.** T. Bryllert, L. E. Wernersson, L. E. Froberg, L. Samuelson, «Vertical High-Mobility Wrap-Gated InAs Nanowire Transistor », *IEEE Electron Device Letters* 27(2006) 323-325.
- 75.** V. Schmidt, H. Riel, S. Senz, S. Karg, W. Riess, U. Gösele, « Realization of a Silicon Nanowire Vertical Surround-Gate Field-Effect Transistor », *Small* 2(2006) 85 - 88.
- 76.** K. A. Dick, K. Deppert, L. S. Karlsson, W. Seifert, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, « Position-Controlled Interconnected InAs Nanowire », *Nano Letters* 6(2006) 2842.

- 77.** C. Thelander, T. Martensson, M. T. Björk, B. J. Ohlsson, M. W. Larsson, L. R. Wallenberg, L. Samuelson, « Single-electron transistors in heterostructure nanowires», *Applied physics letters* 83(2003) 2052-2054.
- 78.** C. Thelander, H. A. Nilsson, L. E. Jensen, L. Samuelson, «Nanowire single-electron memory», *Nano Letters* 5(2005) 635–638.
- 79.** E. D. Minot, F. Kelkensberg, M. van Kouwen, J.A. van Dam, L. P. Kouwenhoven, V. Zwiller, M. T. Borgström, O. Wunnicke, M. A. Verheijen, E. P. A. M. Bakkers, «Single Quantum Dot Nanowire LEDs», *Nano Letters* 7(2007) 367.
- 80.** M. A. Zimmler, J. Bao, F. Capasso, S. Muller, C. Ronning, «Laser action in nanowires: Observation of the transition from amplified spontaneous emission to laser oscillation», *Applied Physics Letters* 93(2008) 051101.
- 81.** J. Ristić, E. Calleja, A. Trampert, S. Fernández-Garrido, C. Rivera, U. Jahn, K. H. Ploog, «Columnar AlGaIn/GaN Nanocavities with AlN/GaN Bragg Reflectors Grown by Molecular Beam Epitaxy on Si(111) », *Physical Review Letters* 94(2005) 146102.
- 82.** M. S. Gudixsen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, C. M. Lieber, «Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics », *Nature* 415(2002) 617-620.
- 83.** Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C. M. Lieber, «Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species », *Science* 293(2001) 1289-1292.
- 84.** F. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X. Zhuang, C. M. Lieber, «Electrical detection of single viruses », *Proceedings of the National Academy of Sciences of USA*, 101(2004) 14017–14022.
- 85.** A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J. K. Yu, J. W. A. Goddard, J. R. Heath, « Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials», *Nature* 451(2008) 168- 171.

- 86.** J. Lee, S. Farhangfa, J. Lee, L. Cagnon, R. Scholz, U. Gösele, K. Nielsch, « Tuning the crystallinity of thermoelectric Bi_2Te_3 nanowire arrays grown by pulsed electrodeposition », *Nanotechnology* 19(2008) 365701.
- 87.** J. R. Lim, J. F. Whitacre, J. P. Fleurial, C. K. Huang, M. A. Ryan, N. V. Myung, « Fabrication Method for Thermoelectric », *Nanodevices* 17(2005) 1488-1492.
- 88.** J. Zhou, C. Jin, J. H. Seol, X. Li, L. Shi, « Thermoelectric properties of individual electrodeposited bismuth telluride nanowires», *Applied Physics Letters* 87(2005) 133109-133111.
- 89.** O. N. Uryupin, M. V. Vedernikov, A. A. Shabaldin, Y. V. Ivanov, Y. A. Kumzerov, A. V. Fokin, « Thermoelectric Properties of InSb Nanowires over a Wide Temperature Range », *Journal of electronic materials* 38(2009) 990-993.
- 90.** X. Yang, G. Wang, P. Slattery, J. Z. Zhang, Y. Li, « Ultrasmall Single-Crystal Indium Antimonide Nanowires», *Crystal Growth and Design* 10(2010)2479– 2482.
- 91.** M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J. P. Fleurial, P. Gogna, «New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric », *Materials Advanced Materials* 19(2007) 1043-1053.
- 92.** S. Datta, B. Das, «Electronic analog of the electro-optic modulator », *Applied Physics Letters* 56(1990) 665.
- 93.** Z. H. Chem, J. S. Jie, L. B. Luo, H. Wang, C. S. Lee, S. T. Lee, « Application of silicon nanowires functionalised with palladium nanoparticles in hydrogen sensors », *Nanotechnology* 18 (2007) 345502.
- 94.** G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W.U. Wang, and C. M. Lieber, « Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays», *Nature Biotechnology* 23(2005)1294-1301
- 95.** K. Ikeda, H. Skai, R. Baba, K. Hashimoto, A. Fujishima, « Photocatalytic reactions involving radical chain reactions using microelectrodes», *Journal Physical Chemistry.B* 101 (1997) 2617-2620.

