

ملخص

تزداد أهمية عمليات البنية النانوية للسيليكون في الإلكترونيات الدقيقة، والإلكترونيات النانوية، وأجهزة الاستشعار الكيميائية، وأجهزة الاستشعار الكهروكيميائية، وتخزين الطاقة. تجعل هذه التطبيقات تصنيع مصفوفات السيليكون ذات البنية النانوية موضوعًا يجذب اللاعبين الرئيسيين في الصناعة والبحث الأكاديمي. في هذا السياق، فإن ما يسمى بالعمليات "المتوازية"، والتي تسمح بالتصنيع المتزامن للبنية النانوية الفردية بطريقة محلية على مساحة كبيرة، والهدف من هذا العمل هو تطوير عملية مبتكرة لتصنيع قطب كهربائي فائق السعة يعتمد على السيليكون النانوية. تكلفة منخفضة لتخزين الطاقة. يتكون العمل في هذه الرسالة من دراسة وتطوير أسلاك السيليكون النانوية المسامية (PSiNWs) عن طريق الحفر الكيميائي بمساعدة المعادن في خطوة واحدة. ثانيًا، قمنا بترسيب أكسيد الفناديوم هناك على سطح PSiNWs باستخدام تقنيات التبخر الحراري، وقمنا بإجراء التوصيف الكهروكيميائية للقطب الكهربائي لاختبار خصائصه. تتنبأ مساحة السطح المحددة الكبيرة لـ PSiNWs بتحقيق كثافة شحن أعلى بكثير لتخزين الطاقة، وهو أمر مفيد للغاية للتطبيق في المكثفات الفائقة والبطاريات.

ABSTRACT

Processes of silicon nanostructuring are of increasing importance in microelectronics, nanoelectronics, chemical sensor, electrochemical sensor, and energy storage. These applications make the fabrication of nanostructured silicon arrays a topic that attracts major players in industry and academic research. In this context, the so-called "parallel" processes, allowing the simultaneous manufacture of individual nanostructures in a localized manner over a large area, the aim of this work is to develop an innovative process for the manufacture of supercapacitive electrode based on nanostructured silicon. low cost for energy storage. The work presented in this dissertation consists of the study and development of porous silicon nanowires (PSiNWs) by metal-assisted chemical etching in a single step. Secondly, we deposited vanadium oxide on there on the surface of the PSiNWs using thermal evaporation techniques, and performed electrochemical characterization of the electrode to test its properties. The large specific surface area of the PSiNWs predicts the achievement of a considerably higher charge density for energy storage, which is very beneficial for the application in supercapacitors and batteries.

RÉSUMÉ

Les procédés de nanostructuration du silicium sont d'une importance croissante pour la microélectronique, nanoélectronique, capteur chimique, capteur électrochimique, et stockage d'énergie. Ces applications rendent la fabrication de réseaux de silicium nanostructuré un sujet qui attire les acteurs majeurs de l'industrie et de la recherche académique. Dans ce contexte, les processus dits « parallèles », permettant la fabrication simultanée de nanostructures individuelles de manière localisée sur une grande surface, Le but de ce travail est de développer un procédé innovant pour la fabrication de l'électrode supercapacitive à base de silicium de nanostructuré à faible coût destiné au stockage d'énergie. Le travail présenté dans ce mémoire consiste en l'étude et l'élaboration de nanofils poreux de silicium (PSiNWs) par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape. Dans un second temps, nous avons effectué un dépôt d'oxyde de vanadium sur là sur la surface des PSiNWs en utilisant une techniques d'évaporation thermique, et effectue une caractérisation électrochimique de l'électrode pour d'exterminer ses propriétés. La grande surface spécifique du PSiNWs prédit l'obtention d'une densité de charge considérablement plus élevée pour le stockage d'énergie, qui est très bénéfique pour l'application dans les supercondensateurs et les batteries.

Mots clés : silicium, nanofils, stockage d'énergie

DÉDICACES

À nos parents

À nos frères et sœurs

Qu'ils trouvent ici toute notre reconnaissance pour leur soutien

REMERCIEMENTS

Nous tenons à présenter nos vifs remerciements à :

Madame **Yaddaden Chafiaa**, Maître de Recherche B au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE), pour la direction de ce mémoire, pour nous avoir guider et formé. Qu'elle trouve ici notre plaine gratitude.

Monsieur **CHEKNANE Benamar**, Professeur et Vice-recteur à l'Université de Blida 1, d'avoir dirigé en codirection ce mémoire. Ses conseils, son aide et son expertise qui ont permis de donner une valeur à ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de toute notre gratitude.

Madame **Zermane Faiza**, Professeur à l'Université de Blida 1, pour ses conseils, et encouragements. On lui dit un grand merci, qu'elle trouve ici notre gratitude.

Monsieur **Noureddine Gabouze**, Directeur de Recherche au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE), pour sa disponibilité et le partage de son riche savoir. Qu'il trouve ici l'expression de notre gratitude.

Tous nos remerciements à toutes les personnes, secrétaires, techniciens, ingénieurs et chercheurs du CRTSE, qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

ملخص

ABSTRACT

RÉSUMÉ

DÉDICACES

REMERCIEMENTS

INTRODUCTION GENERALE.....10

CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE..... 12

1.1. Le stockage d'énergie..... 11

1.1.1 Comparaison des performances des systèmes de stockage d'énergie.....11

1.1.2 Les supercondensateurs 12

1.1.3 Electrolytes de supercondensateur 15

1.1.4 Domaine d'applications des supercondensateurs 16

1.1.5 Avantages et inconvénients des supercondensateurs..... 16

1.2. Utilisation du silicium dans les supercondensateurs 16

1.2.1. La structure du silicium 16

1.1.6 Élaboration du silicium 17

1.1.7 Intérêt du silicium pour les supercondensateurs 17

1.1.8 Nanostructures de silicium..... 18

1.2.5. Supercondensateurs à base de silicium 24

1.3. Utilisation de l'oxyde de vanadium dans les supercondensateurs 26

CHAPITRE 2 : MATÉRIELS ET MÉTHODES 28

2.1.1. Méthode de nettoyage des échantillons 29

2.1.2. Méthode d'élaboration de nanofils de silicium 30

2.1.3. Élaboration des nanofils 33

2.1.4. Méthode de nettoyage des échantillons de silicium nanostructuré 34

2.1.5. Méthode de Séchage 35

2.1.6. Méthode de dépôt d'oxyde de vanadium 36

2.2. Méthodes et matérielle de caractérisations électrochimique 37

2.2.1. Matérielle de caractérisation électrochimique 37

2.2.2. Méthodes de caractérisations électrochimiques..... 40

2.3. Autres techniques de caractérisation : 43

2.3.1. Microscope électronique à balayage (MEB) : 43

2.3.2. Analyse d'angle de contact..... 44

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION	45
3.1. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	45
3.2. Les paramètre influençant la formation nanofils de silicium	46
3.2.1. Effet du temps d'attaque.....	47
3.2.2. Effet de la concentration de HF sur les nanofils	47
3.2.3. Effet de la concentration de H ₂ O ₂ sur les nanofils	48
3.2.4. Mécanisme de gravure chimique assistée par un métal.	49
3.3. Caractérisation par angle de contact.....	51
3.4. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage.....	52
3.5. Caractérisations électrochimiques des échantillons	53
3.5.1. Caractéristiques principales en demi-cellule	53
3.5.2. Caractérisation électrochimique des SiNWs/ V ₂ O ₅	56
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	60
RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUE.....	62

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Diagramme de ragonel.	12
Figure 1.2 Structures et profils de potentiel correspondant à) au modèle simplifié de double couche de helmholtz, b) a un modèle plus précis issus des travaux de gouy, stern et chapman prenant en compte la solvation, la diffusion et l'adsorption spécifique....	13
Figure 1.3 Gravure isotrope et anisotrope	19
Figure 1.4 Représentation schématique de la gravure électrochimique du silicium en milieu hf aqueux ainsi que les réactions aux électrodes.....	20
Figure 1.5 Représentation schématique de la dissolution divalente observée à faible densité de courant au regard de la quantité d'espèces chimiques actives a l'interface : régime de formation du silicium poreux	21
Figure 1.6 Schéma descriptif de la formation de silicium poreux par gravure catalysée par dépôt métallique.	23
Figure 2.1 Plaquette de silicium.....	28
Figure 2.2 Découpage de silicium.....	29
Figure 2.3 Nettoyage ultrasons	30
Figure 2.4 Gravure chimique	34
Figure 2.5 Nettoyage des échantillons en bain acide	34
Figure 2.6 Séchage de l'échantillons sous flux d'azote.....	35
Figure 2.7 Stockage des échantillons	36
Figure 2.8 Schéma du principe de l'évaporation par effet joule	37
Figure 2.9 Cellule électrochimique	38
Figure 2.10 Montage de la cellule électrochimique	39
Figure 2.11 Principe général de la voltampérométrie cyclique et application a un supercondensateur ou à une électrode en demi-cellule. réponse théorique d'un circuit supercondensateur : en pointillés bleus, condensateur idéal, en vert, condensateur en série.....	41
Figure 2.12 Principe général du cyclage galvanostatique appliqué à un supercondensateur. En vert : réponse d'un circuit rc série, avec chute ohmique due à la résistance série équivalente.....	42
Figure 2.13 a) Diagramme de Nyquist, b) Diagramme de Bode du circuit équivalent.....	43
Figure 2.14 Microscope électronique a balayage CRTSE Jeol jsm 7610F plus.....	44
Figure 3. 1 a) image meb de vue en clivage d'un échantillon de PSiWS, b) image MEB d'un nanofils de silicium.....	46

Figure 3. 2 Images meb (vue en clivage) de surfaces psinws fabriquees différents temps de gravure a) 30 min, b) 45 min a température ambiante.	47
Figure 3.3 Images MEB (vue en clivage) de surfaces PSiWS fabriquées différentes concentrations de HF a) faible concentration de HF, b) en augmentons la concentration HF	48
Figure 3. 4 Images meb de surfaces de substrat de PSiWs en utilisant une concentration a) 1 ml de H ₂ O ₂ , b) 2 ml de H ₂ O ₂	49
Figure 3. 5 Mécanisme de gravure chimique assistée par un métal.....	51
Figure 3. 6 Analyse d'angle de contact.....	52
Figure 3. 7 Image meb de dépôt de l'oxyde de vanadium sur les nanofils poreux de silicium.....	53
Figure 3. 8 Caracterisations électrochimiques d'une électrode de nanofils de silicium : a) voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de balayage, entre -1 et 1 v vs. Ag/Ag+ et b) capacités correspondantes.....	55
Figure 3. 9 Caractérisations électrochimiques d'une électrode de nanofils de silicium en demi-cellule, a), b) et c) résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique entre 0.01 et 100 000 Hz, pour une tension de -0,7 V vs. Ag/Ag+ ; a) et b) diagramme de bode.....	57
Figure 3. 10 Caractérisations électrochimiques en demi-cellules de l'échantillon de nanofils avec dépôt de V2O5 : a) cv a 500 mV.s-1 comparant les nanofils de silicium seul a ceux avec dépôt ; b) evolution de la réponse en cv à différentes vitesses de balayage.	57
Figure 3. 11 Caractérisations électrochimiques d'une électrode de nanofils de silicium avec dépôt V2O5 en demi-cellule, a), b) résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique entre 0.01 et 100 000 Hz, diagramme de nyquist de l'électrode.....	60
Figure 3. 12 Caractérisations électrochimiques en demi-cellules de l'échantillon de nanofils avec dépôt de nitrure.....	61

Liste des tableaux

Tableau 1. 1 Supercondensateurs à base de silicium	24
Tableau 2. 1 Produits chimique utilisés.....	31
Tableau 3. 1 Solutions d'attaques avec des concentrations volumiques variées... ERREUR !	

SIGNET NON DEFINI.

INTRODUCTION GENERALE

Ce mémoire est une investigation de la possibilité d'élaborer une électrode de supercapacitor constitué d'une structure de nanofils de silicium qui possède une capacité dix fois supérieur au carbone, la problématique d'une électrode en silicium est l'expansion démesuré durant les cycle charge décharge, notre approche pour résoudre ce problème est d'utiliser des nanostructures de silicium. Ces dernières années, la fabrication, des nanostructures de silicium a suscité un regain d'intérêt. Plusieurs effets intéressants ont été découverts Les monocouches 2D de silicène sont actuellement étudiées. Les nanostructures de silicium sont également des matériaux émergents dans la détection de gaz, ainsi que le stockage d'énergie [1].

Notre travail s'intéresse en particulier aux nanofils de silicium (SiNWs) [2], on cherche à établir un protocole expérimental qui utilise la méthode de gravure chimique assisté par un métal en une seule étape pour produire les nanofils à la surface de l'échantillon de silicium. Ainsi, nous nous sommes intéressés à explorer le potentiel de cette structure autant que système de stockage d'énergie.

Il y a un besoin pressant pour un système de stockage d'énergie qui offre à la fois une grande densité d'énergie couplé avec une grande densité de puissance caractéristique des condensateurs [3]. Une des solutions est le développement de micro batteries. Cependant, celle-ci souffrent d'une mauvaise stabilité thermique et d'une faible durée de vie. De plus, leurs performances sont diminuées quand elles sont confrontées à des températures extrêmes. Une alternative à ces micro-batteries est le développement de micro-supercapaciteurs permettant à la fois de stocker l'énergie et de la libérer rapidement en cas de besoin ponctuel [3].

C'est ici qu'interviennent les supercondensateurs qui sont un compromis entre une densité d'énergie légèrement inférieure à celle des batteries, et une importante densité de puissance [3], une synthèse bibliographique détail sur les supercondensateur et leurs fonctionnements est incluse dans le premier chapitre de ce mémoire, par la suite nous nous intéresserons aux deux matériaux qui composent notre électrode à savoir le silicium et l'oxyde de vanadium, on donne leur propriétés respectives et leurs applications. Avec un intérêt particulier aux nanofils de silicium poreux fabriqués par la méthode MACE [2]. Ces nanofils permettant d'augmenter l'aire de surface spécifique pour atteindre des valeurs de

342 m² /g [4]. Afin d'éviter l'oxydation et la dissolution de ces électrodes, un revêtement est alors nécessaire (SiC, graphène, polymère, oxyde métallique...).

Notre objective principale est la réalisation d'une électrode de supercondensateurs en nanofils de silicium caractérisé par leur grande réactivité ainsi qu'une importante résistivité, démontré par Peng en 2006 [2]. Nous avons choisi de recouvrir les nanofils par une couche d'oxyde de vanadium V₂O₅ qui est un oxyde de métal de transition. Le V₂O₅ possède de nombreuses applications pour le stockage d'ions et la catalyse grâce à sa structure en feuillets, sachant que cet oxyde reste peu exploré dans la littérature, les différents matériels et méthodes expérimentale utilisée durant la réalisation d'une électrode supercapacitive possédant des nanofils de silicium à sa surface élaborée par gravure chimique assistée par l'argent en une étape, suivie d'un dépôt d'un film d'oxyde de vanadium par évaporation thermique. On tchera dans ce chapitre d'expliquer en détail le protocole expérimental utilisé pour la réalisation des différents échantillons, ainsi que les techniques de caractérisations utilisée sont résumées dans le deuxième chapitre.

Par la suit une exploitation des résultats de l'étude d'élaboration des nanofils de silicium ainsi que les résultats de l'étude électrochimique des différents tests de caractérisations réalisées sur les échantillons au cours des différente étapes d'élaborations (après la gravure chimique et après le dépôt de vanadium), les méthodes utilisées inclus l'analyse d'angle de contacter, la caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage, ainsi que des analyse électrochimiques tel que la cyclique voltamétrie et la spectroscopie d'impédance.

CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce premier chapitre est une brève description relative aux supercondensateurs et leurs fonctionnements, par la suite nous nous intéresserons aux deux matériaux qui composent notre électrode à savoir le silicium et l'oxyde de vanadium, on donne leur propriété respective leur application.

1.1. Le stockage d'énergie

Les moyens de stockage de l'énergie électrique sont divers et peuvent être classés dans différentes catégories en fonction de leurs performances (capacité de stockage, énergie/puissance,) et de leurs caractéristiques : stockage centralisé ou décentralisé, direct ou indirect [3].

L'un des moyens de stockage d'énergie les plus prometteur est le supercondensateur, C'est en 1957 que Becker, de la société General Electric, dépose le brevet pour un supercondensateur composé d'électrodes à base de carbone poreux et d'un électrolyte aqueux. En 1969, la société Sohio Corporation propose d'utiliser un électrolyte organique permettant une tension de fonctionnement plus grande. A la fin de l'année 1971 les supercondensateurs apparaissent sur le marché sous le nom de "Supercapacitors".

Au cours des années 1980, plusieurs entreprises se lancent dans la production de supercondensateurs, Panasonic pour ne citer qu'une. Les supercondensateurs de puissance apparaissent dans les années 1990. Aujourd'hui, les supercondensateurs ont des densités d'énergie comprises entre 1 et 10 Wh/kg et des densités de puissance pouvant aller jusqu'à 20 kW/kg [4].

1.1.1 Comparaison des performances des systèmes de stockage d'énergie électrique

Le diagramme de Ragone, représenté dans la Figure 1.1, est la représentation de la densité d'énergie obtenue pour une puissance constante. Permettant d'observer, la limite maximale de la puissance disponible, les points optimums de fonctionnement, présentant

des densités d'énergie et de puissance maximales, ainsi que le temps pendant lequel une puissance définie peut être fournie par un certain dispositif de stockage d'énergie [5-10].

D'autres paramètres doivent être considérés pour comparer des systèmes de stockage d'énergie. [7], des paramètres tels que la durée de vie, l'efficacité énergétique ou coulombien, les temps de charge/décharge, le nombre de cycles de charge/décharge avant dégradation, l'autodécharge, le prix, la plage de température de fonctionnement et les conditions de sécurité sont à considérer. Ces performances, relativement représentatives de l'état de l'art des systèmes de stockage d'électricité, sont présentées dans le tableau suivant.

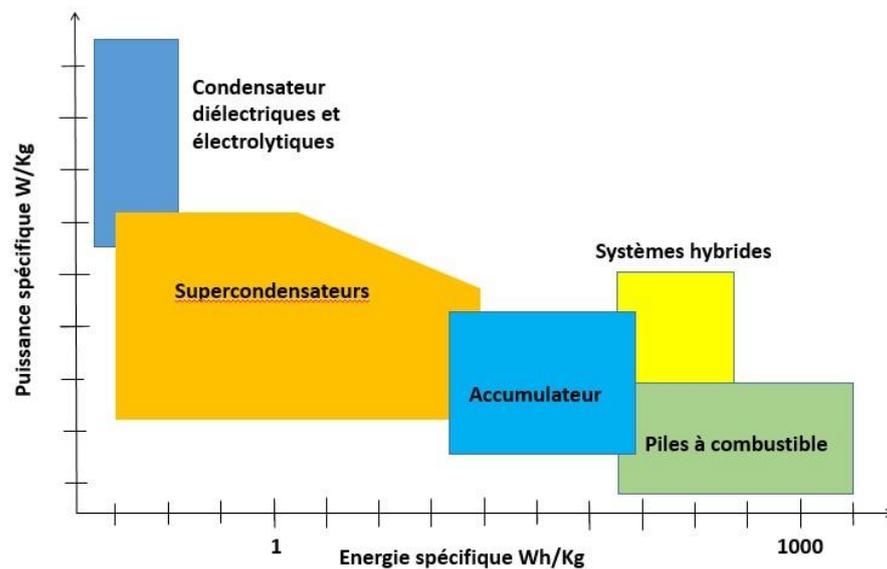


Figure 1. 1 Diagramme de Ragone [5, 6]

1.1.2 Les supercondensateurs

Les supercondensateurs sont des systèmes de stockage réversible de l'énergie, découverts au cours des années 50 [8], ils présentent un compromis entre une densité d'énergie légèrement inférieure à celle des batteries, et une importante densité de puissance. Les premiers supercondensateurs utilisés des électrodes carbonées et un électrolyte aqueux.

