



Ecole Nationale Polytechnique  
Département de génie de l'environnement  
Laboratoire des sciences et techniques de l'environnement

# Thèse de Doctorat en génie de l'environnement

**Option : génie de l'environnement**

Présenté par :  
**TIGHILT Fatma Zohra**  
Magister en macromoléculaire de l'USTHB

**Intitulé**

## **Synthèse et greffage de polymères sur les semi-conducteurs. Applications dans le domaine de l'environnement.**

Soutenu publiquement le **16/12/2013 à 9h00** devant le jury composé de :

<b>Président :</b>	Mr.KERBACHI Rabah	Professeur	ENP
<b>Rapporteur :</b>	Mme. BELHANECHÉ Naima Mr.GABOUZE Nour-Eddine	Professeur Directeur de recherche	ENP CRTSE
<b>Examineurs :</b>	Mme. SERIER Aicha Mme. DJEBBAR Safia Mr. KEFFOUS Aissa	Professeur Professeur Directeur de recherche	UMB USTHB CRTSE

**ENP 2013**

## ***Remerciements :***

Ce travail de thèse a été réalisé grâce à la collaboration entre le laboratoire des Sciences et Technique de l'Environnement du département Génie de l'Environnement (ENP) et le laboratoire de couches minces et applications du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE- ex-UDTS).

Cette thèse a été réalisée sous la direction de Mme Naima Belhaneche- Bensemra, Professeur à l'ENP. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde gratitude de m'avoir encouragée à progresser et aller de l'avant. Je la remercie vivement pour ses remarques pertinentes, ses conseils et son soutien pendant les moments difficiles.

Je remercie tout particulièrement Mr. Nour-Eddine Gabouze, directeur de recherche au CRTSE et directeur de la division des couches minces et applications, pour l'encadrement et l'intérêt qu'il a porté à mon travail et à ma présence dans son laboratoire. À travers ses remarques critiques lors des nombreuses et fructueuses discussions et ses conseils constructifs j'ai appris énormément. Je lui suis profondément reconnaissante, pour m'avoir fait confiance malgré les connaissances plutôt légères que j'avais sur le silicium poreux et le domaine des capteurs, puis pour m'avoir guidé, encouragé, conseillé et de m'avoir formé au métier de chercheur. A travers sa personnalité j'ai découvert comment ça se présente la science en toute simplicité.

Je suis très sensible à l'honneur que me font les membres du jury en acceptant de juger ce travail. Je remercie vivement M. Rabah. KERBACHI, Professeur à l'ENP, d'accepter de présider le jury.

Mes plus sincères remerciements vont également à Mme. SERIER Aicha, Professeur à l'UMB Boumerdes, à Mme. DJEBBAR Safia, Professeur à l'USTHB et à Mr. KEFFOUS Aissa, Directeur de recherche à l'UDTS, d'avoir accepté de participer à ce jury. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Que Mr Messaoud BOUMAOUR, Directeur de l'Unité de Développement de la Technologie du Silicium (UDTS), trouve ici toute ma reconnaissance pour m'avoir facilité les tâches afin d'obtenir mes stages scientifique dans le cadre du projet CMEP et de mener à terme ce projet de thèse.

Je tiens également à remercier Rabah Boukherroub et Sabine Szunerits, tous deux, respectivement, directeur de recherche et professeur à l'institut de recherche interdisciplinaire de Villeneuve d'Ascq Lille (France), de m'avoir accueillie dans leur laboratoire et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires et de s'y investir pour mener à bien mes travaux de nanocapteurs LSPR .

J'adresse mes remerciements à Melle Sabrina SAM et Mme Samia Belhousse pour leur attention de tout instant sur mes travaux, pour leur conseil avisé et leur écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. Leurs énergies et confiances ont été des éléments moteurs pour moi.

Un immense merci à Mlle Karima Beldjilali sa gentillesse, son soutien, sa joie de vivre et pour toute les journées pleines de bonne humeur que nous avons passées ensemble.

Un grand merci à Baya Palahouane et Samia Tebbal de m'avoir épaulé et encouragé pendant ces longues années de thèse, aussi que dans mes moments de doutes et de craquages. Leur soutien a été précieux et je n'ai jamais eu l'occasion de les remercier.

Cette thèse doit beaucoup aux nombreuses personnes de la division CMA et plus particulièrement, A. Boukezzata, K. Lasmi, M. Berouaken, L. Talbi, C. Yadaddene, N. Chiboub, G. Fortas, A. Maha et A. Lounas qui m'ont encouragé, soutenu et conforté au long de toutes ces années. Qu'elles trouvent dans ce travail l'expression de mes plus sincères remerciements.

Que Mr H.Cheraga, trouve ici mes remerciements les plus sincères pour son aide et pour l'agréable ambiance de travail qu'il a su créer.

Ces remerciements seraient incomplets si je n'en adressais pas à l'ensemble des travailleurs du CRTSE, ceux sans qui cette thèse ne serait pas ce qu'elle est. Pour les discussions que j'ai eu la chance d'avoir avec eux, leurs suggestions ou contributions, aussi bien pour leurs soutien logistique et moral ainsi que pour la très bonne ambiance que j'ai toujours trouvée et tout particulièrement à Mr A. Keffous, I. Belkhodja, H. Moudir, F. Tayour, S. Sali, A. El-Kechai et L. Mahiou sans oublier Mr H. Menari, Mr F.Moussa, Mr Y. Boukenous, Mr B. Meghari qui étaient toujours prêts à rendre service avec un grand sourire.

En fin je terminerai en adressant mes meilleures salutations à tout le personnel administratif et technique du CRTSE pour leur soutien moral.

## Liste des abréviations

<b>S</b>	Styrène
<b>MMA</b>	Méthacrylate de méthyle
<b>AIBN</b>	Azo bis iso butyronitrile
<b>PS</b>	Polystyrène
<b>PMMA</b>	Poly méthacrylate de méthyle
<b>THF</b>	Tetra hydro- furanne
<b>DMF</b>	Diméthyl formamide
<b>Si</b>	Silicium
<b>SiP</b>	Silicium poreux
<b>HF</b>	Acide fluorhydrique
<b>CH<sub>3</sub>CN</b>	Acétonitrile
<b>C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>BF<sub>4</sub>N</b>	Tetrabutylamonium tetrafluoroborate
<b>C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N</b>	Pyrrole
<b>Py</b>	Pyrrole
<b>PPy</b>	Polypyrrole.
<b>PyCOOH</b>	acide (4-(3pyrrolyl) butyrique)
<b>FTIR</b>	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
<b>MEB</b>	Microscope à balayage électronique.
<b>EDX</b>	Spectroscopie d'analyse élémentaire
<b>UV</b>	Ultra-violet
<b>SPR</b>	Plasmons de surface délocalisé
<b>LSPR</b>	Résonance de plasmons de surface localisée
<b>ITO</b>	Oxyde d'indium et d'étain
<b>Au</b>	Or
<b>NPs</b>	Nanoparticules
<b>BPS</b>	Bande plasmon de surface
<b>Au NSs</b>	Nanostructures d'or
<b>λ</b>	Longueur d'onde
<b>nm</b>	Nanomètre
<b>Cu</b>	Cuivre
<b>Ni</b>	Nickel

# LISTE DES FIGURES

## PARTIE I :

<b>Schéma (I.1) :</b> Distribution des espèces à l'interface-solide électrolyte, représentation du modèle de Gouy-Chapman-Stern.....	15
<b>Schéma (I.2):</b> Représentation d'une maille cristalline de silicium.....	16
<b>Schéma (I.3) :</b> Mécanisme d'attaque de la couche de passivation Si-H par les ions F <sup>-</sup> .....	18
<b>Schéma (I.4):</b> Mécanisme d'attaque des liaisons Si-Si par HF et libération des atomes de silicium sous forme gazeuse.....	18
<b>Figure (I.5) :</b> Image MEB du silicium macroporeux.....	20
<b>Figure (I.6):</b> Image MEB du silicium mésoporeux.....	21
<b>Figure (I.7) :</b> Image MEB du silicium nanoporeux.....	21
<b>Schéma (I.8) :</b> Electrode modifiée par un dépôt de film polymérique.....	23
<b>Figure (I.9) :</b> La technique de dépôt à la tournette (sping coating).....	25
<b>Schéma (I.10) :</b> La technique de dépôt par immersion (technique du dip coating).....	26
<b>Figure (II.1) :</b> Schéma d'une cellule d'anodisation simple.....	31
<b>Figure (III.1) :</b> Spectre FTIR du silicium et du silicium poreux.....	37
<b>Figure (III.2) :</b> Observation au MEB de la surface du silicium poreux.....	37
<b>Figure (III.3) :</b> Spectre FTIR du polystyrène dans le domaine (1650-1520) cm <sup>-1</sup> .....	38
<b>Figure (III.4) :</b> Spectre FTIR du polystyrène dans le domaine (2000-4000) cm <sup>-1</sup> .....	40
<b>Figure (III.5) :</b> Spectre FTIR du poly (méthacrylate de méthyle) PMMA.....	41
<b>Figure (III.6) :</b> Spectres FTIR normalisés du PMMA et du SiP avant et après dépôt par étalement dans le domaine (3200-2000) cm <sup>-1</sup> .....	42
<b>Figure (III.7) :</b> Interactions entre PMMA et SiP.....	43
<b>Figure (III.8):</b> Spectres FTIR normalisés du PMMA et du SiP avant et après le dépôt par étalement dans le domaine (1785-1600) cm <sup>-1</sup> .....	43
<b>Figure (III.9) :</b> Spectres FTIR du PMMA et du SiP avant et après dépôt par étalement dans le domaine (1700-400) cm <sup>-1</sup> .....	44
<b>Figure (III.10) :</b> Spectres FTIR du PMMA, du SiP après le dépôt par étalement et ses pics élémentaires dans le domaine (1325-1000) cm <sup>-1</sup> .....	45

<b>Figure (III.11) :</b> Spectres FT-IR normalisés du PMMA et du SiP avant et après le dépôt par la méthode d'immersion sans agitation ultrason dans le domaine (3200-2000) cm <sup>-1</sup> .....	46
<b>Figure (III.12):</b> Spectres FTIR normalisés du PMMA et du SiP avant et après le dépôt par immersion sans agitation ultrason dans le domaine (1785-1600) cm <sup>-1</sup> .....	47
<b>Figure (III.13) :</b> Spectres FTIR du PMMA et du SiP avant et après dépôt par immersion sans agitation ultrason dans le domaine (1700-400) cm <sup>-1</sup> .....	47
<b>Figure (III.14):</b> Spectres FTIR du PMMA, du SiP après le dépôt par immersion sans agitation à ultrason et ses pics élémentaires dans le domaine (1325-1000) cm <sup>-1</sup> .....	48
<b>Figure (III.15):</b> Spectres FT-IR normalisés du PMMA et du SiP avant et après le dépôt par la méthode d'immersion avec agitation à ultrason dans le domaine (3200-2000) cm <sup>-1</sup> .....	48
<b>Figure (III.16):</b> Spectres FTIR normalisés du PMMA et du SiP avant et après le dépôt par immersion avec agitation à ultrason dans le domaine (1785-1600) cm <sup>-1</sup> .....	49
<b>Figure (III.17):</b> Spectres FTIR du PMMA et du SiP avant et après dépôt par immersion avec agitation à ultrason dans le domaine (1700-400) cm <sup>-1</sup> .....	49
<b>Figure (III.18):</b> Spectres FTIR du PMMA, du SiP après le dépôt par immersion avec agitation à ultrason et ses pics élémentaires dans le domaine (1325-1000) cm <sup>-1</sup> .....	50
<b>Figure (III.19):</b> Spectres FT-IR normalisés du PMMA et du SiP avant et après le dépôt par la méthode de spin-coating dans le domaine (3200-2000) cm <sup>-1</sup> .....	50
<b>Figure (III.20):</b> Spectres FT-IR normalisés du PMMA et du SiP avant et après le dépôt par la méthode de spin-coating dans le domaine (1785-1600) cm <sup>-1</sup> .....	51
<b>Figure (III.21):</b> Spectres FTIR du PMMA, du SiP après le dépôt par spin coating et ses pics élémentaires dans le domaine (1325-1000) cm <sup>-1</sup> .....	51
<b>Figure (III.22):</b> Observation au MEB du dépôt de PMMA dans la DMF par méthode de spin coating.....	53
<b>Figure (III.23):</b> Observation au MEB du dépôt de PMMA dans le THF par méthode de spin coating.....	53
<b>Figure (III.24):</b> Observation au MEB du dépôt de PMMA dans la DMF par immersion sans agitation ultrason.....	54
<b>Figure (III.25):</b> Observation au MEB du dépôt de PMMA dans la DMF par immersion avec agitation ultrason.....	54
<b>Figure (III.26):</b> Observation au MEB du dépôt de PMMA dans le DMF par méthode d'étalement (spreading method).....	55
<b>Figure (III.27):</b> Observation au MEB du dépôt de PMMA dans le THF par méthode d'étalement (spreading method).....	55

<b>Figure (III.28):</b> Analyse EDX du dépôt du PMMA dans la DMF par méthode de spin coating.....	56
<b>Figure (III.29):</b> Analyse EDX du dépôt du PMMA dans la DMF par immersion sans agitation à ultrason.....	57
<b>Figure (III.30):</b> Analyse EDX du dépôt du PMMA dans la DMF par immersion avec agitation à ultrason.....	57
<b>Figure (III.31) :</b> Analyse EDX du dépôt du PMMA dans la DMF Par étalement (spreading method).....	58
<b>Figure (III.32):</b> Spectres FTIR du PS, du SiP après le dépôt par sping coating dans le domaine (3500-2000) $\text{cm}^{-1}$ .....	59
<b>Figure(III.33):</b> Spectres FT-IR normalisés du PS et du SiP avant et après le dépôt par la méthode de spin coating dans le domaine (1700-1400) $\text{cm}^{-1}$ .....	60
<b>Figure (III.34):</b> Spectres FTIR du PS et du SiP avant et après le dépôt par étalement dans le domaine (3500-2000) $\text{cm}^{-1}$ .....	60
<b>Figure (III.35):</b> Spectres FTIR du PS avant et après le dépôt par étalement dans le domaine (1700-1400) $\text{cm}^{-1}$ .....	61
<b>Figure (III.36):</b> Spectres FTIR du PS et du SiP après le dépôt par immersion dans le domaine (3500-2000) $\text{cm}^{-1}$ .....	61
<b>Figure (III.37):</b> Spectres FTIR du PS avant et après le dépôt par immersion dans le domaine (1700-1400) $\text{cm}^{-1}$ .....	62
<b>Figure (III.38) :</b> Observation au MEB du dépôt de PS dans la DMF par spin coating.....	63
<b>Figure (III.39) :</b> Observation au MEB du dépôt de PS dans la DMF par étalement.....	63
<b>Figure (III.40) :</b> Observation au MEB du dépôt de PS dans la DMF par immersion.....	64

## **PARTIE II :**

<b>Schéma(I.1) :</b> Structures des polymères conducteurs les plus utilisés.....	78
<b>Figure(I.2):</b> Structure du pyrrole.....	79
<b>Figure(I.3):</b> Structure du polypyrrole.....	80
<b>Schéma(I.4):</b> Structures du polaron et bipolaron dans le polypyrrole.....	81
<b>Schéma(I.5):</b> Mécanisme de la synthèse chimique du PPy.....	82
<b>Schéma (I.6):</b> Représentation des diverses formes polaroniques et bipolaroniques du pyrrole	
<b>Schéma (I.7) :</b> Réaction de polymérisation du pyrrole.....	84

<b>Figure (I.8) :</b> Variation du courant en fonction du temps en régime de diffusion pure.....	85
<b>Figure (I.9) :</b> Allure du voltammogramme cyclique d'un système rapide en régime de diffusion pure .....	87
<b>Figure (II. 1) :</b> Schéma du dispositif expérimental utilisé.....	87
<b>Figure (III.1) :</b> Voltammogramme cyclique du pyrrole 0,05 M sur du silicium poreux (SiP) à une vitesse de balayage de 0.01V s <sup>-1</sup> .....	96
<b>Figure (III.2) :</b> Mécanisme de polymérisation du polypyrrole sur le SiP.....	98
<b>Figure (III.3) :</b> Les trois premiers voltammogrammes cycliques du pyrrole 0,05 M sur du SiP à une vitesse de balayage de 0,01V s <sup>-1</sup> .....	99
<b>Figure (III.4) :</b> Voltammogramme cyclique du pyrrole 0,05 M sur le SiP Oxydé à une vitesse de balayage de 0,01V s <sup>-1</sup> .....	101
<b>Figure (III.5) :</b> Voltammogrammes cycliques du pyrrole sur le SiP à une vitesse de balayage de 0,01V s <sup>-1</sup> .Concentrations du pyrrole : 0,01, 0,05 et 0,1 M.....	101
<b>Figure (III.6) :</b> Spectre FTIR du silicium et du silicium poreux.....	103
<b>Figure (III.7) :</b> Schéma de la structure du polypyrrole.....	103
<b>Figure (III.8) :</b> Spectres FTIR dans le domaine (400-4000) cm <sup>-1</sup> .....	105
<b>Figure (III.9) :</b> Spectres FTIR avant et après greffage dans le domaine (2750-3100) cm <sup>-1</sup> ..	105
<b>Figure (III.10):</b> Spectres FTIR avant et après greffage dans le domaine (2000-2200) cm <sup>-1</sup>	106
<b>Figure (III.11) :</b> Spectres FTIR avant et après greffage dans le domaine (1000-1760) cm <sup>-1</sup>	107
<b>Figure (III.12) :</b> Spectre FTIR du silicium poreux oxydé.....	108
<b>Figure (III.13) :</b> Spectres FTIR du SiP oxydé avant et après greffage.....	109
<b>Figure (III.14) :</b> Spectres FTIR du SiP/PPy 0,05M et 0,01M.....	110
<b>Figure (III.15) :</b> a. Observation au MEB de la surface du silicium poreux.....	111
b. Coupe transversale du silicium poreux.....	111
<b>Figure (III. 16) :</b> a. Observation au MEB de la surface de la structure SiP/PPy.....	112
b. Coupe transversale de la structure SiP / PPy.....	112
<b>Figure (III.17) :</b> a. Observation au MEB d'une coupe transversale du SiP oxydé.....	113
b. Surface du SiP oxydé.....	113
<b>Figure (III.18) :</b> a. Observation au MEB d'une coupe transversale du SiP oxydé/PPy.....	114
b. Surface de la structure SiP oxydé/PPy.....	114
<b>Figure (III.20) :</b> Schéma de la structure utilisée lors de la détection.....	116
<b>Figure (III.21) :</b> Structure utilisée pour la détection.....	116
<b>Figure (III. 22) :</b> Caractérisation I(V) de la structure SiP/PPy.....	117

<b>Figure (III. 23) :</b> a- Sensibilité de la structure SiP/PPy à la fumée de cigarette, b- Sensibilité de la structure SiP/PPy au CO <sub>2</sub> .....	118
<b>Figure (III.24) :</b> Caractérisation I (t) de la structure SiP/PPy.....	119
<b>Figure (III. 25) :</b> Caractérisation I (V) de la structure SiP oxydé / PPy.....	120
<b>Figure (III. 26.):</b> a-Sensibilité de la structure SiP oxydé/PPy au CO <sub>2</sub> .b- Sensibilité de la structure SiP oxydé/PPy à la fumée de cigarette.....	121
<b>Figure (III.27) :</b> Caractérisation I (t) de la structure SiP oxydé/PPy.....	122

### **PARTIE III :**

<b>Figure (I.1) :</b> Représentation du plasmon de surface : La figure (a) représente une vision schématique de la propagation des oscillations du plasma d'électrons libres à la surface du métal. La figure (b) représente la composante normale du champ électrique du plasmon de surface selon la direction z perpendiculaire à l'interface.....	138
<b>Figure (I.2) :</b> Schéma montrant le déplacement du nuage électronique par rapport au centre la nanoparticule.....	139
<b>Figure (I.3) :</b> Représentation schématique de la structure cristalline de l'oxyde d'indium. Les carrés noir représentant les lacunes d'oxygène, le dopant étain pouvant remplacer un atome d'indium ou se placer dans un interstitiel.....	141
<b>Figure (II.1):</b> chambre d'évaporation.....	150
<b>Figure (III.1) :</b> Images MEB de nanoparticules après évaporation de film de 2nm d'or et recuit à 500°C.....	153
<b>Figure (III.2) :</b> Spectre d'absorption UV-visible des nanostructures ITO/ Au NSs dans l'eau.....	155
<b>Figure (III.3) :</b> Photographie d'une goutte d'eau sur deux interfaces différentes. a – interface ITO. b – nanostructure ITO/ Au NSs.....	156
<b>Figure (III.4) :</b> les interfaces LSPR : a- nanostructure ITO/ Au NSs –b- ITO/Au NSs..	157
<b>Figure (III.5) :</b> spectre d'absorption UV-visible dans l'eau des nanostructures- hybrides ITO/ Au NSs / PPy pour différents temps de dépôt.....	158
<b>Figure (III.6) :</b> Images MEB de dépôt du PPy sur de l'ITO/Au NSs :a-temps de dépôt=3s, b- temps de dépôt=5s.....	158
<b>Figure (III.7) :</b> spectre d'absorption UV-visible dans l'eau des nanostructures- hybrides ITO/ Au NSs / PPyCOOH pour différents temps de dépôt.....	160

<b>Figure (III.8) :</b> Images MEB de dépôt du PPyCOOH sur de l'ITO/Au NSs : a-temps de dépôt=3s, b- temps de dépôt=5s.....	160
<b>Figure (III.9) :</b> Spectres XPS des niveaux de cœur C <sub>1s</sub> , N <sub>1s</sub> et O <sub>1s</sub> de la surface ITO/Au-NSs /PPyCOOH pour un temps de polymérisation de 3s.....	162
<b>Figure (III.10) :</b> Spectre d'absorption UV-visible dans l'eau des nanostructures- hybrides ITO/ Au NSs / P(Py-co-PyCOOH) pour différents temps de dépôt.....	163
<b>Figure (III.11) :</b> Image MEB de dépôt du P(Py-co-PyCOOH) sur de l'ITO/Au NSs....	164
<b>Figure (III.12) :</b> Courbe de voltammétrie cyclique du monomère pyrrole (Py) 0.01M et 0.1M en TBATFB dans l'acétonitrile sur l'ITO à une vitesse de balayage de 50mV/s, 10 scans.....	166
<b>Figure (III.13) :</b> Courbe de voltammétrie cyclique du monomère (PyCOOH) 0.01M et 0.1M en TBATFB dans l'acétonitrile sur l'ITO à une vitesse de balayage de 50mV/s, 10 scans.....	167
<b>Figure (III.14) :</b> Courbe de voltammétrie cyclique du mélange de rapport (50/50 en volume) Py et (PyCOOH) 0.01M et 0.1M en TBATFB dans l'acétonitrile sur l'ITO à une vitesse de balayage de 50mV/s pour 10 scans.....	168
<b>Figure (III.15) :</b> Courbe de voltammétrie cyclique du monomère pyrrole (Py) 0.01M et 0.1M en TBATFB dans l'acétonitrile sur l'ITO/ Au NSs à une vitesse de balayage de 50mV/s, 10 scans.....	169
<b>Figure (III.16) :</b> Courbe de voltammétrie cyclique du monomère (PyCOOH) 0.01M et 0.1M en TBATFB dans l'acétonitrile sur l'ITO/Au NSs à une vitesse de balayage de 50mV/s, 10 scans.....	170
<b>Figure (III.17) :</b> Courbe de voltammétrie cyclique du mélange de rapport (50/50 en volume) Py et (PyCOOH) 0.01M et 0.1M en TBATFB dans l'acétonitrile sur l'ITO/Au NSs à une vitesse de balayage de 50mV/s pour 10 scans.....	171
<b>Figure (III.18) :</b> Caractérisation électrochimique du PPy dans une solution acétonitrile/ TBATFB 0.1M sur l'ITO/Au NSs à une vitesse de balayage de 50mV/s, 4 scans.....	172
<b>Figure (III.19) :</b> Caractérisation électrochimique du PPyCOOH dans une solution acétonitrile/ TBATFB 0.1M sur l'ITO/Au NSs à une vitesse de balayage de 50mV/s, 4 scans.....	173
<b>Figure (III.19) :</b> Caractérisation électrochimique du PPyCOOH dans une solution acétonitrile/ TBATFB 0.1M sur l'ITO/Au NSs à une vitesse de balayage de 50mV/s, 4 scans.....	174

<b>Figure (III.21) :</b> caractérisation de l'effet voltammogrammes cycliques du pyrrole sur l'ITO/Au NSs à une vitesse de balayage de $0,01\text{V s}^{-1}$ .....	175
<b>Figure (III.22) :</b> Spectre d'absorption UV-visible de la complexation du cuivre (0,2mM) à partir des différentes nanostructures : ITO/ Au NSs/PPy, ITO/ Au NSs/PPyCOOH et ITO/ Au NSs/P(Py-co- PyCOOH) après 2 heures immersion.....	177
<b>Figure (III.23) :</b> Spectre d'absorption UV-visible de la complexation du cuivre pour différentes concentrations par les différentes nanostructures : a- ITO/ Au NSs/PPy-a-ITO/ Au NSs/PPyCOOH , c-ITO/ Au NSs/P(Py-co- PyCOOH).....	178
<b>Figure (III.24) :</b> Spectre d'absorption UV-visible de la complexation du cuivre pour différents temps pour une concentration de 2mM par les différentes nanostructures : a- ITO/ Au NSs/PPy. b-ITO/ Au NSs/PPyCOOH. c- ITO/ Au NSs/P(Py-co- PyCOOH).....	179
<b>Figure (III. 25) :</b> Courbe d'étalonnage du capteur ITO/Au NSs/PPy après détection du cuivre à différentes concentrations.....	180
<b>Figure (III. 26) :</b> Courbe d'étalonnage du capteur ITO/Au NSs/ PPyCOOH après détection du cuivre à différentes concentrations.....	181
<b>Figure (III.27) :</b> Spectre XPS du niveau cœur du Cu 2p d'une nanostructure hybride ITO/Au NSs/PPyCOOH/Cu <sup>2+</sup> .....	182
<b>Figure (III.28) :</b> Illustration de l'interaction entre le cuivre et l'histidine.....	183
<b>Figure (III.29) :</b> Evaluation de l'absorption (signal LSPR) à 568nm au cours de l'injection de 6xHistidine-peptides avant et après complexation des ions cu <sup>2+</sup> sur des interfaces ITO/Au NSs/ PPy.....	183
<b>Figure (III.30) :</b> Illustration de la liaison entre les ions cuivriques et l'histidine. ....	184
<b>Figure (III.31) :</b> Evaluation de l'absorption (signal LSPR) à 568nm au cours de l'injection de 6xHistidine-peptides avant et après complexation des ions cu <sup>2+</sup> sur des interfaces ITO/Au NSs/ PPy.....	185
<b>Figure (III.32) :</b> Spectre d'absorption UV-visible de la complexation du nickel (2mM) à partir des différentes nanostructures : ITO/ Au NSs/PPy, ITO/ Au NSs/PPyCOOH et ITO/ Au NSs/P(Py-co- PyCOOH) après 2 heures immersion.....	186
<b>Figure (III.33) :</b> Spectre d'absorption UV-visible de la complexation du nickel pour différentes concentrations par la nanostructure ITO/ Au NSs/PPy.....	187
<b>Figure (III.34) :</b> Spectre d'absorption UV-visible de la complexation du nickel pour différentes concentrations par la nanostructure ITO/ Au NSs/PPyCOOH.....	188

<b>Figure (III.35) :</b> Spectre d'absorption UV-visible de la complexation du nickel pour différentes concentrations par la nanostructures ITO/ Au NSs/P(Py-co-PyCOOH).....	189
<b>Figure (III.36) :</b> Spectres d'absorption UV-visible de la complexation du nickel pour différents temps pour une concentration de 2mM par les différentes nanostructures :ITO/ Au NSs/PPy. b-ITO/ Au NSs/PPyCOOH. ....	190
<b>Figure (III.37) :</b> Spectres d'absorption UV-visible de la complexation du cuivre pour différents temps pour une concentration de 2mM par la nanostructure ITO/ Au NSs/P(Py – co- PyCOOH).....	191
<b>Figure (III.38) :</b> Spectre XPS du niveau cœur du Ni 2p d'une nanostructure hybride ITO/Au NSs/PPyCOOH/Ni <sup>2+</sup> .....	191

# TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

---

## **PARTIE I : Synthèse et greffage de polymères (PMMA et PS) sur le silicium poreux**

---

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>9</b>
<b>CHAPITRE I : Etude Bibliographique.....</b>	<b>9</b>
I.1.Généralité sur les polymères.....	10
I.2.Choix des polymères utilisés.....	10
I.3.Généralités sur les semi-conducteurs.....	12
I.4.Matériaux hybrides semi-conducteurs /polymères.....	22
I.5.Les différentes techniques de dépôt de couches minces polymériques.....	19
<b>CHAPITRE II :Méthodologie Expérimentale.....</b>	<b>28</b>
II.1.Produits utilisés.....	28
II.2.Distillation des monomères.....	28
II.3.Purification de l’amorceur.....	28
II.4.Synthèse des polymères.....	29
II.5.Préparation du silicium poreux.....	30
II.6.Modification de la surface du SiP.....	33
II.7.Caractérisations.....	34
<b>CHAPITRE III :Résultats et Discussions.....</b>	<b>36</b>
III. 1.Caractérisation du silicium poreux.....	36
III.2.Caractérisation des polymères.....	38
III.3.Caractérisation des dépôts des polymères sur du silicium poreux.....	41
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>65</b>
<b>REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>66</b>

---

## **PARTIE II : Modification de la surface du silicium poreux par le polypyrrole : application capteur de gaz**

---

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>75</b>
<b>CHAPITRE I : Etude Bibliographique.....</b>	<b>76</b>
I.1. Les polymères conducteurs.....	76
I.2. Capteurs de gaz.....	88
<b>CHAPITRE II : Méthodologie Expérimentale.....</b>	<b>93</b>
II.1. Produits utilisés.....	93
II.2. Préparation du substrat.....	93
II.3. Modification de la surface du SiP.....	94
II.4. Caractérisations.....	94
II.5. Caractérisations électriques du capteur.....	95
<b>CHAPITRE III : Résultats et Discussions.....</b>	<b>97</b>
III.1. Caractérisation électrochimique.....	97
III.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	102
III.3. Analyse par microscope électronique à balayage.....	111
III.4. Caractérisation par la méthode des quatre pointes.....	115
III.5. Application des structures SiP/PPy et SiP oxydé/PPy comme capteurs de gaz.....	115
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>123</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>124</b>

---

## **PARTIE III : Détection d'ions métalliques par LSPR pour la dépollution des eaux**

---

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>136</b>
<b>CHAPITRE I : Etude Bibliographique.....</b>	<b>137</b>
I.1. Capteur basé sur la résonance de plasmons de surface.....	137
I.2. Structure du transducteur.....	141
I.3. Méthodes de caractérisation des plasmons de surface.....	145

I.4. Application des capteurs à base de plasmons de surface.....	146
I.5. Rappels sur les complexes de métaux de transition.....	147
I.6. Complexation de l’histidine.....	147
<b>CHAPITRE II : Méthodologie Expérimentale.....</b>	<b>149</b>
II.1. Technique d’élaboration de la nanostructure ITO/ Au NSs.....	149
II.2. Matériaux utilisés.....	149
II.3. Préparation du transducteur.....	150
II. 4. Modification de la surface des nanostructures ITO et ITO/Au-NSs.....	151
II.5. Etude de la complexation du cuivre et du nickel par le poly(pyrrole) et ses dérivés.....	152
II.6.Caractérisations.....	152
<b>CHAPITRE III : Résultats et Discussions.....</b>	<b>154</b>
<b>III.1. Caractérisations de nanoparticules d’or sur l’ITO.....</b>	<b>154</b>
<b>III.2. Fonctionnalisation des surfaces ITO et ITO/Au NSs.....</b>	<b>156</b>
<b>III.3. Etude de la complexation du cuivre et du nickel par le poly (pyrrole) et ses dérivés.....</b>	<b>175</b>
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>193</b>
<b>REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>194</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>202</b>

## INTRODUCTION GENERALE

Le développement industriel est à l'origine des principales contaminations de l'air et des eaux souterraines. Il en résulte alors de réels problèmes d'ordre environnemental. Il est, par conséquent, nécessaire, d'une part, d'identifier et de caractériser les sites pollués, et d'autre part, de mettre en place des stratégies de dépollution. A cet effet, plusieurs techniques de dépollution peuvent être envisagées [1-7].

Ces dernières années, la demande en méthodes de détection de polluants toxiques et de mesure de leur concentration a considérablement augmenté. Cet intérêt est essentiellement dû aux considérations environnementales, de sécurité ou de contrôle de procédé. Cependant, il est nécessaire de développer des techniques non destructives vis-à-vis de la nature tout en étant extensives et de moindre coût.

Dans ce cadre, les capteurs à base de semi-conducteurs et de polymères conducteurs (PC) présentent des potentialités importantes et prennent une place grandissante dans le marché des capteurs de polluants. Contrairement aux contacts métal/semi-conducteur conventionnels, les propriétés des nano-composés à base de polymères peuvent être contrôlées à travers le choix du polymère [8-10].

L'étude de ces capteurs est particulièrement intéressante car elle permet de concilier à la fois l'aspect pratique du développement de systèmes directement utilisables pour des applications industrielles (surveillance de la pollution atmosphérique, le suivi de procédé industriels...) et l'aspect recherche fondamentale au niveau de l'étude des interactions chimiques.

A cet effet, une variété d'hétérojonctions polymère/semi-conducteur a été étudiée par plusieurs groupes de recherches. Le polypyrrole, a bénéficié d'une attention particulière à cause de ses propriétés physico-chimiques, sa conductivité électrique importante et sa bonne stabilité [11-14].

La première partie de ce travail a pour objectif de comprendre la synthèse des nanostructures hybrides semi-conducteurs/ polymères, en maîtrisant les différentes méthodes de greffage et/ou de dépôt [15-20].

En conséquence, cette thèse est divisée en trois grandes parties. La première est consacrée à la synthèse et le greffage de polymères sur le silicium poreux.

Cette partie est organisée de la manière suivante :

➤ Le premier chapitre est destiné à un rappel succinct des notions de base sur les polymères organiques, le silicium poreux (SiP) puis nous présenterons un état de l'art des différents procédés de greffage et /ou de dépôt connus sur la synthèse de nanomatériaux hybrides à base de polymères et des semi-conducteurs.

➤ Le second chapitre est consacré aux techniques expérimentales utilisées pour le dépôt du Poly méthacrylate de méthyle (PMMA) et du Polystyrène (PS) sur du silicium poreux par trois différentes méthodes : à savoir : le dépôt par immersion (dip coating), à la tournette (sping coating) et par étalement (speading coating).

➤ Le troisième et dernier chapitre englobe les principaux résultats des différents dépôts de couches polymériques déposées. En effet, plusieurs techniques de caractérisations telles que la spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR), Energy dispersive spectrometry (EDX), Microscope électronique à balayage (MEB) ainsi que des caractérisations électrochimiques ont été utilisées.

La deuxième partie de la thèse est basée essentiellement sur l'élaboration d'un capteur de gaz. Nous commencerons cette partie par un bref rappel sur les polymères conducteurs, le polypyrrole et le principe général d'un capteur. Nous verrons dans le second chapitre, les conditions opératoires utilisées pour l'électropolymérisation du Polypyrrole (PPy) sur le silicium poreux. Dans le troisième chapitre, nous étudierons la réponse de ces capteurs au contact de différents gaz, le dioxyde de carbone et de la fumée de cigarette.

Dans la troisième et dernière partie de cette thèse, nous présentons une nouvelle voie pour la réalisation de capteurs chimiques à base de nanostructures hybrides basées sur l'ITO et le polypyrrole. Parmi ces techniques, celles basées sur la détection de la résonance de plasmons de surface localisée (LSPR) qui sont de plus en plus utilisées. Elles sont peu agressives pour l'environnement et relativement peu coûteuses. Contrairement à celles exploitant la détection par marquage, elles présentent l'avantage d'une détection directe (sans marqueur) et permettent une détection sensible et en temps réel de reconnaissance moléculaire par suivi du changement d'indice à la surface. Depuis leur invention à la fin des années 90, les nanocapteurs LSPR sont devenus des outils d'analyse particulièrement intéressants pour

l'étude d'interactions moléculaires et principalement pour l'étude de la complexation des métaux en solution.

Nous présenterons dans le premier chapitre une description des plasmons de surface comment des modes électromagnétiques de surface peuvent se coupler à la lumière suivant certaines conditions. Nous décrirons les propriétés physiques caractéristiques des plasmons de surface délocalisés et celles des plasmons de surface localisés.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les techniques expérimentales pour l'élaboration des différentes nanostructures ITO/polypyrrole et ITO/Au NSs/ polypyrrole et ses dérivés.

Par la suite, nous établirons les caractéristiques morphologiques et optiques des différentes nanostructures hybrides basées sur les interfaces ITO/Au NSs et le Polypyrrole et ses dérivées, grâce à deux techniques de caractérisation la microscopie électronique à balayage MEB, l'analyse de surface par XPS, la mesure de l'angle de contact des surfaces modifiées et la spectroscopie d'adsorption UV-Visible.

Enfin, nous verrons la complexation des ions cuivriques et nickel dans des solutions aqueuses, et nous considérerons l'influence de la nature du polymère, son épaisseur, la concentration et la nature du métal.

**Références Bibliographiques :**

- [1] E. Bakker., Fiber-Optic Chemical Sensors and Biosensors, *Anal. Chem.*, Vol. 76, 3284 (2004).
- [2] W. Yantasee, Y. Lin, K. Hongsirikarn, G. E. Fryxell, R. Addleman, C. Timchalk., Electrochemical Sensors for the Detection of Lead and Other Toxic Heavy Metals: The Next Generation of Personal Exposure Biomonitoring, *Environ. Health Perspect.*, Vol. 115, 1683 (2007).
- [3] K. C. Honeychurch, J. P. Hart., Screen-printed electrochemical sensors for monitoring metal pollutants, *Trends Anal. Chem.*, Vol. 22, p. 456 (2003).
- [4] L. Elisabeth, Matériaux Mésomorphes à Empreinte Moléculaire pour le Développement d'un Capteur de pesticides, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (2008).
- [5] N.Tounsi, Synthèse et Etude des Propriétés Complexantes de Ligands Dérivés des Acides Lactique et Tartriques. Application à la Réaction D'oxydation du Catechol, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne (2006).
- [6] S. Singh, S. Pradhan, L.C. Rai, Metal removal from single and multimetallic systems by different biosorbent materials as evaluated by differential pulse anodic stripping voltammetry, *proc. Biochem.*, V.36, I.1-2, 175–182 (2000).
- [7] M. F. Bergamini, D. P. Santos, M. V. B. Zanoni, Electrochemical behavior and voltammetric determination of pyrazinamide using a poly-histidine modified electrode, *J. f Electroanal. Chem.*, V. 690, 47–52 (2013).
- [8] A.R. Zanganeh, M.K. Amini, Polypyrrole-modified electrodes with induced recognition sites for potentiometric and voltammetric detection of copper (II) ion, *Sensors and Actuators B*, 135, 358–365(2008).
- [9] Y. Tian , Y. Wu , L. Huang, F. Yang, Comparative investigation on electroreduction of Cu(II) using polypyrrole electrode and stainless steel electrode, *J. Appl. Electrochem.*, DOI 10.1007/s10800-009-0013-1(2009).
- [10] F. J. Ramirez-Fernandez, W. J. Salcedo, E. Galeazzo, H. E. M. Peres, P.Hidalgo, N. Peixoto, and J. C. Rubim, Integrated sensors and microsystems for biological and environmental applications, *phys. stat. sol. (c)* 1, N. S2 (2004).
- [11]P. J. Molino, G. G. Wallace, T. W. Hanks, Hydrophobic conducting polymer films from post deposition thiol exposure, *Synthetic Metals* 162, 1464 (2012).

- [12] M. Zhou, J. Heinze, Electropolymerization of pyrrole and electrochemical study of polypyrrole: 1. Evidence for structural diversity of polypyrrole, *Electrochimica Acta* 44, 1733(1999).
- [13] G.Ruggeri, M.Bianchi, G.Puncioni, F.Ciardelli, Molecular control of electric conductivity and structural properties of polymers of pyrrole derivatives, *Pure & Appl. Chem.*, V. 69, N. 1,143-149 (1997).
- [14] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie. and Guillaume Sabouraud, The mechanisms of pyrrole electropolymerization, *Chem. Soc. Rev.*, 29, 283, (2000).
- [15] G.S. Akundy, J.O. Iroh, Polypyrrole Coating on Aluminium- Synthesis and Characterization, *Polymer* 42, 9665-9669 (2001).
- [16] J. Vinas, Matériaux hybrides Polymères-particules de silice : Synthèse et caractérisation, Thèse de doctorat, Université de Provence (2008).
- [17] F. A. Harraz, Electrochemical Polymerization of Pyrrole into Nanostructured p-Type Porous Silicon, *J.l Electro. Soc.*, 153, 5, C349 (2006).
- [18] S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides, A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Pro. Poly. Sci.*, 33, 1119–1198 (2008).
- [19] J. Liesegang, B. C. Senn, P. J. Pigram, E. T. Kang, K. L. Tan and K. G. Neoh, Electrical Conductivity Study of Surface-modified Polymers, *Surf. Interface Anal.* 28, 20–27 (1999).
- [20] R. Turcu, D. Bica, L. Vekas, N. Aaldea, D. Macovei, A. Nani, O. Pana,O. Marinica, R. Grecu, C.V.L. Pop, Synthesis and Characterization of Nanostructured Polypyrrole –Magnetic Particles Hybrid Material, *Romanian Reports in Physics*, V 58, N3, P359 (2006).

## **Partie I :**

**Synthèse et greffage de polymères  
(PMMA et PS) sur le silicium poreux**

# PARTIE I

## Synthèse et greffage de polymères (PMMA et PS) sur le silicium poreux

---

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>9</b>
--------------------------	----------

---

### CHAPITRE I :

---

#### Etude Bibliographique

<b>I.1. Généralités sur les polymères.....</b>	<b>10</b>
<b>I.2. Choix des polymères utilisés.....</b>	<b>10</b>
I.2.1. Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).....	10
I.2.2. Le polystyrène (PS).....	11
<b>I.3. Généralités sur les semi-conducteurs.....</b>	<b>12</b>
I.3. 1. Définition.....	12
I.3. 2. Différents types de semi-conducteurs.....	13
I.3.2. 1. Semi-conducteurs intrinsèques.....	13
I.3.2. 2. Semi-conducteurs extrinsèques.....	13
I.3. 3. Avantage des semi-conducteurs dopés.....	14
I.3. 4. Etude de l'interface semi-conducteur / électrolyte.....	14
I.3. 5. Le silicium monocristallin.....	15
I.3. 6. Le silicium poreux.....	16
I.3.6.1. Historique.....	16
I.3.6. 2. Formation du silicium poreux.....	17
I.3.6. 3. Anodisation électrochimique.....	17
I.3.6. 4. Paramètres d'anodisation.....	18
I.3.6. 5. Propriétés du silicium poreux.....	19
I.3.6. 6. Morphologie du silicium poreux.....	20

I.3.6.7. Domaines d'application du silicium poreux.....	21
<b>I.4. Matériaux hybrides semi-conducteurs /polymères.....</b>	<b>22</b>
I.4.1. Adsorption d'un polymère sur une interface.....	22
I.4.2. Electrode modifiée par un film polymère.....	23
<b>I.5. Les différentes techniques de dépôt de couches minces polymériques.....</b>	<b>24</b>
I.5.1. Dépôt à la tournette (technique du sping-coating).....	25
I.5.2. Dépôt par immersion (technique du dip coating).....	26
I.5.3. Dépôt par étalement (speading method).....	27

## **CHAPITRE II :**

---

### **Méthodologie Expérimentale**

<b>II.1. Produits utilisés.....</b>	<b>28</b>
<b>II.2. Distillation des monomères.....</b>	<b>28</b>
<b>II.3. Purification de l'amorceur.....</b>	<b>28</b>
<b>II.4. Synthèse des polymères.....</b>	<b>29</b>
II.4.1. Synthèse du poly (méthacrylate de méthyle).....	29
II.4.2. Synthèse du poly (styrène).....	29
<b>II.5. Préparation du silicium poreux.....</b>	<b>30</b>
II.5. 1. Choix du substrat.....	30
II.5. 2. Dégraissage des échantillons.....	31
II.5. 3. Anodisation électrochimique.....	31
II.5. 4. Formation du silicium poreux.....	32
II.5. 5. Mécanismes réactionnels.....	33
<b>II.6. Modification de la surface du SiP.....</b>	<b>33</b>
II.6. 1. Dépôt du PMMA et du PS.....	33
II.6. 2. Traitement thermique.....	34
<b>II.7. Caractérisations.....</b>	<b>34</b>
II.7.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	34

II.7.2. Microscope électronique à balayage.....	35
---	----

## **CHAPITRE III :**

---

### **Résultats et Discussions**

<b>III. 1. Caractérisation du silicium poreux.....</b>	<b>36</b>
III.1.1. Spectre FT-IR du silicium poreux.....	36
III.1.2. Microscopie électronique à balayage du silicium poreux.....	37
<b>III.2. Caractérisation des polymères.....</b>	<b>38</b>
III.2.1. Caractérisation du polystyrène.....	38
III.2.2. Caractérisation du poly méthacrylate de méthyle.....	40
<b>III.3. Caractérisation des dépôts des polymères sur du silicium poreux.....</b>	<b>41</b>
III.3.1. Etude du dépôt du poly (méthacrylate de méthyle) sur du silicium poreux.....	41
III.3.1.1. Caractérisation par FTIR.....	41
III.3.1.2. Caractérisation par MEB.....	51
III.3.1.3. Caractérisation par EDX.....	56
III.3.2. Etude du dépôt du poly (styrène) sur du silicium poreux.....	58
III.3.2.1. Caractérisation par FT-IR.....	58
III.3.2.2. Caractérisation par MEB.....	62
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>65</b>
<b>REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>66</b>

## INTRODUCTION

L'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux, à l'échelle nanoscopique, aux propriétés améliorées continue d'être un domaine de recherche très important à l'échelle industrielle et académique. De plus, ces nanomatériaux possèdent de nombreuses applications technologiques potentielles dans diverses disciplines.

Parmi ces nanomatériaux, le silicium sous sa forme poreuse qui a été utilisé dans les différents domaines de la recherche et de l'industrie. De plus, ce matériau présente une matrice idéale pour les matériaux émetteurs de la lumière et a fait l'objet de nombreux travaux dans plusieurs domaines tels que la microélectronique, le photovoltaïque et les capteurs. Or, l'inconvénient majeur du silicium poreux a toujours été son oxydation rapide et sa stabilité médiocre au cours du temps.

Des études préalables, ont montré que la fonctionnalisation de la surface du silicium poreux peut lui conférer des propriétés améliorées et le rendre chimiquement plus stable en substituant les liaisons hydrogènes (Si-H) par des groupements organiques.

En effet, la modification de cette surface par dépôt de polymères est une étape très importante dans ce travail de thèse. Elle permet de coupler les propriétés du silicium poreux et du polymère et apporte une ou plusieurs propriétés physico-chimiques supplémentaires.

La structure moléculaire de la surface après greffage et/ou dépôt, l'homogénéité de la couche, la densité de surface, la stabilité des liaisons et la reproductibilité des procédés sont autant de paramètres qui déterminent la performance des applications ultérieures de ces surfaces modifiées, et par conséquent, doivent être parfaitement contrôlés. Afin de satisfaire ces exigences, le choix des méthodes de polymérisation en surface et leurs optimisations est crucial. C'est une étape qui a nécessité beaucoup de temps et d'investigation.

Notre objectif dans cette première partie très importante, consiste à élaborer et à optimiser les méthodes de dépôt de polymères à la surface du silicium poreux. Pour cela, deux polymères conventionnels le PMMA et le PS ont été explorés, comportant un groupement fonctionnel l'ester et un cycle phénylique, respectivement.

## **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **I.1. Généralité sur les polymères:**

Dans le cadre du développement de nouveaux matériaux, à l'échelle nanoscopique, les polymères apparaissent comme des matériaux très prometteurs et ont connu un véritable essor depuis le siècle dernier. Actuellement, en volume physique, la production annuelle mondiale a dépassé celle des métaux. C'est pourquoi, le comportement de ces matériaux a suscité et suscite encore un intérêt certain dans le monde de la recherche. Les domaines d'application sont très variés.

Cependant, on les utilise rarement seuls, mais combinés à d'autres matériaux, permettant ainsi d'associer les propriétés de chacun. L'utilisation de matériaux composites, préférentiellement aux matériaux traditionnels (polymères, céramiques, métaux, alliages métalliques et semi-conducteurs) se justifie par de meilleures propriétés spécifiques.

### **I.2. Choix des polymères utilisés :**

Dans ce paragraphe on décrit le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et le Polystyrène (PS), deux polymères utilisés lors des essais expérimentaux. Ces deux polymères possèdent des propriétés très différentes qui permettront d'illustrer dans le chapitre suivant les résultats expérimentaux. La particularité de ces polymères est qu'ils sont transparents et possèdent les propriétés nécessaires pour réaliser des dépôts de couches minces sur le silicium poreux pour la réalisation de capteurs.

#### **I.2.1. Le polyméthacrylate de méthyle :**

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), appelé Plexiglas par la compagnie chimique Rohm and Haas, est un polymère thermoplastique amorphe de la famille des polymères aliphatiques, élaboré généralement par polymérisation radicalaire en chaîne. La cohésion est assurée par des enchevêtrements de chaînes ainsi que des liaisons faibles de type hydrogène et Van der Waals. La température de transition vitreuse du PMMA se situe entre 105 et 130°C. Il existe trois principaux procédés de polymérisation : par coulée entre deux plaques de verre, en suspension et en masse. Le dernier procédé est principalement utilisé. En tant que thermoplastique, le PMMA peut être moulé par compression, injection, coulée, soufflage et extrusion. Les feuilles et plaques de PMMA sont facilement thermoformées. On peut facilement le métalliser. Le PMMA peut également être soudé par ultra-sons. Bien

qu'inflammable, il dégage peu de fumée. Par contre, il a une bonne résistance à l'abrasion, à la corrosion, au vieillissement et aux rayons ultraviolet. Il possède de très bonnes propriétés électriques. Il possède aussi des propriétés optiques exceptionnelles (transmission lumineuse supérieure à celle du verre, Indice optique de 1,49) avec une excellente transparence. Il est très limpide et léger avec un aspect brillant. Le PMMA est un polymère très répandu qui a fait l'objet de nombreuses études ce qui en fait un polymère modèle. Ce matériau est largement utilisé pour la synthèse de nanocomposites polymère-nanoparticules [1,2], notamment au laboratoire [3]. Il a été utilisé pour l'élaboration des nanocomposites PbSe/PE par la méthode sono-chimique [4]. Il est utilisé pour les vitrages, les protections de tuiles ou certains éléments de voiture (feux arrière). Il est utilisé dans de nombreuses applications médicales à cause de sa compatibilité avec les tissus humains et dans la réalisation des fibres optiques.

### **I.2.2. Le polystyrène :**

Le polystyrène (PS) est obtenu par la polymérisation des monomères du styrène ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ ). Structurellement, c'est une longue chaîne hydrocarbonée, possédant un groupe phényle attaché sur certains atomes de carbone. C'est un thermoplastique rigide, dur, bon marché, cassant et très transparent qui se moule à chaud et garde sa forme à froid. C'est un très bon isolant thermique.

A notre connaissance, il est le premier polymère synthétique reconnu. Dès 1866, Berthelot mentionnait que « le styrolène (le styrène actuel), chauffé à 200 °C pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux » [5]. On le reconnaît facilement à un blanchissement sur les zones de contraintes avant la rupture ou à sa fumée noire et à son odeur caractéristique lors de sa combustion.

C'est un produit de très large diffusion, offrant un vaste champ d'applications. Il est utilisé dans le domaine de l'optique à cause de son caractère transparent.

L'application la plus connue est le polystyrène expansé, sorte de mousse blanche compacte qui sert à emballer les appareils sensibles aux chocs, mais c'est aussi le plastique dur utilisé pour la fabrication de nombreux emballages électroménagers, de composants audiovisuels et de jouets.

### **I.3. Généralités sur les semi-conducteurs :**

On distingue plusieurs types de matériaux en fonction de leur résistivité  $\rho$ :

**a) Les conducteurs**  $\rho < 10^{-6} \Omega \text{ cm}$

Une partie des électrons possèdent une énergie suffisante pour se libérer presque totalement des forces d'interaction avec le réseau. Ces électrons libres sont les électrons de conduction des métaux. Leur niveau d'énergie est situé dans la bande de conduction.

**b) Les isolants**  $\rho > 10^{10} \Omega \text{ cm}$

Tous les électrons sont fortement liés aux atomes du cristal. L'énergie nécessaire pour les libérer est très élevée en particulier devant l'énergie thermique ou électrostatique qu'on peut fournir en élevant la température ou en appliquant un champ électrique. Leur mobilité est nulle.

**c) Les semi-conducteurs**

Ils ont une résistivité intermédiaire entre les conducteurs et les isolants et sont isolants au zéro absolu (exemples types : le silicium Si, le germanium Ge).

La résistivité d'un métal peut être de l'ordre de  $10^{-12} \Omega \text{ cm}$  à 1K (Kelvin) sans parler de la supraconductivité où la résistivité est rigoureusement nulle. La résistivité d'un bon isolant peut atteindre  $10^{20} \Omega \text{ cm}$ .

#### **I.3. 1. Définition :**

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui conduisent le courant électrique moins bien que les métaux, mais mieux que les isolants. Leur résistivité varie de  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  à  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ , alors que celle d'un métal est de l'ordre de  $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ . Ce sont principalement les éléments de la colonne IV du tableau périodique de classification des éléments (Si, Ge) mais aussi des composés tels que le GaAs et le SiC.

Certaines de leurs propriétés intrinsèques en font des matériaux très intéressants. En effet, contrairement aux métaux, leur résistivité diminue quand la température augmente ou quand on les éclaire. De plus, les impuretés et les défauts du matériau leur confèrent des propriétés extrinsèques qui jouent un rôle très important. Les impuretés constituent le dopage du matériau, qui varie en fonction de la concentration et du type d'impuretés présentes.

## **I.3. 2. Différents types de semi-conducteurs :**

### **I.3.2. 1. Semi-conducteurs intrinsèques :**

Ce sont des semi-conducteurs très purs et très bien cristallisés (présentant un réseau cristallin parfaitement périodique) et ayant un taux d'impuretés très faible (moins de 1 atome d'impureté pour  $10^{13}$  atomes de l'élément semi-conducteur). Ils se comportent comme des isolants à très basse température et leurs conductivités augmentent avec la température.

### **I.3.2. 2. Semi-conducteurs extrinsèques :**

L'ajout d'impuretés au semi-conducteur, ou dopage est un moyen d'augmenter la conductivité électrique du corps. Si, par exemple, on ajoute dans un cristal de silicium 1 atome de bore pour  $10^5$  atomes de silicium, on multiplie sa conductivité par 1000.

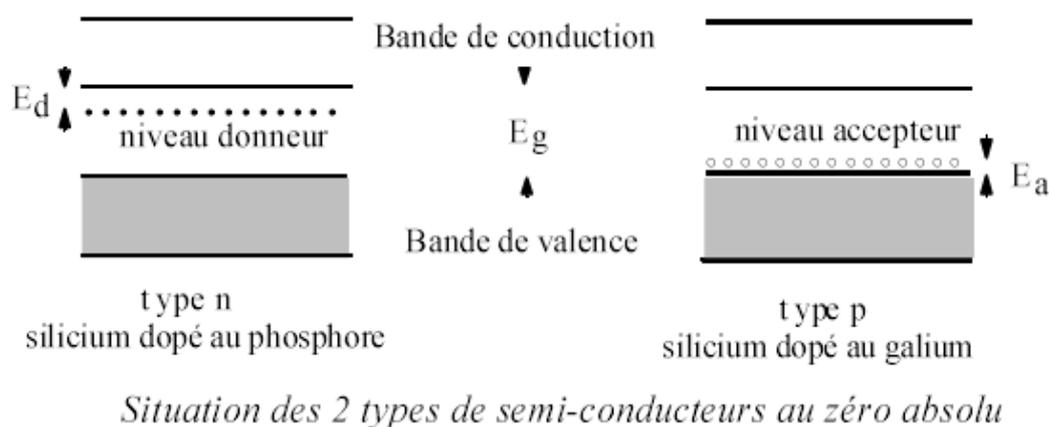
Les dopants (donneurs ou accepteurs d'électrons) et l'hôte ont un nombre différent d'électrons périphériques. Le dopage produit ainsi des particules électriques chargées positivement (type p) ou négativement (type n).

#### **a. Type n :**

Les atomes de silicium ou de germanium cristallisent dans une structure où chaque atome est lié à 4 atomes voisins par des liaisons covalentes impliquant 2 électrons pour chaque liaison. Si on introduit un atome ayant 5 électrons de valence (phosphore, arsenic ou antimoine), cet atome prend la place d'un atome du cristal : 4 des électrons de l'impureté participeront aux 4 liaisons avec les 4 atomes voisins du cristal, le 5<sup>ème</sup> électron restera célibataire. A cet atome d'impureté est associé un niveau d'énergie appelé niveau donneur qui se situe juste en dessous de la bande de conduction. L'écart entre ce niveau et la bande de conduction étant faible, un électron d'un niveau donneur peut facilement passer dans la bande de conduction sous l'action de l'agitation thermique et augmenter la conductivité électrique. A température ambiante, presque toutes les impuretés sont ionisées et la conductivité devient une conductivité de type n lorsqu'on augmente le dopage.

#### **b. Type p :**

Si on introduit un atome d'impureté trivalent (bore, aluminium ou gallium), cet atome en se plaçant dans le réseau ne peut saturer que 3 liaisons sur 4. Il manque donc une liaison par atome d'impureté auquel correspond un niveau d'énergie situé juste au dessus de la bande de valence. Ce niveau est appelé niveau accepteur. Au zéro absolu, ces niveaux accepteurs sont vides ; lorsqu'on augmente la température, ils peuvent être occupés par des électrons provenant de la bande de valence. Les niveaux libres de cette dernière engendrent des trous et la conductivité devient de type p lorsqu'on augmente le dopage.



### **I.3. 3. Avantage des semi-conducteurs dopés**

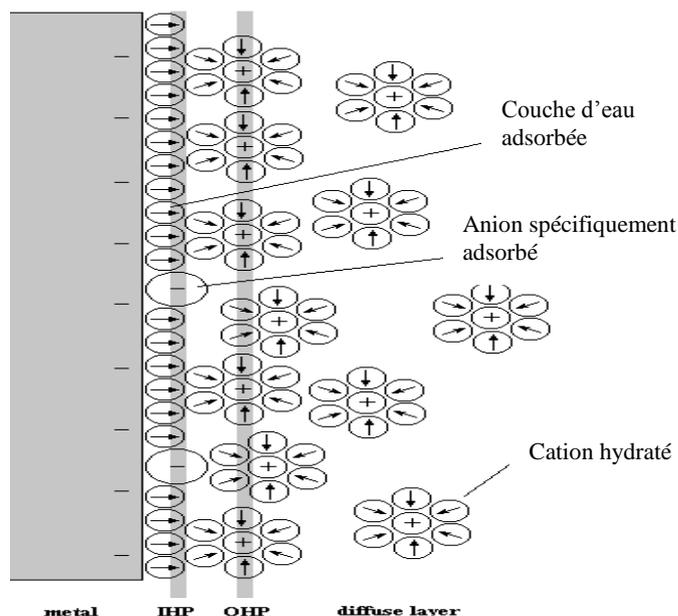
Comme les niveaux énergétiques des éléments dopants se situent entre les bandes de valence et de conduction du silicium, le nombre des transitions d'électrons est bien plus important que dans les semi-conducteurs intrinsèques. La conductivité électrique des semi-conducteurs est supérieure à celle des semi-conducteurs intrinsèques.

Mais l'énorme avantage du dopage consiste en ce que l'on dispose maintenant de 2 types de conducteurs différents, l'un conduisant le courant électrique par « sauts d'électrons » (charges négatives), l'autre par « sauts de trous » (assimilables à des charges positives).

### **I.3. 4. Etude de l'interface semi-conducteur / électrolyte**

Du fait de la dimension finie des ions et des molécules de solvant dans une solution électrolytique, il apparaît une différence entre les zones de charge d'espace d'un système solide-électrolyte. Ainsi, dans un système à électrode idéalement bloquante, la zone de charge d'espace est formée de plusieurs couches de structures différentes qui définissent la double couche électrique de Helmholtz [6,7]. La capacité de cette double couche est fonction du potentiel. Pour une électrode chargée négativement, la distribution des espèces est présentée de façon simplifiée sur le schéma (I.1). La distribution du potentiel dans la couche diffuse est décrite par le modèle de Gouy-Chapman-Stern [6,7].

Ce modèle considère trois régions : La première région, la plus proche du solide est appelée couche interne. Elle contient les molécules d'eau et certaines espèces (ions ou molécules) dont on dit qu'elles sont spécifiquement adsorbées. Cette région s'étend jusqu'au lieu des centres électriques des ions spécifiquement adsorbés appelé plan interne d'Helmholtz (PIH). Dans la littérature, cette couche interne est aussi appelée couche d'Helmholtz. L'orientation des dipôles dépend de la charge de l'électrode [8].



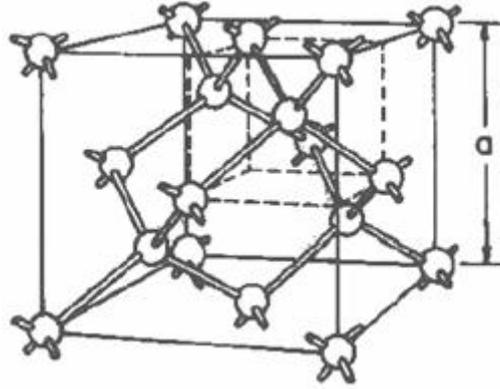
**Schéma (I.1) : Distribution des espèces à l'interface-solide électrolyte, représentation du modèle de Gouy-Chapman-Stern [9].**

STERN a amélioré ce modèle en tenant compte de la taille des ions solvatés et en considérant que ceux-ci ne pouvaient s'approcher de la surface que jusqu'au plan interne d'Helmholtz (PIH). La deuxième couche appelée couche de Stern est réservée aux ions solvatés. Cette région s'étend de la distance de contact entre les ions adsorbés et les ions solvatés jusqu'au centre des ions solvatés. Le centre des ions solvatés, le plus proche de la surface du solide est appelé plan externe de Helmholtz (PEH) [8]. La chute de potentiel entre l'électrode et la solution dans ce cas est linéaire et l'interface est équivalente du point de vue électrique à un condensateur plan parallèle.

Une troisième région qui s'étend du plan externe de Helmholtz jusqu'au sein de l'électrolyte est appelée couche diffuse. Cette couche, comprend les ions non spécifiquement adsorbés.

### **I.3. 5. Le silicium monocristallin :**

Le silicium est un semi-conducteur de la colonne IV du tableau de classification périodique. Il possède une structure cristalline de type diamant (schéma (I.2)). C'est actuellement le matériau de base dans l'industrie micro-électronique. En effet, il est possible de réaliser des plaquettes de silicium monocristallin de très grande pureté.



**Schéma (I.2): Représentation d'une maille cristalline de silicium [10].**

Dans cette structure dite « Diamant », les atomes se placent sur les sites d'un réseau cubique à faces centrées et sur la moitié des sites tétraédriques.

### **I.3. 6. Le silicium poreux :**

Le silicium poreux est un matériau à morphologie spongieuse et nanostructurée, issu de la gravure du silicium monocristallin. Il possède une importante surface spécifique entre 200 et 600 m<sup>2</sup>.cm<sup>-3</sup>, il est plus réactif que le silicium massif.

#### **I.3.6.1. Historique :**

La première réalisation d'une couche de silicium poreux a été faite en 1956 par Uhler et Turner[11]. Pendant que ce dernier étudiait l'électropolissage du silicium en solution d'acide fluorhydrique (HF), il observa que la surface de l'échantillon présentait un dépôt mat qui pouvait être rouge, marron ou noir. Il supposa que ce dépôt était un suboxyde de silicium. Pendant les années suivantes, plusieurs auteurs parlèrent d'une couche similaire à celle d'Uhler, mais sa nature resta inexplicée.

Le caractère poreux de ces films va être confirmé en 1965 par les travaux de Memming et Schwandt [12]. Il faut, cependant, attendre 1972 et les études de Teunissen [13] pour connaître la véritable nature de cette couche. En fait le redépôt est un phénomène de dissolution localisée du semi-conducteur qui progresse dans l'épaisseur du matériau engendrant la formation d'un réseau de pores. La couleur de la couche de silicium poreux résulte, quant à elle, de la différence d'indice de réfraction entre la partie poreuse et le substrat. Cependant, malgré cet intérêt, les mécanismes de formation et les principales propriétés du silicium poreux sont encore discutés.

Les premières utilisations du silicium poreux ont été comme isolant dans les circuits électriques jusqu'au début des années 90 [14,15] suite à la découverte de la

photoluminescence de ce matériau à température ambiante par Canham et al. [16], qui attirera l'attention du monde scientifique. L'origine de cette photoluminescence est en relation avec les propriétés de confinement optique dues à la taille des cristallites.

### **I.3.6. 2. Formation du silicium poreux :**

Les trois grandes méthodes d'élaboration du silicium poreux sont la structuration surfacique par plasma pour la voie dite « sèche » [17], la dissolution chimique [18] et l'anodisation électrochimique pour la voie dite « humide » [19].

Les deux premières méthodes ne permettent pas l'obtention de substrats épais ( $>10 \mu\text{m}$ ) de silicium poreux. Sur ce point, c'est la méthode d'anodisation électrochimique du silicium qui s'avère la plus efficace. C'est d'ailleurs l'une des raisons, outre la simplicité de sa mise en œuvre, qui en fait le procédé le plus répandu. De plus, comme nous allons le voir par la suite, la modulation des paramètres de cette anodisation permet d'obtenir aisément une grande variété de silicium poreux, aussi bien en termes d'épaisseur, de morphologie ou encore de porosité.