- 96.** J. Zhao, X. Yang, « Photocatalytic oxidation for indoor air purification », *Building and environment* 38 (2003) 645-654.
- 97.** F. Zhao, X. Li, J. Zheng, X. Yang, F. Zhao, K. S. Wong, J. Wang. Lin, M. Wu, Q. Su, « ZnO Pine-Nanotree Arrays Grown from Facile Metal Chemical Corrosion and Oxidation», *Chemistry of Materials* 20 (2008) 1197-1199.
- 98.** K. Sato, M. Aoki, R. Noyori, « a green route to adipic from cyclohexene and H_2O_2 », *science* 281 (1998) 1646-1647.
- 99.** Z. Kang, C. H. A. Tsang, N. B. Wong, Z. Zhang and S. T. Lee, « Silicon quantum dots: a general photocatalyst for reduction, decomposition, and selective oxidation reactions» *Journal American Chemical Society* 129 (2007) 12090-12091.
- 100.** Z. H. Chen, Y. B. Tang, Y. Liu, Z. H. Kang, X. J. Zhang, X. Fan, C. S. Lee, I. Bello, W. J. Zhang and S. T. Lee, « Dye degradation induced by hydrogen-terminated silicon nanowires under ultrasonic agitation », *Journal Applied Physics* 105 (2009) 034307.
- 101.** M. W. Shao, L. Cheng, X. H. Zhang, D. D. D. Ma and S. T. Lee, « Excellent photocatalysis of HF- treated silicon nanowires », *Journal American Chemical Society* 131 (2009) 17738- 17739.
- 102.** J. Zhang, J. Chen, L. Xin, M. Wang, « Hierarchical 3C-SiC nanowires as stable photocatalyst for organic dye degradation under visible light irradiation », *Materials Science and Engineering B* 179 (2014) 6–11.
- 103.** N. Brahiti, T. Hadjersi, H. Menari, S. Amirouche, O. El Kechai, « Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by metal-modified silicon nanowires », *Materials Research Bulletin* 62 (2015) 30–36.
- 104.** B. Tian, X. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, C. M. Lieber, « Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources », *Nature* 449 (2007) 885- 889.
- 105.** E. C. Garnett, P. Yang, « Silicon nanowire radial p-n junction solar cells», *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008) 9224-9225.