L'application d'une différence de potentiel raisonnable provoque une électro-adsorption d'ions à l'interface électrode/électrolyte, au sein d'une double couche électrochimique. Avec une électrode poreuse on parvient à accumuler d'importante charge dans un volume confiné. De plus, le transfert de charge n'étant limité que par le

mouvement des ions dans l'électrolyte, la densité de puissance est importante. Dans le cas d'un « pseudo » -supercondensateur, la double couche électrochimique (EDLC) est complétée par des réactions redox réversibles et rapides à l'interface électrode/électrolyte.

A. Supercondensateur à double couche électrochimique (EDLC)

L'électrode de ce type de supercondensateur est caractérisée par une double couche électrique à l'interface électrode/électrolyte représenté dans la **Figure 1.2**. Le potentiel imposé ϕ_e crée une charge q_e qui attire les ions de charge q_s opposée présent dans l'électrolyte, l'électronéutralité du système imposant $q_e = -q_s$ [9, 10].

Helmholtz théorise que l'on peut représenter le système par un condensateur diélectrique. Dans ce modèle le potentiel varie linéairement entre la surface au potentiel ϕ_e et le centre de charge électrique des ions, où plan de Helmholtz, à la distance d , donnant par analogie avec les condensateurs diélectrique une capacité C exprimée selon l'équation : $C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot S/d$

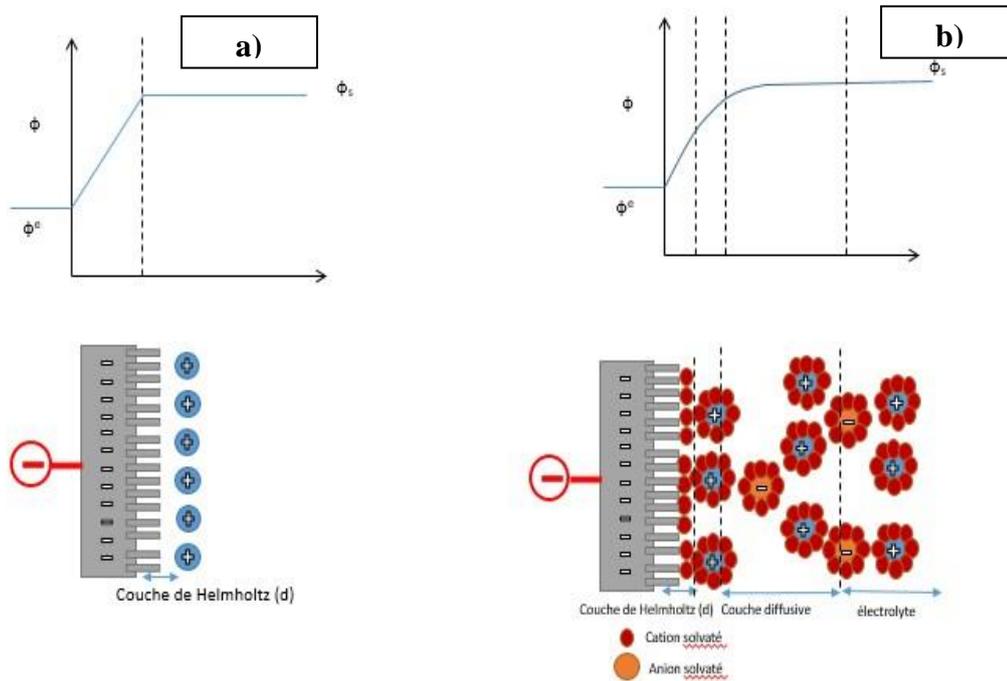


Figure 1. 2 Structures et profils de potentiel correspondant **a)** au modèle simplifié de double couche de Helmholtz, **b)** à un modèle plus précis issu des travaux de Gouy, Stern et Chapman prenant en compte la solvatation, la diffusion et l'adsorption spécifique

Ce modèle fut amélioré par Gouy et Chapman, Stern et Grahame permettant de tenir compte de la solvatation, l'agitation thermique, entraînant la diffusion, suivant une

distribution de Maxwell-Boltzmann, on vous renvoie vers les références suivantes pour plus de documentation sur ce modèle [11-14].

Le stockage de charges au sein d'une double couche électrochimique, constitue l'un des moyens les plus simples de stocker réversiblement d'énergie électrique. Et si aucune dégradation n'intervient il est possible de réaliser un nombre illimité de charges/décharge. Enfin, sa nature non-faradique permet d'effectuer la charge/décharge très rapidement, générant de fortes puissances.

Les électrodes de supercondensateurs à double couche électrochimique utilisent les dérivés de matériaux carbonés, on peut citer le quasi doublement de la capacité des charbons actifs au cours des 10 dernières années [5]. Parmi les matériaux employés dans la littérature, le charbon actif, les aérogels de carbone, les nanotubes de carbone, le carbone mésoporeux, le Graphène. Plusieurs facteurs expliquent l'ubiquité du carbone dans ce domaine [15, 16].

B. Supercondensateur de Pseudo-capacité

Le terme de pseudo-capacité, introduit par B. E. Conway, pour les électrodes présentant un comportement similaire à une électrode capacitive, mais où une partie de la charge est accumulée grâce à des mécanismes de transfert d'électrons (Faradiques).

Des matériaux permettent de mettre à profit des réactions redox réversibles, qui permettent, de stocker plus d'énergie via ces mécanismes faradiques. Les matériaux pseudo-capacitifs rencontrés les plus couramment sont les oxydes et nitrures de métaux (RuO_2 , MnO_2 , VN, TiN...), et les polymères conducteurs électroniques intrinsèques, dans notre travail on s'intéresse aux oxydes et aux nitrures.

Lorsqu'une différence de potentiel est imposée l'oxyde passe d'un degré d'oxydation à l'autre, permettant d'accumuler électrochimiquement une charge électrique dans l'oxyde à proximité de la surface.

L'inconvénient reste la lenteur des processus faradiques mis en jeu, réduisant la densité de puissance des dispositifs. De plus, des réactions parasites peuvent intervenir, réduisant le nombre de cycles de charge/décharge que le dispositif peut subir sans dégradations. Pour plus de détail sur ce qui fait un pseudo-cadastreur et comment faire la différence avec les batteries on conseille les sources suivantes [5, 17].

Les électrodes pseudosupercapacitifs utilisent des matériaux présentent des processus redox de surface rapides et réversibles pouvant être l'adsorption spécifique

d'ions de l'électrolyte ou encore l'oxydation-réduction réversible d'un oxyde de métal de transition. L'avantage principal des matériaux pseudo-capacitif est leur grande capacité [5].

Exemples de matériaux pseudo-capacitifs, sont les oxydes des métaux de transition, tels MnO_2 , Fe_3O_4 , NiO , TiO_2 , Co_3O_4 , SnO_2 ... Une abondante littérature détaille l'utilisation d'oxydes pseudo-capacitifs, [18, 19] avec des valeurs de capacités gravimétriques allant de 300 à 1200 F.g⁻¹. Des nitrures métalliques (VN , TiN , CrN , MnN ...) [20-22], ont par eux aussi fait l'objet de nombreuses études, il reste cependant difficile de comparer ces résultats en vue de la grande variation dans les protocoles utilisés.

1.1.3 Électrolytes de supercondensateur

La stabilité électrochimique ou thermique, la concentration en ions, la conductivité ionique, de l'électrolyte influent sur les propriétés du supercondensateur. L'électrolyte est choisi pour être inerte envers les matériaux constituant le condensateur, isolant électrique, et offre une bonne mouillabilité de l'ensemble des électrodes.

La fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte détermine directement la différence de potentiel maximale U_{max} qu'il sera possible d'appliquer au dispositif. La conductivité ionique quant à elle va directement influencer la résistance de l'électrolyte, ayant un impact direct sur la puissance du supercondensateur.

Ils existent trois types d'électrolytes : aqueux, organiques et liquides ioniques. Nous avons principalement utilisé une l'électrolyte organiques ainsi qu'un électrolyte aqueux pour comparaison, les propriétés de ces deux types d'électrolyte sont discutés dans ce mémoire, pour des informations sur les électrolytes liquide et solides organique on vous envoi ver les références suivantes [23-28].

Les électrolytes Aqueux peuvent être acides, basiques ou neutres. Elles sont connues pour leur forte conductivité ionique, par contre elles ont une fenêtre de stabilité électrochimique réduite de l'ordre de 1 V. Vue que la stabilité thermodynamique de l'eau pure est limitée à 1,23 V.

Les électrolytes Organiques sont constitués d'un sel dissout dans un solvant organique, généralement du carbonate de propylène (PC). Leur conductivité ionique est faible mais leur fenêtre de stabilité électrochimique est largement supérieure à 2,5 V [5], ce qui permet d'atteindre de fortes valeurs de densités d'énergie, elles sont les plus utilisés commercialement [18, 28, 29].

1.1.4 Domaine d'applications des supercondensateurs

Grâce à leur large gamme de capacité (de quelques farads à plus de 5000 Farads), les supercondensateurs peuvent être utilisés dans de nombreux domaines, militaire ou civil, stationnaire ou embarqué. Ils équipent les émetteurs radios, les alimentations électriques de secours et de capteurs autonomes, les détonateurs.

1.1.5 Avantages et inconvénients des supercondensateurs

Les progrès dans le domaine des nanomatériaux ont permis une grande augmentation des performances des supercondensateurs, ouvrant de nombreuses possibilités d'applications en électronique mobiles, les supercondensateurs peuvent apporter un certain nombre d'avantages [30] :

- Une densité de puissance jusqu'à deux fois celle des batteries. Ce qui implique de très rapides cycles charge/décharge, de l'ordre de la dizaine de seconde.
- Une gamme de températures de fonctionnement étendue.
- Une meilleure sécurité d'utilisation.
- Un très important nombre de cycles charges/décharges sans dégradation.

Cependant un certain nombre d'inconvénients limitent leur utilisation à grande échelle :

- Un coût important par kWh d'énergie stockée [7].
- Une moindre densité d'énergie, d'un à deux ordres de grandeurs inférieure à celle des batteries.

1.2. Utilisation du silicium dans les supercondensateurs

Le silicium est le substrat de base des électrodes supercapacitives réalisées dans ce travail, à cet effet nous allons définir certaines des propriétés clés de ce matériau, ses différentes formes et méthodes d'élaboration ainsi que ses applications technologiques majeures.

1.2.1. La structure du silicium

Le silicium (Si) de numéro atomique 14. Après l'oxygène c'est le 2^e élément le plus abondant en terre. On le trouve sous forme de composés (avec l'oxygène principalement) : de silice (dans le sable, le quartz, etc.) ou de silicates (dans les feldspaths, la kaolinite,

etc.). Il appartient à la famille des semi-conducteurs, on le trouve sous plusieurs formes et structure tel que le silicium monocristallin, polycristallin ou bien le multicristallin et le silicium amorphe on vous envoie vers les sources suivantes pour plus de documentation sur les différentes structures du silicium [31].

1.1.6 Élaboration du silicium

- **Le silicium monocristallin :** Le silicium monocristallin est d'une très grande pureté. Il est généralement obtenu par tirage selon le procédé de « Czochralski » ou bien par le procédé de zone fondue, pour plus de détails sur les méthodes d'élaboration on conseil les références suivantes [32-35].
- **Le silicium polycristallin :** Il est obtenu par refonte des chutes de silicium monocristallin [36].
- **Le silicium multicristallin :** La solidification directionnelle est la méthode utilisée pour faire croître un lingot de silicium multicristallin avec une croissance des monocristaux du bas vers le haut du lingot pour cette méthode on vous envoie vers la référence [37].

1.1.7 Intérêt du silicium pour les supercondensateurs

L'utilisation du silicium directement comme matériau supercapacitif, ou comme support de matériau d'électrode de supercondensateur présente un grand nombre d'avantages comparé à d'autres matériaux :

- Le silicium est par définition compatible avec les procédés de la micro-électronique. Il s'agit du matériau de choix pour des applications « sur-puce », vu que la réalisation des électrodes intervient directement dans le même matériau que la puce en silicium substrat.
- La conductivité du silicium est facilement contrôlable par ajout de dopants, permettant d'obtenir de très bonnes valeurs de conductivités à fort taux de dopage (de l'ordre de quelques $m\Omega.cm$). Ce qui n'est pas le cas des composés carbonés, qui sont le concurrent direct du silicium. Le silicium résiste aussi aux très haute températures ($>500\text{ }^{\circ}C$).

Les procédés de l'industrie des semi-conducteurs permettent une très grande liberté dans la conception des électrodes à base de silicium. Par exemple, des techniques de lithographie

et de gravure par plasma, que l'on discutera en détails par la suite, permettent d'obtenir des microstructures de silicium possédant des larges facteurs de forme, autorisant l'obtention d'électrodes 3D avec un excellent contrôle.

Cependant un certain nombre d'inconvénients freinent l'utilisation à grande échelle du silicium en tant que matériau d'électrode de supercondensateurs : La capacité de double couche par unité de surface du silicium est comprise entre 1 et 5 mF.cm^{-2} [38, 39] valeur inférieure aux matériaux carbonés utilisés en EDLCs, pour lesquels la capacité de double couche est de l'ordre de 10 à 20 mF.cm^{-2} [40]. Ce matériau possède une forte réactivité de surface, avec l'eau et l'oxygène, et adsorbe très facilement tout composé organique volatil, entraînant une pollution de la surface.

1.1.8 Nanostructures de silicium

Une part importante de notre travail est la nanostructuration du silicium, dans ce qui suit nous présenterons une image globale des diverses approches de la nanostructuration et plus exactement la formation de nanofils de silicium.

Il existe deux méthodes pour la fabrication de nanostructure il y a l'approche « Bottom-up » et « top-down » la première va du plus petit vers le plus grand avec une croissance qui peut être bidimensionnelle (mode Frank van der Merwe), une croissance tridimensionnelle (mode Volmer-Weber) [41, 42] ou bien les deux. Cette méthode utilise des techniques comme la déposition de gaz, et la déposition chimique en phase vapeur.

La deuxième, va du plus grand au plus petit elle a l'avantage de Permettre un contrôle de la forme, position des nanostructures. On peut citer des techniques se basant sur ce principe tel que la lithographie la gravure sèche et humide ainsi que la gravure électrochimique, l'approche top-down est exploré en plus ample détaille dans ce qui suit [43]. La méthode utilisé dans ce travail est incluse dans l'approche « top-down » plus exactement dans la catégorie de la gravure sans application de courants qui elle-même est subdivisées en deux types.

En générale il existe deux voies pour réaliser une gravure à la surface du silicium, à savoir : la gravure humide et sèche Ces techniques permettent de graver de façon sélective, des couches ou des films afin de créer des motifs (zone actives de dispositifs, grille de transistors, pistes d'interconnexion, etc.). Nous allons explorer les techniques de gravure humide.

A. Gravure humide

C'est une attaque chimique sélective par une solution liquide décrite dans la **Figure 1.3**. Ce dernier permet le traitement d'un grand nombre d'échantillons en même temps. Cependant, elle est difficile à maîtriser, très sensible à la température et difficile de réaliser des formes bien définies. Pour les matériaux cristallins la gravure humide peut être isotrope (vitesse de gravure est la même dans toutes les directions) ou, au contraire, anisotrope qui permet la formation des profils spécifiques.

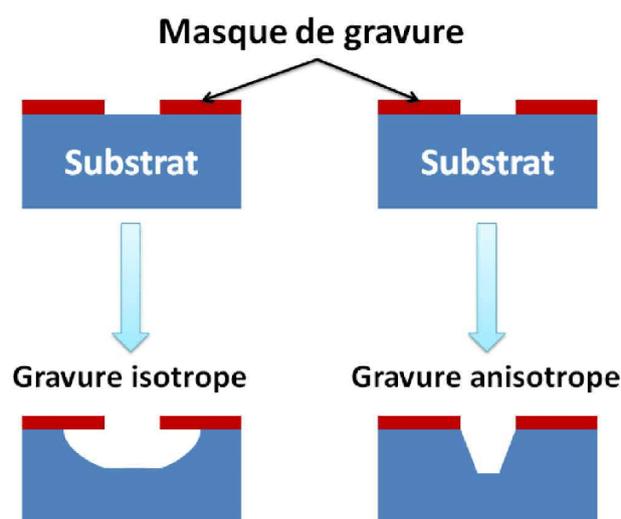


Figure 1. 3 Gravure Isotrope et Anisotrope [44]

B. Techniques de gravure du silicium en milieu HF

En présence d'HF, la gravure d'une couche poreuse peut être obtenue de 2 manières. En circuit ouvert (sans polarisation du substrat). La réaction d'oxydation du silicium précédant sa dissolution est favorisée par l'action d'un agent oxydant soluble ou d'un catalyseur métallique déposé à la surface de l'échantillon (gravure assistée par un métal). En plaçant l'échantillon de silicium à l'anode d'un circuit électrochimique (anodisation). Il s'agit ici de profiter des propriétés semi-conductrices du substrat et des charges générées dans le matériau pour favoriser sa dissolution partielle.

C. Anodisation du silicium ou gravure électrochimique

Une méthode simple qui ne nécessite pas de masquer le substrat. Mais, peut être combinée à la photolithographie pour sélectionner les zones à graver. La gravure

électrochimique se produit dans des solutions à base de fluorure telles que : HF, NH₄F, NaBF₄....

D. Gravure électrochimique du silicium en présence d'acide fluorhydrique : formation de silicium poreux

Le semi-conducteur est placé à l'anode d'un circuit électrochimique. Ce qui est appelé anodisation, pour provoquer une oxydation qui permet la dissolution par l'HF. Comme cathode une électrode chimiquement inerte en milieu HF comme le platine est utilisée les ions hydronium (H₃O⁺ ou H⁺) sont réduits en dihydrogène (H₂). Schématiser dans la **Figure 1.4**.

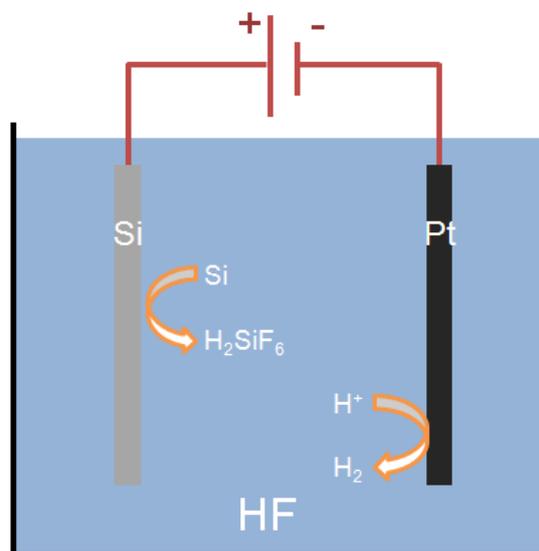


Figure 1. 4 Représentation schématique de la gravure électrochimique du silicium en milieu HF aqueux ainsi que les réactions aux électrodes



Une compétition entre les cinétiques d'oxydation du silicium et d'attaque de la surface oxydée par l'HF. Mais la vitesse d'oxydation de la surface du matériau est contrôlée par la tension (respectivement densité de courant) appliquée. Comme décrite dans la **Figure 1.5**.