### **I.3.6. 3. Anodisation électrochimique :**

La technique consiste en une attaque du substrat par une solution d'acide fluorhydrique (HF) en présence d'un courant d'anodisation. Le mécanisme amenant la formation des pores n'est pas totalement élucidé à ce jour. Lehmann et Gösele [20] ont proposé un modèle qui est aujourd'hui le plus communément admis.

#### **✚ Le mécanisme d'anodisation :**

Lors de la formation du silicium poreux par attaque électrochimique du silicium dans une solution à base d'acide fluorhydrique et d'éthanol, la face arrière du 'wafer' se comporte comme une anode (elle est reliée au pôle positif de l'alimentation).

Sa face avant est exposée à la solution électrolytique qui est maintenue à un potentiel électrique négatif par rapport à la face arrière [21]. Les ions en solution sont majoritairement  $\text{H}^+$  et  $\text{F}^-$ .

Sans l'apport d'un courant électrique, le silicium ne se dissout pas, ou très peu, dans le HF car une couche de passivation par hydrogène est immédiatement créée sur la surface (les liaisons Si-H).

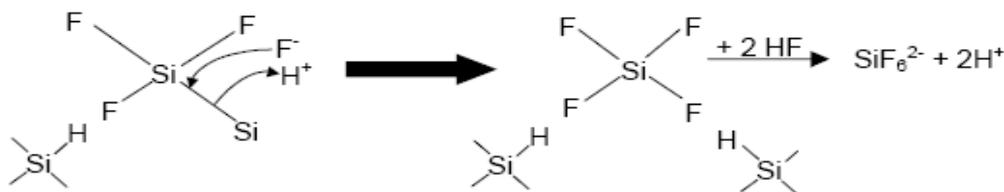
La dissolution du silicium n'est possible que si le courant délivre des trous issus du matériau à l'interface: C'est la réaction d'anodisation [22].

En effet, au contact de la solution (HF), les atomes de silicium de l'extrême surface créent des liaisons Si-H. Un apport de trous sur la surface détruit ces liaisons Si-H et favorise la formation de liaisons Si-F (schéma (I.3)).



**Schéma (I.3) : Mécanisme d'attaque de la couche de passivation Si-H par les ions  $F^-$  [23].**

Une fois que la couche de passivation par hydrogène a été éliminée, les ions fluorures peuvent attaquer directement les liaisons Si-Si, libérant ainsi des atomes de silicium de la matrice sous forme gazeuse (schéma (I.4)).



**Schéma (I.4): Mécanisme d'attaque des liaisons Si-Si par HF et libération des atomes de silicium sous forme gazeuse [23].**

#### **I.3.6. 4. Paramètres d'anodisation :**

Les propriétés des couches de silicium poreux comme la porosité et le diamètre des pores sont fortement dépendants des conditions d'anodisation [24]. Ces conditions sont:

- Rapport de concentration HF /Ethanol [25]
- Densité de courant [26]
- Type et taux de dopage du silicium [27]
- Orientation cristalline [28]
- Résistivité du silicium [29]
- Température de l'électrolyte [30]
- Temps d'anodisation [31]
- Eclairement [32]

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

### **I.3.6. 5. Propriétés du silicium poreux :**

Le silicium poreux, quel que soit son type, se caractérise par les propriétés suivantes :

- Sa porosité comprise entre 15 et 95%
- Sa grande surface spécifique comprise entre 200 et 600 m<sup>2</sup>.cm<sup>-3</sup>
- L'épaisseur des couches de silicium poreux

#### **✚ Porosité du silicium poreux :**

La porosité P est définie comme la fraction de volume inoccupé au sein d'une couche de silicium poreux. Cette grandeur macroscopique se mesure par gravimétrie. La relation (I.1) permet d'obtenir la porosité. Le substrat de silicium est pesé avant et après la formation de la couche poreuse donnant respectivement m<sub>1</sub> et m<sub>2</sub>. Une fois le silicium poreux complètement dissous avec de la soude, on obtient la masse m<sub>3</sub>. La porosité P de l'échantillon est alors donnée par la relation suivante [33] :

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100 \quad (\text{I.1})$$

La porosité augmente lorsque la concentration en HF ou la densité de courant [34] augmente.

#### **✚ Surface spécifique :**

Le silicium poreux présente une grande surface spécifique, ou surface développée. Des mesures d'adsorption de gaz donnent des valeurs de l'ordre de 200 m<sup>2</sup>.cm<sup>-3</sup> pour des échantillons de type p+ et de l'ordre de 600 m<sup>2</sup>.cm<sup>-3</sup> pour ceux de type p [35].

La surface spécifique diminue quand la porosité augmente.

#### **✚ L'épaisseur :**

L'épaisseur de la couche formée au cours d'une anodisation en mode galvanostatique (courant constant) est proportionnelle à la quantité de charge échangée et par conséquent à la durée du temps d'anodisation. Le contrôle de l'épaisseur est fait en contrôlant le temps d'anodisation et il est donc a priori simple et efficace.

L'épaisseur de la couche poreuse peut être déterminée soit par observation en coupe par microscopie électronique à balayage MEB, soit par la pesée de l'échantillon puis nous appliquons la relation suivante (I.2) [36]:

$$e = \frac{m_1 - m_3}{S \cdot \rho_{Si}} \quad (I.2)$$

e : épaisseur de la couche poreuse

$\rho_{Si}$  : la densité du silicium massif ( $\rho_{Si} = 2.33 \text{ g.cm}^{-3}$ )

S : la surface ayant été anodisée.

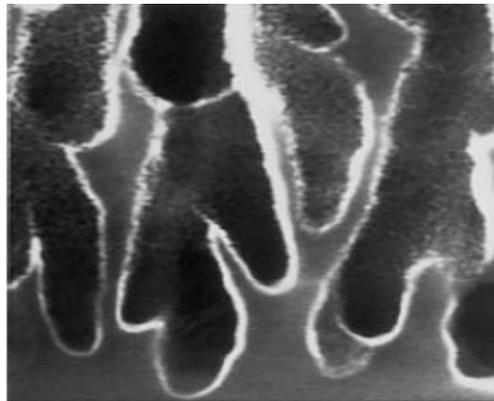
### **I.3.6. 6. Morphologie du silicium poreux :**

La morphologie de la structure poreuse dépend principalement de deux points qui sont la taille et la forme des pores et qui sont fonction de deux paramètres essentiels qui sont : le type et le niveau de dopage du substrat utilisé lors de l'anodisation.

On distingue trois types de silicium poreux selon la dimension des pores :

#### **a. Le silicium macroporeux :**

Le silicium macroporeux est obtenu à partir de substrat de silicium de type n ou p faiblement dopé placé dans l'obscurité. La taille des pores est supérieure à  $1 \mu\text{m}$ . La structure finale est de type colonnaire (type p) associée à des branches (type n) (figure (I.5)).

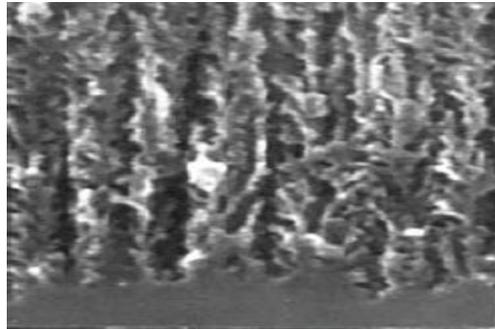


**Figure (I.5) : Image MEB du silicium macroporeux [37].**

#### **b. Le silicium mésoporeux :**

Il est obtenu à partir de silicium de type p+ ou n+ fortement dopé. La gravure s'effectue sans problèmes du fait de la forte concentration de porteurs dans le matériau.

Les couches de silicium mésoporeux sont constituées de longs pores parcourant perpendiculairement la surface du wafer associés à des branches. Le diamètre type de ces pores est compris entre 10 et 100 nm (figure (I.6)).

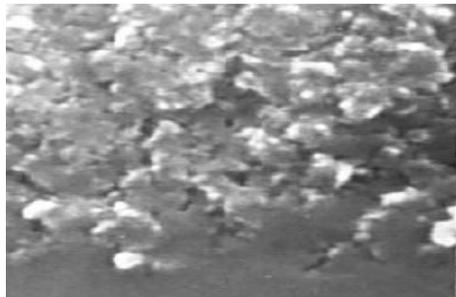


**Figure (I.6): Image MEB du silicium mésoporeux [37].**

**c. Le silicium nanoporeux :**

Le silicium nanoporeux est obtenu à partir de substrat de silicium de type p faiblement dopé. Il peut également être obtenu à partir de type n faiblement dopé et éclairé pour favoriser la création de paires électron-trou dont les trous activeront la gravure. La gravure a lieu sans difficulté et la taille des pores obtenus peut atteindre 1 à 3 nm [38].

Les couches du silicium nanoporeux peuvent être assimilées à un arrangement aléatoire de nano-cristallites de silicium quasi-sphérique de rayon 1 à 3 nm séparées par des pores de mêmes tailles (figure (I.7)).



**Figure (I.7) : Image MEB du silicium nanoporeux [37].**

**I.3.6.7. Domaines d'application du silicium poreux :**

Le silicium poreux permet de nombreuses applications dans des domaines très différents grâce à ses multiples propriétés comme l'électroluminescence qui permet la fabrication de diodes LED [39-41] qui ont un coût de production très inférieur à celui des diodes actuelles, sa grande surface spécifique qui le rend très sensible aux espèces

environnantes pouvant alors fabriquer des capteurs très sensibles : capteurs de gaz et biocapteurs [42].

#### **I.4. Matériaux hybrides semi-conducteurs /polymères :**

Les matériaux hybrides "organique-inorganique" représentent actuellement un gros potentiel de travaux. Ils sont l'objet d'un intérêt immense, en permettant d'allier à la fois certaines propriétés d'un matériau inorganique (ou d'un semi-conducteur), et certaines propriétés d'une molécule organique (ou d'un polymère). Cette symbiose entre deux mondes de la chimie trop longtemps considérés comme antagonistes peut aussi amener à des propriétés complètement nouvelles, et ouvre un vaste champ d'investigations pour le chimiste. Les applications de ces matériaux "nouveaux" couvrent des champs aussi variés que les propriétés de résistance mécanique, l'optique, l'électronique, les biomatériaux et les capteurs...

##### **I.4.1. Adsorption d'un polymère sur une interface :**

Une molécule en solution va s'adsorber sur une surface si l'énergie d'adsorption est grande. Cependant, si les monomères présentent une affinité pour la surface et abaissent la tension superficielle, alors le polymère va s'adsorber fortement et bien souvent de façon irréversible. Les polymères en solution présentent un grand nombre de configurations. Leur adsorption sur une surface va par conséquent limiter leur nombre de conformations et impliquer un changement de leur structure. Selon la nature des monomères qui constituent la chaîne, différents comportements à la surface peuvent être distingués.

A cet effet, on peut dire d'une manière générale que l'adsorption d'un polymère sur une interface correspond à son mouillage instantané, sous une faible pression (voire sous pression nulle). Trois processus fondamentaux sont alors à l'origine du phénomène :

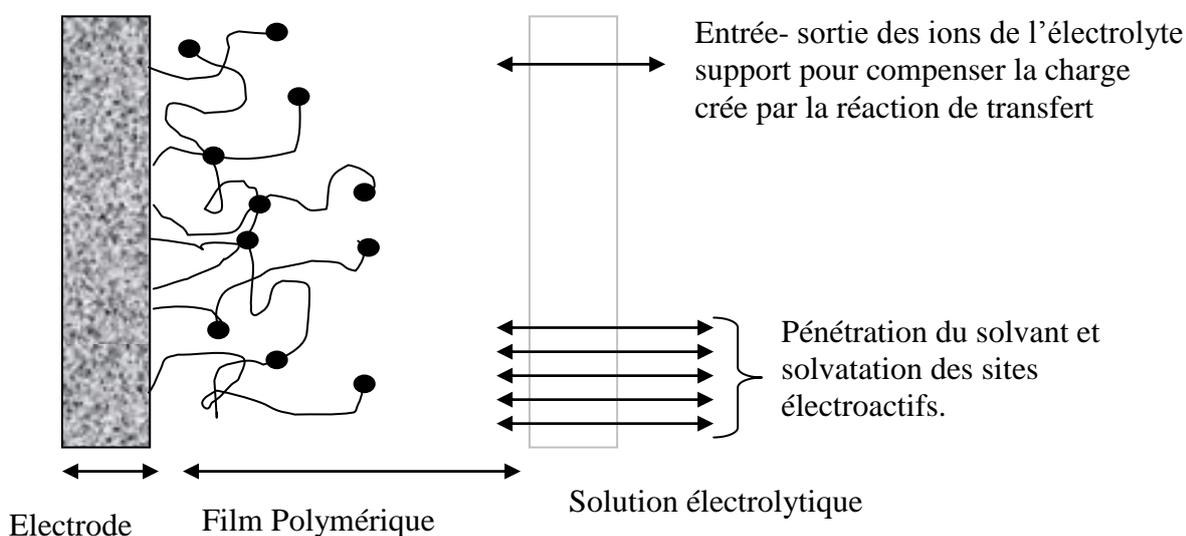
- 1- les chaînes des polymères viennent en contact de la surface, au niveau moléculaire, ce qui nécessite, un déplacement des impuretés de surface, ainsi qu'un écoulement visqueux de la solution polymérique près de l'interface.
- 2- Les chaînes de polymères s'interdiffusent à l'interface et s'emmêlent les unes aux autres.
- 3- Les matériaux ont des forces de cohésion importantes, pour que les liens résistent à la séparation.

### **I.4.2. Electrode modifiée par un film polymère :**

Des le début des années 70, une nouvelle approche concernant la conception des électrodes fut proposée par LANE et HUBBARD [43]. Cette méthode consiste en la fixation d'un polymère à la surface de l'électrode. Ces nouvelles interfaces connues sous le nom d'électrodes modifiées ont pour objet d'améliorer la réactivité et la sélectivité des réactions électrochimiques.

La formation électrochimique de polymères/ semi-conducteurs est un processus bien particulier qui présente cependant des similitudes avec l'électrodéposition des métaux comme le passage par une nucléation suivie d'une étape de croissance de phase [44]. La différence majeure réside dans le fait que les espèces chargées, précurseurs du polymère, sont produites initialement par l'oxydation du monomère à la surface de l'électrode pour l'obtention d'un film polymérique. Ceci implique la possibilité de nombreuses réactions chimiques et électrochimiques qui compliquent le mécanisme d'électropolymérisation.

Le schéma (I.8) présente une électrode modifiée par un dépôt de film polymérique électroactif ainsi que les différents processus, électrochimiques et autres, y intervenant.



**Schéma (I.8) : électrode modifiée par un dépôt de film polymérique.**

L'espèce électroactive étant contenue dans les polymères de structure généralement rigide, on conçoit que le processus ayant lieu dans l'épaisseur du dépôt soient plus complexes que dans le cas d'une couche mince, ou d'une couche adsorbée. En effet, plusieurs phénomènes sont à prendre en compte, en particulier :

- le transfert d'électrons des sites électroactifs à travers le film polymérique jusqu'à l'électrode conductrice. Ce transfert peut se faire soit par conduction électronique du polymère lui-même, soit par saut d'électrons d'un site à l'autre (ce qui est généralement le cas).
- Le déplacement des chaînes de polymère associé à la compensation de charge par les contre-ions de l'électrolyte support et à la solvataion de la matrice polymère par le solvant.
- L'imprégnation du polymère par le solvant.

### **I.5. Les différentes techniques de dépôt de couches minces polymériques :**

Le dépôt de couches minces polymériques fait l'objet d'un extraordinaire développement en raison de son intérêt, dans des domaines d'applications très variés, mais il est affecté par plusieurs paramètres comme la nature des constituants (masse molaire, fonctionnalité du polymère, la viscosité ou la concentration de la solution, le degré de polydispersité.....) ou le procédé de mise en œuvre. Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des polymères sur un substrat donné, elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur et par des procédés physiques ou chimiques.

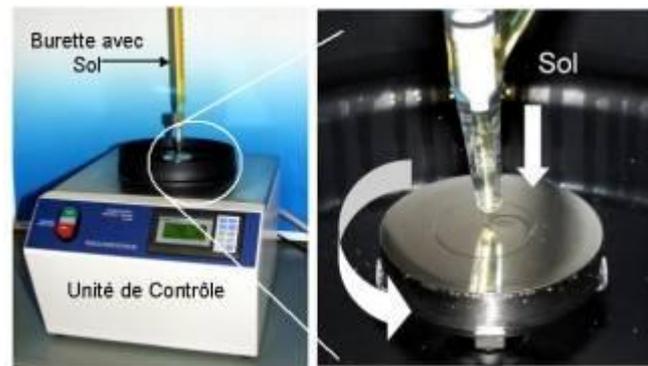
Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution, l'électro-dépôt par synthèse électrochimique et la voie sol-gel. Il existe aussi d'autres procédés tels que le dépôt par tournette (spin coating), le dépôt par immersion (dip coating) et le dépôt par étalement (spreading method).

Dans ce qui suit, nous détaillons les techniques que nous avons utilisées dans cette partie. La réaction chimique doit s'effectuer sous des conditions bien précises, elles sont déterminées par les propriétés de la matière organique. Si la réaction s'effectue directement sur la surface inorganique on parlera de dépôt mais si la surface inorganique est préalablement traitée afin d'obtenir une surface capable de réagir avec la partie organique et de créer des liaisons covalentes, alors on parlera de greffage.

### **I.5.1. Dépôt à la tournette (technique du sping-coating) :**

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution polymérique sur un substrat [45-47]. Cette technique à l'avantage d'être facilement mise en œuvre, elle est économique, simple et donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre de  $\text{cm}^2$ .

Le principe de cette technique est illustré sur la figure (I.9). Il consiste à déposer une goutte de polymère au centre d'un substrat, maintenu par aspiration sur un plateau circulaire. Par la suite, la mise en rotation de l'échantillon permet d'étaler le polymère d'une manière homogène sur toute la surface du substrat. Finalement l'aspiration est arrêtée et l'échantillon est mis au four afin d'éliminer les traces du solvant.



**Figure (I.9) : la technique de dépôt à la tournette (sping coating)[47].**

Cette technique peut être décomposée en quatre phases :

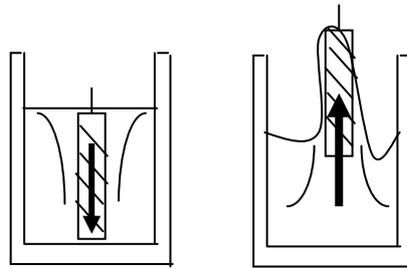
- 1- le dépôt de la solution.
- 2- le début de la rotation : la phase de l'accélération qui provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.
- 3- la rotation à vitesse constante : qui permet l'éjection de l'excès du liquide et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- 4- l'évaporation des solvants qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé. Cette méthode de dépôt permet d'obtenir des films minces et homogènes.

L'épaisseur du film organique obtenu dépend de l'accélération et de la vitesse de rotation. Mais les paramètres les plus influents sont la concentration et la viscosité de la solution de départ.

### **I.5.2. Dépôt par immersion (technique du dip coating) :**

Dans ce cas, le processus du dépôt s'effectue d'une manière différente, C'est une méthode de formation d'un film par immersion du substrat solide dans la solution polymérique (schéma (I.10)).

En raison de sa facilité de mise en œuvre, le dépôt par cette technique a fait l'objet de nombreuses études [48-50]. Elle est très utilisée pour la fabrication des films transparents possédant d'excellentes propriétés optiques. La bonne qualité de ce dépôt dépend de la stabilité du récipient car l'ensemble doit être exempt de toute vibration de façon à ce que la surface de la solution reste immobile durant le dépôt. Ainsi, une faible perturbation va engendrer des stries horizontales sur le film.



**Schéma (I.10) : la technique de dépôt par immersion (technique du dip coating)**

En revanche, cette méthode est caractérisée par certains inconvénients. Le plus souvent, le dépôt obtenu est constitué de plusieurs couches physisorbées, ces derniers se caractérisent généralement par une faible cohésion qui fragilise l'assemblage et c'est dans cette région que se localise la rupture [51-54].

De ce fait, la physique et le mécanisme du procédé de « dip-coating » ont été largement étudiés par BRINKER et SCHERER [55] et ont montré que plusieurs facteurs sont à prendre en compte afin de pouvoir contrôler la qualité et les épaisseurs des films déposés [56]. Ils ont établi un tableau (I.1) regroupant les principaux paramètres affectant ce dépôt.

**Tableau (I.1) : Paramètres qui affectent l'épaisseur et la qualité des films déposés par « dip – coating ».**

<b>Paramètres à contrôler</b>	<b>L'épaisseur s'accroît si</b>
Viscosité de la solution	La viscosité augmente
Vitesse du dépôt	La vitesse de tirage augmente
Concentration de la solution	La concentration augmente
Température et temps de recuit	La température et le temps de recuit des films diminuent

### **I.5.3. Dépôt par étalement (spreading method) :**

Méthode de formation d'un film par dépôt d'une solution de la substance du film sur un substrat solide et évaporation du solvant. Ce dépôt est obtenu par effet thermique [57]. Plusieurs facteurs affectent la qualité des dépôts tels que la concentration de la solution, la température d'évaporation et le temps.

## **CHAPITRE II : MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE**

Dans ce chapitre, nous décrirons la procédure d'élaboration de différentes nanostructures hybrides silicium poreux / polymères.

### **II.1. Produits utilisés :**

Les solvants et précipitants tels que le tétra hydrofurane (THF), le chloroforme, le trichloroéthylène, l'acétone, l'éthanol, l'acétonitrile et la diméthyl formamide ont été utilisés sans purification préalable (tableau (II.1)).

**Tableau (II.1): Liste des produits utilisés**

<b>Produit</b>	<b>Pureté</b>	<b>Fabriquant</b>
Trichloroéthylène	99%	Fisher Chemicals
Acétone	99,9%	Fisher Chemicals
Diméthyl formamide	99%	Fluka
Diméthyl formamide	99%	Fluka
Tétra hydro- furane (THF)	99%	Prolabo
Chloroforme	99,4%	Riedel-de Haen
Ethanol	99,8%	Riedel-de Haen
Styrène (S)	99%	Aldrich
Méthacrylate de méthyl (MMA)	99%	Aldrich
Acide fluorhydrique (HF)	49%	Riedel-de Haen

### **II.2. Distillation des monomères :**

Avant toute synthèse où polymérisation, les monomères, méthacrylate de méthyle (MMA) et styrène (S), ont été purifiés par distillation sous vide à des pressions très faibles avant leur utilisation, car se sont des composés organiques qui se dégradent avant l'ébullition (Annexe1).

### **II.3. Purification de l'amorceur :**

Comme il a été présenté dans le chapitre précédent, il existe une très vaste gamme d'amorceurs. Notre choix s'est porté sur un dérivé azoïque, l'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN). Celui-ci est très utilisé dans les laboratoires pour sa facilité de décomposition, à une température de 60 °C.

L'AIBN a été purifié par recristallisation. Il a été dissous à température ambiante dans le méthanol puis à chaud à une température de 50°C jusqu'à saturation. Par la suite, la solution a été filtrée à chaud afin d'éliminer toutes les impuretés et le filtrat est refroidi dans un bain de glace pendant plusieurs heures. A la fin, l'AIBN est récupéré sous forme d'aiguilles et séché sous vide à une température ambiante pendant au moins 72 heures avant son utilisation.

## **II.4. Synthèse des polymères :**

Pour l'ensemble des synthèses et greffages des polymères réalisés au cours de ce travail, et avant chaque utilisation, la verrerie est soigneusement lavée au détergent et à l'acétone afin d'éliminer le maximum de contaminations organiques, rincée à l'eau ultra pure, puis séchée à l'étuve, toute trace d'eau inhibe la polymérisation.

### **II.4.1. Synthèse du poly (méthacrylate de méthyle):**

Le PMMA a été polymérisé par voie radicalaire à une température de 60°C, utilisant l'AIBN comme agent initiateur. Des quantités appropriées de monomère ( $m_1 = 100\text{g}$ ) et d'amorceur ( $m_2 = m_1 \cdot 1/1000$ ) sont introduites dans un ballon bicol de 500ml, muni d'un réfrigérant et d'une dérivée d'azote, la réaction de polymérisation est menée d'une manière à éviter tout contact avec l'air humide. Pour cela, l'air dissout dans la solution polymérique a été déplacé par barbotage pendant une vingtaine de minutes sous courant d'azote afin d'éviter toute réaction d'inhibition par l'oxygène. Le mélange réactionnel est introduit dans un bain thermostaté durant un temps déterminé. Enfin, la solution polymérique est ramenée à la température ambiante par refroidissement rapide sous eau courante. Le polymère est précipité sous agitation vigoureuse dans un excès de précipitant (7 fois le volume de la solution polymérique dans le but d'éliminer tous les monomères piégés), puis purifié par redissolution et reprécipitation. Enfin, il est isolé, séché à l'air libre pendant 48 heures puis dans une étuve sous vide à 40°C durant 48 heures au minimum (Annexe).

### **II.4.2. Synthèse du poly (styrène) :**

Après distillation, la polymérisation du PS a été obtenue par une polymérisation radicalaire à une température constante de 60°C. Le dispositif général de cette polymérisation est comme celui du PMMA.

La solution est constituée de styrène et de l'amorceur AIBN ( $10^{-3}$  /l par rapport au styrène). Le ballon est plongé dans un bain thermostaté à 60°C. La réaction de polymérisation est maintenue à température constante durant 7 heures sous atmosphère inerte (azote) et sous agitation continue pendant la réaction.

La solution obtenue est très concentrée. Après refroidissement, elle est dissoute dans le dioxane puis précipitée dans le n-hexane et sous agitation (le rapport volumique solution / hexane est de 1/7). La phase solide est récupérée par filtration et ensuite rincée avec le n-hexane.

Le tableau (II.2) regroupe les conditions de synthèse du PS et du PMMA.

**Tableau (II.2) : conditions de synthèse du PS et du PMMA.**

Polymères	S (g)	MMA (g)	solvant	AIBN (g)	T °C	Temps (H)	précipitant	rendement
PS	150	-	dioxane	0,15	60	7	Hexane	37,5
PMMA	-	50	Butan-2-one	0,05	60	3	Heptane	25

## **II.5. Préparation du silicium poreux:**

### **II.5. 1. Choix du substrat:**

La nature et l'état de surface du substrat conditionnent la microstructure et la qualité du dépôt. Ce dernier est affecté par la taille et la géométrie des substrats. Ils doivent être dépourvus de graisses, de rayures et d'aspérités pour assurer une mouillabilité et une épaisseur de dépôt uniformes sur la totalité de leur surface. La préparation des substrats est nécessaire pour promouvoir une bonne adhérence du film.

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi d'utiliser des nanostructures hybrides à base de silicium poreux (SiP) matériau fortement luminescent dans le visible et possédant une grande surface spécifique caractérisée par une importante porosité (supérieure à 80%) [58], les échantillons SiP sont préparés juste avant le greffage afin d'éviter toute oxydation de la surface à l'air.

### **II.5. 2. Dégraissage des échantillons :**

Les substrats de silicium monocristallin utilisés sont d'une épaisseur de 525 $\mu$ m, obtenus par une croissance cristalline de Czochralski (CZ), d'orientation (1 0 0), de type P (dopé au bore), de résistivité comprise entre 1 et 10  $\Omega$ .cm et dont les deux faces sont polies.

Il est fondamental de disposer d'une surface chimiquement propre, les propriétés électriques et la stabilité du silicium sont considérablement affectées par les contaminants introduits lors des différentes étapes de formation.

Pour ce faire nous suivrons le protocole de dégraissage ci-dessous (l'ordre est important) afin d'éliminer certaines impuretés et couches d'oxydes présentes en surface des échantillons découpés à l'aide d'une pointe en diamant dans le but d'avoir un carré de  $1 \text{ cm}^2$ .

- 1- Trichloroéthylène chauffé entre  $40$  et  $50^\circ \text{C}$  pendant 15 min.
- 2- Acétone chauffé pendant 5 min.
- 3- Ethanol chauffé pendant 5 min.
- 4- Rinçage abondant à l'eau dés-ionisée (DI).
- 5- Séchage à l'azote.
- 6- Immersion des échantillons dans de l'acide fluorhydrique 10% pendant 1 minute pour éliminer l'oxyde natif.
- 7- Rinçage à l'eau DI et séchage à l'azote.

### II.5.3. Anodisation électrochimique:

Le dispositif de réalisation comprend une cellule d'électrolyse et un potentiostat.

#### a. Cellule d'électrolyse :

L'anodisation des échantillons de silicium a été réalisée dans une cuve circulaire en teflon représentée schématiquement par la figure (II.1), résistante aux attaques de l'acide fluorhydrique concentré. Elle est conçue pour pouvoir contenir un substrat de silicium cristallin en position horizontale. L'étanchéité au niveau du substrat est garantie par un joint qui délimite une surface utile de  $0,5 \text{ cm}^2$ . Dans cette configuration, le substrat de silicium constitue l'anode. La cathode est une électrode en platine inattaquable par l'HF.

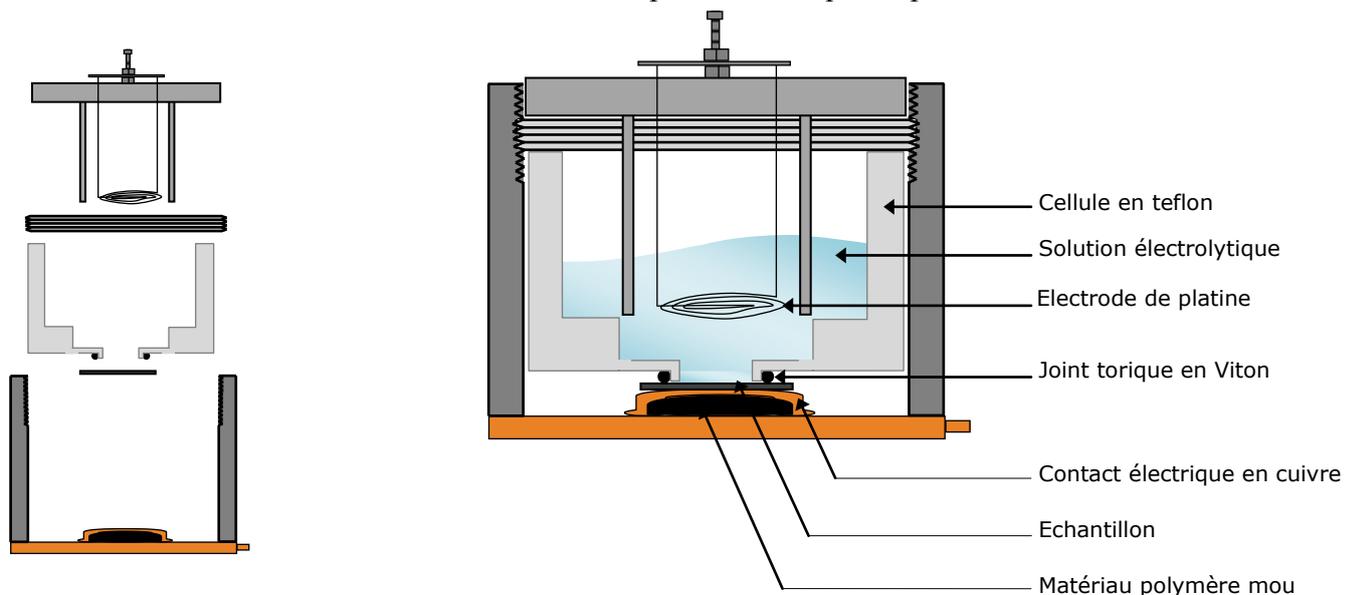


Figure (II.1) : Schéma d'une cellule d'anodisation simple.

#### ✚ L'électrode de travail :

Elle est définie par l'échantillon étudié. Dans notre cas, c'est du silicium monocristallin de type p.

#### ✚ L'électrode de référence :

Elle permet de déterminer la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrolyte. Son rôle est de maintenir le potentiel de référence constant. Pour cela, elle ne doit pas être traversée par un courant, en conséquence, elle doit avoir une résistance très élevée. L'électrode de référence que nous avons utilisée est en argent (Ag/AgCl).

#### ✚ La contre-électrode :

Afin que l'électrode de référence garde un potentiel constant par rapport à l'électrolyte, il est donc nécessaire d'utiliser une contre électrode en platine.

#### **b. Potentiostat :**

La cellule électrochimique est reliée à un potentiostat EG&G Princeton Applied. Research modèle 362. En faisant varier le courant et le temps d'anodisation, on obtient différentes porosités et épaisseurs de la couche poreuse.

### **II.5. 4. Formation du silicium poreux :**

Les échantillons de silicium poreux sont obtenus par voie électrochimique dans l'obscurité en mettant en contact un substrat de silicium cristallin avec un électrolyte composé d'un mélange d'acide fluorhydrique HF (40%, Riedel-de Haen) et d'éthanol pour un rapport (50/50) en volume.

L'échantillon est ensuite monté sur la base anodique d'une cellule électrochimique circulaire en teflon à trois électrodes. Un contact arrière doit être réalisé au préalable en déposant un mélange eutectique Indium-Gallium (In-Ga) ainsi que de la laque d'argent pour assurer un bon contact électrique.

On relie la cellule d'électrolyse au potentiostat pour appliquer une densité de courant  $J = 10 \text{ mA/cm}^2$  pendant 5 minutes sachant que la surface projetée est de  $0,5 \text{ cm}^2$ .

Une fois les pores formés, l'échantillon est immédiatement immergé dans une solution d'éthanol afin d'éviter tout contact avec l'air et les tensions de surface.

La face arrière de l'échantillon est nettoyée avec de l'acétone et ensuite avec de l'eau DI et finalement séchée à l'azote afin d'éliminer la laque d'argent préalablement déposée sur cette face.

### **II.5. 5. Mécanismes réactionnels :**

Lors de la formation du silicium poreux par attaque électrochimique du silicium, dans une solution à base d'acide fluorhydrique, la face arrière du substrat se comporte comme une anode car elle est reliée au pôle positif de l'alimentation.

Par ailleurs, sa face miroir (avant) est exposée à la solution électrolytique qui est maintenue à un potentiel électrique fixe. Celui-ci permet l'attaque du matériau en profondeur et la formation sous la surface d'une couche poreuse homogène. La porosité (diamètre des pores, morphologie) et la profondeur sont contrôlées par les paramètres électrochimiques comme la densité de courant, le temps et la concentration de la solution.

Au contact de la solution, les atomes de silicium de la surface créent des liaisons Si-H. Un apport de trous sur la surface détruit ces liaisons et favorise la formation de la liaison Si-F. Une fois que la couche de passivation par hydrogène a été complètement éliminée, les ions fluors peuvent attaquer directement les liaisons Si-Si libérant aussi des atomes de la matrice.

### **II.6. Modification de la surface du SiP:**

#### **II.6. 1. Dépôt du PMMA et du PS :**

Afin de réaliser le dépôt de polymères sur du silicium poreux, des solutions polymériques ont été préparées. Des quantités de 0,1g et de 0,2 g de PMMA et de PS, respectivement, ont été dissoutes dans 10cc de DMF et laissées au moins 24 heures pour avoir une bonne dissolution du polymère et atteindre l'équilibre thermodynamique. A cet effet, trois méthodes ont été utilisées :

##### **a. Dépôt par immersion (dip coating) :**

En premier lieu, les couches minces de PMMA et de PS ont été obtenues par la technique dip-coating dont le principe a été bien expliqué dans le chapitre précédent. Le tirage se fait à l'abri de la poussière et sans vibration mécanique. Les solutions polymériques (PMMA/ DMF) et (PS/ DMF) sont versées dans un récipient en téflon afin d'éviter toute adhérence ou interactions avec les parois et limiter les effets de bords.

Les substrats de silicium poreux (SiP) ont été immergés dans des solutions polymériques et après stabilisation du liquide, on effectue le tirage. Le temps de dépôt par immersion est de 5 minutes. Juste après le dépôt, le substrat est maintenu suspendu à l'air ambiant puis rincé au solvant.

Un de ces échantillons, dans le cas du PMMA, a subi une agitation ultrasonique pendant 7 minutes. Le traitement dans un bain à ultrasons consiste à conjuguer l'action de vibration ultrasonique à celle du solvant.

**b. Dépôt à la tournette (spin coating):**

En deuxième lieu, le processus de dépôt s'effectue d'une manière différente car il se fait en déposant des solutions polymériques (PMMA/ DMF), (PMMA/THF) et (PS/ DMF) sur du silicium poreux par la technique spin coating qui est bien adaptée au dépôt des couches organiques.

Pour obtenir des films de bonne qualité et une épaisseur contrôlée, on doit utiliser un bon solvant (évaporation plus en moins lente), une solution de viscosité convenable, une vitesse de rotation adéquate et un substrat de surface plane et propre.

Nous déposons une goutte de la solution polymérique sur un substrat de SiP qui est déposé sur le disque de l'appareil et après une dizaine de minute de rotation, nous obtenons des films minces transparents, homogènes et d'épaisseurs relativement faibles.

**c. Dépôt par étalement (spreading method) :**

Une goutte des solutions polymériques (PMMA/DMF) et (PS/DMF) est déposée sur les substrats du SiP.

**II.6. 2. Traitement thermique :**

La couche polymérique déposée contient du solvant résiduel. Pour l'éliminer, nous procédons d'abord à l'étuvage à l'air libre, puis les nanostructures sont déposées au four pendant 1 heure et demie à une température de 100°C afin de les densifier et éliminer toutes les traces de solvant organique. Il est nécessaire aussi de se placer à une température supérieure à la température de transition vitreuse des deux polymères afin de permettre la mobilité des chaînes et ainsi la réorganisation structurale.

Plusieurs essais ont été réalisés, durant notre travail, en modifiant plusieurs paramètres tels que la concentration de la solution, le temps d'immersion ou la vitesse de rotation dans le cas du spin-coating et même le temps et la température d'évaporation. Les conditions opératoires ont été optimisées en fonction des résultats du dépôt obtenu.

**II.7. Caractérisations :****II.7.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :**

Afin de s'assurer de la bonne conduite du processus de polymérisation, nous avons procédé à la caractérisation des polymères synthétisés et des dépôts réalisés par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FT-IR). Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareil de marque Thermo Nicolet « Nexus » avec un nombre de balayage égal à 60 et une résolution de 2cm<sup>-1</sup>.

Pour cela, une faible quantité du polymère a été broyée avec une poudre de KBr afin de former un mélange homogène d'une concentration en poids d'acide de 1% environ. Ce mélange a été ensuite pressé mécaniquement afin d'obtenir des pastilles rondes. Afin d'éliminer la contribution de l'eau atmosphérique absorbée par le PMMA, les pastilles sont séchées à l'air libre puis dans une étuve à 60°C.

Les nanostructures obtenus après dépôt de PMMA et PS sur du silicium poreux ont été analysées directement sous forme solide. L'analyse et le traitement des spectres ont été réalisés à l'aide d'un logiciel informatique (GRAMS 386).

A cet effet, l'étude a été menée dans différents domaines sensibles à la formation de nouvelles interactions.

### **II.7.2. Microscope électronique à balayage :**

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son fonctionnement est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon.

Les images MEB des différents dépôts effectués, 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.

## **CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

Le présent chapitre est consacré à l'étude des nanostructures SiP/PMMA et SiP/PS et ce en présentant les résultats des différentes caractérisations effectuées lors de leurs élaboration allant de la caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) à l'étude morphologique par microscope électronique à balayage (MEB) et à l'analyse élémentaire (EDX) pour la détermination des éléments à la surface des interfaces étudiées.

### **III. 1. Caractérisation du silicium poreux:**

#### **III.1.1. Spectre FT-IR du silicium poreux :**

La figure (III.1) illustre le triplet autour de 2087, 2114 et 2137  $\text{cm}^{-1}$  attribué aux modes de vibrations d'élongation des liaisons SiH, SiH<sub>2</sub> et SiH<sub>3</sub>, respectivement [59-62].

Nous notons des vibrations de déformation de la liaison SiH<sub>2</sub> à 908  $\text{cm}^{-1}$ , à 664  $\text{cm}^{-1}$  (mode torsion) et à 511  $\text{cm}^{-1}$  [63,64]. Les vibrations de déformation de la liaison Si-H apparaissent à 630  $\text{cm}^{-1}$  (mode balancement). Les pics de faibles intensités à 809  $\text{cm}^{-1}$  et 784  $\text{cm}^{-1}$  correspondent également à des vibrations de déformation de cette liaison. Aussi, le mode de vibration de déformation du groupement SiH<sub>3</sub> apparaît vers 860  $\text{cm}^{-1}$  [65].

Une bande très intense et très importante localisée à 1100  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'élongation du groupement Si-O-Si. . Le silicium poreux réagit avec l'air ambiant pour former sur sa surface interne une couche partielle et imparfaite d'oxyde

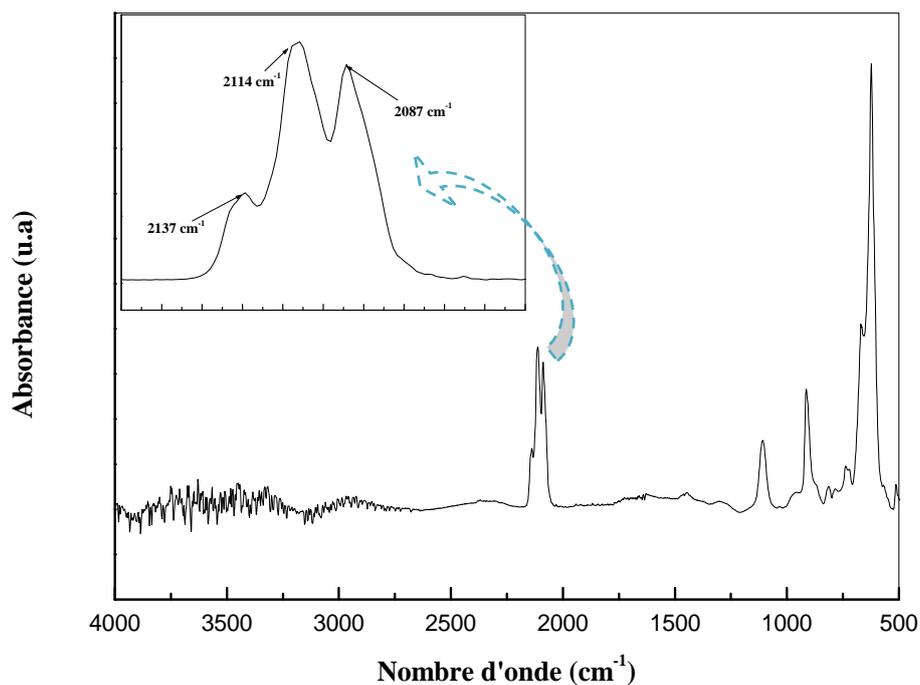


Figure III.1 : Spectre FTIR du silicium et du silicium poreux.

### III.1.2. Microscopie électronique à balayage du silicium poreux:

La figure III.2 illustre la morphologie en surface du silicium porosifié à une densité de courant de  $10 \text{ mA/cm}^2$ , pendant 5 min. Nous constatons que la surface est une couche poreuse homogène nanométrique avec une texture spongieuse. Nous pouvons déterminer une dimension moyenne des pores qui est de l'ordre de 2 à 5 nm.

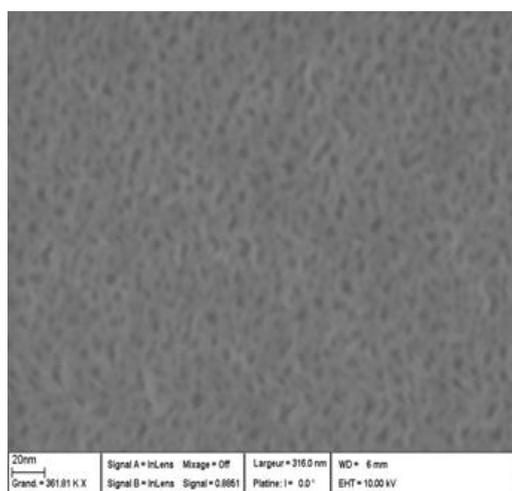


Figure III.2 : Observation au MEB de la surface du silicium poreux

## III.2. Caractérisation des polymères :

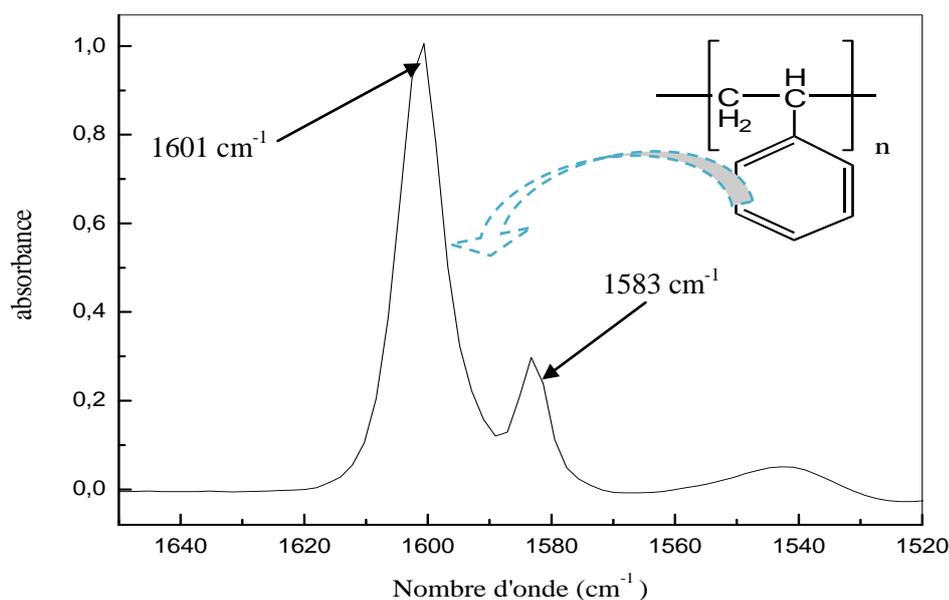
Avant d'entamer l'étude qualitative des dépôts de polymères sur du silicium poreux, une caractérisation de chaque polymère a été établie.

Les polymères ont été dissouts dans des solvants appropriés (3% (poids/volume)), les solutions ont été analysées sous forme de films étalés sur des pastilles de KBr.

### III.2.1. Caractérisation du polystyrène:

La figure (III.3) présente le spectre infrarouge obtenu dans la plage (1520- 1645)  $\text{cm}^{-1}$  où les bandes correspondant au PS sont mises en évidence.

Ainsi, nous distinguons deux principales bandes relatives à ce polymère localisées à 1583  $\text{cm}^{-1}$  et 1601  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques aux vibrations d'élongation des groupements C=C du cycle phénylique monosubstitué.



**Figure (III.3) : Spectre FTIR du polystyrène dans le domaine (1650-1520)  $\text{cm}^{-1}$ .**

Nous remarquons, une large bande étendue sur le domaine (3100-3000)  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'élongations (C-H) aromatiques des cycles phényliques monosubstitués (figure (III.4)). Les principales bandes caractéristiques de ce polymère sont identifiées et regroupées dans le tableau III.1.

**Tableau (III.1) : principales bandes des vibrations relatives au polystyrène (PS).**

<u>Bandes caractéristiques</u>	<u>Attributions</u>
3100-3000 $\text{cm}^{-1}$	Plusieurs bandes relatives aux vibrations d'élongation des groupements =C-H aromatiques des cycles phényles monosubstitués.
2853 $\text{cm}^{-1}$ et 2926 $\text{cm}^{-1}$	Deux bandes intenses attribuées aux élongations symétriques des C-H des groupements méthylènes – CH <sub>2</sub> - .
1804 $\text{cm}^{-1}$ , 1873 $\text{cm}^{-1}$ et 1945 $\text{cm}^{-1}$	Trois bandes combinées caractéristiques des cycles aromatiques substitués.
1601 $\text{cm}^{-1}$ , 1583 $\text{cm}^{-1}$ , 1490 $\text{cm}^{-1}$ et 1450 $\text{cm}^{-1}$ .	Quatre bandes caractéristiques des vibrations des groupements C=C.
2000- 1750 $\text{cm}^{-1}$	Des bandes de faibles intensités dues aux overtones et combinaisons.
1026 $\text{cm}^{-1}$ et 1068 $\text{cm}^{-1}$	Deux bandes dues aux élongations des C - H des cycles aromatiques monosubstitués et déformation des C - H dans le plan.
906 $\text{cm}^{-1}$	Une bande attribuée à la déformation des cycles aromatiques.
760 $\text{cm}^{-1}$ , 700 $\text{cm}^{-1}$ et 540 $\text{cm}^{-1}$	Trois bandes attribuées aux vibrations de déformation hors du plan des groupements =C- H aromatiques.
1154 $\text{cm}^{-1}$ , 1181 $\text{cm}^{-1}$ et 1372 $\text{cm}^{-1}$	Trois bandes dues aux déformations hors du plan des groupements -CH <sub>2</sub> - .

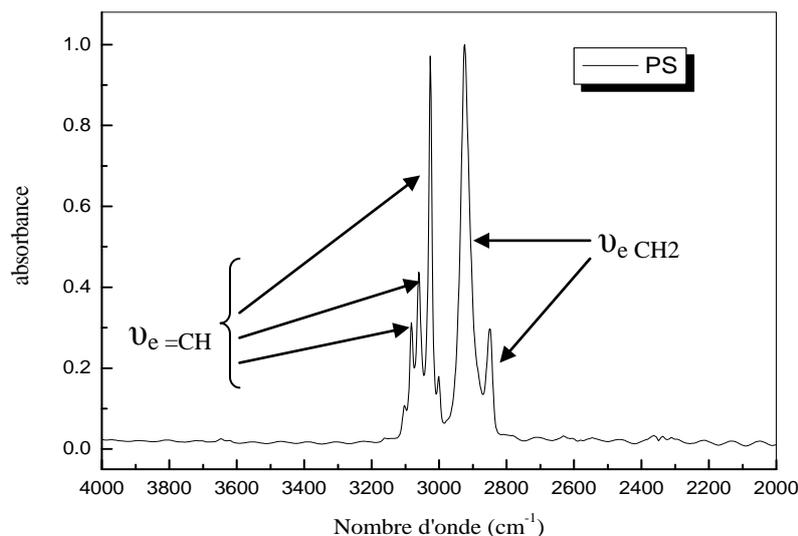


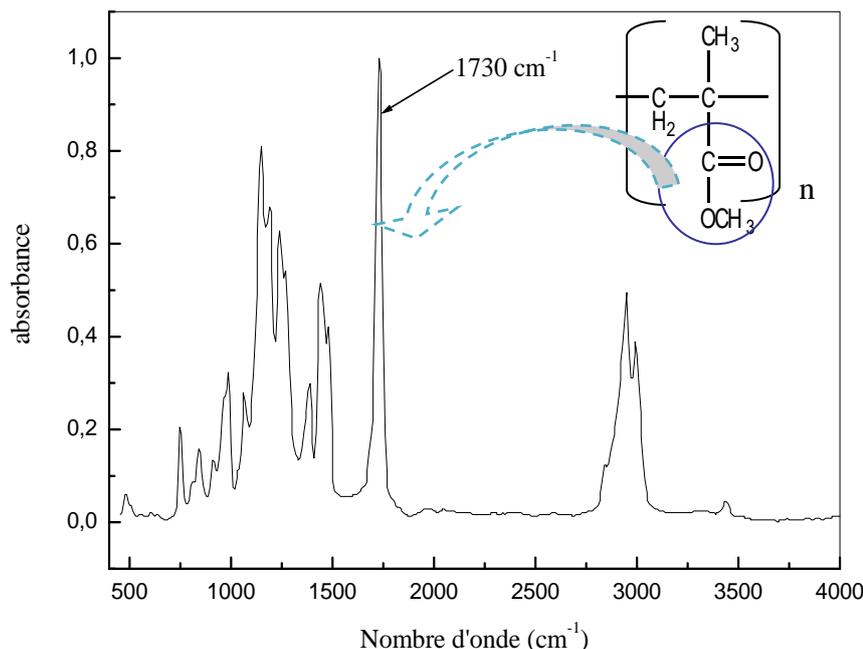
Figure (III.4) : Spectre FTIR du polystyrène dans le domaine (2000-4000)  $\text{cm}^{-1}$ .

### III.2.2. Caractérisation du poly méthacrylate de méthyle:

Le poly méthacrylate de méthyle contient dans sa structure un groupement ester, capable de former des liaisons hydrogène entre son oxygène et les groupements O-H, donneurs de protons.

Habituellement, le domaine de vibration des carbonyles des acides carboxyliques est dominé par deux bandes, attribuées aux acides carboxyliques monomériques libres et dimériques associées, dans le domaine des (1690-1750)  $\text{cm}^{-1}$ .

Nous avons réalisé une étude préalable par spectroscopie infrarouge en transmission afin de repérer la position précise du pic C=O dans le PMMA étudié. Nous présentons sur la figure (III.5) le spectre FTIR global du poly (méthacrylate de méthyle) PMMA dans la région (400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Figure (III.5) : Spectre FTIR du poly (méthacrylate de méthyle) PMMA.**

Tel qu'il est montré, une bande apparaît à  $1730\text{ cm}^{-1}$  caractéristique aux groupements carboxyliques libres (non-associés) C=O de l'ester [66-69]. Cette valeur est une moyenne de plusieurs essais avec des pastilles de KBr contenant du poly méthacrylate de méthyle pour des concentrations légèrement différentes les unes des autres et des temps de séchage différents.

### **III.3. Caractérisation des dépôts des polymères sur du silicium poreux :**

Le degré d'interaction est l'un des facteurs essentiels dans le greffage des polymères. Les surfaces modifiées favorisent non seulement la physisorption mais également la chimisorption de polymères porteurs de groupements polaires, capables d'interagir avec les groupements antagonistes présents à la surface du substrat.

#### **III.3.1. Etude du dépôt du poly (méthacrylate de méthyle) sur du silicium poreux:**

Afin de mieux comprendre le dépôt de ce polymère et la modification de la surface du SiP plusieurs caractérisations ont été réalisées.

**III.3.1.1. Caractérisation par FTIR :** cette étude à été menée dans trois domaines différents

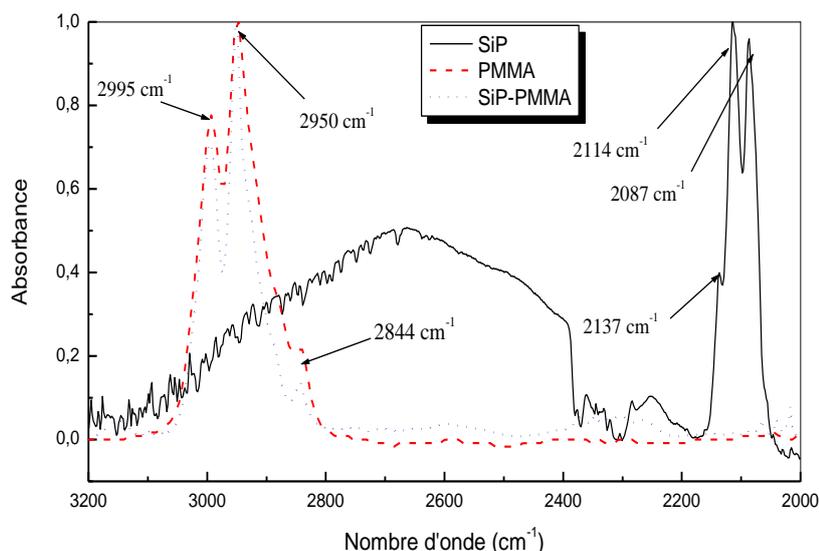
- ✚ **1<sup>er</sup> domaine (3200-2000)  $\text{cm}^{-1}$** : caractéristique aux vibrations d'élongation des groupements C-H<sub>x</sub> et aux vibrations d'élongation de la liaison Si-H<sub>x</sub>.

- ✚ **2<sup>ème</sup> domaine (1785-1600) cm<sup>-1</sup>** : associé aux différentes structures de vibrations d'élongation des groupements carboxyliques.
- ✚ **3<sup>ème</sup> domaine (1700-400) cm<sup>-1</sup>** : relative aux éventuelles interactions susceptibles de se former entre le PMMA et l'interface.

#### a. Dépôt par étalement (spreading method):

##### ✚ **1<sup>er</sup> domaine (3200-2000) cm<sup>-1</sup>**:

La figure (III.6) illustre les spectres FT-IR normalisés du PMMA et du SiP avant et après le dépôt par la méthode d'étalement dans le domaine (3200-2000) cm<sup>-1</sup>.



**Figure (III.6) : Spectres FTIR normalisés du PMMA et du SiP avant et après dépôt par étalement dans le domaine (3200-2000) cm<sup>-1</sup>.**

Trois principales bandes ont été détectées dans ce domaine, situées à 2114cm<sup>-1</sup>, 2087cm<sup>-1</sup> et 2137cm<sup>-1</sup>, relatives aux bandes de vibrations d'élongation de la liaison Si-Hx (x=1,2 et 3).

Par ailleurs, nous constatons sur le spectre du silicium poreux après dépôt du PMMA, l'apparition de deux bandes relatives aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison C-H des groupements CH<sub>3</sub>, respectivement, localisées à 2995 cm<sup>-1</sup> et 2950 cm<sup>-1</sup>. Par contre, celle qui est située à 2844 cm<sup>-1</sup> est relative à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison C-H des groupements CH<sub>2</sub>. Ceci confirme la présence des groupements alkyles du polymère sur la surface de notre substrat.

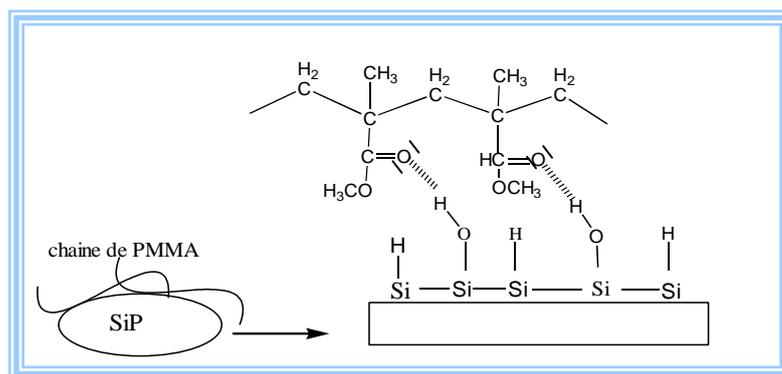
##### ✚ **2<sup>ème</sup> domaine (1785-1600) cm<sup>-1</sup>** :

Comme montré précédemment, le PMMA possédant une fonction ester est caractérisée par une bande centrée à 1730 cm<sup>-1</sup>, attribuée aux groupements carboxyliques libres (non associés) contrairement au silicium poreux qui est transparent dans ce domaine.

Un épaulement situé à  $1711\text{cm}^{-1}$  relatif aux vibrations d'élongation des groupements carboxylique associés est apparu après le dépôt du PMMA sur du silicium poreux.

Ce pic est attribué au développement des interactions spécifiques de type liaison hydrogène entre les groupements carboxyliques de l'ester et les hydrogènes présents à la surface du silicium SiP (figure (III.7)).

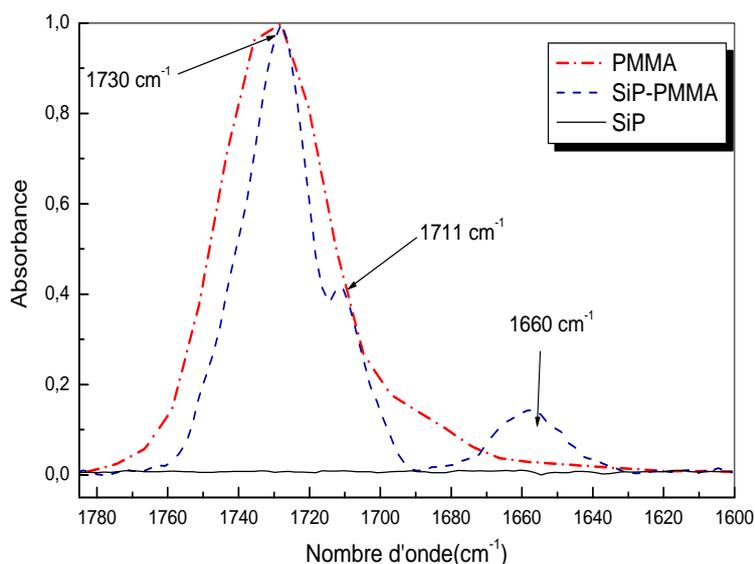
Les liaisons hydrogène jouent un rôle très important dans la cohésion intermoléculaire des composés macromoléculaires. Son énergie de liaison est dix fois plus faible que celle de la liaison covalente, ce qui la rend très difficile à rompre.



**Figure (III.7) : Interactions entre PMMA et SiP.**

De la même manière, de fortes interactions de types liaisons hydrogène ont été observées dans le cas du dépôt du poly (diméthyl siloxane) PDMS sur de la silice [70]. Ceci résulte de l'association des atomes d'oxygène des chaînes polymériques et les groupements hydroxyles (OH) de la surface de la silice.

La figure (III.8) représente les spectres FT-IR normalisés du PMMA et du SiP avant et après le dépôt par étalement dans le domaine  $(1785-1600)\text{cm}^{-1}$ .



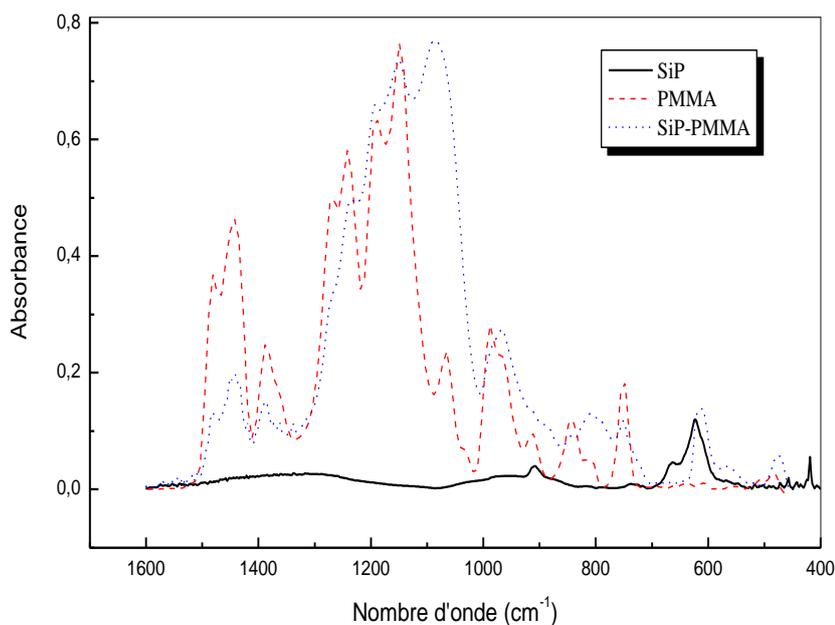
**Figure (III.8): Spectres FTIR normalisés du PMMA et du SiP avant et après le dépôt par étalement dans le domaine  $(1785-1600)\text{cm}^{-1}$ .**

La bande centrée à  $1660\text{ cm}^{-1}$  est relative à la présence du solvant, diméthyl formamide (DMF), piégé par les chaînes polymériques.

**3<sup>ème</sup> domaine (1700-400)  $\text{cm}^{-1}$ :**

Un intense recouvrement a été constaté dans ce domaine à cause des bandes caractéristiques aux vibrations d'élongations de la liaison (C-CO-C) de l'ester situées à  $1268\text{ cm}^{-1}$ ,  $1242\text{ cm}^{-1}$ ,  $1192\text{ cm}^{-1}$  et  $1149\text{ cm}^{-1}$  tel qu'il est montré dans la figure (III.9), ainsi que des déformations symétriques ou antisymétriques des liaisons CHx :  $\delta_s(\text{CH}_3)$  à  $1375\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_s(\text{CH}_3)$  à  $1450\text{ cm}^{-1}$  et  $\delta_s(\text{CH}_2)$  à  $1465\text{ cm}^{-1}$ .

La présence d'un grand nombre de pics dans la région  $1000 - 1500\text{ cm}^{-1}$  rend l'exploitation quantitative de ces données difficile. Néanmoins, on peut estimer d'une manière qualitative que la surface greffée a subi une oxydation importante au cours du greffage. Ceci nous a amené à chercher des méthodes d'exploitation de ces spectres.



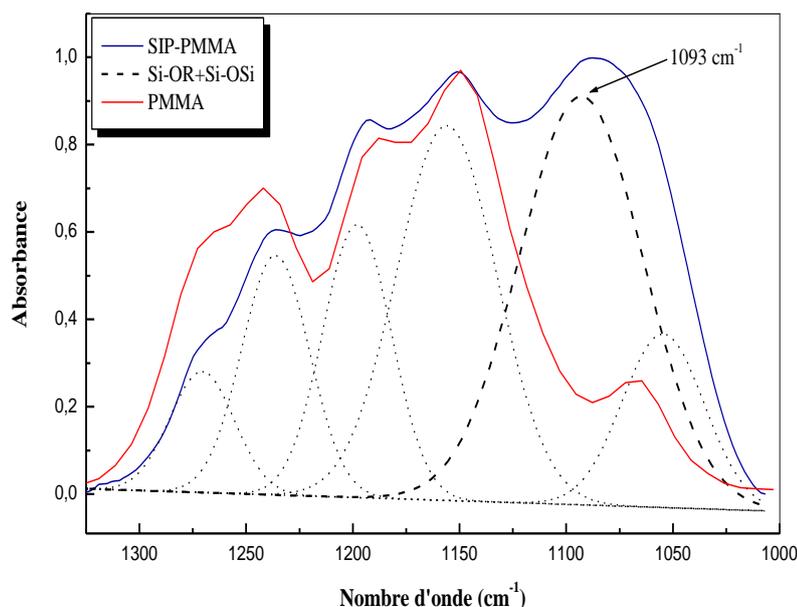
**Figure (III.9) : Spectres FTIR du PMMA et du SiP avant et après dépôt par étalement dans le domaine (1700-400)  $\text{cm}^{-1}$ .**

Dans le but, de déterminer les bandes relatives au silicium associé, une méthode de déconvolution a été appliquée dans la région  $(1325-1000)\text{ cm}^{-1}$ . L'analyse et le traitement de ces spectres ont été réalisés à l'aide d'un logiciel informatique (Grams386).