- 106.** K. Q. Peng, S. T. Lee, « Silicon nanowires for photovoltaic solar energy conversion », *Advanced materials* 23 (2011) 198-215.
- 107.** K. Q. Peng, X. Wang, L. Li, Y. Hu, S. T. Lee, « Silicon nanowires for advanced energy conversion and storage », *Nano Today* 8(2013) 75-97.
- 108.** T. Song, S. T. Lee, B. Sun, « Silicon nanowires for photovoltaic applications: the progress and challenge », *Nano Energy* 1(2012) 654-673.
- 109.** L. Tsakalakos, J. Balch, J. Fronheiser, B. A. Korevaar, O. Sulima, J. Rand, « Silicon Nanowire Solar Cells », *Applied Physics Letters* 91(2007)1.
- 110.** A. Lévêque, P. Maestro, *Terres rares. Techniques de l'Ingénieur*, J 6 630 (1993).
- 111.** A. Kumar, K. Kumar, V. Krishnan, « Sunlight driven methanol oxidation by anisotropic plasmonic Au nanostructures supported on amorphous titania: Influence of morphology on photocatalytic activity », *Materials Letters* 245 (2019) 45–48.
- 112.** A. Kumar, V. Sharma, S. Kumar, A. Kumar, V. Krishnan, « Towards utilization of full solar light spectrum using green plasmonic Au–TiO_x photocatalyst at ambient conditions», *Surface Interfaces* 11 (2018) 98–106.
- 113.** J. Dhanalakshmi, Selvakumari J. Celina, Padiyan D. Pathinettam, « Improved photoinduced charge carriers separation through the addition of erbium on TiO₂ nanoparticles and its effect on photocatalytic degradation of rhodamine B, *Spectrochim* », *Acta – Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 190 (2018) 524–533.
- 114.** J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, « Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials», *Chemical Reviews* 114 (2014) 9919–9986.
- 115.** A. Kumar, K. L. Reddy, S. Kumar, A. Kumar, V. Sharma, V. Krishnan, « Rational design and development of lanthanide-doped NaYF₄@CdS–Au–RGO as quaternary plasmonic photocatalysts for harnessing visible–near-infrared broadband spectrum », *ACS Applied Materials Interfaces* 10 (2018) 15565–15581,

- 116.** K. L. Reddy, S. Kumar, A. Kumar, V. Krishnan, « Wide spectrum photocatalytic activity in lanthanide-doped upconversion nanophosphors coated with porous TiO₂ and AgCu bimetallic nanoparticles », *Journal Hazardous Materials* 367 (2019) 694–705.
- 117.** P. Mazierski, A. Mikołajczyk, B. Bajorowicz, A. Malankowska, A. Zaleska-Medynska, J. Nadolna, « The role of lanthanides in TiO₂-based photocatalysis: a review », *Applied Catalysis B Environmental* 233 (2018) 301–317.
- 118.** K. Singh, S. Harish, A. P. Kristy, V. Shivani, J. Archana, M. Navaneethan, M. Shimomura, Y. Hayakawa, « Erbium doped TiO₂ interconnected mesoporous spheres as an efficient visible light catalyst for photocatalytic applications», *Applied Surface Science* 449 (2018) 755–763.
- 119.** J. Liang, H. Gao, M. Yi, W. Shi, Y. Liu, Z. Zhang, Y. Mao, « β -NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺@TiO₂ core-shell nanoparticles incorporated into the mesoporous layer for high efficiency perovskite solar cells», *Electrochim. Acta* 261 (2018) 14–22.
- 120.** J. A. B. Pérez, M. Courel, R. C. Valderrama, I. Hernández, M. Pal, F. P. Delgado, N. R. Mathews, « Structural, optical, and photoluminescence properties of erbium doped TiO₂ films», *Vacuum* 169 (2019) 108873.
- 121.** Y. Zheng, W. Wang, «Electrospun nanofibers of Er³⁺-doped TiO₂ with photocatalytic activity beyond the absorption edge», *Journal Solid State Chemistry* 210 (2014) 206–212.
- 122.** C. H. Liang, M. F. Hou, S. G. Zhou, F. B. Li, C. S. Liu, T. X. Liu, Y. X. Gao, X. G. Wang, J. L. Lü, «The effect of erbium on the adsorption and photodegradation of orange I in aqueous Er³⁺-TiO₂ suspension», *Journal Hazardous Materials* 138 (2006) 471–478.
- 123.** S. Obregon, G. Colon, «Evidence of upconversion luminescence contribution to the improved photoactivity of erbium doped TiO₂ systems», *Chemical Communication* 48 (2012) 7865–7867.
- 124.** J. Reszczyńska, A. Iwulska, G. Sliwinski, A. Zaleska, «Characterization and photocatalytic activity of rare earth metal-doped titanium dioxide», *Physicochem. Probl. Miner. Process* 48 (2012) 201–208.