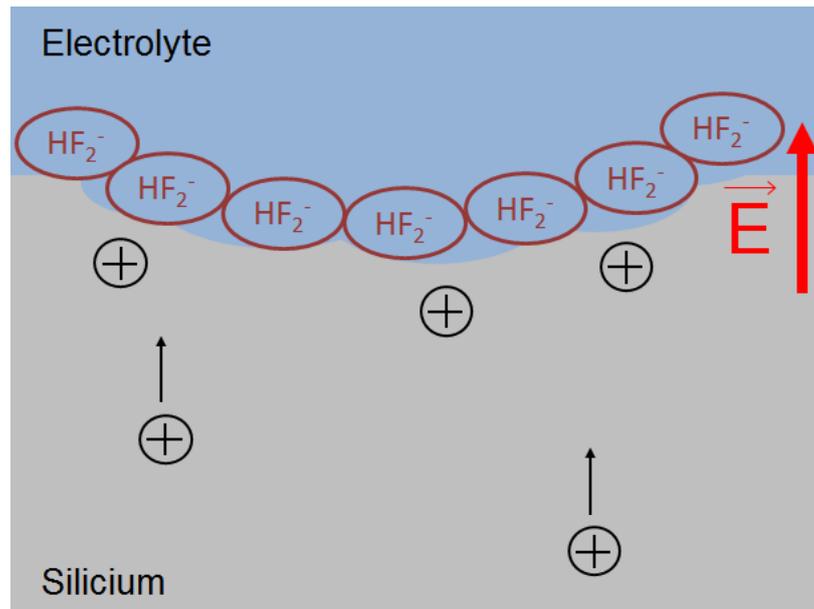
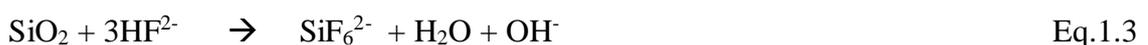


Figure 1. 5 Représentation schématique de la dissolution divalente observée à faible densité de courant au regard de la quantité d'espèces chimiques actives à l'interface (symbolisées ici par les molécules HF_2^-) : régime de formation du silicium poreux [45]

La surface de silicium s'oxyde rapidement à l'air libre. Dans une solution à base d'HF, la couche d'oxyde est attaquée selon les réactions suivantes (1.2 et 1.3), et suite à ces réactions, une couche de silicium hydrogéné se forme en surface.



Le Si est passivé avec l'hydrogène (Si-H) (*étape 1*).

Par la suite, les liaisons Si-H (liaisons faibles) sont oxydées en Si-OH, par l'acceptation des trous générés par l'application d'une source de polarisation (exemple : un agent oxydant ou un laser...) (*étape 2*).

Dans ce qui suit, les ions F^- remplacent les groupes OH^- et forment des liaisons Si-F et libère du H_2 (*étape 3*). Ces dernières liaisons sont très polaires, ce qui conduit à la polarisation des liaisons voisines Si-Si.

Les liaisons Si-Si elles sont facilement cassées par l'attaque d'HF, conduisant à la dissolution des atomes de silicium en laissant d'autres atomes hydrogénés en surface. L'oxydation du Si conduisant à sa dissolution nécessite des trous générés par des sources telles que (l'application d'une densité de courant, illumination, dopage...).

Si les trous sont générés par l'application d'une densité de courant, elle est appelée gravure anodique.

Si les trous proviennent à partir d'un agent oxydant, ou par des photons, la gravure est appelée, gravure sans application de courant ou gravure photo-électrochimique. Le mécanisme pour ces méthodes de gravure est sensiblement le même [46].

E. Stain-etching

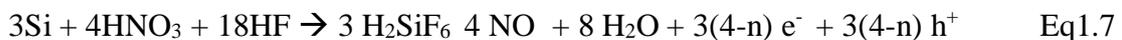
Le silicium poreux obtenu par *stain-etching* résulte de l'action consécutive d'un oxydant qui oxyde le substrat et du HF qui attaque cet oxyde [47]. Le potentiel standard



d'oxydation du silicium en SiO₂ est E°_(Si/SiO₂) = -0,89 V/électrode normale à hydrogène (ou ENH) [48]. Le silicium est donc assez réducteur et de nombreuses molécules sont donc susceptibles de l'oxyder (par exemple, l'oxygène dissout dans l'eau). Les réactions d'oxydation du silicium et la réduction de l'acide nitrique HNO₃ qui favorise l'oxydation du silicium.

Nous avons pris l'exemple de HNO₃, le mélange HF – HNO₃ étant connu depuis longtemps dans le domaine de la microélectronique [49] pour la gravure de silicium profonds dans le silicium par exemple. « N » représente la valence partielle de la réaction.

La réaction globale de gravure du silicium est décrite par [50]. Est comme suit



Les couches poreuses ainsi formées sont généralement assez fines (quelques μm maximum). La difficulté de former des couches poreuses plus profondes est la principale limitation de cette technique.

F. Gravure assistée par un métal en une seule étape

Dans ce cas, la gravure du silicium nécessite l'action d'un métal en plus d'un oxydant en solution. Les solutions sont généralement composées d'un mélange d'HF, d'eau oxygénée (H_2O_2) et d'eau. Une couche métallique (généralement en argent) est déposée à la surface du substrat silicium [51]. Au contact du métal, le H_2O_2 est réduit en H_2O libérant deux trous. Ces trous diffusent jusqu'à l'interface métal/semi-conducteur où ils sont impliqués dans la réaction d'oxydation du silicium, le SiO_2 étant ensuite dissout par l'acide fluorhydrique, schématiser dans la **Figure 1.6**. La couche métallique joue un rôle de catalyseur de réaction et augmente la vitesse de gravure du silicium. La morphologie obtenue est généralement macroporeuse.

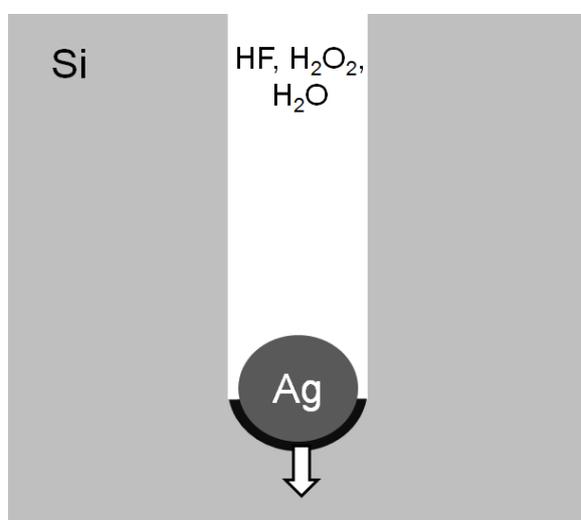


Figure 1. 6 Schéma descriptif de la formation de silicium poreux par gravure catalysée par dépôt métallique

La gravure chimique assistée par métal (MACE) représente une alternative intéressante pour la production de PSiNWs sur substrat de Si cristallin de manière reproductible. Les SiNWs formés affichent non seulement une surface spécifique élevée, mais sont également très poreux, ce qui donne une surface active de $350 \text{ m}^2 / \text{g}$, | Article Yaddaden) plusieurs fois plus grande que celle des SiNWs préparés par des moyens physiques (CVD, VLS) ($\approx 100 \text{ m}^2 / \text{g}$). Ces propriétés ont orienté beaucoup d'efforts vers la synthèse des SiNWs alignés verticalement sur Si comme matériaux d'électrode pour SCs.

1.2.5. Supercondensateurs à base de silicium

Les premiers travaux décrivant l'utilisation du silicium comme matériau d'électrodes de supercondensateurs furent effectués dès la fin des années 1990 [52], cependant, une très grande majorité des résultats ont été rapportés depuis les années 2010. Le **Tableau 1.1** présente l'ensemble des résultats publiés à ce jour concernant des électrodes de supercondensateurs employant du silicium nanostructuré.

A. Supercondensateurs à base de silicium poreux

Plusieurs électrodes de supercondensateurs utilisant le silicium poreux ont été décrites dans la littérature. La grande réactivité du silicium poreux, ainsi que sa faible conductivité font qu'il n'est pas utilisé directement en tant que matériau d'électrode. Il faut donc utiliser comme une couche conductrice. De l'or (Au) a notamment été déposé, permettant d'obtenir les premiers dispositifs supercondensateurs utilisant des électrodes de silicium, résultant ont des valeurs de capacités raisonnables [52] de l'ordre de la centaine de mF.cm^{-2} . Le dépôt conforme de matériau pseudo-capacitif conducteur, comme TiN a de la même manière permis d'améliorer la stabilité du silicium poreux, et d'apporter une importante augmentation de la capacité du matériau.

La graphitisation et le dépôt de carbone de façon conforme sur le silicium poreux ont été étudiés par l'équipe de Cary L. Pint de l'université de Vanderbilt, aux États-Unis [53]. Cette couche passivante permet d'étendre la fenêtre électrochimique de stabilité du silicium poreux de plusieurs volts (jusqu'à 2,7 V en électrolyte organique). Les résultats rapportés avec des supercondensateurs à base de silicium sont résumés dans le **Tableau 1.1**.

Tableau 1. 1 Supercondensateurs à base de silicium

Electrode	Année	Electrolyte	Voltage	Capacité surfacique (mF.cm^{-2})	Réf
D-Si-Ws/NiO	2011	2M KOH	-0.9 ; -0.4 V vs Ag/AgCl	360	[54]
D-Si-NWs/ SiC	2012	1M KCl	-0.2 ; 0.6 V vs Ag/AgCl	1.7	[55]
D-p-Si-NWs/C	2014	EMI TFSI	-1.1.7 V vs Ag/AgCl	325	[56]
D-Si-NWs/C	2016	1M Na ₂ SO ₄	0.7 V	25.6	[57]

B. Supercondensateurs à base de nanofils de silicium

Notre travail s'intéresse en particulier au nanofils de silicium, cette structure ressemblant à un long cheveu a d'abord été remarquée par Treuting et Arnold en 1957 [1]. Cette structure est restée un mystère pendant plusieurs années, il faudra attendre les années 2000 pour voir une nouvelle génération de chercheurs s'intéresser à cette structure si particulière, plusieurs voies de synthèses furent explorées (les méthodes ascendante et descendante furent explorées [58-60]).

Dans notre présent travail nous nous consacrons exclusivement à la méthode de gravure chimique assistée par un métal en une seule étape pour les divers avantages qu'elle présente telle sa rapidité, facilité d'exécution et c'est très bon résultat, démontré par Peng en 2006 [2].

Les résultats d'une telle électrode ont commencé à être rapportés depuis 2010, les premières structures utilisées furent le silicium poreux, dans notre présent travail on s'intéresse au nanofils de silicium autant que l'électrode de supercondensateurs, les propriétés d'une telle électrode ont été rapportées par l'équipe de Roya Maboudian de l'université de Berkeley qui ont obtenu de importantes capacités surfaciques, de l'ordre de 325 mF.cm^{-2} pour une électrode en demi-cellule. Leur nanofils était recouvert d'une couche inférieure à 3 nm de carbone, qui est une couche conductrice et passivante. D'autres matériaux peuvent être utilisés par exemple le NiO, SiC ou du carbone.

Le premier papier traitant de l'utilisation de nanofils de silicium fut publié en 2010, par l'équipe de Yi Cui de l'Université de Stanford. Dans ces travaux pionniers, les nanofils ont préalablement été rendus poreux par lithiation, afin d'augmenter la surface spécifique des nanofils d'un facteur 5 (passant de 20 m.g^{-1} à environ 100 m.g^{-1}). De bonnes valeurs de capacités sont obtenues par ce moyen, avec 22 mF.cm^{-2} .

Les travaux de Fleur Thissandier (thèse CEA/DGA 2010-2013) ont permis de mettre en évidence l'intérêt des nanofils de silicium crus par CVD en tant qu'électrodes de supercondensateur tels quels.

Les nanofils et nanoarbres de silicium possèdent ainsi des propriétés très avantageuses pour des applications supercondensateurs, à savoir une très grande stabilité électrochimique, avec une fenêtre de stabilité allant jusqu'à 4 V en milieu liquide ionique [61]. Une capacité surfacique relativement élevée, de l'ordre de 400 mF.cm^{-2} par électrode

en demi-cellule pour des nanofils, et jusqu'à 900 mF.cm⁻² pour des nano-arbres non-optimisés [62]. Cette capacité est potentiellement largement améliorable, par optimisation de la nanostructuration. Une forte densité de puissance du fait de la très bonne conductivité électrique des structures (avec des densités de puissances maximum allant jusqu'à 250 mW.cm⁻²). Une excellente stabilité au cyclage, avec jusqu'à plusieurs millions de cycles de charge/décharge pour moins de 20% de pertes de capacité. Une grande facilité de fonctionnalisation, avec la possibilité d'électrodéposer conformément des matériaux. Une compatibilité complète avec les procédés de la micro-électronique et une grande liberté dans la synthèse des architectures nanostructurés.

1.3. Utilisation de l'oxyde de vanadium dans les supercondensateurs

L'oxyde de vanadium, comme tous les oxydes de métal de transition, possède un grand nombre de phases stables à cause de l'orbitale de valence 3d du métal. Puisqu'il n'existe qu'une faible différence d'énergie entre les orbitales dⁿ⁻¹, dⁿ et dⁿ⁺¹, plusieurs différents états d'oxydation sont possibles. Les oxydes principaux : VO, VO₂, V₂O₃ et V₂O₅, n'ont qu'une seule valence, soit respectivement V²⁺, V³⁺, V⁴⁺ et V⁵⁺. Il existe aussi une variété d'oxydes à valence mixte. Les phases de Wadsley comportent un mélange de valences V⁴⁺ et V⁵⁺, alors que les phases de Magnéli sont un mélange de V³⁺ et V⁴⁺ [63].

Le V₂O₅ est un empilement de feuillets reliés entre eux par des forces de Van Der Waals. Cette structure particulière lui confère de nombreuses applications pour le stockage d'ions et la catalyse, notamment pour les batteries au lithium et les détecteurs de gaz [64].

Le V₂O₅ a le plus haut niveau d'oxydation avec son orbitale 3d et constitue la phase la plus stable du système [65]. Une structure de grains rectangulaires (*nano-bâtonnets*), comme présenté à la **Figure 2-3**, est rapportée à plusieurs occasions dans la littérature pour les couches minces déposées par pulvérisation cathodique réactive [66-68].

Zhai et al. ont synthétisés des nanofils de V₆O_{13-x} (VOS) dopés au soufre par un processus en deux étapes. Les nanofils V₃O₇ ont d'abord été cultivés sur la surface d'un substrat en tissu par une méthode hydrothermale. Ensuite, les nanofils ont été recuits dans une atmosphère d'azote et vapeur de soufre pour former les nanofils VOS. Des nanofils de VOS déficients en oxygène ont atteint une capacité de 1353 F/g (0,72 F/cm²) à 1,9 A/g.

Des nanostructures de V₂O₅ / MnO₂ synthétisés par un simple procédé à base aqueuse à température ambiante [69]. Elle a montré une bonne perméabilité des ions

d'électrolyte pour atteindre la plus grande utilisation des sites actifs, cette nanostructure composite a montré une capacité spécifique de 694 F/g à 1 A/g et a conservé 92% de sa capacité après 5000 cycles.

À l'heure actuelle, il existe encore de nombreux défis dans l'application de matériaux d'électrodes hybrides pour la fabrication de supercondensateurs à l'état solide de type plan, tels que la voie de diffusion d'ions rétrécie, la préparation complexe de matériaux composites et la difficulté d'obtenir une haute densité d'énergie comparable à celle des batteries lithium-ion. En conséquence, un micro-supercondensateur flexible à haute performance composé de nanofils de V_2O_5 est exploré.

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES

Ce second chapitre s'attèle à décrire les technique et matériel de réalisation d'une électrode supercapacitive possédant des nanofils de silicium à sa surface, l'élaboration est effectuée par gravure chimique assistée par l'argent en une étape, des paramètres tels que : le temps de gravure, la concentration de la solution d'attaque, ont été étudiés, suivie d'un dépôt d'un film d'oxyde de vanadium. On tachera d'expliquer en détail le protocole expérimental utilisé pour la réalisation des différents échantillons.

2.1. Substrat de silicium utilisé

Pour obtenir des nanofils de silicium poreux avec les caractéristiques physiques les plus adaptées à notre application les substrats de silicium utilisés sont des plaquettes de silicium monocristallin Si (100) de type p, représenter dans la **Figure 2.1**, de résistivité inclut entre 0.012-0.02 Ω .cm.

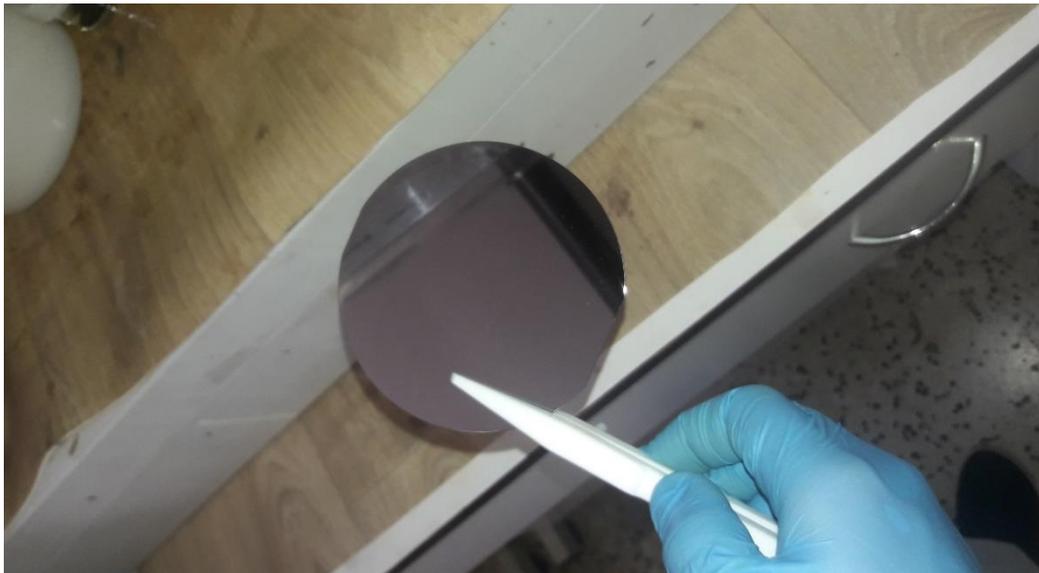


Figure 2. 1 Plaquette de silicium

2.1.1. Méthode de nettoyage des échantillons

Les wafers de silicium sont découpés (comme montre la photo ci-dessus) en carrée d'environ 1×1 cm avec un stylo à tête diamant, **Figure 2.2** montre ce procédés.

