

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



École Nationale Polytechnique d'Alger
Département du Génie de l'Environnement

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Présenté par :

Monsieur RAHAL Anis Raouf Mehdi

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER EN GENIE DE
L'ENVIRONNEMENT

THÈME :

Détection du paranitrophénol par une structure hybride à
base de polyvinypyrrolidone

Soutenu le : 16/06/2015 devant le jury suivant :

Président :	M. R. KERBACHI	Professeur à l'ENP
Promotrices :	Mme. F-Z. TIGHILT	Maître de recherches B au CRTSE
	Mme. N. BELHANECHÉ	Professeur à l'ENP
Examineurs:	Mme. S. BELHOUSSE	Maître de recherches B au CRTSE.
	M. Y.KERHICH	Maître de conférences B à l'université de Médéa
Invités :	Mme S. SAM	Maître de recherches A au CRTSE

PROMOTION JUIN 2015

REMERCIEMENTS

Ces expériences ont été réalisées au sein de laboratoire de couches minces et applications du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE). Je remercie donc Mr N. GABOUZE, directeur de ce laboratoire pour m'avoir accueilli et m'avoir ainsi donné la chance de réaliser ces travaux.

En premier lieu, je tiens à exprimer ma gratitude à ma promotrice Mme. F-Z TEBIZI, Maître de recherches B au CRTSE, pour son engagement, ses conseils et surtout sa patience.

J'adresse aussi mes remerciements à Mme N. BELHANECHÉ, Professeur à l'école nationale polytechnique pour m'avoir confié ce travail de recherche, ainsi que sa rigueur, sa pédagogie et ses précieux conseils.

Je tiens à remercier M. R. KERBACHI, Professeur à l'ENP, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury.

J'adresse également mes remerciements aux membres du jury :

Mme. S. BELHOUSSE, Maître de recherches B au CRTSE et Mr Y. KERCHICH Maître-assistant à l'Université de Médéa et bien sûr à S. SAM Maître de recherches A, pour avoir accepté de juger mon travail.

Je souhaite également remercier tous mes professeurs du département du génie de l'environnement, ainsi que les membres de l'équipe de recherches Couches Minces, Surfaces et Interfaces « CMSI4 », pour la convivialité et le zèle dont ils ont fait preuve durant ma période d'apprentissage et surtout à Mr BOUKENNOUS Yacine pour son aide si précieuse.

Enfin, j'adresse mon immense gratitude à mes très chers parents, pour la confiance qu'ils m'ont vouée durant mon cursus.

Liste des figures

Figure I- 1: Maille élémentaire du réseau cristallin du silicium	4
Figure I- 2: Maille élémentaire du réseau cristallin du silicium	5
Figure I- 3: Propagation d'un pore lors de l'anodisation électrochimique	6
Figure I- 4: Effet de l'oxydation sur le silicium.....	7
Figure I- 5: Structure du N-Vinyl-2-Pyrrolidone.	8
Figure I- 6: Structure du N-Vinyl-2-Pyrrolidone, greffage et FT-IR	9
Figure II- 1: Schéma représentatif de la cellule électrochimique utilisée	15
Figure II- 2: Potentiostat/Galvanostat VMP3	16
Figure II- 3: Echantillon avant anodisation (a) Echantillon après anodisation (b)	17
Figure II- 4 : Echantillon de SiP oxydé électrogreffé au PVP.....	17
Figure II- 5: Microscope électronique à balayage.....	18
Figure II- 6 : Appareil utilisé pour les spectroscopies FT-IR	19
Figure III- 1 : Observation au MEB d'une surface du SiP oxydé	21
Figure III- 2: Spectre FT-IR du silicium mésoporeux.....	22
Figure III- 3: Spectre enregistré par FTIR du SiP oxydé.....	22
Figure III- 4: 1er cycle du greffage du PVP sur le SiP oxydé à une vitesse de 50 mV/s	24
Figure III- 5: Greffage du PVP sur le SiP oxydé, 3 cycles à une vitesse de 50 mV/s.....	24
Figure III- 6: Mécanisme de polymérisation de la NVP sur le SiP oxydé.	25
Figure III- 7: Observation au MEB de la surface de la structure SiP oxydé /PVP.	26
Figure III- 8: Comparaison des spectres de SiP oxydé avec et sans greffage de PVP.	27
Figure III- 9: Greffage du PVP sur le SiP oxydé à différentes vitesses de balayages.....	28
Figure III- 10 : Voltammogramme cyclique, de la structure hybride SiP oxydé/ PVP.....	29
Figure III- 11: Détection du 4-Np 10^{-2}	30
Figure III- 12: Réaction redox du 4-Nph.....	30
Figure III- 13: Détection du 4-NPh 10^{-2} M à différentes vitesses de balayage.....	31
Figure III- 14: Détection de 4-NPh pour les concentrations de 10^{-2} , 10^{-4} et 10^{-5} M.	32
Figure III- 15: Détection de 4-Nph pour les concentrations de 10^{-6} et 10^{-8} M	32
Figure III- 16: Courbe de calibration de la détection du 4-Nph.....	33

Liste des tableaux

Tableau II- 1: Produits chimiques utilisés12

Liste des abréviations

π :	Liaison double
4-NP / 4-Nph :	Paranitrophénol
Ag :	Argent
B ⁻ :	Ion borate
CE :	Contre électrode
Cl :	Chlore
CV :	Voltammetrie cyclique
EDI :	Eau dé-ionisée
ER :	Electrode de référence
ET :	Electrode de travail
F :	Fluor
FTIR :	Fourier transform infrared spectroscopy
Ga :	Galium
H ₂ S:	Sulfure d'hydrogène
HF :	Acide fluorhydrique
In :	Indium
MEB :	Microscopie électronique à balayage
NH ₃ :	Ammoniac
NO ₂ :	Dioxyde d'azote
NVP :	N-Vinyl-2-pyrrolidone
PVP :	Polyvinylpyrrolidone
Pt :	Platine
PTFCE :	Polychlorotrifluoroethylene
SEM :	Scanning Electron Microscopy
SiC :	Carbure de silicium
SiO ₂ :	Oxyde de silicium
SiP :	Silicium poreux
SOI :	Silicon On Insulater
TBATFB :	Tetrabutyle-ammonium tetrafluoroborate

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE :	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I.1. Matériaux hybrides et capteurs :	3
I.2. Partie inorganique : Capteurs à base de silicium poreux :	4
I.2.1. Le silicium :	4
I.2.2. Formation du silicium mésoporeux :	4
I.2.3. Anodisation électrochimique :	5
I.2.4. Morphologie des pores :	6
I.2.5. Oxydation du silicium poreux :	6
I.3. Partie organique : La N-Vinyl-2-Pyrrolidone :	8
I.3.1. Techniques de dépôt de couches minces polymériques :	8
I.3.2. Le greffage polymérique du PVP	9
I.3.3. Applications des polymères à base de N-Vinyl-2-pyrrolidone :	10
I.4. Avantages des capteurs hybrides :	10
I.5. Le paranitrophénol :	11
I.5.1. Utilisation :	11
I.5.2. Toxicité :	11
CHAPITRE II : METHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE	12
II.1. Produits utilisés	12
II.2. Préparation du substrat	12
II.2.2. Formation du SiP :	13
II.2.3 Anodisation électrochimique et dispositif de réalisation	14
II.2.3.2. Mode opératoire :	16
II.3. Modification de la surface du SiP oxydé	17
II.3.1. Electrogreffage de la NVP sur le SiP oxydé	17
II.4. Méthodes de caractérisation morphologique du silicium poreux :	18
II.4.1. Microscope électronique à balayage (MEB) :	18
II.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) :	18
II.4.3. Angle de contact :	19
II.5. Voltammétrie :	20
II.5.1. La chronoampérométrie :	20
II.5.2. La voltammétrie cyclique :	20
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	21

III.1. Caractérisation du silicium mésoporeux oxydé.....	21
III.1.1. Caractérisation par MEB de la surface SiP oxydé	21
III.1.2. Caractérisation par spectroscopie FT-IR de la surface SiP oxydé.....	21
III.2. Electrogreffage de la N-Vinyl-2-pyrrolidone sur le SiP oxydé.....	23
III.2.1. Caractérisation par MEB de la structure SiP oxydé / PVP.....	26
III.2.2. Caractérisation par Spectroscopie FT-IR de la structure SiP oxydé / PVP	27
III.2.3. Influence de la vitesse de balayage sur le greffage de la NVP sur le SiP oxydé :	28
III.3. Détection du paranitrophénol par le structure SiP oxydé/ PVP :	28
III.4. Electrodétection du 4-Np par la structure SiP oxydé/PVP à différentes concentrations :.....	31
CONCLUSION GENERALE	35
Références bibliographiques	36

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE :

La surveillance de la qualité des eaux est un enjeu majeur pour l'environnement et la santé. Il est indispensable de prendre en considération les exigences réglementaires qui sont de plus en plus fortes ainsi que la grande diversité de polluants émergents dont les sources sont très nombreuses.

C'est pourquoi les besoins en techniques d'analyses fiables, sensibles sélectives et peu coûteuses sont d'actualité, les plus sensibles actuellement étant réalisées en laboratoire grâce à un appareillage lourd et coûteux. Les temps impliqués entre les prélèvements et la mesure sont parfois supérieurs à une journée, c'est pour cela que la recherche de méthodes moins coûteuses en temps et en argent est favorisée.

Une des solutions en voie de développement est l'utilisation de techniques d'analyses électrochimiques qui permettent parfois de détecter des espèces présentes dans les échantillons atteignant de très faibles concentrations. Elles sont aussi faciles à mettre en œuvre et ne nécessitent qu'un appareillage simple et portable et sont donc un outil de contrôle particulièrement adapté pour des contrôles in-situ.

L'objet de ce travail est de concevoir un capteur électrochimique formé à base d'un transducteur en silicium mésoporeux, représentant la partie inorganique, ceci pour sa bonne conductivité ainsi que sa stabilité mécanique et d'une couche polyvinylpyrrolidone (PVP) qui représentera la partie organique et qui servira à améliorer les propriétés physico-chimiques du dispositif ainsi que ses capacités de détection, le polluant ciblé sera le para-nitrophénol qui est un composé organique issu de diverses industries de peinture, teinture et pesticides.

Cette structure hybride pourra ainsi, de par ses faibles dimensions ainsi que ses aptitudes, remplir les critères de miniaturisation actuellement recherchés dans le domaine de la caractérisation in-situ des eaux polluées.

Dans une première partie, une anodisation électrochimique ainsi qu'une oxydation seront appliquées au silicium afin de préparer et stabiliser la partie inorganique de la structure. Par la suite, le monomère N-vinyl-2-pyrrolidone sera greffé par voie électrochimique afin de conduire à une électropolymérisation et finaliser ainsi le système de détection.

Des caractérisations par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, une étude électrochimique du PVP ainsi que la microscopie électronique à balayage (MEB) seront effectuées pour confirmer chacune des démarches.

Pour finir, le capteur sera utilisé dans des expériences de détection du paranitrophénol à diverses concentrations et vitesses de balayage afin de cerner ses capacités et limites.

Le premier chapitre aura pour but de procéder à quelques rappels bibliographiques, nous donnant des informations sur la molécule ciblée ainsi que les différents composants de notre structure.

Dans le second chapitre figure une explication de la méthodologie suivie en laboratoire afin de procéder à l'élaboration et la caractérisation de la structure.

Enfin, le troisième et dernier chapitre de ce mémoire mettra en exergue les résultats obtenus à chaque étape de la fonctionnalisation ainsi que des expériences d'électrodétection.

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'alliance de polymères à diverses structures inorganiques intéresse actuellement de nombreux chercheurs, ceci grâce aux nombreux changements au niveau des propriétés physico-chimiques de la structure obtenue, ainsi qu'au large domaine d'exploitation de celles-ci. Dans ce chapitre, ces avantages seront présentés sous forme de la conception d'un capteur hybride à base de silicium mésoporeux oxydé et de polyvinylpyrrolidone.

I.1. Matériaux hybrides et capteurs :

Les matériaux hybrides offrent de nouvelles possibilités dans le domaine de la détection in-situ, comme la miniaturisation et la sensibilité à des composés spécifique, la majorité des systèmes de détection conçus dans ce but sont constitués de deux parties :

- La première faisant référence à un semi-conducteur inorganique, généralement du silicium pour ses propriétés ainsi que son abondance qui agira en tant que transducteur en transformant la réaction chimique en un signal physique mesurable.
- La seconde étant une partie organique telle que des polymères, enzymes ou autres, le choix de la molécule organique revient au but de détection recherché ainsi qu'aux applications futures de la structure, cette couche organique aura le rôle de partie sélective sensible à la ou les molécules ciblées.

Ces matériaux hybrides « organique-inorganique » font l'objet d'un très large potentiel de travaux, l'intérêt majeur étant la conjugaison des propriétés des deux parties, offrant de nouvelles possibilités et ouvrant un vaste champ d'investigations pour les chercheurs, les applications de ces structures ne s'arrêtent pas aux capteurs, elles couvrent aussi les domaines de l'optique, l'électronique ainsi que les biomatériaux.

Ce travail consiste en la conception d'un capteur électrochimique. Dans ces dispositifs, un signal électrique généré est mesuré entre les bornes de deux électrodes, par une réaction chimique plus particulièrement une réaction d'oxydo-réduction de l'espèce à détecter. Selon le paramètre mesuré, il s'agit de capteurs ampérométriques (variation de courant), potentiométriques (variation de tension) ou conductimétriques (variation de conductivité).

I.2. Partie inorganique : Capteurs à base de silicium poreux :

I.2.1. Le silicium :

Le silicium est un élément du groupe IV du système périodique, inséré entre le carbone et le germanium. Le silicium monocristallin (Figure I-1) a une structure cubique à faces centrées (c'est à dire deux réseaux CFC intercalés, dite structure diamant), où chaque atome positionné au centre d'un tétraèdre est attaché à ses quatre atomes voisins par des liaisons covalentes.