Cette méthode est largement utilisée pour la résolution de ces bandes, son principe est basé sur la méthode des moindres carrés. Les paramètres d'une expression mathématique adéquate, sont optimisés pour obtenir la meilleure corrélation entre les points calculés, par cette expression, et les points expérimentaux.

Plusieurs facteurs affectent le résultat d'une telle méthode. Le nombre exact des bandes, leurs positions, formes et largeurs, le choix d'une ligne de base et éventuellement l'utilisation du lissage d'une courbe, sont autant de paramètres qui doivent être pris en considération pour obtenir des résultats plausibles et reproductibles.

Dans ce qui suit, nous allons donner les résultats de déconvolution obtenus dans cette région. On note que ces spectres n'ont subi aucun traitement (lissage, .....).



**Figure (III.10) : Spectres FTIR du PMMA, du SiP après le dépôt par étalement et ses pics élémentaires dans le domaine (1325-1000)  $\text{cm}^{-1}$ .**

L'apparition d'une nouvelle bande (figure (III.10)), localisée à  $1093\text{cm}^{-1}$  relative à la présence d'une nouvelle interaction développée entre le doublet électronique de l'oxygène du polymère et le silicium poreux mais elle se confond avec celle de l'oxyde du silicium Si-O-si.

Des résultats similaires ont été reportés dans la littérature pour l'interaction Si-OR [71-74] située autour de  $1000-1100\text{cm}^{-1}$ . Plus le radical R est volumineux, plus la bande apparaît vers les longueurs d'ondes les plus élevées.

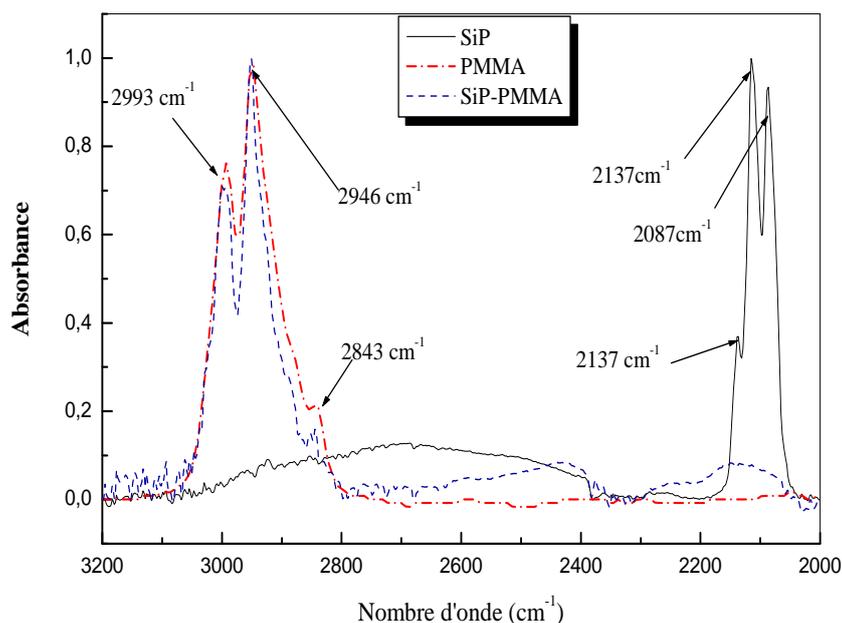
### **b. Dépôt par immersion (dip coating) :**

#### **b.1. Sans agitation ultrason :**

De la même manière, une analyse par spectroscopie FT-IR a été effectuée pour le dépôt du PMMA sur du silicium poreux par la méthode d'immersion.

#### **1<sup>er</sup> domaine (3200-2000) $\text{cm}^{-1}$ :**

Les spectres FT-IR normalisés du PMMA et du SiP avant et après le dépôt par la méthode d'immersion sans agitation ultrasonique dans le domaine (3200-2000)  $\text{cm}^{-1}$  sont présentés par la figure (III.11).



**Figure (III.11) : Spectres FT-IR normalisés du PMMA et du SiP avant et après le dépôt par la méthode d'immersion sans agitation ultrason dans le domaine (3200-2000)  $\text{cm}^{-1}$ .**

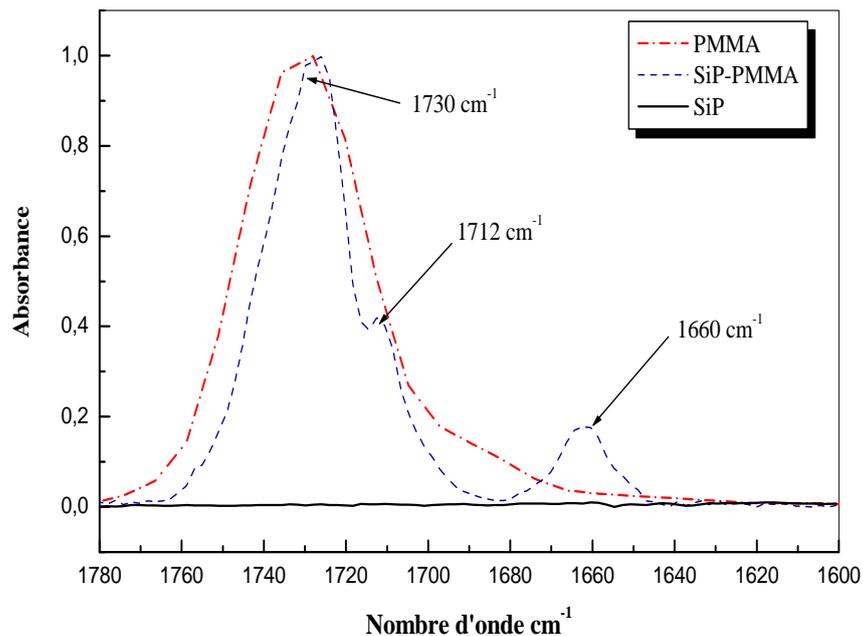
Nous constatons l'atténuation des bandes attribuées aux bandes de vibrations d'élongation de la liaison Si-Hx et l'apparition de nouveaux pics dans le domaine des 3000  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques relatives aux vibrations d'élongation de la liaison C-H existant dans le PMMA. Ces résultats sont caractéristiques de la présence des groupements méthyles PMMA. Ces observations sont en accord avec celles reportées dans le cas du dépôt par étalement [75].

#### **2<sup>ème</sup> domaine (1785-1600) $\text{cm}^{-1}$ :**

Les nouvelles interactions, développées entre les groupements carboxyliques du PMMA et les hydroxyles labiles à la surface du silicium, sont identifiées par une bande située autour de 1712  $\text{cm}^{-1}$ , tel qu'il est montré par la figure (III.12).

La banse localisée à 1730  $\text{cm}^{-1}$  relative au groupe carboxylique de l'ester libre présente pratiquement le même comportement et ne change pas de nombre d'onde.

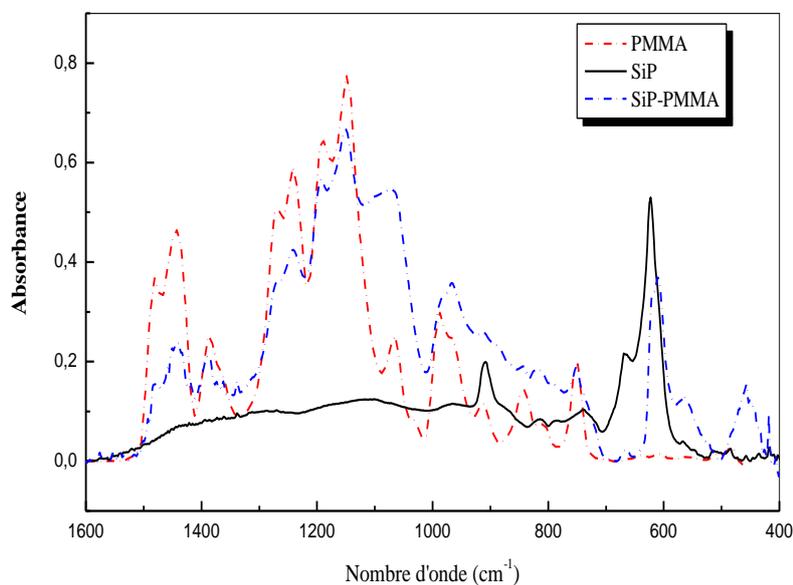
Les traces du solvant restent visible sur le spectre FTIR et cela est du à la conformation des chaînes polymériques. Celles-ci présentant une forme sphérique, piège le solvant et son élimination devient très difficile.



**Figure (III.12): Spectres FTIR normalisés du PMMA et du SiP avant et après le dépôt par immersion sans agitation ultrason dans le domaine (1785-1600) cm<sup>-1</sup>.**

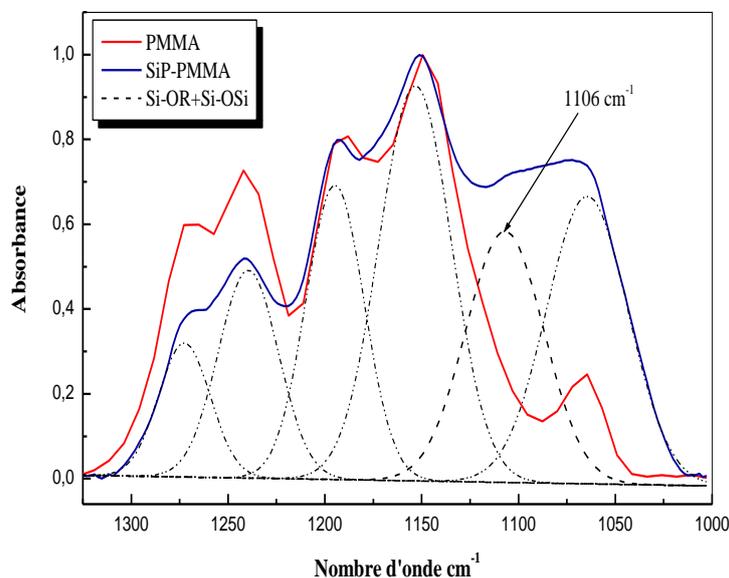
**3<sup>ème</sup> domaine (1700-400) cm<sup>-1</sup>:**

La figure (III.13) illustre les spectres du PMMA et du SiP avant et après le dépôt par immersion sans agitation ultrason dans le domaine (1700-400) cm<sup>-1</sup>.



**Figure (III.13) : Spectres FTIR du PMMA et du SiP avant et après dépôt par immersion sans agitation ultrason dans le domaine (1700-400) cm<sup>-1</sup>.**

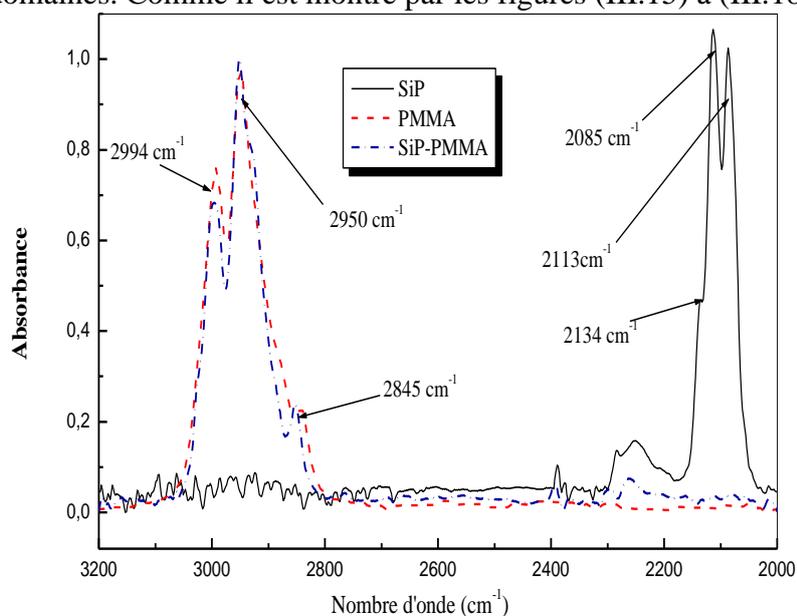
Il a été montré, après déconvolution des spectres, que le dépôt du polymère présente l'apparition d'une nouvelle bande localisée autour de  $1106\text{ cm}^{-1}$  (figure (III.14)) correspondant à l'interaction de type Si-OR.



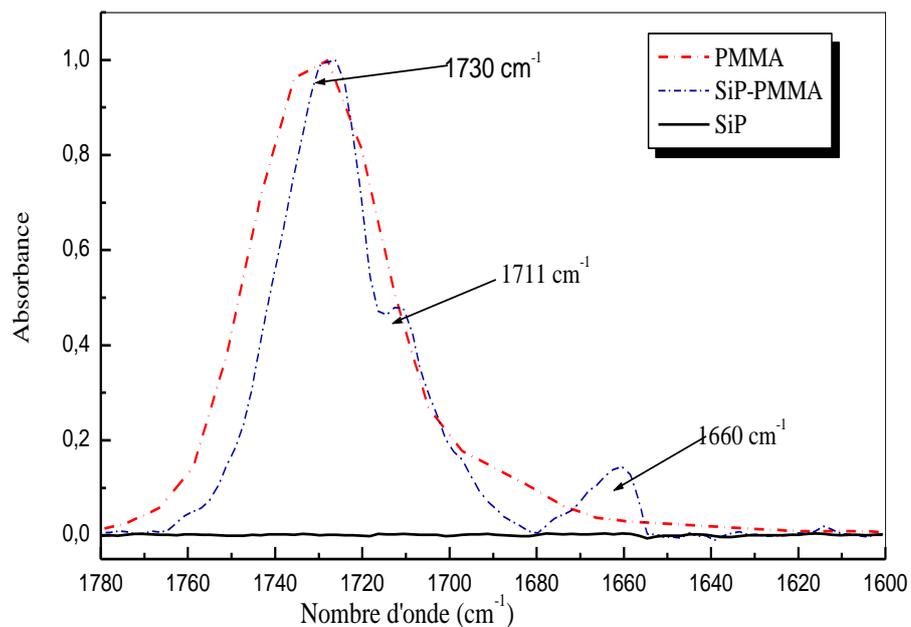
**Figure (III.14): Spectres FTIR du PMMA, du SiP après le dépôt par immersion sans agitation à ultrason et ses pics élémentaires dans le domaine ( $1325\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ).**

### **b.2. Avec agitation ultrason :**

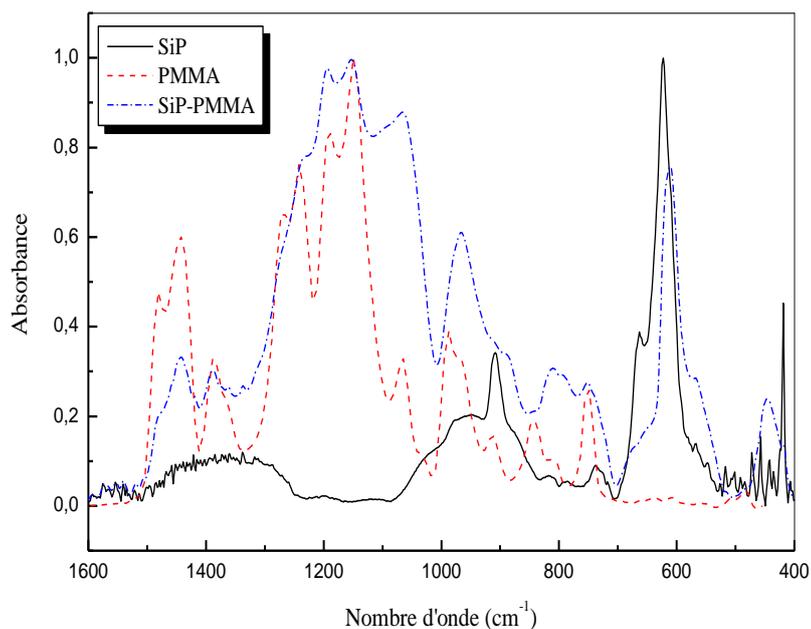
Les spectres FT-IR du dépôt du PMMA par immersion avec agitation ultrasonique ont révélé des résultats similaires que ceux obtenus par immersion sans agitation ultrasonique dans les trois domaines. Comme il est montré par les figures (III.15) à (III.18).



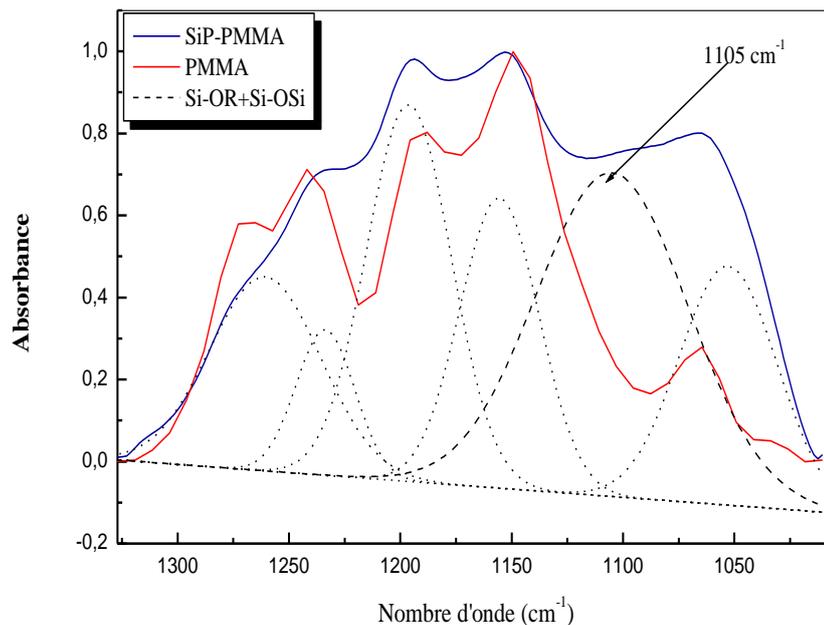
**Figure (III.15): Spectres FT-IR normalisés du PMMA et du SiP avant et après le dépôt par la méthode d'immersion avec agitation à ultrason dans le domaine ( $3200\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ ).**



**Figure (III.16): Spectres FTIR normalisés du PMMA et du SiP avant et après le dépôt par immersion avec agitation à ultrason dans le domaine (1785-1600) cm<sup>-1</sup>.**



**Figure (III.17): Spectres FTIR du PMMA et du SiP avant et après dépôt par immersion avec agitation à ultrason dans le domaine (1700-400) cm<sup>-1</sup>.**

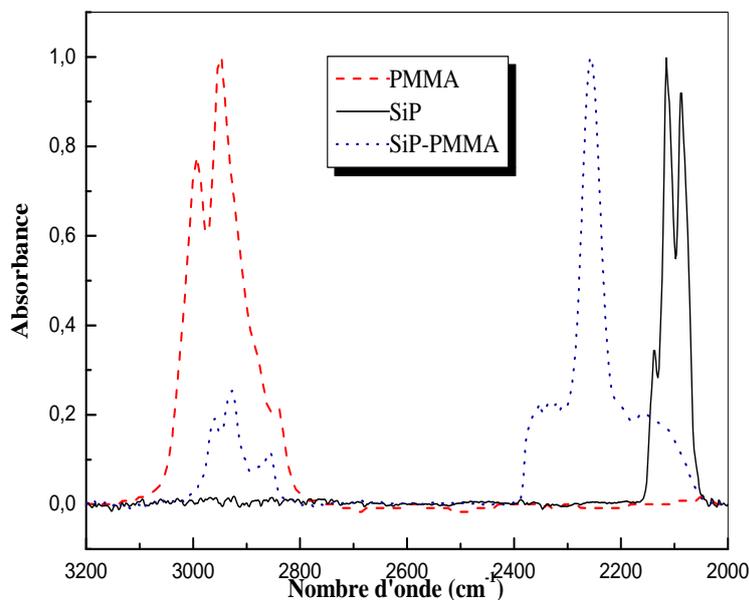


**Figure (III.18): Spectres FTIR du PMMA, du SiP après le dépôt par immersion avec agitation à ultrason et ses pics élémentaires dans le domaine (1325-1000)  $\text{cm}^{-1}$ .**

**c. Dépôt à la tournette (spin coating) :**

**✚ 1<sup>er</sup> domaine (3200-2000)  $\text{cm}^{-1}$  :**

Nous constatons l'atténuation des bandes attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison Si-Hx et l'apparition de nouveaux pics dans le domaine des 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Ces résultats sont caractéristiques de la présence des groupements méthyles du PMMA (figure (III.19)).

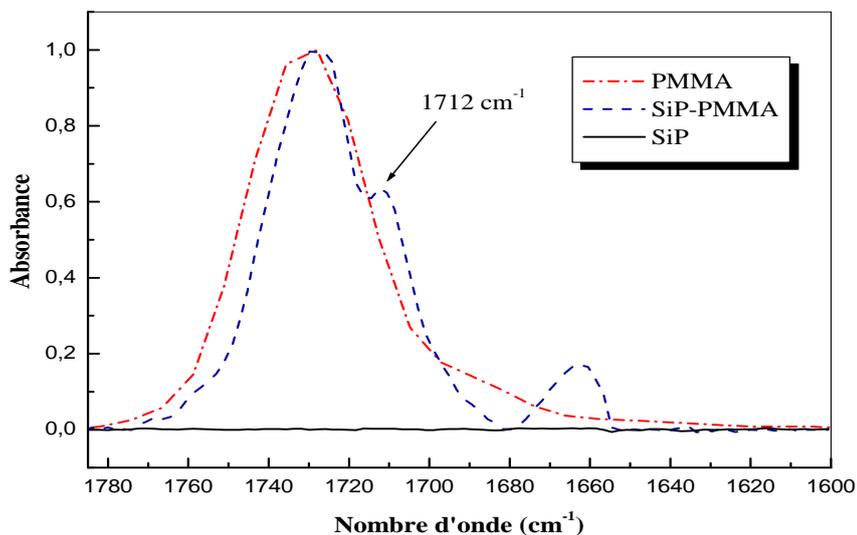


**Figure (III.19): Spectres FT-IR normalisés du PMMA et du SiP avant et après le dépôt par la méthode de spin-coating dans le domaine (3200-2000)  $\text{cm}^{-1}$ .**

### 2<sup>ème</sup> domaine (1785-1600) cm<sup>-1</sup> :

Les nouvelles interactions développées entre les groupements carboxyliques du PMMA et les hydroxyles présents à la surface du silicium sont identifiées par une bande située autour de 1712 cm<sup>-1</sup> (figure (III.20)).

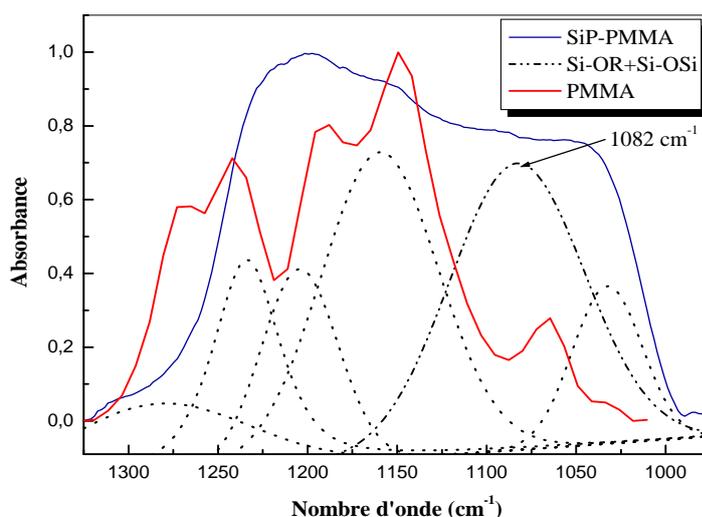
La bande localisée à 1730 cm<sup>-1</sup>, caractéristique du carboxylique de l'ester libre présente pratiquement le même comportement et ne change pas de nombre d'onde.



**Figure (III.20): Spectres FT-IR normalisés du PMMA et du SiP avant et après le dépôt par la méthode de spin-coating dans le domaine (1785-1600) cm<sup>-1</sup>.**

### 3<sup>ème</sup> domaine (1700-400) cm<sup>-1</sup> :

La figure (III.21) présente les spectres du PMMA et du SiP avant et après le dépôt par spin coating dans le domaine (1700-400) cm<sup>-1</sup>. Nous remarquons après déconvolution l'apparition d'un pic à 1082 cm<sup>-1</sup>, relatif à l'interaction de type Si-OR.



**Figure (III.21): Spectres FTIR du PMMA, du SiP après le dépôt par spin coating et ses pics élémentaires dans le domaine (1325-1000) cm<sup>-1</sup>.**

### **III.3.1.2. Caractérisation par MEB :**

#### **a. Dépôt à la tournette (spin coating):**

##### **a.1. Nanostructure SiP/PMMA/DMF :**

De façon complémentaire, nous avons procédé à l'observation de la surface des films par MEB. La figure (III.22) illustre la morphologie en surface du silicium poreux avec dépôt d'une solution PMMA dans le DMF par spin -coating.

Nous constatons que le dépôt se présente sous forme de grains qui sont pratiquement de la même taille, et qui sont distribués sur toute la surface du silicium poreux. Nous remarquons aussi, la dégradation du film polymérique déposé lors de l'utilisation d'un faisceau de plus grande énergie. La difficulté dans l'utilisation d'un MEB avec des polymères amorphes tels que le PMMA réside dans le fait que l'exposition au faisceau d'électrons peut endommager l'échantillon. Ceci s'explique par plusieurs phénomènes tels que les effets de radiation et les effets de chauffe.

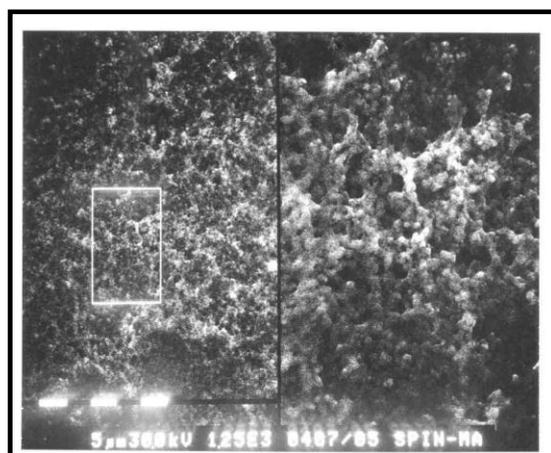
Certains polymères sont affectés par la lumière visible et il est impossible de les observer optiquement sans changer chimiquement l'échantillon. Or, dans un microscope électronique, pour un faisceau d'électrons de haute énergie, tous les matériaux organiques sont altérés [76,77]. Les électrons de hautes énergies dans les faisceaux de MEB transfèrent des dizaines d'électron volts d'énergie au site d'interaction. Ils peuvent ainsi même déplacer les noyaux atomiques de l'échantillon. Beaucoup de ces changements laissent la structure locale intacte et l'énergie est dissipée sous forme de chaleur, mais certains forment de nouvelles structures cassant les liaisons chimiques et en formant d'autres. Si un matériau est cristallin au départ, il peut devenir amorphe sous un faisceau d'électrons. Dans le cas du PMMA, une scission importante des liaisons des groupes ester et aussi de la chaîne principale se produit. Tous ces effets de chauffe et de radiation peuvent être minimisés par l'utilisation de tensions d'accélération plus faibles ( $< 5$  kV), ce qui génère le désavantage d'une distance de pénétration plus courte, mais préserve l'échantillon des effets dus à la radiation.



**Figure (III.22) : Observation au MEB du dépôt de PMMA dans la DMF par méthode de spin coating.**

**a.2. Nanostructure SiP/PMMA/THF :**

Nous observons, dans le cas du THF, que le dépôt du PMMA est sous forme de bâtonnets condensés distribués sur la surface de l'échantillon du silicium poreux. Cette conformation est observée généralement dans le cas des polymères dissout dans un bon solvant. La figure (III.23) montre la surface de l'échantillon du silicium poreux avec un dépôt d'une solution de PMMA dans le THF.



**Figure (III.23) : Observation au MEB du dépôt de PMMA dans le THF par méthode de spin coating.**

En effet, lorsque le polymère est en contact avec un volume de solvant, les chaînes polymériques subissent un phénomène de gonflement.

Par la suite, le solvant pénètre à l'intérieur du solide et permet aux chaînes macromoléculaires une dispersion complète et d'engendrer une solubilité.

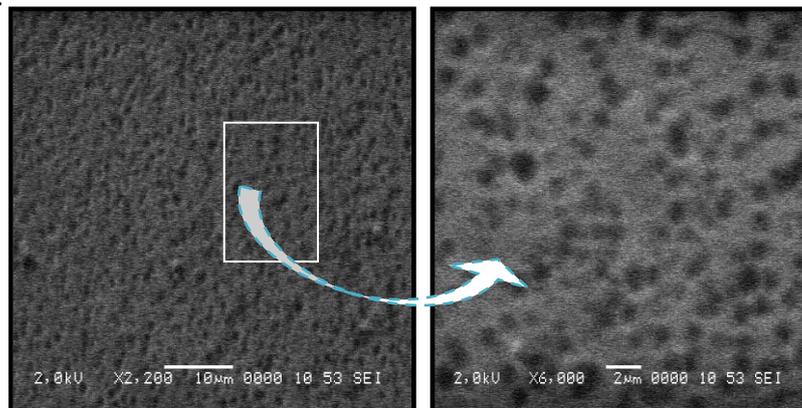
Les chaînes polymériques prennent une forme étalée sous forme de bâtonnet en contact d'un bon solvant qui solvate bien le polymère. Par ailleurs, elles prennent une forme enroulée ou une forme sphérique (pelote) en contact d'un solvant médiocre. Ce dernier, ne développant pas de fortes interactions avec le polymère ne permet pas par conséquent une bonne dissolution.

### **b. Dépôt par immersion (dip coating) :**

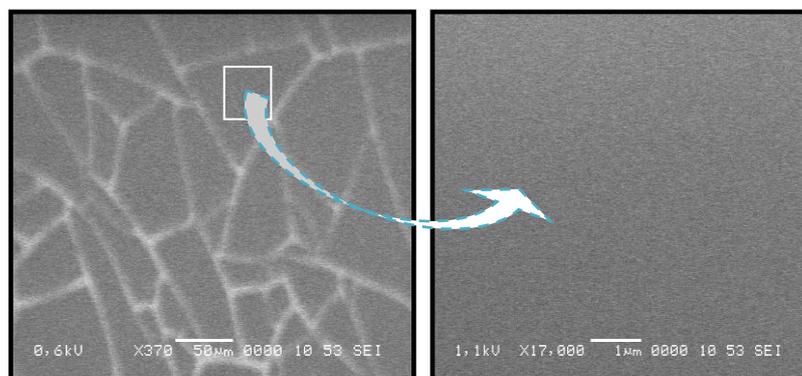
#### **b.1. Nanostructure SiP/PMMA/DMF :**

Les figures (III.24) et (III.25) montrent la surface d'un échantillon du SiP après immersion dans une solution du PMMA dans le DMF, sans et avec agitation ultrason, respectivement.

Nous remarquons que le dépôt du PMMA sans agitation présente une surface poreuse homogène sur toute la surface du silicium poreux (SiP). Par contre, dans le cas du dépôt avec agitation ultrasonique, nous observons des craquements sur toute la surface dus aux vibrations des ultrasons. Après, grossissement nous avons obtenu une image d'une surface homogène pas très nette à cause de la détérioration du film polymérique par l'effet de la chaleur du faisceau électronique.



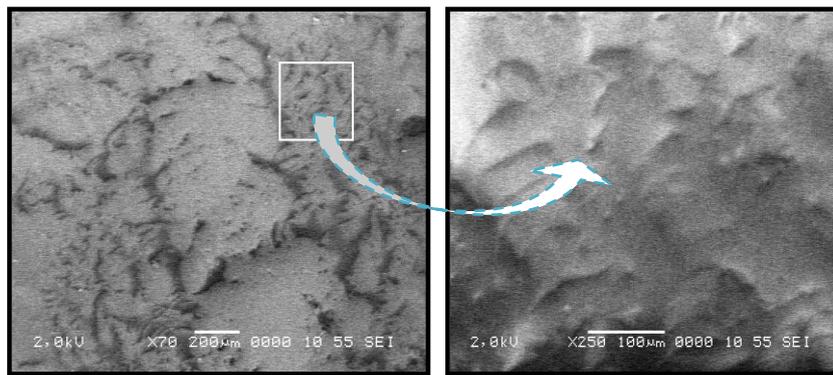
**Figure (III.24) : Observation au MEB du dépôt de PMMA dans la DMF par immersion sans agitation ultrason.**



**Figure (III.25) : Observation au MEB du dépôt de PMMA dans la DMF par immersion avec agitation ultrason.**

**c. Dépôt par étalement (spreading method):****c.1. Nanostructure SiP/PMMA/DMF:**

La morphologie en surface, du dépôt du PMMA dans du DMF par étalement, est présentée par la figure (III.26). Cette dernière montre clairement la présence d'une couche épaisse du polymère distribué sur la surface de notre substrat. Malheureusement, nous n'avons pas pu avoir une bonne résolution à cause de la dégradation du PMMA.

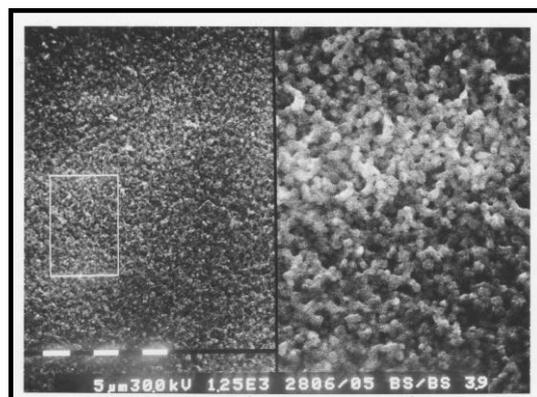


**Figure (III.26) : Observation au MEB du dépôt de PMMA dans le DMF par méthode d'étalement (spreading method).**

**c.2. Nanostructure SiP/PMMA/THF:**

Etant donné que le THF est considéré comme un bon solvant pour le polymère étudié, nous avons observé une conformation différente des chaînes polymériques tel qu'il est montré dans la figure (III.27).

Nous constatons que les chaînes polymériques dépendent considérablement de la nature du solvant et changent de conformation. Le PMMA prend la forme de petits bâtonnets superposés et nous pouvons constater les chaînes de polymères enchevêtrées.



**Figure (III.27) : Observation au MEB du dépôt de PMMA dans le THF par méthode d'étalement (spreading method).**

### III.3.1.3. Caractérisation par EDX :

#### a. Dépôt à la tournette (spin coating):

L'analyse EDX du dépôt de PMMA à la surface, réalisée au cours de l'observation de l'échantillon au MEB, montre que la couche observée est composée de plusieurs éléments (figure (III.28)).

En effet, le spectre EDX révèle trois pics qui correspondent aux différents éléments présents en surface (Si, C et O, ces deux derniers sont caractéristiques du polymère). L'intensité de ces pics reflète la quantité de ces éléments présents en surface (Si (36.05%), C (22.69%) et O (41.26%)). Ainsi, nous pouvons conclure que le polymère existe en surface du silicium poreux sachant que le PMMA répond à la formule brute  $C_5H_8O$ .

Etant donné que nous avons démontré par FT-IR la présence de l'oxyde en surface du silicium poreux, ceci implique que la présence du pic relatif à l'oxygène n'est pas caractéristique seulement du polymère mais aussi de l'oxyde.

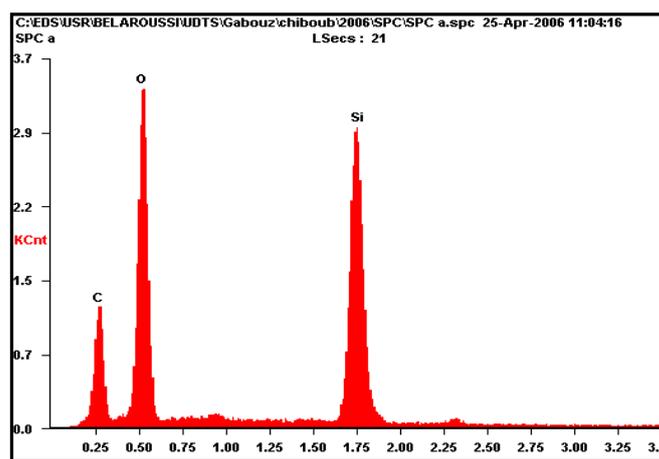
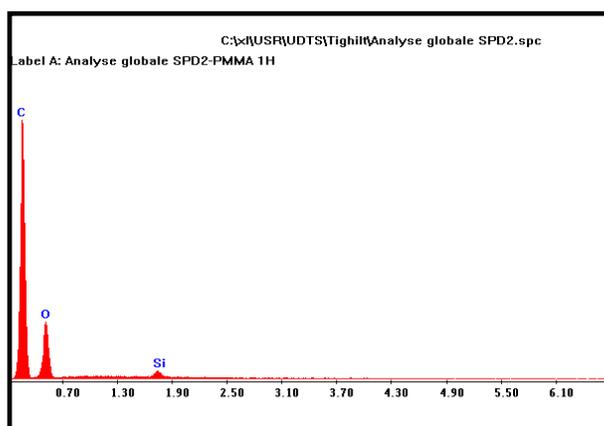


Figure (III.28) : Analyse EDX du dépôt du PMMA dans la DMF par méthode de spin coating.

#### b. Dépôt par immersion (dip coating) :

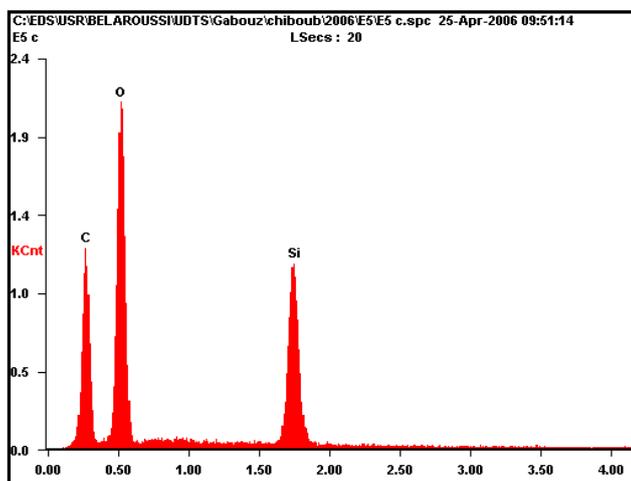
L'analyse élémentaire EDX (figure (III.29)) par cette méthode, confirme la présence des trois éléments en surface avec la prédominance du carbone. Ceci montre que le polymère existe sur la surface de l'échantillon, ces résultats sont en accord avec les résultats du MEB et FTIR.



**Figure (III.29) : Analyse EDX du dépôt du PMMA dans la DMF par immersion sans agitation à ultrason.**

Un cas similaire a été observé, dans le cas du dépôt avec agitation. Le spectre révèle un pourcentage de carbone moins élevé (Si (23.57%), C (31.24%) et O (45.19%)). La figure (III.30) illustre l'analyse du dépôt du PMMA par immersion avec agitation ultrason.

Nous pouvons conclure par cette technique, l'existence d'un film très mince du polymère PMMA à la surface qui laisse apparaître le pic relative au silicium.

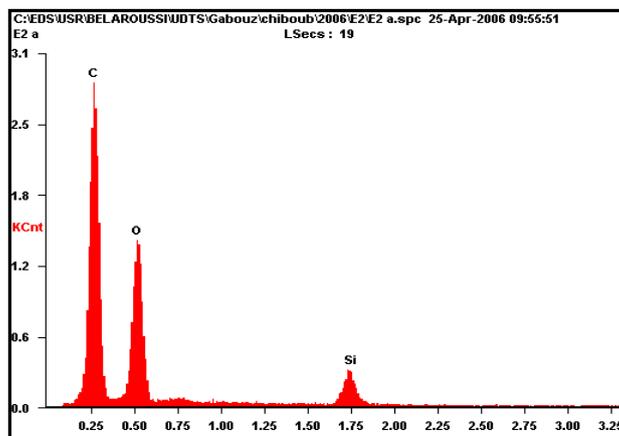


**Figure (III.30) : Analyse EDX du dépôt du PMMA dans la DMF par immersion avec agitation à ultrason.**

**a. Dépôt par étalement (spreading method):**

La figure (II.31) obtenue par analyse EDX montre l'existence aussi du polymère à la surface du silicium poreux. Donc la surface de l'échantillon est principalement composée de C (55.29%), O (38.10%) et Si (6.61%). Ainsi, le pic de très faible intensité correspond au silicium présent au dessous de la couche de poly méthacrylate de méthyle déposée.

Cette technique corrobore les résultats obtenus par MEB, et confirme l'existence d'un film épais de polymère à la surface de l'échantillon du silicium poreux.



**Figure (III.31) : Analyse EDX du dépôt du PMMA dans la DMF Par étalement (spreading method).**

### **III.3.2. Etude du dépôt du poly (styrène) sur du silicium poreux:**

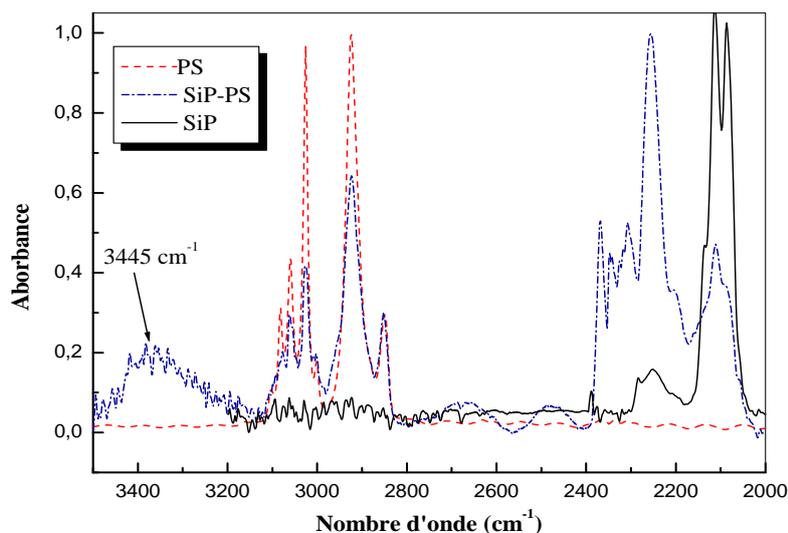
#### **III.3.2.1. Caractérisation par FT-IR :**

Dans le cas du dépôt du poly styrène (PS) sur du silicium poreux (SiP), l'étude par spectroscopie FT-IR a été menée dans deux domaines sensibles aux différents pics élémentaires du PS et aux nouvelles interactions susceptibles d'avoir lieu. Les modifications observées dans les spectres infra-rouge après greffage dénotent clairement la présence du PS sur la surface du SiP.

##### **a. Dépôt à la tournette (spin coating) :**

###### **1<sup>er</sup> domaine (3500-2000) cm<sup>-1</sup> :**

A partir de la figure (III.32), nous remarquons l'apparition de nouveaux pics dans la région des 3100-3000 cm<sup>-1</sup> attribuées aux vibrations d'élongations des groupements =C-H aromatique. Aussi, nous distinguons clairement les deux bandes intenses à 2926 et 2853 cm<sup>-1</sup> relatives aux groupements méthylène du PS. Ceci est une confirmation du dépôt du polystyrène à la surface du silicium poreux.



**Figure (III.32): Spectres FTIR du PS, du SiP après le dépôt par spin coating dans le domaine (3500-2000)  $\text{cm}^{-1}$ .**

A cet effet, un nouveau pic situé à  $3445 \text{ cm}^{-1}$  observé, est attribué aux interactions spécifiques de type liaisons hydrogène développées entre les unités acides et les électrons  $\pi$  du cycle aromatique phénylique [78]. Nous remarquons aussi une atténuation considérable de la bande caractéristique aux Si-Hx.

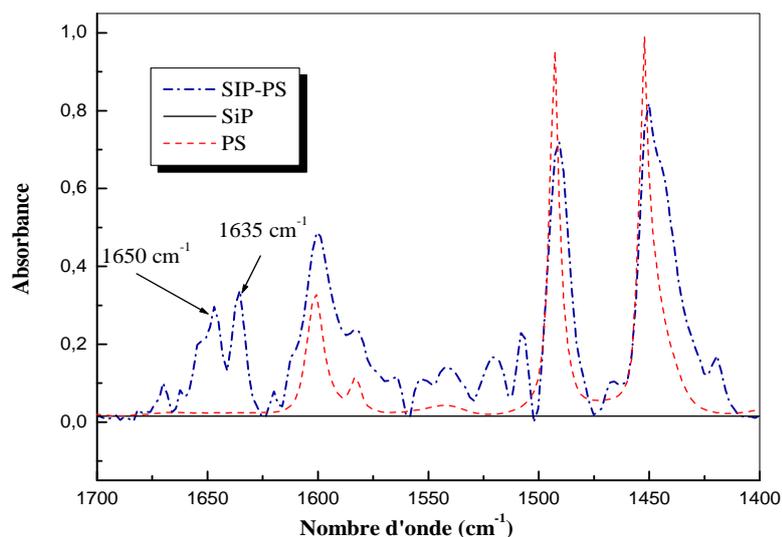
#### **2<sup>ème</sup> domaine (1700-1400) $\text{cm}^{-1}$ :**

Etant donné que les chaînes macromoléculaires du PS dépendent considérablement de la nature du solvant. Ce dernier, possédant des sites donneurs ou accepteurs de protons, peut modifier le comportement thermodynamique des polymères et envisager d'autres modes d'associations en développant des interactions de type substrat SiP/ solvant.

Dans le cas du diméthyl formamide (DMF), la présence du doublet de l'oxygène, du groupement carboxylique de l'amide libre qui apparaît à  $1650 \text{ cm}^{-1}$ , lui confère un caractère basique.

En effet, les molécules de solvant rentrent en compétition avec le poly (styrène) PS pour former des liaisons hydrogène avec les hydroxyles de la surface du silicium poreux.

La figure (III.33) présente les spectres FT-IR normalisés du PS et du SiP avant et après le dépôt par spin coating dans le domaine (1700-1400)  $\text{cm}^{-1}$ . Nous observons un nouveau pic localisé à  $1635 \text{ cm}^{-1}$  attribué au groupement amide du solvant associé aux hydroxyles existant à la surface du silicium poreux.

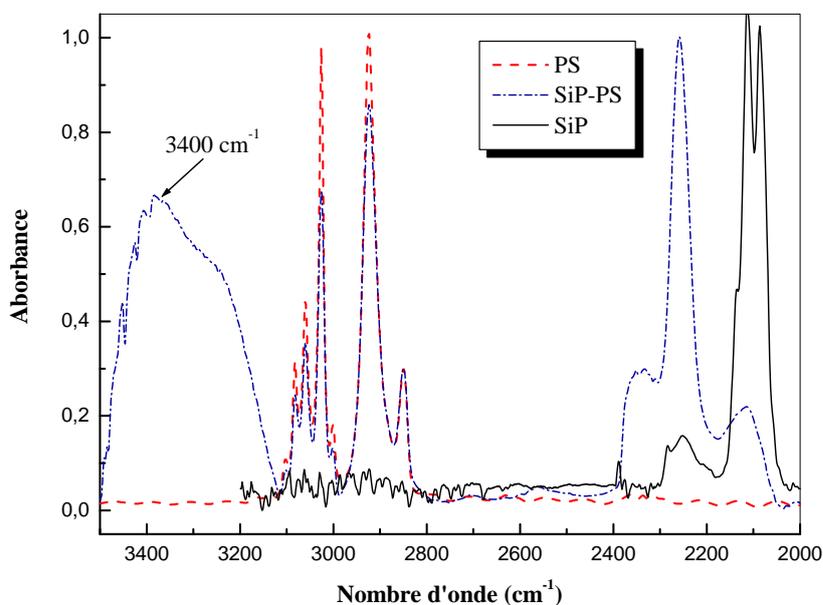


**Figure(III.33): Spectres FT-IR normalisés du PS et du SiP avant et après le dépôt par la méthode de spin coating dans le domaine (1700-1400)  $\text{cm}^{-1}$ .**

**b. Dépôt par étalement (spreading method):**

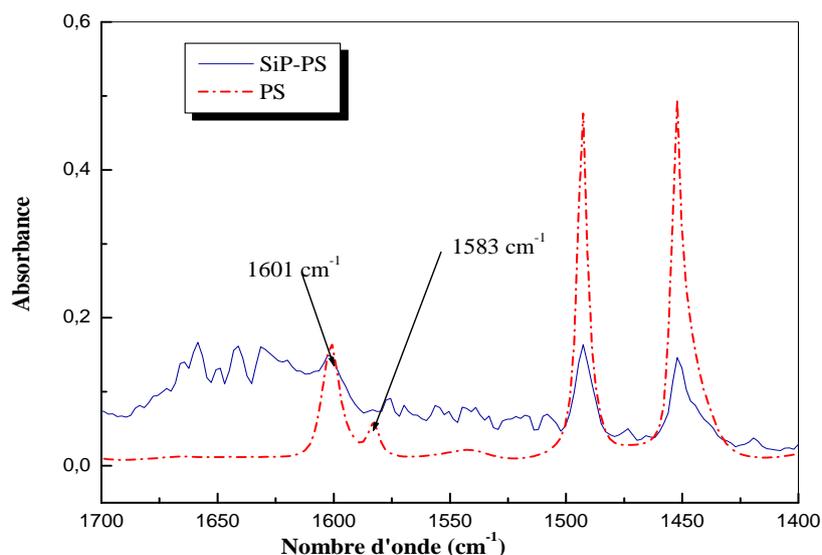
**✚ 1<sup>er</sup> domaine (3500-2000)  $\text{cm}^{-1}$ :**

La Figure (III.34) illustre les spectres FTIR du PS et du SiP avant et après le dépôt par étalement dans le domaine (3500-2000)  $\text{cm}^{-1}$ . Le dépôt du polystyrène entraîne l'apparition des nouvelles bandes entre 2853 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  et une large bande à 3445  $\text{cm}^{-1}$  liée aux interactions hydrogène développées avec la surface du silicium poreux



**Figure (III.34): Spectres FTIR du PS et du SiP avant et après le dépôt par étalement dans le domaine (3500-2000)  $\text{cm}^{-1}$ .**

✚ 2<sup>ème</sup> domaine (1700-1400) cm<sup>-1</sup> :



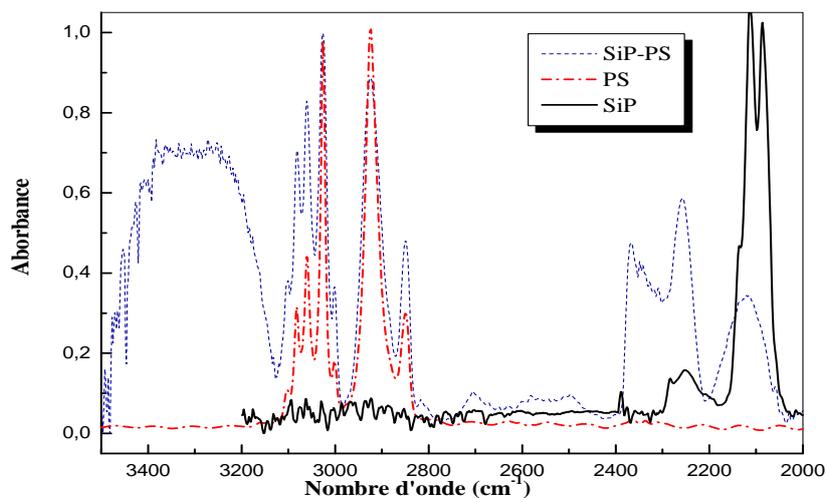
**Figure (III.35): Spectres FTIR du PS avant et après le dépôt par étalement dans le domaine (1700-1400) cm<sup>-1</sup>.**

Les bandes, caractéristiques de la vibration des groupements C=C, centrées à 1601, 1583, 1490 et 1450 cm<sup>-1</sup> après le dépôt du polymère PS (figure (III.35)) sont observées. Ceci est une évidence de l'existence du polystyrène à la surface de l'échantillon SiP.

**c. Dépôt par immersion (dip coating) :**

✚ 1<sup>er</sup> domaine (3500-2000) cm<sup>-1</sup> :

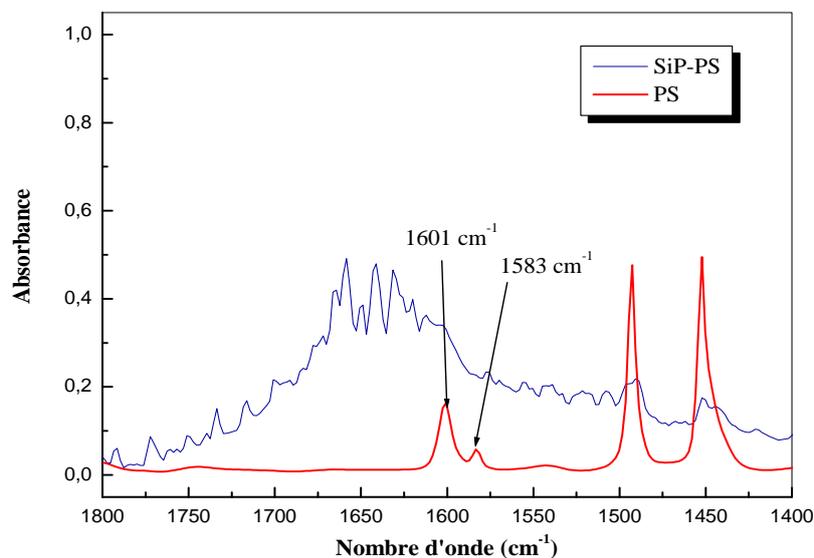
Comme les autres méthodes de dépôt, la méthode par immersion donne lieu à un dépôt de PS caractérisé par les différentes bandes, illustré dans la figure (III.36).



**Figure (III.36): Spectres FTIR du PS et du SiP après le dépôt par immersion dans le domaine (3500-2000) cm<sup>-1</sup>.**

### **2<sup>ème</sup> domaine (1700-1400) cm<sup>-1</sup> :**

La Figure (III.37) illustre les spectres FTIR du PS avant et après le dépôt par étalement dans le domaine (1700-1400) cm<sup>-1</sup>. Nous constatons l'apparition de la bande à 1650 cm<sup>-1</sup> relative au solvant même après séchage de l'échantillon pendant plusieurs jours. Ce phénomène est dû à la conformation des chaînes polymériques qui piègent les molécules du solvant le (DMF).



**Figure (III.37): Spectres FTIR du PS avant et après le dépôt par immersion dans le domaine (1700-1400) cm<sup>-1</sup>.**

### **III.3.2.2. Caractérisation par MEB :**

#### **a. Dépôt à la tournette (spin coating):**

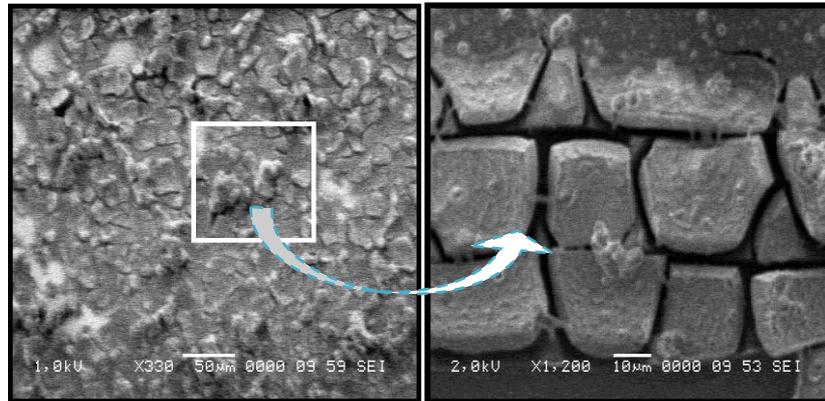
##### **a.1. Nanostructure SiP/PS/DMF :**

Cette méthode présente aussi un dépôt d'une couche dense sur toute la surface du silicium poreux mais non homogène. L'observation à fort grossissement de la surface montre la présence d'amas indiquant la non uniformité du dépôt.

La figure (III.38) illustre la morphologie de la surface d'un échantillon de silicium poreux avec dépôt du polystyrène (PS) par la méthode de spin coating.

A partir de cette photo, nous pouvons observer clairement la formation des bulles qui montrent le début de la détérioration du PS, déposé sur le silicium poreux, sous l'effet de la chaleur émise lors du bombardement électronique.

L'énergie absorbée par l'échantillon produit localement de la chaleur proportionnelle au courant du faisceau, ce qui correspond à une élévation de température de 30 à 90 °C, à noter que dans le cas du PS utilisé, la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) se situe entre 90 et 120°C.



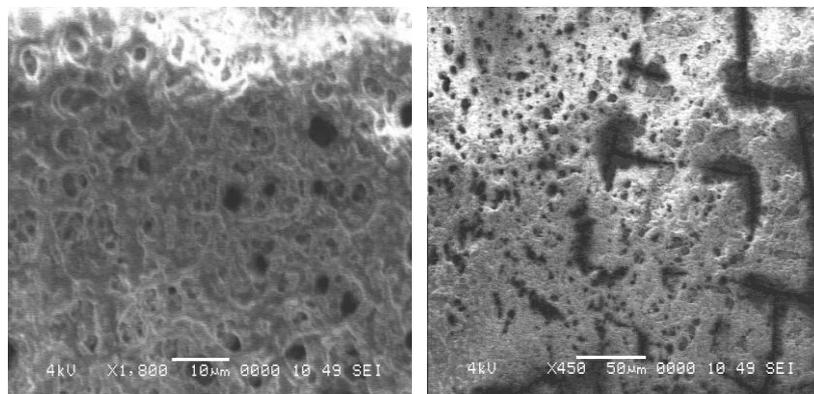
**Figure (III.38) : Observation au MEB du dépôt de PS dans la DMF par méthode de spin coating.**

**b. Dépôt par étalement (spreading method):**

**b.1. Nanostructure SiP/PS/DMF :**

La figure (III.39) illustre la morphologie de la surface d'une nanostructure hybride silicium poreux/ polystyrène par la méthode d'étalement.

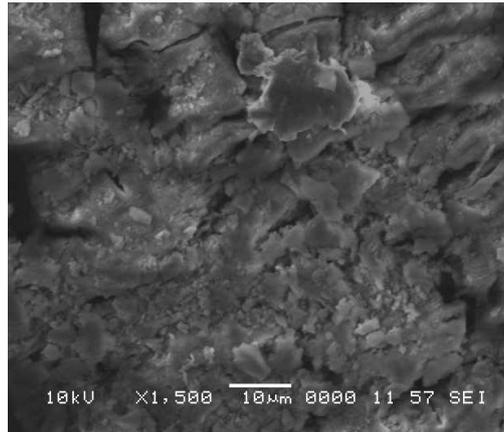
Nous observons un dépôt poreux sur toute la surface de la nanostructure qui est assez uniforme avec une bonne régularité [79].



**Figure (III.39) : Observation au MEB du dépôt de PS dans la DMF par étalement.**

**c. Dépôt par immersion (dip coating) :****c.1. Nanostructure SiP/PS/DMF :**

La figure (III.40) représente la micrographie MEB d'une surface de silicium poreux modifiée par du polystyrène par immersion dans une solution de polystyrène /DMF. Il apparait clairement que le dépôt est assez dense, non uniforme sur toute la surface de la nanostructure avec apparition de craquements.



**Figure (III.40) : Observation au MEB du dépôt de PS dans la DMF par immersion.**

## CONCLUSION

Lors de cette étude, nous avons décrit de nouvelle méthodologie de fonctionnalisation du silicium poreux et d'élaboration des nanostructures hybrides SiP/PMMA et SiP/PS.

- Le silicium obtenu est nanoporeux avec une taille de pores de l'ordre de 2-5 nm et l'épaisseur des couches est de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ .
- Les couches du silicium poreux obtenues sont homogènes.
- la morphologie de la surface dépend de la nature du polymère, la nature du solvant et la méthode de dépôt.
- D'une manière générale, les dépôts du PMMA et du PS sur le SiP réalisés par spin coating ne sont pas homogènes. Quel que soit le volume utilisé, le temps de rotation, la vitesse ou l'accélération, le dépôt obtenu a tendance à se localiser sur une partie du substrat ce qui révèle une difficulté de la solution à mouiller le substrat.
- Nous retiendrons notamment dans ce travail les problèmes liés au caractère isolant des polymères ou à la détérioration des échantillons sous l'effet du faisceau MEB.
- Le greffage du PMMA et du PS sur du SiP conduit à une oxydation importante de la surface des nanostructures.
- L'oxyde formé rentre en compétition et empêche le greffage covalent de type Si-C des chaînes polymériques.
- le PMMA et le PS développent des interactions de types liaisons hydrogènes avec l'hydroxyle de la surface du silicium poreux. Cette liaison est énergétiquement beaucoup plus faible qu'une liaison covalente.

A partir de ces résultats, nous avons déduit que ces méthodes de dépôt ne remplissent pas les conditions requises pour la réalisation un bon capteur, nous avons donc opté pour une autre méthode de greffage à savoir la voltammétrie cyclique sera étudiée dans la deuxième partie de thèse.

## Références bibliographiques

- [1] F.-K. Liu, S.-Y. Hsieh, F.-H. Ko, and T.-C. Chu, Synthesis of gold/ poly(methyl methacrylate) hybrid nanocomposites, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 231(1-3),31, (2003).
- [2] Y. Sun, Y. Liu, G. zhao, X. Zhou, Q. Zhang, and Y. Deng, Controlled formation of Ag/poly(methyl-methacrylate) thin films by RAFT technique for optical switcher, *Materials Chemistry and Physics*, 111(2-3), 301, (2008).
- [3] F. El Haber and G. Froyer, Transparent polymers and embedding nanoparticles for Xrays attenuation, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 43(3), 283, (2008).
- [4] T. Ding, H. Wang, S. Xu, J-J. Zhu, Sonochemical synthesis and characterizations of monodispersed PbSe nanocrystals in polymer solvent, *journal of crystal growth*, V.235, 517-522, (2002).
- [5] B. Khennaoui, Etude, synthèse et obtention de matériaux Composites à partir de Cellulose de Polyacrylamide et de Polystyrène, Thèse de Magister, Faculté des Sciences, Université Mentouri Constantine, (2009).
- [6] L. Bousse, N.F.de Rooij, P.Bergveld, Operation of Chemically Sensitive Field-Effect Sensor as a function of the Insulator-Electrolyte Interface, *IEEE Trans.Electron Devices ED-30*, Pages 1263-1270, (1983).
- [7] A. Amari, Etude de la réponse au pH de structures micro-electroniques a membranes de nitrure de silicium fabriqué par LPCVD, Thèse de doctorat de l'UPS de Toulouse, (1984).
- [8] A.J.Bard, L.R.Faulkner, *Electrochimie, principes, méthodes et application*, Masson, (1983).
- [9] B. Torbiero, Développement de microcapteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide, thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, (2006).
- [10] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Edition John Wiley and Sons, New York, (1981).
- [11] A. Uhler, *Electronics Shaping of Germanium and Silicon*, *Bell Syst. Tech. J*, 35, 333-346, (1956).
- [12] M. J. J. Theunissen, Etch channel formation during anodic dissolution of n- type silicon in aqueous hydrofluoric acid, *J. Electrochem.Soc*, 119, 351-360, (1972).
- [13] R. Memming, G. Schwandt, Potential distribution and formation of surface states at the silicon-electrolyte interface, *Surface Science*, 4109, 97-110, (1966).

- [14] K. Barla, R. Herino, and G. Bomchil, Stress in oxidized porous silicon layers, *Appl. Phys. Lett*, 59, 439-441, (1986).
- [15] G. Bomchil, A. Halimaoui. and R. Herino, Porous silicon: the material and its applications in silicon- on-insulator technologies, *Appl. Surf. Sci*, 41, 604-613, (1989).
- [16] L. T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Appl. Phys. Lett*, 57, 1046- 1048, (1990).
- [17] R. E. Hummel, A. Morrone, S. Chang, The origin of photoluminescence in the silicon, *J. Appl. Phys*, 63, 2771- 2789, (1993).
- [18] D. Dimova-Malinovska, M. Sendova-Vassileva, N. Tzenov, M. Kamenova, Preparation of thin silicon layers by stain etching, *Thin solid films*, 12, 297-313, (1997).
- [19] R. L. Smith, S. D. Collins, Porous silicon formation mechanisms, *J. Appl. Phys*, 71, 7-9, (1992).
- [20] V. Lehmann, U. Gösele, Porous Silicon formation: a quantum wire effect, *Applied Physics Letters*, 58, 856-858, (1991).
- [21] R. L. Smith, S. F. Chuang, S. D. Collins, Porous silicon morphologies and formation mechanism, *Sensors and Actuator*, 21, 825-829, (1990).
- [22] G. Lerondel, Propagation de la lumière dans le silicium poreux. Application à la photonique, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I, (1997).
- [23] S. Kivelson, Electron hopping in a soliton band: Conduction in lightly doped  $(\text{CH})_x$ , *Phys. Rev*, 25, 3798-382, (1982).
- [24] R. M. Mehra, V. Agarwal, V. K. Jain, P. C. Mathur. Influence of anodisation time, current density and electrolyte concentration on the photoconductivity spectra of porous silicon, *Thin Solid Films*, 315, 281- 285, (1998).
- [25] Y. H. Seo, K. S. Nahm, H. I. Jeon, E. K. Suh, Y. H. Lee, H. J. Lee. Light emitting mechanism and pore size control of porous silicon layers. *Journal of the Korean Physical Society*, 28, 75-79, (1995).
- [26] F. Ronker, J. W. Schultze, Electrochemical aspect of porous silicon formation, *Journal of Porous Material*, 7, 11-16, (2000).
- [27] P. Vitanov, M. Delibasheva, E. Goranova, C. Angelov, V. Dimov, Structure and morphological studies of thin porous silicon Layers, 58, 351-357, (2000).
- [28] V. Lehman, H. Föll, Formation Mechanism and properties of Electrochemically etched trenches in n-Type Silicon. *Journal of Electrochemical Society*, 137, 653-659, (1990).
- [29] V. Lehman, F. Hofmann, F. Möller, U. Gruning, Porous Silicon: A surface effect, *Thin solid films*, 255, 20-22, (1995).