Ces échantillons sont ensuite nettoyés afin d'éliminer les impuretés ainsi que l'oxyde natif à la surface du silicium. Cette étape consiste en un dégraissage dont le processus est décrit ci-dessous :

- **Etape 1** : mettre les échantillons dans l'acétone, pendant 5 minutes. Comme montrer dans la **Figure 2.3**.
- **Etape 2** : mettre les échantillons à l'éthanol, pendant 5 minutes.
- **Etape 3** : Rinçage abondant à l'eau désionisée (EDI).
- **Etape 4** : Séchage à l'azote.

Une étape de désoxydation : l'attaque s'effectue dans une solution d'acide fluorhydrique (élimination de l'oxyde natif).

Rinçage abondant à l'eau désionisée (EDI).

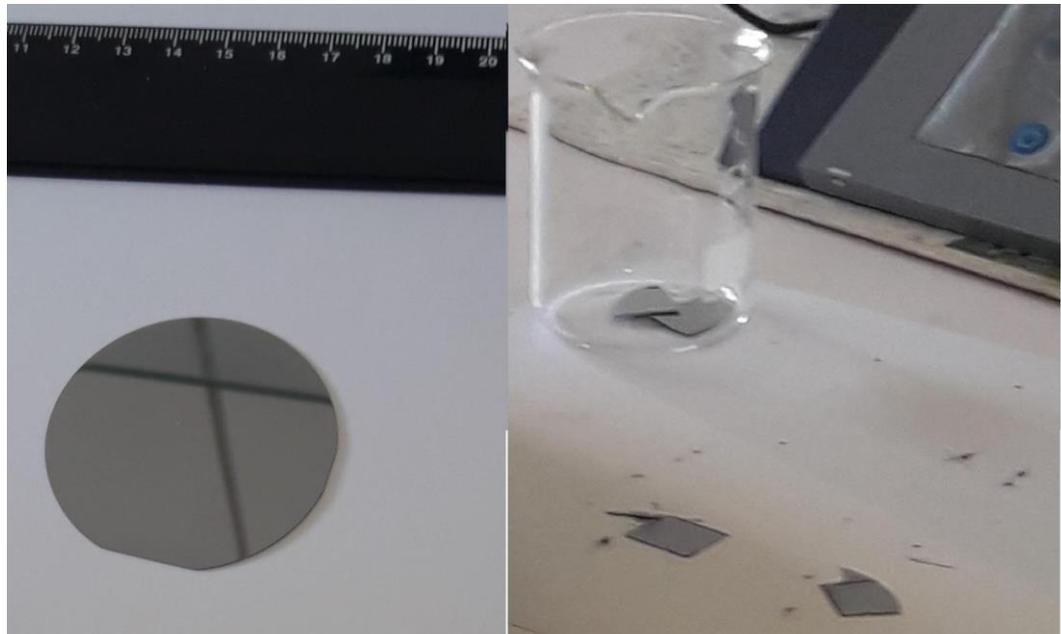


Figure 2. 2 Découpage de silicium



Figure 2. 3 Nettoyage ultrasons

2.1.2. Méthode d'élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape :

La méthode de gravure chimique assistée par un métal (MACE) [70, 71] nécessite le dépôt d'un film métallique sur le substrat (par pulvérisation cathodique, évaporation thermique, dépôt chimique, ou dépôt électrochimique). Suivie d'une attaque en solution fluorure contenant un agent oxydant (H_2O_2 , $K_2Cr_2O_7$, ou $KMNO_4$). Plus tard, les particules métalliques sont enlevées par une solution appropriée, du HNO_3 s'il s'agit de particules d'argent.

La méthode MACE attiré par ces avantages, tels que sa simplicité, facilitée de production. En 1957, Treuting et Arnold [72] étaient les premiers qui ont pu observer la structure d'un long cheveu saillant du silicium, et ont remarqué une direction de la croissance $\langle 111 \rangle$.

En 2006, Peng [2] a fabriqué des réseaux SiNWs de grande surface bien alignés par la méthode MACE et a étudié l'attaque qui se produit dans une solution aqueuse de fluorure. Plus récemment, la méthode MACE est utilisée à préparer des réseaux de SiNWs en solution d' $AgNO_3$, d' HF et de H_2O_2 dans cette méthode.

On commence donc par aborde le procédé utilisé pour préparer la solution de gravure utiliser, les différentes étapes sont nécessaires pour l'efficacité de la solution ainsi que pour assurer la sûreté de l'utilisateur vu le danger que représente les produits utiliser.

A. Préparation de la solution de gravure

Les produits chimiques utilisés dans cette étude, ont été fournis par la Division des Couches Minces Surface et Interface (CMSI) du Centre de Recherche en Semi-Conducteurs pour l'Energétique (CRTSE). Ces produits proviennent de plusieurs firmes

Tableau 2. 1 Produits chimiques utilisés

Produits	Concentration en volume
Acide fluorhydrique	49%
Peroxyde d'hydrogène	30%
Nitrate d'argent	62%
Azote	/
Eau DI	/

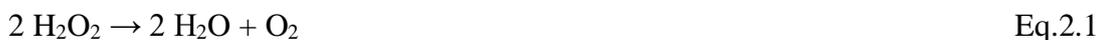
L'agent principale de la solution de gravure est l'acide fluorhydrique, qui est une solution de fluorure d'hydrogène dans l'eau, le fluorure d'hydrogène est volatile à plus de 20°C. Au contact de l'humidité de l'air.

L'acide fluorhydrique est utilisé la gravure et le polissage des plaques de silicium [73-77]. Sous sa forme diluée l'HF est utilisé pour éliminer le dioxyde de silicium natif des plaquettes. Puisqu'il agit rapidement. L'HF est un produit chimique dangereux et un équipement de protection doit être porté lors de son utilisation,

La préparation de la solution d'HF dure environ 5 minutes, on commence par la mesure des différents éléments, pour la dilution du HF dans de l'eau on commence par mesurer la quantité d'eau DI nécessaire que l'on verse dans un bécher en polypropylène à laquelle on ajoute la quantité de l'HF équivalente pour atteindre la concentration recherchée. Dans cette opération il est important de signaler que le porter des gants de protection épais et un équipement de protection oculaire et respiratoire est obligatoire durant la manipulation du HF et est toujours effectuée sous une hotte. Le bécher est étiqueté « Solution X% HF » avec la date de la préparation et le nom de l'utilisateur, la solution est gardée sous la hotte. Dans le cas d'un excès de la solution d'HF on peut le stocker dans un flacon approprié qui porte une étiquette, autrement l'excès devra être disposé dans le back de reflux HF qui sera traité par une autre division par la suite.

Notre solution de gravure n'est toujours pas terminée il nous reste encore deux éléments à ajouter, le nitrate d'argent et peroxyde d'hydrogène.

Le peroxyde d'hydrogène est le suivant, c'est un produit chimique fortement réactif contenant les éléments hydrogène et oxygène, de sa formule H_2O_2 . A tendance à être instable, de nombreuses substances agissent comme catalyseur (argent dans notre cas) pour sa décomposition en eau et oxygène selon la réaction exothermique.



La préparation de la solution de H_2O_2 dure environ 2 minutes. On verse une petite quantité de H_2O_2 dans un bécher de 10ml ensuite on prélève entre 1 et 2 ml à l'aide d'une micropipette variable, qui est ensuite versée dans le bécher contenant la solution d'HF toujours sous la hotte.

Le dernier élément est le métal de gravure apporté par le nitrate d'argent sous forme de poudre. Le nitrate d'argent est de formule brute $AgNO_3$. L'équation de sa dissolution dans l'eau est :



La préparation du $AgNO_3$ dure environ 4 minutes. Une pesée exacte de la quantité de $AgNO_3$ nécessaire est effectuée dans un bécher en téflon, dans lequel est versée la solution d'HF et H_2O_2 , la solution obtenue est agitée pendant une durée de 3 min pour dissoudre le nitrate d'argent sous la hotte.

La solution obtenue est laissée reposer pendant 45 minutes avant son utilisation, sous la hotte. On peut préparer de grande quantité de solution d'attaque et en les stocke dans des flacons adéquats pour d'éventuelles utilisation à l'avenir, le flacon doit être étiqueter proprement.

B. Sécurité et urgence

Toutes les règles de sécurité et de procédure de l'institut national de recherche et de sécurité (INRF) doivent être respectées. L'acide fluorhydrique (HF) est un acide extrêmement toxique et dangereux. L'utilisation d'HF nécessite au moins une autre personne dans la salle blanche (système de jumelage). L'acide fluorhydrique doit être manipulé dans un banc à flux laminaire, en utilisant deux paires de gants en nitrile (ou néoprène) et une protection oculaire.

En cas d'exposition, **consultez immédiatement un médecin !** Pour une exposition cutanée, rincer immédiatement à l'eau pendant 5 minutes, puis appliquer généreusement un

gel de gluconate de calcium sur la peau. Retirez tous les vêtements exposés avant et pendant le rinçage à l'eau. Pour l'exposition des yeux, rincer les yeux à l'eau trois fois, 5 minutes chacun. Irriguer l'œil à plusieurs reprises avec 500-1000 ml d'une solution de gluconate de calcium à 1% appliquée à l'aide d'une seringue. Appelez pour un traitement rapide aux urgences. Appliquer des compresses d'eau glacée pendant le transport.

En cas de déversement important, suivre la procédure d'utilisation standard de l'INRF pour les déversements de produits chimiques [78, 79].

2.1.3. Élaboration des nanofils

Ce procédé est présenté dans la **Figure 2.4**. Tout comme la préparation de la solution d'attaque cette étape doit se dérouler dans un container résistant à l'acide fluorhydrique.

On utilise des pincettes qui soit résistante aux l'acide fort pour manipuler les échantillons dans la solution d'attaque, nous avons pu remarquer le dépôt de particules d'argent sur la surface du silicium, rapidement l'échantillon est de plus en plus recouvert de particules d'argent, jusqu'à être entièrement recouvert d'une couche d'argent.

Le reflux d'hydrogène à la surface de l'échantillon et un bon indicateur de l'avancement de la réaction quand ce dernier ralentit c'est le signe que la réaction a atteint sa fin, ce qui se produit généralement au bout de 45 minutes.

Une fois la gravure terminée les échantillons sont prélevés de la solution d'attaque en utilisant les mêmes pincettes résistantes aux acides forts (on insiste sur ce point, si une pincette de qualité inférieure est utilisée elle réagira avec la solution d'attaque ce qui résulte en la contamination de l'échantillon), les échantillons sont ensuite déplacés à la station de nettoyage et ensuite séchage.

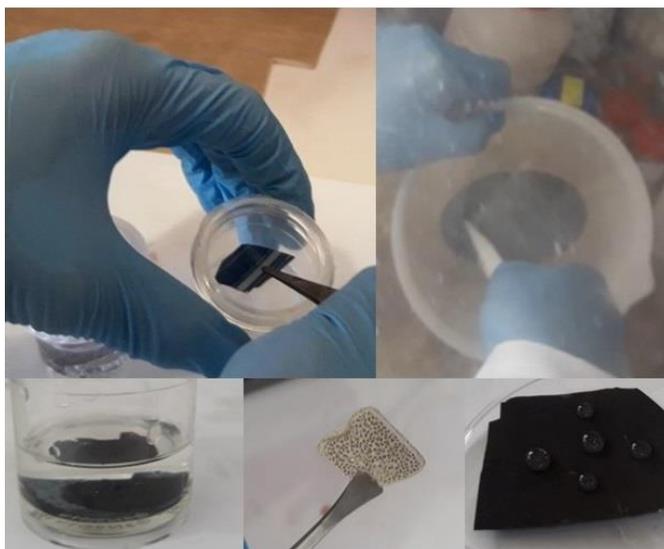


Figure 2. 4 Gravure chimique

2.1.4. Méthode de nettoyage des échantillons de silicium nanostructuré

Une fois la réaction terminée il faut nettoyer les échantillons et se débarrasser de la couche de nanoparticules d'argent formée à la surface du silicium, pour cela on utilise l'acide nitrique, mais d'abord il neutralise l'acide dans de l'eau DI ensuite on l'introduire dans de l'acide nitrique, ces étapes sont dans la **Figure 2.5**, quelques secondes dans un bain d'acide nitrique suffisent pour dissoudre les particules d'argent mais il est important de s'assurer que toutes les particules d'argent on était désintégrer, s'il le faut un deuxième passage dans la solution d'acide nitrique sera effectué pour dissoudre des résidu d'argent, suivie d'un rinçage à l'eau DI pour neutraliser l'acide.

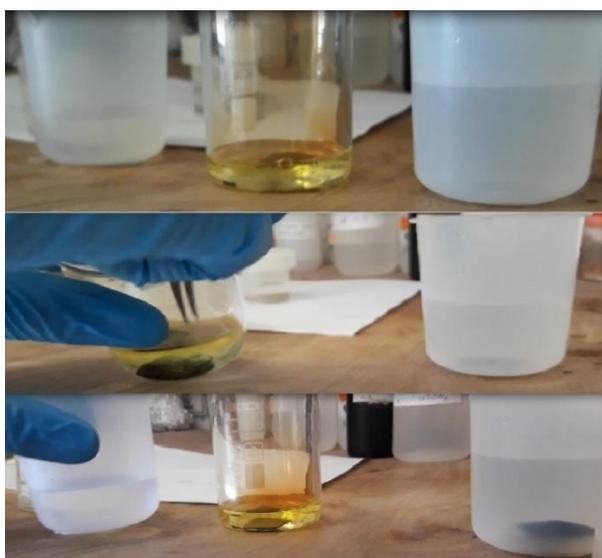


Figure 2. 5 Nettoyage des échantillons en bain acide

2.1.5. Méthode de Séchage

L'étape de séchage est tout aussi critique que les autres si elle est mal effectuée, il y a un risque d'endommager les nanofils à la surface de l'échantillon, un flux d'air trop important risque de détruire complètement l'échantillon, après un rinçage à l'eau DI les échantillons sont transportés à la station de séchage, ce dernier est effectué avec un faible flux d'azote, comme démontré dans la **Figure 2.6**, elle peut prendre plusieurs minutes pour ne pas endommager les échantillons durement obtenus.

Une fois qu'on a terminé le séchage des échantillons on les stocke dans des boîtes à pétri isolées de l'air, telle qu'on peut le voir dans la **Figure 2.7**, une méthode rapide pour confirmer la formation des nanofils à la surface des échantillons et d'effectuer une analyse d'angle de contact.

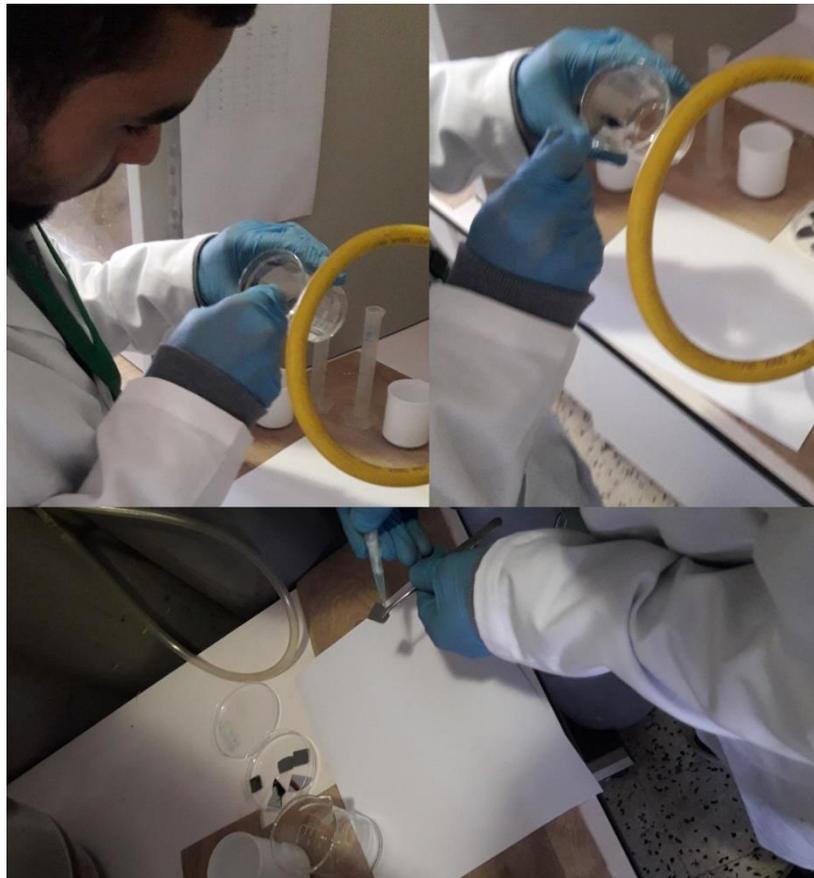


Figure 2. 6 Séchage de l'échantillon sous flux d'azote

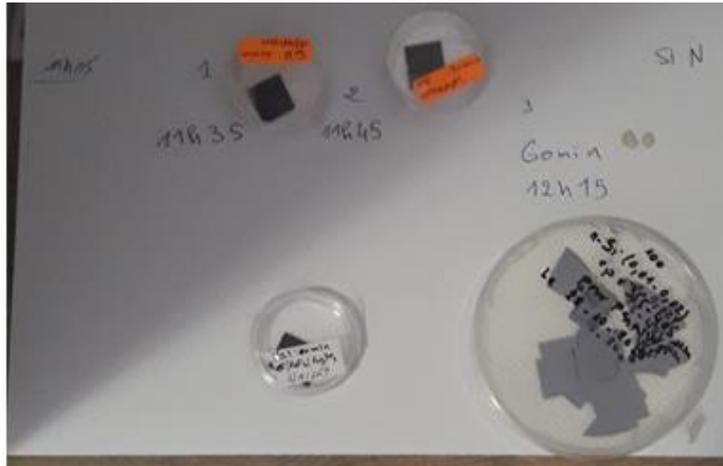


Figure 2. 7 Stockage des échantillons

2.1.6. Méthode de dépôt d'oxyde de vanadium

Le dépôt est réalisé par évaporation thermique, schématisé dans la **Figure 2.8**, qui consiste à chauffer par effet Joule un matériau qui s'évapore et se dépose sur les substrats. Le matériau à déposer est placé dans un creuset (en tungstène). Le dispositif est ensuite fermé avec une cloche en verre pyrex est soumis à un vide secondaire d'environ 10^{-5} mbar, un courant électrique est appliqué provoquant ainsi l'évaporation du matériau, ce dernier se condense sur le substrat placé en regard de la source d'évaporation.

Avant chaque dépôt, les substrats sont nettoyés et ensuite fixés sur un porte-substrat. Le dépôt se fait selon les étapes suivantes :

- **Etape 1** : Une quantité du pentoxyde de vanadium V_2O_5 en poudre, est placée dans le creuset en tungstène, qui est fixé entre les deux électrodes en cuivre.
- **Etape 2** : Application d'un vide de 10^{-5} mbar à l'intérieur de l'enceinte en pyrex.
- **Etape 3** : Application d'un courant en flash, sur les électrodes des deux côtés du creuset.
- **Etape 4** : Le dioxyde de vanadium (V_2O_5) atteint sa température de fusion ; s'évapore pour se déposer sur les substrats placés en dessus, les couches obtenues juste après dépôts sont amorphes.