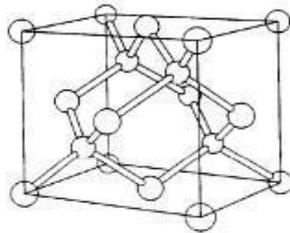


Figure I- 1: Maille élémentaire du réseau cristallin du silicium

L'intérêt grandissant pour le silicium poreux (SiP) est porté par l'essor de l'électronique moderne sur le silicium. Depuis sa découverte par Arthur et Ingeborg Uhlir en 1956 [1], son champ d'applications s'est fortement élargi. Ce matériau possède une morphologie spongieuse et nanostructurée, issu de la gravure du silicium monocristallin, suscita d'abord l'intérêt comme isolant diélectrique. En effet, son énorme surface interne, appelée surface spécifique, lui confère une forte réactivité chimique et par conséquent une grande facilité à s'oxyder, ce qui pose un problème dans l'inertie du matériau, d'où la nécessité de réaliser une structure hybride pour avoir une meilleure stabilité.

1.2.2. Formation du silicium mésoporeux :

Les méthodes les plus utilisées pour l'élaboration du silicium mésoporeux sont les suivantes :

- La structuration surfacique par plasma dite « voie sèche » [2].
- La dissolution chimique [3].
- L'anodisation électrochimique ou « voie humide » [4].

Les deux premières méthodes citées ne produisent que des couches dont l'épaisseur est inférieure à 10 μm de silicium poreux.

C'est donc pour cette raison que l'utilisation de l'anodisation électrochimique sera favorisée au cours de nos travaux. En outre de la facilité de sa mise en œuvre, cette méthode est plus répandue grâce à la possibilité de modulation de ses paramètres afin d'obtenir différentes variétés de silicium poreux.

I.2.3. Anodisation électrochimique :

L'anodisation électrochimique consiste à appliquer une densité de courant constante entre le substrat de silicium qui constitue l'anode et une électrode en platine (la cathode), dans un électrolyte contenant de l'acide fluorhydrique (HF).

L'électrochimie de la dissolution du silicium reste sujette à interprétation et plusieurs théories ont été avancées. Lehmann et Gôsele [5,6] proposent le mécanisme détaillé sur la figure I-2 :

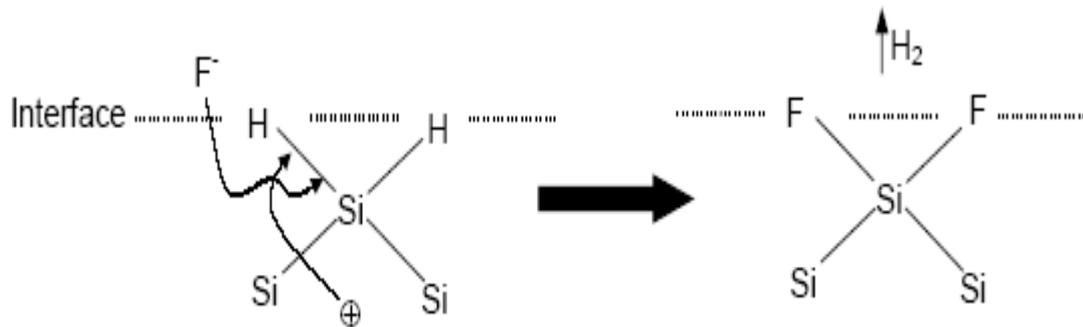


Figure I- 2: Maille élémentaire du réseau cristallin du silicium [7]

La présence d'un ion fluor provoque la rupture de cette liaison Si-H et la formation d'une liaison Si-F. La polarisation induite par cette première liaison entraîne une deuxième substitution d'un atome d'hydrogène par un ion fluor avec la production d'une molécule de dihydrogène et l'injection d'un électron dans l'électrode. Les liaisons Si-F étant plus fortement polarisées, les liaisons Si-Si sont fragilisées et attaquées par l'acide fluorhydrique entraînant la libération d'une molécule de SiF_4 .

Les trous migrent préférentiellement au niveau des inhomogénéités comme le montre la figure I-3 et ainsi amorcent la formation des pores en favorisant une gravure localisée à ces zones.

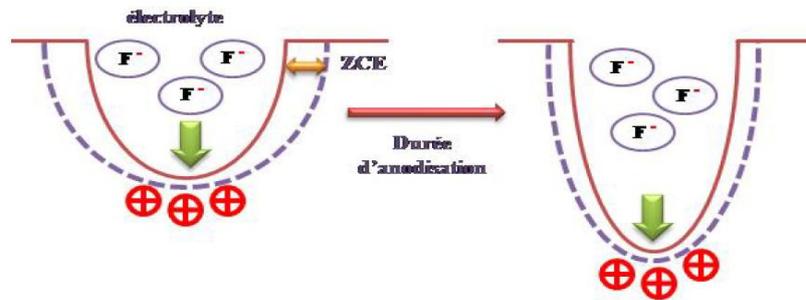


Figure I- 3: Propagation d'un pore lors de l'anodisation électrochimique: a) Amorçage d'un pore au niveau d'une inhomogénéité, b) Propagation du pore.

I.2.4. Morphologie des pores :

La morphologie du silicium poreux dépend principalement du type de substrat utilisé pour l'anodisation. Nous pouvons parler essentiellement de trois familles de pores:

- Le silicium nano-poreux : Obtenu depuis du silicium faiblement dopé « p », la taille des pores est d'environ 3nm [8]
- Le silicium mésoporeux : est quant à lui obtenu depuis du silicium fortement dopé « p » ou « n », les pores vont de 2 à 50 nm [9].
- . Le silicium macroporeux : La dimension des pores est supérieure à 50nm, il est fabriqué à partir de silicium dopé « n » [10]

I.2.5. Oxydation du silicium poreux :

L'oxydation est une étape très importante dans la réalisation des structures à base de silicium, puisque c'est grâce à cette propriété spécifique que le silicium est devenu le matériau le plus utilisé en microélectronique. Il est donc primordial de savoir réaliser un oxyde de bonne qualité.

L'oxyde peut servir de :

- Couche de passivation à la surface du silicium.
- Zones d'isolation entre différents composants d'une structure intégrée.
- Isolation électrique entre des couches adjacentes pour améliorer l'intégration et la diminution des dimensions.

L'oxydation thermique permet d'obtenir un oxyde SiO_2 de qualité satisfaisante, le silicium s'oxyde naturellement à température ambiante en présence d'oxygène ainsi que de vapeur d'eau, ceci jusqu'à atteindre 2 à 3 couches atomiques.

Afin d'obtenir de meilleurs résultats, le phénomène peut être activé par une élévation de température au delà de 200°C.

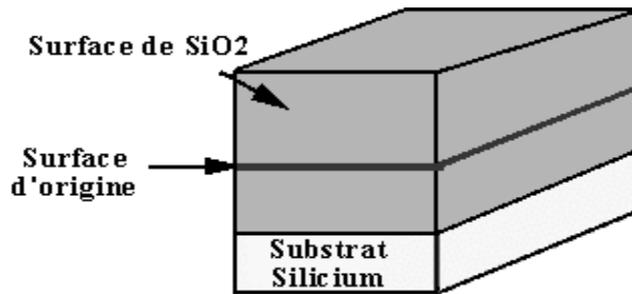


Figure I- 4: Effet de l'oxydation sur le silicium

Comme le montre la figure I-4, une partie du substrat sera consommée afin de laisser place à l'oxyde SiO₂.

Grâce aux propriétés de surface du SiP ainsi qu'à son abondance, ce dernier est largement utilisé pour la détection, le soucis d'oxydation à l'air libre fût pallié par une oxydation forcée produisant une couche de passivation et stabilisant la structure [11]. Ben-Chorin et al. [12] étaient les premiers à remarquer sa réactivité électrique en présence de polluants. Depuis, plusieurs applications ont été proposées comme capteurs chimiques et même capteurs de gaz voire d'humidité [13] La couche poreuse est aussi réactive aux solutions organiques telles que l'éthanol, le méthanol et l'acétone [13, 14]. Les résultats obtenus depuis des structures hybrides à base de silicium mésoporeux sont même sensiblement similaires à celles d'un capteur très employé par la firme japonaise FIGARO dans le domaine de la détection des gaz [15,16].

Les propriétés du SiP varient sensiblement en fonction des dimensions des pores ainsi que de l'épaisseur de la couche poreuse (donc de la technique utilisée pour créer les pores), les réponses électriques et chimiques obtenues sont aussi très différentes, dans ce travail, le silicium mésoporeux a été choisi comme base du capteur hybride, ceci pour mieux accueillir les molécules de polymères ainsi que pour sa bonne conductivité et stabilité après oxydation.

I.3. Partie organique : La N-Vinyl-2-Pyrrolidone :

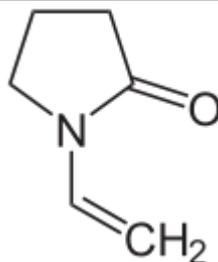


Figure I- 5: Structure du N-Vinyl-2-Pyrrolidone.

La N Vinylpyrrolidone C_6H_9NO (NVP) est un composé organique qui consiste en un lactame à cinq atomes de carbones lié à un groupe vinylique (figure I-5), c'est un liquide incolore qui peut être jaunâtre pour des raisons commerciales [17].

Il est le produit de la réaction entre l'acétylène et la 2-pyrrolidone, possède une odeur caractéristique, une polarité élevée et est modérément toxique, il est souvent utilisé comme un réactif diluant dans les rayons ultraviolets et électroniques [18].

Le choix de ce monomère est dû à sa très grande solubilité à la fois dans l'eau [19] ainsi que dans la plupart des solvants organiques usuels.

La Poly (N-Vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) est un polymère hydrophile doué de propriétés fort intéressantes, il confère un large aspect d'application aux nouveaux matériaux auquel il est introduit, ceci grâce à son pouvoir complexant vis-à-vis de certains réactifs [20-24]. Il est aussi capable de former des liaisons hydrogène, présente une excellente biocompatibilité et une très faible toxicité [25-27]. Il possède aussi des caractéristiques adhésives et stabilisantes [28,29].

I.3.1. Techniques de dépôt de couches minces polymériques :

Il existe plusieurs techniques de dépôt de couches minces polymériques sur les semi-conducteurs. De par le grand intérêt que les structures obtenues suscitent, plusieurs de ces techniques ont été développées pour le dépôt sur un substrat donné. Elles peuvent être opérées en phase liquide ou vapeur et par des procédés chimiques ou physiques.

Par voie liquide par exemple, les méthodes les plus fréquentes sont :

- Le dépôt chimique en solution.
- La voie Sol-gel.
- L'électrodéposition par synthèse électrochimique.

En outre, il est possible de citer d'autres méthodes telles que le dépôt par tournette, par immersion ou même par étalement.

Dans ce travail, la méthode électrochimique a été favorisée, ceci à cause de sa facilité de mise en œuvre ainsi qu'aux résultats très probants obtenus. Une fine couche du polymère est déposée sur le matériel inorganique [30-32].

Cette technique conduit généralement à un dépôt physique du polymère sur le semi-conducteur (le silicium mésoporeux dans notre cas), mais il est possible d'arriver à un greffage covalent lorsque sa surface est traitée, comme dans le cas de l'oxydation du SiP, ce qui assure une meilleure stabilité de la structure

I.3.2. Le greffage polymérique du PVP

L'électropolymérisation contrôlée de monomères vinyliques en milieu organique sur un semi-conducteur produit en général deux types de polymères : un polymère non greffé, pouvant être épais et que l'on récupère aisément par simple rinçage avec un solvant approprié et un polymère greffé chimiquement sur la surface dont l'épaisseur dépasse rarement quelques dizaines de nanomètres et de structure identique au polymère non greffé [33-37].

Il est à noter que ce polymère greffé ne peut être éliminé même par rinçage sous ultra-sons dans un très bon solvant du polymère.

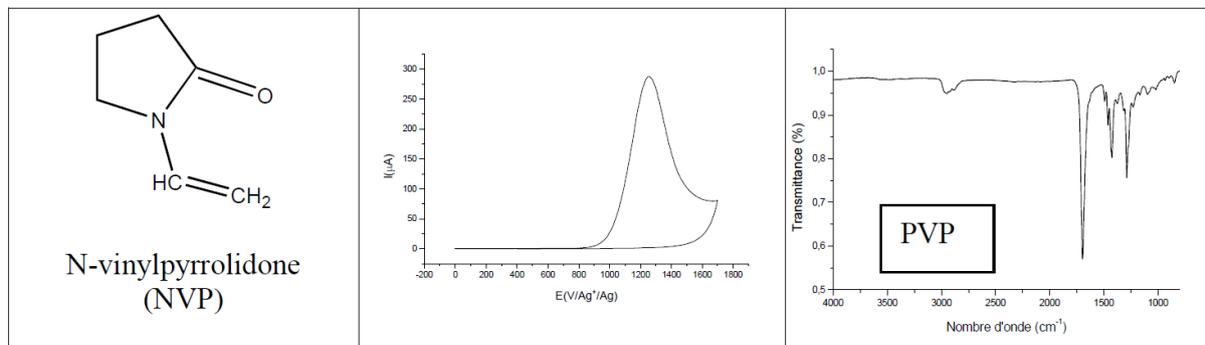


Figure I- 6: Structure du N-Vinyl-2-Pyrrolidone, greffage et FT-IR

Bien que les deux types de polymères soient parfaitement séparables et identifiables en fin de synthèse [39-41] et qu'un mécanisme détaillé ait été établi dès 1992 [42] pour le polymère formé en solution, la réaction de greffage elle-même et ses mécanismes réactionnels intimes restent un sujet de controverse.

Deux grandes hypothèses se dégagent pour rendre compte du greffage du film électroinitié. Ces mécanismes voient s'affronter deux conceptions radicalement différentes :

- le polymère greffé vient de la solution : il est formé en solution et précipite sur la surface lorsqu'il atteint une concentration critique. Il ne s'agit alors ni plus ni moins que d'une peinture. Si l'essentiel de ce mécanisme est plausible, il lui reste à expliquer comment sont formées les liaisons d'interface.
- le polymère greffé vient de la surface : il est initié à partir de la surface grâce au transfert de charge électrochimique sur un premier monomère venu s'adsorber puis se réduire ou s'oxyder à l'électrode et croît à partir de celle-ci. La gageure de ce mécanisme est de proposer un schéma réactionnel d'une électrochimie de surface, tout en apportant les arguments permettant des vérifications expérimentales directes.