- [30] D. J. Blackwood , Y. Zhang, The effect of etching temperature on the photoluminescence emitted from, and the morphology of p-type porous silicon, *Electrochemical Acta*, 48, 623-630, (2003).
- [31] M. Lipinski , P. Panek, E. Bel Towska, H. Czternastek, Reduction of surface reflectivity by using double porous silicon layers. *Materials Science and Engineering*, 101, 297-299, (2003).
- [32] M. Thönissen, M. G. Berger, R. Arens-Fischer, O. Glück, M. Krüger, H. Lüth, Illumination-assisted formation of porous silicon, *Thin Solid Films*, 276, 21-24, (1996).
- [33] A. Pascual, J. F. Fernandez, C. R. Sanchez, S. Manotas, F. Agulló-Rueda, Structural Characteristics of p-Type Porous Silicon and their Relation to the Nucleation and Growth of Pores. *Journal of Porous Materials*, 99, 57–66, (2002).
- [34] S. Setzu, Réalisation et étude de structures a modulation d'indice optique en silicium poreux. Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier, Grenoble I, (1999).
- [35] G. M. O'Halloran, M. Kuhl, P. J. Trimp, P. J. French. The effect of additives on the absorption properties of porous silicon. *Sensors and Actuators*, 61, 415-420, (1997).
- [36] S. Quaoizala, Epitaxie en phase vapeur de silicium sur silicium mésoporeux pour report sur substrats économiques et application photovoltaïque bas coût, Thèse de doctorat, Institut National des sciences appliquées de Lyon, (2003).
- [37] V. Lehman, R. Stengl, A. Luigart, The morphology and electrochemical mechanism of mesoporous silicon, *Mat. Sci. & Eng*, 69, 11-22, (2000).
- [38] S. M. Sze, *VLSI Technology*, Edition McGraw-Hill International, Singapore, (1988).
- [39] L. Pavesi, Porous Silicon Based Light Emitting Diodes: A Progress Report. *Phys. Stat. Sol*, 165, 91-97, (1998).
- [40] Z. Gaburro, P. Bellutti, L. Pavesi, CMOS Fabrication of a light Emitting Diode Based on Silicon/Porous Silicon Heterojunction, *Phys. Stat. Sol*, 182, 407-412, (2000).
- [41] K. Molnar, T. Mohacsy, M. Adam, I. Barsony. Porous silicon light emitting diodes-mechanisms in the operation. *Optical Materials*, 17, 111- 116, (2001).
- [42] C. Sanchez, F. Ribot. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, *New J.Chem*, 18, 1007-1047, (1994).
- [43] R. F. Lane et A. T. Hubbard, Introduction to Modified Electrodes, *J. Phys. Chem*, 77, 1401, (1973).
- [44] J. P. Evan, The Electrochemistry of Conducting Polymers. *Advances in Electrochemical, Science and Engineering*, 1, 75, (1990).

- [45] S. Rabaste, Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu<sup>3+</sup> et aux nanocristaux-semiconducteurs de CdSe, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon1, (2003).
- [46] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Shunk and C. S. Asheley, Macroporous Morphology of the Titania Films Prepared by a Sol-Gel Dip-Coating Method from the System Containing Poly(Ethylene Glycol). I. Effect of Humidity, *J. Ceram. Soc, Japan*, (1991).
- [47] Z. Yu, J. Hwu, Y. Liu, G. Gauzner, K. Lee and D. Kuo, Study of spin-coated resist coverage on nanoscale topography using spectroscopic ellipsometry, *J. App. Phy*, 110, 1 (2011).
- [48] Bing Xia, Shou-Jun Xiao, Jing Wang, Dong-Jie Guo, Stability improvement of porous silicon surface structures by grafting polydimethylsiloxane polymer monolayers, *Thin Solid Films* 474, 306-308, (2005).
- [49] H. A. Lopez et al. Tunability of the photoluminescence in porous silicon due to different polymer dielectric environments, *Journal of Luminescence* 80, 116, (1999).
- [50] R. Hérino, Nanocomposite materials from porous silicon, *Materiels Science and Engeneering*, B69, 71, (2000).
- [51] J. Charlier, Electropolymerized poly-4-vinylpyridine for removal of copper from wastewater, Thèse de Doctorat, Univ. Pierre et marie curie –parisIV, (2003).
- [52] M. Gettings, F. S. Baker, A. J. Kinloch, Use of auger and x-ray photoelectron spectroscopy to study the locus of failure of structural adhesive joints, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 2375, (1977).
- [53] S. Kranias, C. Bureau, D. P. Chong, V. Brenner, I. George, P. Viel, G. Lécayon, Evidencing Intermolecular Effects with Core-Level Photoelectron Spectroscopy via the Accurate Density Functional Calculation of Core–Electron Binding Energies on Model Systems:  $\gamma$ -APS as a Test, *J. Phys. Chem. B*, 101, 10254, (1997).
- [54] I. George, P. Viel, C. Bureau, J. Suski, G. Lécayon, Study of the silicon/gamma-APS/Pyralin assembly interfaces by x-ray photoelectron spectroscopy, *Surf. Interf. Anal.*, 24, 774, (1996).
- [55] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Handbook of Sol-Gel Science and Technology Processing Characterization and Application*, Sol Gel Sci, Phys and Chem of Sol-Gel, Processing, Academic Press, San Diego, (1990).
- [56] A. G. Murillo et Carrillo-Romo, Elaboration, propriétés structurales, optiques et spectroscopiques de films sol-gel scintillants de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopés Eu<sup>3+</sup>, Thèse de doctorat, (2002).

- [57] A. Malikauks, Chemical deposition of conducting polymers , *Polymer* 42, I.9, 3957-3972, (2001).
- [58] K. Doudi, Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie sol-gel : potentialité pour la réalisation d'électrode, thèse de doctorat, université Claude Bernard, Lyon1, (2002).
- [59] P. Gupta, V. B. Colvin, S. M. George. Hydrogen desorption kinetics from monohydride and dihydride species on silicon surfaces, *Phys. Rev. B.*, Vol. 37, 8234, (1988).
- [60] V. A. Burrows, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari, S. B. Christman. Infrared spectroscopy of Si(111) surfaces after HF treatment: Hydrogen termination and surface morphology, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 53, 998, (1988).
- [61] R. A. Venkateswara, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel. In Situ Fourier-Transform Electromodulated Infrared Study of Porous Silicon Formation: Evidence for Solvent Effects on the Vibrational Linewidths, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, 153, (1991).
- [62] R. Dietrich, J. Grobe, H.Feld., In-situ FT-IR Studies of Porous Silicon Surface Reactions, *J. Molec. Struc.*, Vol. 349, 109, (1995).
- [63] N. Errien et al., Electrochemical growth of poly(3- odecylthiophene) into porous silicon: a nanocomposite with tubes or wires, *Materials Science and Engineering B100*, 259\_ 262, (2003).
- [64] Davide Dattilo, Lidia Armelao, Michele Maggini, Giovanni Fois, and Giampaolo Mistura, Wetting Behavior of Porous Silicon Surfaces Functionalized with a 3Fulleropyrrolidine, *Langmuir*, 22, 8766, (2006).
- [65] Namyong Y. Kim and Paul E. Laibinis, Improved Polypyrrole/Silicon Junctions by Surface Modification of Hydrogen-Terminated Silicon Using Organolithium Reagents, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 7162, (1999).
- [66] Lakshmi Sharma, Tatsumi Kimura, FT-IR investigation into the miscible interactions in new materials for optical devices, *Polym. Adv. Technol.*, 14, 394, (2003).
- [67] Lakshmi Sharma, Tatsumi Kimura, Hiro Matsuda, Investigation into new materials for optical devices: the miscibility and solvent effects of azobenzene derivative blends, *Polym. Adv. Technol.*, 13, 452, (2002).
- [68] Lakshmi Sharma, Toshio Matsuoka, Tatsumi Kimura, Hiro Matsuda, Investigation into the surface relief grating mechanism via XPS in new azobenzene based optical material, *Polym. Adv. Technol.*, 13, 483, (2002).

- [69] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, "The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules", Academic Press, San Diego, (1991).
- [70] cohen- addad J.P., papier E, adsorption on silica surfaces, New-York : Marcel Dekker, 621-643, (2000).
- [71] Jae. Hee. Song and Michael. J. Sailor, Reaction of Photoluminescent Porous Silicon Surfaces with Lithium Reagents To Form Silicon–Carbon Bound Surface Species, *Inorg. Chem.* Vol.38, N°.7, 1499, (1999).
- [72] Jae. Hee. Song and Michael. J. Sailor, Dimethyl Sulfoxide as a Mild Oxidizing Agent for Porous Silicon and Its Effect on Photoluminescence, *Inorg. Chem.* Vol.37, N°.13, (1998).
- [73] Jae. Hee. Song and Michael. J. Sailor, Functionalization of Nanocrystalline Porous Silicon Surfaces with Aryllithium Reagents: Formation of Silicon–Carbon Bonds by Cleavage of Silicon–Silicon Bonds, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.120, 2376-2381, (1998).
- [74] M. A. Hory, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, F. Gaspard, I. Mihalcescu, covalent immobilization of proteins for biomaterial and biosensing applications, *J. C. Vial, Thin. Solid. Films*, 225, 200-203, (1995).
- [75] F-Z. Tighilt, N. Gabouze, S. Sam, S. Belhousse and K. Beldjilali, Morphology and specific interaction of PMMA coating with the surface of porous silicon, *Surface Science* 601, 4217–4221, (2007).
- [76] D L Vezie, EL Thomas and W W Adams, Low-voltage, high-resolution scanning electron microscopy: a new characterization technique for polymer morphology, *Polymer*, 36(9), 1761-1779, (1995).
- [77] D C Martin and E L Thomas, Experimental high-resolution electron microscopy of polymers, *Polymer*, 36(9), 1743-1759, (1995).
- [78] W.H. JO, C.A. Cruz and D.R. Paul, *J. Polym. Sci: Part B, Polym. Physics*, 27,1077, (1989).
- [79] F-Z. Tighilt, N. Belhaneche-bensemra, and N. Gabouze, Study of Polystyrene Film Coating on the Surface of Porous Silicon, *Physica Status Solidi C*, 5, No. 12, 3698–3700, (2008).

## **Partie II :**

**Modification de la surface du  
silicium poreux par le polypyrrole :  
application capteur de gaz**

# PARTIE II

## Modification de la surface du silicium poreux par le polypyrrole : application capteur de gaz

---

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>75</b>
--------------------------	-----------

---

### CHAPITRE I :

---

#### Etude Bibliographique

<b>I.1. Les polymères conducteurs.....</b>	<b>76</b>
I.1.1. Classification des polymères conducteurs.....	77
I.1.2. Mécanisme de conduction des polymères conducteurs.....	78
I.1.3. Applications des polymères conducteurs.....	78
I.1.4. Le polypyrrole.....	79
I.1.4.1. Structure du polypyrrole.....	79
I.1.4.2. Choix du matériau.....	80
I.1.4.3. Mécanisme de conduction.....	81
I.1.4.4. Synthèse du polypyrrole.....	81
I.1.4.5. Type d'enchaînement du polypyrrole.....	83
I.1.4.6. Principe du dopage.....	83
I.1.4.7. Mécanisme de polymérisation.....	85
I.1.4.8. Solubilité de polypyrrole.....	85
I.1.4.9. Principales applications du polypyrrole.....	86
I.1.4.10. Dépôt du polypyrrole par voie électrochimique (électrodéposition).....	86
<b>I.2. Capteurs de gaz.....</b>	<b>88</b>
I.2.1. Etat de l'art.....	88
I.2.2. Définition d'un capteur.....	88
I.2.3. Les différents types de capteurs de gaz et leurs applications.....	89

I.2.4. Capteurs à base de silicium poreux.....	89
I.2.5. Performances d'un capteur.....	90
1.2.6. Phénomène mis en jeu pour la détection gazeuse.....	92

## **CHAPITRE II :**

---

### **Méthodologie Expérimentale**

<b>II.1.Produits utilisés.....</b>	<b>93</b>
<b>II.2.Préparation du substrat.....</b>	<b>93</b>
<b>II.3.Modification de la surface du SiP.....</b>	<b>94</b>
II.3.1.Greffage et électropolymérisation du pyrrole sur le SiP.....	94
II.3.2.Greffage et électropolymérisation du pyrrole sur le SiP oxydé.....	94
<b>II.4.Caractérisations.....</b>	<b>94</b>
II.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	94
II.4.2. Microscope électronique à balayage.....	95
II.4.3.Caractérisation par la méthode des quatre pointes.....	95
<b>II.5.Caractérisations électriques du capteur.....</b>	<b>95</b>

## **CHAPITRE III :**

---

### **Résultats et Discussions**

<b>III.1.Etude électrochimique.....</b>	<b>97</b>
III.1.1.Électropolymérisation du pyrrole sur du silicium poreux.....	97
III.1.2.Électropolymérisation du pyrrole sur du silicium poreux oxydé.....	100
III.1.3. Influence de la concentration du monomère.....	101
<b>III.2.Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....</b>	<b>102</b>
III.2.1.Spectre FT-IR du silicium poreux.....	102
III.2.2.Spectre FT-IR du polypyrrole (PPy).....	103
III.2.3.Spectre FT-IR de la structure (SiP/PPy).....	104
III.2.4.Spectre FT-IR du silicium poreux oxydé.....	108

III.2.5.Spectre FT-IR de la structure (SiP oxydé/PPy).....	109
III.2.6. Influence de la concentration.....	110
<b>III.3.Analyse par microscope électronique à balayage.....</b>	<b>111</b>
III.3.1.Microscopie électronique à balayage du silicium poreux.....	111
III.3.2. Microscopie électronique à balayage du SiP/PPy.....	111
III.3.3. Microscopie électronique à balayage du silicium poreux oxydé.....	113
III.3.4.Microscopie électronique à balayage et analyse élémentaire (EDX) du SiP oxydé / PPy.....	113
<b>III.4.Caractérisation par la méthode des quatre pointes.....</b>	<b>115</b>
<b>III.5.Application des structures SiP/PPy et SiP oxydé/PPy comme capteurs de gaz.....</b>	<b>115</b>
III.5.1. Caractérisations électriques de la structure SiP/PPy.....	115
III.5.1.1. Caractérisation courant-tension I(V).....	116
III.5.1.2. Caractérisation courant-temps I (t).....	118
III.5.2.Caractérisations électriques de la structure SiP oxydé/PPy.....	120
III.5.2.1 Caractérisation courant-tension I (V).....	120
III.5.2.2. Caractérisation I (t).....	121
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>123</b>
<b>REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>124</b>

## Introduction

Les préoccupations actuelles de protection de l'environnement se focalisent sur la qualité de l'air dans l'industrie, les villes et les foyers domestiques. Cette forte tendance à vouloir contrôler la pureté de l'air conduit à la création de réseaux d'observations et de mesures des gaz polluants et nocifs les plus abondants dans l'atmosphère tels que le monoxyde de carbone CO, les oxydes d'azotes NO<sub>x</sub>, les hydrocarbures ou encore l'ozone.

A cet effet, les capteurs de gaz font l'objet de recherches intenses depuis de nombreuses années. Pour répondre à ces futures régulations, il est nécessaire de développer des compétences au niveau de la détection des gaz dangereux pour la santé et l'environnement. On conçoit dès lors, que le marché de capteurs de gaz bas coût soit florissant et plein d'avenir. Parmi les différents types de capteurs envisagés, les capteurs à base de semi-conducteurs occupent une place de choix car ils présentent des caractéristiques tout à fait intéressantes (sensibilité élevée, faible coût, petite taille).

Dans ce cadre, les capteurs à base de silicium poreux (SiP) et de polymères conducteurs (PC) présentent des potentialités importantes et prennent une place grandissante dans le marché des capteurs de gaz.

Dans ce contexte, cette deuxième partie est consacrée à l'étude et l'élaboration d'un capteur de gaz pour le contrôle de la qualité de l'air, à base de silicium poreux et de polypyrrole obtenu par dépôt électrochimique (voltammétrie cyclique). Le choix de la synthèse électrochimique a été motivé par les raisons suivantes :

- Aucune utilisation de catalyseurs.
- Contrôle aisé de l'épaisseur du film.
- Adhérence directe du film de polymère sur l'électrode permettant des caractérisations in-situ.

En premier lieu, nous avons procédé à la caractérisation des différentes interfaces obtenues en mettant à profit certaines techniques de caractérisations telles que la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la spectroscopie d'analyse élémentaire (EDX) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Par la suite, nous avons mené une série de caractérisations électriques afin d'étudier la réponse des structures réalisées (SiP/PPy) au contact du dioxyde de carbone et de la fumée de cigarette.

## **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **I.1. Les polymères conducteurs :**

Les polymères conducteurs sont connus depuis longtemps, mais ont été initialement très peu étudiés. Il y avait plusieurs raisons à ce manque d'intérêt. En particulier, ces polymères dans leur forme non substituée sont en grande majorité insolubles et infusibles, ce qui empêchait leur étude et applications en solution [1]. En outre, les méthodes de synthèse initialement utilisées conduisaient à des matériaux mal définis comportant un grand nombre de défauts. Ceci a non seulement influencé la reproductibilité de leurs propriétés physico-chimiques, mais, dans certains cas, a également diminué leur stabilité.

Ainsi, le développement des polymères conjugués commença au début des années 1970 avec la mise en évidence d'une conductivité de type métallique ( $\approx 10^3 \text{S/cm}$ ) pour le polynitrure de soufre  $(-\text{S}=\text{N}-)_x$ . Cette propriété remarquable suscita en effet l'intérêt de la communauté scientifique qui proposa rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa [2,3], découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (c'est le phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état isolant à celui de conducteur. Les travaux de ces trois pionniers ont d'ailleurs été récompensés par un prix Nobel de chimie en 2000[4-7]. Ultérieurement, les recherches se sont focalisées, d'une part, sur l'ingénierie et la synthèse de ces polymères de façon à en contrôler les propriétés électriques et optiques et d'autre part sur la compréhension des mécanismes de transport dans les polymères conjugués au sens large [8].

Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées. A partir de ce moment, la recherche concernant l'utilisation de polymères conjugués comme composants semi-conducteurs dans « l'électronique organique » a été renforcée. Dans les dernières décennies, une vive recherche s'est développée sur les polymères conjugués à l'état dopé (conducteurs) et à l'état neutre (semi-conducteurs), notamment sur l'amélioration de leur solubilité, leurs propriétés de semi-conducteur ou conducteur.

### **I.1.1. Classification des polymères conducteurs :**

Suivant la nature et la conductivité, il existe deux types de polymères conducteurs :

- Polymères conducteurs électroniques.
- Polymères conducteurs ioniques.

#### **a- Polymères conducteurs électroniques**

En raison du déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance, il existe deux types de polymères conducteurs :

##### **+ Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)**

Ils sont constitués d'une matrice de polymères isolants mélangés à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou du carbone. On obtient alors un polymère dit "charge", la conduction étant assurée par le perchlorate des particules introduites[9,10].

##### **+ Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)**

Connus sous le nom de métaux synthétiques, ce sont des polymères organiques alliant les propriétés électriques, électroniques, magnétiques et optiques d'un métal aux propriétés mécaniques et de mise en œuvre des polymères conventionnels [11].

Ce sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés. Ils possèdent tous une caractéristique structurale commune qui est la présence d'un système  $\pi$ -conjugué le long de la chaîne principale. Ces liaisons ' $\pi$ ', vont engendrer la formation d'un nuage d'électrons ' $\pi$ ' qui ont la faculté de se déplacer très aisément le long de la chaîne conjuguée, et qui sont en fait responsables des propriétés fascinantes des polymères organiques conjugués. Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans le polymère pour assurer la neutralité électrique.

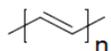
#### **b- Polymères conducteurs ioniques**

Les polymères conducteurs ioniques sont des complexes du type polymères / sels. La conduction est assurée par des ions nobles.

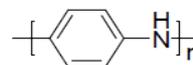
La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvatation du sel et une bonne mobilité des macromolécules. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, sont utilisés comme électrolytes solides pour la première fois par

Michel Armand dès les années 80 pour les applications batterie Li-polymère et Li-ion, en sont un exemple [12].

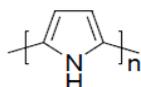
Les principales classes de polymères conducteurs organiques (schéma (I.1)) sont les polyacétylènes, les polypyrroles, les polythiophènes, les polyanilines et les polyvinyles de para-phénylène (PVPP).



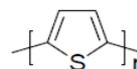
Polyacetylene, PA



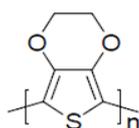
Polyaniline, PANi



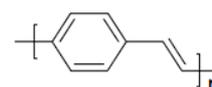
Polypyrrole, PPy



Polythiophene, PTh



Poly(3,4-ethylene-dioxythiophene), PEDOT



Poly(phenyl vinylene), PPV

**Schéma(I.1) : Structures des polymères conducteurs les plus utilisés [13].**

### **I.1.2. Mécanisme de conduction des polymères conducteurs :**

Pendant les dernières décennies, plusieurs modèles ont été proposés afin d'expliquer le mécanisme de conduction dans les polymères conjugués [14]. Cependant, le manque de régularité dans la plupart des systèmes conjugués ne permet pas d'expliquer complètement le mécanisme de conduction à cause de la présence de différents types de défauts structuraux et électroniques.

### **I.1.3. Applications des polymères conducteurs:**

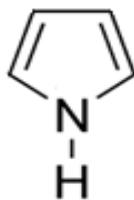
Du fait de leur conductivité qui peut être élevée et de leur facilité de mise en forme, ces polymères sont particulièrement intéressants pour des applications commerciales.

Par ailleurs, leurs bonnes propriétés mécaniques et leur forte résistance aux acides et aux bases leur ouvrent divers domaines d'applications :

- Dans les capteurs : ces polymères peuvent servir à immobiliser des molécules biologiques [15], ils peuvent détecter la présence de certains ions, de molécules comme le méthanol [16] ou d'autres liquides ou vapeurs organiques [17] de gaz [18].
- Dans la protection anticorrosion [19-21].
- Dans des dispositifs électroluminescents [22].
- En catalyse [23].
- Dans le domaine de stockage de l'énergie [24].

#### **I.1.4. Le polypyrrole :**

Le pyrrole est un composé hétérocyclique en forme de pentagone composée de quatre atomes de carbone et d'un atome d'azote (formule  $C_4H_5N$ ) représenté sur la figure (I.2).



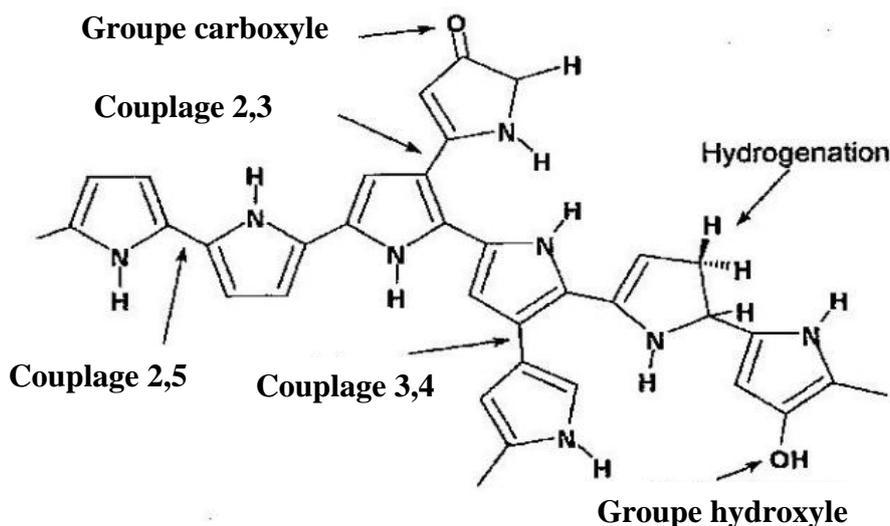
**Figure(I.2): Structure du pyrrole [25].**

Il fut découvert par Runge dans les huiles empyreumatiques issues de la distillation sèche des os. On peut aussi l'extraire de l'huile animale de Dippel.

Le polypyrrole est constitué de motifs pyrrole liés par des liaisons C-C, tous les atomes d'azote étant protonés [26].

##### **I.1.4.1. Structure du polypyrrole :**

La position de couplage favorable la plus énergétique entre les monomères est au niveau des positions 2 et 5 sur le composé cyclique du pyrrole [27] aboutissant à des chaînes droites et plates, liées selon l'enchaînement tête à queue comme indiqué sur la figure (I.3).



**Figure(I.3): Structure du polypyrrole [28].**

La structure macromoléculaire du polypyrrole montre une forme spongieuse et poreuse car la proportion de vide varie selon le contre-ion utilisé [29], formant des agglomérats grenus aux niveaux de dopage les plus élevés [30].

#### **I.1.4. 2. Choix du matériau :**

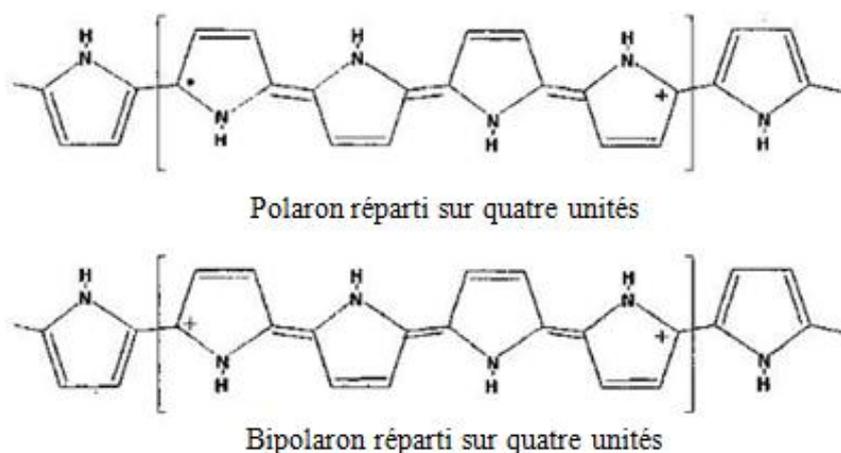
Le polypyrrole a bénéficié d'une attention considérable de la part des chercheurs depuis plus de deux décennies. Il a été synthétisé en 1916 par oxydation chimique du pyrrole [31]. Il a fallu attendre 1968 pour que Dall'olio et Coll effectuent la première polymérisation de ce polymère par voie électrochimique en milieu sulfurique [32]. Ils ont obtenu le « pyrrol black » sous forme d'un dépôt noir insoluble et poudreux. Dès 1979, les propriétés électriques de ces polymères suscitent de nombreuses recherches. Diaz et Coll, préparent les premiers films auto-supportés, facilement détachables de l'électrode, stables à l'air ayant une conductivité de 100S/ cm. Depuis, un grand nombre de rapports a été publié traitant des différentes applications possibles du PPy telles que les dispositifs électro-chromés [33], condensateurs[34], couches anticorrosives [35], batteries [36], déclencheurs [37], capteur d'humidité [38,39], et les capteurs de gaz tels que le NO<sub>2</sub>[40], H<sub>2</sub>S [41], des composés organiques volatiles (COV) [42,43], CO<sub>2</sub>[44,45] et NH<sub>3</sub>[46,47] pour ne citer que ceux-là. Les composites à base de PPy sont relativement stables à l'air ambiant, présentent une grande conductivité, de bonnes propriétés électrochimiques ainsi qu'une bonne stabilité thermique. [48].

### I.1.4. 3. Mécanisme de conduction :

Pour obtenir une conduction dans un tel matériau, il faut que les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction. Il faut donc fournir une énergie d'excitation supérieure au gap. Doper le polypyrrole afin de créer la conduction consiste à enlever un électron de la chaîne du polymère créant ainsi un cation radical qui se délocalise à travers un nombre limité de monomères. Ce phénomène est appelé 'polaron', dérivé du fait qu'il polarise son entourage pour se stabiliser lui-même. Cette polarisation résulte dans une zone électroniquement excitée augmentant l'énergie locale au-dessus de la bande de valence [49].

Si un électron est enlevé du polymère [50], soit on crée un deuxième polaron sur un autre niveau d'énergie, soit la charge se place sur le défaut déjà existant, formant ainsi un di-cation appelé bipolaron.

Ces processus sont illustrés sur le schéma(I.4) Les polarons sont instables comparés avec les bipolarons et tendent à disparaître aux hauts niveaux de dopage [51,52].



Schéma(I.4): Structures du polaron et bipolaron dans le polypyrrole [28].

### I.1.4. 4. Synthèse du polypyrrole :

#### a. Synthèse électrochimique :

L'électropolymérisation consiste à faire croître des chaînes de polymères conjugués à la surface d'une électrode en appliquant un potentiel. La polymérisation a lieu à partir d'une cellule électrochimique constituée d'une solution électrolytique contenant le monomère, le sel et trois électrodes : une électrode de travail (WE) qui sert à oxyder le polymère, une électrode de référence (Ref) au calomel saturé (ECS) ou en Argent (Ag/AgCl) pour contrôler le

potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode (CE) qui permet le passage du courant.

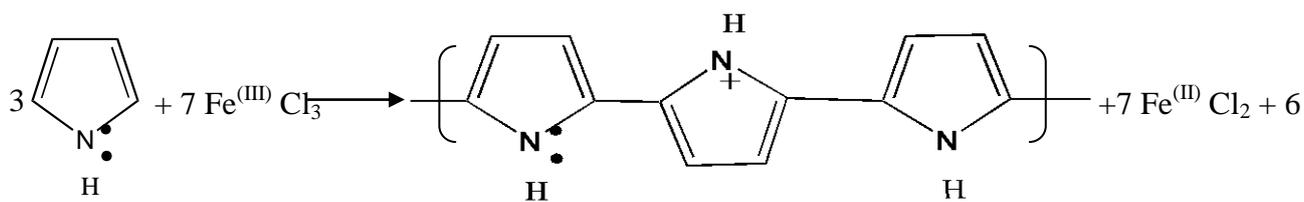
Des solvants organiques sont généralement employés pour la polymérisation électrochimique mais des solutions aqueuses ont aussi été utilisées [29]. L'oxydation peut s'effectuer par différentes manières : en appliquant un potentiel constant, un courant constant ou bien un potentiel cyclique (variation linéaire entre deux potentiels). Le polymère résultant est généralement sous la forme d'un film épais qui peut être séparé de l'électrode [28].

Pour notre application, l'électropolymérisation anodique offre plusieurs avantages :

- ✓ Absence de catalyseur (méthode propre).
- ✓ Greffage direct du pyrrole sur un substrat.
- ✓ Le contrôle de l'épaisseur par le contrôle de la quantité d'électricité utilisée pour la synthèse.

### b. Synthèse chimique :

Le polypyrrole peut être préparé par oxydation chimique dans une solution. La réaction est contrôlée par la concentration et le pouvoir oxydant. Notons l'utilisation des oxydants suivants :  $H_2O_2$  [49],  $FeCl_3$ , persulfate d'ammonium [52],  $CuCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $Ag^{2+}$  [53] et  $I_2$  [54]. Dans un milieu suffisamment oxydant, le pyrrole polymérise en se liant par la position  $\alpha$  en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position. Le polymère obtenu est chargé positivement, l'électroneutralité étant assurée par la présence d'anion (schéma(I.5)) [55]. La synthèse conduit généralement à l'obtention d'une poudre noire [28].



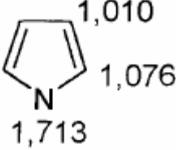
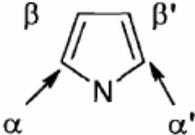
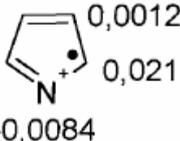
**Schéma(I.5): Mécanisme de la synthèse chimique du PPy.**

La synthèse chimique est considérée comme étant plus pratique que la polymérisation électrochimique car cette dernière nécessite la présence d'une cellule électrochimique et des électrodes. Cependant, il peut y avoir des réactions secondaires produisant des altérations dans la géométrie et l'obtention de différentes tailles d'oligomères contrairement à la synthèse électrochimique où ce type d'effets est réduit.

L'obtention d'un meilleur film, à savoir, le plus conducteur et le plus fortement conjugué ainsi que le degré de contrôle réalisé jusqu'à aujourd'hui font en sorte que l'oxydation électrochimique est la méthode la plus utilisée pour la production du polypyrrole.

#### **I.1.4. 5. Type d'enchaînement du polypyrrole :**

Pour connaître l'emplacement des liaisons entre les motifs pyrrole, la première idée est de déterminer la distribution électronique du monomère afin de prévoir la position des sites d'attaque électrophiles préférentiels (Tableau (I.1)). En effet, c'est sur les sites qui ont la plus grande densité électronique qu'il est le plus facile d'arracher un électron pour former le radical cation précurseur de la polymérisation.

densité électronique	sites d'attaques électrophiles préférentiels	densité électronique dans le radical cation
		

**Tableau (I.1) : densité électroniques et sites d'attaque électrophiles [56].**

Les densités électroniques sur le motif pyrrole, indiquées dans le tableau (I.1), laissent supposer une liaison par la position  $\alpha$ ,  $\alpha'$  du monomère. Cette hypothèse a été confirmée par des études RMN  $^{13}\text{C}$  et I.R [57]. Toutefois, la distribution électronique des radicaux cations oligomères n'est pas forcément la même que celle du monomère et, en augmentant la longueur des chaînes, les liaisons  $\alpha$ ,  $\beta$  deviennent plus nombreuses. Pour cette raison, les polymères conducteurs ne sont pas des matériaux parfaitement ordonnés.

Les chaînes des régions désordonnées peuvent être relâchées, compactes ou dans un désordre intermédiaire. Dans les zones ordonnées, les motifs pyrrole forme une structure plane car cette géométrie assure une disposition des orbitales  $\pi$  des noyaux pyrrole la moins énergétique et facilite le transport électronique le long des chaînes polymères [58-60].

#### **I.1.4.6.Principe du dopage :**

L'oxydation ou la réduction partielle des polymères conjugués par l'introduction des défauts de charge est communément appelée dopage. Il existe principalement deux grands types de dopage, soit le dopage p, qui fait intervenir un défaut électronique positif dans la

chaîne principale (forme oxydée du polymère), et le dopage n, qui lui, fait intervenir un défaut électronique négatif (forme réduite du polymère) (schéma (I.6)). Par exemple, lorsqu'on arrache un électron par unité tétramère de polypyrrole, on forme un radical cation appelé polaron positif. Si l'on poursuit l'oxydation à un degré supérieur, il sera possible de former un di-cation appelé bipolaron positif. Il est également possible de faire le même exercice en réduction et dans ce cas, il y aura alors formation successive d'un polaron et bipolaron négatif. Le taux maximal de dopage dépend du potentiel d'oxydoréduction du polymère, du celui du dopant ainsi que des effets stériques qui peuvent limiter l'insertion des dopants dans la matrice du polymère. Ainsi, les électrons ou les charges positives fournies à la chaîne principale sont responsables de la conductivité électrique des complexes formés.

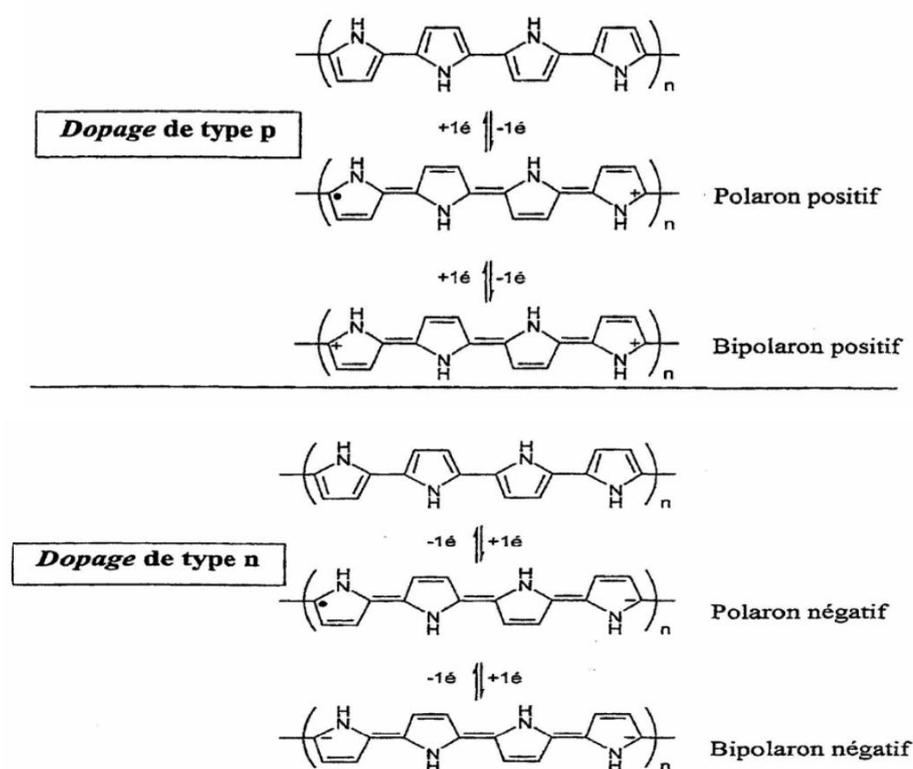


Schéma (I.6): Représentation des diverses formes polaroniques et bipolaroniques du polypyrrole [61].

### I.1.4.7. Mécanisme de polymérisation :

Le mécanisme de polymérisation partagé par les deux méthodes est illustré par le schéma (I.7)). Le pyrrole est oxydé pour former un cation radical qui réagit à son tour avec un second cation radical pour former un dimère par élimination de deux protons. Ce dernier qui est plus facile à oxyder que le monomère va encore réagir pour former de plus grands oligomères jusqu'à ce que les oligomères soient insolubles et précipitent sur la surface de l'électrode ou le substrat en tant que polymères. Généralement, une chaîne de polypyrrole est formée de 100-1000 unités de monomères [62].

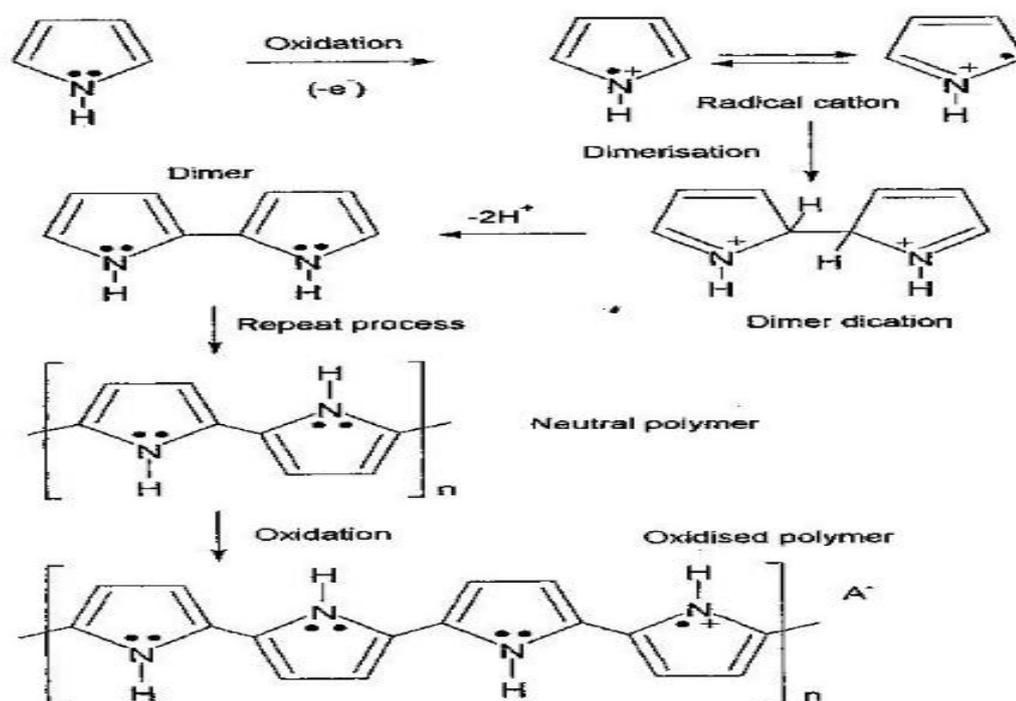


Schéma (I.7) : Réaction de polymérisation du pyrrole[57].

### I.1.4.8. Solubilité de polypyrrole :

Quelle que soit la méthode de synthèse chimique ou électrochimique [63], la solubilité du Polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide et réticulée. Le polypyrrole est insoluble dans la plupart des solvants organiques ou aqueux usuels [64]. Toutefois, des travaux ont montré que le polymère se solubilise faiblement dans la pyridine [65] et fortement dans l'acétonitrile, le diméthyl-formamide, le diméthyl-sulfoxyde pour donner des solutions fortement colorées en noir.

### **I.1.4.9.Principales applications de polypyrrole :**

Le domaine des applications des polymères conducteurs et plus particulièrement le polypyrrole est extrêmement vaste, principalement, à cause de la grande variété de caractéristiques que nous pouvons obtenir avec ces systèmes : dans le domaine de la protection contre la corrosion (inhibiteurs ou revêtement), les textiles conducteurs, la microlithographie, les accumulateurs électrochimiques, les détecteurs d'ions ainsi que les capteurs électrochimiques et optiques [66]. L'utilisation du PPy pour les applications dans l'industrie et pour la recherche fondamentale se développe. Du point de vue de la recherche, une des questions porte sur le devenir de ses propriétés quand on le confine dans un espace où l'une des dimensions est nanométrique.

### **I.1.4.10.Dépôt du polypyrrole par voie électrochimique (électrodéposition) :**

C'est un procédé électrochimique qui consiste à déposer une fine couche de la matière organique sur le solide inorganique, cette méthode est destinée surtout aux polymères semi-conducteurs ou conducteurs. Si l'électrodéposition est directe sur la surface inorganique on parlera de dépôt, par contre si la surface inorganique est traitée alors on parlera de greffage.

D'une manière générale, l'électrochimie est la transformation de la matière sous l'influence d'un courant électrique. Deux types de réactions sont possibles : soit le corps étudié s'oxyde c'est-à-dire qu'il perd un ou plusieurs électrons, soit il se réduit ce qui veut dire qu'il y a un gain d'électrons. Pour électropolymériser, plusieurs modes sont possibles :

#### **a- Voltammétrie cyclique :**

La Voltammétrie cyclique consiste à effectuer un balayage aller-retour complet du potentiel appliqué. Dans le cas qui nous intéresse (régime de diffusion pure), la caractéristique de  $I(E)$  aller est différente de la caractéristique retour car entre l'aller et le retour, la couche de diffusion a été modifiée dans sa composition. L'allure de la variation du courant au cours du temps et celle du voltammogramme cyclique sont donnés par les figures (I.8) et (I.9).

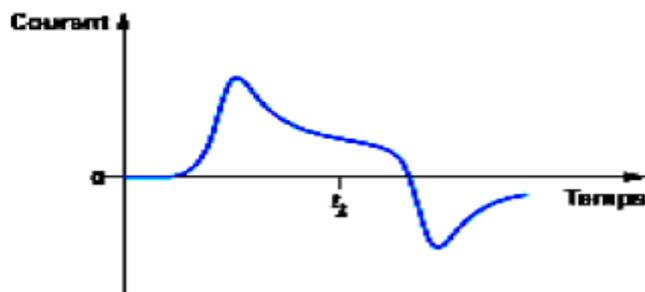


Figure (I.8) : Variation du courant en fonction du temps en régime de diffusion pure [63].

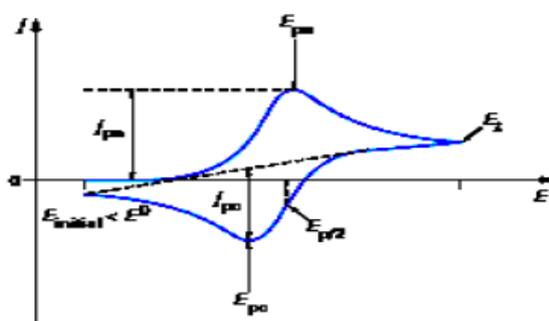


Figure (I.9) : Allure du voltammogramme cyclique d'un système rapide en régime de diffusion pure (Red seul présent en solution) [63].

Compte tenu de ces modifications de composition, il est évident que la forme du voltammogramme retour dépend du temps d'inversion et du potentiel d'inversion. L'analyse de ces voltammogrammes en fonction des potentiels de pics (hauteurs et espacements), des courants en fonction du temps et de la vitesse de balayage, nous permettrons ainsi de distinguer les différents systèmes (lent, rapide, quasi-rapide).

Pour cette raison que dans notre étude, le potentiel est balayé entre deux limites avec une vitesse de balayage de l'ordre de la dizaine de  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Cette vitesse est faible car on doit être proche de l'équilibre thermodynamique. Elle permet de déterminer le potentiel d'oxydation du monomère et de former des films très homogènes. De plus, on peut déterminer la fenêtre électrochimique du solvant avec ses ions, c'est-à-dire la zone de potentiel d'oxydation et de réduction dans laquelle l'électrolyte (sans le monomère) est stable.

### **c. La chronoampérométrie :**

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou à fixer un potentiel par rapport à l'électrode de référence (électrode d'argent dans notre cas) et à faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques ou polymériques, Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline.

## **I.2. Capteurs de gaz :**

### **I.2.1. Etat de l'art :**

Un capteur de gaz est défini comme un composant dont au moins une de ses propriétés physiques change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux.

Les capteurs de gaz partent pratiquement tous du même principe de base : sur un substrat est déposée une couche sensible qui interagit avec le composé gazeux, ceci entraîne la modification d'une propriété physique de cet ensemble substrat-couche active. La propriété ainsi modifiée peut être électrique, thermique ou massique. Parfois, cet ensemble est intégré à un composant actif (transistor), ce qui permet de fournir directement un signal électrique exploitable. Actuellement, un grand effort est fourni dans la réalisation de dispositifs, constitués de deux systèmes : électronique et un système de capteur.

### **I.2.2. Définition d'un capteur :**

Un capteur est un instrument analytique destiné à mesurer la concentration d'un composé chimique particulier dans un milieu déterminé (eau, air, échantillons médicaux,...). Il rassemble toujours trois composants fondamentaux :

- Un récepteur, qui utilise la propriété de reconnaissance spécifique et qui consiste en une couche sensible qui a été développée tel que les polymères conducteurs. Ces revêtements possèdent généralement une preuve de sélectivité, sensibilité et réversibilité. Selon les molécules à détecter, plusieurs revêtements ont une haute perméabilité pour permettre la pénétration des molécules.
- Un transducteur, qui va permettre de convertir cette reconnaissance en un signal physique mesurable, il peut s'agir de transducteurs électrochimiques [67,68], magnétiques [69,70], piézo-électriques [71,72], micromécaniques [73, 74], électrique ou optiques [75, 76].
- Un traitement électronique du signal.

### **I.2.3. Les différents types de capteurs de gaz et leurs applications :**

Il existe actuellement plusieurs sociétés qui commercialisent des capteurs de gaz telles que Figaro (Japon), FIS (Japon), Microsens (Suisse), MiCS (Suisse), Hanwei (Chine), Super Ceiec (Chine) et Applied Sensor (Etats-Unis).

Ces capteurs sont de structures différentes, tels que : les capteurs à oxydes métalliques, les capteurs catalytiques, les capteurs électrochimiques, les capteurs optiques, les biocapteurs, et les capteurs au silicium poreux ainsi que des systèmes multi-capteurs et nez électroniques (la solution apportée s'inspire largement de la nature, d'où le terme de « nez électronique ». Les nez électroniques consistent en l'association et le traitement des signaux de plusieurs capteurs (de 4 à 16) sensibles à différents types de gaz et imparfaitement sélectifs).

Étant donné le large spectre de gaz détectés par ces capteurs, de nombreuses applications sont proposées [77]:

- Détection d'éthanol pour les contrôles alcootests ;
- Détection des gaz combustibles ;
- Détection des gaz toxiques ;
- Détection d'incendie et protection de matériel électrique.

Les principales propriétés utilisées dans les capteurs de gaz sont des propriétés physiques ou chimiques telles que la conductivité thermique, l'absorption du rayonnement lumineux, la variation de l'indice de réfraction optique, le transfert de charge généralement pour les semi-conducteurs et des réactions d'oxydoréduction ou réactions induisant un changement de couleur, toutes ces variations sont ensuite traduites en grandeurs électriques pour actionner une alarme lumineuse auditive ou un afficheur.

### **I.2.4. Capteurs à base de silicium poreux :**

Dû à la grande particularité de la surface du SiP, ce dernier est un candidat potentiel pour la détection. A l'air libre la surface du SiP s'oxyde très rapidement [78]. En 1994, Ben-Chorin et al.[79]étaient les premiers à avoir remarqué une variation des propriétés électriques I(V) causée par quelques particules de gaz injectées sur la surface du silicium. Généralement, les propriétés de détection du SiP observées sont les changements de la capacité électrique et la conductance en présence du gaz. Ce matériau est également un candidat potentiel pour détecter l'humidité [80].

La grande sensibilité de la couche poreuse est montrée encore pour les vapeurs organiques : l'éthanol, méthanol ou encore l'acétone [80,81]. Cependant, la réponse électrique de la

couche poreuse envers ces vapeurs organiques peut conduire à une oxydation de la couche poreuse [82].

Plusieurs études ont été réalisées afin de stabiliser la surface du SiP, certaines proposent de déposer des couches d'oxydes métalliques sur le semi-conducteur, ce sont des structures MOS « Métal Oxyde Semi-conducteur » ; ces capteurs MOS peuvent servir à déceler aussi bien les substances toxiques que les gaz combustibles.

Les premiers travaux portant sur la couche sensible ZnO sont publiés à partir de 1954. En 1962 un premier brevet portant sur le principe d'un capteur à base de SnO<sub>2</sub> est déposé par Taguchi [83]. Depuis, de nombreux travaux de recherches ont été réalisés et le sont encore à ce jour pour améliorer leurs performances. Le principe de détection repose sur la variation de la conductivité électrique d'un oxyde métallique quand celui-ci est mis en contact avec un nouvel environnement gazeux.

Récemment, un capteur a été réalisée en déposant une couche d'hydrocarbure CH<sub>x</sub> par plasma du méthane à la surface du SiP au lieu de déposer une couche d'oxyde métallique, les résultats de ce composé hybride ont donné de grandes sensibilités en présence de différents gaz [84, 85].

Les propriétés du SiP varient selon la taille des pores, le pourcentage de porosité et l'épaisseur de la couche poreuse, pour chaque cas nous obtenons des réponses électriques et chimiques différentes. Dans l'application générale, l'utilisation du SiP nanoporeux s'avère excellente, elle satisfait toutes les conditions d'un capteur. Il est connu que les solides poreux peuvent retenir des volumes important de gaz condensable.

### **I.2.5. Performances d'un capteur :**

De manière à classer les capteurs en fonction de leurs performances, on est amené à définir des paramètres qui permettent de les sélectionner en fonction de l'application :

#### **a- Sensibilité :**

La sensibilité est le paramètre exprimant la variation du signal de sortie du capteur en fonction de la variation du signal d'entrée. En considérant la résistance comme valeur mesurée, la sensibilité peut être définie de plusieurs façons, dont les plus courantes sont:

- La variation différentielle  $R_S - R_0$ ,
- La variation relative  $R_S / R_0$ ,
- La variation fractionnelle  $(R_S - R_0) / R_0$ ,
- La variation logarithmique  $\ln (R_S / R_0)$ .

$R_0$  est dans ce cas la résistance à l'air ambiant et  $R_S$  la résistance en ambiance gazeuse.

Quelle que soit la définition utilisée, plus la valeur du paramètre est grande, mieux le capteur réagit au gaz. Actuellement, les capteurs de gaz sont suffisamment sensibles. La sensibilité dépend de la température de fonctionnement et de la structure de l'élément sensible.

#### **b- Sélectivité :**

La sélectivité est définie comme étant la capacité d'un capteur à répondre à un certain gaz en présence des gaz interférents. C'est le paramètre le plus important car le capteur est souvent utilisé pour détecter un gaz dans l'atmosphère contenant plusieurs gaz. Actuellement, les capteurs à oxyde métallique souffrent d'un manque important de sélectivité et de nombreuses méthodes sont étudiées pour ce problème. En dopant le matériau à l'aide d'un catalyseur spécifique, par exemple le Pt augmentera la sensibilité (et donc la sélectivité) pour CO[86], le Pd sera utilisé pour H<sub>2</sub>[87], etc.

#### **c- Stabilité :**

La stabilité des capteurs à base de semi-conducteurs est en même temps le paramètre important et difficile à contrôler. Ce paramètre est utilisé pour caractériser la dérive du signal du capteur dans le temps. Il existe un vieillissement du capteur, ce qui limite son utilisation à long terme. Différentes solutions sont proposées pour y remédier, notamment par un traitement préalable de la couche sensible. Une solution couramment rencontrée dans la littérature consiste en un dopage du matériau. Il faut rester très vigilant car bien souvent ils modifient la sensibilité et la sélectivité du matériau initial.

#### **d- Réversibilité :**

Elle définit la capacité du capteur à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation gazeuse. Dans ce cas, nous devons, dans toutes nos expériences, vérifier cette réversibilité car dans le cas contraire nous parlons d'empoisonnement du capteur.

#### **e-Temps de réponse et de recouvrement :**

Le temps de réponse est défini comme étant le temps nécessaire pour que la réponse du capteur atteigne 90 % de son amplitude maximale lorsqu'il est exposé au gaz. Par contre, le temps mis pour revenir dans la configuration initiale une fois le gaz disparu est défini comme un temps de recouvrement. Dans le cas d'un changement du milieu ambiant, le temps de stabilisation du système sera aussi fonction du volume de l'enceinte de mesure et du débit (si mesure en flux dynamique). Il est à noter qu'il est souvent très difficile d'estimer ce temps sans prendre en compte celui du système de mesure complet (ou banc de test) qui peut être soit plus petit, soit équivalent, soit bien plus important suivant les conditions de mesure.

**f. Autres performances :**

Outre les autres caractéristiques les plus importantes décrites précédemment, la puissance électrique consommée, l'encombrement et le coût du capteur jouent aussi un rôle important. Ces performances sont plus facilement maîtrisables avec les technologies de la microélectronique.

**1.2.6. Phénomène mis en jeu pour la détection gazeuse :**

Le mécanisme responsable dans la détection des gaz est décrit par le phénomène d'Adsorption. Ce dernier, induit une variation dans les propriétés physico-chimiques du capteur et en particulier les propriétés électriques.

En effet, le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser [88] en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse.

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses : on distingue souvent la chimisorption et la physisorption. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz. On appelle généralement « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule.

## **CHAPITRE II : MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE**

Dans ce chapitre, nous décrivons la procédure d'élaboration de la structure SiP/PPy et les différentes méthodes d'analyses utilisées.

### **II.1. Produits utilisés :**

**Tableau II.1 : Liste des produits utilisés**

<b>Produit</b>	<b>Pureté</b>	<b>Fabriquant</b>
Trichloroéthylène	99%	Fisher Chemicals
Acétone	99,9%	Fisher Chemicals
Ethanol	99,8%	Riedel-de Haen
Acide fluorhydrique (HF)	40%	Riedel-de Haen
Pyrrole	98%	Aldrich
Acétonitrile	99,5%	MerkKGaA
Tetrabutyl-ammonium tetrafluoroborate (C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> BF <sub>4</sub> N)	99%	Aldrich

### **II.2. Préparation du substrat :**

Les substrats de silicium monocristallin utilisés sont d'une épaisseur de 525 $\mu$ m, obtenus par une croissance cristalline de Czochralski (CZ), d'orientation (1 0 0), de type P (dopé au bore), d'une résistivité comprise entre 1 et 10  $\Omega$ .cm et dont les deux faces sont polies.

La qualité et la reproductibilité des couches poreuses dépendent fortement de l'état de surface du silicium. Il est donc fondamental de disposer d'une surface chimiquement propre et d'un bon contact arrière lors de l'anodisation. Nous avons utilisé la même méthode de nettoyage des plaquettes de silicium que celle utilisée dans la première partie.

Le contact ohmique est assuré par un mélange eutectique Indium-Gallium (In-Ga) ainsi que la laque d'argent.

Les échantillons de silicium poreux sont obtenus par voie électrochimique dans un mélange d'acide fluorhydrique HF (40%, Riedel-de Haen) et d'éthanol pour un rapport (50/50) en volume pendant 5min et pour une densité de courant  $J = 10 \text{ mA/cm}^2$ .

Une fois les nanopores formés, l'échantillon est immédiatement immergé dans une solution d'éthanol afin d'éviter tout contact avec l'air et diminuer les tensions de surfaces.

### **II.3. Modification de la surface du SiP :**

#### **II.3.1. Greffage et électropolymérisation du pyrrole sur le SiP :**

Les dépôts effectués dans cette partie du travail, ont été réalisées par voie électrochimique. L'échantillon est monté sur la même cellule électrochimique précédente en assurant un milieu humide dans le but d'éviter la formation de fractures (les stress) dans les couches poreuses et assurer une croissance à l'intérieur des pores profonds comme suggéré dans le travail de Sharma et al. [89]. La surface utilisée est de  $0,5 \text{ cm}^2$ . Tous les potentiels sont relatifs au système de (vs Ag/AgCl 0,001M) dans l'acétonitrile.

La voltammétrie cyclique du polypyrrole à 0,05 M a été obtenue en utilisant une solution d'acétonitrile (0,1% d'eau) contenant 0,1 M de tetra-butylammonium tetrafluoroborate  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{N}$ .

#### **II.3.2. Greffage et électropolymérisation du pyrrole sur le SiP oxydé :**

Dans le cadre de notre travail, nous avons choisi la méthode d'oxydation thermique du silicium poreux pour améliorer l'adhérence du PPy et la stabilité de notre interface.

Nous avons effectué l'oxydation thermique dans un four à  $300^\circ\text{C}$  pendant 1 heure afin de stabiliser la structure de notre échantillon. Nous avons procédé au recuit de ce dernier à  $700^\circ\text{C}$  durant 3 minutes supplémentaires.

Une fois le silicium poreux oxydé obtenu, nous avons effectué les mêmes étapes citées préalablement pour le greffage du polypyrrole.

### **II.4. Caractérisations :**

#### **II.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :**

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), à l'aide d'un appareil de marque Thermo-Nicolet model Nexus 670. Les mesures sont effectuées en mode de transmission dans la région du moyen infrarouge  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  et 32 balayages dans le but de confirmer le greffage du polypyrrole sur la surface du silicium poreux réalisé par la méthode

électrochimique. L'analyse et le traitement des spectres ont été réalisés à l'aide d'un logiciel informatique (GRAMS386).

#### **II.4.2. Microscope électronique à balayage :**

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.

#### **II.4.3. Caractérisation par la méthode des quatre pointes :**

La méthode 4 pointes ou méthode de Van Der Pauw est utilisée pour mesurer la résistivité d'une couche mince. Il faut placer les 4 pointes près des bords de la couche à caractériser.

Soit un rectangle dont les côtés sont numérotés de 1 à 4 en partant du bord supérieur, et en comptant dans le sens des aiguilles d'une montre. On injecte le courant entre deux points du bord 1 et on mesure la tension entre les deux points du bord opposé (bord 3). Le rectangle pouvant ne pas être strictement un carré nous effectuons une deuxième mesure en injectant cette fois-ci le courant entre les deux points du bord 4, et comme précédemment nous mesurons la tension entre les deux points du bord opposé (bord 2). Il suffit ensuite de calculer à l'aide de la loi d'ohm, le rapport  $V/I$  pour chaque configuration de mesures.

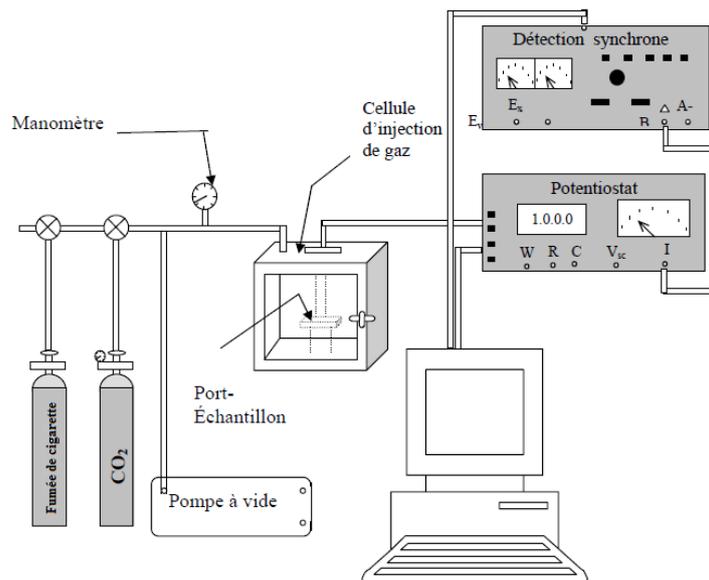
Nous utilisons un appareil de marque CHANG MIN CO., LTD afin d'effectuer les mesures.

#### **II.5. Caractérisations électriques du capteur :**

Les capteurs réalisés sous forme de diodes sont de dimension de  $1\text{cm}^2$  (figure III.20). Un contact arrière a été réalisé avec de la laque d'argent.

Les caractérisations électriques courant-tension  $I(V)$  et courant-temps  $I(t)$  ont été mesurées dans des environnements différents (dioxyde de carbone et fumée de cigarette) contrôlées par un potentiostat. Les caractéristiques  $I(V)$  sont tracés directement grâce au logiciel Lab-View.

Pour effectuer ces mesures nous avons procédé au montage du dispositif illustré dans la figure II.1.



**Figure II. 1 : Schéma du dispositif expérimental utilisé**

## **CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

Le présent chapitre est consacré à l'étude de la structure obtenue, et ce en présentant les résultats des différentes caractérisations effectuées lors de l'élaboration de notre capteur allant des caractérisations électriques et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à l'étude morphologique par microscope électronique à balayage.

### **III.1. Etude électrochimique :**

L'électropolymérisation de monomères sur un substrat semi-conducteur en milieu organique contrôlé produit, en général, deux types de polymères :

- Un polymère non greffé, pouvant être épais et que l'on peut récupérer aisément par simple rinçage, avec un solvant approprié.
- Un polymère greffé et / ou déposé chimiquement sur la surface du semi-conducteur dont l'épaisseur est de quelques nanomètres (nm) et de structure identique au polymère non greffé mais qui ne peut être éliminé par rinçage.

#### **III.1.1. Électropolymérisation du pyrrole sur du silicium poreux :**

Généralement, l'électrogreffage par voltammétrie cyclique du pyrrole sur du silicium poreux permet d'obtenir des films localisés à l'échelle microscopique, fortement adhérents au substrat, d'une grande homogénéité et reproductibles [90].

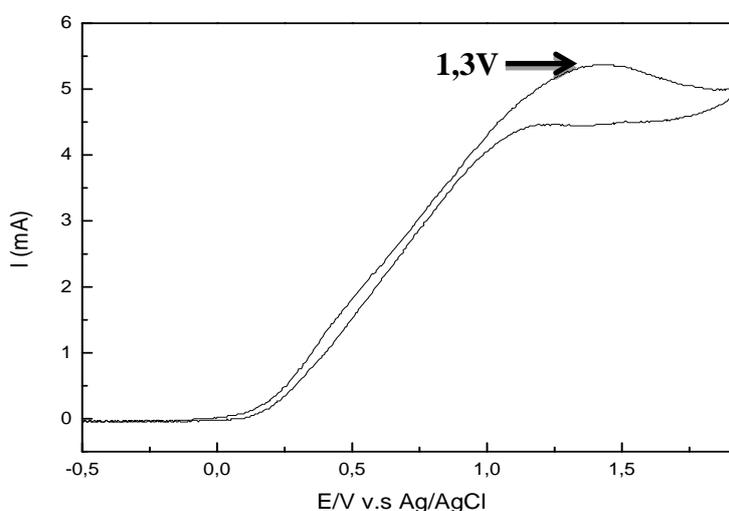
Cette technique de polymérisation utilise une petite électrode de travail. Le courant vers l'électrode est limité par la vitesse à laquelle l'espèce électrochimiquement active peut diffuser vers elle.

La figure III.1 représente la courbe d'électropolymérisation par voltammétrie cyclique du pyrrole à 0,05 M dans une solution d'acétonitrile (0,1% d'eau) contenant 0,1 M de tetrabutylammonium-tetrafluoroborate ( $C_{16}H_{36}BF_4N$ ) sur la surface du silicium poreux enregistrée dans une gamme de potentiel allant de -2 à + 2 V (vs Ag/AgCl 0,001M) et à une vitesse de balayage de 0,1 V. s<sup>-1</sup>.

Des expériences semblables ont été conduites par Tietje-Girault et al. [91] dans du  $Bu_4BF_4N$  et  $Et_4BF_4N$  et ont montré des diagrammes voltammétriques très similaires, suggérant que l'ion du tetra-alkylammoniumtetra-fluoroborate n'a pas d'influence manifeste sur la formation électrochimique des films du polypyrrole.

Autre influence étudiée lors de cette recherche est l'addition d'eau à l'acétonitrile électrolyte. Elle indique que l'ajout de quantités relativement petites d'eau à l'acétonitrile change la taille et la forme du pic d'oxydation du pyrrole [91].