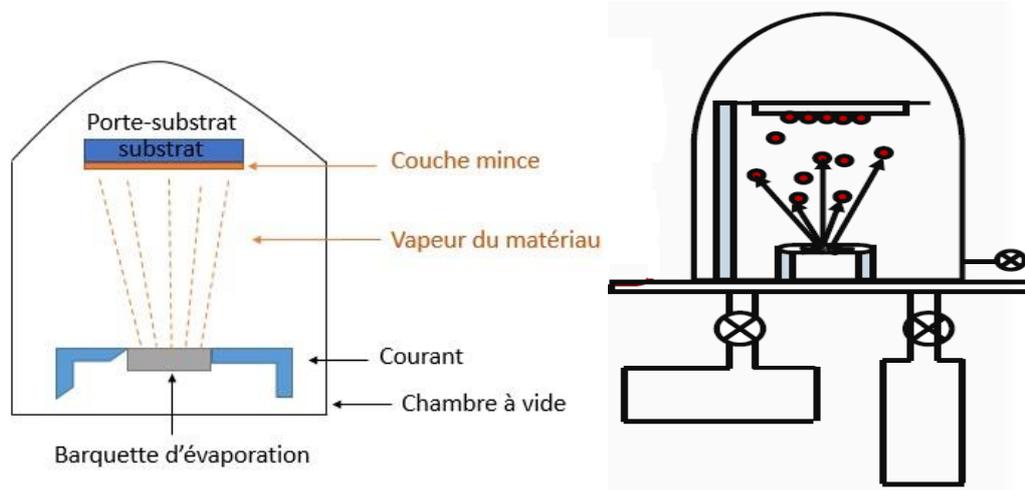


Figure 2. 8 Schéma du principe de l'évaporation par effet Joule

2.2. Méthodes et matériel de caractérisations électrochimique

2.2.1. Matériel de caractérisation électrochimique

L'étude électrochimique des propriétés des échantillons permet de déterminer rapidement la qualité de nos échantillons, pour nous adapter en conséquence, chaque un des échantillons produits par les différents solutions d'attaque est testés, en fonction des résultats obtenus ainsi que l'échantillon et la solution utiliser pour le produire et soit accepter ou rejeter. Par la suite une caractérisation plus approfondie, morphologique et autres peuvent être réalisé pour avoir plus d'informations sur l'échantillon.

A. La cellule électrochimique :

La caractérisation électrochimique des échantillons est effectuée dans une cellule électrochimique à trois électrodes, consiste en une cuve en polytrifluorochloroéthylène (PTFCE ou téflon) qui résiste aux attaques chimiques. Cette cuve est conçue pour pouvoir contenir le silicium, qui constitue l'anode, en position horizontale, placé au fond de la cellule.

La face arrière du substrat, par laquelle le contact électrique est pris et plaquée contre un contact en cuivre. La face avant est exposée à l'électrolyte. L'étanchéité au niveau du substrat est garantie par un joint en Viton qui délimite une surface utile de $0,8 \text{ cm}^2$. La cathode est une électrode en platine plongée dans l'électrolyte face au substrat de silicium.



Figure 2. 9 Cellule électrochimique

Avant d'être utilisé la cellule électrochimique, qu'on peut voir dans la **Figure 2.9**, est proprement nettoyer en utilisant de l'éthanol et propanol, éventuellement de l'acide nitrique pour éliminer toutes traces de résidu.

B. Potentiostat

La caractérisation électrochimique a été réalisée en utilisant un Potentiostat/Galvanostat de type Autolab PGSAT 30 (EcoChemie) piloté par le logiciel FRA pour la spectroscopie d'impédance et GPES pour les autres mesures électrochimiques. Le montage avec la cellule électrochimique est schématisé dans la **Figure 2.10**. Le potentiostat permet d'impulser ou de faire varier la tension aux bornes de

l'électrode de travail, d'appliquer et mesurer le courant circulant entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Il peut également mesurer la tension entre l'électrode étudiée et l'électrolyte dans laquelle elle est immergée relié à un système d'acquisition piloté par le logiciel (EC Lab), qui permet de tracer les caractéristiques $I(V)$, $I(t)$, $V(t)$.

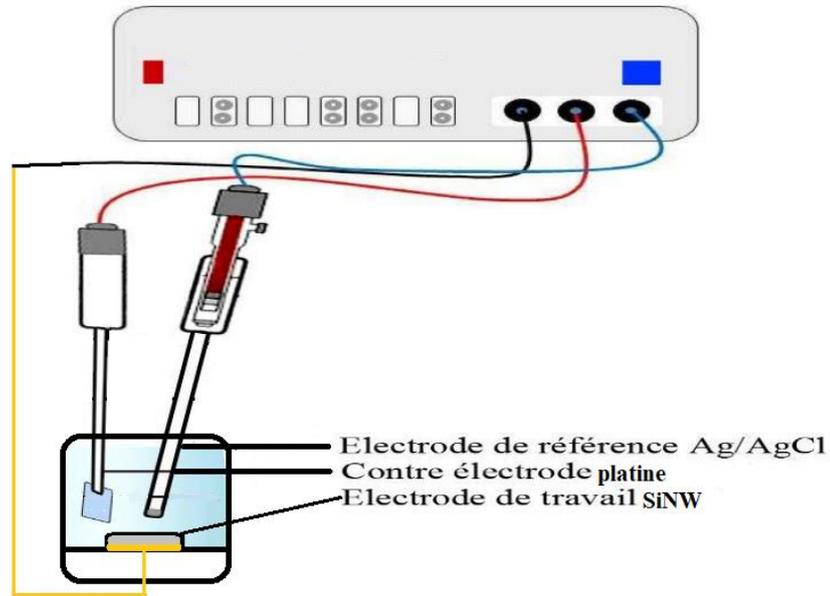


Figure 2. 10 Montage de la cellule électrochimique

Dans notre étude un montage à trois électrodes a été utilisé. Le silicium qui est l'électrode de travail présente deux surfaces, la surface sur laquelle on trouve les nanofils de silicium, c'est la surface qui réagit avec l'électrolyte ; sur l'autre surface, dite aussi surface arrière est étalée une couche d'alliage indium gallium (InGa) et la laque d'argent qui forme avec le silicium un contact ohmique. A côté de l'électrode de travail plonge un pont qui relie l'électrolyte à un autre compartiment contenant une électrode dite de référence.

C. Les électrodes

L'électrode de travail est choisie principalement en fonction de son domaine de polarisation. Dans notre cas, nous avons utilisé nos échantillons de silicium type p nanostructurés.

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS) $Hg/Hg_2Cl_2/KCl_{sat}$, $E_{ECS} = 241$ mV, Elle permet de déterminer la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrolyte. Elle maintient le potentiel de référence constant.

Pour cela, elle ne doit pas être traversée par un courant, grâce à une résistance très élevée. L'électrode ER est placée le plus près possible de l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire pour limiter les erreurs de mesures dues à la chute ohmique induite par l'électrolyte.

La contre – électrode assure le passage du courant dans la cellule électrochimique et permet sa mesure. Elle peut être en platine ou en carbone. Dans notre cas on a utilisé une électrode de platine.

Pour garantir des résultats de mesure fiables sur le long terme que si l'électrode de référence et la contre électrode reçoivent des soins préventifs réguliers, pour éviter toute contamination, les électrodes sont donc nettoyées avec de l'eau DI.

2.2.2. Méthodes de caractérisations électrochimiques

A. Voltamétrie Cyclique

Cette mesure est réalisée en imposant une variation linéaire cyclique du potentiel au système entre deux valeurs de potentiels U_{\max} et U_{\min} , à une certaine vitesse de balayage v , tout en mesurant le courant généré dans le système. Le résultat est présenté sous la forme de la courbe $i = f(V)$. La CV comme le montre la **Figure 2.11**, il permet de déterminer la fenêtre de stabilité du système. La capacité des supercondensateurs est facilement dérivable des informations livrées par la CV.

Si la résistance de fuite reste limitée, on obtient la capacité du condensateur par intégration du courant selon l'équation suivante :

$$C = \frac{Q}{U_{\max} - U_{\min}} = \int I(t).dt / U_{\max} - U_{\min} \quad \text{Eq2.3}$$

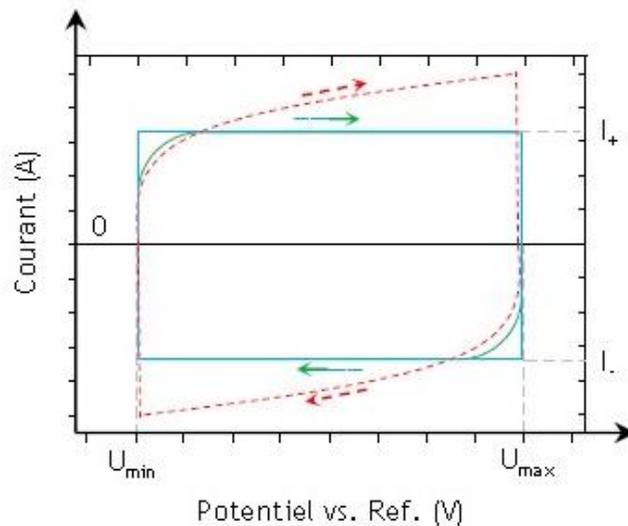


Figure 2. 11 Principe général de la voltampérométrie cyclique et application à un supercondensateur ou à une électrode en demi-cellule. Réponse théorique d'un circuit supercondensateur : en pointillés bleus, condensateur idéal, en vert, condensateur en série

B. Cyclage Galvanostatique Limité en Potentiel (GCLP)

Un courant constant est appliqué au dispositif et on observe la réponse en potentiel du système. L'échelon de courant appliqué provoque une variation du potentiel, jusqu'à une borne U_{max} , une fois atteinte l'échelon de courant est inversé, jusqu'à U_{min} tel qu'on peut le voir dans la **Figure 2.12**. C'est la charge du dispositif lorsqu'un courant positif est imposé, et décharge dans le cas contraire.

La GCLP permet de calculer la capacité du dispositif, qui, si le dispositif suit un comportement de condensateur idéal ou de circuit RC série, est donnée par la pente de la courbe de potentiel en fonction du temps.

$$C_{charge} = I_+ / dUdt \text{ et } C_{décharge} = I_- / dUdt \quad \text{Eq2.4}$$

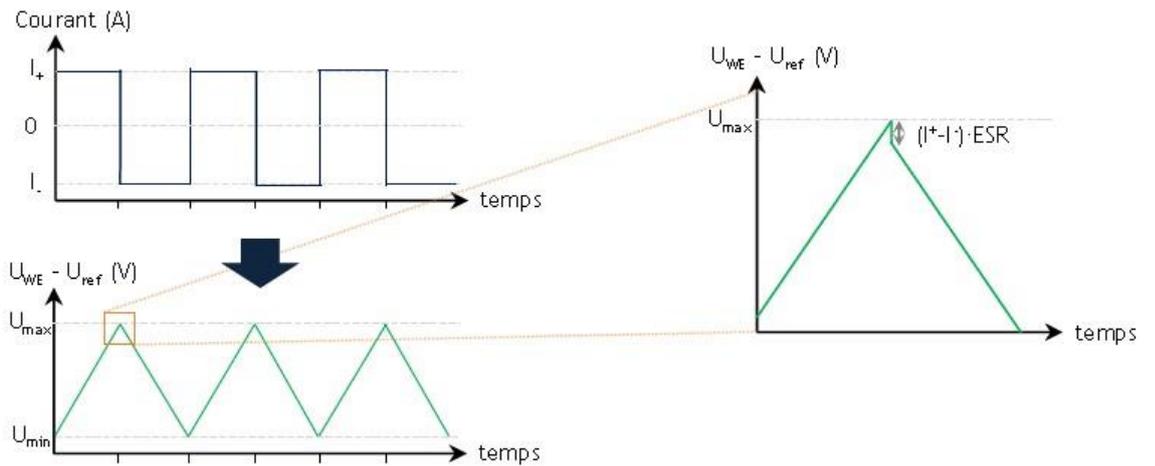


Figure 2. 12 Principe général du cyclage galvanostatique appliqué à un supercondensateur. En vert : réponse d'un circuit RC série, avec chute ohmique due à la résistance série équivalente

Dans ces conditions l'ESR est mesurable à partir de la valeur de la chute ohmique observée à chaque basculement de courant.

C. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Cette méthode permet de déterminer l'impédance complexe du système électrochimique pour une fréquence variable, permettant une estimation de la capacité, la résistance série et de modéliser le système par son circuit électrique équivalent [80].

La **Figure 2.13**. Un condensateur parfait présentant une impédance purement complexe. La linéarité est vérifiée lorsque la courbe obtenue est une ellipse. Pour les systèmes considérés ici, on suppose la linéarité toujours vérifiée.

Si l'on modélise le circuit équivalent par un circuit RC série avec résistance de fuite en parallèle du condensateur, quelle que soit la fréquence, on obtient l'expression suivante de l'impédance complexe :

$$Z(\omega) = ESR + R_f / (1 + j.C.R_f.\omega) \cong R_f(1 + j.C.ESR.\omega) / (1 + j.C.R_f.\omega) \quad (5) \text{ car } R_f \gg ESR \quad \text{Eq2.5}$$

Les diagrammes de Nyquist et de Bode correspondant à ce modèle sont présentés **Figure 2.13**. On constate que

- Pour $\omega \rightarrow \infty$, $Z(\omega) \rightarrow ESR$
- Pour $\omega \rightarrow 0$, $Z(\omega) \rightarrow R_f$
- Pour $\omega = 1/C.R_f \ll \omega \ll \omega = 1/C.ESR$, $Z(\omega) \rightarrow 1/j.C.$

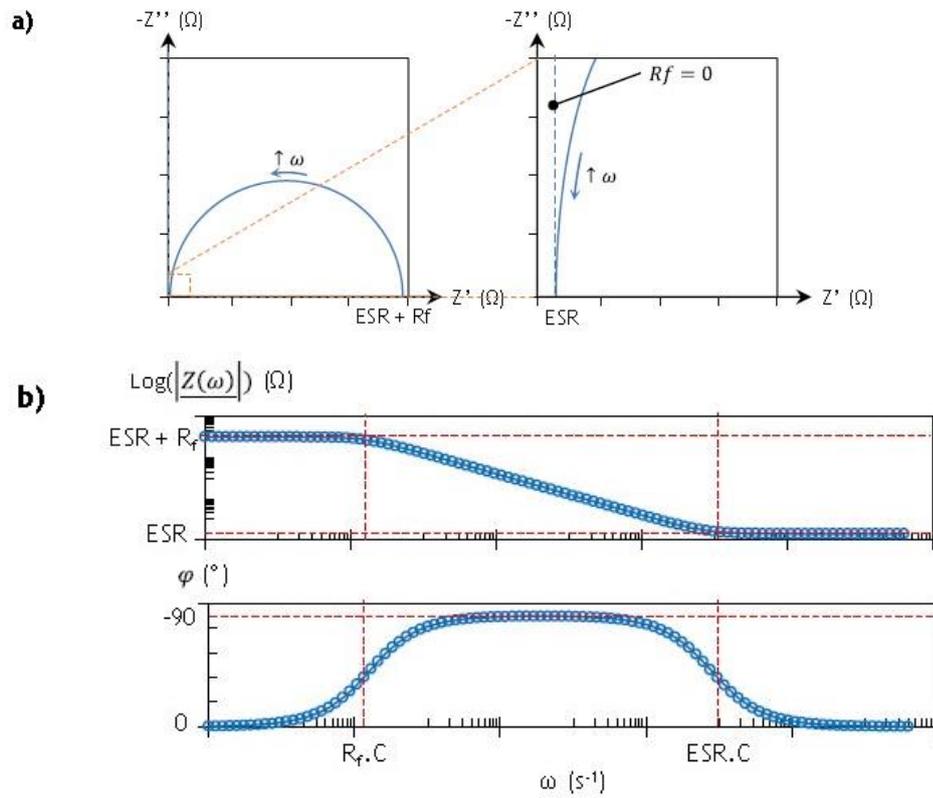


Figure 2.13 a) Diagramme de Nyquist, **b)** diagramme de Bode du circuit équivalent

2.3. Autres techniques de caractérisation :

2.3.1. Microscope électronique à balayage (MEB) :

Le MEB est un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique. La caractérisation morphologique de nos échantillons a été effectuée en utilisant le Microscope Électronique à Balayage (Jeol JSM7610Fplus) que l'on peut voir dans la **Figure 2.14** qui se trouve au niveau du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Énergétique – CRTSE (Voir Photo ci-dessous).



Figure 2. 14 Microscope Electronique à Balayage CRTSE Jeol JSM 7610Fplus

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons (secondaires, rétrodiffusés, Auger ou rayons X) avec l'échantillon. Ces électrons qui irradiant la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons.

2.3.2. Analyse d'angle de contact

L'angle de contact évalue l'aptitude d'un liquide à mouiller la surface d'un solide dans notre cas le liquide utilisé est l'eau. En observant la forme d'une goutte d'eau sur la surface des échantillons qui dépend de la tension superficielle du fluide et de la nature de la surface.

Un mouillage complet à un angle de contact de 0° . Si l'angle est entre 0° et 90° , la surface est mouillable et est appelée hydrophile. Un angle supérieur à 90° est caractéristique d'une surface non mouillable, c'est une surface hydrophobe. Un angle proche de 180° est dit ultra-hydrophobe. La mouillabilité est influencée par les propriétés de surface.

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce troisième et dernier chapitre on explorera les résultats obtenus ainsi que le mécanisme réactionnel qui prend place durant l'élaboration des nanofils de silicium, en présentant les résultats des différents tests de caractérisations réalisés sur les échantillons au cours des différentes étapes d'élaborations (après la gravure chimique et après le dépôt de vanadium), les méthodes utilisées incluent l'analyse d'angle de contact, la caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage, ainsi que des analyses électrochimiques telles que la voltamétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance.

3.1. Caractérisation par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Les **Figures 3.1 a)** et **b)** montrent des images MEB pour les PSiNWs élaborés par attaque chimique.

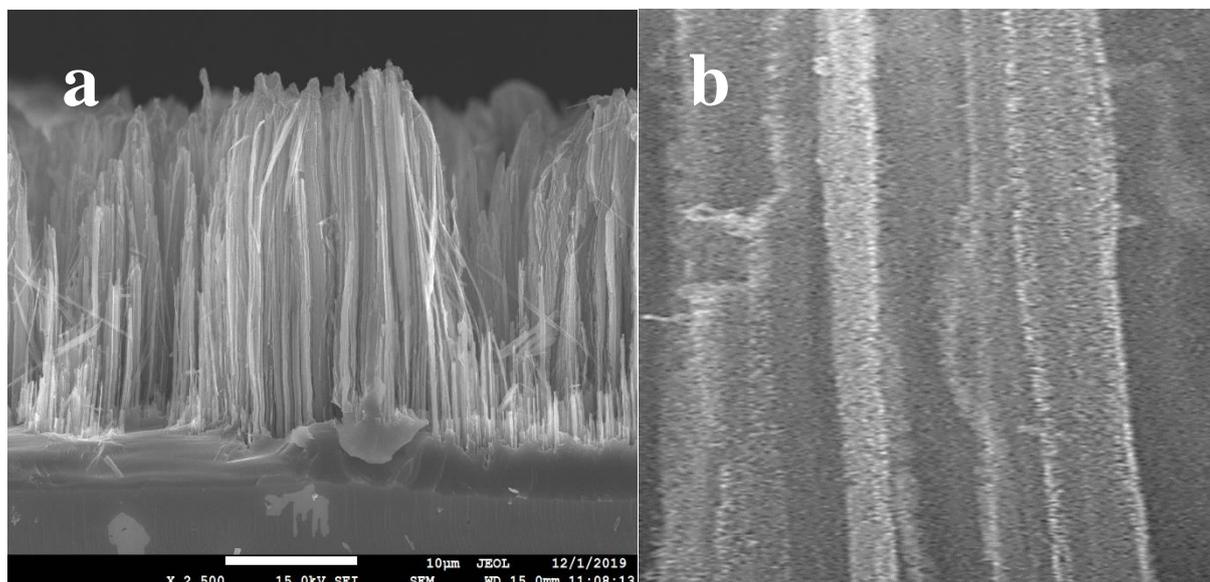


Figure 3. 1 a) image MEB de vue en clivage d'un échantillon de PSiNWs, **b)** Image MEB d'un nanofils de silicium

L'interface entre les PSiNWs et le silicium massif est bien claire. De plus, la longueur des PSiNWs est uniforme, elle est d'environ 26 μm , celle-ci peut être contrôlée en choisissant différentes durées de gravure. Les diamètres de PSiNWs obtenus varient de 50 à 300 nm. La **Figure 3.1.b**, illustre un nanofils de silicium élaboré par gravure chimique assistée par l'argent en une seule étape, il apparaît clairement que le nanofils présente une forte porosité.