La seconde hypothèse diffère de la première par le fait qu'elle considère que le monomère est déjà adsorbé sur la surface de l'électrode avant même l'application d'un quelconque potentiel au circuit d'électrolyse.

I.3.3. Applications des polymères à base de N-Vinyl-2-pyrrolidone :

La N-vinylpyrrolidone (NVP) est un monomère idéal pour l'inclusion dans la libération contrôlée des agents thérapeutiques et protéines. En raison de son hydrophilie, la NVP a une capacité d'absorption très élevée [43-45]. Elle a déjà été copolymérisé avec l'acide acrylique [43,46] et l'acide méthacrylique [43,47]. Les applications des copolymères obtenus sont nombreuses comme la modification des surfaces membranaires [48] pour le traitement de l'eau, voire la libération contrôlée lors de traitements médicaux.

Le polymère est donc utilisé pour la fabrication de produits pharmaceutiques, adhésifs, cosmétiques...

I.4. Avantages des capteurs hybrides :

Les capteurs à base de semi-conducteurs alliés à des polymères réunissent de nombreux avantages, tels que :

- Un faible espace occupé, menant à une meilleure capacité de miniaturisation et d'intégration dans des systèmes complexes.
- Une faible consommation électrique de la structure.
- Un temps de réponse relativement court.
- Une haute perméabilité donc un meilleur captage des molécules ciblées.
- Un faible coût de fabrication avantageux favorisé par le développement des technologies de la microélectronique.

L'amélioration des performances de ces types de capteurs est le sujet de nombreux travaux de recherches [2,10,15,16], ceci car elles sont toujours perfectibles notamment en termes de sensibilité, sélectivité, stabilité, reproductibilité, réversibilité et même temps de réponse.

I.5. Le paranitrophénol :

Le para-nitrophénol $C_6H_5NO_3$ (figure I-7) appelé aussi p-nitrophénol (p-Nph) est un composé phénolique qui comporte un groupe nitro à l'opposé du groupe hydroxyle sur le cycle benzylique. Sa formule moléculaire développée est la suivante :

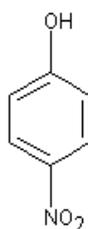


Figure I-7 : Structure du para-nitrophénol.

Le 4-nitrophénol est un solide très stable d'odeur caractéristique. Il apparaît sous forme de cristaux jaunes pâle (aspect physique à 20°C), sa température d'ébullition est de 279°C et sa température de fusion est de 116°C.

I.5.1. Utilisation :

Le para-nitrophénol est utilisé dans diverses industries vestimentaires pour la fabrication de teintures, textiles, mais sert aussi à la synthèse de phénétidine et d'acétophénitidine entrant dans l'industrie pharmaceutique. Il reste considéré comme un polluant organique issu de la biodégradation de certains pesticides [49,50].

I.5.2. Toxicité :

Le paranitrophénol peut atteindre l'être humain comme produit hydrolytique [51].

Une exposition excessive à ce composé peut provoquer une méthémoglobinémie : c'est-à-dire une diminution de la capacité du sang à transporter le dioxygène dans les cellules, sa présence dans l'environnement a suscité une grande préoccupation [52, 53]. Il peut causer de sévères brûlures aux yeux en cas de contact oculaire, des brûlures quasi-permanentes en cas de contact dermique et provoque des irritations gastro-intestinales en cas d'ingestion [54].

MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE II : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

Dans ce chapitre, nous décrirons les procédures utilisées afin d'élaborer les structures hybrides utilisées dans nos travaux, allant de la fonctionnalisation du semi-conducteur en silicium au greffage de la N-Vinyl-2-pyrrolidone ainsi que les différentes méthodes d'analyses utilisées pour la caractérisation, toutes les opérations ont eu lieu à une température ambiante avoisinant les 20°C et sous pression atmosphérique.

II.1. Produits utilisés

Le tableau II-1 regroupe les produits chimiques utilisés lors de nos manipulations.

Tableau II- 1: Produits chimiques utilisés

Produit	Pureté	Fabriquant
Trichloroéthanol	99%	Fisher Chemicals
Acétone	99,9%	Fisher Chemicals
Ethanol	99,8%	Riedel-de Haen
Acide fluorhydrique	40%	Riedel-de Haen
N-Vinyl-2-pyrrolidone	99%	BDH Organics
Acétonitrile	99,5%	Merk KGaA
Tetrabutyl-ammonium tetrafluoroborate (C ₁₆ H ₃₆ BF ₄ N)	99%	Aldrich
KH ₂ PO ₄	99%	Aldrich
K ₂ HPO ₄	99%	Aldrich

II.2. Préparation du substrat

II.2.1 Préparation et purification des échantillons

Les plaquettes de silicium monocristallin utilisées durant nos travaux possèdent les caractéristiques suivantes :

- Epaisseur : 355-405 µm
- Conductivité (résistivité) 0,06-0,08 Ω
- Orientation : (100)
- Dopage : Type p (dopé au bore)

Elles ont été obtenues par une croissance cristalline de Czochralski (CZ) et possèdent deux faces polies. Après les avoir découpées en échantillons carrés d'environ 1,5 cm² de surface grâce à un stylo diamanté, plusieurs opérations de purification ont été mises en œuvre.

L'importance de la purification des échantillons réside dans le fait que les propriétés électriques et physiques du silicium peuvent être considérablement affectées par les contaminants extérieurs auxquels ils sont exposés. De plus, le silicium est continuellement oxydé en présence d'oxygène.

Pour ce faire, le protocole de dégraissage suivant a été suivi scrupuleusement, ceci afin de disposer d'une surface active chimiquement propre et d'éliminer complètement les impuretés et couches d'oxydes présentes en surface :

- 1- Trichloroéthylène chauffé à 50°C pendant 15 min.
- 2- Acétone chauffée à 50°C pendant 5 min.
- 3- Ethanol chauffé pendant 5min.
- 4- Rinçage abondant à l'eau dé-ionisée (Eau DI).
- 5- Séchage à l'azote.
- 6- Trempage des échantillons dans une solution d'acide fluorhydrique à 10% pendant 1 minute afin d'éliminer l'oxyde natif.
- 7- Rinçage à l'eau DI et séchage à l'azote.

II.2.2. Formation du SiP :

Afin d'améliorer les caractéristiques électriques du silicium utilisé, nous avons opté pour une méthode électrochimique afin de modifier sa surface en silicium mésoporeux (SiP). Il est à noter que le SiP est le plus souvent utilisé dans la détection de polluants [55]. Pour ce faire, une solution d'attaque à base d'acide fluorhydrique et d'éthanol a été utilisée en concomitance avec le potentiostat.

• Paramètres de fabrication du SiP :

Les propriétés des couches de silicium poreux comme la porosité, le diamètre des pores et leur morphologie ainsi que l'épaisseur des couches sont fortement dépendantes des conditions d'anodisation.

Ces conditions sont :

- Le rapport de concentration HF/Ethanol
- La densité de courant

- Le type du wafer
- La résistivité du silicium
- L'orientation cristalline
- Le temps d'anodisation

Seule la prise en compte et le contrôle de tous ces paramètres permettent d'obtenir une reproductibilité optimum des couches réalisées.

La porosité et la taille des cristallites des couches représentent les paramètres les plus pertinents pour caractériser le silicium poreux [56].

II.2.3 Anodisation électrochimique et dispositif de réalisation

- **Cellule d'électrolyse**

La cellule utilisée dans nos travaux est représentée dans la figure II-1.

Il s'agit d'une cuve en polytrifluorochloroéthylène (PTFCE ou KEL-F) qui possède la capacité de résister aux attaques de l'acide fluorhydrique concentré utilisé dans nos procédés.

Sa conception lui permet de contenir le substrat en silicium de façon horizontale en le plaçant au fond de la cellule au-dessus d'une plaque de cuivre grâce à laquelle le contact électrique est pris. La solution d'attaque consiste en un mélange HF/éthanol (1V/1V).

L'étanchéité du dispositif est assurée par un joint en Viton (polymère mou non conducteur) sur la face extérieur de la cellule, empêchant toute perte de solution ou de courant électrique (donc toute interaction avec l'extérieur).

La cathode utilisée est une électrode en platine (inattaquable par l'acide fluorhydrique) qui est plongée dans la solution d'attaque au-dessus de la cellule. Une électrode en calomel saturé (Ag/AgCl) est aussi utilisée comme électrode de référence durant les travaux d'électro greffage.

L'établissement d'un courant entre les deux électrodes (platine en tant que cathode et le silicium en tant qu'électrode de travail ou anode) déclenche le processus d'anodisation.

Dans cette partie, l'électrode de travail [ET] (ou anode) est définie par l'échantillon étudié, c'est-à-dire le silicium monocristallin dopé p.

L'électrode de platine [CE] représente la contre-électrode, elle est essentielle afin que l'électrode de référence garde un potentiel constant par rapport à l'électrolyte.

L'électrode de référence [ER] quant à elle permet de déterminer la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrolyte, elle maintient donc le potentiel de référence constant grâce à sa résistance très élevée.

Le respect des distances entre les électrodes, la concentration de la solution d'attaque ainsi que le bon déroulement des étapes de purification permet d'assurer une bonne homogénéité de la densité de courant et donc d'obtenir des résultats reproductibles.

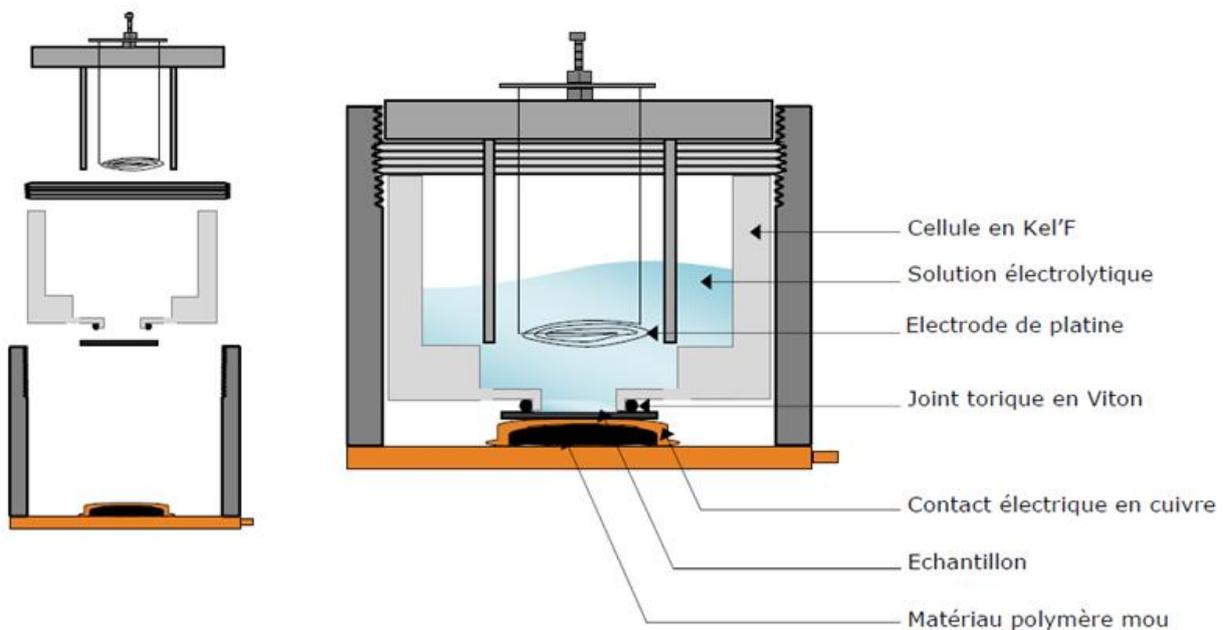


Figure II- 1: Schéma représentatif de la cellule électrochimique utilisée

La cellule présente l'intérêt d'une rapidité de mise en œuvre et permet l'obtention de couches de silicium poreux uniformes et homogènes. Elle permet également une bonne maîtrise de l'épaisseur et de la porosité des couches par un contrôle du courant d'anodisation et du temps d'exposition.

- **Potentiostat VMP3**

La cellule électrochimique est reliée au potentiostat/Galvanostat grâce auquel il est possible de faire varier le courant et le temps d'anodisation, et donc d'obtenir différentes porosités du substrat en silicium. (Figure II-2)

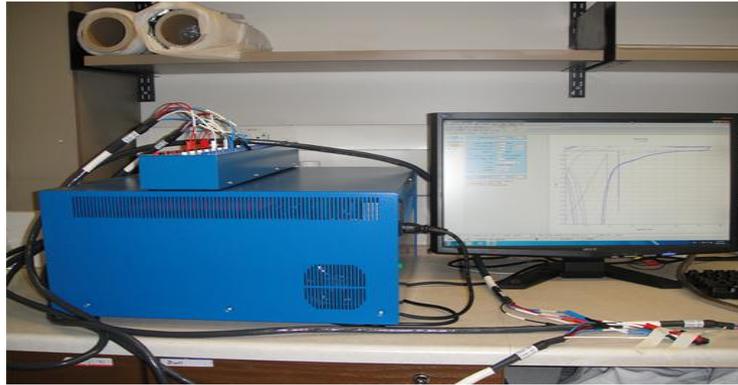


Figure II- 2:Potentionstat/Galvanostat VMP3

II.2.3.2. Mode opératoire :

La méthode électrochimique a été choisie afin d'obtenir le silicium mésoporeux oxydé, ceci en mettant en contact les échantillons monocristallins avec un électrolyte composé d'un mélange d'acide fluorhydrique HF et d'éthanol dans un rapport (50/50) en volume.

Après avoir soigneusement nettoyé les échantillons, la surface arrière est grattée au mélange eutectique indium-gallium (In-Ga) et enduite de laque d'argent afin de favoriser le contact électrique avec la plaque en cuivre et donc améliorer notre électrode de travail.

L'échantillon placé au fond de la cellule est ensuite mis en contact avec la solution électrolytique (HF/Ethanol à 50/50) puis les électrodes CE, ER sont immergées dans la solution et branchées au potentiostat.

Un courant de densité $J=10 \text{ mA/cm}^{-3}$ est alors appliqué pendant 30 secondes sachant que la surface active est de 0.5 cm^2 suivant une chronovoltammétrie cyclique.