- 125.** J. C. Contreras, V.F. Marañón-Ruiz, R. Chiu-Zárate, H. Pérez-Ladrón de Guevara, R. Rodriguez, C. Michel-Urbe, «Photocatalytic activity of erbium-doped TiO₂ nanoparticles immobilized in macro-porous silica films», *Materials Research Bulletin* 47 (2012) 290–295.
- 126.** Y. Li, Y. Wang, J. Kong, J. Wang, Synthesis and photocatalytic activity of TiO₂ nanotubes co-doped by erbium ions», *Applied Surface Science* 328 (2015) 115–119.
- 127.** D.Y. Lee, B. Y. Kim, N. I. Cho, Y. J. Oh, «Electrospun Er³⁺-TiO₂ nanofibrous films as visible light induced photocatalysts», *Current Applied Physics* 11 (2011) S324–S327.
- 128.** Z. Rao, X. Xie, X. Wang, A. Mahmood, S. Tong, M. Ge, J. Sun, « Defect chemistry of Er³⁺-Doped TiO₂ and its photocatalytic activity for the degradation of flowing gasphase VOCs», *Journal Physical Chemistry .C* 123 (2019) 12321–12334.
- 129.** J. Reszczyńska, T. Grzyb, J. W. Sobczak, W. Lisowski, M. Gazda, B. Ohtani, A. Zaleska, « Visible light activity of rare earth metal doped (Er³⁺, Yb³⁺ or Er³⁺/ Yb³⁺) titania photocatalysts», *Applied Catalysis B :Environmental* 163 (2015).
- 130.** J. Reszczyńska, T. Grzyb, Z. Wei, M. Klein, E. Kowalska, B. Ohtani, A. Zaleska Medynska, « Photocatalytic activity and luminescence properties of RE³⁺-TiO₂ nanocrystals prepared by sol-gel and hydrothermal methods », *Applied Catalysis B :Environmental* 181 (2016).
- 131.** Y. Yang, C. Zhang, Y. Xu, H. Wang, X. Li, C. Wang, «Electrospun Er:TiO₂ nanofibrous films as efficient photocatalysts under solar simulated light », *Materials Letters* 64 (2010) 147–150.
- 132.** S. Obregón, A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón, « High-performance Er³⁺- TiO₂system: Dual up-conversion and electronic role of the lanthanide », *Journal of Catalysis* 299 (2013) 298–306.
- 133.** R. Vinu, G. Madras, « Environmental remediation by photocatalysis », *Journal Indian Institute Science* 90 (2010)189-230.

- 134.** M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, D. W. Bahnemann, « Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis », *Chemical Reviews* 95(1995) 69-96.
- 135.** E. S. Jang, J. H. Won, S. J. Hwang, J. H. Choy, « Fine Tuning of the Face Orientation of ZnO Crystals to Optimize Their Photocatalytic Activity», *Advanced Materials* 18(2006) 3309.
- 136.** J. Zhao, S. Sallard, B. M. Smarsly, S. Gross, M. Bertino, C. Boissiere H. Chen, J. Shi, «Photocatalytic performances of mesoporous TiO₂ films doped with gold clusters», *Journal Materials Chemistry* 20(2010) 2831.
- 137.** A. Wold, « Photocatalytic Properties of TiO₂ », *Chemistry of Materials* 5(1993) 280.
- 138.** A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, «Titanium dioxide photocatalysis», *Journal Photochemistry Photobiology C* 1(2000) 1-21.
- 139.** F. A. Grant, «properties of rutile (titanium dioxide) », *Reviews of Modern Physics* 31 (1959) 646-674.
- 140.** H. Harada, T. Ueda, «photocatalytic activity of ultra-fine rutile in methanol-water solution and dependence of activity on particle size », *Chemical Physics Letters* 106(1984) 229.
- 141.** M. V. Dozzi, L. Prati, P. Canton, E. Selli, « Effects of gold nanoparticles deposition on the photocatalytic activity of titanium dioxide under visible light», *Physical Chemistry* 11(2009) 7171.
- 142.** A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, « Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results», *Chemical Reviews* 95(1995) 735.
- 143.** M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. A. Sumathy, « A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production», *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11(2007) 401-425.