3.2. Les paramètres influençant la formation nanofils de silicium

Le silicium utilisé pour réaliser les échantillons et les expérimentations est de type P avec une orientation cristalline (100) et une résistivité comprise entre 0,012 et 0,02 $\Omega\cdot\text{cm}$. à la base sous forme cylindrique et ensuite découper sous forme de fines lamelles appelé wafer par la suite les wafer sont découpés en petit échantillon d'environ un centimètre carré le découpage effectuée à l'aide d'un stylo diamantée mais avant d'effectuer la découpe les wafer doivent être nettoyé voici une autre étape à ne pas négliger les wafer doivent être exempte de toutes impuretés sur leur surface sachant que la réaction qu'on veut leur faire subir se déroulera intégralement à la surface du silicium, des impuretés ou des inégalités à la surface du silicium engendrera des zones où la réaction chimique sera moins avancée ou pas du tout.

Nous avons élaboré des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape en utilisant l'argent comme catalyseur dans une solution de $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{AgNO}_3$.

Une fois notre solution d'attaque préparée et dès que sa température soit redescendue à la température ambiante nous pouvons procéder à la nanostructuration de nos échantillons préalablement nettoyés, tout comme la préparation de la solution d'attaque cette étape doit se dérouler dans un container résistant à l'acide fluorhydrique, le processus de l'attaque chimique peut-être influencé par la présence de lumière on estime que pour nos besoins que cette influence reste négligeable il n'y a pas de mal à réaliser cette réaction sous la lumière.

Le reflux d'hydrogène à la surface de l'échantillon et un bon indicateur de l'avancement de la réaction quand ce dernier ralentit c'est le signe que la réaction a atteint sa fin, ce qui se produit généralement au bout de 45 minutes à température ambiante.

Cette méthode d'élaboration a l'avantage d'être rapide, ce court laps de temps de gravure nous a permis d'effectuer un grand nombre d'expérimentation et de varier les concentrations de H_2O_2 , HF et $AgNO_3$ ce qui nous a permis d'atteindre une solution d'attaque équilibrer.

3.2.1. Effet du temps d'attaque

On a effectué des essais en utilisant la même solution d'attaque à différents temps de 15, 30 et 45 min. Nous avons pu constater que plus le temps de gravure augmente plus les nanofils sont longs, si on combine une solution d'attaque fortement concentrée et une longue durée d'attaque on peut aboutir à des surfaces ravagées et des nanofils endommagés. À la fin de cette expérience, nous avons pu trouver un temps d'attaque idéal à température ambiante de l'ordre de 45 min. Les images MEB (**Figure 2.2**) des échantillons vus en clivage permettent de constater l'évolution croissante de la longueur des nanofils poreux de silicium en fonction du temps.

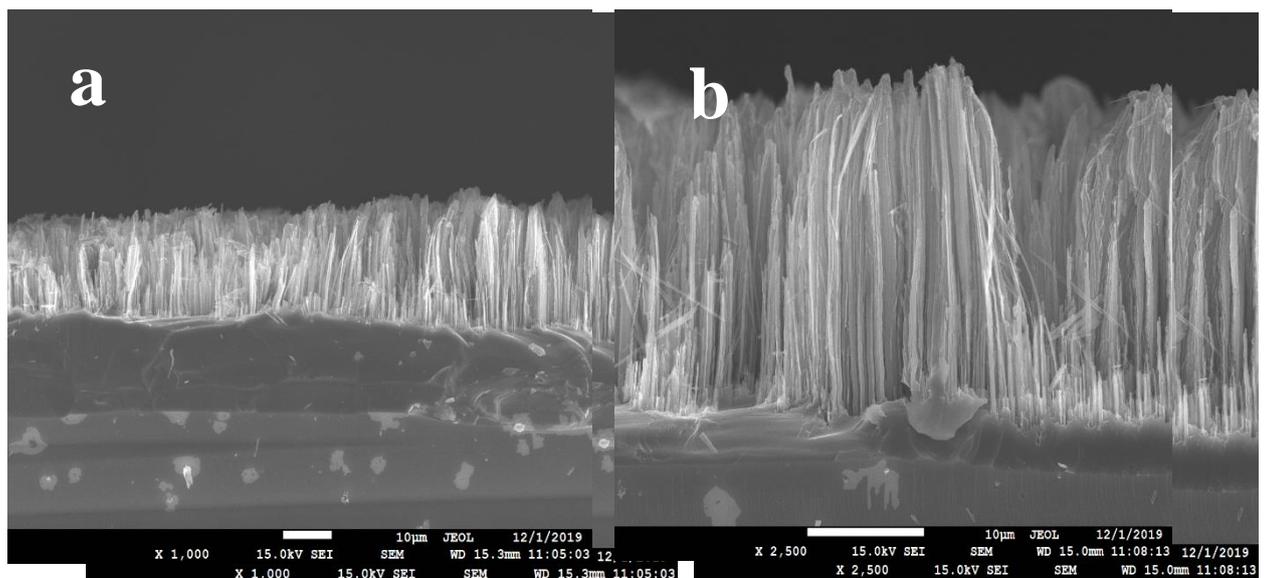


Figure 3. 2 Images MEB (vue en clivage) de surfaces PSiNWs fabriquées différents temps de gravure **a)** 30 min, **b)** 45 min) à température ambiante

3.2.2. Effet de la concentration de HF sur les nanofils

On a expérimenté avec la concentration en HF pour déterminer la concentration nécessaire pour effectuer l'attaque à température ambiante et en un laps de temps acceptable. Pour des petites concentrations en HF l'attaque ne peut être effectuée dans les conditions de température et de temps choisies, ce qui nous a poussé à augmenter la concentration en HF graduellement jusqu'à l'obtention du résultat recherché (**Figure 3.3**).

Tableau 3. 1 solutions d'attaques avec des concentrations volumique variées

	HF	H ₂ O ₂	AgNO ₃
solution 1	27,1% HF(10%)	21,7% H ₂ O ₂ (40%)	51,1% AgNO ₃
solution 2	27% HF(10%)	21,6% H ₂ O ₂ (40%)	51,4% AgNO ₃
solution 3	64,1% HF (48%)	10,7% H ₂ O ₂ (40%)	25,2% AgNO ₃
solution 4	63,9% HF(48%)	10,7% H ₂ O ₂ (40%)	25,4% AgNO ₃
solution 5	78,7% HF(48%)	4,9% H ₂ O ₂ (40%)	16,4% AgNO ₃

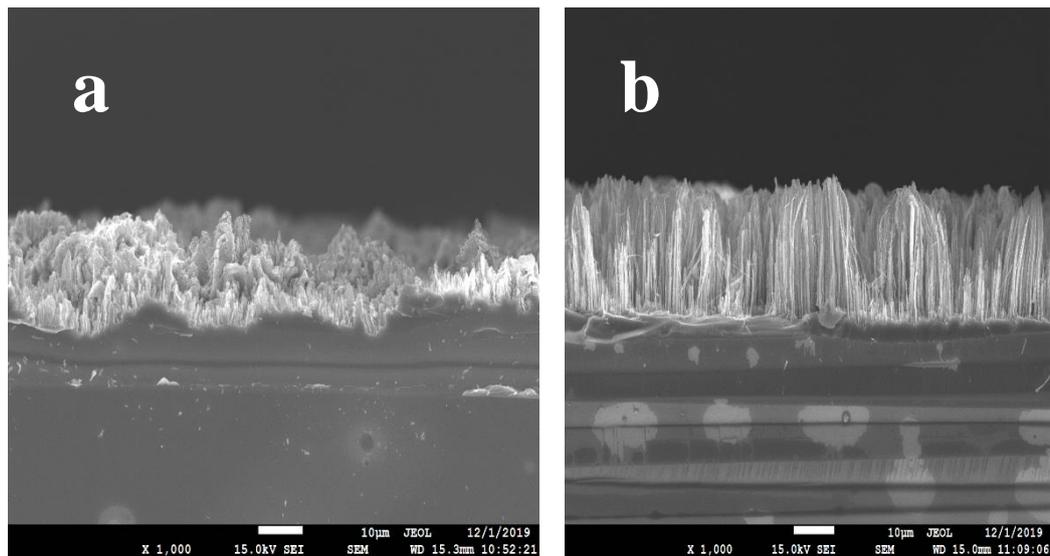


Figure 3.3 Images MEB (vue en clivage) de surfaces PSiNWs fabriquées différents concentrations de HF **a)** Faible concentration de HF, **b)** en augmentons la concentration HF

3.2.3. Effet de la concentration de H₂O₂ sur les nanofils

La vitesse de gravure augmente avec l'augmentation de la concentration de H₂O₂, une concentration importante en H₂O₂ provoque une réaction extrêmement exothermique ce qui rend le processus d'attaque pour former les nanofils poreux plus rapide mais aussi incontrôlable, les analyse d'imageries MEB (**Figure 3.4**) résulte les images MEB des

PSiNWs élaborés dans une solution d'attaque chimique avec différentes concentrations de H_2O_2 .

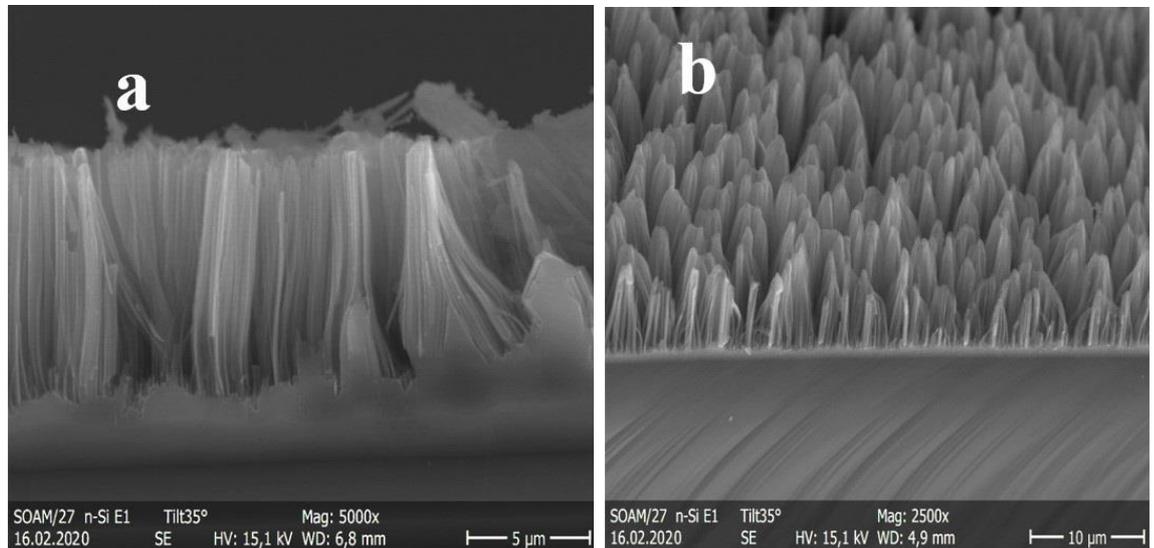


Figure 3. 4 Images MEB de surfaces de substrat de PSiNWs en utilisant une concentration **a)** 1 ml de H_2O_2 , **b)** 2 ml de H_2O_2

La **Figure 3.4.a** montre une structure poreuse de nanofils, un nombre assez important de SiNWs ont été détruits, ceci est expliqué par la durée trop longue d'attaque chimique. Par ailleurs en augmentant la concentration en H_2O_2 **Figure 3.4.b**, les PSiNWs présentent une structure à sommet plat, ceci peut être attribué à l'oxydation et à la dissolution supérieure des PSiNWs.

3.2.4. Mécanisme de gravure chimique assistée par un métal.

Il existe de nombreuses méthodes pour synthétiser des matrices de SiNWs, notamment l'ablation au laser [81, 82], l'évaporation thermique [83, 84], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [85, 86], la méthode de la matrice et la gravure chimique assistée par un métal (MACE) [87, 88].

Cette méthode nécessite le dépôt d'un film métallique sur le substrat (par pulvérisation cathodique, évaporation thermique, dépôt chimique, ou dépôt électrochimique). Suivie d'une attaque en solution fluorure contenant un agent oxydant (H_2O_2 , $K_2Cr_2O_7$, ou $KMnO_4$). Plus tard, les particules métalliques sont enlevées par une solution appropriée, du HNO_3 s'il s'agit de particules d'argent.

La méthode MACE attiré par ces avantages, tels que sa simplicité, facilité de production. En 1957, Treuting et Arnold [89] étaient les premiers qui ont pu observer la structure d'un long cheveu saillant du silicium, et ont remarqué une direction de la croissance <111>.

En 2006, Peng [2] a fabriqué des nanofils poreux de silicium (PSiNWs) de grande surface bien alignés par la méthode MACE et a étudié l'attaque qui se produit dans une solution aqueuse de fluorure. Plus récemment, la méthode MACE est utilisée à préparer des PSiNWs en solution d'AgNO₃, de HF et de H₂O₂ dans cette méthode. L'AgNO₃ forme une couche d'Ag à la surface du Si et joue également un rôle le rôle d'un catalyseur. La solution d'HF fournir des ions fluorure pour dissoudre la couche d'oxyde pour continuer l'attaque. La concentration en H₂O₂ permet de contrôler la distance entre de PSiNWs [2], les molécules de H₂O₂ près de la surface d'Ag seront préférentiellement réduit grâce à une activité catalytique du Ag produisant des trous qui se diffusent et s'injectent dans le silicium à travers l'Ag. Oxydants ainsi le silicium. Par la suite la solution d'HF dissout la couche d'oxyde. La vitesse de gravure est supérieure à l'interface silicium / AgNPs grâce à la plus grande densité de trous (**Figure 3.5**).

Cette méthode peut être utilisée dans différents types, niveaux de dopage et orientations de surface de silicium, de manière à obtenir les matrices de SiNWs idéales à la surface du silicium.



Les plaquettes de silicium immergé dans une solution d'AgNO₃ et HF et H₂O₂. Subissent les réactions redox selon les équations 1 et 2.

Il y'a formation d'une couche d'oxyde de silicium à la surface du silicium. Pendant ce temps, des nanoparticules d'Ag sont formées à la surface du silicium par la réaction 2. Ensuite, l'oxyde de silicium formé est dissous dans la solution de HF par la réaction 1.

Par la suite, les échantillons couverts d'Ag sont gravés par le HF et H₂O₂. Grâce à la forte propriété oxydante du H₂O₂, les nanoparticules d'Ag sont oxydées immédiatement,

comme indiqué dans l'équation 3. Pendant ce temps, des ions d'argent sont dissous dans la solution. Les nanoparticules Ag jouent le rôle de catalyseur dans la réaction, H_2O_2 qui forme du H_2O près de la surface des nanoparticules d'Ag.

Troisièmement, les positrons produits par H_2O_2 se diffusent et s'injectent dans l'interface entre le silicium et les nanoparticules d'Ag. Ensuite, le silicium est oxydé suivi d'HF pour éliminer l'oxyde de silicium. Finalement, des réseaux de SiNWs ont été formés sur la surface de silicium.

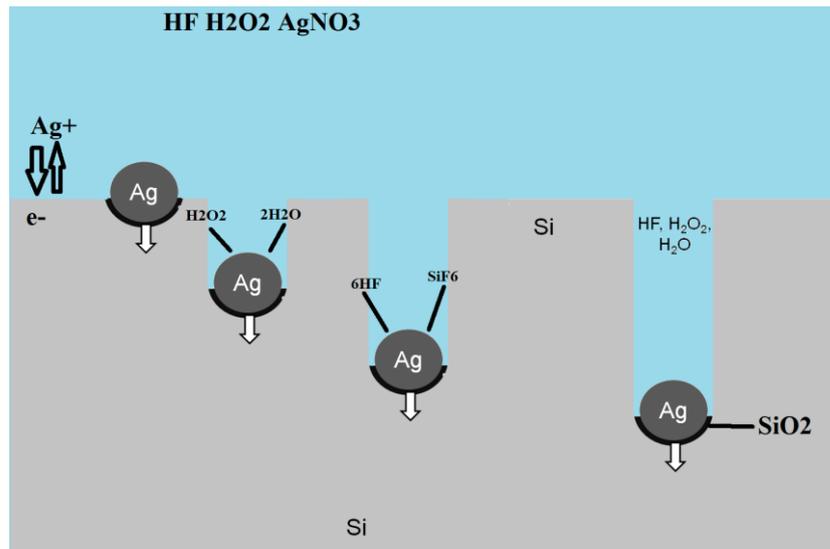


Figure 3. 5 Mécanisme de gravure chimique assistée par un métal

3.3. Caractérisation par angle de contact

La surface de PSiNWs hydrogéné fraîchement préparée montre un comportement superhydrophobe avec un angle de contact de 126° (**Figure 3.6**).

Les nanofils de silicium poreux ayant des fonctions apolaires en surface (les liaisons SiH_x), présente une valeur d'angle de contact relativement élevée à 115°, ce qui indique le caractère superhydrophobe de ce matériau.



Figure 3. 6 Analyse d'angle de contact

3.4. Caractérisation MEB d'un échantillon de PSiNWs /V₂O₅

La **Figure 3.7** nous montrera que le matériau d'électrode PSiNWs revêtu de l'oxyde de vanadium. La couche de l'oxyde de vanadium (V₂O₅) est uniformément enduite sur les PSiNWs quelle que soit la longueur des SiNWs. Ces images **Figure 3.7.a et b** suggèrent que le processus évaporation effet joule / recuit n'induit aucun dommage aux structures SiNWs.

En outre, les images de microscopie électronique à balayage de V₂O₅-SiNWs montrent clairement la présence d'une couche de vanadium uniforme autour des SiNWs avec une épaisseur de couche d'environ 80 nm (**Figure 3.7.a et b**).