Les pores ainsi formés, l'échantillon sera délicatement détaché de la cellule puis plongé dans une solution d'éthanol afin d'éviter tout contact direct avec l'air.

La face arrière, précédemment enduite d'indium-gallium ainsi que de laque d'argent est alors rincée avec de l'acétone puis rincée à l'eau DI puis séchée à l'azote.

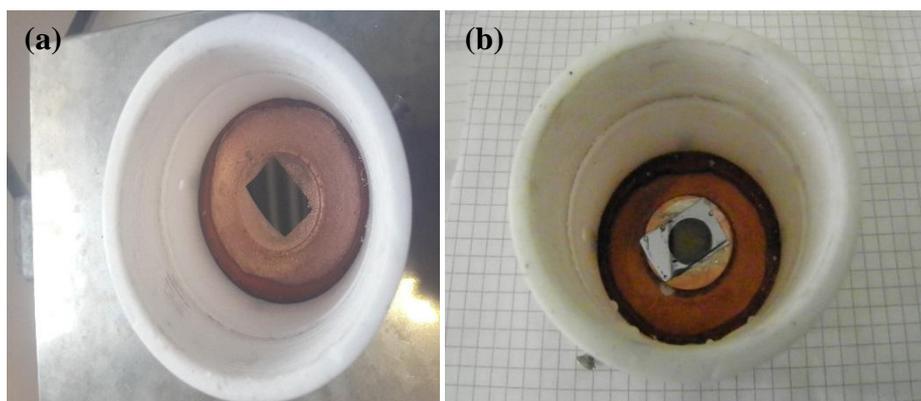


Figure II- 3: Echantillon avant anodisation (a) Echantillon après anodisation (b)

II.3. Modification de la surface du SiP oxydé

II.3.1. Electrogreffage de la NVP sur le SiP oxydé

En se basant sur les travaux de Sharma et al [57], les échantillons purifiés, porosifiés et oxydés [58] humides sont placés au fond de la cellule afin d'éviter tout dommage au niveau des couches poreuses ainsi que d'assurer une croissance à l'intérieur des pores profonds.

La surface active laissée par la cellule est de $0,5 \text{ cm}^2$, les potentiels utilisés ont pour référence une électrode au calomel saturée (Ag/AgCl 0,001M).

Le potentiostat est réglé sur le mode voltammétrie cyclique et une solution à base de N-Vinyl-2-pyrrolidone à 0,01 M, 0,1 M de tetrabutyle-ammonium tetrafluoroborate TBATFB ainsi que de l'acétonitrile comme solvant est utilisée pour la fonctionnalisation.

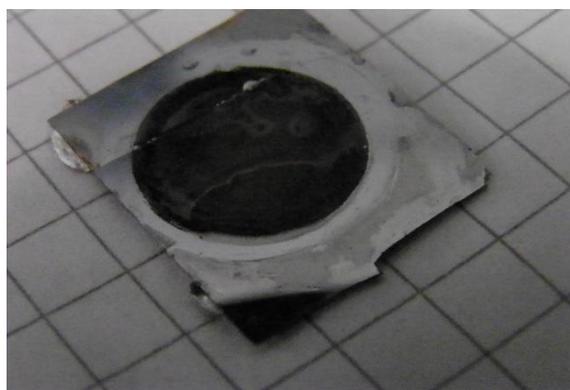


Figure II- 4 : Echantillon de SiP oxydé électrogreffé au PVP

II.4. Méthodes de caractérisation morphologique du silicium poreux :

II.4.1. Microscope électronique à balayage (MEB) :

Cette technique aussi appelée SEM pour Scanning Electron Microscopy est utilisée principalement pour observer la morphologie du macroporeux qui présente un relief compatible avec la résolution spatiale du MEB (pores de 0,1 à 1 μm) [59,60]. Elle permet aussi de donner des renseignements sur l'échantillon relatifs à la répartition des constituants ainsi que des informations cristallographiques et compositionnelles [61].

Les images MEB de notre travail ont été collectées sur un microscope électronique PHILIPS 505 équipé de l'analyseur EDX (spectroscopie d'analyse élémentaire) qui permet d'identifier les éléments présents en surface. La figure II-5 représente l'appareil utilisé :

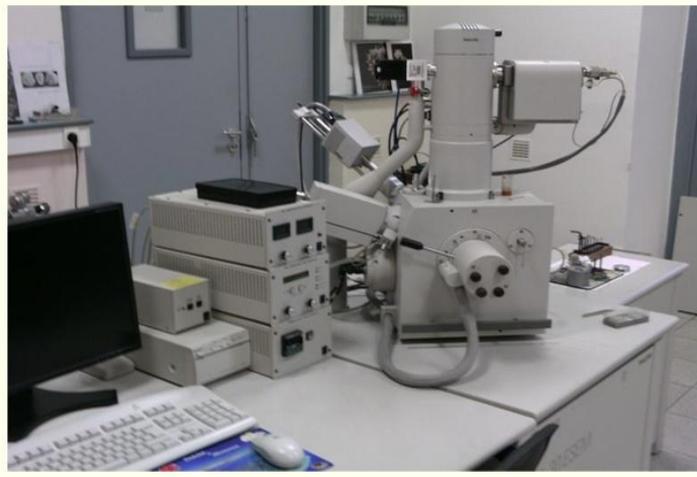


Figure II- 5: Microscope électronique à balayage

II.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) :

Cette méthode de caractérisation fournit des informations sur les impuretés, les porteurs de charges libres, la porosité, l'épaisseur des couches et la qualité des interfaces [62].

C'est l'une des techniques les plus répandues dans l'identification et l'analyse des polymères et éventuellement leur dépôt sur les semi-conducteurs [63].

Elle permet d'identifier le comportement et les mouvements des macromolécules et de comprendre les mécanismes inter faciaux.

Durant nos caractérisations, un appareil de marque Thermo-Nicolet model Nexus 670 (figure II-6) a été utilisé. Les mesures sont effectuées en mode de transmission dans la région du moyen infrarouge 4000-700 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et 32 balayages dans le but de confirmer le greffage du PVP sur la surface du silicium mésoporeux réalisé par la méthode électrochimique. L'analyse et le traitement des spectres ont été réalisés à l'aide d'un logiciel informatique (OMNIC).



Figure II- 6 : Appareil utilisé pour les spectroscopies FT-IR

II.4.3. Angle de contact :

La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité et en déduire une estimation du greffage. Cette mesure permet donc de confirmer la modification de surface, une mesure d'angle de contact fut effectuée après chaque étape de l'élaboration de la structure.

L'angle de contact a été mesuré en utilisant 1 μL d'eau DI et un système de géométrie contrôlé (DIGIDROP) comme l'indique la figure II-7, la marge d'erreur est estimée à 2° . Les mesures ont été réalisées sur plusieurs parties de la surface afin de s'affranchir des problèmes de reproductibilité.

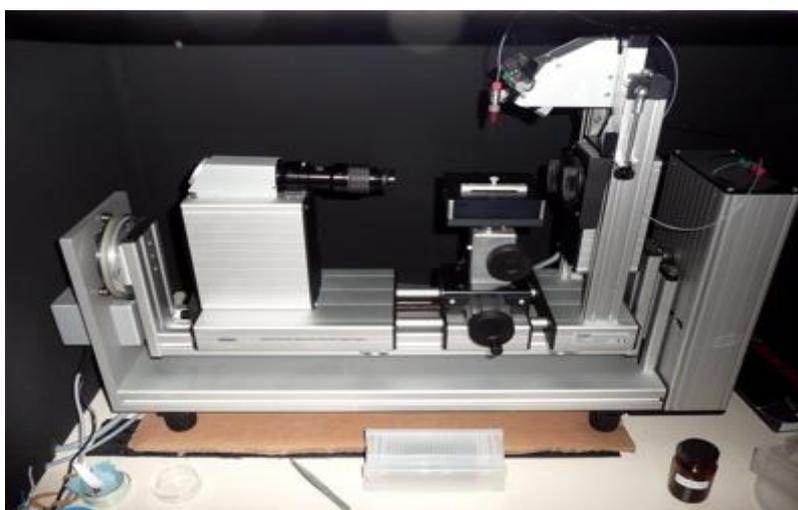


Figure II- 7: Appareillage de mesure de l'angle de contact

II.5. Voltammétrie :

La voltammétrie constitue un outil d'analyse puissant qui fournit, dans certaines conditions, des informations précieuses sur les mécanismes moléculaires qui se produisent au sein d'un système. La méthode potentiodynamique utilisée au laboratoire consiste à faire varier linéairement au cours du temps la différence de potentiel (ddp) appliquée E , imposée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (en V par rapport à l'électrode d'argent: V/(Ag⁺/Ag)) pour collecter un courant i (en A), (ou une densité surfacique de courant j (en A/cm²)) qui traverse le système électrochimique. On trace ainsi des courbes voltampérométriques $i = f(E)$ (ou $j = f(E)$).

II.5.1. La chronoampérométrie :

La chronoampérométrie est une technique électrochimique dans laquelle le potentiel de l'électrode de travail est soudainement intensifié d'un potentiel initial à un potentiel final. Le courant résultant, provenant d'un processus faradique et se produisant à l'électrode, est relevé en fonction du temps.

II.5.2. La voltammétrie cyclique :

La voltammétrie cyclique (CV) est basée sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre les limites E_{inf} et E_{sup} . Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltagramme.

La voltammétrie cyclique, est une des méthodes électrochimiques les plus efficaces pour caractériser les réactions de transfert de charges entre l'électrode et l'électrolyte. Elle est également utilisée pour étudier les propriétés redox des structures d'interface, et de composés chimiques à l'interface de l'électrode.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous avons utilisé la méthode électrochimique afin de fonctionnaliser les surfaces de SiP oxydé par la PVP. Nous avons procédé en premier lieu à la formation du silicium mésoporeux. Par la suite, nous avons procédé à l'oxydation de ces surfaces par voie thermique, puis ces surfaces ont été fonctionnalisées par une monocouche de la poly (N-Vinyl-2-pyrrolidone).

A chaque étape de la modification, les modes opératoires suivis ont été optimisés et les surfaces obtenues ont été caractérisées par spectrométrie FTIR, par MEB et par une étude électrochimique.

Enfin, nous avons mené une étude sur la capacité de ces structures hybrides à détecter et à réagir avec le para-nitrophénol.

III.1. Caractérisation du silicium mésoporeux oxydé

Dans le but de confirmer la formation des mésopores et l'oxydation des surfaces, nous avons effectué plusieurs caractérisations, à savoir la spectroscopie FT-IR et le MEB.

III.1.1. Caractérisation par MEB de la surface SiP oxydé

La figure III-1 représente l'image obtenue par microscopie électronique à balayage d'un échantillon de silicium poreux thermiquement oxydé afin de stabiliser sa surface. Il est possible de remarquer distinctement les mésopores distribués d'une manière homogène et uniforme sur la surface.

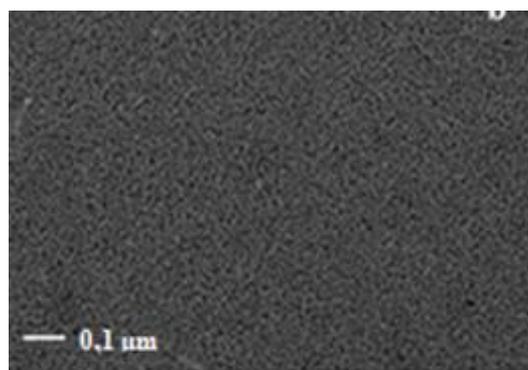


Figure III- 1 : Observation au MEB d'une surface du SiP oxydé

III.1.2. Caractérisation par spectroscopie FT-IR de la surface SiP oxydé

Tout d'abord et dans le but de comparer les spectre, une spectroscopie FT-IR d'un échantillon de silicium mésoporeux a été effectuée (figure III-2).

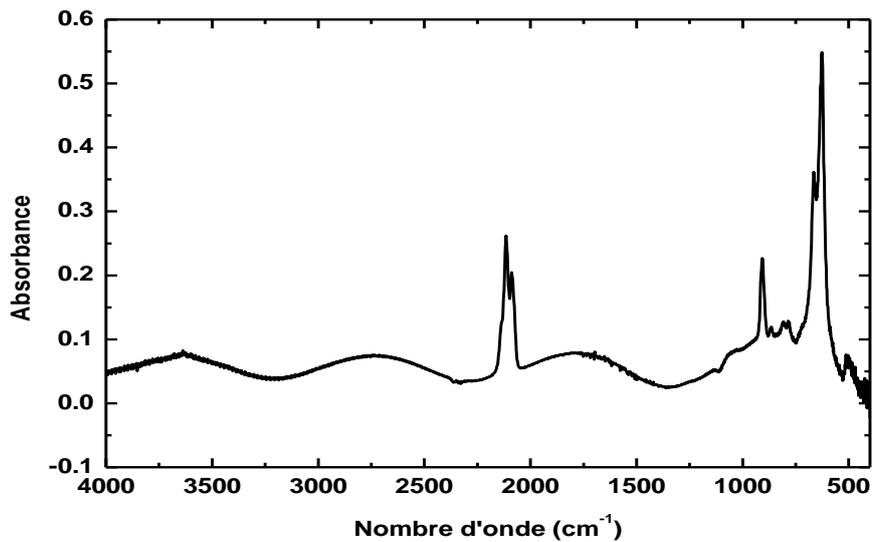


Figure III- 2: Spectre FT-IR du silicium mésoporeux.

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de la structure SiP oxydé permet d'obtenir le spectre suivant (figure III-3). L'oxydation thermique a permis d'éliminer toute trace d'espèces organiques et de stabiliser la couche poreuse.