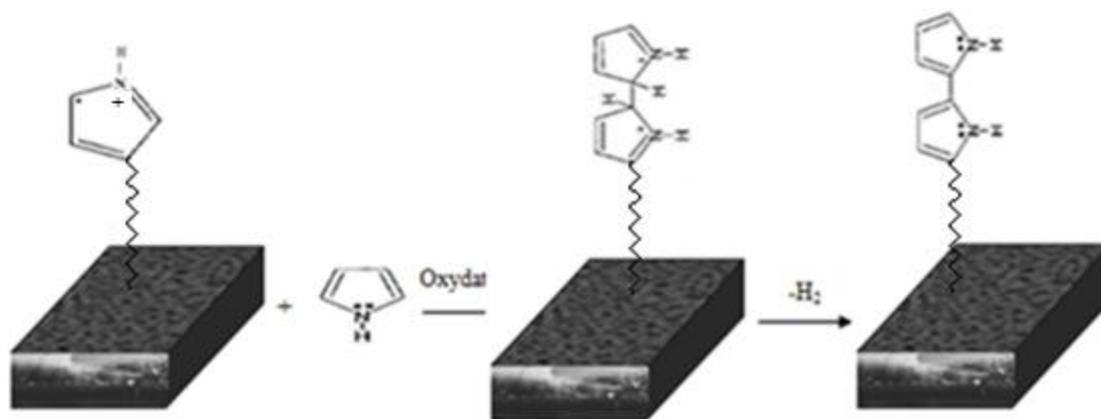
Notons aussi que Zhou et al. [92] ont confirmé que l'électropolymérisation du pyrrole était optimale lorsque la proportion de l'eau était de l'ordre de 1% du volume (acétonitrile/eau), ceci est expliqué par le fait que l'eau devient une base plus forte que le pyrrole et peut rentrer en compétition en enlevant efficacement les protons libérés lors de la réaction et empêche des protonations supplémentaires du pyrrole.



**Figure (III.1) : Voltammogramme cyclique du pyrrole 0,05 M sur du silicium poreux (SiP) à une vitesse de balayage de  $0.01\text{V s}^{-1}$ .**

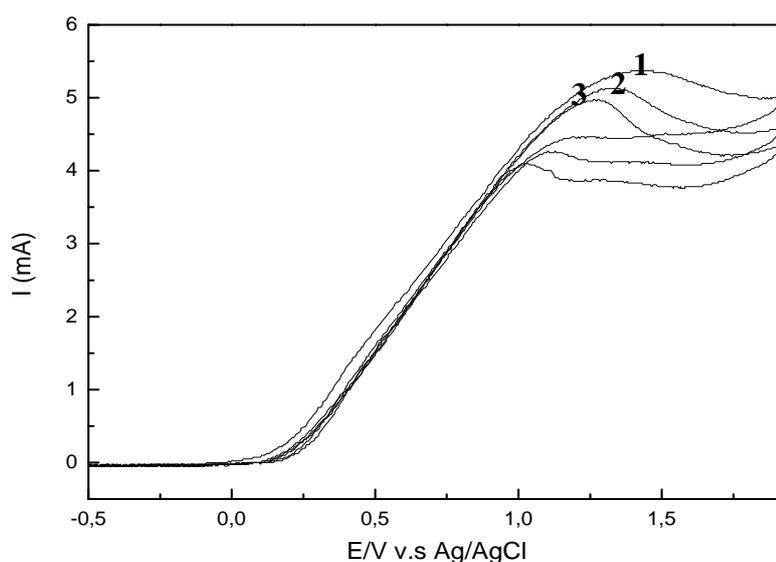
Lors du premier scan, un pic apparaît à  $1,30\text{V vs (Ag/AgCl)}$   $0,001\text{M}$  qui correspond à l'oxydation du pyrrole en un radical cation.

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 et croît à partir de cette interface (figure III.2).



**Figure (III.2) :** Mécanisme de polymérisation du polypyrrole sur le SiP.

Une étude similaire menée par FABRE et al.[90] a montré un épaulement vers 1,20 V vs Ag/AgCl 0,001M pour une même concentration de pyrrole à savoir 0,05 M sur du silicium d'orientation (1 1 1).



**Figure (III.3) :** Les trois premiers voltammogrammes cycliques du pyrrole 0,05 M sur du SiP à une vitesse de balayage de  $0,01\text{V s}^{-1}$ .

Dans la figure III.3, les balayages montrent bien l'évolution de la polymérisation sur la surface du silicium poreux. En effet, dans la région de l'oxydation du pyrrole, on observe une diminution du pic en fonction du nombre de balayages et qui tend à disparaître, ce qui signifie que tous les monomères du pyrrole ont été consommés pour la croissance en surface de la chaîne polymérique.

Cependant, nous avons préféré arrêter le balayage à trois cycles pour éviter que la couche du polypyrrole ne se détache. En effet, lors des précédentes manipulations nous avons constaté que la couche du polypyrrole n'est pas stable sur le silicium poreux au-delà de trois balayages. Nous avons expliqué ceci par le fait que le potentiel d'oxydation du pyrrole est plus élevé que celui de l'oxydation du silicium menant au décapage de la couche poreuse.

Aussi, le domaine de balayage a son importance car nous avons remarqué qu'un dépassement d'un certain potentiel lors du balayage peut conduire à l'électro-polissage de la surface. C'est ce qui a été rapporté aussi, par Fabre et al.[93] montrant que des courants importants sont notés pour des potentiels supérieurs à 1,2 V lors de l'électropolymérisation du thiophène dus principalement à l'oxydation et la dissolution des sous-couches du silicium.

### **III.1.2.Électropolymérisation du pyrrole sur du silicium poreux oxydé :**

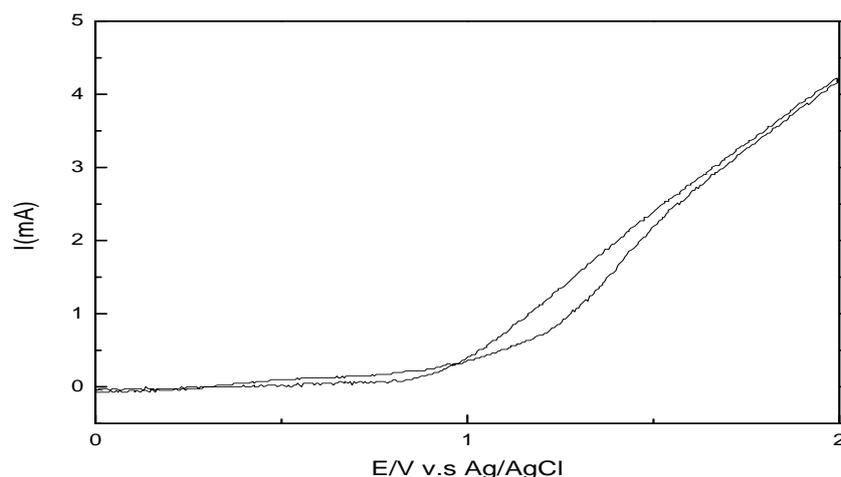
Sachant que le polypyrrole possède une faible adhérence vis-à-vis des substrats généralement utilisés et dans le but d'augmenter la durée de vie des structures 'polypyrrole / substrat', différentes méthodes sont proposées dans la littérature et nous citerons ces deux études ci-dessous :

Beck et al. [94] ont amélioré l'adhérence du PPy en modifiant l'électrode de fer par une fine couche d'oxyde de manganèse dans le cadre de leur étude menée sur l'électropolymérisation du pyrrole sur une électrode de fer.

LIU et al. [95] ont trouvé que la meilleure méthode pour améliorer l'adhésion du polypyrrole sur une électrode en or était le dépôt d'une couche épaisse d'or galvanisée qui a prolongé la durée de vie de l'interface.

Afin de stabiliser la couche poreuse et dans le but d'avoir un dépôt chimique stable, nous avons choisi d'oxyder la surface du silicium poreux.

La figure III.4 représente le voltammogramme cyclique du pyrrole 0,05 M dans une solution d'acétonitrile (0,1% d'eau) contenant 0,1 mol. L<sup>-1</sup> de tetrabutylammonium-tetrafluoroborate (C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>BF<sub>4</sub>N) sur la surface de silicium poreux oxydé, enregistré dans une gamme de potentiel allant de -2 à + 2 V (vs Ag/AgCl 0,001M) et à une vitesse de balayage de 0.1 V. s<sup>-1</sup>.

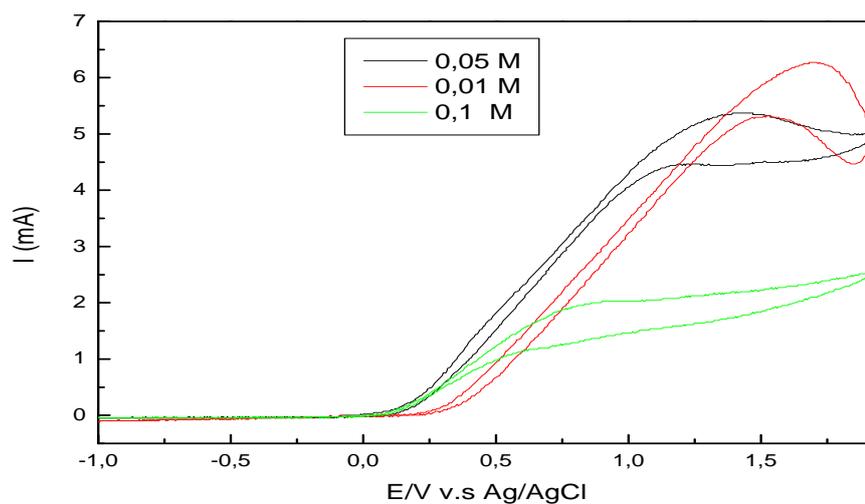


**Figure (III.4) : Voltammogramme cyclique du pyrrole 0,05 M sur le SiP Oxydé à une vitesse de balayage de  $0,01\text{V s}^{-1}$ .**

Nous observons un petit épaulement aux environs de 1,2V (vs Ag/AgCl 0,001 M) qui correspond à l'oxydation du pyrrole en un radical cation.

### **III.1.3. Influence de la concentration du monomère :**

La figure III.5 présente les voltammogrammes cycliques expérimentaux, obtenus par l'électropolymérisation du pyrrole dans l'acétonitrile contenant 0,1 M de  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{N}$ , pour des concentrations différentes à savoir 0,01, 0,05 et 0,1 M.



**Figure (III.5) : Voltammogrammes cycliques du pyrrole sur le SiP à une vitesse de balayage de  $0,01\text{V s}^{-1}$ . Concentrations du pyrrole : 0,01, 0,05 et 0,1 M.**

On note que plus la concentration du monomère est élevée ( $C=0,1M$ ), plus rapide est la réaction d'oxydation du pyrrole sur l'interface substrat/solution d'électrolyse, et moins grand est l'intensité du courant correspondant au potentiel du début de l'électropolymérisation[96]. Aussi, l'influence de la vitesse de balayage a été présentée par Tietje-Girault et al. [91] dans leur étude de l'électropolymérisation du pyrrole à  $0,01M$  par la voltammétrie cyclique sur une électrode de platine.

## **III.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :**

### **III.2.1. Spectre FT-IR du silicium poreux :**

Le spectre du silicium non traité (figure III.6) présente un pic intense aux environs de  $1100\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison Si-O [97], l'oxygène est présent dans les sites interstitiels du réseau cristallin du silicium.

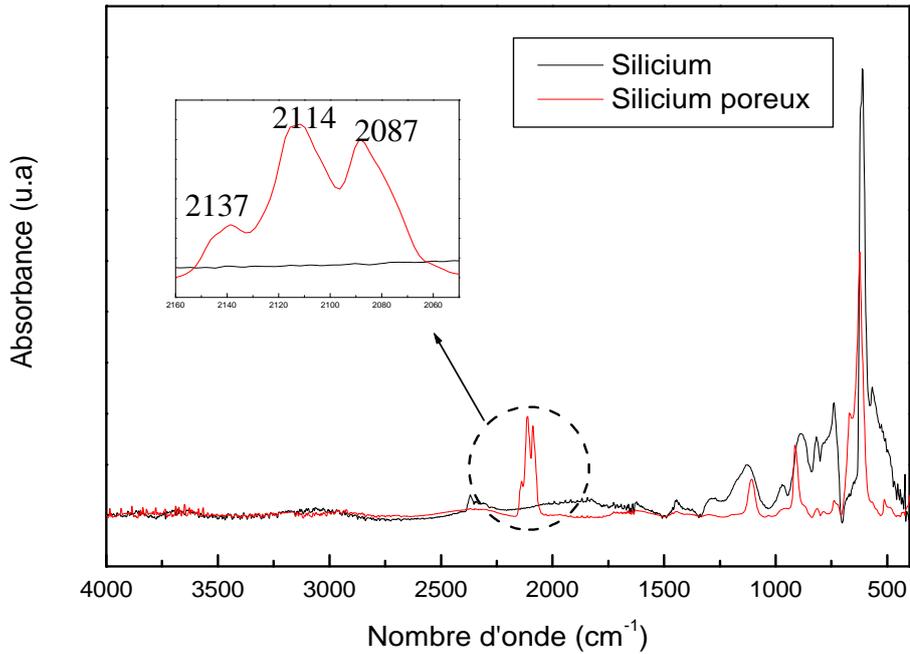
Un autre pic plus intense autour de  $611\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation des liaisons Si-Si [97].

Sur cette même figure, on note une périodicité due aux interférences dans la couche mince de silicium poreux. L'observation de telles oscillations révèle l'homogénéité de la couche poreuse obtenue [98].

Le silicium poreux est mis en évidence par les vibrations d'élongation des liaisons SiH, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub> respectivement à  $2087, 2114, 2137\text{ cm}^{-1}$ , [98,99].

On note les vibrations de déformation de la liaison SiH<sub>2</sub> à  $908\text{ cm}^{-1}$  (mode balancement), à  $664\text{ cm}^{-1}$  (mode torsion) et à  $511\text{ cm}^{-1}$  (mode rotation).

Les vibrations de déformation de la liaison Si-H apparaissent à  $630\text{ cm}^{-1}$  (mode balancement). Les pics de faibles intensités à  $809\text{ cm}^{-1}$  et  $784\text{ cm}^{-1}$  correspondent également à des vibrations de déformation de cette liaison [99].



**Figure (III.6) : Spectre FTIR du silicium et du silicium poreux.**

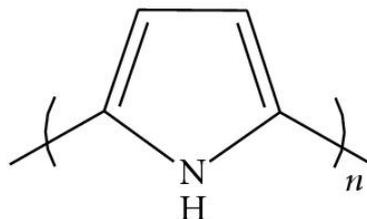
L'intensité des bandes caractérisant les liaisons Si-H, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>, augmente avec le temps d'anodisation, ce qui confirme que la dissolution du Si dans l'HF progresse au cours du temps [100].

Aussi, l'intensité des bandes correspondant aux liaisons SiH, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub> augmente avec la densité de courant d'anodisation, ceci est dû à l'augmentation de la surface spécifique du silicium poreux [100].

### **III.2.2. Spectre FT-IR du polypyrrole (PPy) :**

Avant d'entamer l'étude qualitative du greffage du polypyrrole sur le silicium poreux, une caractérisation du polymère a été établie d'après la littérature.

Le polypyrrole de formule chimique (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>n</sub> est constitué d'un groupement aromatique et de l'azote, possédant un doublet capable de former des liaisons homogènes avec des groupements antagonistes (Figure III.7) .



**Figure (III.7) : Schéma de la structure du polypyrrole [101].**

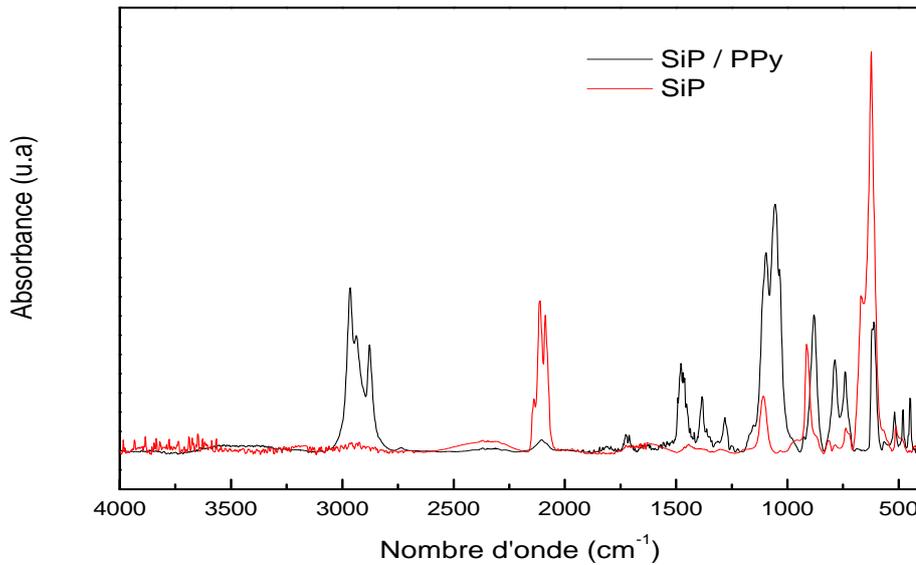
Les principales bandes caractéristiques du PPy identifiées dans la littérature sont regroupées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1 : Principales bandes des vibrations relatives au polypyrrole (PPy).**

<b>Bandes caractéristiques</b>	<b>Attributions</b>
760 cm <sup>-1</sup> , 700 cm <sup>-1</sup> et 540 cm <sup>-1</sup>	Trois bandes attribuées aux vibrations de déformation hors du plan des groupements =C-H aromatiques[102].
1035 cm <sup>-1</sup> et 759 cm <sup>-1</sup>	Une bande correspondant aux vibrations de déformation dans le plan de la liaison N-H[103]
1099 cm <sup>-1</sup>	Vibrations d'élongation asymétriques des liaisons C-O-C [104].
1180 cm <sup>-1</sup>	Vibrations d'élongation de la liaison C=N [103].
1310 cm <sup>-1</sup> , 1223 cm <sup>-1</sup>	Faibles pics correspondants aux vibrations d'élongation et de déformation confondues de la liaison C-N [103].
1280 cm <sup>-1</sup> , 1370 cm <sup>-1</sup>	Vibrations d'élongation C-C dans le cycle du pyrrole [105].
1636 cm <sup>-1</sup> , 1583 cm <sup>-1</sup> , 1490 cm <sup>-1</sup> et 1450 cm <sup>-1</sup>	Quatre bandes caractéristiques des vibrations des groupements C=C [102].
1440 cm <sup>-1</sup>	Vibrations d'élongation des liaisons C-C [103].
2870 cm <sup>-1</sup> - 2965 cm <sup>-1</sup>	Des pics attribués aux vibrations d'élongations des liaisons C-H [106].
1705 cm <sup>-1</sup>	Vibrations de la liaison C=O [105].
1650 cm <sup>-1</sup> - 1750 cm <sup>-1</sup>	Vibrations d'élongation de la liaison C-O [104].

### **III.2.3. Spectre FT-IR de la structure (SiP/PPy) :**

Dans cette partie, les spectres étudiés sont ceux de la structure (polypyrrole 0,05 M / silicium poreux). Nous distinguons un changement dans le spectre FT-IR du silicium poreux après dépôt du polypyrrole (figure III.8). Il apparaît clairement l'atténuation et l'apparition de certains pics.

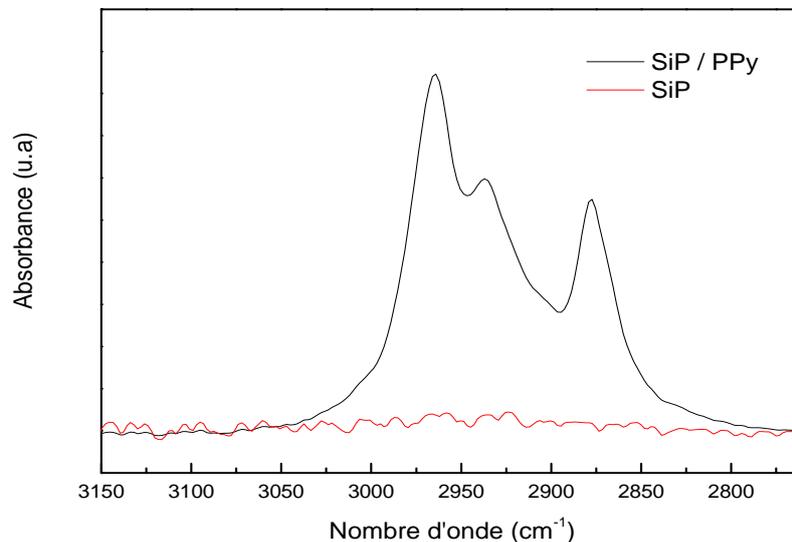


**Figure (III.8) : Spectres FTIR dans le domaine (400-4000)  $\text{cm}^{-1}$ .**

Afin de mieux comprendre le greffage de ce polymère et la modification de la surface du silicium poreux, cette étude a été menée dans trois domaines différents :

**1<sup>er</sup> domaine (2750-3100)  $\text{cm}^{-1}$  :**

La figure III.9 illustre le spectre FT-IR du silicium poreux avant et après greffage avec du polypyrrole dans le domaine (2750-3100) $\text{cm}^{-1}$ .

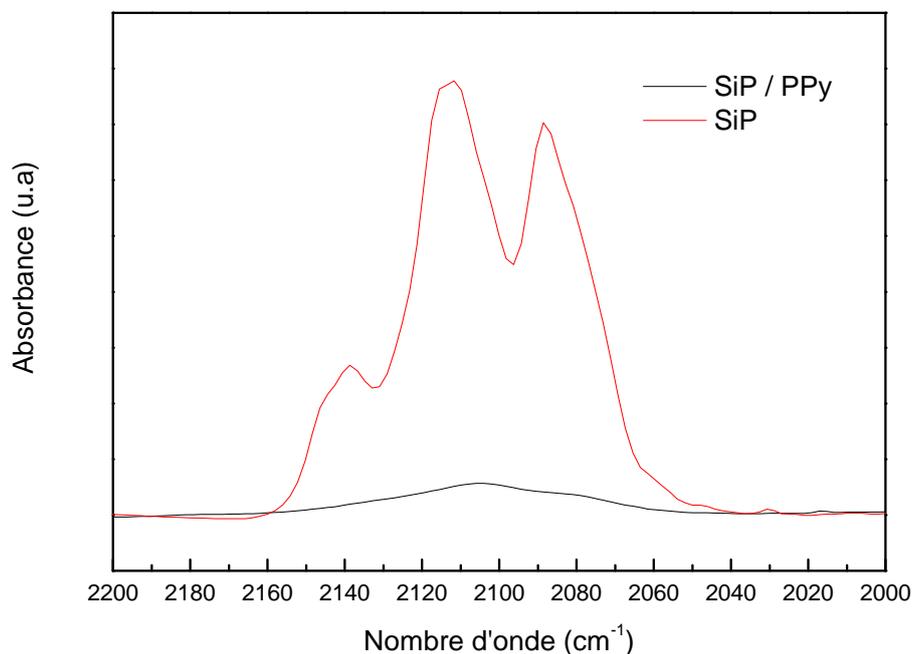


**Figure (III.9) : Spectres FTIR avant et après greffage dans le domaine (2750-3100)  $\text{cm}^{-1}$ .**

Nous constatons, sur le spectre du silicium poreux après dépôt du polypyrrole, l'apparition de trois nouveaux pics relatifs aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison C-H des groupements  $\text{CH}_2$ , localisés à  $2970 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2948 \text{ cm}^{-1}$  et à  $2870 \text{ cm}^{-1}$ [96]. Ceci confirme la présence des groupements alkyles du polymère sur la surface de notre substrat.

**2<sup>ème</sup> domaine (2000-2200) cm<sup>-1</sup> :**

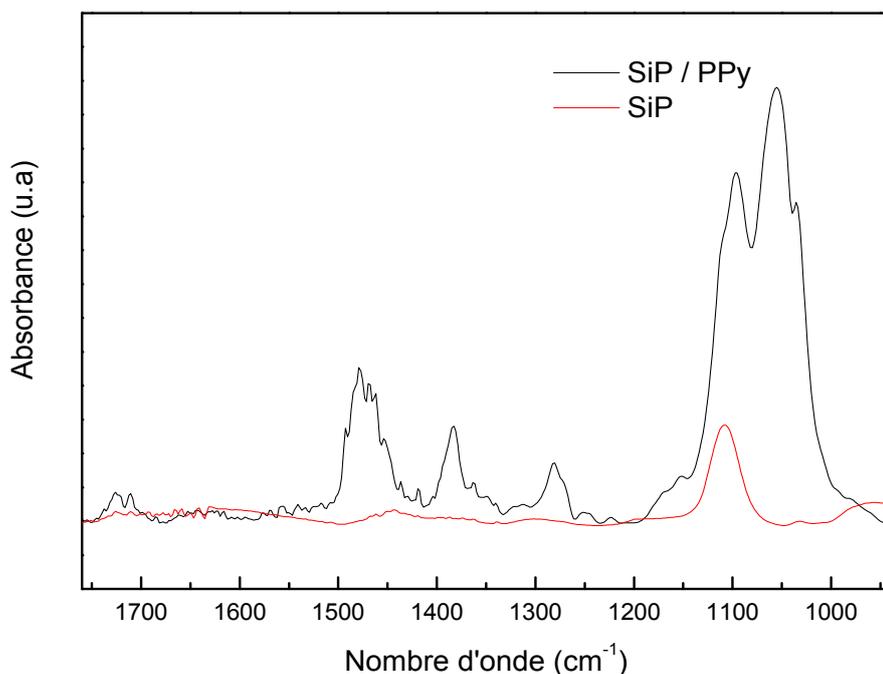
La figure III.10 présente les spectres FT-IR avant et après greffage du polypyrrole sur du silicium poreux, dans le domaine (2000-2200) cm<sup>-1</sup>. Nous notons l'atténuation de l'intensité des trois principales bandes représentées dans le spectre du silicium poreux avant greffage situées à 2114cm<sup>-1</sup>, 2087cm<sup>-1</sup> et 2137cm<sup>-1</sup> relatives aux bandes de vibrations d'élongation de la liaison Si-H<sub>x</sub> (x=1,2 et 3). Ceci confirme la rupture de la liaison SiH<sub>x</sub> au détriment de la formation de nouvelles liaisons entre le silicium poreux et le polypyrrole.



**Figure (III.10) : Spectres FTIR avant et après greffage dans le domaine (2000-2200) cm<sup>-1</sup>.**

**3<sup>ème</sup> domaine (1000-1760) cm<sup>-1</sup> :**

A partir de l'analyse du spectre de la structure hybride silicium poreux / polypyrrole (figure III.11), nous constatons différentes bandes caractéristiques du polypyrrole.



**Figure (III.11) : Spectres FTIR avant et après greffage dans le domaine (1000-1760)  $\text{cm}^{-1}$ .**

- Les pics situés à  $1636 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1540 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1491 \text{ cm}^{-1}$  et  $1456 \text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux principales vibrations du cycle du pyrrole [108].
- A  $1480 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de déformation « mode cisaillement » de la liaison  $\text{CH}_2$ .
- A  $1280 \text{ cm}^{-1}$  et  $1370 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C-C dans le cycle du pyrrole [105].
- Un petit pic autour de  $1625 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration de déformation en mode cisaillement de la liaison N-H [109].
- Quelques auteurs attribuent la bande située à  $1709 \text{ cm}^{-1}$  à la vibration d'élongation des carbonyles C=O fixés en position  $\beta$  dans quelques cycles du pyrrole et résultant de la suroxydation lumineuse du polymère [105].
- De faibles pics à  $1310 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1223 \text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation et de déformation confondues de la liaison C-N [103].

La figure III.11 représente le spectre FT-IR obtenu après greffage électrochimique du polypyrrole sur une surface de silicium poreux dans le domaine (400-4000) $\text{cm}^{-1}$ .

D'autres pics sont à signaler tels que la bande à  $1093 \text{ cm}^{-1}$  attribuées aux vibrations d'élongation symétriques des liaisons C-O-C à [104].

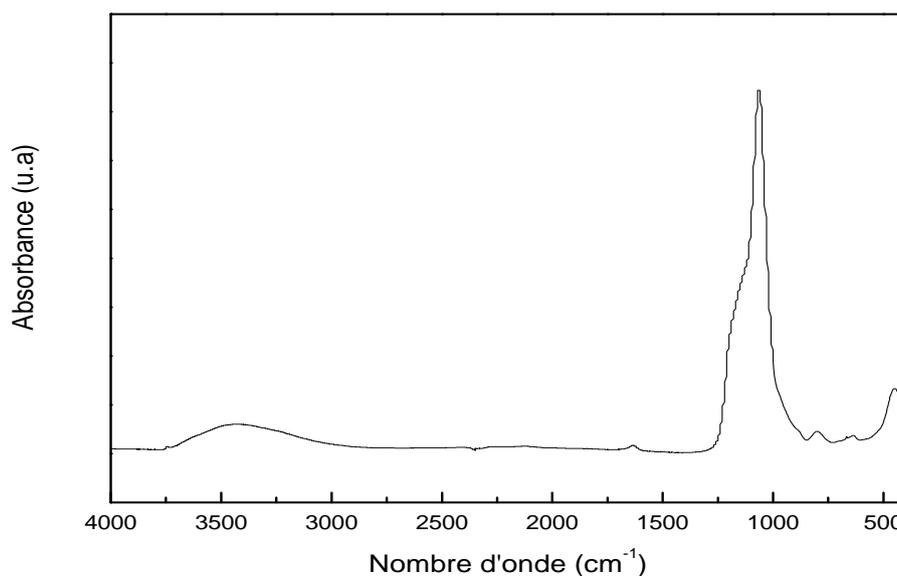
- Une bande à  $1035\text{ cm}^{-1}$  et  $759\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de déformation dans le plan de la liaison N-H[103].

- Vibrations d'élongation de la liaison C=N à  $1180\text{ cm}^{-1}$ [103].

Notons aussi l'intensité importante du pic enregistré aux environs de  $1100\text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison Si-O comparée avec le même pic obtenu avant traitement de la surface du silicium poreux suggérant une oxydation supplémentaire du silicium lors du greffage électrochimique du polymère.

### **III.2.4. Spectre FT-IR du silicium poreux oxydé :**

Après une oxydation thermique permettant l'élimination de toute trace d'espèces organiques, nous avons effectué une analyse infrarouge sur l'échantillon obtenu. Le spectre enregistré est représenté sur la figure III.12.



**Figure (III.12) : Spectre FTIR du silicium poreux oxydé.**

Nous notons ainsi la disparition des pics due aux vibrations des liaisons Si-H<sub>x</sub> et l'apparition d'une large bande entre  $2940$  et  $3670\text{ cm}^{-1}$  attribuable à la vibration d'élongation des liaisons O-H et SiO-H.

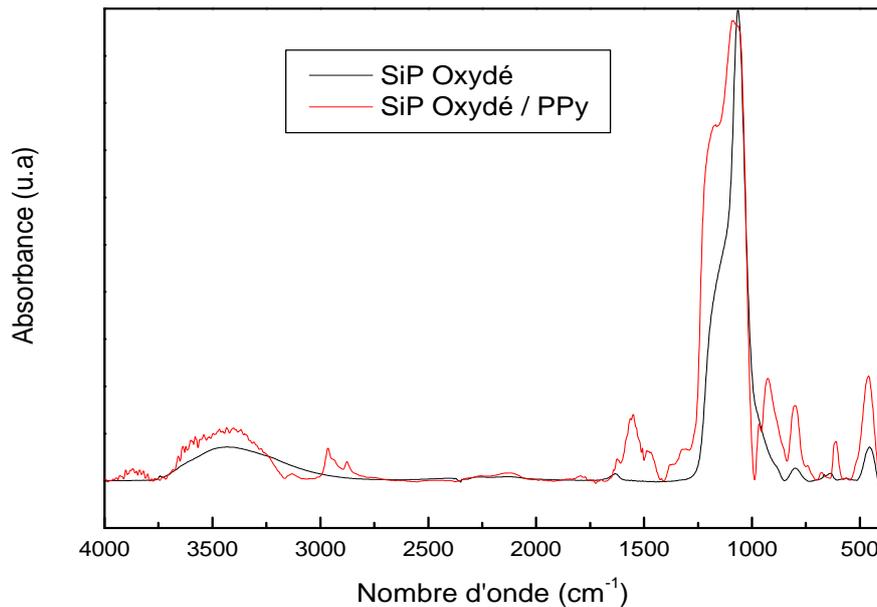
- Un pic à  $1630\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration de la liaison O-H de l'eau.

-Une bande de vibration importante de la liaison Si-O [110] contenant la vibration d'élongation du mode symétrique et antisymétrique de la liaison Si-O-Si à  $1073\text{cm}^{-1}$  et  $1169\text{cm}^{-1}$  respectivement et la vibration d'élongation de  $\text{SiO}_2$  à  $1069\text{cm}^{-1}$ .

- Un pic à  $800\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation de Si-OH

- Un pic à  $464\text{cm}^{-1}$  attribué à la vibration de déformation de  $\text{SiO}_2$

### III.2.5. Spectre FT-IR de la structure (SiP oxydé/PPy) :



**Figure (III.13) : Spectres FTIR du SiP oxydé avant et après greffage.**

Dans la figure III.13, nous observons l'apparition de deux pics de faibles intensités à  $2960\text{cm}^{-1}$  et à  $2877\text{cm}^{-1}$  attribués aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison  $\text{CH}_2$ .

- Le pic à  $1545\text{cm}^{-1}$  est attribué à la vibration d'élongation de la liaison  $\text{C}=\text{C}$ .

- Le pic à  $1640\text{cm}^{-1}$  correspond aussi à la vibration d'élongation de la liaison  $\text{C}=\text{O}$ .

- Le pic à  $1480\text{cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration de déformation mode cisaillement de  $\text{CH}_2$ .

- Un petit pic autour de  $1623\text{cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration de déformation en mode cisaillement de la liaison N-H [109].

- Les pics des vibrations du cycle aromatique apparaissent autour de  $1630$ ,  $1615$ ,  $1542$ ,  $1496\text{cm}^{-1}$ .

- Un pic à  $1093$  attribué aux vibrations d'élongation symétriques des liaisons  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ [104].

- Quatre bandes caractéristiques des vibrations des groupements C=C à  $1491\text{ cm}^{-1}$ ,  $1555\text{ cm}^{-1}$ ,  $1630\text{ cm}^{-1}$  et  $1452\text{ cm}^{-1}$  [102].
- Un petit pic autour de  $795\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration de déformation mode rotation de la liaison N-H.
- Un pic à  $1140\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C-N.
- Un pic à  $953\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de déformation du cycle aromatique.
- Un petit pic à  $680\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de déformation C-N et vibration de déformation du groupement =C-H.
- Le pic à  $1290\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison Si-O-C prouvant ainsi la présence d'une liaison covalente entre le PPy et notre substrat à savoir le silicium poreux oxydé. Ceci est une évidence de l'existence du polypyrrole à la surface de l'échantillon SiP oxydé.

### III.2.6. Influence de la concentration :

En augmentant la concentration en monomère au sein de la solution, l'intensité des pics caractéristiques au polypyrrole augmente considérablement. Cela est bien noté dans la région relative aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison C-H localisée entre  $2750\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  qui subit une nette augmentation (figure III.14).

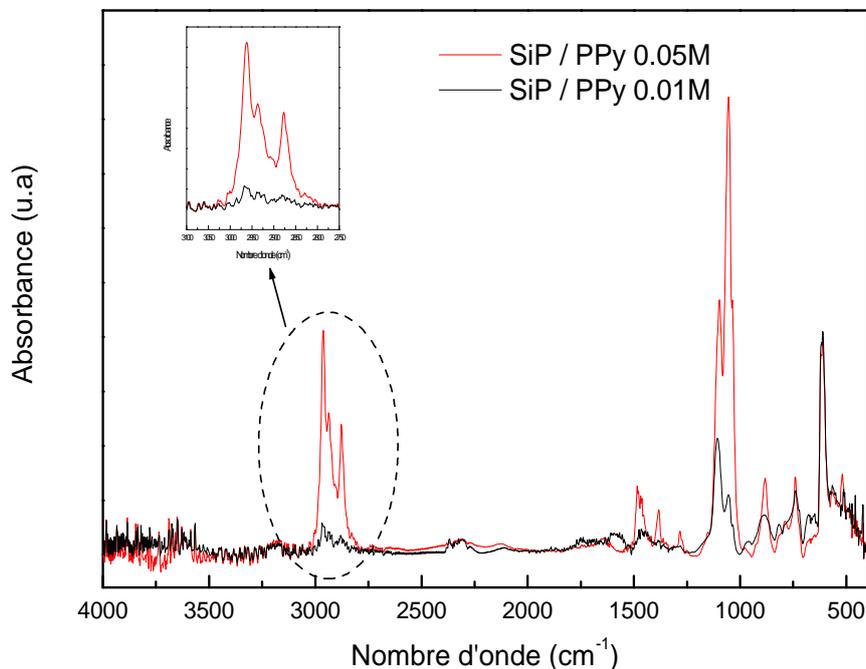
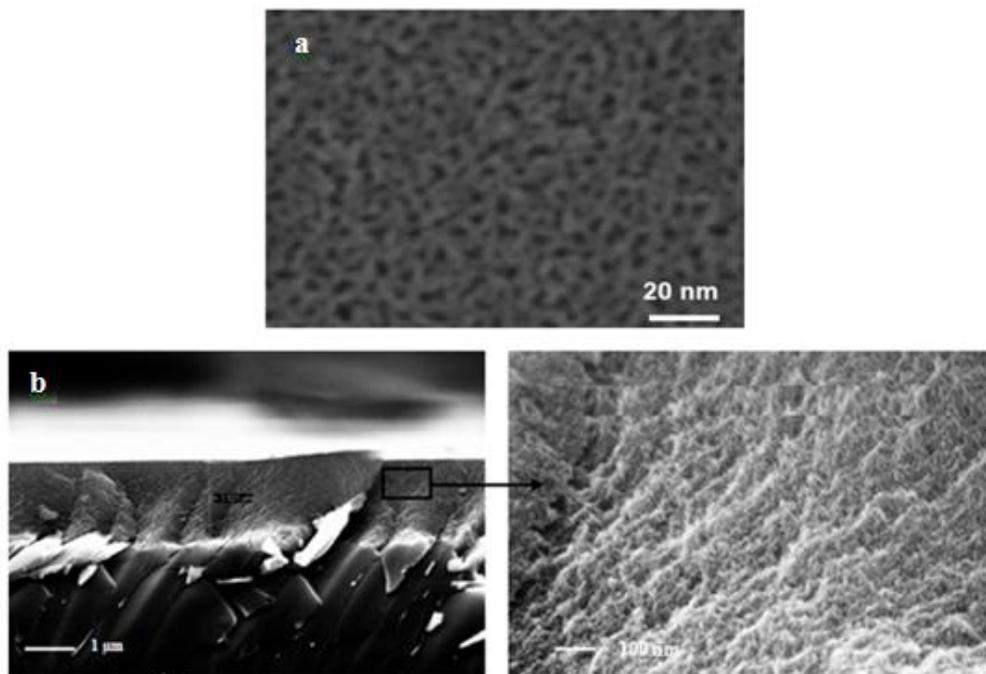


Figure (III.14) : Spectres FTIR du SiP/PPy 0,05M et 0,01M.

### **III.3. Analyse par microscope électronique à balayage :**

#### **III.3.1. Microscopie électronique à balayage du silicium poreux:**

La figure III.15 illustre la morphologie en surface du silicium porosifié à une densité de courant de  $10 \text{ mA/cm}^2$ , pendant 5 min.



**Figure (III.15) : a. Observation au MEB de la surface du silicium poreux**

#### **b. Coupe transversale du silicium poreux.**

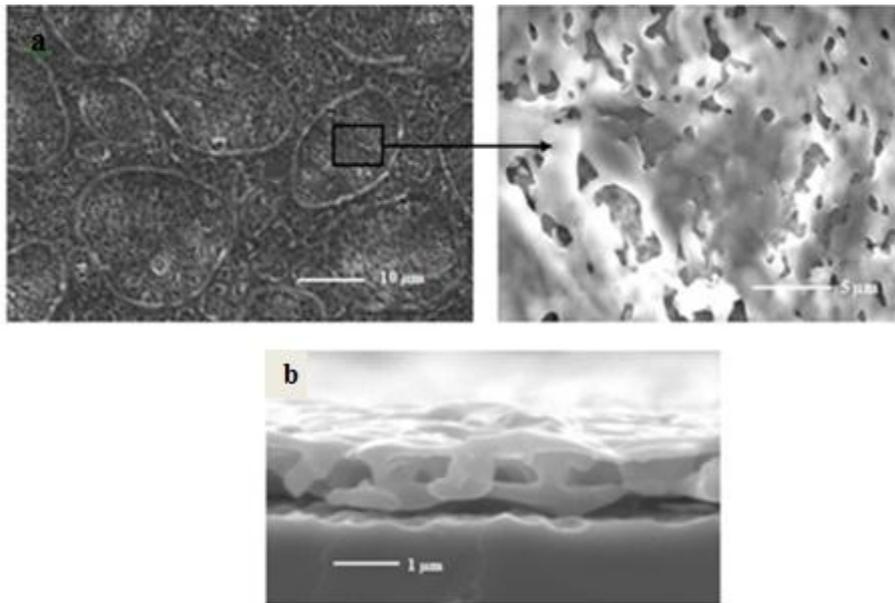
Nous constatons que la surface est une couche poreuse homogène nanométrique avec une texture spongieuse. A partir de l'image (III.15.a), nous pouvons déterminer une dimension moyenne des pores qui est de l'ordre de 5 nm. La vue latérale de l'échantillon après clivage révèle des nanopores ramifiés et interconnectés. L'épaisseur de la couche poreuse est évaluée à  $1.52 \mu\text{m}$  (figure III.15.b). Une grande porosité permet d'avoir une grande surface d'échange avec le gaz.

#### **III.3.2. Microscopie électronique à balayage du SiP/PPy:**

La surface de notre structure présentée sur la figure III.16.b est caractérisée par l'obtention d'un dépôt de film polymérique compact. Cette même figure a été obtenue par Harraz [107] lors de l'électropolymérisation du pyrrole sur du silicium poreux et qui est expliquée par le fait que la polymérisation passe par plusieurs étapes commençant par la nucléation du PPy au fond des pores et une oxydation partielle du silicium poreux suivie

d'une croissance à l'intérieur des pores et enfin une polymérisation sur la partie supérieure de la surface du silicium poreux donnant la morphologie observée.

De plus, nous observons une couche fine de PPy à savoir  $1\mu\text{m}$  (figure III.16.a). Nous notons également la non adhérence de notre film de PPy sur le substrat. Ceci confirme le fait que la structure obtenue est en fait un dépôt et non pas un greffage covalent.



**Figure (III. 16) : a. Observation au MEB de la surface de la structure SiP/PPy.**

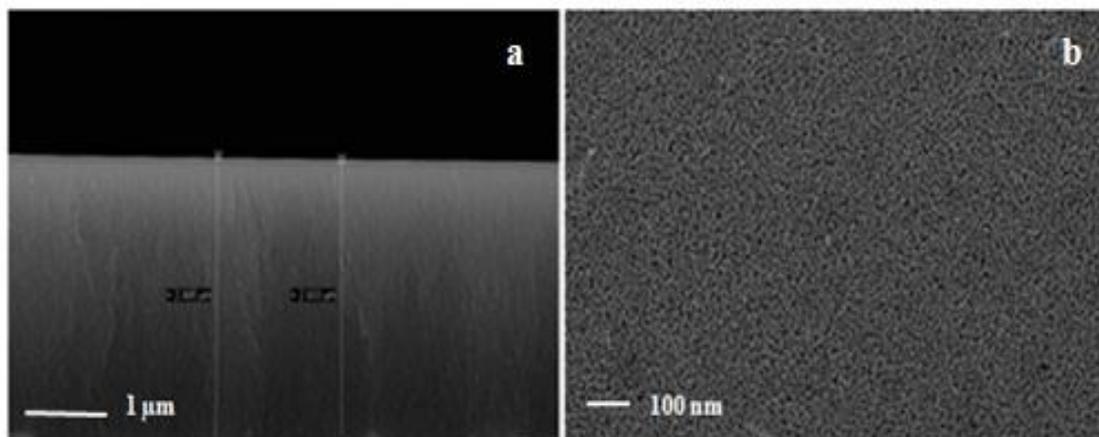
**b. Coupe transversale de la structure SiP / PPy.**

Le problème d'adhérence du PPy a été traité à plusieurs reprises par d'autres chercheurs [94, 111] et de meilleurs résultats ont été obtenus, à cet effet, nous avons effectué une oxydation thermique sur la surface du SiP pour palier à la faible adhérence de notre polymère et dont les résultats sont présentés ci-après.

Nous avons noté que la microscopie à balayage électronique donnait des résultats similaires pour les concentrations en monomère de 0,01M et 0,05M. Aussi, FABRE et al. [90] ont montré dans leurs travaux que la variation de la concentration des monomères entre 0,01 M et 0,1 M n'influe pas de manière significative sur la répartition et la taille des sites des polymères.

### **III.3.3. Microscopie électronique à balayage du silicium poreux oxydé:**

La figure (III.17) a été obtenue à partir d'un échantillon de silicium poreux thermiquement oxydé pour stabiliser sa surface.



**Figure (III.17) : a. Observation au MEB d'une coupe transversale du SiP oxydé**  
**b. Surface du SiP oxydé.**

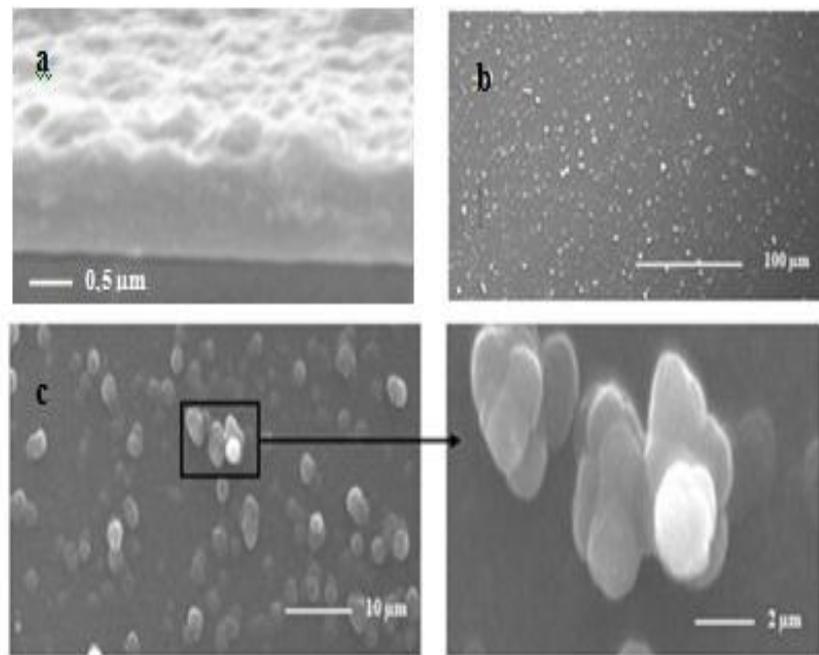
Les photos MEB représentent l'épaisseur de la couche poreuse oxydée qui est évaluée à 2,9 µm (figure III.17.a), le diamètre des pores est de l'ordre de 10 à 15 nm nanomètres (figure III.16.b).

### **III.3.4. Microscopie électronique à balayage et analyse élémentaire (EDX) du SiP oxydé/ PPy:**

Les images MEB ont été collectées sur un microscope électronique équipé d'un analyseur élémentaire EDX (spectroscopie d'analyse élémentaire).

La figure (III.18) représente la photo MEB du film de PPy greffé par voie électrochimique sur du silicium poreux oxydé par voltammétrie cyclique entre -2 et 2 V vs Ag/AgCl 0,001 M avec une vitesse de balayage de 0,1 V s<sup>-1</sup>.

Le film de PPy obtenu sous ces conditions est homogène est assez fin de 1 µm d'épaisseur. Cette dernière a été déterminé à partir de l'observation au MEB d'une coupe transversale du SiP oxydé /PPy (figure III.18.a). Ce dépôt est caractérisé par des agrégats globulaires de tailles variables (figure III.18.c)



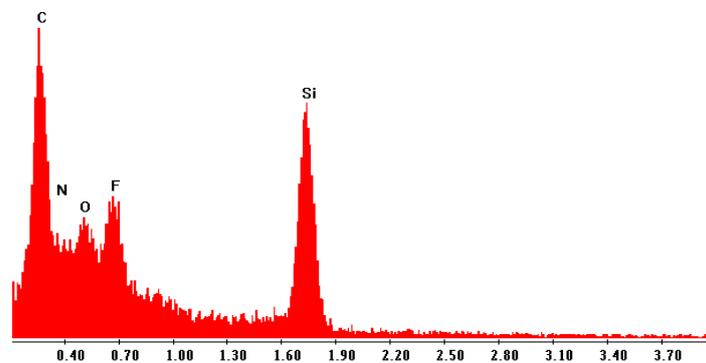
**Figure (III.18) : a. Observation au MEB d'une coupe transversale du SiP oxydé /PPy.**

**b. Surface de la structure SiP oxydé /PPy.**

Cette structure nodulaire a également été obtenue par Et Taouil et al. [112] lors de l'électropolymérisation du pyrrole sous irradiation par ultrasons et Martins et al.[105] au cours de l'électropolymérisation du pyrrole sur une électrode de fer.

▪ **Spectroscopie d'analyse élémentaire EDX:**

Cette analyse nous permet d'identifier les éléments présents sur les surfaces observées précédemment par MEB.



**Figure (III.19) : Analyse EDX de la surface SiPoxydé/PPy.**

La figure III.19 montre le spectre EDX de la particule présentée sur la figure III.18. Nous observons la présence importante de carbone provenant du pyrrole bien sûr mais aussi des impuretés présentes en surface, ceci explique le fait que la proportion du carbone est plus grande que celle du silicium qui doit normalement être prédominant.

Notons aussi la présence de l'oxygène dû à l'oxyde de silicium, de l'azote provenant du pyrrole mais aussi du fluor résultant de l'anodisation opérée préalablement. Ces derniers, sont de proportions moindres, c'est quasiment la moitié de la proportion de carbone.

#### **III.4. Caractérisation par la méthode des quatre pointes :**

Nous avons mesuré la conductivité du polypyrrole greffé sur la surface du silicium poreux par la méthode des quatre pointes, nous avons obtenu une  $R_{\square}$  « carré » de 166,8 K $\Omega$  avec une épaisseur de la couche déposée estimée à 1  $\mu\text{m}$  (figure III.16), nous obtenons une résistivité de 16,68  $\Omega\cdot\text{cm}$ , la conductivité est donc de **5,99  $10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$** .

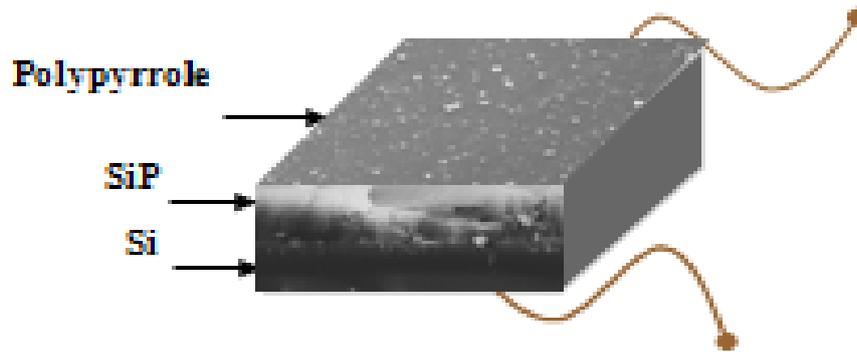
Par contre, pour le polypyrrole greffé sur du silicium poreux oxydé nous obtenons une conductivité de **4,49S $\cdot\text{cm}^{-1}$** . Ces résultats témoignent de la conductivité du polymère greffé que ce soit sur la surface du silicium poreux oxydé ou non oxydé.

#### **III.5. Application des structures SiP /PPy et SiP oxydé/ PPy comme capteurs de gaz:**

Afin d'évaluer la réponse et la sensibilité des nanostructures Si/SiP/PPy et Si/ SiP oxydé /PPy, des caractérisations I(V) et I(t) ont été réalisées sous différents environnements gazeux à température ambiante.

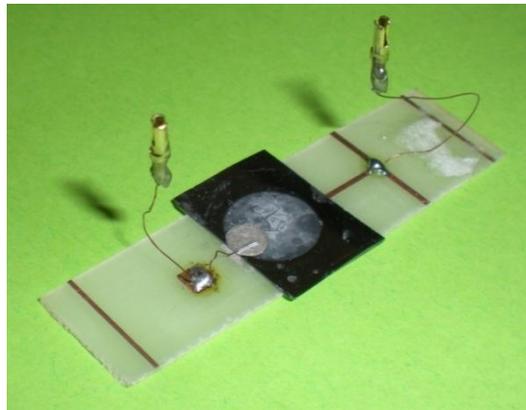
##### **III.5.1. Caractérisations électriques de la structure SiP/PPy :**

Il est important de mentionner qu'il n'a pas été nécessaire de réaliser un contact métallique sur la face avant vu que le polypyrrole est semi-conducteur (pas de contact avant), contrairement aux structures classiques où un dépôt d'aluminium est réalisé sur les bordures de l'échantillon (figure III.20).



**Figure (III.20) : Schéma de la structure utilisée lors de la détection.**

La figure III.21 ci-dessous représente un capteur réalisé par greffage du PPy sur un substrat de silicium poreux. Cette structure a été élaborée dans le but d'effectuer les manipulations de détection du dioxyde de carbone et de la fumée de cigarette.



**Figure (III.21) : Structure utilisée pour la détection.**

### **III.5.1.1. Caractérisation courant-tension I(V) :**

La figure III.22, montre la variation du courant (I) en fonction du potentiel (V) de la structure SiP/PPy et cela au contact du CO<sub>2</sub> et de la fumée de cigarette.

Les résultats montrent clairement que la variation du courant en fonction de la tension change de manière très différente pour les différents gaz utilisés. Autrement dit, les propriétés d'une fine couche de polymère déposée sur le silicium poreux sont fortement perturbées par un environnement gazeux. Par conséquent, les molécules de gaz peuvent diffuser dans le film de polypyrrole et pénétrer jusqu'aux pores du silicium poreux, ce qui permet d'avoir une grande surface d'échange avec le gaz.

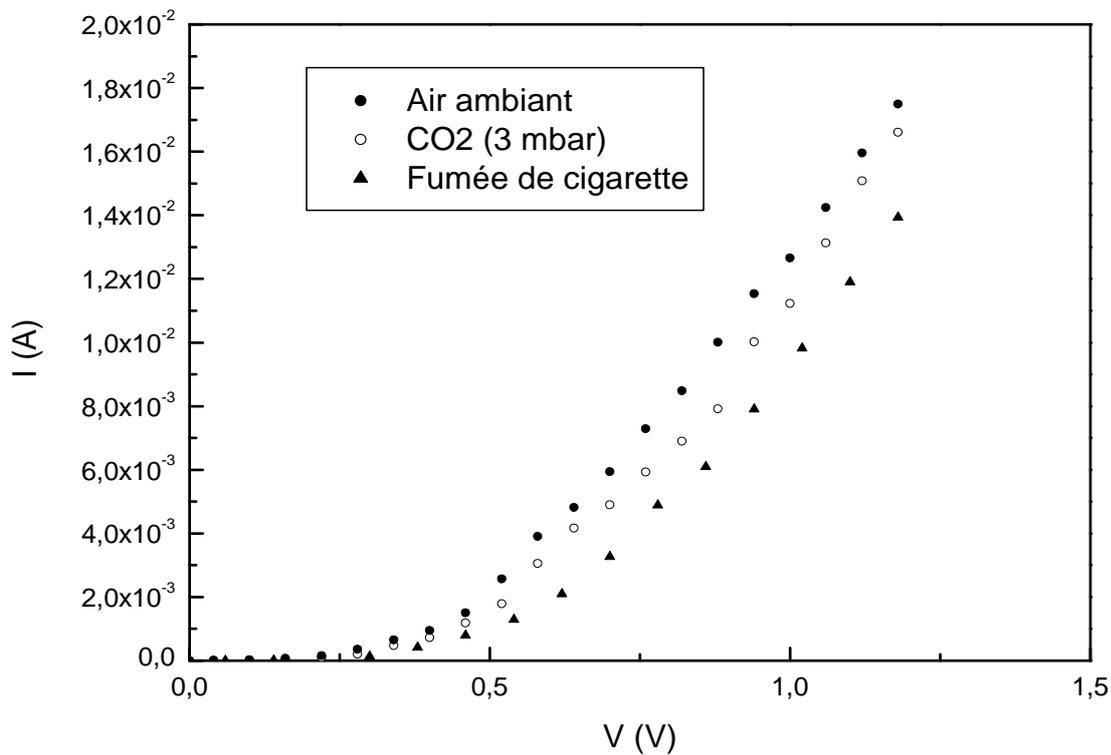


Figure (III. 22) : Caractérisation I(V) de la structure SiP/PPy.

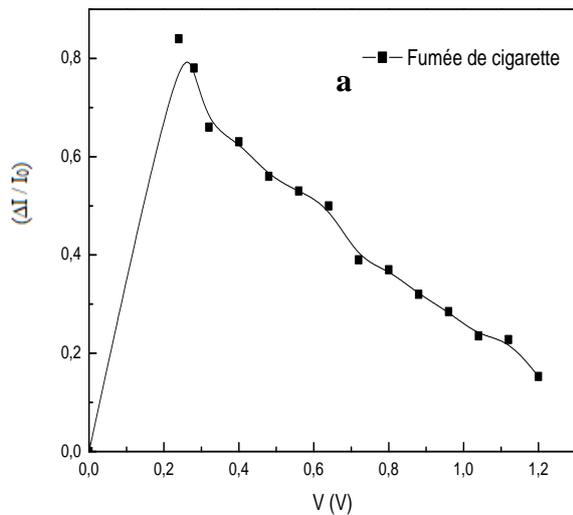
▪ **Sensibilité :**

L'utilisation d'une nanostructure poreuse autorisera le gaz à diffuser à travers le matériau. La surface spécifique de contact entre le gaz et la couche sensible est très largement augmentée. Les effets de surface sont donc majorés ce qui accroît la sensibilité.

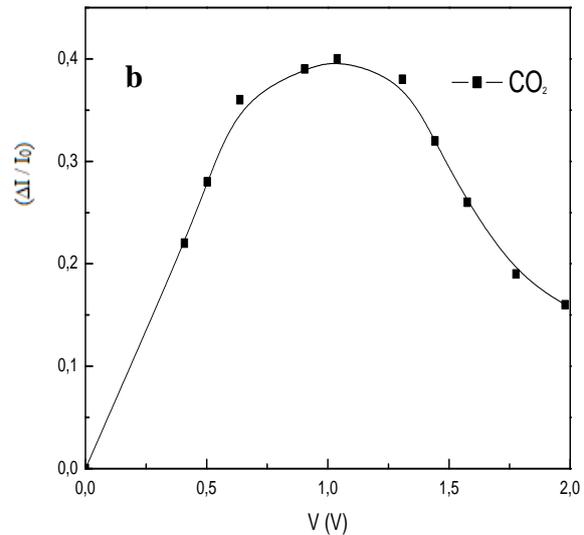
Nous rappelons que la sensibilité est exprimée comme étant la variation relative du courant, elle est calculée comme suit [113,114] :

$$S = \Delta I / I_0 \text{ avec } \Delta I = |I - I_0|$$

Sachant que :  $I_0$  et  $I$  sont les courants avant et après contact de la surface active avec le gaz, respectivement.



**Figure (III.23.a): Sensibilité de la structure SiP/PPy à la fumée de cigarette.**



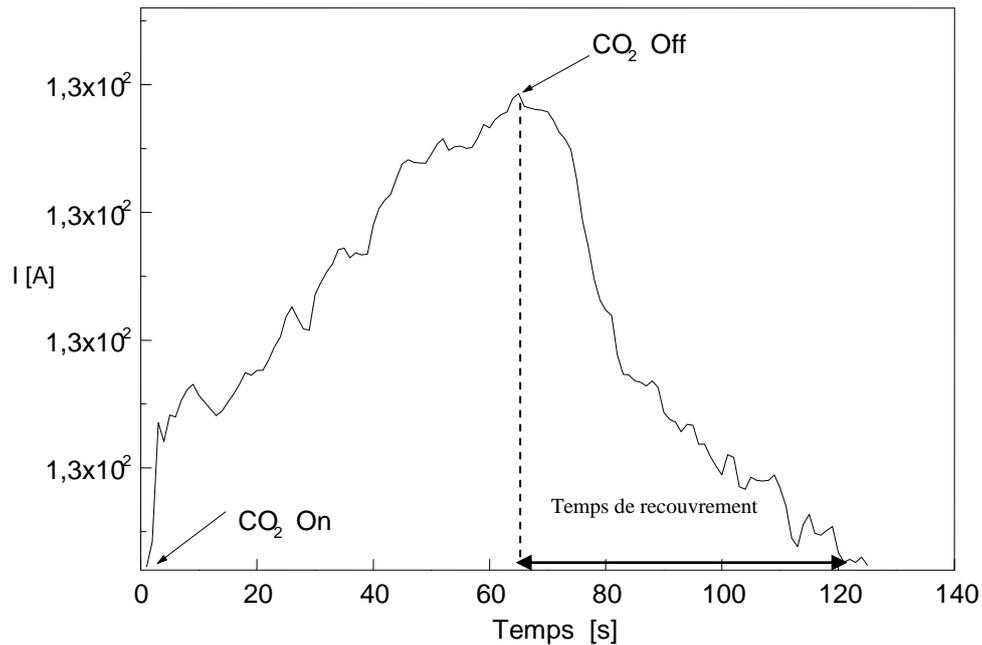
**Figure (III.23. b): Sensibilité de la structure SiP/PPy au CO<sub>2</sub>.**

Le maximum de sensibilité de la structure SiP/PPy au contact de 300 ppm de CO<sub>2</sub> est enregistré à une tension de 1V. Alors que le maximum de sensibilité de la même structure au contact avec la fumée de cigarette est de 0,83 pour une tension de 0,24 V.

La sensibilité dépend donc de la nature du gaz détecté, ainsi que du potentiel appliqué (figure III.23). En effet, la sensibilité à la fumée de cigarette est plus importante que celle au dioxyde de carbone, ceci est probablement dû au nombre important de composés présents dans une fumée de cigarette (plus de 3000 composés). De plus, on note que la sensibilité maximale est enregistrée à de faibles tensions, ce qui est très avantageux pour la consommation d'énergie.

### **III.5.1.2. Caractérisation courant-temps I (t) :**

Afin de réaliser cette manipulation, nous avons utilisé le même dispositif décrit dans le chapitre précédent. La notation 'CO<sub>2</sub> On' correspond au moment de l'injection du gaz et 'CO<sub>2</sub>Off' correspond au dégazage de celui-ci.



**Figure (III.24) : Caractérisation I (t) de la structure SiP/PPy.**

▪ **Temps de réponse :**

Le temps de réponse est défini comme étant le temps nécessaire pour que la réponse du capteur atteigne 90% de son amplitude maximale lorsqu'il est exposé au gaz.

Le temps de réponse de la structure SiP /PPy est de l'ordre de 52 secondes déterminé à partir de la figure (III.24), toutefois, nous observons un net changement de l'intensité du courant quasi instantanée au contact de la surface SiP/PPy avec le dioxyde de carbone.

▪ **Temps de recouvrement :**

La figure (III.24), nous renseigne également sur le temps de recouvrement, qui est défini comme étant le temps nécessaire pour que la surface active retrouve son état initial après adsorption du gaz.

Le temps de recouvrement pour le capteur SiP/PPy est donc estimé à 60 secondes.

### III.5.2. Caractérisations électriques de la structure SiP oxydé / PPy :

#### III.5.2.1 Caractérisation courant-tension I (V) :

La figure (III.25) présente la caractérisation courant-tension I(V) de la structure SiP oxydé/ PPy à l'air ambiant et sous l'effet du CO<sub>2</sub> et la fumée de cigarette.

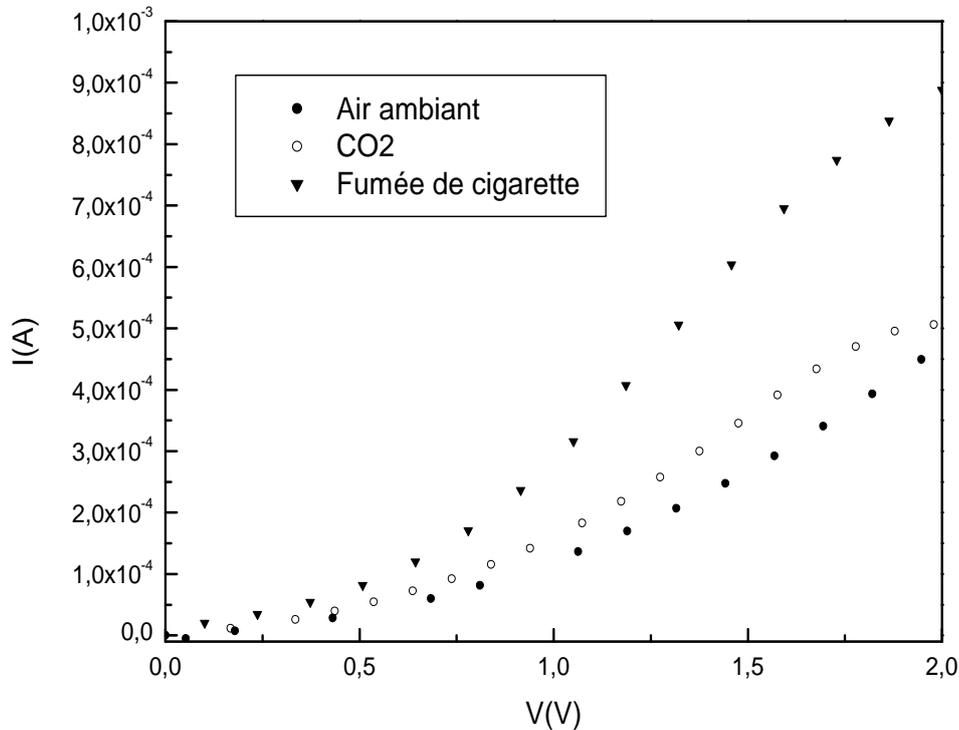
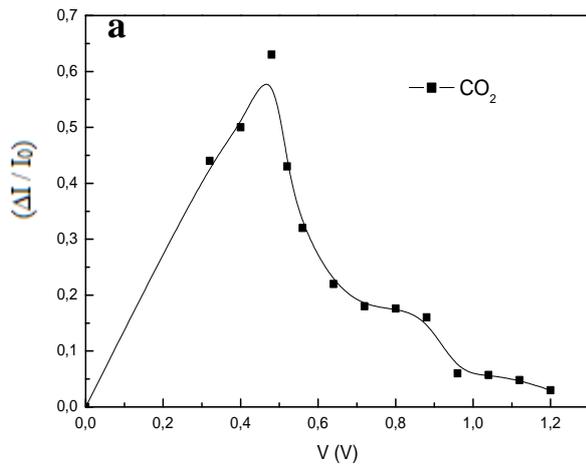


Figure (III. 25) : Caractérisation I (V) de la structure SiP oxydé / PPy.