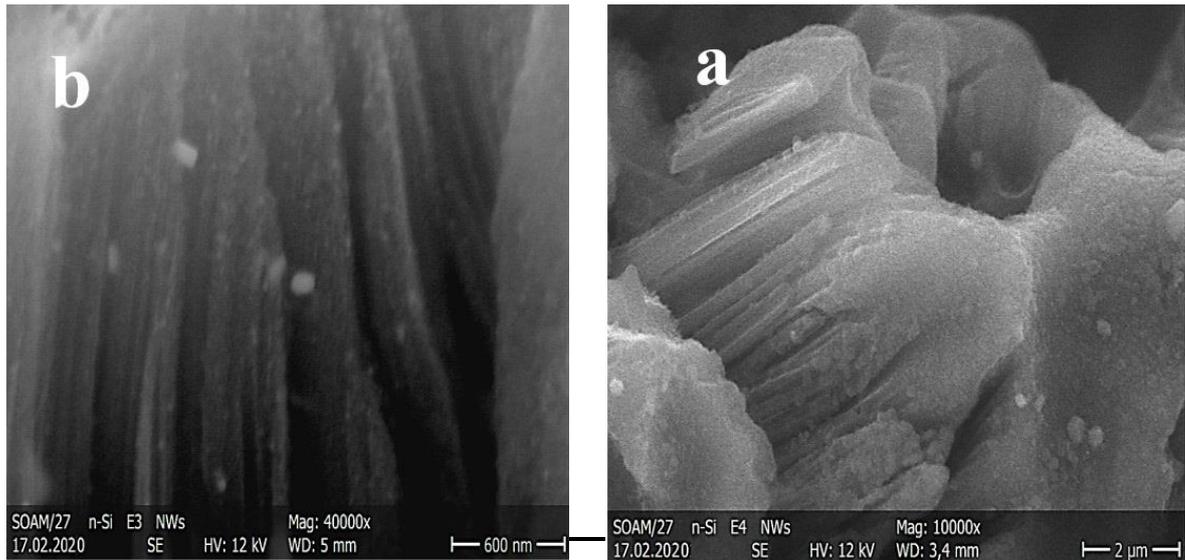


Figure 3. 7 Image MEB de dépôt de l'oxyde de vanadium sur les nanofils poreux

3.5. Caractérisations électrochimiques des échantillons

Comme nous avons mentionné précédemment, l'ensemble des caractérisations électrochimiques des échantillons de silicium nanostructurés ont été effectués dans une cellule ad hoc en téflon d'un volume d'électrolyte de l'ordre d'un millilitre, la surface de contact avec l'électrolyte est de 0,5 cm². La mesure est effectuée en connectant les électrodes à un Potentiostat/Galvanostat Autolab PGSTAT302, muni du module FRA 2. Le principal moyen de caractérisation retenu pour l'optimisation des nanostructures est l'étude d'une électrode nanostructuré en demi-cellules, permettant d'étudier finement les propriétés électrochimiques de l'électrode, avant toute utilisation en dispositif à deux électrodes.

3.5.1. Caractéristiques principales en demi-cellule

Les électrodes de silicium nanostructuré suivent des comportements relativement similaires lors de leur caractérisation, mise à part les variations de résistivité et de capacité résultantes de variation dans la nanostructure. Afin de pouvoir comparer les résultats entre eux, les échantillons doivent être soumis aux même étapes de caractérisation, les mesures électrochimiques modifie fortement les électrodes.

A. Voltampérométrie cycliques

Des voltampérométrie cycliques mesurées entre -1 et 1 V vs. Ag/Ag⁺, à une vitesse de balayage comprise entre 500 mV.s⁻¹ et 10 mV.s⁻¹. Cette étape permet de mesurer la capacité de l'électrode avant toute modification de l'électrode.

La **Figure 3.8** présente quelques courbes observées pour des échantillons de nanofils de silicium.

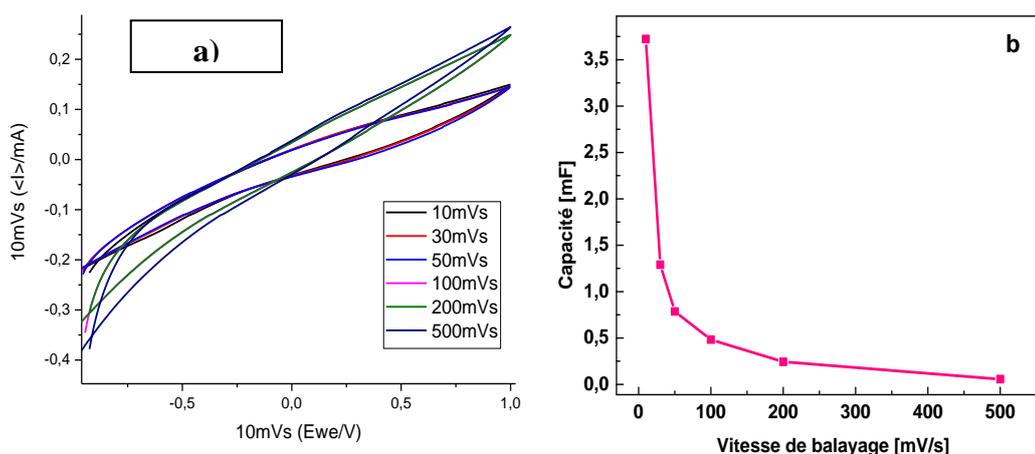


Figure 3. 8 Caractérisations électrochimiques d'une électrode de nanofils de silicium : **a)** Voltampérométrie cyclique à différentes vitesses de balayage, entre -1 et 1 V vs. Ag/Ag⁺ et **b)** capacités correspondantes

Il est logique que la capacité diminue avec la vitesse de balayage, car la grande viscosité du liquide ionique empêche la formation rapide de la double couche complète à l'interface électrode/électrolyte, résultant en des valeurs de capacités apparentes plus faibles à fortes vitesses de balayage. De plus, des phénomènes de courants de fuite peuvent provoquer une augmentation du courant capacitif observé à faible vitesse de balayage, livrant des valeurs surestimées de capacité.

B. Spectroscopie d'impédance électrochimique

On effectue une mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique entre 100 kHz et 10 mHz, Les **Figure 3. 9.a), b) et c)** représentent la spectroscopie d'impédance électrochimique, avec le diagramme de Bode figurant l'angle de phase et la partie réelle de la capacité en fonction de la fréquence, ainsi que le diagramme de Nyquist. Il faut noter que la cellule électrochimique peut modifier les diagrammes obtenus, avec une importante résistance série, ou des courants de fuite (pollution de la cellule...).

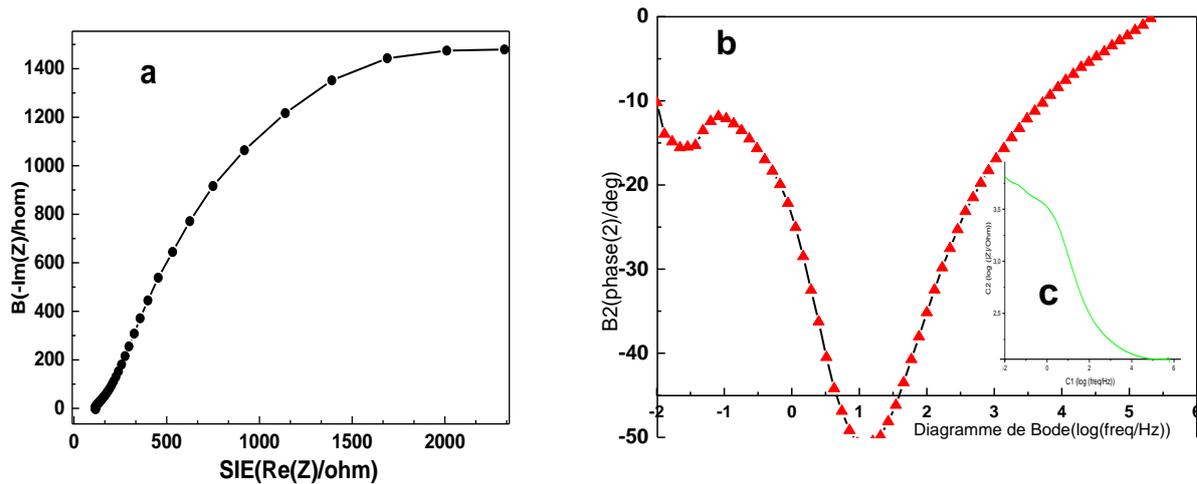


Figure 3. 9 Caractérisations électrochimiques d'une électrode de nanofils de silicium en demi-cellule, **a)**, **b)** et **c)** résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique entre 0,01 et 100 000 Hz, pour une tension de -0,7 V vs. Ag/Ag⁺ ; a) et b) diagramme de Bode

Un angle de phase proche de 90° à basse fréquence est un indicateur des bonnes propriétés supercapacitives, avec une fréquence de coupure de l'ordre de quelques dizaines d'Hertz et un diagramme de Nyquist proche de l'axe des imaginaires purs (**Figure 3.9**).

Une faible valeur de capacité d'environ 1.544 mF.cm⁻² a été observée. Probablement dû à la longueur des nanofils de silicium.

On peut conclure pour cette étude générale est qu'à de plus faible vitesse de balayage, l'influence des courants de fuite perturbe la mesure, en surestimant les valeurs de capacité.

Les valeurs mesurées à 1 V.s⁻¹ correspondent en général à des Voltampérogrammes quasi-idéaux, possédant une bonne stabilité au cyclage, qui correspondent ainsi à un critère pertinent de comparaison des différentes électrodes considérées.

Les valeurs d'ESR et de résistances de fuite étant beaucoup plus sensibles à la cellule étudiée qu'au type d'électrode utilisé, ces paramètres n'ont malheureusement pas pu être précisément étudiés en demi-cellule, pour des électrodes de silicium nanostructuré.

3.5.2. Caractérisation électrochimique des SiNWs/ V₂O₅

La présente étude nécessitant la mesure d'un certain nombre de paramètres, qui doivent être reproduites et confirmées, les caractéristiques des électrodes mesurées en demi-cellule après dépôt de V₂O₅ sont relativement similaires à celles rencontrées avec des nanofils de silicium seul. En général, la principale différence est bien évidemment la capacité de l'électrode, capacité qui crée une variation de la fréquence de coupure de l'électrode capacitive. Les valeurs d'ESR restent à peu près similaires quels que soient les échantillons.

A. Voltampérométrie cycliques de SiNWs/ V₂O₅

Les capacités des échantillons ont été mesurées en demi-cellules, selon le même protocole que précédemment, les différences les plus sensibles observées concernent les capacités des électrodes, les autres paramètres variant peu significativement avec le type d'échantillon observé. Les résultats de ces caractérisations sont affichés en **Figure 3.10**.

La **Figure 3.10** présente de façon résumée les résultats obtenus sur au moins 3 échantillons différents, en demi -cellule, par CV à 1 V.s⁻¹ entre -2,5 et 1,5 V vs. Ag/Ag⁺. Elle donne des valeurs de capacités surfaciques de 2 mF.cm⁻², près de cinq fois supérieures à celles des nanofils seuls, et 500 fois celles du silicium plan, ainsi qu'on l'observe sur la **Figure3.10.a**. La réponse à un caractère assez résistif, rendant les réponses à plus fortes vitesse de balayage assez étirées, avec une diminution importante du caractère capacitif de la réponse au profit d'une allure plus résistive, la **Figure 3.10.b** détaille l'évolution de la capacité des nanofils avec la vitesse de balayage, montrant la large augmentation de la capacité apportée, avec respectivement 3 ; 2 et 0,95 mF.cm⁻² à 0, 10 et 500 V.s⁻¹.

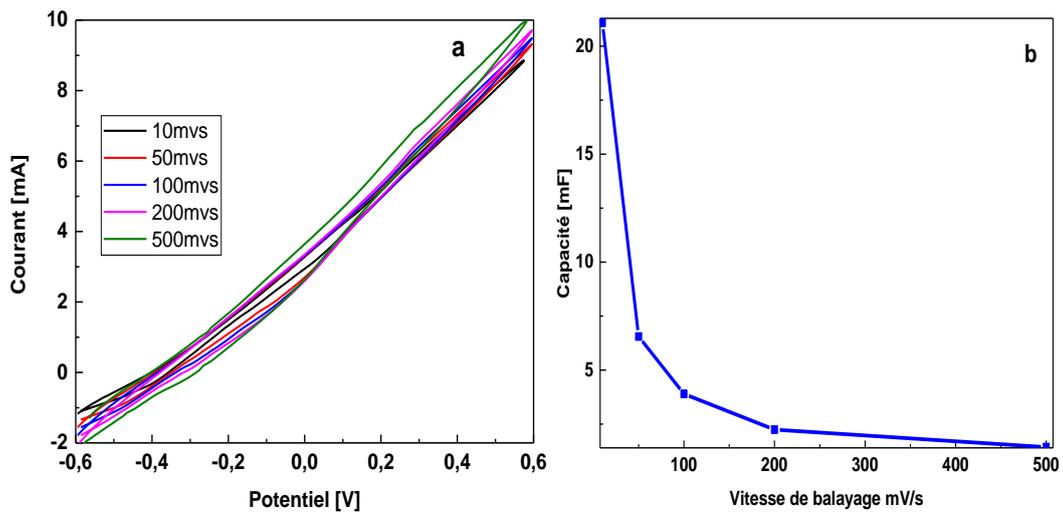


Figure 3. 10 Caractérisations électrochimiques en demi-cellules d'un échantillon de nanofils avec dépôt de V_2O_5 : **a)** CV à $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ comparant les nanofils de silicium seul à ceux avec dépôt ; **b)** Evolution de la réponse en CV à différentes vitesses de balayage

B. Spectroscopie d'impédance électrochimique de SiNWs/ V_2O_5

Les caractérisations par spectroscopie d'impédance électrochimique donnent des résultats à peu près comparables à ceux déterminés précédemment, ainsi que présenté en **Figure 3.11**. Dans la région de fréquence plus élevée, un demi-cercle est observé et le diamètre du demi-cercle correspond à la résistance de transfert de charge (R_{ct}) due aux réactions faradiques entre l'électrode et la solution d'électrolyte. Dans la région de fréquence inférieure, un tracé vertical est observé, indiquant le comportement capacitif du matériau d'électrode.

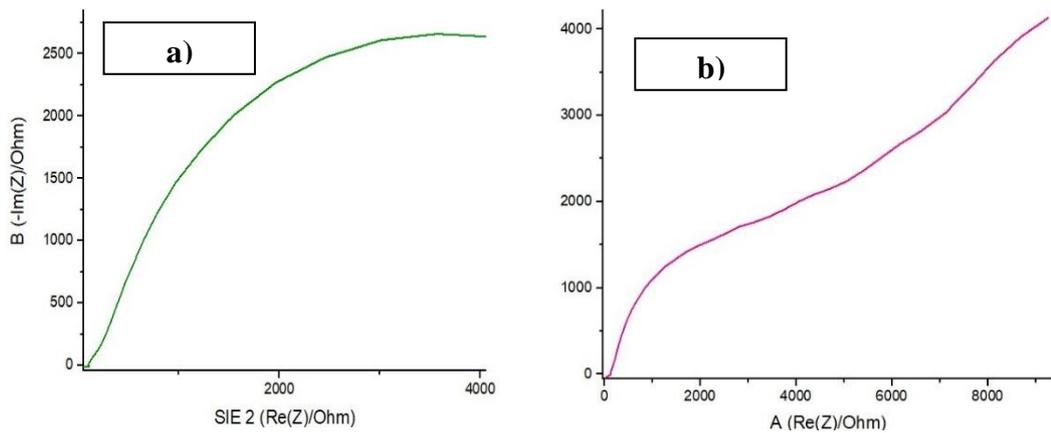


Figure 3. 11 Caractérisations électrochimiques d'une électrode de nanofils de silicium avec dépôt V_2O_5 en demi-cellule, **a)**, **b)** résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique entre 0,01 et 100 000 Hz, Diagramme de Nyquist de l'électrode

Jusqu'à présent tous les essais effectués étaient réalisés en électrolyte aqueux les derniers résultats obtenus nous poussent à suspecter la présence de réaction de surface de

On continue à observer une importante résistivité, ainsi qu'un problème avec l'application des charges/décharges, on suppose que la résistance provient de la couche d'oxydes de vanadium qui présente des irrégularités à sa surface. On effectue un test comparatif avec un dépôt de nitrure.

A. Voltampérométrie cycliques de SiNWs/ nitrure

On effectue un dépôt de nitrure sur les structures de nanofils et on lui fait subir une analyse de voltampérométrie cycliques avec les mêmes paramètres et conditions que dans les caractérisations précédentes. (**Figure 3.12**).

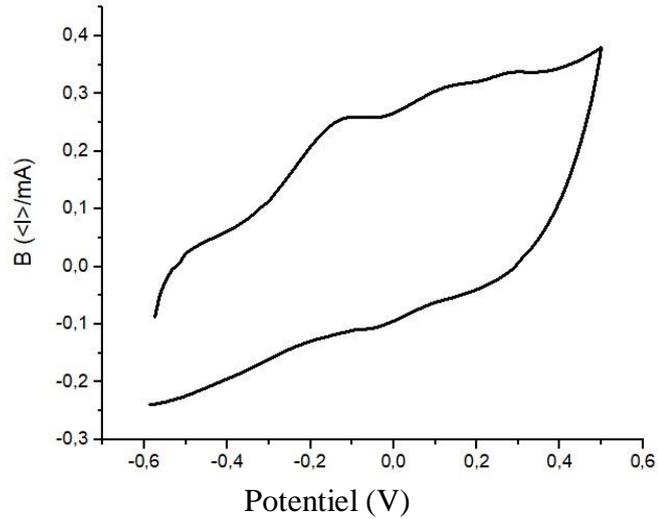


Figure 3. 12 Caractérisations électrochimiques en demi-cellules d'un échantillon de nanofils avec dépôt de nitrure

On remarque directement que l'échantillon est nettement plus conducteur et la capacité est beaucoup plus élevée, le comportement de l'échantillon se rapproche réellement de celui d'un supercondensateur de type pseudo capacitive vu la présence de pic d'oxydoréduction

Ce test nous permet d'affirmer avec un bon degré de certitude que les nanostructures obtenues avec le protocole au quelle on a abouti représente une voie de développement valable pour une application énergétique et que la source des problèmes rencontrés est bien le dépôt d'oxyde de vanadium.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La gravure chimique assistée par un métal et une technique qui permet d'élaborer des nanostructures de nanofils de silicium, elle a l'avantage de ne pas nécessiter un équipement trop sophistiqué ni de produits chimiques rares ce qui fait de cette technique d'élaboration un candidat potentiellement prometteur pour une éventuelle exportation à l'échelle industrielle.

Dans notre étude on a commencé par élaborer un protocole expérimental pour produire des nanofils de silicium dédié à être utilisé comme substrat pour une électrode de supercondensateur, on a beau dire que cette méthode est simple mais elle n'est pas simpliste, elle demande beaucoup de précision et de diligence elle ne tolère aucune forme de contamination, le plus petit changement dans le protocole expérimental résulte en changement radical dans les résultats obtenus, pour que les différentes étapes de la production de nanofils de silicium puisse se dérouler sans aucun problème.

L'un des premiers détails remarquer, fut l'importance d'utiliser un équipement qui soit hautement résistant aux acides (vu que l'on utilise plusieurs acides forts), afin d'éviter tout genre de contamination qui pourrait être désastreuse pour tout à un lot d'échantillon, l'intégrité structurale des échantillons doit aussi être prise en considération durant leur transport nettoyage et séchage, une manipulation brutale peut facilement briser un échantillon en pièces.

On a commencé par effectuer une étude pour déterminer les paramètres influençant la réaction (concentrations d' HF et H_2O_2 et le temps de réaction), ce qui permet de faire un choix sur la composition de la solution de gravure ainsi que le temps nécessaire pour aboutir au résultat recherché. Nos choix et décisions étaient guidés par les différentes techniques d'analyses utilisées (analyse de surface, et angle de contact, MEB, CV, SIE).