- 144.** R. Slama, F. Ghribi, A. Houas, C. Barthou, L. El Mir, « Visible photocatalytic properties of vanadium doped zinc oxide aerogel nanopowder », *Thin Solid Films* 519(2011) 5792.
- 145.** M. Haddou, « Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée », thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse, Février 2010.
- 146.** H. Yoneyama, N. Matsumoto and H. Tamura, « Photocatalytic decomposition of formic acid on platinized n-type silicon powder in aqueous solution », *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 59 (1986) 3302.
- 147.** H. Yoneyama, N. Matsumoto, H. Tamura, « Photocatalysis of Platinum-Coated n-Type Silicon Single-Crystal Wafers in Relation to Surface Heterogeneity », *Langmuir* 2 (1986) 377.
- 148.** Z. Kang, C. H. A. Tsang, N. B. Wong, Z. Zhang, S. T. Lee, « Silicon Quantum Dots: A General Photocatalyst for Reduction, Decomposition, and Selective Oxidation Reactions », *Journal American Chemical Society* 129 (2007) 12090.
- 149.** Z. H. Chen, Y. B. Tang, Y. Liu, Z. H. Kang, X. J. Zhang, X. Fan, C. S. Lee, I. Bello, W. J. Zhang and S. T. Lee, « Dye degradation induced by hydrogen-terminated silicon nanowires under ultrasonic agitations », *Journal Applied Physics* 105 (2009) 034307.
- 150.** M. W. Shao, L. Cheng, X. H. Zhang, D. D. D. Ma, S. T. Lee, « Excellent Photocatalysis of HF-Treated Silicon Nanowires », *Journal American Chemical Society* 131 (2009) 17738.
- 151.** A. Fujishima, K. Honda, « Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode » *Nature* 238(1972) 37.
- 152.** S. N. Frank, A. J. Bard, « Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders », *Journal Physical Chemistry B* 81(1977) 1484.
- 153.** B. O'Regan, M. Grätzel, « A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films », *Nature* 353(1991) 737.

- 154.** W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, «The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics», *Journal Physical Chemistry B* 98(1994) 13669.
- 155.** R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, «Light-induced amphiphilic surfaces», *Nature* 388(1997) 431.
- 156.** R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, «Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides», *Science* 293(2001) 269.
- 157.** A. G. Konstandopoulos, C. Agrofotis, « Hydrosol: Advanced monolithic reactors for hydrogen generation from solar water splitting », *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 9(2006) 121.
- 158.** O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, «Photochemical processes for water treatment », *Chemical Reviews* 93(1993) 671.
- 159.** Y. Wang, X. Li, N. Wang, X. Quan, Y. Chen, « Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities », *Separation and Purification Technology* 62(2008) 727.
- 160.** M. W. Shao, L. Cheng, X. H. Zhang, D. D. D. Ma , S.T. Lee, « Excellent Photocatalysis of HF-Treated Silicon Nanowires », *Journal American Chemical Society* 131(2009) 17738.
- 161.** A. Y. Shan, T. I. M. Ghazi, S. Abdul Rashid, « Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review », *Applied Catalysis A: General* 389(2010)1-8.
- 162.** K. Kabra, R. Chaudhary, R. L. Sawhney, « Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review », *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43(2004) 7683.
- 163.** P. Venkata, L. Reddy, K. Hyun Kim, Y. Hyun Kim, «A Review of Photocatalytic Treatment for Various Air Pollutants», *Asian Journal Atmospheric Environment* 5-3(2011) 81.