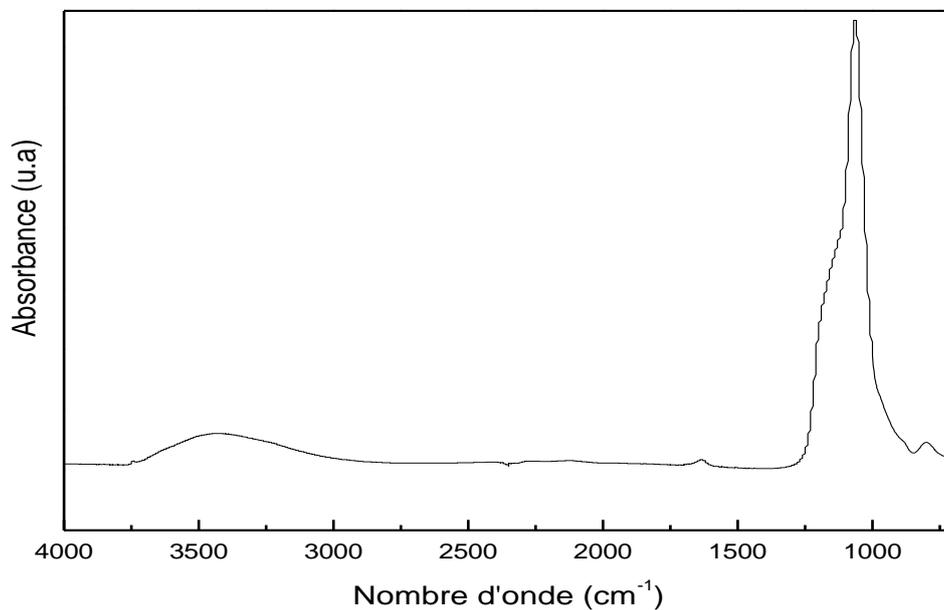


Figure III- 3: Spectre enregistré par FTIR du SiP oxydé.

Nous observons l'atténuation des pics dus aux vibrations des liaisons Si-H_x communément trouvées dans le silicium et l'apparition d'une large bande entre 2940 et 3670cm⁻¹ attribuable à la vibration d'élongation des liaisons O-H et SiO-H.

Une bande de vibration importante de la liaison Si-O contenant la vibration d'élongation du mode symétrique et antisymétrique de la liaison Si-O-Si est visible à 1073cm^{-1} et 1169cm^{-1} respectivement et la vibration d'élongation de SiO_2 à 1069cm^{-1} [64].

III.2. Electrogreffage de la N-Vinyl-2-pyrrolidone sur le SiP oxydé

Plusieurs diagrammes de cycles voltamétriques ont été obtenus, l'allure est généralement semblable mais peut différer en certains points à cause de la différence de l'état de surface des échantillons de SiP oxydé.

Le Figure III-4 représente la courbe d'électropolymérisation par cyclovoltammétrie de la NVP à 0,01 M dans une solution d'acétonitrile contenant 0,1 M de tetrabutyl-ammonium tetrafluoroborate sur la surface du SiP oxydé, ceci dans une gamme de potentiel allant de -1 à +2 V et à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Il est possible d'observer un pic à 0,34 V correspondant à l'oxydation du NVP en radical cation. Ce dernier réagit avec un deuxième radical cation voisin pour former un dimère puis avec un autre jusqu'à la formation d'un oligomère puis d'un polymère. La partie azote du monomère n'est pas responsable de la liaison avec le substrat comme le confirment Charlier et Palacin [38,65].

Le polymère greffé vient de la surface et non pas de la solution, il est initié à partir de la surface grâce au transfert de charge électrochimique sur un premier monomère venu s'adsorber puis s'oxyder à l'interface du silicium poreux oxydé et croît à partir de cette interface [38].

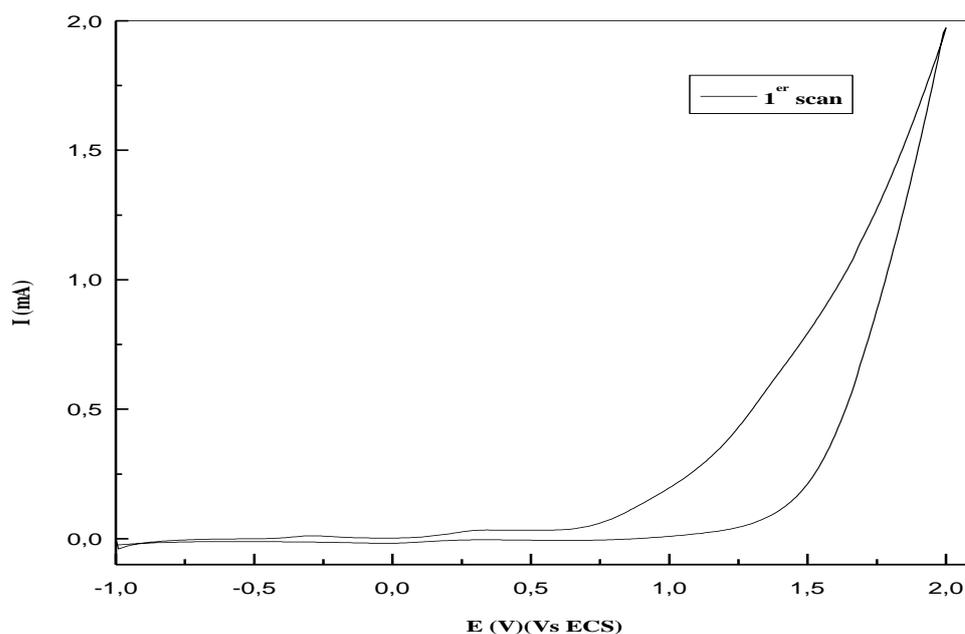


Figure III- 4: 1er cycle du greffage du PVP sur le SiP oxydé à une vitesse de 50 mV/s

La figure III-5 illustre les cyclovoltammogrammes successifs du greffage du PVP sur le SiP oxydé pour une $V=50\text{mV/s}$.

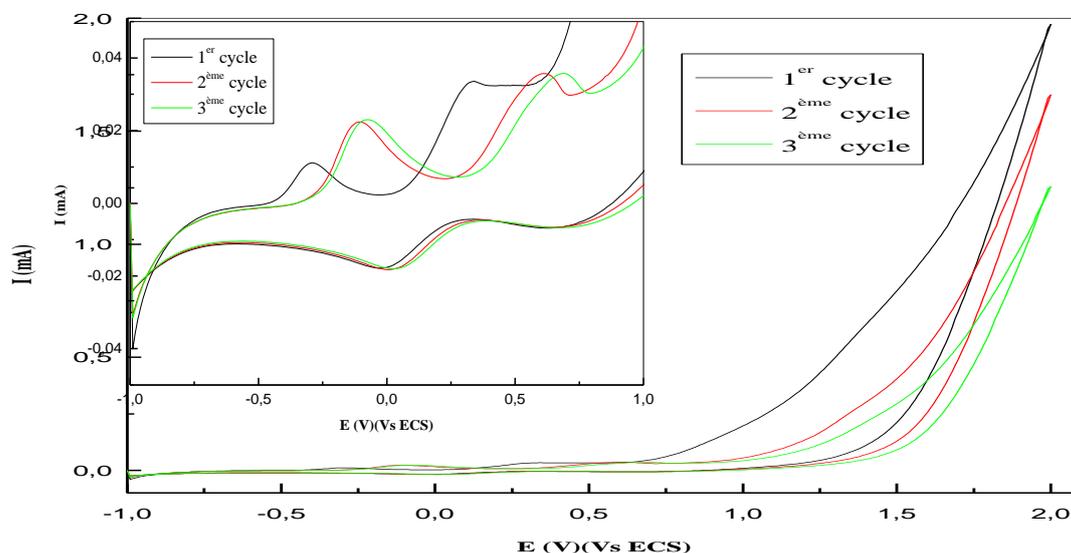


Figure III- 5: Greffage du PVP sur le SiP oxydé, 3 cycles à une vitesse de 50 mV/s.

Après un zoom de la région d'oxydation du monomère NVP, allant de -1V à 1V, on remarque la présence de deux pics anodiques distincts (à -0,3V et 0,3V) dont les intensités augmentent légèrement à partir du second cycle pour ensuite se stabiliser. En parallèle, ces pics se déplacent vers des valeurs plus positives de potentiel à chaque cycle. Nous supposons que

l'un des pics est relatif à l'électropolymérisation au niveau de la surface du silicium elle-même, tandis que le second est dû à une polymérisation en solution du PVP.

Deux pics cathodiques sont également remarquables (respectivement à 0 V et 0,6V) à chaque cycle, confirmant la réduction des polymères formés [66].

Le cyclovoltammogramme des cycles consécutifs confirme le fait que les multiples couches de PVP greffées baissent la stabilité de la structure. En effet, dans la région de l'oxydation du NVP, on peut observer une diminution puis une disparition des pics en fonction du nombre de cycles, ce qui signifie que les monomères du NVP ont été consommés, donc que le nombre de couches déposées augmente.

Afin de mieux comprendre le phénomène de greffage du PVP, une attention particulière a été portée au mécanisme de polymérisation de la NVP, comme le montre la figure III-6 :

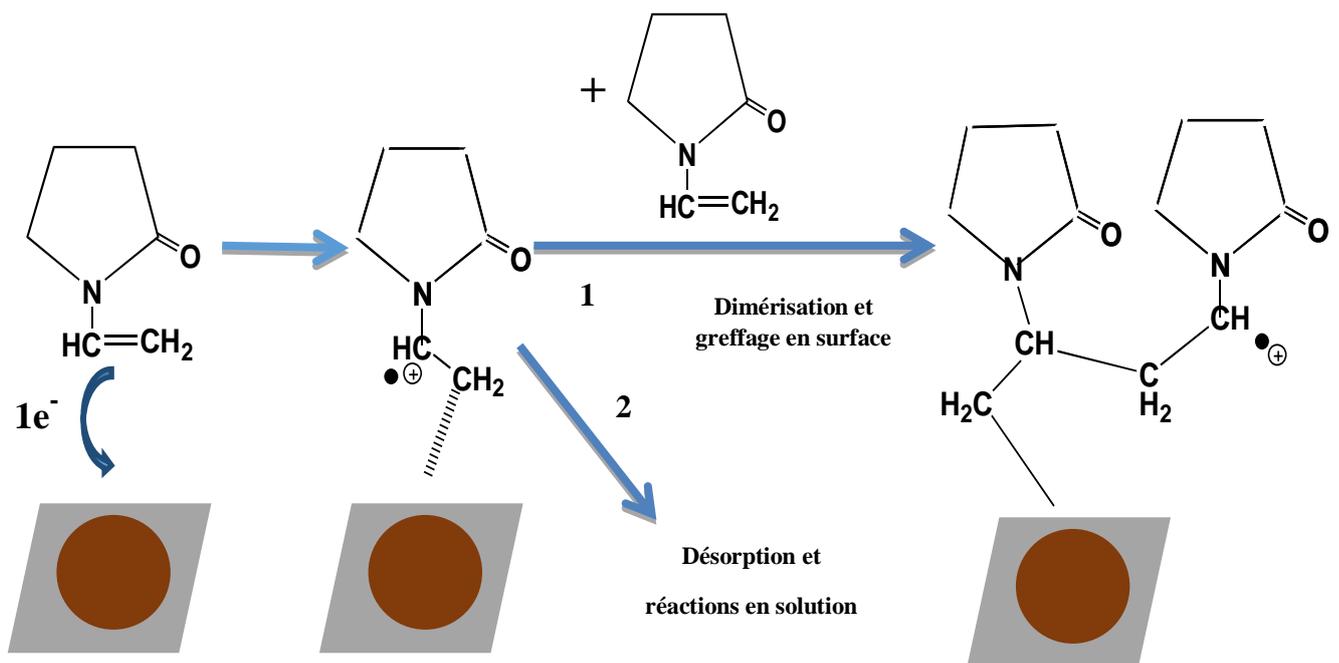


Figure III- 6: Mécanisme de polymérisation de la NVP sur le SiP oxydé.

Effectivement, Mertens et al. [67] ont suggéré que la présence du pré-pic sur les cyclovoltammogrammes correspondait à la réaction de greffage elle-même, induite de façon radicalaire sur la surface par rupture homolytique de la liaison vinylique suite à un transfert de

charge partiel et que le second pic résultait de la formation du polymère en solution via un transfert de charge faradique « classique ».

Il a été remarqué pendant les manipulations en laboratoire l'apparition d'un trouble blanchâtre au niveau de la solution de monomère après greffage, ce qui confirme la polymérisation du PVP dans la solution et donc la présence du pic en plus.

Il est préférable d'arrêter le balayage à un seul cycle afin d'assurer la stabilité du capteur et d'éviter que la couche de PVP ne se détache.

Enfin, le domaine de balayage a été choisi en fonction des expériences précédentes [32,68] Ceci afin d'éviter l'électro-polissage de la surface ainsi qu'une dissolution des sous-couches de silicium comme l'ont rapporté Fabre et al [69].

III.2.1. Caractérisation par MEB de la structure SiP oxydé / PVP

De façon complémentaire, nous avons procédé à l'observation de la surface des couches déposées par MEB. La figure III-7 illustre la morphologie de la surface du silicium mésoporeux oxydé modifiée par le -PVP.

Nous constatons que la couche polymérique se présente sous forme d'amas granuleux, distribués sur toute la surface du silicium poreux oxydé. Leur taille est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres.

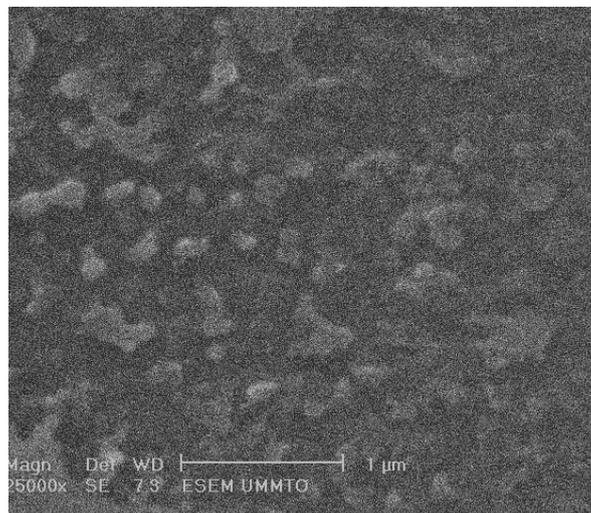


Figure III- 7: Observation au MEB de la surface de la structure SiP oxydé /PVP.

III.2.2. Caractérisation par Spectroscopie FT-IR de la structure SiP oxydé / PVP

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée comme moyen de caractérisation pour confirmer la fonctionnalisation de la surface du silicium mésoporeux oxydé par la PVP.