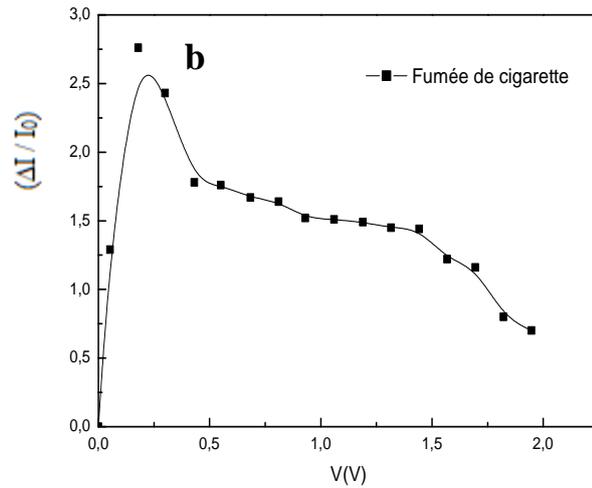
Nous observons un effet inverse par rapport à la structure SiP/PPy où la variation de courant est plus importante, cette différence est due au changement de l'état de surface (oxydation du SiP). Selon la littérature, il a été montré qu'une couche d'oxyde pourrait augmenter la sensibilité et la stabilité de la structure [115].

Dans ce cas, nous parlons de la stabilité de la couche poreuse par l'oxyde ce qui autorise le gaz à diffuser plus facilement à travers le matériau. La surface spécifique de contact entre le gaz et la couche sensible est très largement augmentée. Les effets de surface sont donc majorés ce qui accroît la sensibilité. En effet, les conséquences de l'adsorption des gaz dans les mécanismes de conduction d'une telle couche seront plus importantes puisqu'elle affecte tout le matériau.

▪ **Sensibilité :**



**Figure (III. 26.a): Sensibilité de la structure SiP oxydé/PPy au CO<sub>2</sub>.**



**Figure (III. 26.b): Sensibilité de la structure SiP oxydé/PPy à la fumée de cigarette.**

Le maximum de sensibilité pour la structure SiP oxydé / PPy au contact de 300 ppm de CO<sub>2</sub> est enregistré pour une tension de 0,45 V. Alors que le maximum de sensibilité de la même structure à la fumée de cigarette est de 2,76 pour une tension de 0,17 V (figures (III.26.a- b)).

Dans ce cas aussi, on note que la sensibilité est plus importante pour la fumée de cigarette que pour le CO<sub>2</sub>.

### **III.5.2.2. Caractérisation I (t) :**

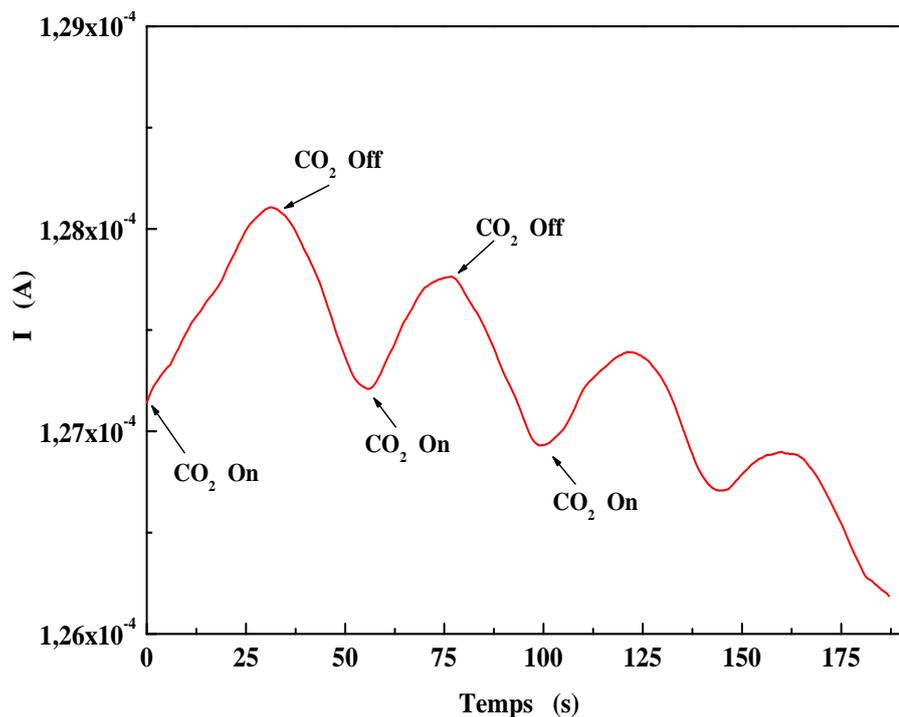
L'adsorption du gaz à la surface de la couche sensible permet de développer des interactions chimiques entre les sites actifs du polypyrrole et ceux du gaz. Le polypyrrole subit un gonflement de ces chaînes caractérisées par les paramètres de solubilité entre le polymère et le gaz. Afin d'étudier le comportement du capteur en terme de durée de vie et de réversibilité, une étude a été menée.

▪ **Temps de réponse :**

Dans le but d'observer le comportement du capteur au cours du temps (la reproductibilité), nous avons effectué plusieurs mesures du courant en fonction du temps en injectant et dégazant la même quantité de gaz de la cellule (figure III.27).

Le temps de réponse de la structure SiP oxydé / PPy est de l'ordre de 50 secondes, toutefois, nous observons un changement de l'intensité du courant dès les premières secondes au contact de la surface active avec le dioxyde de carbone.

Nous remarquons que l'intensité de la réponse diminue ceci est dû à la présence d'une quantité de gaz piégée dans les chaînes polymérique du polypyrrole et ce qui peut entraîner la modification de la conformation du polymère en développant des interactions entre les électrons  $\pi$  délocalisés du polypyrrole et le  $\text{CO}_2$  adsorbé. Par conséquent il faut beaucoup plus de temps pour donner une meilleure réponse. Le temps de recouvrement pour le capteur SiP oxydé / PPy est estimé à 54 secondes [116].



. Figure (III.27) : Caractérisation  $I(t)$  de la structure SiP oxydé/ PPy.

## CONCLUSION

Dans ce travail nous avons élaboré par polymérisation électrochimique différentes nanostructures : SiP/PPy et SiP oxydé/PPy. L'ensemble des résultats obtenus permet de formuler les conclusions suivantes :

- La voltammétrie cyclique a confirmé l'oxydation du monomère et donc la polymérisation du pyrrole sur la surface du silicium poreux oxydé et non oxydé.
- En accordant les résultats FTIR, MEB et EDX, nous pouvons conclure que le dépôt électrochimique du polypyrrole est réalisé de manière homogène sur les surfaces des deux structures.
- L'oxydation thermique de la surface du silicium poreux s'est avérée un paramètre déterminant dans la stabilité du capteur.
- Une fois les deux structures obtenues et leurs conductivités électriques démontrées en utilisant la méthode des quatre pointes, une série de caractérisations électriques courants-tension I(V) et courant-temps I(t) dans des environnements différents a été menée.
- Les deux nanostructures hybrides Si/SiP/PPy et Si/SiP oxydé/PPy réalisées, présentent, pour de faibles tensions, un maximum de sensibilité, ce qui indique une faible consommation de ces capteurs.- Les résultats montrent que les deux structures peuvent être utilisées comme détecteurs de dioxyde de carbone et de fumée de cigarette grâce à une grande sensibilité et des temps de réponse et de recouvrement relativement courts, néanmoins, une sensibilité beaucoup plus prononcée a été obtenue pour la structure Si/SiP oxydé/PPy.
- Le polymère conducteur paraît essentiel pour les capteurs car il permet une amélioration du transfert de charge interfacial assurant une continuité dans le mécanisme de conduction.
- L'avantage majeur de ces nanostructures du fait qu'il n'est pas nécessaire de déposer ou d'évaporer un métal sur la surface pour assurer le contact électrique, vu que le polymère conducteur est utilisé comme « top contact », ce qui évite les dommages éventuels causés par l'évaporation métallique.

Dans la perspective de poursuivre et d'enrichir ce travail, il serait intéressant d'optimiser les résultats très satisfaisants que nous avons obtenus en étudiant l'influence des différents Paramètres régissant les différentes étapes d'élaboration de notre structure ou éventuellement fonctionnaliser notre système hybride en greffant d'autre espèces en plus du polypyrrole dans le but d'améliorer la sensibilité et la stabilité de notre capteur.

L'amélioration des performances des capteurs est faite par l'ajout de dopant à la surface de la couche sensible, ce qui peut créer des sites d'adsorption supplémentaires.

## Références bibliographiques

- [1]A.G. Green, A. E. Woodhead, Aniline-black and allied compounds, Part I, J, Chem. Soc., Trans, 97, 2388-2403, (1910).
- [2]H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Mac Diarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, J. Chem. Soc., Chem. Commun, (16), 578, (1977).
- [3]C.K. Chiang, Jr. C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. Mac Diarmid, Phys. Rev. Let, 39 (17), 1098,(1977).
- [4]A.J. Heeger,A.G. Mac Diarmid, H. Shirakawa, Forthe discovery and development of conductive polymers, The Nobel Prize in Chemistry,(2000).
- [5]H. Shirakawa,The Discovery of polyacetylene film : The Drawing of an Era of Conducting Polymers ( Nobel Lecture), Angew. Chem. Int. Ed, 40(14), 2574-2580, (2001).
- [6]G. MacDiarmid, Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers, (Nobel Lecture) ,Angew. Chem. Int. Ed, 40(14), 2581-2590,(2001).
- [7]A.J. Heeger, Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials, (Nobel Lecture), Angew. Chem. Int. Ed, 40(14), 2591-2611,(2001).
- [8]A.J. Attias, Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques. Techniques de l'Ingénieur, E1862,(2002).
- [9]S.Etienne et L.David, Introduction a la physique des polymères, paris,(2002).
- [10]H.H.Kausch, N.Heymans, C.J.Plumer et P.Decroly, Matériaux Polymères: propriétés mécaniques et physiques, presse polytechnique et universitaires romandes, lausanne,(2001).
- [11]J-C. Dubois, P. Michel, Polymères conducteurs, Techniques de l'Ingénieur, traité Électronique, E 1 860, pp1-13,(2002).
- [12]A. Ramanavičius, A. Ramanavičienė, A. Malinauskas. Electrochemical sensors based on conducting polymers. ElectrochimicaActa, 51, 6025-6037,(2006).
- [13]S. H. Liang, C. C. Liu, C. H. Tsai, A planar-structure electrochemical methanol sensor for direct methanol fuel cells applications, J. Electrochem. Soc, 7, H138-153, (2006).
- [14]S. Kivelson,Electron hopping in a soliton band: Conduction in lightly doped (CH)<sub>x</sub>,Phys. Rev,25, 3798-3821, (1982).
- [15]A. Srivastava, V. Singh, C. Dhand, M. Kaur, T. Singh, K. Witte and U. W. Scherer, Study of swift heavy ion modified conducting polymer composites for application as gas sensor, Sensors, 6, 262–269,(2006).

- [16]S. U. Rahman, M. A. Abul-Hamayel, B. Aleem, J. Abdul, Electrochemically synthesized polypyrrole films as primer for protective coatings on carbon steel, *Surface and coatings Techn*, 200, 2948-2954,(2006).
- [17]C. Ocampo, E. Armelin, F. Liesa, C. Aleman, X. Ramis, and J. I. Iribarren, Application of polythiophene, *Prog. in Org. Coat*, 53, 217–224,(2005).
- [18]G. Bereket, E. Huer, Y. Sahin, Electrochemical synthesis and anti-corrosive properties of polyaniline, *Prog. in Org. Coat*, 1, 54-63,(2005).
- [19]N. Huby, Optimisation d’OLED à base de derivessilole par le controle des structures moléculaires et supramoléculaires, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2006).
- [20]N. Takano, A. Nakade, Incorporation of Catalytic Noble Metals in Conductive Polymer Film-Coated Electrode and Electrocatalytic Hydrogenation, *Electrochem*,67, 463-465,(1999).
- [21]M. Quintin, Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de nanocomposites, étude de leur comportement vis-à-vis de l’insertion électrochimique du Lithium, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, (2006).
- [22]M. C. De Jesus, Y. FU, R. A. Weiss. Conductive polymer blends prepared by in situ polymerization of pyrrole. *Polymer engineering and science*, 37, 12-16, (1997).
- [23]B. Wehrle, H. H. Limbach, J. Mortensen, J. Heinz, Study of the structure of polypyrrole. *Synthetic Metals*, 38, 293-298,(1990).
- [24]M.G. Kanatzidis, *Conductive Polymer*, *Chemical and Engineering News*, 3, 36,(1990).
- [25]Y. Osada, D. E. De Rossi, *Macromolecular systems. Polymer Sensors and Actuators*, 23, 323-343, (1999).
- [26]R. Y. Qian, J. J. Qiu, Two reduction processes of conducting polypyrrole tosylate film in aqueous solutions, *Polymer Journal*, 19, 157,(1987).
- [27]B. J. Hwang, D. T. Shieh, W. C. Chieh, D. J. Liaw, L. J. Li, Electropolymerization of pyrrole and 4-(3-Pyrrolyl)butane-sulfonate on Pt substrate: An in situ EQCM study, *Thin Solid Films*, 301-175,(1997).
- [28]A. F. Diaz, G. P. Gardini, W. D. Gill, P. M. Grant, K. K. Kanazawa, J. F. Kwak, G. B. Street, *Polypyrrole: An Electrochemically Synthesized Conducting Organic Polymer*, *Synth. Met*, 1, 329,(1980).
- [29]A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick, S. Gottesfeld and J. P. Ferraris, Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors, *J. Power Sources*, 47, 89–107 (1994).
- [30]B. Wessling, Scientific and commercial breakthrough for organic metals, *Synth.Met*, 85, 1313–1318,(1997).

- [31]L. Olmedo, P. Hourquebie, P. Buvat, Fabrication of Organic Radar Absorbing Materials, Antec, 952, 1320,(1997).
- [32]W. Altgeld, GDCh-Monographite, Edition Elsevier Science, Frankfurt, 552,(1996).
- [33]P. Novak, K. Mueller, K. S. V. Santhanam and O. Haas, Conducting polymers for battery applications, Chem. Rev, 97, 207,(1997).
- [34]E. W. H. Jager, E. Smela, and O. Inganäs, Microfabricating conjugated polymer actuators, J. Science, 290,1540-1545,(2000).
- [35]K. Suri, S. Annapoorni, A. K. Sarkar, R. P. Tandon, Gas and humidity sensors based on iron oxide–polypyrrolenocomposites, Sens. Actuator, 81, 277–282,(2002).
- [36]V. Vrkoslav, I. Jelinek, G. Broncova, V. Kra, J. Dian, Polypyrrole-functionalized porous silicon for gas sensing applications, Mater. Sci. Eng, 26, 1072–1076,(2006).
- [37]M. K. Ram, O. Yavuz, M. Aldissi, NO<sub>2</sub> gas sensing based on ordered ultrathin films of conducting polymer and its nanocomposite, Synth. Met, 151, 77–84,(2005).
- [38]L. Geng, X. Huang, Y. Zhao, P. Li, S.Wang, S. Zhang, S.Wu, H<sub>2</sub>S sensitivity study of polypyrrole/WO<sub>3</sub> materials, Solid-State Electron, 50, 723–726,(2006).
- [39]T. Itoh, J.Wang, I. Matsubara, W. Shin, N. Izu, M. Nishibori, N. Murayama, VOCs sensing properties of layered organic–inorganic hybrid thin films: MoO<sub>3</sub> with various interlayer organic components, Mater. Lett, 62, 3021–3023,(2008).
- [40]K. H. An, S. Y. Jeong, H. R. Hwang, Y. H. Lee, Enhanced sensitivity of a gas sensor incorporating single-walled carbon nanotubes–polypyrrolenocomposites, Adv. Mater, 1005–1009,(2004).
- [41]S. A. Waghuley, S. M. Yenorkar, S. S. Yawale, S. P. Yawale, Application of chemically synthesized conducting polymer–polypyrrole as a carbon dioxide gas sensor, Sens. Actuator, 28, 366–373, (2008).
- [42]S. Radhakrishnan, S. Paul, Conducting polypyrrole modified with ferrocene for applications in carbon monoxide sensors, Sens. Actuator, 125, 60–65,(2007).
- [43]G. Han, G. Shi, Porous Polypyrrole /Poly (methylmethacrylate composite film prepared by vapor deposition polymerization of pyrrole and its application for ammonia detection, Thin Solid Films, 515, 6986–6991, (2007).
- [44]N. V. Bhat, A. P. Gadre, V. A. Bambole, Investigation of electropolymerized polypyrrole composite film: characterization and application to gas sensors, J. Appl. Polym. Sci, 88, 22–29,(2003).

- [45] A. Kassim, H. N. M. Mahmud, L. M. Yee, N. Hanipah, Electrochemical Preparation and Characterization of Polypyrrole-Polyethylene Glycol Conducting Polymer Composite Films, *The Pacific Journal of Science and Technology*, 7, 2,(2006).
- [46] D. Bloor, B. Movaghar, *Solid-State Electron Devices. IEE Proc I*, 130-225,(1983).
- [47] G. Zotti, G. Schiavon, N. Comisso, Effect of synthesis temperature and alkoxy side chain length on molecular, *Electrochem. Acta*, 35-1815,(1990).
- [48] J. P. Blanc, N. Derouiche, A. El Hadri, J. P. Germain, C. Maleysson, and H. Robert, Study of the Action of Gases on a Polypyrrole Film, *Sensors and Actuators*, 1, 130, (1990).
- [49] M. V. Budimir, M. Sak-Bosnar, S. Kovač, L. Duić, The application of zero-current potentiometry in chemical synthesis and characterization of polypyrrole using electrochemical sensors, *Synth. Met*, 39, 359-365,(1991).
- [50] G. B. Street, T. C. Clarke, M. Krounbi, K. Kanazawa, V. Lee, P. Pfluger, J. C. Scott, G. Weiser, Preparation and characterization of neutral and oxidized polypyrrole films, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 83, 253-264,(1982).
- [51] D. R. Rosseinsky, N. J. Morse, R. C. T. Slade, G. B. Hix, R. J. Mortimer, D. J. Walton, Mechanisms of the chemical and electrochemical polymerizations of pyrrole compared by product spectrometry and conductivity loss effected by pyridine inhibition or by over-oxidation, *Electrochem. Acta*, 36, 733-738,(1991).
- [52] G. B. Street, S. E. Lindsey, A. I. Nazzal, K. J. Wynne, The structure and mechanical properties of polypyrrole, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 118-137,(1985).
- [53] M. Debliqy, Capteurs de gaz à semi-conducteurs, *Techniques de l'ingénieur*, R2385, (2006).
- [54] M. Björkqvist, J. Salonen, E. Laine and L. Niinistö, Comparison of stabilizing treatments on porous silicon for sensor applications, *Phys. Stat. Sol*, **197**, 374–377,(2003).
- [55] M. Quintin, Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de nanocomposites, Etude de leurs comportements vis-à-vis de l'insertion électrochimique de lithium, physico chimie de la matière condensée, Université de Bordeaux I,(2006).
- [56] R.J. Waltman and J. Bargon, Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of applications towards technology, *Canadian Journal Chemistry*, 64, P76-95,(1986).
- [57] J. Heinze, Electronically conducting polymers. *Topic in Current Chemistry*, Electrochemistry IV, V152, Springer-Verlag,(1990).
- [58] G. P. Evans, H. Gerischer and C. W. Tobias, the Electrochemistry of Conducting Polymers. *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, V1, P 1-75,(1990).

- [59] C. K. Baker, and J.R. Reynolds, A Quartz Microbalance Study of the Electrosynthesis of Polypyrrole, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 251, P 307-322, (1988).
- [60] S. Pruneanu et al, Electrochemical and X-ray diffraction studies on Polypyrrole films, *Materials Chemistry and Physics*, 46, P 55-60, (1996).
- [61] J. Bouchard, Nouveaux Dérivés de Polyfluorène : Synthèse et Propriétés électriques. Thèse de doctorat, Université Laval, P 5, (2000).
- [62] M. B. Chorin, A. Kux, I. Schechter, Absorbate effects on photoluminescence and electrical conductivity of porous silicon, *Appl. Phys. Lett.*, 64, 481-483, (1994).
- [63] G. J. Lee, S. H. J. Lee, Crystallization of Oriented Isotactic Polypropylene (iPP) in the Presence of in situ Poly(ethylene terephthalate) (PET) Microfibrils, *Appl Poly Sci*, 84, 2583, (2002).
- [64] E. J. Oh, K. S. Jang, Observation of Photoluminescence in Polypyrrole Micelles, *Synth. Met*, 119, 109, (2001).
- [65] Z. Qi, P.G. Pickup, Chemical Synthesis, Characterization and Electrochemical Studies of Poly (3,4- ethylenedioxythiophene)/ Poly (Styrene-4-Sulfonate) Composites, *Chem. Mater*, 9, 2934, (1997).
- [66] H. Peng, C. Soeller, M. B. Cannell, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. Travas-Sejdic, DNA Detection Using Functionalized Conducting Polymers, *Biosensors & Bioelectronics*, 21 (9), 1727, (2006).
- [67] M. Mascini, I. Palchetti, G. Marrazza, DNA electrochemical biosensors, *Fres. J. Anal. Chem.* 369, 15–22, (2001).
- [68] D. R. Thevenot, K. Toth, R. A. Durst, G. S. Wilson, Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification, *Biosens. Bioelectron.* 16, 121–131, (2001).
- [69] Y. R. Chemla, H. L. Grossman, Y. Poon, R. McDermott, R. Stevens, M. D. Alper, J. Clarke, Ultrasensitive magnetic biosensor for homogenous immunoassay, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 97, 26, (2000).
- [70] M. M. Miller, P. E. Sheehan, R. L. Edelstein, C. R. Tamanaha, L. Zhong, S. Bounnak, L. J. Whitman, R. J. Colton, A dna array sensor utilizing magnetic microbeads and magnetoelectronic detection, *J. Magn. Mater.* 225, 156–160, (2001).
- [71] R. C. Ebersole, J. A. Miller, J. R. Moran, M. D. Ward, Spontaneously formed functionally active avidin monolayers on metal surfaces : a strategy for immobilizing biological reagents and design of piezoelectric biosensors, *J. Am. Chem. Soc.* 112 3239–3241, (1990).

- [72] J. Horacek, P. Skladal, Improved direct piezoelectric biosensors operating in liquid solution for the competitive label-free immunoassay of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, *Anal. Chim. Acta.* 347, 43–50, (1997).
- [73] B. Kasemo, Biological surface science, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 3, 451–459, (1998).
- [74] R. Raiteri, M. Grattarola, H.-J. Butt, P. Skladal, Micromechanical cantilever-based biosensors, *Sensors and Actuators B* B79, 115–126, (2001).
- [75] D. Hall, Use of optical biosensors for the study of mechanistically concerted surface adsorption processes, *Anal. Chem.* 288, 109–125, (2001).
- [76] H. J. Lee, T. T. Goodrich, R. M. Corn, Spr imaging measurements of 1-d and 2-d DNA microarrays created from microfluidic channels on gold thin films, *Anal. Chem.* 73, 5525–5531, (2001).
- [77] M. Debliqy. Capteurs de gaz à semi-conducteurs. *Techniques de l'ingénieur*, R2385, (2006).
- [78] M. Björkqvist, J. Salonen, E. Laine and L. Niinistö. Comparison of stabilizing treatments on porous silicon for sensor applications. *Phys. Stat. Sol.*, 197, 374–377, (2003).
- [79] M.B. Chorin, A. Kux, I. Schechter. Adsorbate effects on photoluminescence and electrical conductivity of porous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 64, 481–483, (1994).
- [80] J. J. Mareš, J. Krištofik and E. Hulicius. Influence of humidity on transport in porous silicon. *Thin Solid Films*, 255, 272, (1995).
- [81] K. Watanabe, T. Okada, I. Choe and Y. Sato. Organic vapour sensitivity in a porous silicon device. *Sensors and Actuators*, 33, 194, (1996).
- [82] P. G. Han, H. Wong, M.C. Poon, N. Wang. Porous Polycrystalline Silicon Conductivity Sensor. *J. Vacuum Sci. & Technology*, 4, 1832–1835, (1991).
- [83] A. D. Barrientos. Evolution de la fabrication des capteurs de gaz. Thèse de magistère. Université de Barcelone, (1999).
- [84] S. Belhousse, H. Cheraga, N. Gabouze, R. Outamzabet. Fabrication and characterisation of a new sensing device based on hydrocarbon groups (CH<sub>x</sub>) coated porous silicon. *Sensors and Actuators*, 250–255, (2004).
- [85] N. Gabouze, H. Cheraga, S. Belhousse, N. Ghellai, N. Zouadi, Y. Ouadah and N. Chabane. Influence of Pd layer on the sensitivity of CH<sub>x</sub>/PS/Si as structure for H<sub>2</sub> sensing. *Phys. stat. sol.*, 204, 1412–1416, (2007).

- [86] J. Cerda, A. Cirera, A. Vila, A. Cornet, J. R. Morante. Deposition on micromachined silicon substrates of gas sensitive layers obtained by a wet chemical route: a CO/CH<sub>4</sub> high performance sensor. *Thin Solid Films*, 391, 265-269,(2001).
- [87] V.G. Litovchenko, T.I. Gorbanyuk, V.S. Solntsev, A. A. Evtukh. Mechanism of hydrogen, oxygen and humidity sensing by Cu/Pd-porous silicon–silicon structures. *Applied Surface Science*, 234, 262–267, (2004).
- [88] M. Souici, Influence de l'hydrogène sur le comportement du nickel pur (Ni) et de ses alliages, Thèse de Magistère, Département de Physique, Faculté des Sciences Exactes, Université Mentouri de Constantine, (2007).
- [89] R. K. Sharma, A. C. Rastogi, S. B. Desu. Nano crystalline porous silicon as large-area electrode for electrochemical synthesis of polypyrrole. *Physica B*, 388, 344-349, (2007).
- [90] B. Fabre, S. Ababou-Girard, F. Solal. Covalent integration of pyrrolyl units with modified monocrystalline silicon surfaces for macroscale and sub-200 nm-scale localized electropolymerization reactions. *J. Mater. Chem.*, 15, 2575-2582,(2005) .
- [91] J. Tietje-Girault, C. Ponce de Leon, F. C. Walsh. Electrochemically deposited polypyrrole films and their characterization. *Surface & coatings technology*, 201, 6025-6034,(2007).
- [92] M. Zhou, J. Heinze. Electropolymerization of pyrrole and electrochemical study of polypyrrole: Evidence for structural diversity of polypyrrole. *J. Phys. Chem B*, 103, 8451–8457, (1999).
- [93] 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.*, 567, 289-295,(2004).
- [94] F. Beck, R. Michaelis. Strongly adherent, smooth coatings of polypyrrole oxalate on iron. *J. Coatings Technol.*, 64, 59–67, (1992).
- [95] Y. Liu, Q. Gan, S. Baig, E. Smela. Improving adhesion of polypyrrole to gold for long-term actuation. *Electroactive polymer actuators and devices*, 5759, 396-404,(2005) .
- [96] A. Liu, M. Oliveira. Electrodeposition of Polypyrrole Films on Aluminum from Tartrate Aqueous Solution. *J. Braz. Chem. Soc.*, 18, 143-152, (2007).
- [97] A. Teyssot, A. Fidélis, S. Fellah, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel. Anodic grafting of organic groups on the silicon surface. *Electrochimica Acta*, 47, 2565-2571, (2002).
- [98] W. Theib. Optical properties of porous silicon. *Surf. Sci. Rep*, 29, 91-192, (1997).
- [99] F.J. Ramirez Fernandez, E. Galeazzo. Natural Oxidation of Porous Silicon, *Brazilian Journal of Physics*, 27, 4-6,(1997).

- [100] N. Zouadi. Effet de la température et de la pression sur les performances d'un capteur de gaz à base de silicium poreux. Thèse de magistère, Université des Sciences et Technologies Houari Boumediene, Alger, (2006).
- [101] K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada, S. Yanagida. Fabrication of solid-state dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells combined with polypyrrole. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 55, 113–125, (1998).
- [102] F-Z. Tebizi. Dépôt et caractérisation de polymères sur du silicium poreux, Rapport de confirmation, Unité de développement de la Technologie du Silicium, Alger, (2005).
- [103] P. Saville. Polypyrrole Formation and Use. Defence R&D, Technical Memorandum, Canada, (2005).
- [104] J. E. Mark. Polymer Data Handbook. Oxford University Press, Inc. 1102, (1999).
- [105] J. I. Martins, M. Bazzaoui, T. C. Reis, E. A. Bazzaoui, L. Martins. Electrosynthesis of homogeneous and adherent polypyrrole coatings on iron and steel electrodes by using a new electrochemical procedure. *Synthetic Metals*, 129, 221-228, (2002).
- [106] 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).
- [107] F. A. Harraz. Electrochemical Polymerisation of Pyrrole into Nanostructured p-Type Porous Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 153, 349-356, (2006).
- [108] C. R. K. Rao, D. C. Trivedi. Tailoring the gold-polypyrrole nanostructures at water-toluene interphase. *Synthetic Metals*, 157, 432-436, (2007).
- [109] M. Rocchia, E. Garrone, F. Geobaldo, L. Boarino, and M. J. Sailor. Sensing CO<sub>2</sub> in a Chemically Modified Porous Silicon Film. *Phys. Stat. Sol.*, 197, 365– 369, (2003).
- [110] H. Koyama, Y. Matsushita, N. Koshida. Activation of blue emission from oxidized porous silicon by annealing in water vapor. *J. Appl. Phys.*, (1998), 83, 1776-1778.
- [111] C. A. Ferreira, S. Aeiya, J. J. Aaron, P. C. Lacaze. Electrosynthesis of strongly adherent polypyrrole coatings on iron and mild steel in aqueous media. *Electrochim. Acta.*, 41, 1801, (1996).
- [112] A. Et Taouil, F. Lallemand, J. Y. Hihn, V. Blondeau-Patissier. Electrosynthesis and characterization of conducting polypyrrole elaborated under high frequency ultrasound irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 907-910, (2011).
- [113] W. Zhang, E. A. de Vasconcelos, H. Uchida, T. Katsube. A study of silicon Schottky diode structures for NO<sub>x</sub> gas detection. *Sensors and Actuators*, 154-156, (2000).

- [114] M. Rocchia, E. Garrone, F. Geobaldo, L. Boarino, and M. J. Sailor. Sensing CO<sub>2</sub> in a chemically modified porous silicon film. *Phys. Stat. Sol.*, 197, 365–369, (2003).
- [115] S. Belhousse, R. Boukherroub, S. Szunerits, N. Gabouze, A. Keffous, S. Sama and A. Benabourab. Electrochemical grafting of poly(3-hexylthiophene) on porous silicon for gas sensing. *Surf. Interface Anal.*, 42, 1041–1045, (2010).
- [116] F-Z Tebizi-Tighilt, F. Zane, N. Belhaneche-Bensemra, S. Belhousse, S. Sam, N. Gabouze, Electrochemical gas sensors based on polypyrrole-porous silicon, *Appl. Surf. Sci.*, V. 269, 180-183, (2013).

## **Partie III :**

**Détection d'Ions Métalliques par  
LSPR pour la Dépollution des Eaux.**

# PARTIE III

## Détection d'ions métalliques par LSPR pour la dépollution des eaux.

---

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>136</b>
--------------------------	------------

---

### CHAPITRE I :

---

<b>I.1. Etude Bibliographique.....</b>	<b>137</b>
I.1.1. Généralité d'un plasmon de surface.....	137
I.1.2. Définition d'un plasmon.....	137
I.1.3. Nature du plasmon de surface.....	138
I.1.4. Les plasmons de surface délocalisé (SPR).....	139
I.1.5. Les plasmons de surface localisés (LSPR).....	140
<b>I.2. Structure du transducteur.....</b>	<b>141</b>
I.2.1. Définition et caractéristiques générales de l'ITO.....	141
I.2.2. Les nanoparticules métalliques.....	143
<b>I.3. Méthodes de caractérisation des plasmons de surface.....</b>	<b>145</b>
I.3.1. Nature du métal.....	145
I.3.2. Taille et monodispersité des nanoparticules.....	145
I.3.3. Forme des nanoparticules.....	146
<b>I.4. Application des capteurs à base de plasmons de surface.....</b>	<b>146</b>
<b>I.5. Rappels sur les complexes de métaux de transition.....</b>	<b>147</b>
<b>I.6. Complexation de l'histidine.....</b>	<b>147</b>

## CHAPITRE II :

---

### Méthodologie Expérimentale

<b>II.1. Technique d'élaboration de la nanostructure ITO/ Au NSs.....</b>	<b>149</b>
<b>II.2. Matériaux utilisés.....</b>	<b>149</b>
<b>II.3.Préparation du transducteur.....</b>	<b>150</b>
I.3.1. Dégraissage des interfaces.....	150
II.3.2.Evaporation de nanoparticules d'or sur des substrats ITO.....	150
<b>II. 4. Modification de la surface des nanostructures ITO et ITO/Au-NSs.....</b>	<b>151</b>
<b>II.5. Etude de la complexation du cuivre et du nickel par le poly(pyrrole) et ses dérivés.....</b>	<b>152</b>
<b>II.6. Caractérisations.....</b>	<b>152</b>
II.6.1.Caractérisation par MEB.....	152
II.6.2.Caractérisation par plasmons de surface localisée.....	152
II.6.3.Caractérisation par analyse par spectroscopie XPS.....	153
II.6.4.Caractérisation par mesure d'angle de contact.....	153

## CHAPITRE III :

---

### Résultats et Discussions

<b>III.1. Caractérisations de nanoparticules d'or sur l'ITO.....</b>	<b>154</b>
III.1.1. Caractérisation par MEB.....	154
III.1.2. Caractérisations par plasmons de surface localisée.....	154
III.1.3. Caractérisation par mesure d'angle de contact.....	155
<b>III.2. Fonctionnalisation des surfaces ITO et ITO/Au NSs.....</b>	<b>156</b>
II.2.1. Dépôt électrochimique du polypyrrole et ses dérivés sur ITO et ITO/Au NSs...	156
III.2.2. Caractérisation des dépôts.....	157
III.2.2.1. Les nanostructures – hybrides ITO/ Au NSs/ PPy.....	157
III.2.2.2. Les nanostructures – hybrides ITO/ Au NSs/ PPyCOOH.....	159
III.2.2.3. Les nanostructures – hybrides ITO/ Au NSs/ P(Py –co- PyCOOH).....	162

III.2. 3. Etude de la mouillabilité de la surface des nanostructures- hybrides par mesure d'angle de contact.....	164
III.2.4. Caractérisation électrochimique.....	165
III.2.4.1. Etude de l'oxydation électrochimique du pyrrole sur l'ITO.....	165
III.2.4.2. Etude de l'oxydation électrochimique de l'acide (4-(3pyrrolyl) butyrique) sur l'ITO.....	166
III.2.4.3 Etude de l'oxydation électrochimique du copolymère pyrrole –co- acide (4-(3pyrrolyl) butyrique) sur l'ITO.....	167
III.2.4.4. Etude de l'oxydation électrochimique du polypyrrole sur l'ITO/ Au NSs....	168
III.2.4.5. Etude de l'oxydation électrochimique poly acide (4-(3pyrrolyl) butyrique) sur l'ITO/ Au NSs.....	169
III.2.4.6. Etude de l'oxydation électrochimique du copolymère pyrrole –co- acide (4-(3pyrrolyl) butyrique) sur l'ITO/ Au NSs.....	170
III.2.4.7. Caractérisation du polypyrrole sur l'ITO/ Au NSs.....	171
III.2.4.8. Caractérisation du poly acide (4-(3pyrrolyl) butyrique) sur l'ITO/ Au NSs..	172
III.2.4.9. Caractérisation du copolymère pyrrole –co- acide (4-(3pyrrolyl) butyrique) sur l'ITO/ Au NSs.....	173
III.2.4.10. Influence de la vitesse de balayage sur l'électropolymérisation du polymère	174
<b>III.3. Etude de la complexation du cuivre et du nickel par le poly (pyrrole) et ses dérivés.....</b>	<b>175</b>
III.3. 1. Détection du cuivre.....	176
III.3. 1.1. Caractérisation par LSPR.....	176
III.3. 1.2. Linéarité des capteurs.....	180
III.3. 1.3. Analyse par XPS.....	181
III.3. 1.4. Complexation de l'histidine.....	182
III.3.2. Détection du nickel.....	185
III.3.2. 1. Caractérisation par LSPR.....	185
III.3.2.2. Analyse par XPS.....	191
III.3.2.3. Linéarité des capteurs.....	192
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>193</b>
<b>REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>194</b>

## Introduction

De nombreux effluents industriels contiennent des métaux en solution qui présentent une certaine toxicité et qu'il faut éliminer avant rejet. Dans ce travail, nous étudierons la possibilité d'éliminer le cuivre et le nickel présent dans l'eau.

Ainsi, cette partie est dédiée au développement de nouvelles structures à base de polypyrrole et d'interfaces ITO/Au-NSs pour la dépollution de l'eau par complexation des ions cuivriques et nickel, vu leur grande toxicité.

La technique est basée sur la détection de la résonance de plasmons de surface localisée (LSPR). Elle est peu agressive pour l'environnement et relativement peu coûteuse. Contrairement à celle exploitant la détection par marquage, elle présente l'avantage d'une détection directe (sans marqueur) et permet une détection sensible en temps réel de reconnaissance moléculaire par suivi du changement d'indice à la surface. Depuis leur invention à la fin des années 90, les nanocapteurs LSPR sont devenus des outils d'analyse particulièrement intéressants pour l'étude d'interactions moléculaires et principalement pour l'étude de la complexation des métaux en solution.

Dans le cadre de cette étude, nous avons collaboré avec le groupe de S. Szunerits et R. Boukherroub de l'institut de recherche interdisciplinaire de Villeneuve d'Ascq Lille (France), pour étudier les nanocapteurs chimiques, que nous avons développés, et afin d'améliorer la physico-chimie des substrats plasmoniques ITO/ AuNSs / Polypyrrole et ses dérivés.

Nous avons choisi de travailler sur un nouveau semi- conducteur qui est l'ITO à cause de ses propriétés optiques intéressantes et sa transparence. Ce matériau a été choisi pour développer de nouvelles structures associées au polypyrrole et ses dérivés pour la détection du cuivre et du nickel.

## **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **I.1. Capteur basé sur la résonance de plasmons de surface :**

Les premières études de détection réalisées par résonance plasmons de surface datent des années 1980 avec en particulier les travaux de C. Nylander et B. Liedberg [1]. Ces derniers ont exploité pour la première fois la configuration de Kretschmann-Raether [2] pour la détection de gaz et de biomolécules. Depuis, les capteurs SPR n'ont cessé de connaître un développement croissant grâce à leurs nombreux avantages. Les capteurs optiques SPR sont aujourd'hui bien identifiés parmi les autres types de transducteurs. Ils sont commercialisés par plusieurs firmes internationales avec en tête de proue la société Suédoise Biacore[3]. Ils sont unanimement considérés comme des systèmes très sensibles et prometteurs.

De plus, la sélection des substances actives pour les industries pharmaceutiques et agrochimiques nécessite des systèmes robotisés de criblage à haut rendement (High Throughput Screening) faisant défaut à l'heure actuelle. La spectrométrie à plasmon de surface apparaît comme un outil prometteur dans ce domaine [4,5]. D'autres sociétés comme Texas Instrument ont développé à leur tour des appareils concurrents innovateurs [6,7].

#### **I.1.1. Généralité d'un plasmon de surface :**

Les plasmons sont des modes électromagnétiques associés aux variations locales de la densité de charges électriques dans les métaux. Dans des nanostructures telles que les nanoparticules métalliques, ces modes sont fortement résonants et interagissent avec la lumière. Sur une surface métallique plane, les plasmons de surface ne peuvent pas se coupler directement avec la lumière, mais se propagent le long de l'interface métallique.

#### **I.1.2. Définition d'un plasmon :**

De manière générale, les métaux possèdent en plus des électrons de cœur et de valence, des électrons de la bande de conduction. Ces derniers peuvent être excités dans le visible et dans l'infrarouge. Dans ce domaine de fréquence, les électrons de conduction dans les métaux peuvent être considérés comme quasi libres, donc indépendants du noyau atomique. On peut alors considérer les métaux comme étant constitués d'un gaz d'électrons de haute densité ( $\sim 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ , les densités des ions positifs sont égales à celles des électrons de conduction du métal et occupent le même volume), qui est couramment appelé plasma. Cette approche prévoit, lors de l'irradiation par une onde électromagnétique, l'existence de modes d'oscillation des électrons du plasma, appelés plasmons [8]. Ces oscillations de plasma

engendrent des modifications de la densité du gaz électronique, ce qui modifie localement la neutralité du système et met en jeu des forces de rappel coulombiennes. L'action à longue distance des forces coulombiennes provoque alors des oscillations collectives d'électrons.

Sous certaines conditions, ces oscillations peuvent entrer en résonance avec une onde électromagnétique extérieure. On parle alors de résonance plasmon.

### **I.1.3. Nature du plasmon de surface**

La théorie de Maxwell montre que des ondes électromagnétiques peuvent se propager à l'interface entre un métal et un diélectrique, où la densité de charge possède des modes de fluctuation cohérente (oscillation collective des charges). Ces ondes associées à des oscillations du plasma d'électrons libres à la surface du métal, ont été découvertes par Ritchie en 1957 [9], et appelées plasmons de surface. Ce sont à la fois une excitation collective des électrons et une onde électromagnétique existant à la surface du métal. On parle parfois de plasmons polaritons de surface (PPS) pour faire référence à cette nature hybride [8].

Deux types de plasmons de surface peuvent être distingués.

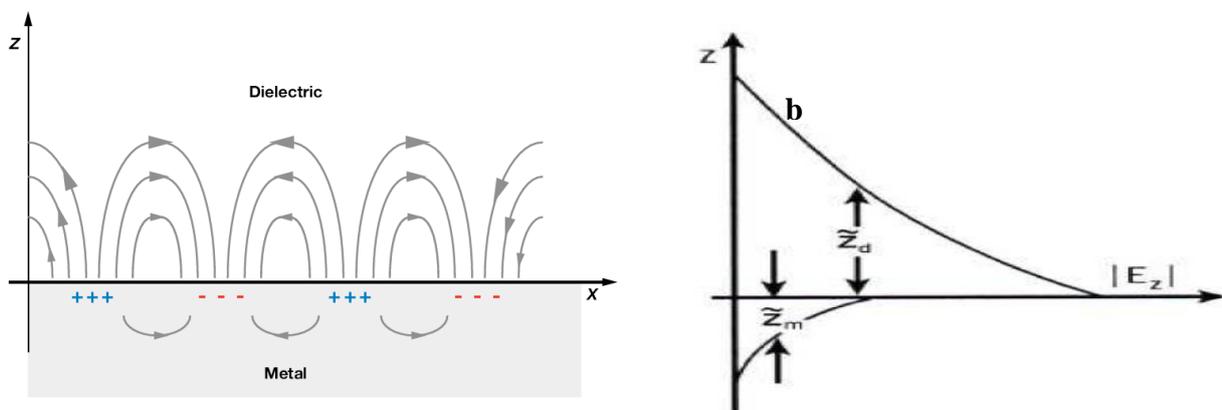
- Les plasmons de surface délocalisés qui sont des plasmons de surface se propageant sur des surfaces métalliques planes.
- Les plasmons de surface localisés qui sont des excitations localisées du plasma d'électrons à l'intérieur de petites structures d'une taille de quelques dizaines de nanomètres, par exemple des nanoparticules métalliques ou des rugosités de surface de certaines structures.

Par ailleurs, les plasmons de surfaces délocalisées peuvent se propager sur des distances de plusieurs micromètres, alors que la propagation des plasmons localisés ne peut se faire que sur des distances nanométriques.

Dans le champ d'investigation de l'optique, l'un des aspects particulièrement attractif des plasmons de surface est la façon dont ils peuvent concentrer et guider la lumière dans des structures de tailles plus petites que les longueurs d'onde. Cela permet d'une part de faire fortement interagir les plasmons de surface avec leur environnement comme dans le cas de matériaux à l'interface avec le métal. D'autre part, cela rend possible la réalisation de structures guidantes ou de composants complexes sub-longueur d'onde à base de plasmons de surface.

### I.1.4. Les plasmons de surface délocalisé (SPR)

Une extension importante de la physique des plasmons est le concept de plasmon de surface [10]. La théorie de Maxwell montre que des ondes électromagnétiques peuvent se propager à l'interface entre un métal et un diélectrique. Ces ondes sont associées à des oscillations du plasma d'électrons libres à la surface du métal, on les appelle les plasmons de surface. Ce sont à la fois une excitation collective des électrons et une onde électromagnétique existant à la surface du métal. Le maximum d'intensité du champ associé à cette onde se trouve à l'interface métal-diélectrique. Le champ électromagnétique décroît exponentiellement dans les deux milieux suivant les directions perpendiculaires à l'interface, ce qui est une caractéristique des ondes de surface.



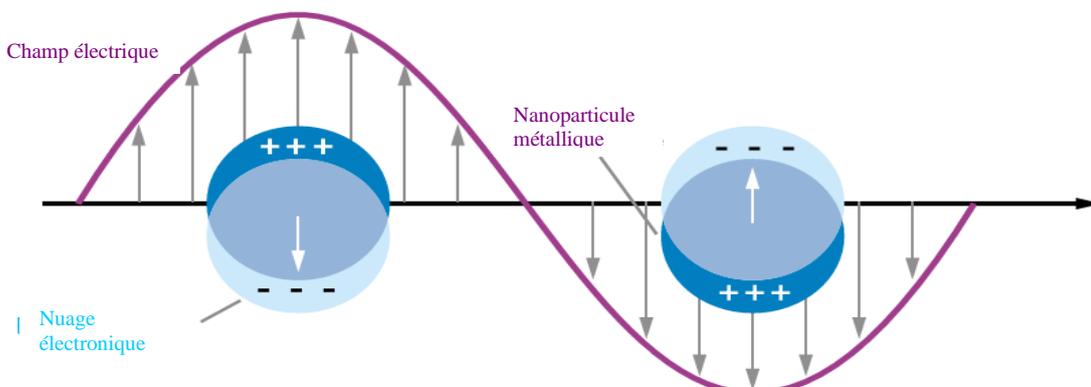
**Figure (I.1) : Représentation du plasmon de surface : La figure (a) représente une vision schématique de la propagation des oscillations du plasma d'électrons libres à la surface du métal. La figure (b) représente la composante normale du champ électrique du plasmon de surface selon la direction z perpendiculaire à l'interface [11].**

La figure (I.1) est une représentation schématique des oscillations de charges et présente la dépendance exponentielle du champ électrique associé. Le maximum d'intensité du champ associé à cette onde se trouve à l'interface métal-diélectrique. Le champ électromagnétique décroît exponentiellement dans les deux milieux suivant les directions perpendiculaires à l'interface, ce qui est une caractéristique des ondes de surface.

### **I.1.5. Les plasmons de surface localisés (LSPR)**

Une autre classe de plasmons de surface existe donc sur des particules métalliques de tailles nanométriques: les plasmons de surface localisés. Les caractéristiques de ces plasmons diffèrent des plasmons de surface délocalisés par différentes propriétés. La taille, la composition, la forme, leur environnement chimique, la nature du métal sont autant de paramètres qui définissent une résonance particulière [12]. Le champ électromagnétique associé aux plasmons de surface localisés est un nombre discret de modes propres dus à ces résonances localisées pour une géométrie donnée. Ces plasmons de surface sont radiatifs et nous pouvons les coupler directement à la lumière. Ces plasmons présentent un fort confinement du champ électromagnétique au voisinage de ces particules et ils ne se propagent que sur des distances nanométriques. Enfin le milieu environnant est un des paramètres dominants dans la détermination de la position de la résonance plasmons. Nous pouvons mettre en évidence très facilement les plasmons de surface localisés en utilisant la spectroscopie d'extinction optique. La spectroscopie d'extinction est basée sur la diminution subie par la lumière en traversant un milieu et elle résulte de l'absorption et de la diffusion de la particule (extinction = absorption+ diffusion). Les plasmons de surface localisés peuvent dépendre d'un autre paramètre : le couplage éventuel entre nanoparticules. Ce couplage dépend de la distance qui sépare les particules.

La figure (I.2) illustre l'action d'un champ électromagnétique sur le plasmon d'une nanoparticule métallique, et montre le déplacement du nuage électronique par rapport au centre de la nanoparticule.



**Figure (I.2) : Schéma montrant le déplacement du nuage électronique par rapport au centre la nanoparticule [13].**

Seuls les métaux possédant des électrons libres (essentiellement l'or, l'argent, le cuivre, et les métaux alcalins) possèdent des résonances plasmons dans le spectre visible, et présentent pour cette raison de telles couleurs intenses. La fréquence de résonance plasmons est déterminée par la force de rappel des électrons de conduction du métal.

De plus, les plasmons de surface localisés, qu'on trouve dans des surfaces rugueuses, des nanostructures lithographiées et également dans des agrégats de nanoparticules [11], permettent d'amplifier les champs locaux ainsi que les réponses optiques des molécules à l'interface avec le métal.

## **I.2. Structure du transducteur :**

L'utilisation de transducteurs optiques est de plus en plus répandue notamment pour les analyses en milieu aqueux. La détection est réalisée par les changements des propriétés optiques (réflexion, absorption, transmission, indice de réfraction...) en solution en présence de couches sensibles tels que les polymères conducteurs [14, 15].

A cet effet, de nombreux substrats existent et sont utilisés pour des études LSPR. L'ITO constitue un des principales surfaces utilisées. Il est plan et couramment utilisé dans la réalisation des capteurs optiques. D'autre part, la conductivité électrique de ces couches d'ITO est généralement excellente, ce qui induit leur utilisation en tant qu'électrodes. Toutes ces caractéristiques font de l'ITO le matériau qui règne sans partage sur le marché des électrodes en films minces surtout dans le domaine de l'optoélectronique.

### **I.2.1. Définition et caractéristiques générales de l'ITO**

L'ITO est un oxyde transparent conducteur, communément utilisé sur un substrat de verre dans divers dispositifs comme électrode transparente mais également comme couche anti-reflet, antistatique, plaque chauffante transparente, protection contre les champs électromagnétiques, isolation thermique [16]. L'ITO présente une transmission optique de plus de 80% dans le visible combinée à une réflexion très importante du rayonnement infrarouge. En effet, ses excellentes propriétés optiques et électriques en font un matériau de choix [17] pour la réalisation d'électrodes transparentes dans les dispositifs optiques pompés électriquement.

Contrairement à ce que laisse penser son nom, l'ITO n'est pas une solution solide d'oxyde d'indium et d'étain, c'est en fait un oxyde non stœchiométrique dont la formule est  $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3+\delta}$  ; il s'agit donc d'un oxyde d'indium dopé par de l'oxyde d'étain.

### a. Propriétés électriques

L'ITO est un semi-conducteur fortement dégénéré de type n qui a une faible résistivité. Cette dernière est liée à une forte concentration de porteurs car le niveau de Fermi est situé au-dessus de la bande de conduction [18]. La dégénérescence est causée par à la fois les lacunes d'oxygène et par le dopage en étain [19].  $\text{Sn}^{4+}$  remplace  $\text{In}^{3+}$  et se comporte donc comme un donneur de type n [20]. La conductivité est donc assurée par les atomes d'étain et surtout les lacunes d'oxygène [21].

La résistivité des couches d'ITO peut descendre jusqu'à  $10^{-4}$  Ohm.cm selon le mode de déposition. Le travail de sortie de l'ITO varie généralement entre 4,7 et 5,2 eV selon le mode de dépôt mais également selon le traitement de surface.

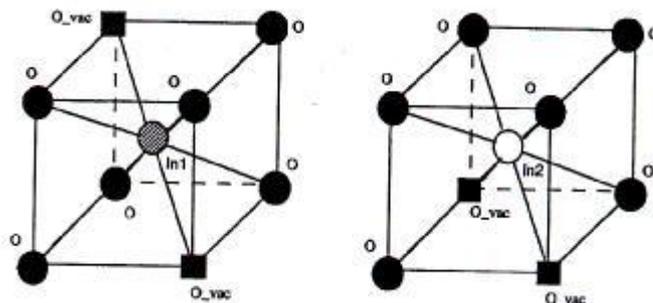
La concentration de porteurs oscille, en général, entre  $10^{20}$  et  $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$  et la mobilité de Hall est comprise entre 2 et 50  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [22].

### b. Propriétés optiques

L'ITO présente une transmission optique de plus de 80% dans le visible combinée à une réflexion très importante du rayonnement infrarouge (liée à une forte densité de porteurs). C'est un semi-conducteur à large gap (3,5-4,3 eV) [23] qui présente une forte transmission (>85%) dans le spectre visible et infra rouge. Un accroissement du dopage en Sn cause une augmentation de la réflectance et parallèlement une diminution de la transmission dans l'infra rouge. Par ailleurs au delà de  $10^{18}$  porteurs / $\text{cm}^3$ , le gap augmente [24].

### c. Caractéristiques structurales

La figure I.3 représente la structure cristalline de l'oxyde d'indium.



**Figure (I.3) : Représentation schématique de la structure cristalline de l'oxyde d'indium.**

Les carrés noir représentant les lacunes d'oxygène, le dopant étain pouvant remplacer un atome d'indium ou se placer dans un interstitiel [16].

L'ITO est un oxyde d'indium non stœchiométrique dopé par de l'oxyde d'étain. La structure de l'ITO est donc très proche de la structure de l'oxyde d'indium. Ce dernier cristallise dans une structure bixbyte avec des lacunes oxygène [25]. Cette maille est très proche de la fluorite (cations aux nœuds du réseau cubique face centré, anions occupant toutes les sites interstitiels tétraédriques). La structure bixbyte est similaire mis à part que le groupe de coordination est MO<sub>8</sub> (l'oxygène se positionne aux coins du cube tandis que le métal est situé au centre).

L'absence de deux atomes d'oxygène de la coordination MO<sub>8</sub> forme la coordination MO<sub>6</sub> qui induit le déplacement du cation au centre du cube. En conséquence l'indium se distribue dans deux sites non équivalents avec  $\frac{1}{4}$  des atomes d'indium positionnés au centre d'un octaèdre d'oxygène forcé en tétragone, les  $\frac{3}{4}$  restants sont situés au centre d'un octaèdre d'oxygène encore moins symétrique (due à l'absence de 2 oxygènes des faces de l'octaèdre).

#### **d. Domaine d'application de l'ITO :**

- Il peut être un support adapté à la détection LSPR.
- Il est utilisé en tant qu'électrode à la fois conductrice du courant électrique et transparente dans les domaines du visible et du proche infrarouge.
- Il est utilisé dans des dispositifs tels que : afficheurs à cristaux liquides (« LCD » pour « Liquid Cristal Display »), diodes électroluminescentes organiques (« OLED » pour « Organic Light- Emitting Device »), cellules solaires, détecteurs, dispositifs de chauffage de vitres, miroirs ou lentilles, couches réfléchissantes anti-caloriques, dispositifs électrochromes, etc.

#### **I.2.2. Les nanoparticules métalliques :**

Parmi les différents métaux utilisables pour la méthode LSPR, l'argent [26,27] et l'or [28] sont les deux métaux les plus couramment utilisés. L'or possède un grand pouvoir réflecteur est connu pour sa bio inertie et pour sa capacité à résister à l'oxydation, alors que l'argent est connu pour être moins stable au contact de l'air. Cependant, les nanostructures d'or appelées en anglais Gold NanoParticules (Au NP), sont les plus utilisées en LSPR pour améliorer la détection. Que ce soit en favorisant les interactions par nano-structuration de la surface ou plus fréquemment pour accroître les variations de réflectivité en augmentant la masse des cibles injectées sur lesquelles elles sont fixées.

Les nanoparticules (NPs) sont des édifices poly-atomiques, de formes variées (sphères, triangles, bâtonnets...) et dont une de leur dimension est inférieure à 0,1µm. C'est Faraday en

1857, qui pour la première fois établit un lien entre la couleur de la solution et la taille des NPs. Il reporte ainsi la synthèse de solutions de NPs dont la couleur varie du rouge rubis à l'améthyste, et met en évidence que la compression de film mince d'une solution d'or colloïdale induit des changements de couleur, du rouge au violet-bleuté [29].

Il constate ainsi que de nombreux paramètres peuvent influencer sur les propriétés optiques des NPs d'or.

**a. Propriétés des nanoparticules métalliques :**

La très petite taille des NPs métalliques leur confère des propriétés exceptionnelles parmi lesquelles:

- des propriétés catalytiques induites par des effets de surface.
- des propriétés optiques et plus spécifiquement la résonance plasmon de surface.

**b. Voie de synthèse des nanoparticules d'or :**

De nombreuses techniques ont été mises au point pour former des NPs métalliques sur les semi – conducteurs. On distingue deux voies principales :

- les méthodes dites « bottom up »: elles consistent à produire et à assembler des atomes en nanostructures et sont en général des méthodes chimiques qui s'effectuent en général en solution.
- les méthodes « top-down » : elles reposent sur la division de la matière par application d'une contrainte physique, on citera parmi les plus fréquentes : La décomposition thermique (thermolyse), la photolyse et la radiolyse et l'évaporation.

Après avoir évoqué différentes méthodes de synthèse de nanoparticules, nous nous intéresserons essentiellement à la méthode de synthèse par évaporation, car cette dernière permet d'avoir une gamme de morphologies plus variées et elle est plus facile à réaliser. C'est cette méthode qui a été utilisée dans ce travail pour le dépôt de nanoparticule d'or sur notre interface (ITO).

Dans le processus d'évaporation, la vapeur du matériau à déposer est produite par le chauffage de ce matériau à une température telle que sa pression de vapeur soit largement supérieure à la pression de vapeur de l'enceinte à vide où se déroule le procédé. Les évaporations sont presque toujours réalisées à des vides secondaires de l'ordre de  $10^{-6}$  Torr. Les procédés de chauffage des matériaux à évaporer sont multiples : chauffage par résistance (effet joule), par induction, par bombardement électronique, par laser, ...

Les deux méthodes d'évaporation les plus utilisées sont :

- l'évaporation thermique à partir d'un creuset ou d'un filament chauffé qui contient l'élément à évaporer. Les atomes ou molécules évaporés sont électriquement neutres ; ils sont éjectés à la surface de la source d'évaporation avec des énergies thermiques de 0,1 à 0,3 eV.
- L'évaporation par canon électron.

### **I.3. Méthodes de caractérisation des plasmons de surface :**

Une large variété de méthodes optiques a été utilisée en tant que système de détection des biocapteurs. Ces transducteurs sont basés sur certains phénomènes : l'effet des molécules sur l'absorption de la lumière, la fluorescence, la variation de l'indice de réfraction, ou d'autres paramètres optiques. Un des principaux avantages des transducteurs optiques est leur capacité à sonder des surfaces et des films de façon non destructive. Ils possèdent une bonne sensibilité, une robustesse et des faibles temps de réponse, de plus ils permettent des mesures in situ et en temps réel. Une autre particularité est leur possibilité de miniaturisation et leur capacité de détection simultanée de plusieurs analytes. Parmi les techniques de transduction optique on distingue : l'ellipsométrie, les guides d'ondes optiques, la fluorescence, le radiomarquage, les ondes évanescentes et la spectroscopie UV-visible.

Cette dernière est la technique de routine complétant les observations visuelles, permettant une analyse plus fine de l'état d'agrégation (mais aussi de la taille, de la forme...) en fonction de la position et de l'allure de la bande de résonance plasmon de surface localisée.

#### **I.3.1. Nature du métal :**

Suivant la nature du métal qui les compose, la présence de NPs se traduira par une bande plasmon de surface dont le maximum se situe à une longueur d'onde caractéristique. La bande (LSPR) d'au NPs sphériques (15 nm) apparaît par exemple à une longueur d'onde maximum de 520 nm. La longueur d'onde maximum des nanoparticules de cuivre et d'argent (15 nm) est respectivement de 570 et 480 nm [29].

#### **I.3.2. Taille et monodispersité des nanoparticules :**

Le diamètre des NPs modifie l'expression de la constante diélectrique du méta, et par conséquent les conditions de résonance. La position et la largeur de la longueur d'onde vont donc être influencées par la taille des nanoparticules [30].

Il a été reporté par Sistach et coll [29] que les nanoparticules Au NPs sphériques de diamètres moyens de 9, 15, 22, 48 et 99 nm représentent des bandes LSPR 517, 520, 521, 533, et 575nm.. Par conséquent, la bande LSPR est d'autant plus large que la distribution en taille est importante.

### **I.3.3. Forme des nanoparticules :**

Elle leur confère de propriétés optiques singulières [31], ce qui explique l'engouement croissant qu'elles suscitent depuis le milieu des années 90, et les nombreuses applications potentielles dont elles font l'objet [32]. Des nanoparticules (NPs) de formes variées [33,34] ont été synthétisées et leurs propriétés étudiées: sphériques [35], coniques [36], cubiques [37], bâtonnets [38,39], fils [40], en étoiles [41], en prismes triangulaires [42, 43] ou en disques [44], etc. L'absorption de la lumière suivant la longueur ou suivant la largeur est différente pour un nanobâtonnet ou un nanofil : ce sont respectivement les bandes plasmon longitudinale et transverse qui se traduisent par deux bandes d'absorption. Plus le rapport longueur/ largeur est grand, plus le déplacement de la BPS longitudinale vers le rouge sera important [45-49]. Les NPs en forme de disque ou de cône présentent également ces deux bandes d'absorption dues aux plasmons de surface longitudinale et transverse. Dans le cas de particules coniques, l'une des bandes d'absorption est dans le visible, à une longueur proche de celle d'une particule sphérique de même composition, et l'autre est dans le proche infra-rouge [50].

### **I.4. Application des capteurs à base de plasmons de surface :**

Les capteurs optiques basés sur la propagation des plasmons de surface délocalisés [51-56] sont sensibles à la variation de l'indice de réfraction induit à la surface du capteur par la formation d'une monocouche diélectrique et nécessitent un contrôle de la température pour avoir une sensibilité optimale [57]. La société Biacore a développé au début des années 1990 un instrument couramment utilisé pour la détection d'interactions protéiques [58-60] dont la sensibilité donnée est de l'ordre de  $10^{-11}$ M et également pour la détection d'hybridation d'oligonucléotides et la recherche de mutations ponctuelles [61,62]. Outre Biacore, d'autres capteurs basés sur la résonance des plasmons de surface ont vu le jour, comme ceux alliant un guide d'onde diélectrique au transducteur métallique classique [63-67], ou utilisant un réseau de diffraction pour coupler la lumière au transducteur [68,69], ou enfin les capteurs pour le contrôle de l'environnement qui s'est concentré principalement sur la détection des pesticides [70].

### **I.5. Rappels sur les complexes de métaux de transition :**

Les métaux de transition désignent généralement les éléments de la classification périodique dont la sous-couche d est partiellement remplie. Leur structure électronique s'écrit :  $(n-1) dx ns^2$  avec  $n \geq 4$  et  $0 < x < 10$ .

Cette caractéristique leur confère plusieurs propriétés, dont l'existence de plusieurs degrés d'oxydation stables et la complexation de leurs ions avec des ligands comportant des doublets électroniques libres. Les ligands s'unissent aux ions métalliques par un type de liaison particulière, dite liaison de coordination qui correspond à l'apport d'une ou plusieurs paires d'électrons de la couche de valence du ligand, aux orbitales vides du métal.

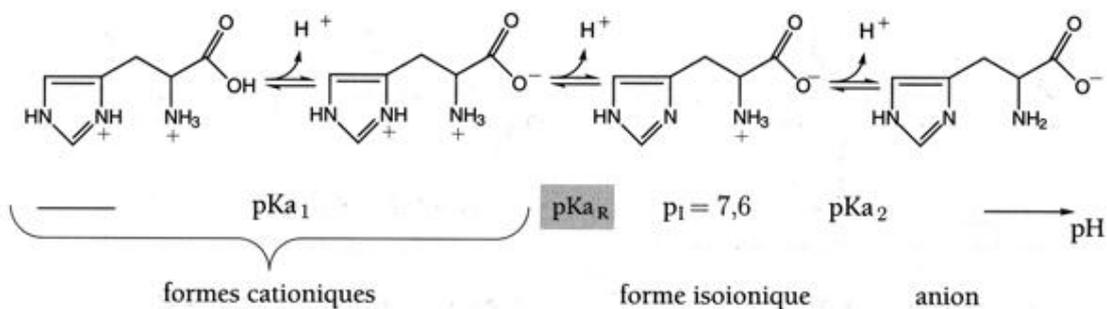
Par ailleurs, dans les complexes des métaux de transition on assiste sous l'effet du champ cristallin à une levée de dégénérescence des orbitales d. Les absorptions dans le visible sont dues à une transition d'un électron d'une orbitale d peuplée à une orbitale d vide (on parle d'une transition d-d).