On effectue un dépôt d'une couche mince d'un deuxième matériau qui entre autre possède d'excellente propriété de transfert de charge, dans notre étude on s'est intéressé aux oxydes de vanadium qui ont démontré leur potentiel autant que matériau pour électrode de supercapacitor, et contrairement à d'autres matériaux, le vanadium est disponible et peu coûteux. Le dépôt de la couche d'oxydes de vanadium est réalisé par évaporation thermique, pour obtenir des nanofils de silicium recouvert d'une fine couche

de V_2O_5 auxquelles on fait subir les mêmes caractérisations qu'au nanofils pour observer l'évolution de leurs propriétés. C'est au paramètre de la capacité mesurée par la cyclique Voltammétrie qu'on prête le plus attention et comme attendue il augmente grâce au dépôt de V_2O_5 mais la surface de la CV continue à démontrer une importante résistivité qui n'est pas caractéristique d'un supercapacitor idéale, notre supposition était que les irrégularités dans le dépôt étaient source de phénomènes de fuite qui donne lieu à l'importante résistivité observée.

Pour vérifier notre hypothèse en effectuant le dépôt d'un autre matériau par une autre méthode, on a choisi d'effectuer un dépôt de nitrure sur des nanofils produit par le même procédé expérimental que les précédents, après caractérisation le résultat fut catégorique on a obtenu une réponse qui est caractéristique d'un pseudo supercapacitor.

C'est ici que notre travail fut stopper par la pandémie mondiale, on aurait orienté le travail vers un mélange des deux matériaux (nitrure et vanadium), et chercher une autre méthode de dépôt pour le V_2O_5 pour éviter les complications rencontrées, mais il est aussi possible qu'un dépôt de nitrure sous le vanadium résolve les problèmes rencontrés.

Il reste important de noter que l'électrode SiNWs / V_2O_5 telle que nous l'avons réalisé et avec les propriétés observées a de nombreuses applications potentielles dans le domaine de la micro-électronique comme mini-supercapacitor, où la résistivité observée est recherchée. Et avec de les modifications et améliorations proposées se travaille à de nombreuses perspectives non seulement dans le domaine des supercapacitor mais aussi les nouvelles générations de batteries qui utilisent des nanostructures de silicium comme matériaux de cathodes.

RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] European-MRS. Silicon-silicon nanostructures. European MRS. European mrs.<https://www.european-mrs.com/silicon-silicon-nanostructures-recent-fundamental-research-novel-applications-emrs>.
- [2] K.P. Dr, H. Fang, J. Hu, Y. Wu, Z.P. Jing, Y. Yan, S.T.L. Prof, Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany) 12(30) (2006) 7942-7.
- [3] Nathalie Devellers “Caractéristique et modélisation de composant de stockage électrochimique et électrostatique ”, université de Franche-Comté, Thèse Doctorat., 2012.
- [4] Stéphane Butterbach “Stockage d’énergie électrique par association de batteries au plomb et de supercondensateurs pour véhicule lourd” Laboratoire d’Electromécanique, EA1006 Laboratoire d’accueil : Laboratoire des technologies nouvelles de l’IFSTTAR, T.
- [5] P. Simon and Y. Gogotsi, “Materials for electrochemical capacitors” Nat. Mater., vol. 7, pp. 845–854, 2008.
- [6] D. P. Dubal, O. Ayyad, V. Ruiz, and P. Gómez-Romero, “Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries” Chem. Soc. Rev., vol. 44, no. 7, pp. 1777–1790, 2015.
- [7] J. R. Miller, “Engineering electrochemical capacitor applications” J. Power Sources, pp. 1–10, 2016.
- [8] H. I. Becker, “Low voltage electrolytic capacitor” Google Patents, 1957.
- [9] A. J. Bard and L. R. Faulkner, “Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications”. Wiley, 2000.
- [10] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, and R. Méallet-Renault, « Electrochimie, des concepts aux applications”. Paris: Dunod, 2014.
- [11] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, and E. Frackowiak, “Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors” Adv. Mater., vol. 26, no. 14, pp. 2219–2251, 2014.
- [12] A. Burke, “Ultracapacitors: Why, how, and where is the technology” J. Power Sources, vol. 91, no. 1, pp. 37–50, 2000.

- [13] Pean C.; Merlet C.; Rotenberg B.; Madden P. A.; Taberna P.-L.; Daffos B.; Salanne M.; Simon P. *ACS Nano* 2014, 8, 1576–1583. 10.1021/nn4058243.
- [14] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P. L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon, “Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 9, pp. 2730–2731, 2008.
- [15] L. G. H. Staaf, P. Lundgren, and P. Enoksson, “Present and future supercapacitor carbon electrode materials for improved energy storage used in intelligent wireless sensor systems” *Nano Energy*, vol. 9, pp. 128–141, 2014.
- [16] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, “Chemistry of the elements”. Oxford (RU): Pergamon Press, 1984.
- [17] T. Brousse, D. Bélanger, and J. W. Long, “To Be or Not to Be Pseudocapacitive?” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 5, pp. A5185– A5189, 2015.
- [18] G. Wang, Z. Lei, and Z. JiuJun, “A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors” *ChemsucChem*, vol. 5, p. 797, 2012.
- [19] V. Augustyn, P. Simon, and B. Dunn, “Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 5, p. 1597, 2014.
- [20] M.-S. Balogun, W. Qiu, W. Wang, P. Fang, X. Lu, and Y. Tong, “Recent advances in metal nitrides as high-performance electrode materials for energy storage devices” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 4, pp. 1364–1387, 2015.
- [21] R. Lucio-Porto, S. Bouhtiyya, J. F. Pierson, A. Morel, F. Capon, P. Boulet, and T. Brousse, “VN thin films as electrode materials for electrochemical capacitors” *Electrochim. Acta*, vol. 141, pp. 203–211, 2014.
- [22] O. Bondarchuk, A. Morel, D. Bélanger, E. Goikolea, T. Brousse, and R. Mysyk, “Thin films of pure vanadium nitride: Evidence for anomalous non-faradaic capacitance” *J. Power Sources*, vol. 324, pp. 439–446, 2016.
- [23] P. Hapiot and C. Lagrost, “Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids electrochemical reactivity in room-temperature Ionic liquids” *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 7, pp. 2238–2264, 2008.

- [24] M. V. Fedorov and A. A. Kornyshev, "Ionic liquids at electrified interfaces" *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 5, pp. 2978–3036, 2014.
- [25] Yury A. Budkov, Artem V. Sergeev, Semen V. Zavarzin, Andrei L. Kolesniko. Two-Component Electrolyte Solutions with Dipolar Cations on a Charged Electrode: Theory and Computer Simulations. *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124* (30) , 16308-16314
- [26] A. Balducci, "Electrolytes for high voltage electrochemical double layer capacitors: A perspective article" *J. Power Sources*, pp. 1–7, 2016.
- [27] L. Dong, C. Xu, Y. Li, Z. H. Huang, F. Kang, and Q. H. Yang, "Flexible electrodes and supercapacitors for wearable energy storage: A review by category" *J. Mater. Chem. A*, vol. 00, pp. 1–27, 2016.
- [28] A. Brandt and A. Balducci, "Theoretical and practical energy limitations of organic and ionic liquid-based electrolytes for high voltage electrochemical double layer capacitors" *J. Power Sources*, vol. 250, pp. 343–351, 2014.
- [29] R. Lin, P.-L. Taberna, S. Fantini, V. Presser, C. R. Pérez, F. Malbosc, N. L. Rupesinghe, K. B. K. Teo, Y. Gogotsi, and P. Simon, "Capacitive Energy Storage from -50 to 100 C Using an Ionic Liquid Electrolyte," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, no. 19, pp. 2396–2401, 2011.
- [30] J. R. Miller and A. F. Burke, "Electrochemical capacitors: Challenges and opportunities for real-world applications" *Electrochem. Soc.*, vol. 17, no. 1, pp. 53–57, 2008.
- [31] L. G. H. Staaf, P. Lundgren, and P. Enoksson, "Present and future supercapacitor carbon electrode materials for improved energy storage used in intelligent wireless sensor systems" *Nano Energy*, vol. 9, pp. 128–141, 2014.
- [32] B. N. Bouteffah, "Caractérisation des couches du silicium amorphe cristallisé par le laser excimer KrF", Thèse de magister, Univ. Constantine, 2004.
- [33] M. Sze, "Physics of semiconductor devices", 3rd edition, New York, Wiley, 2007.
- [34] P. Münster, "Silicium intrinsèque et dopé in situ déposé amorphe par SAPCVD puis cristallisé en phase solide", Thèse de doctorat d'état, Univ. Rennes 1, 2001.

- [35] Z. S. Bacar “Élaboration et caractérisations du silicium polycristallin par cristallisation en phase liquide du silicium amorphe”, Thèse de doctorat, Univ. Paris-Sud, 2012.
- [36] K. Ladjali “Identification de l’orientation cristallographique des grains d’une plaquette de silicium multicristallin par attaque chimique”, Thèse de magister, Univ. Tizi Ouzou, 2011.
- [37] A. Khaled, “Elaboration de nouvelles phases de silicium en couches minces”, Thèse de magister, Univ. Constantine, 2008.
- [38] N. Berton, M. Brachet, F. Thissandier, J. Le Bideau, P. Gentile, G. Bidan, T. Brousse, and S. Sadki, “Wide-voltage-window silicon nanowire electrodes for micro-supercapacitors via electrochemical surface oxidation in ionic liquid electrolyte,” *Electrochem. commun.*, vol. 41, pp. 31–34, 2014.
- [39] F. Thissandier, A. Le Comte, O. Crosnier, P. Gentile, G. Bidan, E. Hadji, T. Brousse, and S. Sadki, “Highly doped silicon nanowires based electrodes for micro-electrochemical capacitor applications,” *Electrochem. commun.*, vol. 25, no. 1, pp. 109–111, 2012.
- [40] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, and E. Frackowiak, “Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 14, pp. 2219–2251, 2014.
- [41] G. D. Watkins. “A review of EPR studies in irradiated silicon. in Radiation damage in semiconductor”, p 97, Edited by P. baruch (Paris-Dunod) 1965.
- [42] George D. Watkins. “Deep centers in semiconductors, chapter The lattice vacancy in silicon”, page 147. ed. by S. T. Pantelides (Gordon and Breach, New York, 1985). 1986.
- [43] G. D. Watkins and J. R. Troxell. “Negative-U properties for point defects in Silicon”. *Phys. Rev. Lett.*, 44(9), 593. 1980.
- [44] S.M. Sze, "VLSI Technology", 1st edition, McGraw-Hill International Editions, 1983.
- [45] W. Lang, P. Steiner et H. Sandmaier, “Porous silicon: a novel material for microsystems” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 51, p. 31, 1995.

- [46] J. Chazalviel, M. Etman et F. Ozanam, "A voltammetric study of the anodic dissolution of p-Si in fluoride electrolytes" *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 297, p. 533, 1991.
- [47] K. Kolasinski, "Silicon nanostructures from electroless electrochemical etching" *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 9, p. 73, 2005.
- [48] Y. Ogata, K. Kobayashi, M. Motoyama, "Electrochemical metal deposition on silicon" *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 10, p. 163, 2006.
- [49] H. Robbins et B. Schwartz, "Chemical Etching of Silicon II" *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 107, p. 108, 1960.
- [50] D. Turner, "On the mechanism of chemically etching germanium and silicon" *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 107, p. 810, 1960.
- [51] C. Chartier, S. Bastide et C. Levy-Clement, "Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H₂O₂" *Electrochimica Acta*, vol. 53, p. 5509, 2008.
- [52] S. E. Rowlands, R. J. Latham, and W. S. Schlindwein, "Supercapacitor devices using porous silicon electrodes," *Ionics (Kiel)*, vol. 5, no. 1–2, pp. 144–149, 1999.
- [53] A. P. Cohn, W. R. Erwin, K. Share, L. Oakes, A. S. Westover, R. E. Carter, R. Bardhan, and C. L. Pint, "All Silicon Electrode Photocapacitor for Integrated Energy Storage and Conversion" *Nano Lett.*, vol. 15, no. 4, pp. 2727–2731, 2015.
- [54] B. Tao, J. Zhang, F. Miao, S. Hui, and L. Wan, "Preparation and electrochemistry of NiO/SiNWs nanocomposite electrodes for electrochemical capacitors" *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 18, pp. 5258–5262, 2010.
- [55] J. P. Alper, M. Vincent, C. Carraro, and R. Maboudian, "Silicon carbide coated silicon nanowires as robust electrode material for aqueous micro-supercapacitor" *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 16, 2012.
- [56] J. P. Alper, S. Wang, F. Rossi, G. Salviati, N. Yiu, C. Carraro, and R. Maboudian, "Selective ultrathin carbon sheath on porous silicon nanowires: Materials for extremely high energy density planar micro-supercapacitors," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 4, pp. 1843–1847, 2014.

- [57] R. R. Devarapalli, S. Szunerits, Y. Coffinier, M. V. Shelke, and R. Boukherroub, "Glucose-Derived Porous Carbon-Coated Silicon Nanowires as Efficient Electrodes for Aqueous Micro-Supercapacitors" *ACS Appl. Mater. Interfaces*, p. acsami.5b11240, 2016.
- [58] AZoNano. "Processing and Synthesis Techniques For The Preparation of Nanomaterials". AZoNetwork, Aug 09 2006 <https://www.azonano.com/article.aspx?Article>.
- [59] Picraux, S. Tom. *Encyclopædia Britannica*. Encyclopædia Britannica, inc, 21 November 2018.
- [60] Iqbal, P., Preece, J.A. and Mendes, P.M. *Nanotechnology: The "Top-Down" and "Bottom-Up" Approaches*. In *Supramolecular Chemistry* (eds P.A. Gale and J.W. Steed) 2012.
- [61] J N. Berton, M. Brachet, F. Thissandier, J. Le Bideau, P. Gentile, G. Bidan, T. Brousse, and S. Sadki, "Wide-voltage-window silicon nanowire electrodes for micro-supercapacitors via electrochemical surface oxidation in ionic liquid electrolyte," *Electrochem. commun.*, vol. 41, pp. 31–34, 2014.
- [62] F. Thissandier, P. Gentile, T. Brousse, G. Bidan, and S. Sadki, "Are tomorrow's micro-supercapacitors hidden in a forest of silicon nanotrees?" *J. Power Sources*, vol. 269, pp. 740–746, 2014.
- [63] S. Beke, "A Review of the Growth of V₂O₅ Films from 1885 to 2010", *Thin Solid Films*, Volume 519, Issue 6, 3 January 2011, Pages 1761-1771
- [64] S. Surnev, M. G. Ramsey, et F. P. Netzer, "Vanadium Oxide Surface Studies", *Progress in Surface Science* Volume 73, Issues 4–8, November 2003, Pages 117-165
- [65] V. E. Henrich, P. A. Cox, "The Surface Science of Metal Oxides". Cambridge University Press, pp, 521–44389, 14 mars 1996
- [67] A. M. Glushenkov, M. Faiz, et D. Hulicova-, "Nanorods of Vanadium Compounds: synthesis, Characterisation and application in electrochemical energy storage", *Nanotechnology in Australia: Showcase of Early Career Research*, Chapter: 5, pp.151-188, January 2011

- [68] C. W. Zou, X. D. Yan, D. A. Patterson, E. A. C. Emanuelsson, J. M. Bian, et W. Gao " Temperature sensitive crystallization of V₂O₅: from amorphous film to β -V₂O₅ nanorods"; CrystEngComm , pp. 1466-8033, 2009
- [69] H. T. Tan, X. Rui, H. Yu, W. Liu, C. Xu, Z. Xu, H. H. Hng and Q. Yan, ACS Nano, 8, 4004. 2014.
- [70] Z. Huang, H. Fang, J. Zhu, Adv Mater. 19(5) 744-748, 2007.
- [71] K. Peng, M. Zhang, A. Lu, N.B. Wong, R. Zhang, S.T. Lee, Appl Phys Lett. 90(16) 163123-163123-3, 2007.
- [72] R.G. Treuting, S.M. Arnold, Acta Metallurgica 5(10) 598-598, 1957.
- [73] O'Neil, M.J., Smith, A. et Heckelman, P.E., The Merck index : an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals". 13th ed. Cambridge, MA : Cambridge Soft et [RM-403001], Merck & CO. 2001.
- [74] M. Bohnet, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 7th. Wiley InterScience (John Wiley & Sons). (2003-). <http://www3.interscience.wiley.com> (<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/mrwhome/104554801/HOME>).
- [75] Patty, F.A., Harris, R.L. et Ayer, H.E., Patty's industrial hygiene. A Wiley-Interscience publication, 5th ed. New York (Toronto) : John Wiley & Sons. (2000). [RM-214007]
- [76] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological profile for : fluorides, hydrogen fluoride, and fluorine. Atlanta (GA) : ATSDR. (2003). <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/>.
- [77] National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme, Hydrofluoric acid. Priority existing chemical assessment report no. 19. Canberra (Australia) : NICNAS. (2001). <http://www.nicnas.gov.au/publications/car/>.
- [78] W. Kern et J. Vossen, Thin Film Processes, Academic Press: New York, 1978, Ch V-1.
- [79] J.-L. MARIÉ, "Tiré à part de Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail ", institut national de recherche et de sécurité, n° 178 - ND 2122 - 1 200 ex. pp-7389-0848-9, 1^{er} trimestre 2000.

- [80] R. de Levie, "On the impedance of electrodes with rough interfaces" *J. Electroanal. Chem.*, vol. 261, no. 1, pp. 1–9, 1989.
- [81] Y. Cui, X.F. Duan, J.T. Hu, C.M. Lieber, *J Phys Chem B*. 104(22) 5213-5216, 2000.
- [82] Y.F. Zhang, Y.H. Tang, N. Wang, D.P. Yu, C.S. Lee, I. Bello, S.T. Lee, *Appl Phys Lett*. 72(15) 1835-1837, 1998.
- [83] H. Pan, S. Lim, C. Poh, H. Sun, X. Wu, Y. Feng, J. Lin, *Nanotechnol*. 16(16) 417, 2005.
- [84] Z. W. Pan, Z. R. Dai, L. Xu, S. T. Lee, and, Z. L. Wang, §, *J Phys Chem B*. 105(13) 2507-2514, 2001.
- [85] M. Lu, M.K. Li, L.B. Kong, X.Y. Guo, H.L. Li, *Chem Phys Lett*. 374(5–6) 542-547, 2003.
- [86] T. Stelzner, M. Pietsch, G. Andrä, F. Falk, E. Ose, S. Christiansen, *Nanotechnol*. 19(29) 295203, 2008.
- [87] Z. Huang, H. Fang, J. Zhu, *Adv Mater*. 19(5) 744-748, 2007.
- [88] K. Peng, M. Zhang, A. Lu, N.B. Wong, R. Zhang, S.T. Lee, *Appl Phys Lett*. 90(16) 163123-163123-3, 2007.
- [89] F. Lu, M. Qiu, X. Qi, L. Yang, J. Yin, G. Hao, X. Feng, J. Li, and J. Zhong, "Electrochemical properties of high-power supercapacitors using ordered NiO coated Si nanowire array electrodes," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 104, no. 2, pp. 545–550, 2011.