Des échantillons de silicium mésoporeux oxydé avant et après greffage du PVP ont été caractérisés et comparés. (Figure III-8)

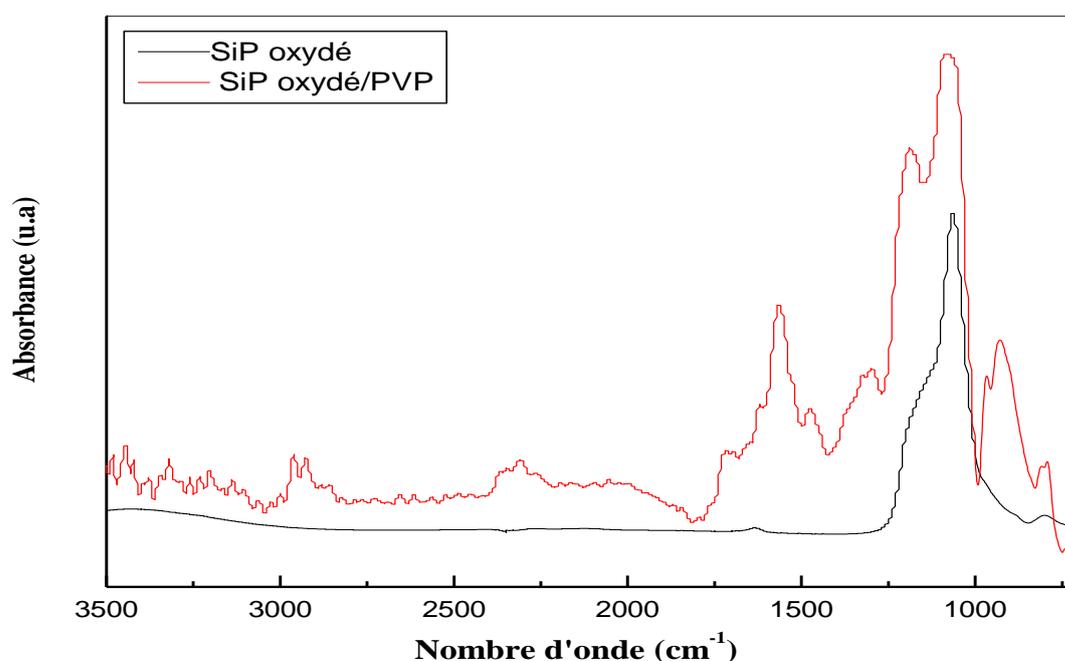


Figure III- 8: Comparaison des spectres de SiP oxydé avec et sans greffage de PVP.

Nous remarquons trois nouveaux pics relatifs aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison C-H des cycles pyrrolidones monosubstitués, localisés à 2962 cm^{-1} et 2925 cm^{-1} ainsi qu'un pic à 2921 cm^{-1} .

De plus, nous observons clairement l'apparition de plusieurs bandes correspondantes au PVP après greffage sur le silicium poreux oxydé, citées ci-dessous :

- Deux bandes intenses attribuées aux élongations symétriques des C-H des groupements méthylènes – CH₂ – localisées à 1491 et 1459 cm^{-1} .
- Une bande à 1680 cm^{-1} appartenant au groupements carbonylés (-C=O) de la PVP.
- Une autre bande localisée à 1427 cm^{-1} relative aux C-H des CH₂C=O de la PVP.
- D'autres bandes caractéristiques au polymère localisées à 1281 , 1230 et 1165 cm^{-1} correspondent respectivement, aux différentes vibrations d'élongations des groupements C-N, C-H et C-C du cycle pyrrolidone.

III.2.3. Influence de la vitesse de balayage sur le greffage de la NVP sur le SiP oxydé :

La Figure III-9 montre les voltammogrammes cycliques enregistrés à différentes vitesses de balayages, lors du greffage du PVP sur le silicium mésoporeux oxydé, dans 0,01M de NVP et 0,1M en $C_{16}H_{36}BF_4N$. Les vitesses de balayages ont été variées de 50 à 200 mV/s.

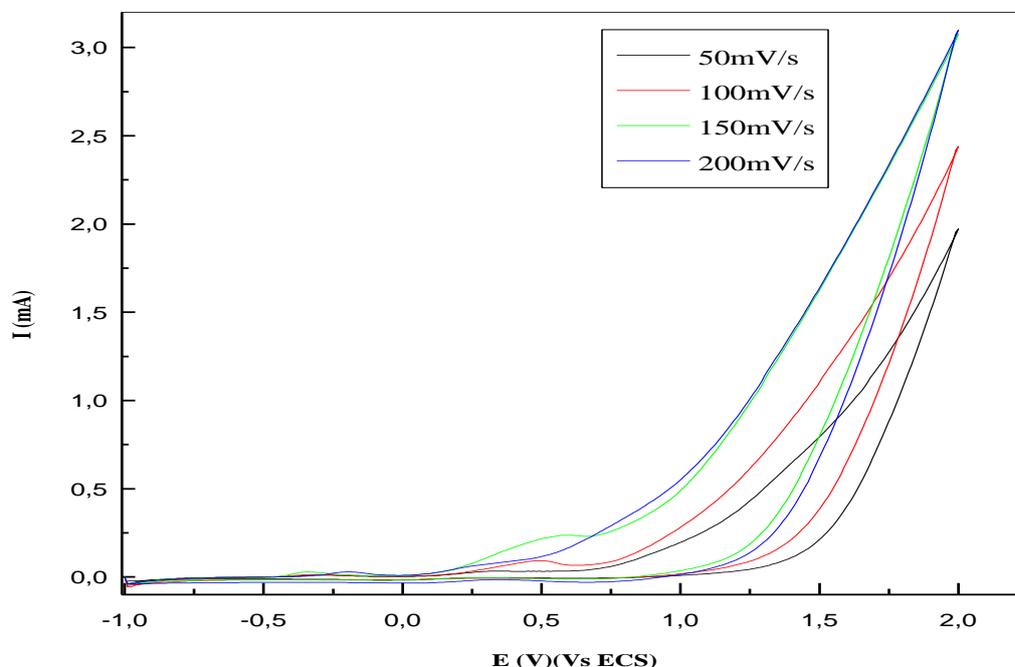


Figure III- 9: Greffage du PVP sur le SiP oxydé à différentes vitesses de balayages.

Ce travail montre que les pics d'oxydation se déplacent légèrement vers des potentiels plus élevés avec l'augmentation de la vitesse de balayage, tout comme pour la molécule de pyrrole [66]. Les deux molécules des monomères ayant quelques similitudes, l'influence de la vitesse de balayage est la même, comme l'ont présenté Tietje-Girault et al. [70] dans leur étude de l'électropolymérisation du pyrrole à 0,01M par la voltammétrie cyclique sur une électrode de platine.

III.3. Détection du paranitrophénol par le structure SiP oxydé/ PVP :

Avant d'entamer une étude de la sensibilité des structures hybrides élaborées envers le paranitrophénol, nous avons effectué une mesure par voltammétrie cyclique de la structure hybride SiP oxydé/ PVP dans une solution de PBS à pH=6 pour une vitesse de balayage $V = 50$ mV/s.

Nous constatons à partir du voltammogramme illustré sur la figure III-10 aucune sensibilité de notre structure dans le PBS, ce qui confirme que cette solution tampon ne développe aucune interaction avec le polymère utilisé.

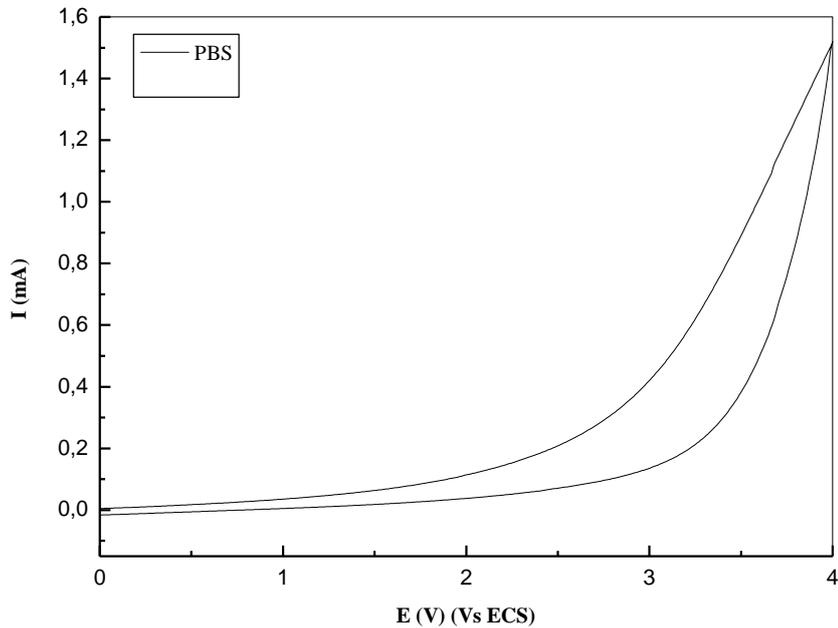


Figure III- 10 : Voltammogramme cyclique, de la structure hybride SiP oxydé/ PVP dans une solution de PBS à pH=7, $v = 50\text{mV/s}$.

Par la suite, l'électrodétection a été réalisée dans une solution PBS à pH=7, elle est composée d'un volume de 61.5ml K_2HPO_4 et de 38.5 ml de KH_2PO_4 et elle est souvent utilisée pour l'électrodétection ou pour la calibration de capteur électrochimique. [68,71]

La figure III-11 représente les voltammogrammes cycliques de l'électrodétection d'une concentration de 10^{-2} M de 4-NPh par la structure hybride SiP oxydé/PVP, les cyclovoltammogrammes sont enregistrés à température ambiante avec une vitesse de balayage de 150 mV/s.

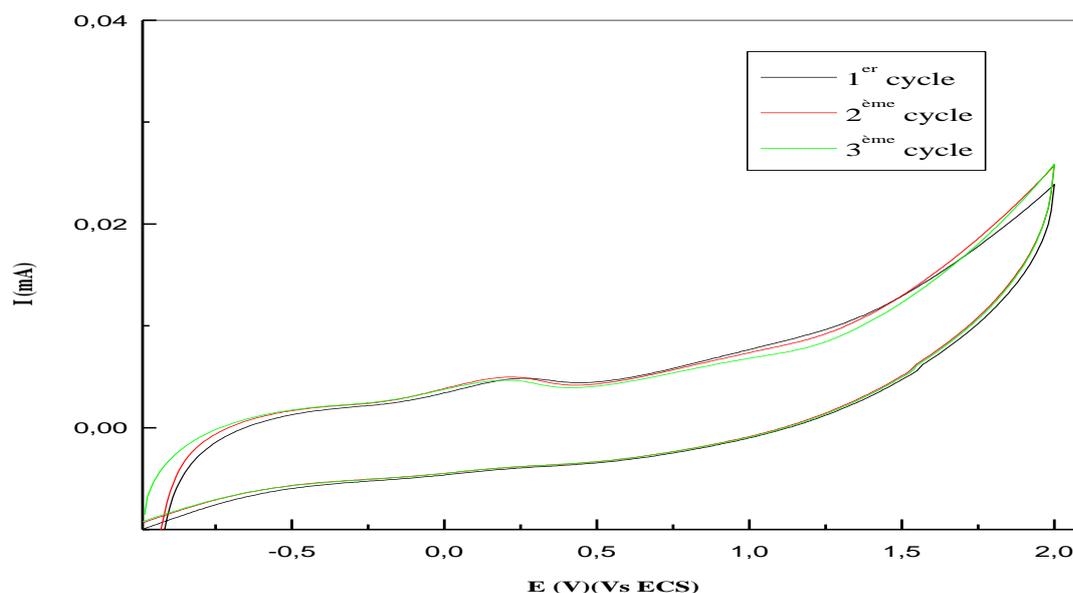


Figure III- 11: Détection du 4-Np 10^{-2} par la structure hybride à base de PVP à une vitesse de balayage de 150 mV/s

Nous notons que dans la région entre 0 V et 0,5 V le comportement voltamétrique est fortement affecté par la présence du 4-NPh (dès le premier cycle), un pic anodique est présent à 0,2 V ainsi qu'un faible pic cathodique aux environs de -0,004 V. Ceci implique que la structure SiP oxydé / PVP est sensible au para-nitrophénol.

Le mécanisme de détection du 4-Nph est une réaction rédox, en accord avec les travaux rapportés dans la littérature. Le mécanisme rédox du 4-NPh est donc exprimé comme suit (figure 12):

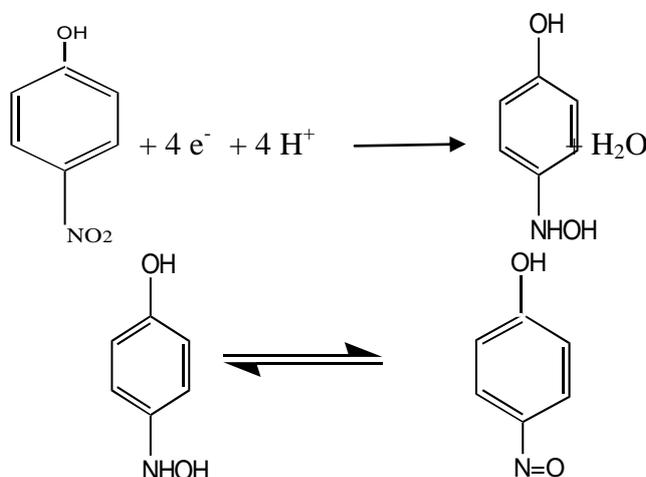


Figure III- 12: Réaction redox du 4-Nph

Durant la détection du polluant, Le pic de réduction est attribué à la réduction du p-NPh en 4-(hydroxyamino) phénol, et dans la région des potentiels élevés un pic d'oxydation qui apparaît suite à l'oxydation du 4-(hydroxyamino) phenol en 4-nitrosophenol [72].

La figure III-13 représente les VC's de l'électrodétection du para-nitrophénol pour une concentration de 10^{-2} M, sous différentes vitesses de balayage.