Pour cette raison, la spectrophotométrie UV-visible est une technique qui peut permettre de caractériser les complexes de métaux de transition. Par exemple, dans le cas de complexes de cuivre (II) avec des ligands peptidiques, l'augmentation du nombre d'atomes d'azote coordonnés provoque un changement de couleur du bleu au rouge. Ce déplacement de la bande d'absorption, qui dépend de la nature des atomes coordonnés dans les positions équatoriales, est dû à la substitution de donneurs oxygénés (carboxylate, H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>) par des donneurs azotés (amine, amide, imidazole). On peut donc obtenir des informations sur la structure d'un complexe à partir de son spectre d'absorption.

### **I.6. Complexation de l'histidine :**

L'acide aminé histidine est une base faible. Sa chaîne latérale est un cycle imidazole. La figure (I.4) présente la courbe de titration de l'histidine avec les différentes formes correspondantes. Le pKa de la chaîne latérale vaut 6, ce qui signifie qu'à pH neutre, l'acide aminé n'est pas chargé lorsqu'il est présent dans une chaîne polypeptidique. Dans la classification des acides aminés, l'histidine occupe une place particulière en raison de son pKa proche de 7 qui lui donne un caractère partiellement hydrophobe et lui permet d'exister sous une forme ionique ou non ionique à pH neutre en fonction de son micro-environnement (Durliat 1997). Une autre propriété importante de l'histidine est sa capacité à lier les ions métalliques [71-73]. La nature utilise ces propriétés dans la plupart des centres actifs des

enzymes ou l'histidine sert soit de donneur, soit d'accepteur de proton, soit de ligand pour des ions métalliques.



**Figure (I.4) : Equilibres entre les différentes formes ionique de l'histidine.**

## **CHAPITRE II : MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE**

### **II.1. Technique d'élaboration de la nanostructure ITO/ Au NSs**

La préparation d'échantillons pour la réalisation d'un capteur chimique est très délicate. Les conditions de manipulation ainsi que la qualité des échantillons conditionnent la qualité des résultats et de leurs interprétations. Il en résulte trois contraintes majeures :

- La première est liée au substrat sur lequel le dépôt de polymère est réalisé.
- La deuxième correspond à la préparation du substrat. L'homogénéité chimique et physique de l'échantillon préparé modifie considérablement la qualité de l'étude du capteur.
- La troisième est la pureté du dépôt et sa tenue dans le temps.

### **II.2. Matériaux utilisés:**

#### ➤ **Le transducteur (interface) :**

Nous avons utilisé de l'ITO (oxyde d'indium et d'étain sur du verre) comme substrat pour la réalisation des interfaces LSPR. Comme nous l'avons déjà indiqué dans les paragraphes précédents, l'ITO présente des propriétés optiques intéressantes pour la réalisation de capteur. Par conséquent, nous avons choisi d'acheter de l'ITO commercial chez Sigma-Aldrich de résistivité  $15-25\Omega \text{ sq}^{-1}$ .

#### ➤ **Solvants**

L'acétonitrile  $\text{CH}_3\text{CN}$  (Aldrich) de pureté 99.99% utilisé comme un solvant en milieu organique. En milieu aqueux l'eau distillée est le solvant utilisable.

#### ➤ **Sel porteur**

Le tetrabutylammoniumtetrafluoroborate  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{N}$  est un produit (Aldrich), c'est un sel pur pour les mesures en milieu organique. Il est utilisé pour augmenter la conductivité de la solution.

#### ➤ **Les polymères conducteurs :**

Deux monomères : le pyrrole (Py) et l'acide (4-(3pyrrolyl) butyrique) ( $\text{PyCOOH}$ ) ont été choisis pour la fonctionnalisation des nanostructures LSPR.

## **II.3. Préparation du transducteur :**

### **I.3.1. Dégraissage des interfaces :**

Avant chaque expérience électrochimique, les substrats ITO subissent un traitement préalable. Les lames d'ITO sont dégraissées et nettoyées par l'acétone et l'isopropanol respectivement puis lavées soigneusement avec de l'eau distillée et séchées à l'azote.

### **II.3.2. Evaporation de nanoparticules d'or sur des substrats ITO :**

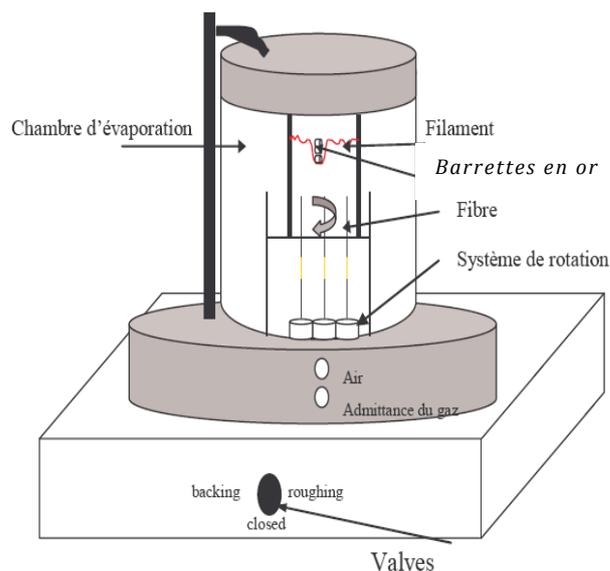
Les nanoparticules d'or (AuNPs) sont déposées sur des lames d'ITO par évaporation thermique d'un film mince d'or de 2nm d'épaisseur. Les lames d'ITO sont introduites dans la chambre d'évaporation (MEB 550S Plassys), illustrée dans la figure (I.1).

Un système mécanique permet la rotation de lames d'ITO durant la phase de dépôt pour obtenir des nanoparticules dispersées d'une manière homogène. L'évaporation du métal est réalisée sous une pression variant de  $10^{-7}$  à  $10^{-8}$ , dans une enceinte en verre, les substrats sont placés juste en face du creuset rempli d'évaporat (barrettes en or).

Le creuset est chauffé, il y a alors ébullition puis évaporation de l'or qui se dépose sur les lames d'ITO et sur les parois intérieures de l'enceinte de travail.

Cette étape est suivie d'un démouillage du film par un traitement thermique rapide : un recuit à 500°C pendant une minute sous un flux d'azote grâce au four Jipelec Jet First 100.

L'épaisseur déposée est déterminée par la quantité d'or évaporée ainsi que l'intensité électrique chauffant le creuset rempli d'évaporat. Des vérifications d'épaisseur réalisées sur 8 lames d'ITO ont montré une très grande reproductibilité des dépôts et une très bonne appréciation de l'épaisseur.



**Figure (II.1): chambre d'évaporation[74]**

#### **II. 4. Modification de la surface des nanostructures ITO et ITO/Au-NSs :**

Les substrats ITO et ITO/AuNSs sont fonctionnalisés par des polymères conducteurs pour permettre la complexation des ions métalliques en solution. Notre choix s'est porté sur la méthode électrochimique.

Dans le cadre de notre travail, la polymérisation électrochimique a été réalisée dans une solution d'acétonitrile (0.1% d'eau) contenant 0.1M de TBATFB, utilisant la chronoampérométrie. Un système à trois électrodes constitué d'une électrode de travail en ITO ou ITO/AuNSs, d'une électrode de référence (Vs Ag/Ag<sup>+</sup>) et d'une contre-électrode en platine, a été utilisé. La cellule électrochimique est reliée à un potentiostat de type Autolab 20 (Eco Chemie, Utrecht, The Netherlands).

Les dépôts des différents polymères : le polypyrrole (PPy), le poly acide (4-(3pyrrolyl) butyrique) (PPyCooH) et le copolymère (pyrrole –co- acide (4-(3pyrrolyl) butyrique)) pour un rapport 50/50 en volume sont obtenus par application d'un potentiel constant. La copolymérisation par voie électrochimique du Pyrrole et de son dérivé l'acide (4-(3pyrrolyl)butyrique) est réalisée dans l'objectif de moduler les propriétés optiques du nouveau matériau obtenu. Nous avons ainsi, à partir d'une proportion variable de chaque monomère obtenu un nouveau polymère conducteur possédant de nouvelles propriétés optiques.

Dans cette partie, nous avons mené une étude en fonction de différents temps de dépôt à savoir  $t=1, 2, 3, 4$  et  $5s$ .

### **II.5. Etude de la complexation du cuivre et du nickel par le poly(pyrrole) et ses dérivés :**

Afin d'étudier la complexation des ions cuivrique et nickel, nous avons immergé les différentes interfaces réalisées ITO/Au NSs/polymère dans 10ml de solutions aqueuses  $CuSO_4$  et  $NiSO_4$  pour différentes concentrations à savoir 0,2, 2 et 20mM, pendant 1, 2 et 12 heures à température ambiante sous un jet d'argon. Les échantillons sont rincés avec de l'eau désionisée puis séchés sous flux d'azote.

Dans le cas des interfaces modifiées par des films de polypyrrole avec des terminaisons acides, les surfaces ont été lavées avec du PBS à  $pH=8-9$  et séchées sous flux d'azote afin d'assurer la déprotonation des groupements acides carboxyliques et faciliter la complexation des ions  $cu^{2+}$  avec les groupements carboxyliques.

### **II.6. Caractérisations :**

Nous avons caractérisé les couches de polypyrrole et ses dérivés déposées sur ITO et ITO-Au NSs par des méthodes variées : la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation des nanostructures, la cyclovoltammétrie pour une étude électrochimique, la caractérisation par mouillabilité pour l'étude de la modification physico-chimique de la surface des nanostructures, l'analyse par spectroscopie XPS pour l'étude de la liaison polymère ions métalliques et enfin la spectroscopie UV-visible pour l'étude de la complexation des métaux en solution aqueuse.

#### **II.6.1. Caractérisation par MEB :**

Les morphologies des différentes nanostructures et des dépôts ont été examinées avec un microscope électronique à balayage ZEISS ULTRA 55, situé à l'IEMN.

#### **II.6.2. Caractérisation par plasmons de surface localisée :**

La spectroscopie d'absorption UV-visible a été utilisée afin de déterminer la fréquence plasmon des différentes nanostructures. Les mesures des spectres d'absorption des films polymériques déposés ont été réalisées grâce au spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda UV /Vis 950 pour des longueurs d'onde comprises entre 400- 800 nm. Des cuvettes en quartz

de 2mm d'épaisseur avec un chemin optique de 10 mm ont été utilisées. Les mesures sont toujours réalisés par rapport à une référence (ITO /Au NSs) dans l'eau.

### **II.6.3. Caractérisation par analyse par spectroscopie XPS :**

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS), est une méthode de caractérisation qui consiste à analyser en énergie cinétique les électrons émis par un échantillon, sous l'effet de l'irradiation par un faisceau monoénergétique de photons X. Cette analyse donne la composition et permet d'accéder au type de liaisons dans les molécules de la couche superficielle comprise entre 1 et 10nm de profondeur. La zone d'analyse est de 10mmx6mm, en tenant compte de l'angle d'incidence du faisceau initial de diamètre de 6mm.

Après la détection des ions métalliques, les échantillons sont caractérisés par XPS. Le dispositif expérimental est un spectromètre ESCALAB 220 XL avec une source monochromatique Al K $\alpha$  ( $h\nu=1486,6$ ) selon un angle de 90° par rapport à la surface. La quantification des données XPS est effectuée à partir de la surface des pics des photoélectrons et des facteurs de sensibilité pour le carbone (1,0), l'azote (1,80) et l'oxygène (2,93).

La largeur à mi-hauteur a été choisie de façon qu'elle soit la même pour tous les pics d'un même élément. Les lignes de base employées sont de type linéaire. Les spectres sont calibrés par rapport au pic de l'Au 4f<sub>7/2</sub> à 80 eV.

### **II.6.4. Caractérisation par mesure d'angle de contact :**

La méthode de la goutte posée a été utilisée pour la détermination de l'angle de contact des différentes surfaces avant et après modification.

Le tensiomètre utilisé est un Digidrop, de la société GBX. Il est composé :

- d'un plateau mobile motorisé sur lequel est déposée une pastille de poudre,
- d'une caméra qui permet d'acquérir des photographies du système goutte/solide à l'équilibre (24 images par seconde).
- d'une seringue motorisée permettant de déposer une goutte de liquide, de volume contrôlé, à la surface de l'échantillon solide à analyser.
- d'un système d'acquisition permettant d'enregistrer les photographies et de les traiter.

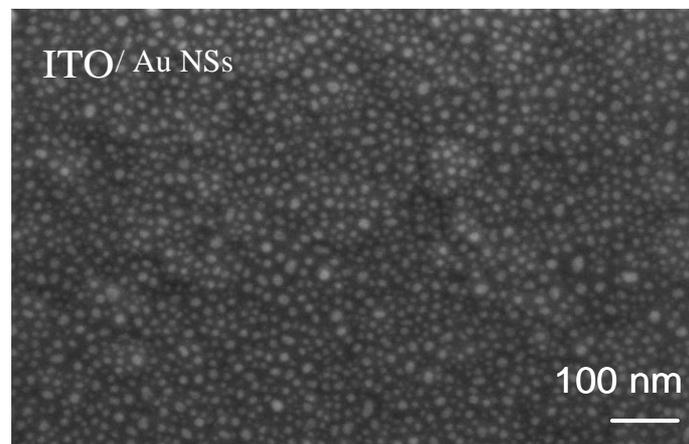
Le logiciel Windrop permet d'accéder aux valeurs d'angles de contact par la détermination du point triple solide-liquide-vapeur.

## **CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

### **III.1. Caractérisations de nanoparticules d'or sur l'ITO :**

#### **III.1.1. Caractérisation par MEB :**

La figure (III.1) montre une image MEB de la surface d'ITO après évaporation et recuit à 500°C d'un film d'or (2nm). On observe la formation de nanostructures d'or (ITO/Au NSs). Les nanoparticules sont uniformes et distribuées d'une manière homogène sur toute la surface de l'ITO. Le diamètre moyen des nanoparticules d'or est de l'ordre de  $12 \pm 5$ nm et une hauteur de 9 nm, comme précédemment déterminées par des mesures AFM [75].

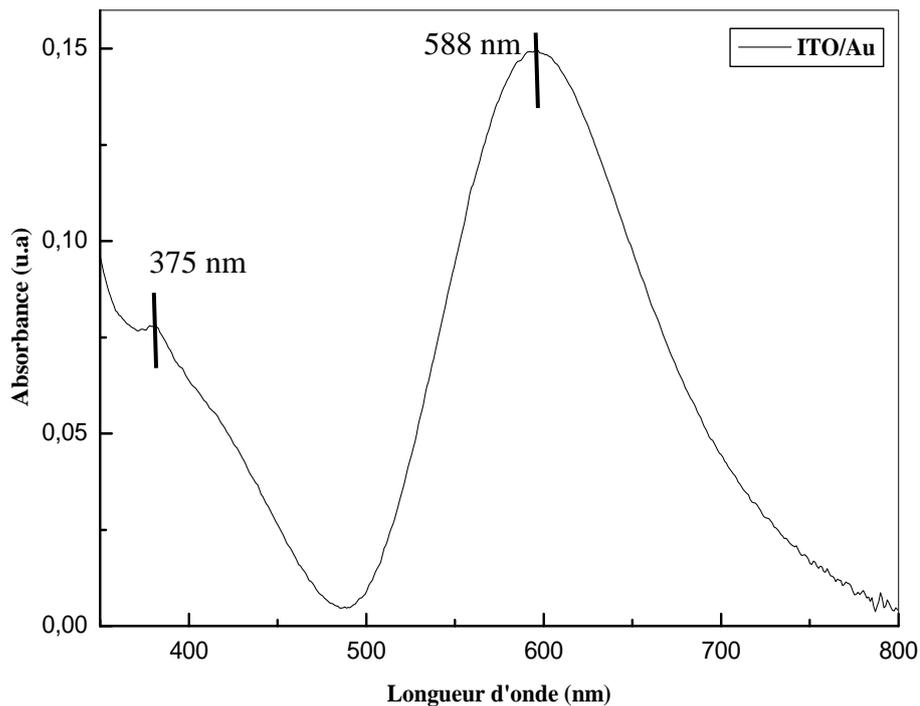


**Figure (III.1) : Images MEB de nanoparticules après évaporation de film de 2nm d'or et recuit à 500°C.**

#### **III.1.2. Caractérisations par plasmons de surface localisée :**

La figure (III.2) montre que le spectre d'absorption des nanostructures ITO/Au NSs en solution aqueuse consiste typiquement en une bande centrée autour de  $\lambda_{\text{max}} = 588$ nm. Cette bande est étroite et présente un épaulement à 375nm caractéristique à l'ITO.

La reproductibilité des résultats de dépôts sur ITO est évaluée en mesurant le signal LSPR sur 8 lames différentes. Nous avons mesuré un écart –type de 2nm pour  $\lambda_{\text{max}}$  et de 0,02 unité d'absorbance pour  $I_{\text{max}}$ . Ces résultats montrent des bandes d'absorbance fortes dans le spectre de transmission UV-visible dues à l'excitation des plasmons de surface localisés (LSPR) sur les nanostructures d'or.



**Figure (III.2) : Spectre d'absorption UV-visible des nanostructures ITO/ Au NSs dans l'eau**

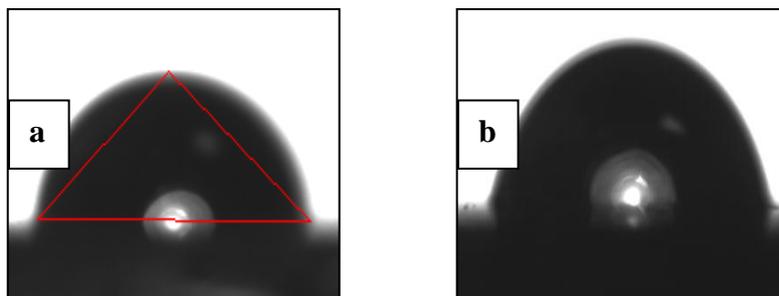
### **III.1.3. Caractérisation par mesure d'angle de contact :**

Pour étudier les propriétés physico-chimiques de l'ITO et des nanostructures ITO/ Au NSs, nous avons mené des mesures de mouillabilité établie par la technique de la goutte déposée. Lorsqu'on dépose une goutte sur une surface, elle peut, selon les cas, s'étaler ou au contraire ne pas mouiller la surface. On peut quantifier ce phénomène en mesurant l'angle de mouillage de la goutte sur la surface. Pour des mesures reproductibles, la surface doit être la plus plane possible. La rugosité de la surface modifie les propriétés de mouillage. Par exemple une surface très rugueuse peut devenir complètement hydrophobe. Dans le cas de l'eau, si l'angle  $\theta$  est supérieur à  $90^\circ$  on parle de surface hydrophobe sinon une surface hydrophile.

Afin d'évaluer la reproductibilité des mesures, plusieurs mesures sont répétées à plusieurs endroits de la surface puis moyennées. De plus, le dépôt de la goutte se fait toujours de la même façon, avec la même quantité de liquide.

L'angle de contact de l'ITO illustré par cette méthode est de  $90^\circ$ . Par contre, dans le cas des nanostructures ITO/Au NSs, nous obtenons un angle de contact plus faible de  $76.6^\circ$

(figure (III.3)). Ceci implique que les nouvelles interfaces présentent un caractère plus hydrophile que l'ITO, qui favorisera les interactions avec le milieu extérieur.



**Figure (III.3) : Photographie d'une goutte d'eau sur deux interfaces différentes.  
a – interface ITO. b – nanostructure ITO/ Au NSs.**

## **III.2. Fonctionnalisation des surfaces ITO et ITO/Au NSs :**

### **II.2.1. Dépôt électrochimique du polypyrrole et ses dérivés sur ITO et ITO/Au NSs :**

La polymérisation électrochimique est une méthode puissante pour la modification des interfaces électriques des nanostructures -hybrides. Nous avons adopté cette technique pour le dépôt d'un film de polypyrrole et ses dérivés en utilisant le monomère pyrrole et le monomère acide (4-(3pyrrolyl) butyrique). Les propriétés d'un polymère change avec la substitution de son squelette avec des groupements fonctionnels [76]. Sachant que, la polymérisation du pyrrole se produit par oxydation en positions 2 et 5 du monomère, des substitutions ont été effectuées sur le pyrrole en positions 3 et 4 de l'atome d'azote.

Les pyrroles substitués en position N possèdent une faible conductivité électrique due à un manque de planarité des cycles des polymères synthétisés. Cependant, il a été rapporté dans la littérature que les pyrroles substitués en position 3 donnent des films de polymère avec une conductivité plus élevée [77]. A cet effet, nous avons choisi l'acide (4-(3pyrrolyl) butyrique) pour la modification des interfaces LSPR afin de réaliser un détecteur de métaux en solution.

Notons qu'en augmentant le temps de dépôt la couleur du film déposé devient de plus en plus foncée, indiquant que le film croît régulièrement à la surface. Nous pouvons ajouter également que le film obtenu est de couleur noire comme illustré dans la figure (III.4). L'intense coloration du polypyrrole provient de leur système fortement conjugué.

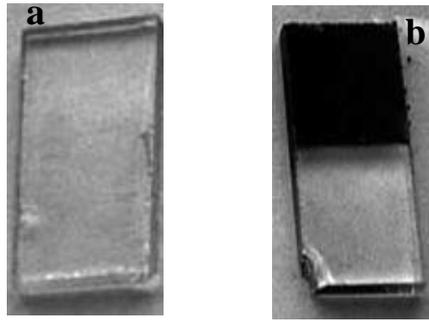


Figure (III.4) : les interfaces LSPR : a- nanostructure ITO/ Au NSs –b- ITO/Au NSs

### III.2.2. Caractérisation des dépôts :

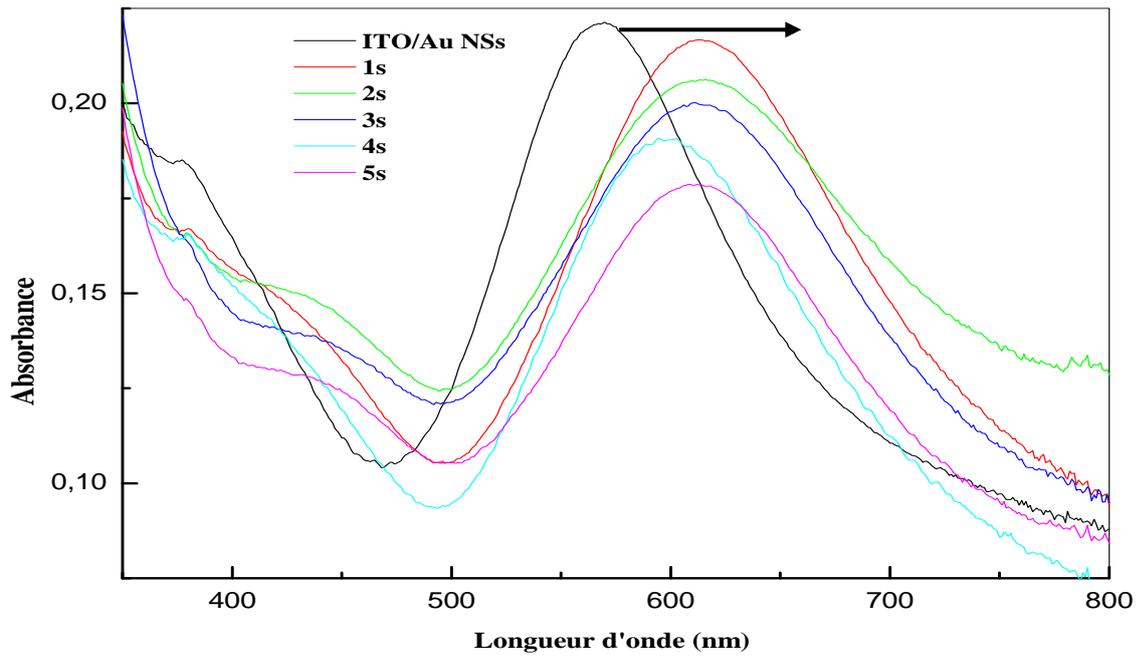
#### III.2.2.1. Les nanostructures – hybrides ITO/ Au NSs/ PPy

##### a. Caractérisations par plasmons de surface localisée :

Les spectres d'absorption du pyrrole pour différent temps de dépôt en solution aqueuse, sont représentés sur la figure (III.5). La présence de couche polymérique modifie les spectres d'absorption des interfaces hybrides [78].

Nous constatons l'apparition d'un épaulement autour de 440 nm, correspondant à la transition  $\pi$  -  $\pi^*$  de la chaîne conjuguée du polypyrrole. Un cas semblable a été étudié par Yang et coll [79]. Ils démontrent clairement l'absorption du polypyrrole aux alentours de 430 nm dans une solution de m-cresol. Les polymères conjugués absorbent dans le domaine du visible et présentent un spectre d'absorption très caractéristique résultant de la transition  $\pi$  -  $\pi^*$  qui se déplace vers le visible quand la conjugaison s'étend.

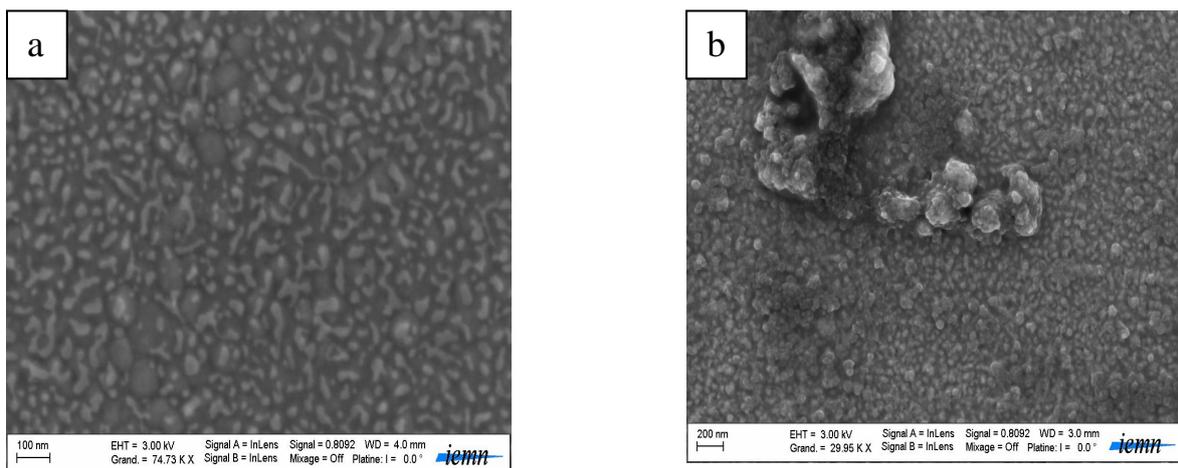
On observe cependant une nette différence entre le spectre UV des nanostructures- hybrides ITO/ Au NSs/ PPy et ITO/ Au NSs. Le spectre d'absorption du polypyrrole présente un shift vers les grandes longueurs d'onde en augmentant le temps du dépôt. Plus ce dernier augmente plus nous obtenons un film plus épais et plus l'effet des plasmons est masqué. Par conséquent, l'intensité de l'absorbance diminue.



**Figure (III.5) : spectre d'absorption UV-visible dans l'eau des nanostructures- hybrides ITO/ Au NSs / PPy pour différents temps de dépôt.**

### **b. Caractérisation par MEB**

Sur les figures (III.6 a et III.6 b), nous présentons les images obtenues par MEB de deux nanostructures ITO/ Au NSs après dépôt du polypyrrole par chronoampérométrie pour deux temps différents  $t=3s$  et  $5s$ , respectivement.



**Figure (III.6) : Images MEB de dépôt du PPy sur de l'ITO/Au NSs :  
a- temps de dépôt=3s, b- temps de dépôt=5s**

Nous constatons une nette différence des états de surfaces des deux échantillons. Sur le premier échantillon (figure (III.6.a)), une structure constituée d'îlots distribués sur toute la surface de l'ordre de quelques nanomètres. La même morphologie a été observée par Vorotynev lors de l'électrodéposition du poly (titanocene-propyl-pyrrole) P(Tc<sub>3</sub>Py) sur des surfaces d'ITO [80].

Alors que pour l'autre échantillon (figure (III.6.b)) obtenu pour un dépôt de 5s, nous notons une morphologie globulaire et la formation d'une couche nettement plus épaisse par rapport à celle de l'échantillon obtenu pour un dépôt de 3s. Ces deux images de MEB montrent que la morphologie des échantillons ITO/ Au NSs/ PPy dépend du temps de dépôt.

### **III.2.2.2. Les nanostructures – hybrides ITO/ Au NSs/ PPyCOOH**

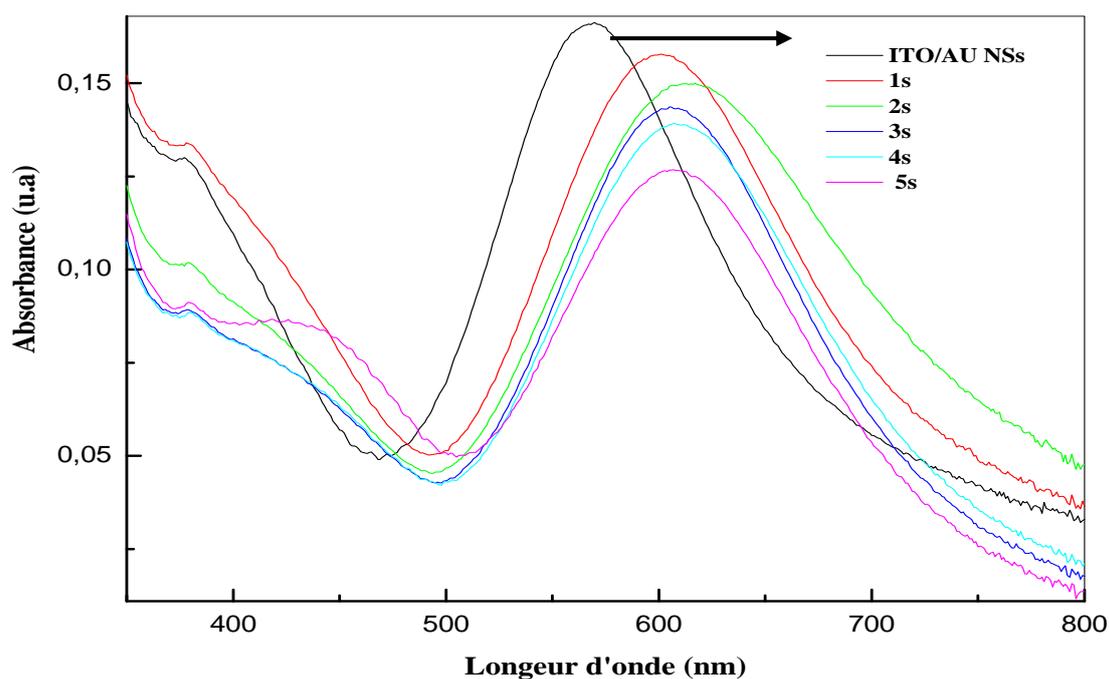
#### **a. Caractérisations par plasmons de surface localisée :**

Toute modification de la chaîne principale du polymère, en introduisant des groupements fonctionnels latéraux, engendre un changement de la longueur effective de conjugaison associé à une modification du spectre d'absorption UV. L'influence de ces groupements sur les poly acide (3-pyrrolyl)-alkanoïque a été largement décrite par P.N. Bartlett et coll [81].

La figure (III.7) illustre les spectres d'absorption des couches PPyCOOH sur de l'ITO/ Au NSs pour différents temps de dépôt (1, 2, 3, 4 et 5s).

Nous constatons que, leurs bandes LSPR subissent un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes. Elles sont situées à 600, 612 et 615nm pour les trois premiers temps. En effet, le dépôt du poly acide (4-(3pyrrolyl) butyrique) sur les nanostructures ITO/Au NSs modifie la bande LSPR. Cette dernière subit un déplacement vers les longueurs d'ondes les plus élevées ceci est caractéristique de la fonctionnalisation des chaînes polymériques du polypyrrole par des groupements carboxyliques.

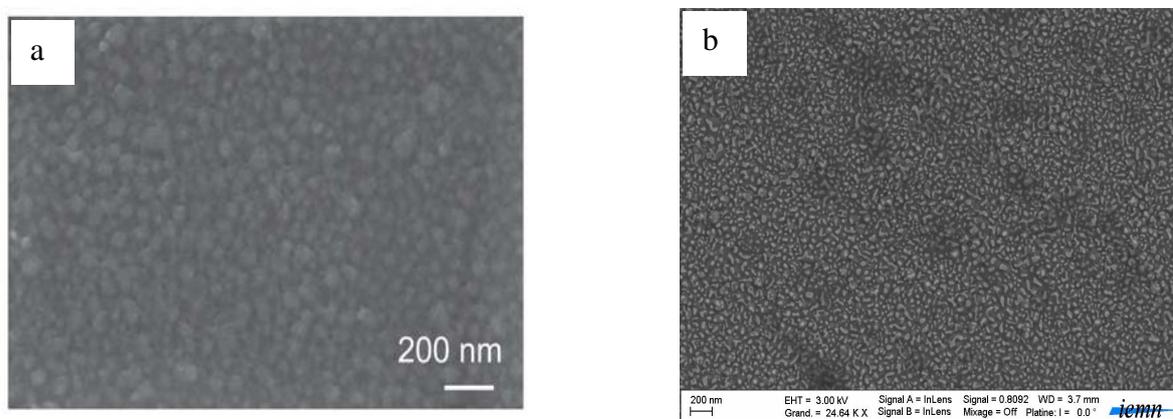
Par contre, l'intensité de ses bandes diminue considérablement, et ce au profit d'un nouvel épaulement qui apparaît à 443 nm relatif à la transition électronique  $\pi - \pi^*$  du polymère PPyCOOH et qui devient de plus en plus apparent en augmentant le temps du dépôt.



**Figure (III.7) : spectre d'absorption UV-visible dans l'eau des nanostructures- hybrides ITO/ Au NSs / PPyCOOH pour différents temps de dépôt.**

### **b. Caractérisation par MEB :**

Nous présentons sur la figure (III.8.a et III.8. b) deux images MEB d'un film de PPyCOOH sur des nanostructures ITO /Au NSs déposé par chronoampérométrie pendant 3 et 5s. Ces photos montrent que le dépôt est sous forme granulaire et uniforme sur toute la surface.



**Figure (III.8) : Images MEB de dépôt du PPyCOOH sur de l'ITO/Au NSs :  
a- temps de dépôt=3s, b- temps de dépôt=5s**

### c. Caractérisation par XPS :

En dehors de l'étude optique et morphologique lié à la modification de la surface des nanostructures ITO/Au NSs par le poly acide (4-(3pyrrolyl) butyrique), il est nécessaire de déterminer la nature des groupements chimiques présents à la surface. Pour cela, nous avons entrepris des mesures par spectroscopie de photoélectrons XPS sur des surfaces d'ITO/Au NSs modifiées par le PPyCOOH. Les spectres sont calibrés par rapport au pic C1s à 285eV.

Nous décelons nettement la présence de carbone, d'oxygène et d'azote. Globalement, ces observations mettent en évidence la formation d'une couche de PPyCOOH à la surface de l'ITO/Au NSs.

Nous observons également des pics supplémentaires d'or, d'oxyde d'indium et d'étain caractéristiques de l'interface utilisée.

L'enregistrement des spectres à haute résolution des spectres C1s, O1s et N1s montre que les principaux pics contiennent plusieurs composants (voir figure (III.9.a-9.c)). La déconvolution de chaque spectre permet d'effectuer une analyse plus fine des liaisons chimiques incorporées à la surface.

Le spectre des photoélectrons C1s du carbone indique l'apparition de nouveaux pics que ceux correspondant aux liaisons C-C/C-H à 285eV (figure III.9.a). Nous observons des pics à 285,4, à 286,5 et à 288 eV, attribuées aux liaisons C-N, C-O et O-C=O, respectivement. Les deux dernières liaisons peuvent être aussi observées à 531.9 eV et 533.6 eV dans le spectre de O1s (figure III.9.c). Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenu par R. Ramakrishnan et coll. lors de l'étude et la caractérisation par XPS du dépôt du copolymère polyaniline-polypyrrole sur de l'acier [82].

De plus, le spectre de N1s (figure III.9.b) montre sans ambiguïté la présence de trois pics, qui indique la coexistence de trois environnements distincts de l'azote dans les nanostructures hybrides ITO/Au NSs/ PPyCOOH. Tout comme pour la région du carbone, la résonance localisée à 398,1 eV est attribuée à la liaison N-C, le deuxième pic situé à 399,8 eV et est attribué à la liaison N = C du cycle pyrrole. Cependant, le troisième pic situé à 400,6 eV peut être attribué à la polarisation de l'azote sous sa forme N<sup>+</sup>. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature [83-85].

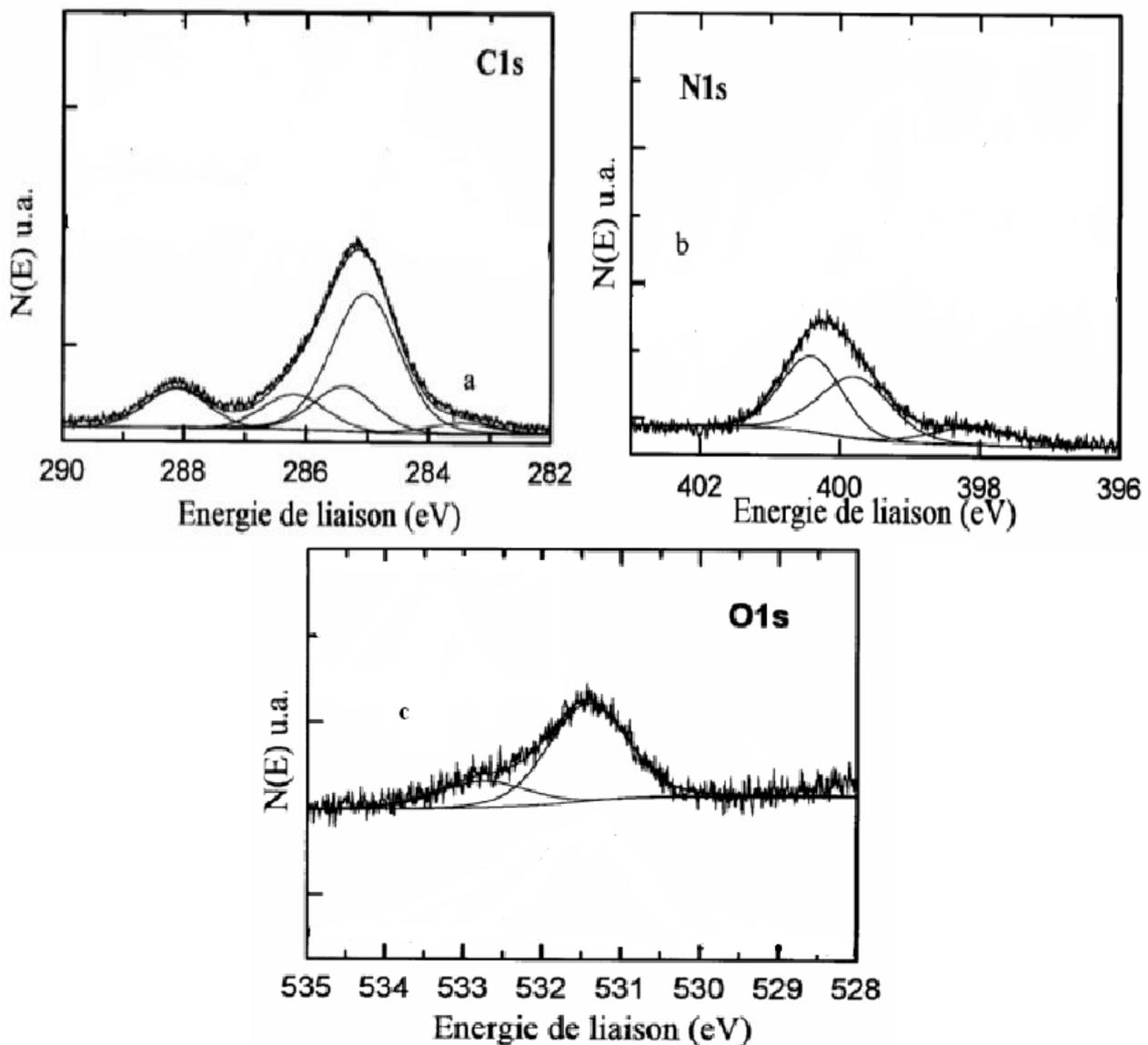
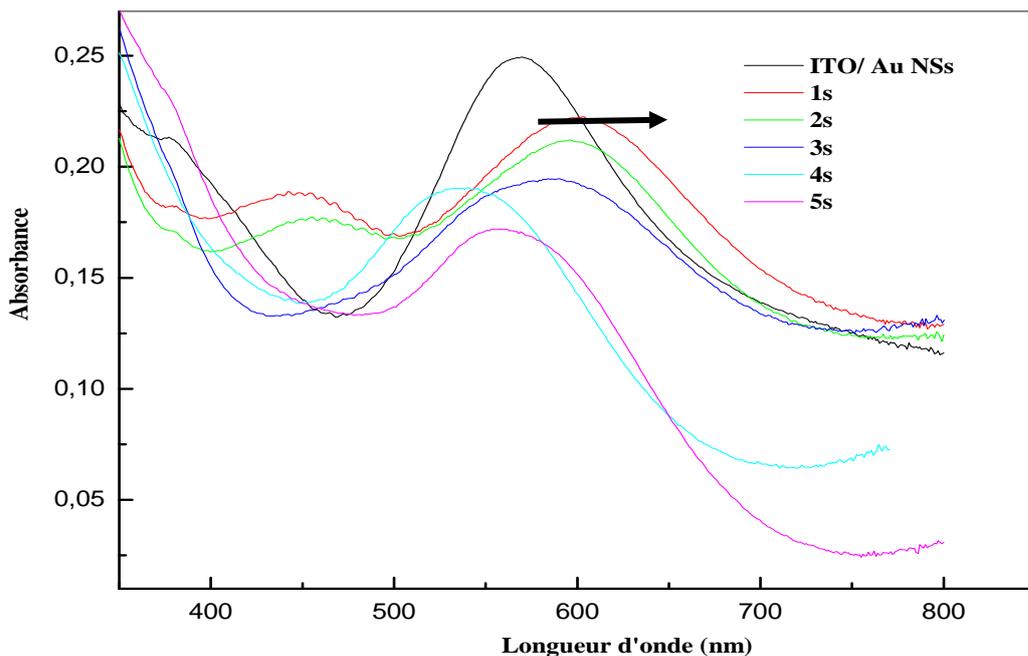


Figure (III.9) : Spectres XPS des niveaux de cœur  $C_{1s}$ ,  $N_{1s}$  et  $O_{1s}$  de la surface ITO/Au-NSs /PPyCOOH pour un temps de polymérisation de 3s.

### III.2.2.3. Les nanostructures – hybrides ITO/ Au NSs/ P(Py –co- PyCOOH) :

#### a. Caractérisations par plasmons de surface localisée :

L'influence de l'épaisseur du copolymère P(Py –co- PyCOOH) sur le décalage du maximum d'absorption LSPR est examiné dans ce paragraphe. La figure (III.10) illustre les changements des spectres d'absorption UV-visible lorsque les nanostructures ITO/ Au NSs sont revêtues d'un film du copolymère P(Py-co-PyCOOH) d'épaisseur croissante et cela en augmentant le temps de l'électrodéposition.



**Figure (III.10) : Spectre d'absorption UV-visible dans l'eau des nanostructures-hybrides ITO/ Au NSs / P(Py-co-PyCOOH) pour différents temps de dépôt.**

Notons dans le cas de ce dépôt que la bande relative au plasmon de surface subit un déplacement de 34 nm pour un temps de dépôt relativement faible (1s), plus le temps augmente, plus nous observons un effet hypsochrome et au-delà de 3s de dépôt, les bandes d'absorption sont relativement larges et subissent un déplacement vers les longueurs d'onde les plus faibles. Ceci signifie que les couches déposées ne sont pas homogènes et sont très denses sur les interfaces.

Le déplacement du maximum d'absorption est lié au recouvrement des électrons  $\pi$  le long du squelette du polymère conjugué. Lorsque cette longueur de conjugaison est déformée, par destruction soit de la planarité du squelette ou du motif régulier des liaisons, on observe en parallèle un changement dans la longueur d'absorption de la molécule.

Probablement, dans ce cas, la présence d'un plus grand nombre de chaînes latérales dans la structure du P(Py-co-PyCOOH) engendre plus d'encombrement, ce qui le rend moins conjugué. Le copolymère absorbe en solution dans le bleu ( $\lambda = 450$  nm).

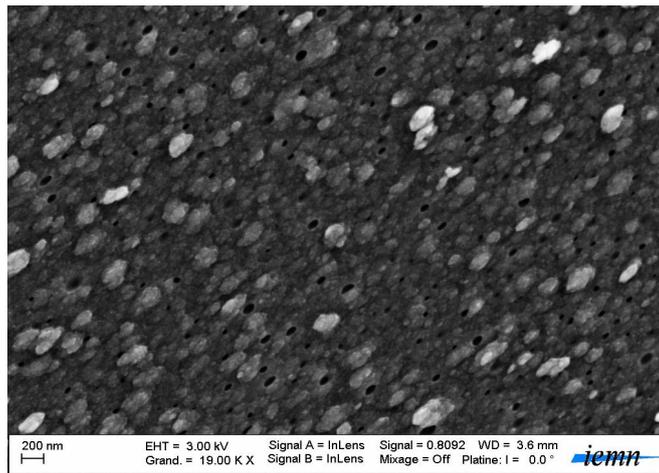
Nous pouvons distinguer expérimentalement que les couches déposées pour un temps de 4 et 5s, montrent un changement de coloration qui passe du gris clair au noir très foncé. Ces films n'adhèrent pas bien sur l'interface et se décollent à la moindre manipulation (un film qui tend à disparaître par effet de frottement).

### **b. Caractérisation par MEB :**

Nous avons réalisé des études structurales des nanostructures – hybrides, à base de copolymères P(Py-co- PyCOOH), pour mettre en évidence certains effets dus au changement de la nature du polymère déposé à la surface des nanostructures ITO/ Au NSs. Il est clair que la structure du copolymère est différente et présente un film poreux avec la formation de grain à la surface. Nous pouvons déduire à partir du MEB que la morphologie de l'interface dépend considérablement de la nature du polymère déposé. Dans cette étude, nous avons constaté que la morphologie des nanostructures ITO / Au NSs fonctionnalisées peut être sous forme d'îlots ou de grains ou sous forme poreuse selon le polymère déposé.

La morphologie des interfaces ITO/Au NSs modifiées change selon la nature du polymère déposé. Il a été montré par Chen et ses coll. que la morphologie des nanostructures ITO/ Au NPs modifiées par les dérivés du triméthoxysilane change avec la nature du dépôt [86].

La micrographie obtenue par la microscopie électronique à balayage du copolymère déposé sur l'ITO/ Au NSs est présentée dans la figure (III.11).



**Figure (III.11) : Image MEB de dépôt du P(Py-co-PyCOOH) sur de l'ITO/Au NSs.**

### **III.2. 3. Etude de la mouillabilité de la surface des nanostructures- hybrides par mesure d'angle de contact :**

Afin de vérifier le dépôt, un test de mouillabilité a été effectué. Lorsque la surface des nanostructures ITO/ Au NSs est modifiée, le caractère hydrophile/ hydrophobe change. En mesurant l'angle de contact entre l'interface greffée et l'eau on peut évaluer cette propriété.

Les valeurs d'angle de contact, moyennées pour plusieurs gouttes et sur plusieurs surfaces pour chaque échantillon, sont reportées en fonction du polymère déposé, pour un temps de 3s, dans le tableau (III.1).

**Tableau (III.1) : valeur des angles de contact des différentes nanostructures.**

<b>Interface</b>	<b>ITO/Au NSs</b>	<b>ITO/Au NSs/ P(PyCOOH)</b>	<b>ITO/Au NSs/ P(Py-co- PyCOOH)</b>	<b>ITO/Au NSs/ PPy</b>
<b>Angle de contact (°)</b>	<b>76.6°</b>	<b>73.5°</b>	<b>61.2°</b>	<b>52.3°</b>

Nous constatons que l'angle de contact change avec la nature du polymère, il diminue de 76.6° jusqu'à 52.3°. Nous démontrons ainsi le caractère hydrophile des nanostructures-hybrides modifiées. Cette observation correspond donc bien à l'hypothèse que les groupements pyrrole développent des interactions en milieu aqueux.

### **III.2.4. Caractérisation électrochimique :**

Nous allons étudier dans un premier temps le comportement électrochimique des monomères pyrrole et acide (4-(3pyrrolyl) butyrique) dans l'acétonitrile sur des électrodes ITO et ITO/Au NSs.

#### **III.2.4.1. Etude de l'oxydation électrochimique du pyrrole sur l'ITO:**

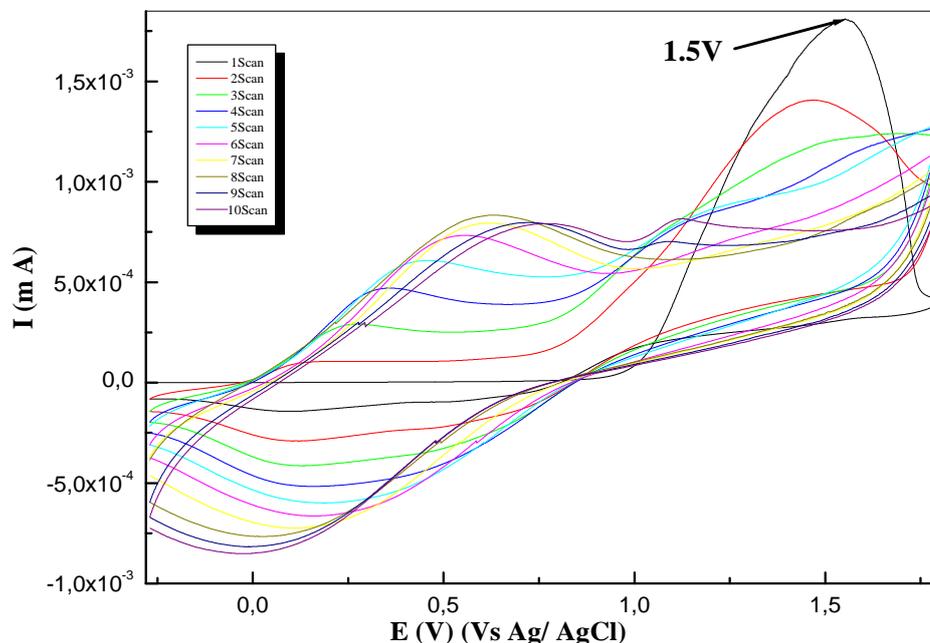
Nous avons effectué une voltammétrie cyclique du pyrrole (Py) 0,01M en milieu acétonitrile et 0,1M en TBATFB, utilisé comme sel porteur sur une interface en ITO.

La nature du solvant et celle du sel utilisé ont une influence considérable sur la structure et les propriétés du polymère déposé. Ainsi, le polypyrrole et ses dérivés obtenus en milieu acétonitrile possèdent de meilleures propriétés mécaniques et s'avèrent plus adhérents.

La courbe de voltammétrie cyclique du dépôt du PPy sur l'ITO est enregistrée dans une gamme de potentiel allant de 0 à 1.8V Vs (Ag/AgCl) à une vitesse de balayage de 50mVs<sup>-1</sup>, représentée dans la figure (III.12).

Le voltamogramme obtenu est caractérisé par la présence, lors du premier cycle, d'un pic d'oxydation intense au voisinage de 1.5V Vs (Ag/ AgCl), correspondant à l'oxydation du monomère pyrrole à la surface de l'électrode. Les balayages successifs conduisent à l'apparition de deux vagues, l'une anodique vers 1.2V Vs (Ag/ AgCl) correspondant à

l'oxydation du polymère précédemment obtenu et l'autre cathodique vers 0.14V Vs (Ag/AgCl) correspondant à sa réduction. Le film du PPy obtenu à la surface de l'ITO est noir et épais.



**Figure (III.12) : Courbe de voltammétrie cyclique du monomère pyrrole (Py) 0.01M et 0.1M en TBATFB dans l'acétonitrile sur l'ITO à une vitesse de balayage de 50mV/s, 10 scans.**

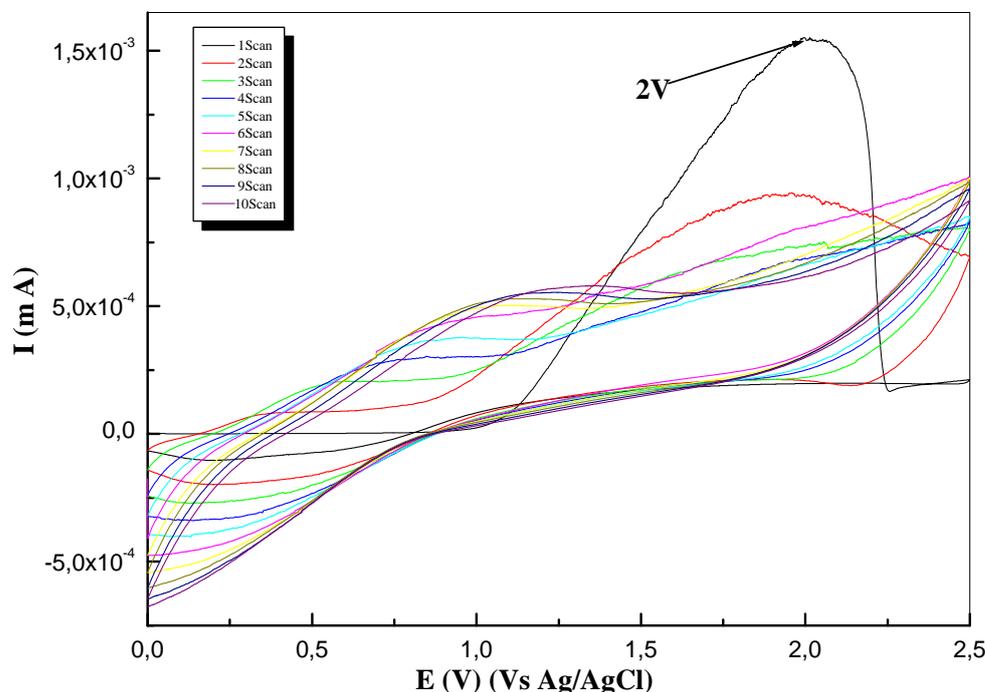
### **III.2.4.2. Etude de l'oxydation électrochimique de l'acide (4-(3pyrrolyl) butyrique) sur l'ITO:**

L'électropolymérisation oxydative de l'acide (4-(3pyrrolyl) butyrique) PyCOOH a été conduite dans une solution de 0,01M en acétonitrile et 0,1M en TBATFB utilisé comme sel porteur sur une interface d'ITO.

La figure (III.13) présente la courbe de voltammétrie cyclique de l'électropolymérisation du PPyCOOH sur l'ITO enregistrée dans un intervalle allant de 0 à 2,5V (Vs Ag/AgCl) à une vitesse de balayage de 50m V/ s.

Nous observons un pic d'oxydation du monomère à 2V au cours duquel il y a vraisemblablement formation du radical cation correspondant. Ce pic a tendance à diminuer en augmentant le nombre de scan, au profit d'un nouveau pic au alentour de 0,9V caractéristique de l'oxydation du poly acide (4-(3-pyrrolyl) butyrique) formé sur l'ITO. Lors

du balayage retour, un pic cathodique apparaît aux alentours de 0.27 V, caractéristique de la réduction du même polymère.



**Figure (III.13) : Courbe de voltammétrie cyclique du monomère (PyCOOH) 0.01M et 0.1M en TBATFB dans l'acétonitrile sur l'ITO à une vitesse de balayage de 50mV/s, 10 scans.**

### **III.2.4.3 Etude de l'oxydation électrochimique du copolymère pyrrole –co-acide (4-(3pyrrolyl) butyrique) sur l'ITO:**

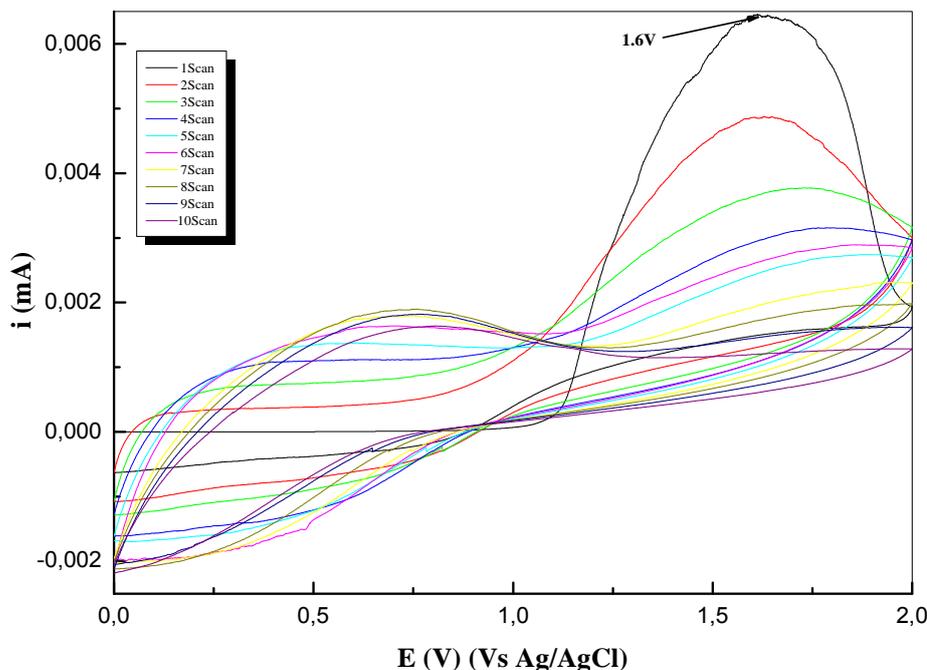
Nous allons maintenant considérer l'étude électrochimique par voltammétrie cyclique du copolymère P(Py-co-PyCOOH) en milieu acétonitrile.

La figure (III.14) illustre les voltamogrammes cycliques successifs obtenus lors de l'électropolymérisation d'une solution des monomères Py et PyCOOH en volume égal à 0,01M en acétonitrile et 0,1 M en TBATFB sur l'ITO à une vitesse de balayage de 50m V/s pour 10scans.

Après plusieurs balayages de potentiels, nous observons l'apparition d'un nouveau système redox dont le pic d'oxydation se situe à un potentiel inférieur à celui de l'oxydation du monomère (0,75 V au lieu de 1,6 V (Vs Ag/ AgCl)) relatif à l'oxydation du copolymère. Nous observons la croissance régulière des pics anodiques et cathodiques de ce nouveau processus

au fur et à mesure du nombre de cycle qui traduit l'augmentation du copolymère électroactif déposé sur la surface ITO.

La copolymérisation résulte du couplage de radicaux cations (ou d'un radical cation et d'un monomère non oxydé) puis d'une réaromatisation par élimination de protons. Ces phénomènes successifs mènent à la formation d'un copolymère qui précipite sur l'électrode.



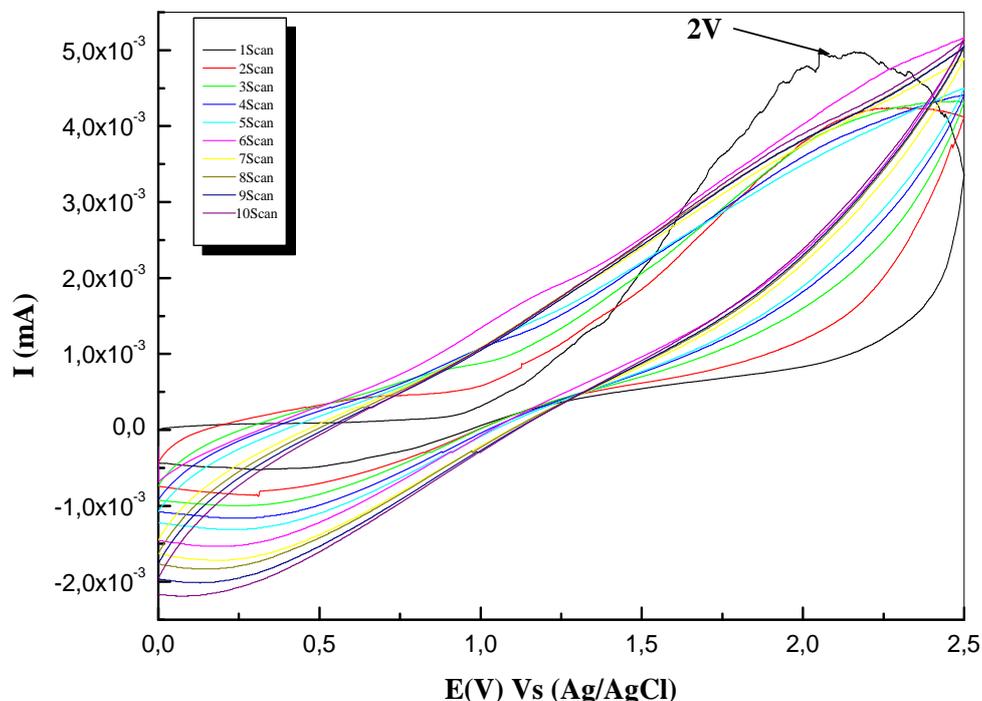
**Figure (III.14) : Courbe de voltammétrie cyclique du mélange de rapport (50/50 en volume) Py et (PyCOOH) 0.01M et 0.1M en TBATFB dans l'acétonitrile sur l'ITO à une vitesse de balayage de 50mV/s pour 10 scans.**

#### **III.2.4.4. Etude de l'oxydation électrochimique du polypyrrole sur l'ITO/Au NSs:**

Après avoir étudié le comportement électrochimique par cyclovoltammétrie du pyrrole et ses dérivés sur l'ITO, une étude semblable a été menée sur les nouvelles nanostructures ITO/Au pour une étude LSPR.

Le polypyrrole est obtenu par électro-oxydation à un potentiel de 2V vs (Ag/ AgCl) du pyrrole (figure III.15). L'oxydation d'un motif pyrrole conduit à la formation d'un cation qui, par réaction avec un autre monomère, donne le dimère correspondant après la perte de deux protons. Des réactions d'oxydation et de couplage du même type conduisent entre oligomères à la formation d'un polymère insoluble à la surface de l'électrode ITO-Au NSs correspondant à la formation d'un film de polypyrrole.

Nous constatons à partir de la courbe de voltammétrie cyclique du monomère pyrrole sur l'ITO/ Au NSs l'augmentation de la valeur du pic d'oxydation du pyrrole (2V) par rapport à la valeur du pic d'oxydation du pyrrole (1,5 V) déposé sur des interfaces d'ITO. Ceci est dû aux changements des propriétés de l'interface ce qui nous emmène à conclure que l'électrodéposition dépend fortement de la nature du substrat utilisé.

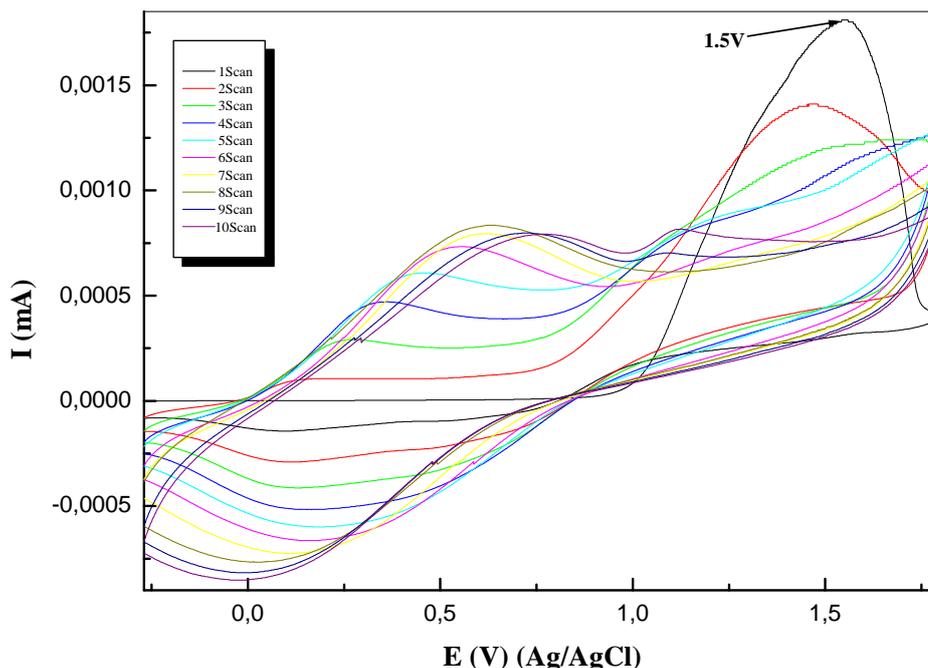


**Figure (III.15) : Courbe de voltammétrie cyclique du monomère pyrrole (Py) 0.01M et 0.1M en TBATFB dans l'acétonitrile sur l'ITO/ Au NSs à une vitesse de balayage de 50mV/s, 10 scans.**

#### **III.2.4.5. Etude de l'oxydation électrochimique poly acide (4-(3pyrrolyl) butyrique) sur l'ITO/ Au NSs:**

Dans le but de déterminer les conditions opératoires pour l'électropolymérisation d'un film de poly acide (4-(3-pyrrolyl) butyrique) à la surface de l'ITO/Au NSs, nous avons étudié par voltammétrie cyclique le comportement électrochimique de notre monomère en milieu organique.

La figure (III.16) montre les voltamogrammes cycliques successifs obtenus lors de l'électropolymérisation d'une solution de PyCOOH en acétonitrile et 0,1 M en TBATFB sur l'ITO/ Au NSs, enregistrés sur une gamme de potentiel compris entre -0,3 et 1,8 V Vs (Ag/AgCl), à une vitesse de balayage de 50m V/s pour 10scans.



**Figure (III.16) : Courbe de voltammétrie cyclique du monomère (PyCOOH) 0.01M et 0.1M en TBATFB dans l'acétonitrile sur l'ITO/Au NSs à une vitesse de balayage de 50mV/s, 10 scans.**

Nous observons lors du premier balayage un pic très intense au voisinage de 1,5V, correspondant à l'oxydation du monomère en son radical cation qui conduit à la formation d'une couche de polymère. Par contre, au balayage retour, nous constatons un épaulement situé à 0,12 V Vs (Ag/Ag Cl) relatif à la réduction du polymère formé au cours de la polymérisation.