- 164.** M.A. Rauf, S. S. Ashraf, «Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution», *Chemical Engineering Journal* 151(2009) 10-18.
- 165.** A. L. Linsebigler, L. Guangquan, J. T. Yates, « Photocatalysis on TiO₂ surfaces : principles, mechanisms and selected results», *Chem. Rev* 95(1995) 735-758.
- 166.** R.W. Matthews, « Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide», *Journal of Catalysis* 111(1988) 264-272.
- 167.** Y. Nosaka, M. A. Fox, « Kinetics for electron transfer from laser-pulse irradiated colloidal semiconductors to adsorbed methylviologen: dependence of the quantum yield on incident pulse width, *Journal Physical Chemistry* 92(1988)1893-1897.
- 168.** M. Archer, N. Nozick, « Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion», *Imperial college press*, 3(2008).
- 169.** T. Shiragami, C. Pac, S. Yanagida, «Nonmetallized CDS-catalyzed photoreduction of aromatic ketones to alcohols and or pinacols», *Journal Chemical Communication* (1989) 831-832.
- 170.** H. Gerischer, «Photocatalytic treatment of water and air, D.F Ollis, H. AL-Ekabi, Eds», *Elsevier : Amsterdam* 117(1993).
- 171.** M. Haddou, «Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse », thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse, Février (2010).
- 172.** M. A. Rauf, S. S. Ashraf, « Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution», *Chemical Engineering Journal* 10 (2009) 151.
- 173.** I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, «TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review», *Applied Catalysis B: environmental* 49 (2004) 1.

- 174.** C. Viel, « Colorants Naturels et Teintures Du XVIIe Siècle À La Naissance Des Colorants de Synthèse », *Revue D'histoire de La Pharmacie* 93 (347) (2005)327–48.
- 175.** M. Hedi Ben, O. Boughzala, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, « Les Colorants Textiles Sources de Contamination de L'eau: Criblage de La Toxicité et Des Méthodes de Traitement », *Des Sciences de l'eau/Journal of Water Science* 24 (3) (2011) 209–38.
- 176.** M. Satake, Y. Mido, « Chemistry Of Color », cationic and related dyes, Discovery Publishing House, INDIA, 1er Edition (1995)
- 177.** R.Singh, « Synthetic Dye: heterocyclic dyes, Metal Publications, INDIA, 1st Edition (2002).
- 178.** K. Vijaya Raju, G. Bangar Raju, « Spectrophotometric Titration of Some Thiazine Dyes With Iron (II) in Buffer Medium in the Presence of Oxalate», *ANALYST* 118 (1993) 101-104.
- 179.** A. Kleemann, J. Engels, « pharmaceutical substances», 4th edition (2000)
- 180.** S. K. Lee, A. Mills, « Luminescence of Leuco-Thiazine Dyes», *Journal of Fluorescence* 13 (2003) 375-377.
- 181.** K. Kottke- Marchant, B. Davis « Laboratory Hematology Practice: processing and normal morphology», wiley-blackwell, UK, 1ère édition (2012)
- 182.** T. M. Wilson, « On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin», *American Journal of Physiology* 19 (1907) 647-670.
- 183.** P. A. Bolotin, S. F. Baranovsky, M. P. Evstigneev, « Spectrophotometric investigation of the hetero association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution», *Spectrochimica Acta Part A* 64 (2006) 693–697.
- 184.** J. Cenens, R. A. Schoonheydt, « Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension», *Clays and Clay Minerals* 36 (1988) 214-224.