La sensibilité de la structure SiP oxydé/PVP au 4-PNh est montrée par la présence d'un pic d'oxydation qui est décalé et l'intensité du courant change en variant la vitesse de balayage alors que les pics de réduction restent inchangés.

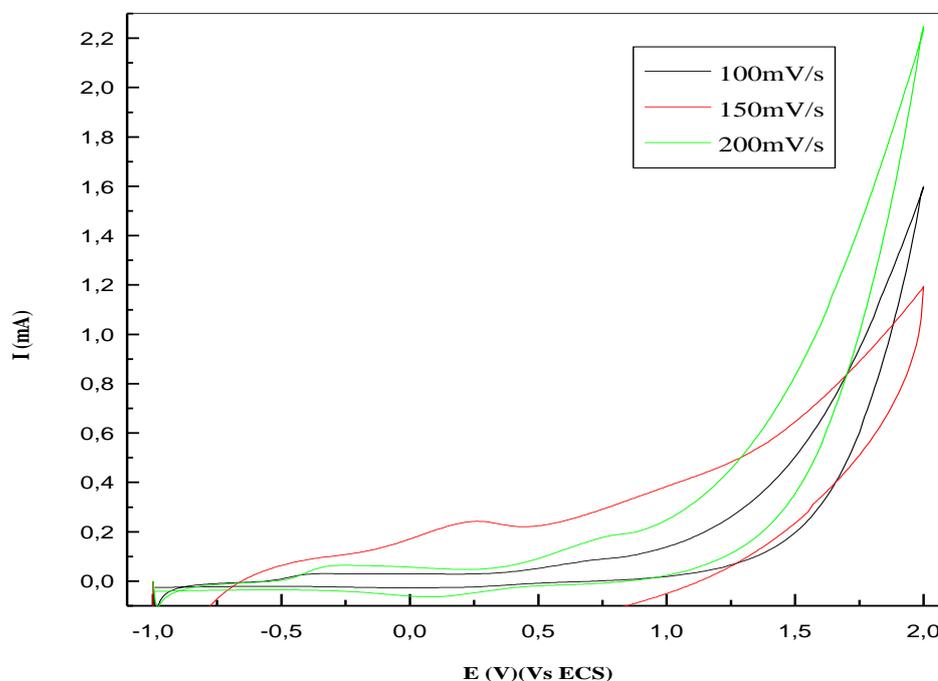


Figure III- 13: Détection du 4-NPh 10^{-2} M par la structure hybride à base de PVP à différentes vitesses de balayage.

III.4. Electrodétection du 4-Np par la strucutre SiP oxydé/PVP à différentes concentrations :

Le capteur a ensuite été mis en présence de différentes concentrations de 4-NPh allant de 10^{-2} M à 10^{-8} M dans le but de délimiter le domaine de détection.

Les VC's de l'électrodétection du para-nitrophénol pour différentes concentrations (10^{-2} , 10^{-4} et 10^{-5} M), en utilisant la structure SiP oxydée/PVP sont présentés sur la figure III-14.

Tous les voltammogrammes présentent un pic anodique ainsi qu'un second pic cathodique au retour, prouvant l'efficacité de la structure dans un large domaine de concentrations du polluant.

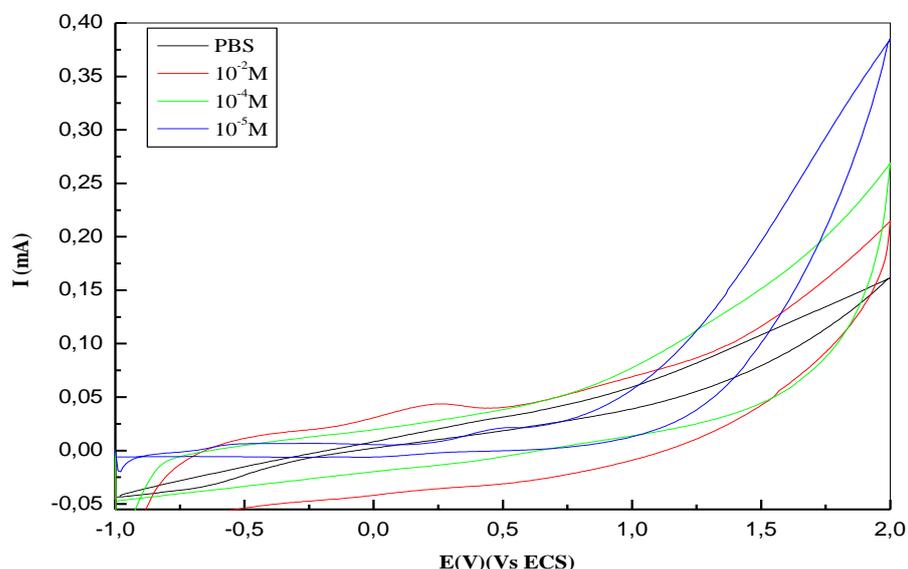


Figure III- 14: Détection de 4-Nph pour les concentrations de 10^{-2} , 10^{-4} et 10^{-5} M, par la structure hybride à base de PVP, à une vitesse de balayage de 150 mV/s.

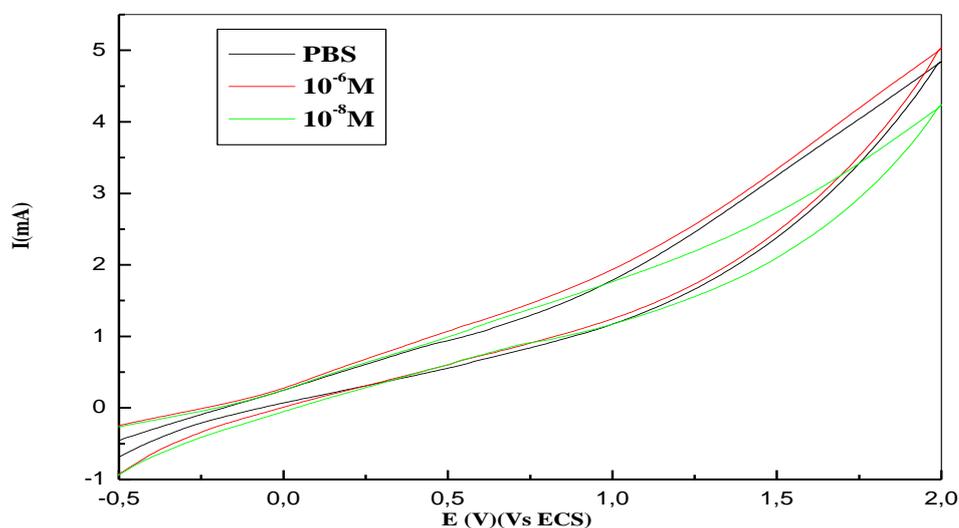


Figure III- 15: Détection de 4-Nph pour les concentrations de 10^{-6} et 10^{-8} M, par la structure hybride à base de PVP, à une vitesse de balayage de 150 mV/s

La figure III-15 montre les voltammogrammes cycliques obtenus avec une vitesse de balayage de 150 mV/s pour une concentration de 10^{-6} et 10^{-8} M.

Aucune sensibilité n'est observée lors de la détection du 4-NPh pour ces deux concentrations. L'allure des deux courbes est similaire à la courbe du voltammogramme cyclique de la solution tampon PBS avant rajout du para-nitrophénol. Nous constatons clairement l'absence des pics relatifs à la réaction d'oxydo-réduction du 4-NPh.

Ce qui nous laisse conclure que la structure hybride SiP mésoporeux oxydé /PPV ne peut être utilisée comme capteur de ce polluant pour de faibles concentrations de 4-NPh.

III.5. Courbe de calibration :

Il existe d'autres paramètres qui permettent de juger les performances des capteurs comme par exemple la linéarité de la courbe de calibration. Ce paramètre permet de vérifier la proportionnalité des réponses du capteur chimique en fonction de la concentration du polluant.

Afin de rendre compte de ce paramètre on trace les courbes d'étalonnage du capteur en reportant les valeurs de l'intensité du courant en fonction de la concentration du para-nitrophénol.

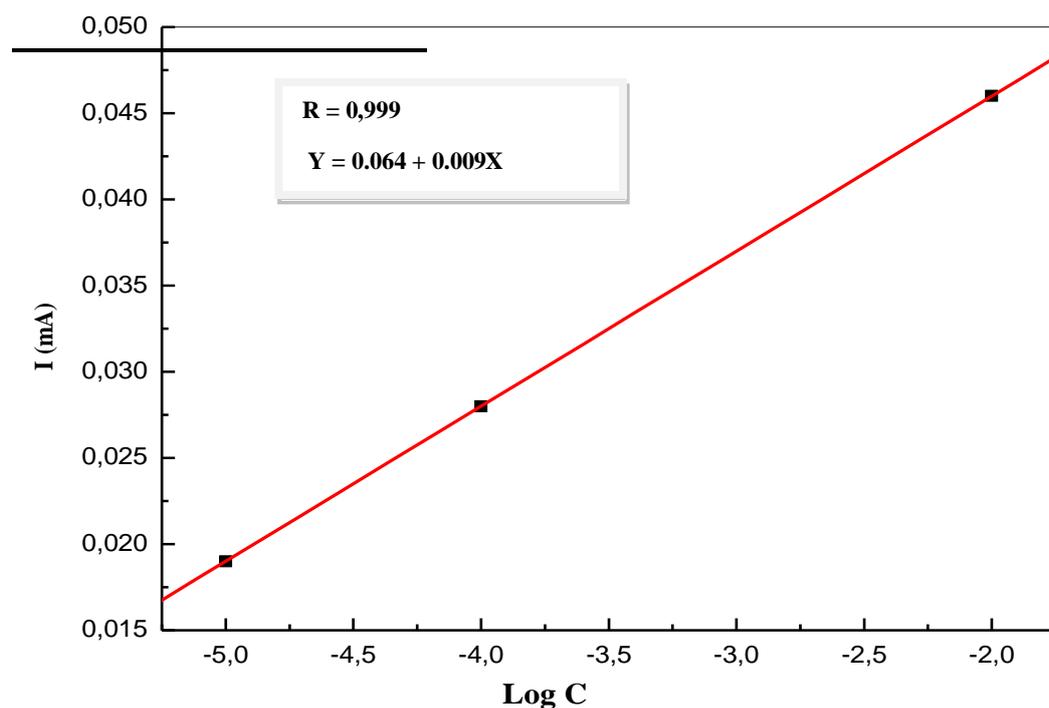


Figure III- 16: Courbe de calibration de la détection du 4-Nph à différentes concentrations en fonction de l'intensité des pics de courant à 150 mV/s

La courbe III-16 montre que l'intensité du courant I (mA) est linéaire en fonction de la concentration du 4-Nph pour les trois concentrations 10⁻², 10⁻⁴ et 10⁻⁵ M. Cette linéarité est traduite par l'augmentation des pics de courant avec la concentration.

Le fit des données conduit à une équation linéaire avec un coefficient de régression de **0,999** pour la structure SiP oxydé /PVP. $y = 0,009 x + 0,064$ / x : la concentration du 4-Nph et y : le courant du pic d'oxydation du 4-Nph.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est de mettre en exergue les capacités des structures à base de silicium mésoporeux oxydé alliées au polyvinylpyrrolidone dans la détection de polluants phénoliques.

En premier lieu, une fonctionnalisation des échantillons de silicium a été réalisée par des méthodes électrochimiques, la structure obtenue possède une grande surface spécifique et est très stable grâce à l'oxydation thermique.

Le polyvinylpyrrolidone a ensuite été greffé sur la surface par cyclovoltammetrie. Des caractérisations de la structures ont été réalisées pour un meilleur suivi du capteur.

Premièrement, une analyse par spectroscopie FTIR a permis de mettre en évidence l'effet de l'oxydation thermique au niveau de l'échantillon du silicium puis de confirmer le greffage du PVP.

En outre, une analyse au MEB a permis de confirmer la présence de mésopores ainsi que du polymère sur la surface.

Les structures hybrides obtenues ont ensuite été utilisées dans des expériences de détection du paranitrophénol à différentes concentrations et vitesses de balayage afin de cerner les caractéristiques du capteur. Il est apparu qu'il fonctionne à température ambiante, possède un temps de réponse inférieur à une minute et peut être facilement utilisé dans des appareillages miniaturisé grâce à ses dimensions.

Nous avons également montré que ce capteur pouvait déterminer la présence du 4-NP dans des solutions aqueuses avec une gamme de détection allant de 10^{-2} à 10^{-5} .

En perspective, nous envisageons une étude plus détaillée des domaines de détection de ce capteur par rapport au paranitrophénol ainsi que d'autres polluants phénoliques. Aussi, des études de la stabilité de la structure via les différentes caractérisations effectuées, sur le temps et de ses applications sont possibles.

**RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

Références bibliographiques

- [1] A. Uhlir, Electronics shopping of germanium and silicon, Bell Syst.Tech.J.35, 333 (1956).
- [2] R. E. Hummel, A. Morrone, S. Chang. The origin of photoluminescence in the silicon. J.Appl. Phys., (1993), 63, 2771- 2789.
- [3] D. Dimova-Malinovska, M. Sendova-Vassileva, N. Tzenov, M. Kamenova. Preparation of thin silicon layers by stain etching. Thin solid films, (1997), 12, 297-313.
- [4] R. L. Smith, S. D. Collins. Porous silicon formation mechanisms. J. Appl. Phys., (1992), 71, 7-9.
- [5] K. Barla, R.Herino, G. J. Bomchi, Appl. Phys., Vol 59, (1986), 439-441.
- [6] R. L. Smoth, S. D. Collins. J.A.P. 71, 8, (1992), pp. R1-R7
- [7] S. Kivelson. Electron hopping in a soliton band: Conduction in lightly doped (CH)_x. Phys. Rev, (1982), 25, 3798-3821.
- [8] S. Quaoizala, Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2003).
- [9] S. Setzu. Thèse de doctorat.Université Joseph Fourier, Grenoble I, (1999).
- [10] V. Lehman, R. Stengl, A. Luigart, Mat. Sci. & Eng., 69, (2000), 11-22.
- [11] M. Björkqvist, J. Salonen, E. Laine and L. Niinistö. Comparison of stabilizing treatments on porous silicon for sensor applications. Phys. Stat. Sol., (2003), **197**, 374–377
- [12] M. B. Chorin, A. Kux, I. Schechter. Absorbate effects on photoluminescence and electrical conductivity of porous silicon. Appl. Phys. Lett., (1994), 64, 481-483
- [13] J. J. Mareš, J. Křištofik and E. Hulicius. Influence of humidity on transport in porous silicon. Thin Solid Films, (1995), 255, 272.
- [14] K. Watanabe, T. Okada, I. Choe and Y. Sato. Organic vapour sensitivity in a porous silicon device. Sensors and Actuators, (1996), 33, 194
- [15] S. Belhousse, H. Cheraga, N. Gabouze, R. Outamzabet. Fabrication and characterisation of a new sensing device based on hydrocarbon groups (CH_x) coated porous silicon. Sensors and Actuators, (2004), 250-255.
- [16] N. Gabouze, H. Cheraga, S. Belhousse, N. Ghellai, N. Zouadi, Y. Ouadah and N. Chabane. Influence of Pd layer on the sensitivity of CH_x/PS/Si as structure for H₂ sensing. Phys. stat. sol., (2007), 204, 1412-1416.