- 185.** T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera , John M. D. Storeyb, « The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates», *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012) 8074–8082.
- 186.** R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa, « Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue», Thieme (2006).
- 187.** F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan ,« Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma», *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 250–256.
- 188.** M. Auta, B. H. Hameed ,« Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue», *Chemical Engineering Journal* 237 (2014) 352–361.
- 189.** H. A. Al-Husseiny, « Adsorption of Methylene Blue Dye Using Low Cost Adsorbent of Sawdust: Batch and Continues Studies», *Journal of universtyof Babylon Engineering Science* 22 (2014) 296–310.
- 190.** J. J. Lefrère , « Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire», Jhon Libbey Euro text (2000).
- 191.** P. Barriot , V. Danel , *Intoxications aiguës en réanimation; Groupe liaisons S.A. 2ème édition* (1999).
- 192.** K. Gobi , M. D. Mashitah , V. M Vadivelu ,« Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies», *Chemie Ingenieur Technik* 171(2011) 1246- 1252.
- 193.** M. Rafatullaha , O. Sulaimana , R. Hashima , A. Ahmad , « Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review», *Journal Hazardous Materials* 177(2010) 70–80.
- 194.** L. W. Low , T. T. Teng , M. Rafatullah , N. Morad , B. Azahari ,« Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials», *Separation Science and Technology* 48(2013) 1688-1698.

- 195.** T. Uddin , A. Islam , S. Mahmud , Rukanuzzaman, « Adsorptive removal of methylene blue by tea waste», *Journal Hazardous Materials* 164(2009) 53–60.
- 196.** J. Zhang, Y. Zhou, J. Meiyang , J. Li, J. Sheng, «Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Adsorption on Pyrophyllite», *Journal of Molecular Liquids* 209(2015) 267–71.
- 197.** A. Houas , H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, Ch. Guillard, J.M. Herrmann, « Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water», *Applied Catalysis B: Environmental* 31 (2001) 145–157.
- 198.** G. A. Mabbott, « An introduction to cyclic voltammetry», *Journal of Chemical Education*, 60(1983) 797-701.
- 199.** P. T. Kissinger , W. R. Heineman, «Cyclic Voltammetry», *Journal of Chemical Education* 60(1983) 702- 706 .
- 200.** J. J. Van Benschoten, J. Y. Lewis, W. R. Heineman, D. A. Roston, P. T. Kissinger, «cyclic voltammetry experiment », *Journal of Chemical Education*, 60(1983) 772-776 .
- 201.** A. J. Bard, L. R. Faulkner, «Electrochimie principe, méthodes et applications», Masson, Paris (1983).
- 202.** B. Scharifker; G. Hills, «Theoretical and experimental studies of multiple nucleation», *electrochim acta*, 28(1983)879.
- 203.** G. Gunawardena ,G. Hills ,I. Montenegro ,B. Scharifker , «Electrochemical nucleation: Part III. The electrodeposition of mercury on vitreous carbon», *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 138(1982) 225.
- 204.** Xi. Zhang, K. N. Tu, Zhong Chen, Y. K. Tan, C. C. Wong, « Pulse electroplating of copper film: a study of process and microstructure », *Journal Nanoscience & Nanotechnology* 8(2008) 2568-74.
- 205.** Wonbaek kim , Rolf well ,« Pulse plating effects in nickel électrodéposition », *Surface & Coatings Technology* 38(1989) 289-298.

- 206.** V. Richoux, «Elaboration électrochimique en mode pulse de tellure de bismuth Bi_2Te_3 et de l'alliage ternaire $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sbx})_2\text{Te}_3$ », thèse Docteur de l'Université PAUL VERLAINE – METZ(2008).
- 207.** W. C. T. sai, C. C. Wan, Y. Y. Wang, «Mechanism of copper electrodeposition by pulse current and its relation to current efficiency, Journal Applied Electrochemistry, 32 (2002) 1371.
- 208.** M. S. Chandrasekar, M. Pushpavanam, Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications. *Electrochim. Acta.* 53(2008) 3313–3322.
- 209.** M. Shao , L. Cheng, X. Zhang, D. D. D Ma, S. T. Lee ,« Excellent photocatalysis of HF-treated silicon nanowires», *Journal American Chemical Society* 131(2009) 17738
- 210.** Z. H. Chen, Y. B. Tang, Y. Liu, Z. H. Kang, X. J. Zhang, X. Fan, C. S. Lee, I. Bello, W. J. Zhang, S. T. Lee « Dye degradation induced by hydrogen-terminated silicon nanowires under ultrasonic agitations», *Journal Applied Physics* 105(2009) 034307
- 211.** C. H. A Tsang, Y .Liu, Z. Kang, D. D. D. Ma, N. B. Wong, S. T. Lee ,« Metal (Cu, Au)-modified silicon nanowires for high-selectivity solvent-free hydrocarbonoxidation in air», *Journal Chemical Communication* 39(2009) 5829–5831
- 212.** Y. Li, W. Shi, A. Gupta, N. Chopra ,« Morphological evolution of gold nanoparticles on silicon nanowires and their plasmonics», *RSC Adv* 5(61) (2015) 49708–49718
- 213.** I. K. Ng, K.Y. Kok, S. S. Zainal Abidin, N. U. Saidin, T. F. Choo, B. T. Goh, S. K. Chong, S. Abdul Rahman,«Gold catalysed growth of silicon nanowires and core-shell heterostructures via solid-liquidsolid process and galvanic displacement», *Mater Res Innov* 15(2) (2011) s55–s58.
- 214.** L. Meriem, « Elaboration et caractérisation physico-chimique de nanostructures d'oxyde de Zinc (ZnO) en vue d'applications

photoélectrocatalytique », thèse de doctorat de la université Ferhat Abbas-Sétif1(2019).

215. D. Matsunami , K. Yamanaka , T. Mizoguchi , K. Kojima « Comparison of photodegradation of methylene blue using various TiO₂ flms and WO₃ powders under ultraviolet and visible-light irradiation», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 369(2019) 106–114.

216. C. Ma, Z. Zhou , H. Wei , Z. Yang, Z. Wang, Y. Zhang « Rapid large-scale preparation of ZnO nanowires for photocatalytic application», *Nanoscale Research Letters* 6(1) (2011) 536.

217. N. Shimizu, C. Ogino, M. F. Dadjour, T. Murata ,« Sonocatalytic degradation of methylene blue with TiO₂ pellets in water », *Ultrasonics Sonochemistry* 14(2) (2007) 184–190.

218. S. Naamaa , T. Hadjersi , H. Menari , G. Nezzal , L. B. Ahmed , S. Lamrani , «Enhancement of the tartrazine photodegradation by modification of silicon nanowires with metal», *Mater Research Bulletin* 76(2016)317–326.

219. Y. Zhu , Z. Fang ,Y. Liu ,«Structural and optical properties of Er₂O₃ flms», *Journal Rare Earth* 28(5) (2010) 752–755.

220. T. Y. Ma , J. L. Cao , G. S. Shao , X. J. Zhang , Z. Y. Yuan ,«Hierarchically structured squamalike cerium-doped titania: synthesis, photoactivity, and catalytic CO oxidation», *Journal Physical Chemistry C* 113(2009) 16658–16667.

221. W. K. Jo, R. J. Tayade ,«Recent developments in photocatalytic dye degradation upon irradiation with energy_efficient light emitting diodes», *Chines Journal of Catalysis* 35(2014) 1781–1792.

222. K. Kaviyarasu , N. Geetha , K. Kanimozhi , C. Maria Magdalane , S. Sivaranjani , A. Ayeshamariam , J. Kennedy , M. Maaza ,«In vitro cytotoxicity effect and antibacterial performance of human lung epithelial cells A549 activity of Zinc oxide doped TiO₂ nanocrystals: investigation of bio-medical application by chemical method », *Materials Science and Engineering C* 74(2017) 325–333.

223. M. Nasir , J. Zhang , F. Chen , B. Tian ,«Detailed study of Ce and C

codoping on the visible light response of titanium dioxide », Research on Chemical Intermediates 41(2013) 607–1624

224. J. Sharma, I. M. Mishra, V. Kumar, «Degradation and mineralization of Bisphenol A (BPA) in aqueous solution using advanced oxidation processes: UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ oxidation systems», Journal of Environmental Management, 156(2015) 266-275.