-
- [17] A.L. Harreus, R. Backes, J. –O. Eichler, R. Feuerhake, C. Jäkel, U. Mahn, R. Pinkos, R. Vogelsang "2-Pyrrolidone" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2011, Weinheim.
- [18] N-Vinyl-2-Pyrrolidone, Technical Data Sheet, BASF, Chemical Intermediates, 1997.
- [19] A. S. Dawppd a,d Yilian Li. Modeling and Optimization of New Flocculant Dosage and pH for Flocculation : Removal of Pollutants from Wastewater, p342, (2013)]
- [20] A. Benahmed, M. Ranger, JC Leroux. Novel polymeric micelles based on the amphiphilic diblock copolymer poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)-block-poly(D, L-lactide). Pharm Res, p323, (2001)
- [21] L. Luo, M. Ranger, DG. Lessard, D. Le Garrec, S. Gori, JC Leroux et al. Novel amphiphilic diblock copolymer of low molecular weight poly-N(vinylpyrrolidone)-block poly-D, L-lactide) : synthesis, characterization and micellization. Macromolecules, 37, 4008, (2004)
- [22] F. Haaf, A. Sanner, F. Straub F Polymers of N-Vinylpyrrolidone / Synthesis, Characterization and uses ; Polym J17, p143, (1998)
- [23] AJM D'souza, RL. Schowen, EM Topp, Polyvinylpyrrolidone-drug conjugate : synthesis and release mechanism. JControl Release, 91, (2003)
- [24] XJ Lou, NJ Panaro, P. Wilding, P. Fortina, LJ Kricka. Increased amplification efficiency of microchip-based PCR by dynamic surface passivation. Biotechniques, p248 (2004)
- [25]L. Zhang, Y. Liang, L. Meng, X. Lu, Y. Liu. Preparation and PCR-amplification properties of a novel amphiphilic poly(N-vinylpyrrolidone)(PVP) copolymer. Chem Biodivers, 163, (2007)
- [26] J.M. Herris, J. Macromol. Sci Rev Macromol Chem Phys. 325, (1985)
- [27] X. Chen, S.P. McCarthy, S Gross, Macromol 130, 4295, (1997)].
- [28] D. Bodgal, P. Penczek, J. Pieliechowski, A. Prociak. pOLYM ; Sci 163, (2003)
- [29] L. Zhang, Y. Liang, L. Meng, X. Lu, Y. Liu. Chem Biodivers, 163, (2007)
- [30] S. Sam, A. C. Gouget-Laemmel, J-N. Chazalviel, F. Ozanam, N. Gabouze. Applied Surface Science, 166– 170 ; 269 (2013)
- [31] T. Sedrati, I. Mezaache, Réalisation de nanostructures hybrides Silicium/Polythiophène. Détection de polluant. Mémoire de fin d'études, ENP, (2013).
- [32] F. e, Modification de la surface de semi-conducteurs par le polypyrrole : Application pour la détection de polluants, Thèse d'ingénieur, Ecole nationale polytechnique, (2011)
- [33] P. Viel, C. Bureau, G. Deniau, G. Zalzer, G. Lécayon, J. Electroanal. Chem., 470, 14 (1999)

-
- [34] G. Deniau, P. Viel, C. Bureau, G. Zalzer, P. Lixon, S. Palacin, *J. Electroanal. Chem.*, 505, 33 (2001)
- [35] C. Doneux, R. Caudano, E. Stibbe-Leonard, J. Charlier, C. Bureau, J. Tanguy, G. Lécayon, *Langmuir*, 13, 4898, (1997)
- [36] C. Lebrun, G. Deniau, P. Viel, G. Lécayon, M.-T. Valin, *Organic coatings*, 53th International Meeting of Physical Chemistry, AIP Conference Proceedings 354, 67 (1996)
- [37] C. Doneux, J. Charlier, E. Leonard-Stibbe, G. Deniau, J. Riga, J. Verbist, J. Delhalle, G. Lécayon, *Organic coatings*, 53th International Meeting of Physical Chemistry, AIP Conference Proceedings 354, 59 (1996)
- [38] J. Charlier, *Liaison organique-métal, pourquoi, comment ?*, Université Paris VI, (2003)
- [39] G. Deniau, P. Viel, G. Lécayon, *Surf. Interf. Anal.*, 18, 443 (1992)
- [40] P. Jonnard, F. Vergand, P.F. Staub, C. Bonnelle, G. Deniau, C. Bureau, G. Lécayon, *Surf. Interf. Anal.*, 24, 339 (1996)
- [41] G. Tourillon, R. Garrett, N. Lazarz, M. Raynaud, C. Reynaud, G. Lécayon, P. Viel, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 2499 (1990)]
- [42] S.N. Badhani, Q. Ansari, S.K.S. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 121 (1992)]
- [43] A.D. Carr et A. N. Peppas : Molecular Structure of Physiologically-Responsive Hydrogels Controls Diffusive Behavior, *Macromolecular Bioscience*, 9, 497-505 (2009)
- [44] T. P. Davis et al, Properties of poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogels crosslinked with ethyleneglycol dimethacrylate, *Polymer*, 29, 701-706, (1988)
- [45] F. Haaf et al, Polymers of N-Vinylpyrrolidone : Synthesis, Characterization and Uses *Polymer Journal*, 17, 143-152, (1985)]
- [46] R. C. Hider et al, The application of I-labeled copolymers of vinylpyrrolidone and acrylic acid for permeability measurements of biological membranes, *Journal of Colloid Interface Science*, 65, 1-8 (1978))
- [47] D. Solplan et al, Preparation and Characterization of Poly(Ni-Vinylpyrrolidone-co-Methacrylic Acid) Hydrogels, *Journal of Macromolecular Science Pure Applied Chemistry*, A 42, 705-721 (2005)
- [48] Y-H Wu et B. D. Freeman : Structure, water sorption, and transport properties of crosslinked N-Vinyl -2-pyrrolidone N-methylenebisacrylamide films, *Journal of Membrane Science*, 344, 182-189 (2009)
- [49] Z. Salehi, H. Yoshikawa, R. Mineta, Y. Kawase, *Process Biochemistry* 46 (2011) 284-289.
- [50] P. Ye, A. T. Lemley, *Water Research* 43 (2009) 1303-1312

-
- [51] Z. G. Pei, X. Q. Shan, B. Wen, S. Zhang, L. Yan, S.U. Khan, *Envi Poll* 139 (2006) 541-549.
- [52] Z. Yongliang, L. Deli, L. Shiwang, X. Shangying, Y. Yongze, X. Li, *J. Envi Sci*, 21 (2009) 1194-1199
- [53] E. Marais, T. Nyokong, *J Haz Mat*, 152(2008) 293-301.
- [54] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Nitrophenols . Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. (1990).
- [55] N. Gabouze, N. Benzekkour, Be. Mahmoudi, S. Belhousse H. Cheraga and N. Ghellai *Applied Surface Science*, 254 (2008)3648.
- [56] K. Imai, H. Unno, H. Takaoka, Crystalline quality of silicon layer formed by FIPOS technology *J Cryst. Growth* (1983) Vol 63m 547-553.
- [57] R.K. Sharma, A.C. Rastogi, S. B. Desu, Nano crystalline porous silicon as large-area electrode for electrochemical synthesis of polypyrrole. *Physica B*, (2007), 388, 344-349
- [58] G. Bomchil, R. Hérino and K. Barla, Formation and oxydation of porous silicon on insulator technologies, *MRS-Europse*, 463, (1985)
- [59] V. Lehman And U. Gösele Porous silicon formation : a quantum effect, *Appl, Phys. Lett.*, (1991), Vol 57, 856-858
- [60] H. Föll properties of silicon-electrolyte junctions and their application to silicon characterization , *Appl, Phys*, (1991), A, Vol 53, 8-19
- [61] G. Beranger, H. Mazille. *Approches scientifiques des surfaces : Caractérisation et propriétés*. Techniques de l'ingénieur, (2005) M 1425, 1-10
- [62] W. Thiess *IR spectroscopy of porous silicon in Porous Silicon : Science and Technology* Vial J. C. and Derrien J. Berlin, Springer –Verlag and Les Ulis, Les Editions de Physique, (1995), 189-205
- [63] Y. H. Seo, K. S. Nahm, H. I. Jeon, E. K. Suk, Y. H. Lee, H. J. Lee. Light Emitting Mechanism and Pore Size Control of Porous Silicon Layers. *Journal of Korean Physical Society*, (1995) 28, 576-577
- [64] H. Koyama, Y. Matsushita, N. Koshida. Activation of blue emission from oxidized porous silicon by annealing in water vapor. *J. Appl. Phys*, 83, 1776-1778., (1998).
- [65] S. Palacin, C. Bureau, J. Charlier, Molecule-to-metal bonds : Electrografting polymers on conducting surface, *ChemPhysChem*, 5, p1468-1948 (2004)
- [66] A. Rahal, *Elaboration et caractérisation de structures hybrides pour l'environnement*, projet de fin d'études d'ingénieur, Ecole Nationale Polytechnique, (2015)

- [67] M. Mertens, R. Jérôme, L. Martinot, *Adv. Mater.*, **7**, 807 (1995), M. Mertens, C. Calberg, L. Martinot, R. Jérôme, *Macromol.*, **29**, 4910 (1996)
- [68] T. Sedrati, I. Mezaache, Réalisation de nanostructures hybrides Silicium/Polythiophène. Détection de polluant. Mémoire de fin d'études, ENP, (2013).
- [69] B. Fabre, D. D. M. Wayner. Photoelectrochemical etching of silicon derivatized with an electroactive thiophene-terminated alkyl monolayer toward a redox center-induced etching activation and anisotropy. *J. Electroanal. Chem.*, (2004), 567, 289-295.
- [70] J. Tietje-Girault, C. Ponce de Leon, F. C. Walsh. Electrochemically deposited polypyrrole films and their characterization. *Surface & coatings technology*, (2007), 201, 6025-6034.
- [71] S. Sam, A. C. Gouget-Laemmel, J-N. Chazalviel, F. Ozanam, N. Gabouze. *Applied Surface Science*, 166– 170 ; 269 (2013)
- [72] S. Belhousse. Greffage du polythiophène et du poly(3-héxylthiophène) sur la surface du silicium poreux. Application : capteur de gaz. Thèse de magistère, Université des Sciences et Technologies Houari Boumediene, Alger, (2009).

ملخص

هذا العمل هو تطوير أجهزة الاستشعار الكهروكيميائية الهجينة 4 نيتروالفينول متكون من السليكون المسامي و متماترة ناقلة للكهرباء و الذي حصل عليه بالزرع الكهربائي. في البداية، اهتمنا بتشكيل الطبقات المسامية الميزومترية بالكهروكيمياء في محلول حمض الهيدروفلوريك و يليه الزرع الكهروكيميائي للمتعدد الفينيل بيروليدون على سطح السليكون المسامي الموظف. خصصت الخطوة التالية لوصف الواجهات المختلفة باستعمال تقنيات مثل الاشعة تحت الحمراء ، المجهر الإلكتروني SAM بمحولة فوريي (FT-IR). أخيراً، قمنا بدراسة حساسية من الهياكل الهجينة المصنوعة في وجود الملوثات العضوية المتكونة من 4 نيتروفنول على مختلف التركيزات التي أدت بنا إلى اكتشاف مجموعة متقدمة من كل أجهزة الاستشعار. **الكلمات المفتاحية:** الاستشعار الكهروكيميائية، للمتعدد الفينيل بيروليدون، الزرع الكهروكيميائي، السليكون المسامي

Résumé

Ce travail consiste en l'élaboration et la caractérisation d'un capteur hybride à base de silicium poreux et d'un polymère conducteur obtenu par électrogreffage afin de détecter les composés phénoliques et plus précisément le paranitrophénol.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la formation de couches mésoporeuses sur la surface du silicium par électrochimie et en utilisant une solution d'acide fluorhydrique suivie d'un électrogreffage du polyvinylpyrrolidone sur le silicium mésoporeux oxydé.

L'étape suivante a été consacrée à la caractérisation de la structure à différentes étapes de l'élaboration, ceci en mettant à profit des techniques variées telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Enfin, nous avons étudié la sensibilité des structures hybrides réalisées en présence du paranitroniphénol à différentes concentrations, ceci afin d'évaluer les caractéristiques du capteur.

Mots clés : capteur électrochimique, silicium poreux, polymère conducteur, polyvinylpyrrolidone.

Abstract

This work consists in elaborating sensor hybrid electrochemical of paranitrophénol based on porous silicon and a conductive polymer obtained by electro grafting.

At first, we were interested in the formation of the mesoporous layers by electrochemical treatment in a solution of hydrofluoric acid followed by electro grafting of the polyvinylpyrrolidone on the surface of the porous silicon and porous silicon functionalized

The following stage was dedicated to the characterization of the various interfaces using different techniques such as the Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) the scanning electron microscopy (SEM).

Finally, we studied the sensitivity of hybrid structures realized on the presence of organic pollutant paranitrophénol at different concentrations to evaluate the sensor's characteristics.

Keywords: electrochemical sensor, porous silicon, conductive polymer, polyvinylpyrrolidone.