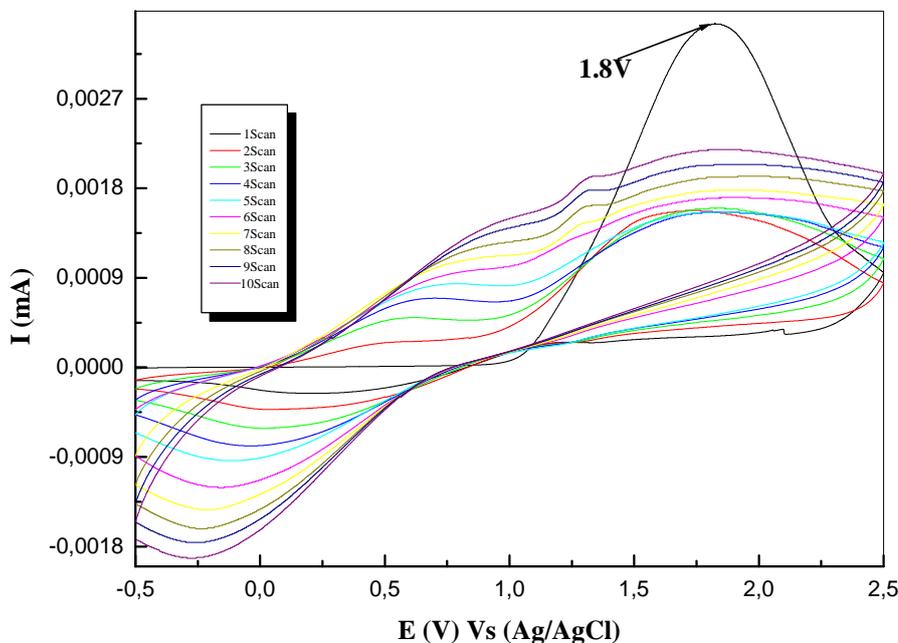
Au cours de l'enregistrement successif des voltamogrammes, le potentiel du pic d'oxydation se déplace. Le déplacement de ce de ce potentiel est accompagné d'une augmentation de l'intensité du courant du pic d'oxydation et de réduction du système rédox, confirmant le dépôt d'un film de poly acide (4-(3-pyrrolyl) butyrique) à la surface ITO/Au NSs.

#### **III.2.4.6. Etude de l'oxydation électrochimique du copolymère pyrrole –co- acide (4-(3pyrrolyl) butyrique) sur l'ITO/ Au NSs:**

Les propriétés électrochimiques de la couche du copolymère pyrrole –co- acide (4-(3pyrrolyl) butyrique) ont été analysées par voltammétrie cyclique. En effet, la caractérisation électrochimique de chaque couche déposée est confirmée par le contrôle du flux d'électrons entre le film de copolymère et l'interface. La figure (III.17) illustre le spectre I (V) d'un film de copolymère P(Py-co-PCOOH) électrodéposé sur une électrode d'ITO/Au NSs dans une

solution d'acétonitrile et 0,1 M en TBATFB sur l'ITO/ Au NSs, enregistré sur une gamme de potentiel compris entre -0,5 et 2 V Vs (Ag/ AgCl) , à une vitesse de balayage de 50m V/s.

Le voltammogramme correspondant au film du copolymère montre un large signal ou le potentiel d'oxydation est dans la gamme de 1,8V et la réduction à 0,25V Vs (Ag/AgCl). Ce signal est caractéristique au copolymère déposé.

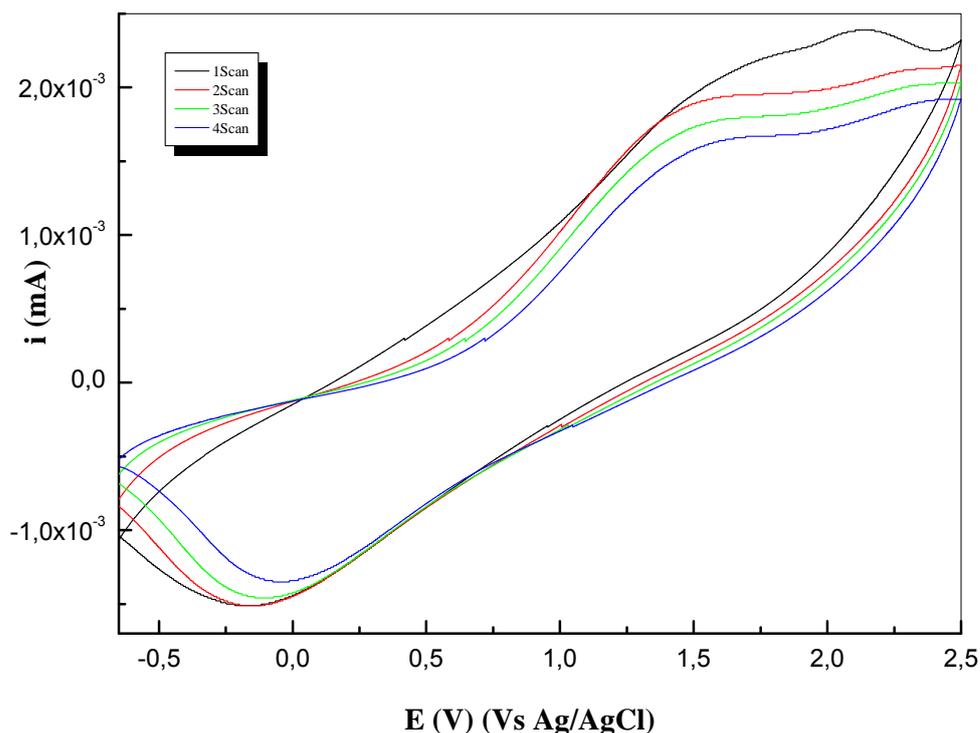


**Figure (III.17) : Courbe de voltammétrie cyclique du mélange de rapport (50/50 en volume) Py et (PyCOOH) 0.01M et 0.1M en TBATFB dans l'acétonitrile sur l'ITO/Au NSs à une vitesse de balayage de 50mV/s pour 10 scans.**

#### **III.2.4.7. Caractérisation du polypyrrole sur l'ITO/ Au NSs:**

Le comportement électrochimique du film polypyrrole électrodéposé sur l'ITO/Au NSs par chronoampérométrie, après rinçage par le solvant, a été étudié dans une solution acétonitrile et 0,1M en TBATFB en absence de monomère à une vitesse de balayage de 50mV/s.

La figure (III.18) illustre la caractérisation électrochimique du PPy dans une solution acétonitrile/ TBATFB 0.1M sur l'ITO/Au NSs à une vitesse de balayage de 50mV/s, 4 scans.



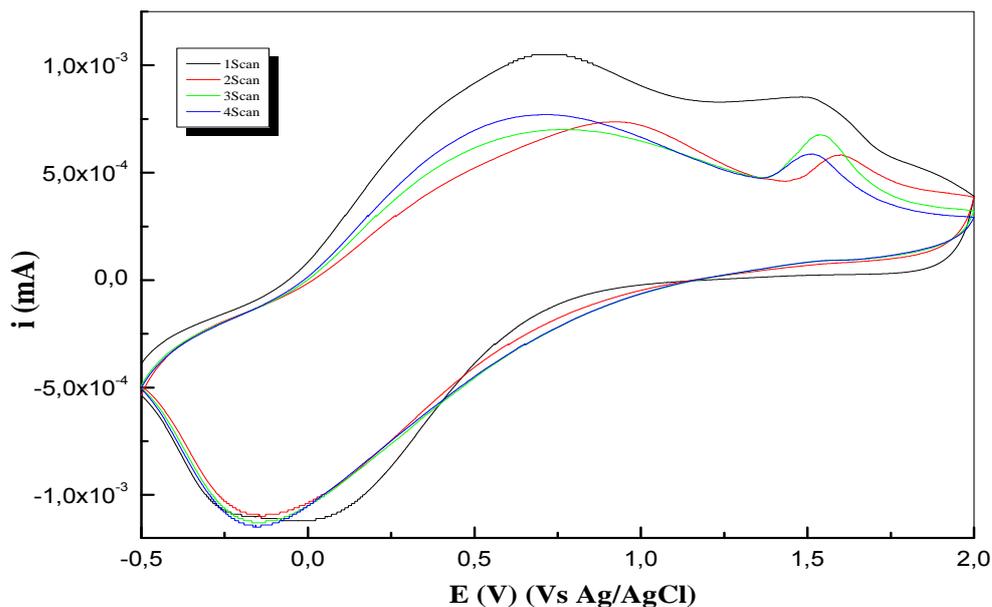
**Figure (III.18) : Caractérisation électrochimique du PPy dans une solution acétonitrile/ TBATFB 0.1M sur l'ITO/Au NSs à une vitesse de balayage de 50mV/s, 4 scans.**

Lors de la caractérisation électrochimique, nous distinguons un premier pic d'oxydation à 2V vs (Ag/ AgCl) caractéristique de l'oxydation des monomères non polymérisés, piégés dans les couches polymériques déposée. Un processus redox apparaît à 1.5V et -0.15V vs (Ag/ AgCl) correspondant à l'oxydo-réduction du polypyrrole formé sur l'interface ITO/Au NSs.

Ce comportement électrochimique est semblable à celui observé par Mengoli et coll. lors de l'étude du polycarbazoles (et ses dérivés N-éthyle, N-phényl) en milieu acide perchlorique (5M) [87].

#### **III.2.4.8. Caractérisation du poly acide (4-(3pyrrolyl) butyrique) sur l'ITO/Au NSs:**

La figure (III.19) représente la caractérisation électrochimique du PPyCOOH dans une solution acétonitrile/ TBATFB 0.1M sur l'ITO/Au NSs. Pour une vitesse de balayage de 50 mV/s, nous observons deux pics d'oxydation à 1,5V et 0,5 V Vs (Ag/AgCl). Le premier pic correspond à l'oxydation du monomère le deuxième pic lui est associé un autre pic à -0,17V Vs (Ag/Ag Cl). Ce système redox est attribué à l'oxydo- réduction du polymère PPyCOOH formé à la surface de l'ITO/ Au NSs.

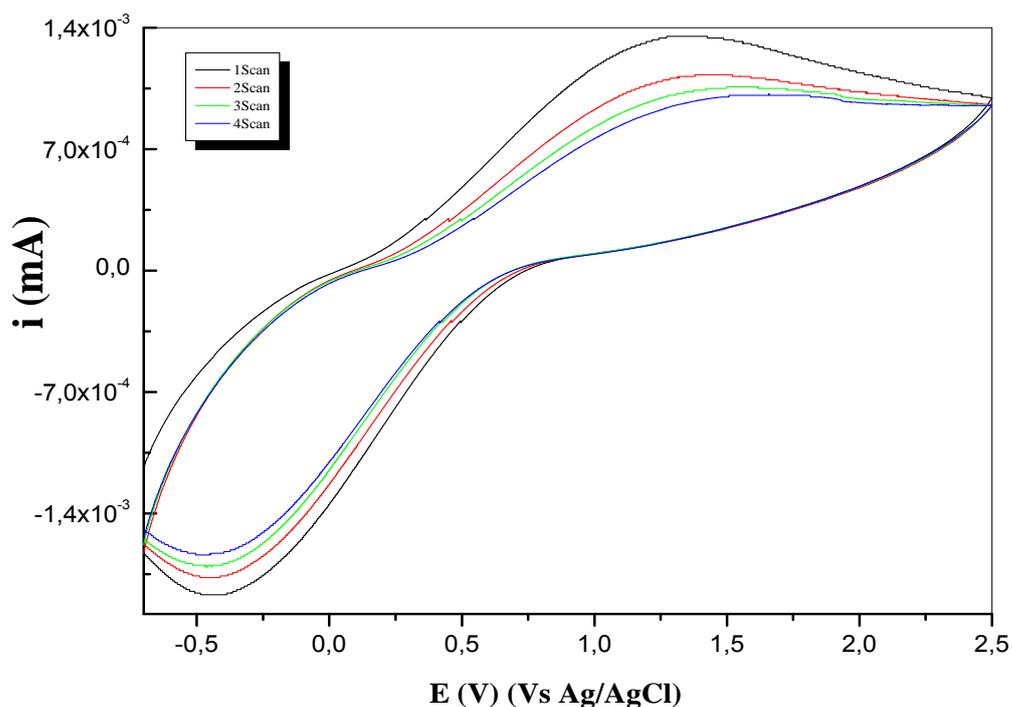


**Figure (III.19) : Caractérisation électrochimique du PPyCOOH dans une solution acétonitrile/ TBATFB 0.1M sur l'ITO/Au NSs à une vitesse de balayage de 50mV/s, 4 scans.**

### **III.2.4.9. Caractérisation du copolymère pyrrole –co- acide (4-(3pyrrolyl) butyrique) sur l'ITO/ Au NSs:**

Le comportement électrochimique du copolymère électrodéposé a été étudié dans une solution acétonitrile/ TBATFB 0,1M exempt de monomère, à une vitesse de balayage de 50mV/s (figure III.20).

Les voltamogrammes révèlent essentiellement la présence d'un seul système redox bien défini avec des potentiels de pics anodique et cathodique, respectivement à 1,3V et 0,45V vs (Ag/ AgCl). Ceci est relatif à l'oxydo-réduction du copolymère électrodéposé. Nous pouvons conclure que lors de l'électropolymérisation tous les sites réactifs (monomères) ont réagi et aucune trace de monomère n'a été détecté à l'interface des nanostructures.



**Figure (III.20) : Caractérisation électrochimique du P (Py-co- PyCOOH) dans une solution acétonitrile/ TBATFB 0.1M sur l'ITO/Au NSs à une vitesse de balayage de 50mV/s, 4 scans.**

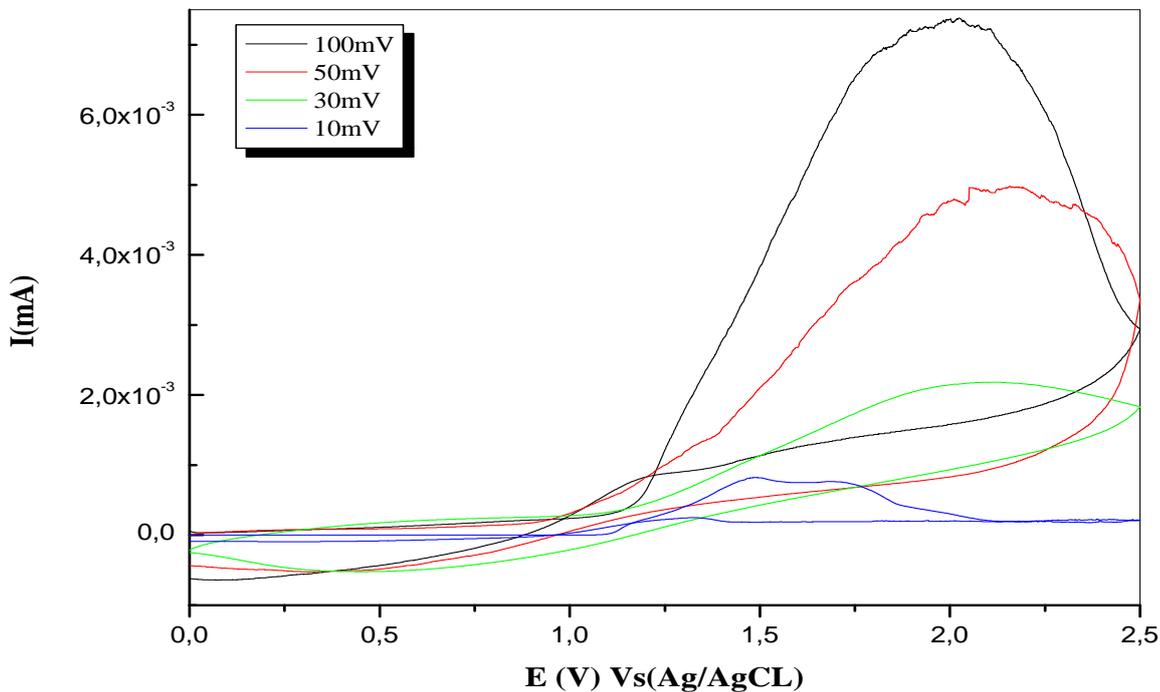
#### **III.2.4.10. Influence de la vitesse de balayage sur l'électropolymérisation du polymère :**

L'influence de la vitesse de balayage des potentiels imposés au cours de la mesure électrochimique sur l'intensité d'oxydation apporte des informations sur les phénomènes impliqués lors de la réaction à l'électrode. Le fait de travailler à des vitesses de balayage en tension différentes permet d'amplifier ou d'atténuer certains pics de courants.

Pour voir l'influence de la vitesse de balayage sur l'électrodéposition du polypyrrole sur l'ITO/Au NSSs, nous avons réalisé une étude par voltammétrie à différentes vitesses de balayage, à savoir: 10, 30, 50 et 100 mV/s.

Les courbes de voltammétrie cyclique obtenues sont présentées dans la figure (III.21). L'ensemble des courbes illustrées est caractérisé par des pics d'oxydation du pyrrole. Nous constatons une augmentation de l'intensité du courant avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Pour une vitesse de balayage de 10 mV/s, il est à noter l'apparition de deux épaulements correspondant probablement à la formation d'un radical cation puis d'un dication lors de l'oxydation de la chaîne conjuguée.

Ce comportement nous fait croire qu'à faibles vitesses de balayage on peut obtenir des voltammogrammes sensiblement stables avec un dépôt de polypyrrole uniforme et homogène sur toute la surface d'électrode ITO/Au NSs.



**Figure (III.21) : caractérisation de l'effet voltammogrammes cycliques du pyrrole sur l'ITO/ Au NSs à une vitesse de balayage de  $0,01V s^{-1}$ .**

### **III.3. Etude de la complexation du cuivre et du nickel par le poly (pyrrole) et ses dérivés :**

Les interfaces ont été optimisées pour permettre de suivre la complexation des métaux. Notre choix a été porté sur les nanostructures hybrides ITO/ Au NSs/ polymères pour un temps de dépôt de 3s. Ce temps permet l'obtention de film de surface importante, homogène et de faible épaisseur. Ces caractéristiques sont très importantes pour l'élaboration des capteurs chimiques qui nécessitent des films très minces. L'épaisseur du dépôt est fonction du temps de polymérisation [88,89].

Dans cette partie de notre travail, nous avons choisi de suivre le comportement des différentes interfaces réalisés ITO/Au NSs/polymère immergées dans des solutions métalliques  $CuSO_4$  et  $NiSO_4$  en variant la concentration et le temps d'immersion. En premier lieu, ces sels métalliques vont former en solution aqueuse les complexes hexoaquacuire (II)  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  et les complexes hexoaquanickel (II)  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ . Par la suite, ces derniers seront dissouts pour former des complexes plus stables avec les interfaces ITO/Au NSs/polymère.

En comparant les spectres UV-visible des nanostructures hybrides avant et après immersion dans des solutions aqueuses de  $\text{CuSO}_4$  et  $\text{NiSO}_4$ , nous serons capables de déterminer si les ions métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sont bien complexés sur les interfaces hybrides.

### **III.3. 1. Détection du cuivre :**

#### **III.3. 1.1. Caractérisation par LSPR :**

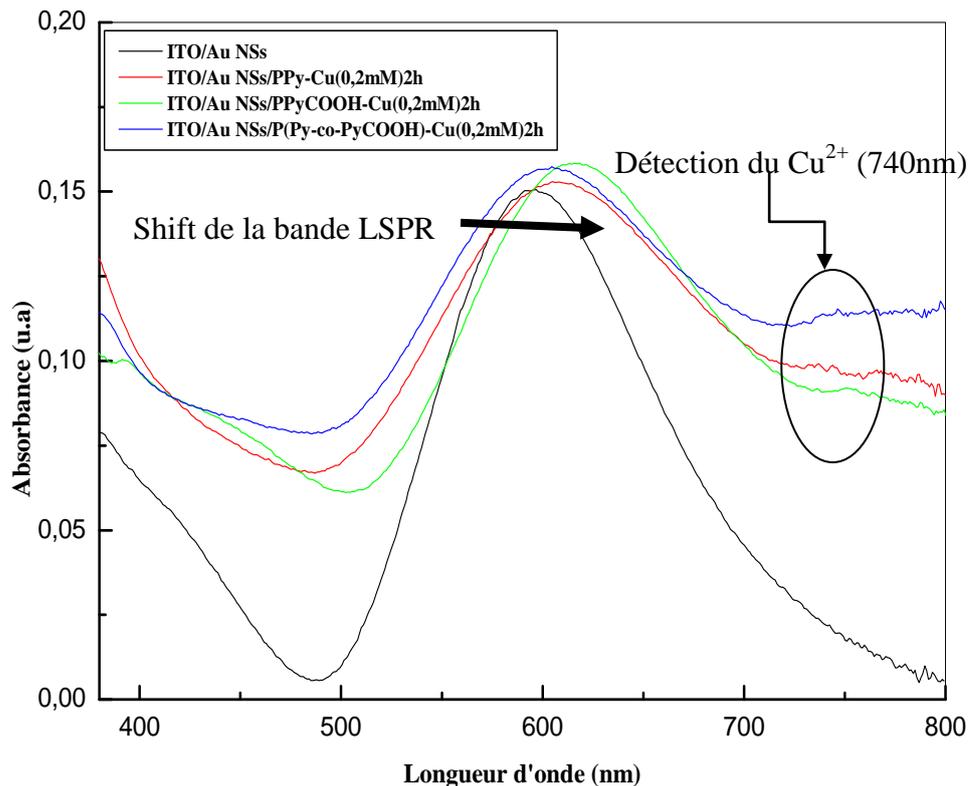
Les variations du spectre d'absorption des nanostructures hybrides lorsqu'un ion métallique est complexé permet d'envisager l'utilisation de ces surfaces comme détecteurs d'ions.

##### **a. Effet de la nature du polymère:**

Les résultats des spectres d'absorption des nanostructures ITO/ Au NSs/PPy, ITO/ Au NSs/PPyCOOH et ITO/ Au NSs/P(Py -co- PyCOOH) après immersion dans une solution aqueuse de  $\text{CuSO}_4$  (0,2mM) pendant 2 heures, sont illustrés dans la figure (III.22).

Le spectre des ions cuivriques  $\text{Cu}^{2+}$  ne présente qu'une seule bande dans le visible (400 à 800nm). Un épaulement apparaît aux environs de 740nm. Il est assigné à la transition d-d spécifique au complexe de  $\text{Cu}^{2+}$ . De plus, nous constatons le déplacement de bande LSPR vers les plus hautes longueurs d'onde, ce qui confirme la complexation du cuivre par les chaînes polymériques. Il est clair que la bande LSPR correspondante à la nanostructure ITO/Au NSs/PPyCOOH subit un déplacement plus important  $\Delta\lambda = 18\text{nm}$  par rapport aux autres nanostructures. Ceci implique la contribution des groupements carboxyliques dans la complexation du cuivre et cela sera confirmé ultérieurement par une étude cinétique de l'absorption d'une histidine-peptide sur le cuivre complexé à la surface des nanostructures hybrides.

Nous nous sommes inspirés des travaux de Kim et coll. [90], qui ont montré que les groupements carboxyliques de l'acide 11-mercaptodécanoïque déposé sur des nanoparticules d'or, permet de complexer facilement des ions de mercure et de cadmium.



**Figure (III.22) : Spectre d'absorption UV-visible de la complexation du cuivre (0,2mM) à partir des différentes nanostructures : ITO/ Au NSs/PPy, ITO/ Au NSs/PPyCOOH et ITO/ Au NSs/P(Py –co- PyCOOH) après 2 heures immersion.**

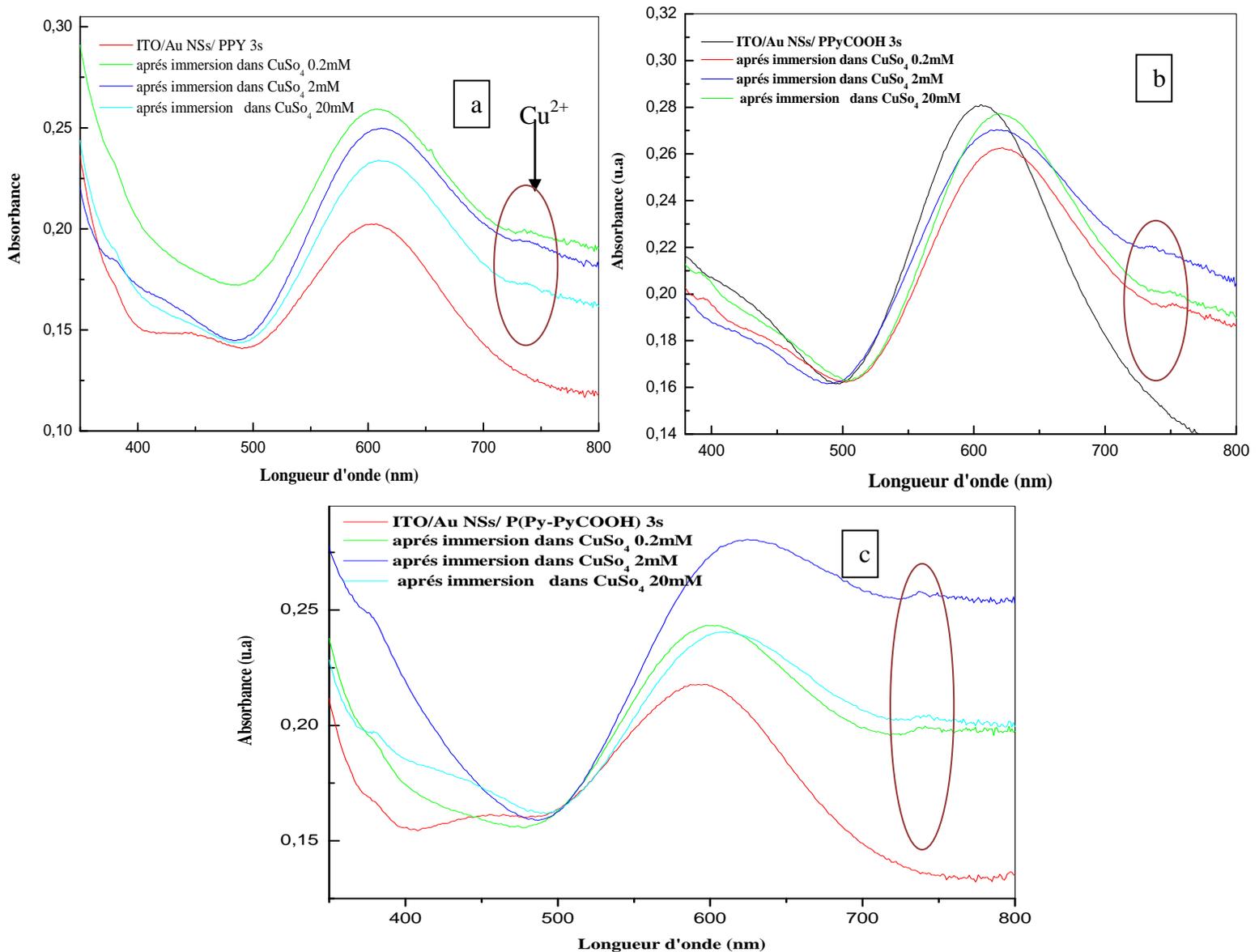
### **b. Effet de la concentration :**

L'étude de l'effet de la concentration sur la complexation des ions de  $\text{Cu}^{2+}$  avec les interfaces hybrides a été réalisée par immersion des interfaces dans 10 ml d'une solution aqueuse de  $\text{CuSO}_4$ , à différentes concentrations (0,2, 2 et 20mM) pendant 2 h. La réaction se fait à température ambiante sous flux d'argon. Les échantillons ont été rincés avec de l'eau désionisée puis séchés sous débit d'azote.

Comme le démontre la figure (III.23.a), nous observons un déplacement bathochrome de 5nm vers les longueurs d'onde les plus élevées par rapport à l'interface hybride ITO/Au NSs /PPy. Nous pouvons constater un nouvel épaulement qui apparaît dans le rouge à 740nm caractéristique des complexes  $\text{Cu}^{2+}$ . Par conséquent, l'épaulement relatif à la transition  $\pi - \pi^*$  de la chaîne conjuguée du pyrrole situé à 440nm, disparaît au fur à mesure que la complexation se déroule. Ces résultats peuvent être considérés comme une indication forte de la complexation des ions  $\text{Cu}^{2+}$  qui se lient à la surface des nanostructures hybrides sous leur forme chélatante. Par ailleurs, le même comportement est observé pour les autres interfaces

LSPR à base de poly acide (4-(3pyrrolyl) butyrique)(PPyCOOH) et du copolymère Poly (Pyrrole-co- acide (4-(3pyrrolyl) butyrique)(P(PyCOOH-co-Py)) (figure(III.23.b et 23.c)).

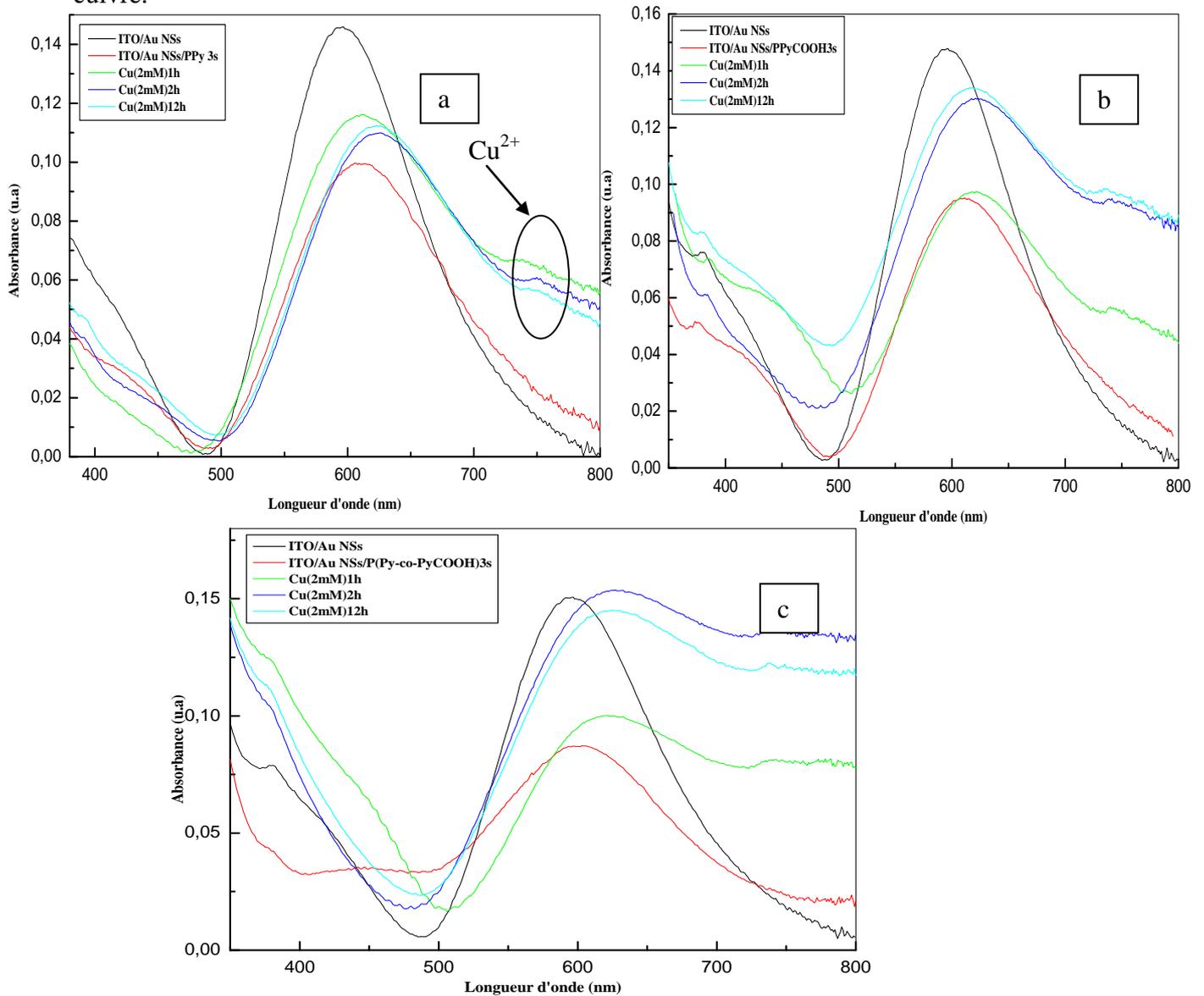
L'incorporation de groupements carboxyliques dans les cycles pyrroliques favorisera la complexation des ions cuivriques ceci est démontré dans la figure (III.23.b). Nous observons un déplacement vers le rouge ( $\lambda = 620\text{nm}$ ) après immersion dans une solution de  $\text{CuSO}_4$  0.2mM beaucoup plus important que dans le cas du polypyrrole.



**Figure (III.23) : Spectre d'absorption UV-visible de la complexation du cuivre pour différentes concentrations par les différentes nanostructures : a- ITO/ Au NSs/PPY  
 b- ITO/ Au NSs/PPyCOOH  
 c- ITO/ Au NSs/P(Py-co-PyCOOH)**

### c. Effet du temps d'immersion:

Le temps d'immersion est un paramètre important lors de l'étude de la complexation du cuivre par des nanostructures hybrides à base de polymères conducteurs. Comme présenté par la figure (III.24.a-24.c), après immersion d'une heure les spectres UV-visible subissent un déplacement vers les longueurs d'ondes les plus élevées ( $\Delta\lambda = 14\text{nm}$  dans le cas du polypyrrole). Par contre après 2 heures d'immersion, l'absorption des interfaces LSPR modifiées n'augmente pratiquement plus ce qui indique que les surfaces sont saturées en cuivre.



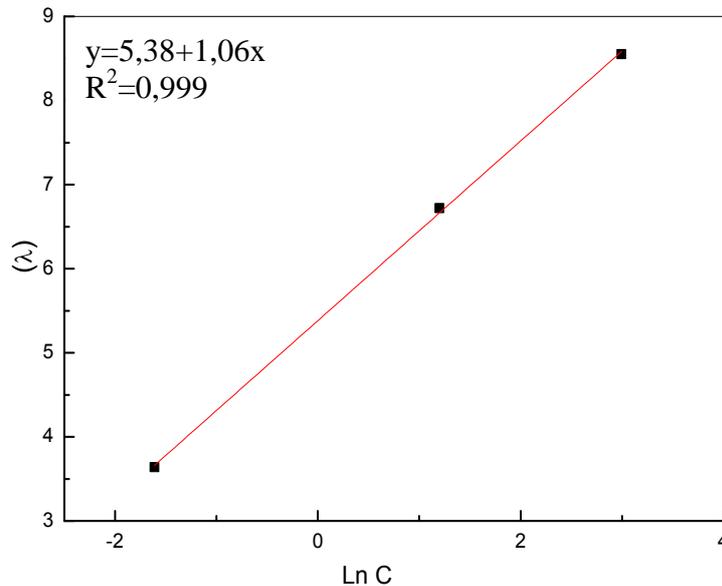
**Figure (III.24) : Spectre d'absorption UV-visible de la complexation du cuivre pour différents temps pour une concentration de 2mM par les différentes nanostructures : a- ITO/ Au NSs/PPy. b-ITO/ Au NSs/PPyCOOH. c- ITO/ Au NSs/P(Py-co- PyCOOH).**

### III.3. 1.2. Linéarité des capteurs:

#### a. Nanostructure ITO/ Au NSs/ PPy :

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

Afin de rendre compte de ce paramètre on trace les courbes d'étalonnage du capteur en reportant les valeurs du déplacement de la longueur d'onde de la bande LSPR en fonction de la concentration du cuivre.

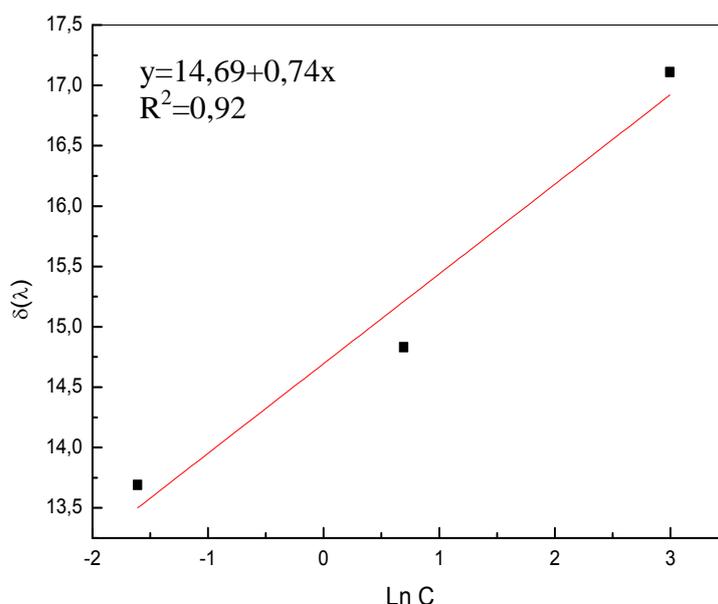


**Figure (III. 25) : Courbe d'étalonnage du capteur ITO/Au NSs/PPy après détection du cuivre à différentes concentrations.**

La courbe (III. 25) montre que la variation de déplacement de la longueur d'onde de la bande LSPR ( $\Delta\lambda_{\max}$ ) est linéaire en fonction de la concentration du cuivre à différentes concentrations. Ceci est la cause, de l'augmentation de la concentration qui induit un shift dans la longueur d'onde correspondant un à maximum d'absorbance (la bande LSPR).

#### b. Nanostructure (ITO/Au-NSs/ PPyCOOH) :

Afin de rendre compte de l'étalonnage du capteur, on trace l'évolution du déplacement de la bande LSPR de la nanostructure (ITO/ Au NSs/ PPy) en fonction de la concentration du cuivre en milieu aqueux.



**Figure (III. 26) : Courbe d'étalonnage du capteur ITO/Au NSs/ PPyCOOH après détection du cuivre à différentes concentrations.**

L'évolution de la courbe suit une loi linéaire, ce qui confirme que la variation du déplacement de la bande LSPR est proportionnelle à la concentration du cuivre en milieu aqueux (figure III.26).

### **III.3. 1.3. Analyse par XPS :**

L'intérêt de l'XPS est de pouvoir effectuer une analyse qualitative et semi-quantitative des couches superficielles, car elle permet de détecter les éléments en surface (profondeur < 100Å) avec une sensibilité d'environ 1 % des atomes contenus dans le volume analysé. Par ailleurs, l'XPS est une technique très appropriée à l'analyse de la composition chimique de la complexation du cuivre par l'acide (4-(3pyrrolyl) butyrique).

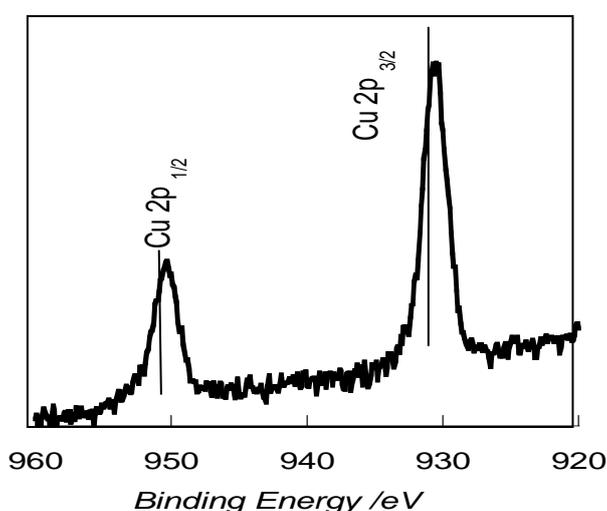
La présence de groupements carboxyliques au sein des chaînes polymériques augmente la probabilité d'accrocher les ions métalliques quelle que soit leur nature sauf qu'ils doivent rester accessibles.

Pour en savoir plus sur les espèces chimiques formées sur les interfaces, nous avons choisi d'effectuer des analyses XPS sur l'interface ITO/ AuNSs/ PPy-COOH après immersion dans une solution aqueuse de CuSO<sub>4</sub> (2mM) pendant 2h.

La figure (III.27) illustre le spectre XPS relatif à la complexation du cuivre sur l'interface ITO/ Au NSs/ PPy-COOH entre 920 et 960 eV.

La présence du Cu est observée par XPS même si sa proportion relative mesurée est assez éloignée de celle attendue. Ceci est probablement lié au fait que tous les groupements fonctionnels du PPyCOOH ne sont pas accessibles à la surface et restent piégés dans les chaînes enchevêtrées du polymère. En XPS, il convient de considérer le couplage spin-orbital ce qui pour le Cu2p se traduit par la présence de deux signaux.

Le premier signal à 950.3 eV et le second à 930 eV correspondant respectivement à Cu 2p<sub>1/2</sub> et à Cu 2p<sub>3/2</sub>. Ces résultats sont bien caractéristiques de la présence du cuivre en surface et implique directement que la complexation a eu lieu.



**Figure (III.27) : Spectre XPS du niveau cœur du Cu 2p d'une nanostructure hybride ITO/Au NSs/PPyCOOH/Cu<sup>2+</sup>**

### **III.3. 1.4. Complexation de l'histidine :**

Nous nous sommes intéressés par la suite à une interaction spécifique et particulière : l'interaction entre le cuivre et l'histidine afin de confirmer la complexation des ions cuivriques aux interfaces hybrides (figure(III.28)). De nombreuses études ont confirmé l'existence d'une forte complexation entre les métaux et l'histidine. En effet, une étude a été réalisée sur le pouvoir chélatant des peptides afin de montrer l'intérêt d'utiliser ce type de ligand pour la détection d'ions métalliques [91].

Les peptides peuvent complexer de manière efficace et spécifique une grande variété d'ions métalliques. Ils renferment dans leurs structures un grand nombre d'atomes donneurs potentiels, notamment à travers leurs chaînes latérales.

La diversité de ces ligands et leur sélectivité vis-à-vis des différents ions métallique constituent une grande branche de la chimie de coordination des peptides avec les métaux.

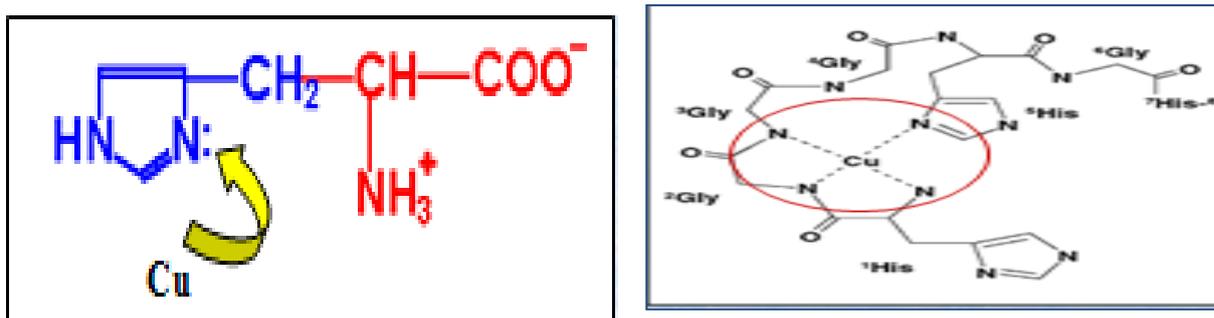


Figure (III.28) : Illustration de l'interaction entre le cuivre et l'histidine [82].

L'accrochage de l'histidine avec les ions cuivriques a été évalué en utilisant la technique LSPR. Pour cela, nous avons suivi par des mesures in situ et en temps réel l'évolution de l'absorption à une longueur d'onde donnée ( $\lambda = 600\text{nm}$ ).

Les mesures sont réalisées dans un premier temps sur des interfaces ITO/Au NSs/PPy/Cu<sup>2+</sup> et ITO/Au NSs/PPyCOOH/Cu<sup>2+</sup> puis la cinétique de la réaction est mesurée en introduisant 50  $\mu\text{L}$  de 6xHis-Peptides (dans une solution tampon PBS) dans des cellules en quartz ( $V = 0,5\text{ml}$ ).

La figure (III.29) présente la cinétique mesurée de l'absorption de l'histidine sur des interfaces d'ITO/ Au NSs/ PPy avant et après complexation du cuivre pour une longueur d'onde donnée ( $\lambda = 600\text{nm}$ ).

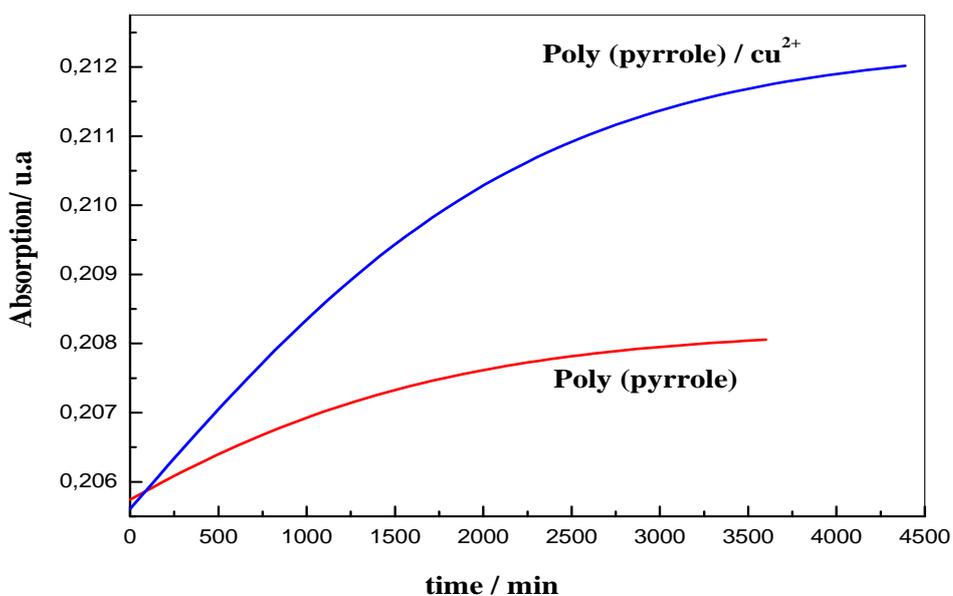
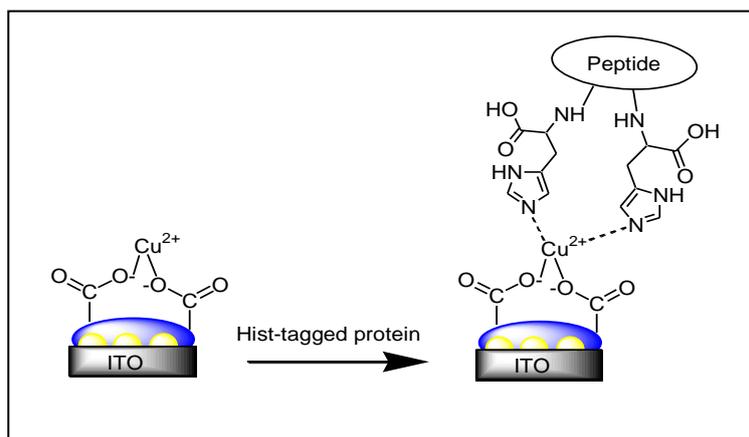


Figure (III.29) : Evaluation de l'absorption (signal LSPR) à 568nm au cours de l'injection de 6xHistidine-peptides avant et après complexation des ions Cu<sup>2+</sup> sur des interfaces ITO/Au NSs/ PPy.

Nous remarquons que l'histidine réagit en surface avec le polypyrrole en fonction du temps ceci peut être expliqué par le développement de liaisons de type hydrogène entre les sites N-H du polypyrrole et les groupements carboxyliques de l'histidine. Nous constatons aussi, la formation d'un palier au de la de 3000 minutes ce qui peut être expliqué par la saturation ou l'inaccessibilité des sites actifs du polymère.

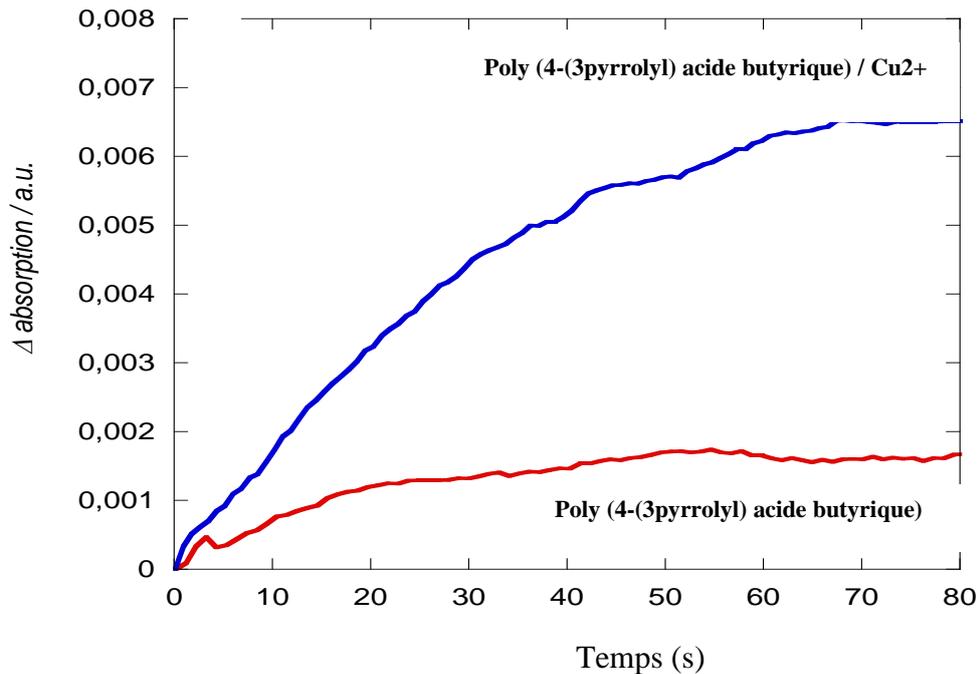
Après complexation du cuivre sur l'interface ITO/ Au NSs/ PPy, nous notons augmentation de l'absorbance d'une façon très significative et ceci est caractéristique de la complexation du cuivre en surface [92].

D'un autre côté, l'interface ITO/Au NSs/PPyCOOH/Cu<sup>2+</sup> a été utilisé pour capturer l'histidine. La réaction est basée sur l'affinité entre les groupes imidazole de l'histidine et les ions cuivriques Cu<sup>2+</sup> sur les interfaces LSPR tel qu'il est montré dans la figure (III.30).



**Figure (III.30) : Illustration de la liaison entre les ions cuivriques et l'histidine.**

La figure (III.31) illustre la cinétique mesurée de l'absorption de l'histidine sur des interfaces d'ITO/ Au NSs/ PPyCOOH avant et après complexation du cuivre pour une longueur d'onde donnée ( $\lambda = 600\text{nm}$ ).



**Figure (III.31) : Evaluation de l'absorption (signal LSPR) à 568nm au cours de l'injection de 6xHistidine-peptides avant et après complexation des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur des interfaces ITO/Au NSs/ PPy.**

Après ajout de l'histidine sur une interface ITO/Au NSs/PPyCOOH/ $\text{Cu}^{2+}$ , la vitesse d'adsorption est rapide en début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps pour atteindre l'équilibre. Ceci est dû à la présence d'une quantité de  $\text{Cu}^{2+}$  assez importante à la surface et facilite l'accrochage de l'histidine qui devient plus faible au cours du temps et qui reste inaccessible à cause de la structure enchevêtrée des chaînes polymériques qui piègent les ions métalliques.

On note que les capacités d'adsorption de l'histidine sur l'interface possédant des complexes de cuivre sont plus grandes par rapport à l'interface sans cuivre. Cette différence est due à la nature des peptides qui développent des liaisons assez fortes avec les ions métalliques.

### **III.3.2. Détection du nickel :**

#### **III.3.2. 1. Caractérisation par LSPR**

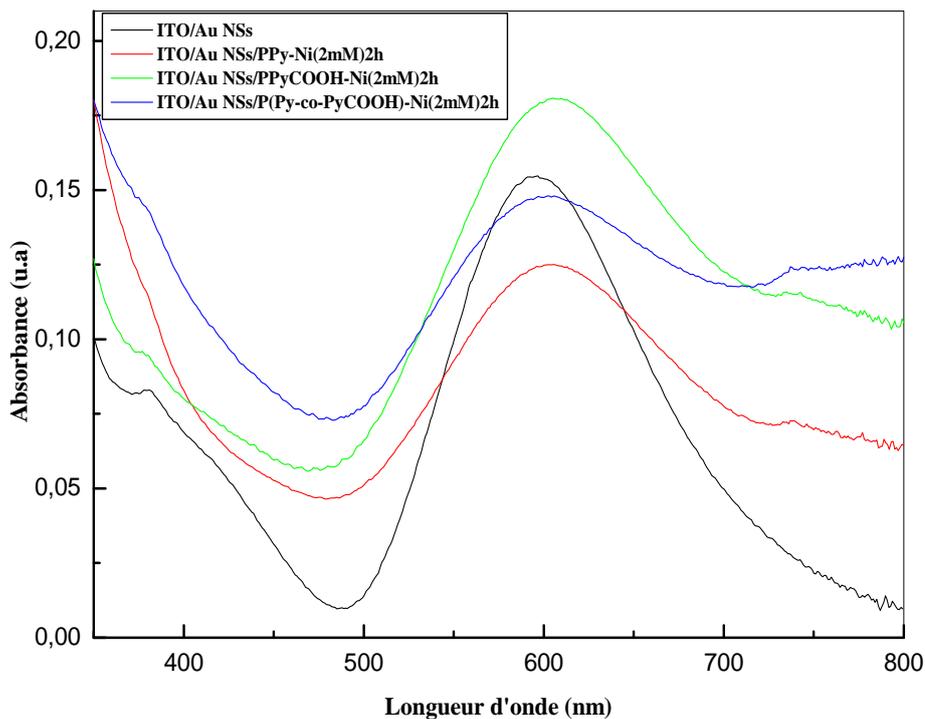
L'étude de la complexation du nickel en solution aqueuse par des interfaces LSPR de type ITO/Au NSs/ polymère nécessite de prendre en considération trois facteurs essentiels à savoir la nature du polymère, la concentration et le temps d'immersion.

### a. Effet de la nature du polymère:

Après 2 heures d'immersion de différentes interfaces dans une solution de NiSO<sub>4</sub> (2 mM), les spectres d'absorption UV-Visible présentent un déplacement ainsi qu'un élargissement vers les longueurs d'ondes plus élevées (figure (III.32)). Une deuxième bande apparaît à 750nm. La présence de cette dernière laisse croire la complexation du nickel.

Le shift des maxima absorptions obtenues pour le PPyCOOH sont plus important que celles obtenues pour le PPy et le PPy-co-PPyCOOH. Ce qui impliquerait que la présence de groupement carboxylique dans les interfaces LSPR est nécessaire à la coordination sur les complexes du nickel.

Par contre dans le cas du copolymère, il convient de noter que le déplacement est moins important. Ce qui nous laisse supposer que les sites actifs du copolymère ne sont pas tous accessibles ou peuvent développer des interactions inter ou intramoléculaire.



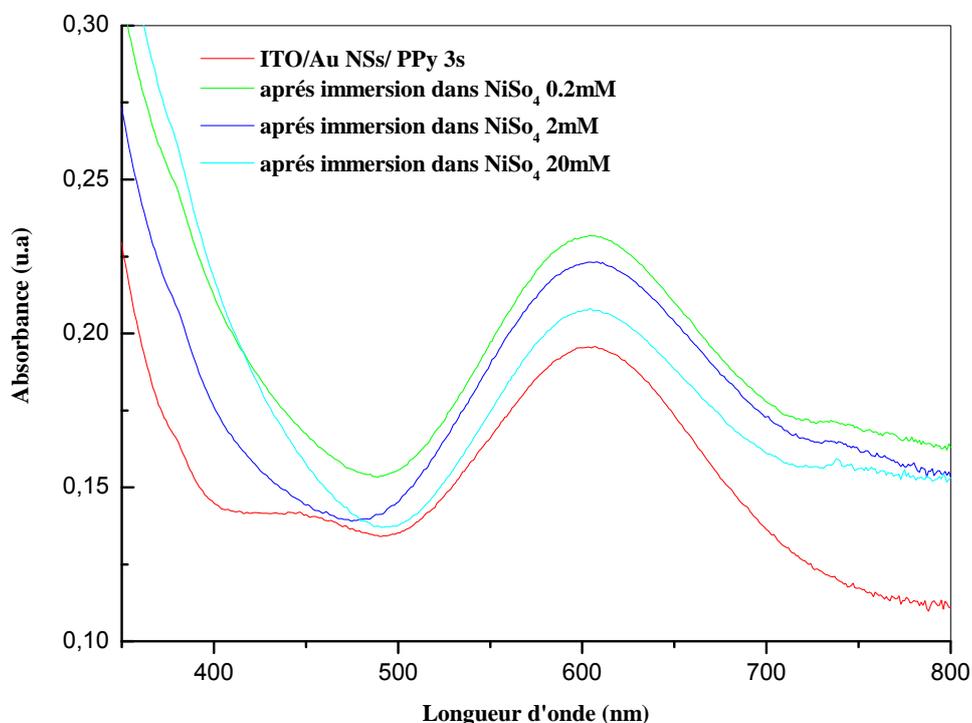
**Figure (III.32) : Spectre d'absorption UV-visible de la complexation du nickel (2mM) à partir des différentes nanostructures : ITO/ Au NSs/PPy, ITO/ Au NSs/PPyCOOH et ITO/ Au NSs/P(Py-co-PyCOOH) après 2 heures immersion.**

### a. Effet de la concentration :

Les ions nickel ont été accumulés à la surface des nanostructures hybrides ITO/Au NSs/ polymères en immergeant les échantillons dans 10 ml des solutions contenant les ions  $Ni^{2+}$  ( $NiSO_4$  0,2, 2 et 20mM+ solution tampon PBS, Ph= 8) pendant 2 h. En conséquence de ces processus, la complexation de  $Ni^{2+}$  se traduit par une modification des spectres d'absorption UV- visible.

Le suivi des spectres d'absorption des nanostructures ITO/Au NSs/ PPy au cours de l'étape de la complexation est particulièrement efficace (figure(III.33)). Il convient de noter la disparition de l'épaule caractéristique de la transition  $\pi - \pi^*$  du polymère déposé à la surface de la nanostructure ITO/Au NSs au détriment de la formation du complexe à 750nm.

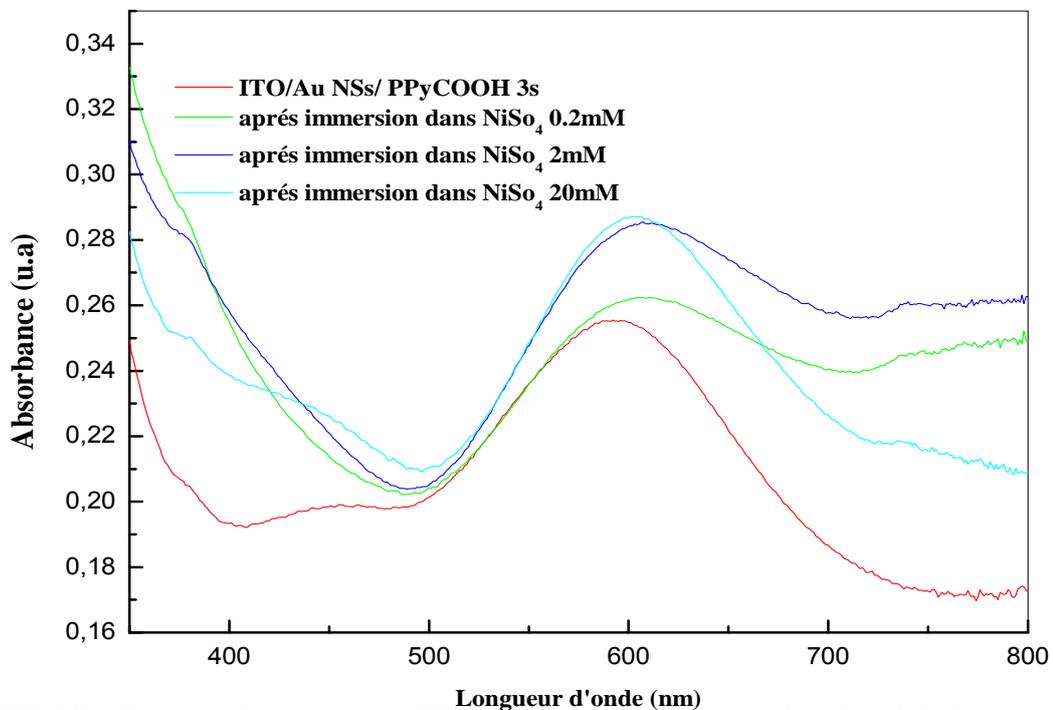
Nous constatons l'augmentation de l'absorbance avec l'augmentation de la concentration du nickel et le déplacement de la bande LSPR de la nanostructure ITO/Au NSs vers les longueurs d'ondes les plus élevées. Le shift est de l'ordre de quelque nanomètre mais il est suffisant pour l'attribuer à un changement de la structure de l'interface et qui peut être expliqué par la complexation du nickel par le polypyrrole.



**Figure (III.33) : Spectre d'absorption UV-visible de la complexation du nickel pour différentes concentrations par la nanostructure ITO/ Au NSs/PPy**

La figure (III.34) illustre les spectres UV-visible correspondant à la complexation du nickel à l'interface ITO/Au NSs/PPyCOOH à différentes concentrations.

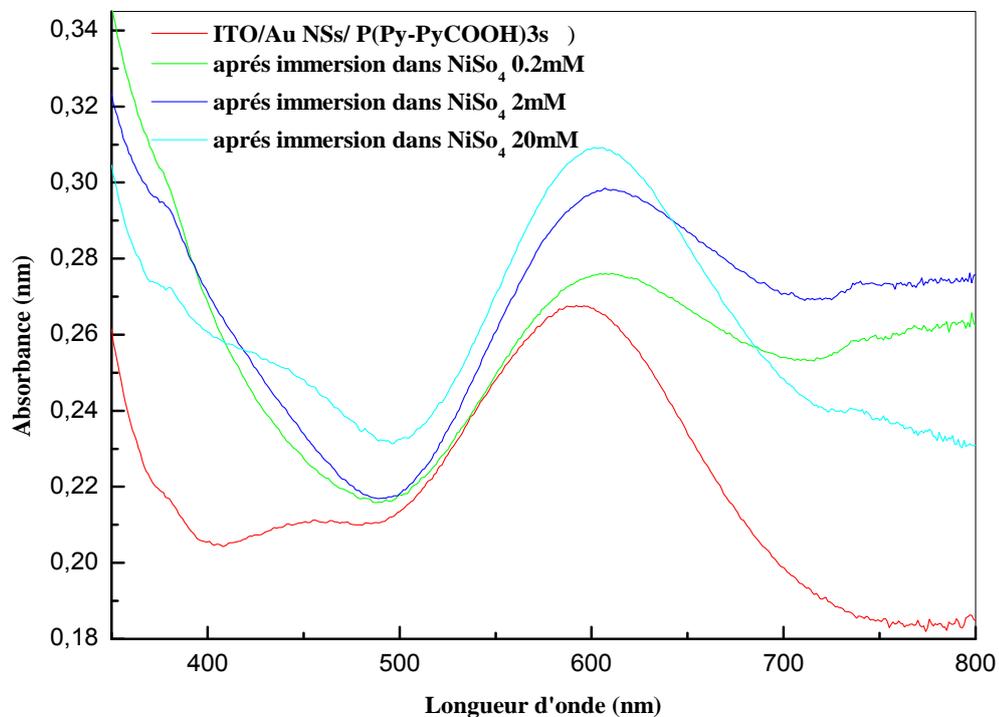
L'absorbance des ions  $\text{Ni}^{2+}$  est estimée à une longueur d'onde maximum  $\lambda_{\text{max}} = 750$  nm. Aussi, le signal LSPR des nanostructures ITO/Au NSs/PPyCOOH présente un élargissement ainsi qu'un déplacement bathochrome par rapport aux nanostructures avant immersion dans une solution  $\text{NiSO}_4$ . Ceci traduit généralement la complexation du  $\text{Ni}^{2+}$  avec le polymère PPyCOOH existant en surface et plus particulièrement les groupements carboxyliques.



**Figure (III.34) : Spectre d'absorption UV-visible de la complexation du nickel pour différentes concentrations par la nanostructure ITO/ Au NSs/PPyCOOH**

Il est clair qu'à partir de la concentration de 2mM en  $\text{NiSO}_4$ , l'absorbance n'augmente plus, ce qui indique que la surface est saturée en nickel ou que tout les sites carboxyliques ne sont pas accessibles à la surface pour permettre la complexation et peuvent être cachés dans les chaînes macromoléculaires enchevêtrées. L'épaulement relatif aux ions  $\text{Ni}^{2+}$  est clairement visible dans le cas de ce polymère est se situe à 750nm, il est beaucoup plus prononcé que dans le cas des nanostructures à base de polypyrrole.

Dans le cas de la complexation des  $\text{Ni}^{+2}$  sur l'interface ITO/Au NSs/P(Py-co-PyCOOH), le copolymère réagit de la même manière que le PPyCOOH. La bande relative à la transition  $\pi - \pi^*$  du copolymère diminue avec l'apparition de celle de la complexation à 750nm. Nous constatons une bonne détection pour les deux premières concentrations à savoir 0,2 et 2 mM et cela est caractérisé par le grand shift de la bande LSPR et l'augmentation de l'absorbance avec augmentation de la concentration (figure III.35). Il est supposé dans ce cas que les deux monomères rentrent en compétition pour la détection de ces ions métalliques. Dans le cas de 20mM en  $\text{NiSO}_4$  le déplacement de la bande LSPR est moins important et cela peut être expliqué par la saturation des sites actifs du copolymère.



**Figure (III.35) : Spectre d'absorption UV-visible de la complexation du nickel pour différentes concentrations par les nanostructures ITO/ Au NSs/P(Py-co-PyCOOH).**

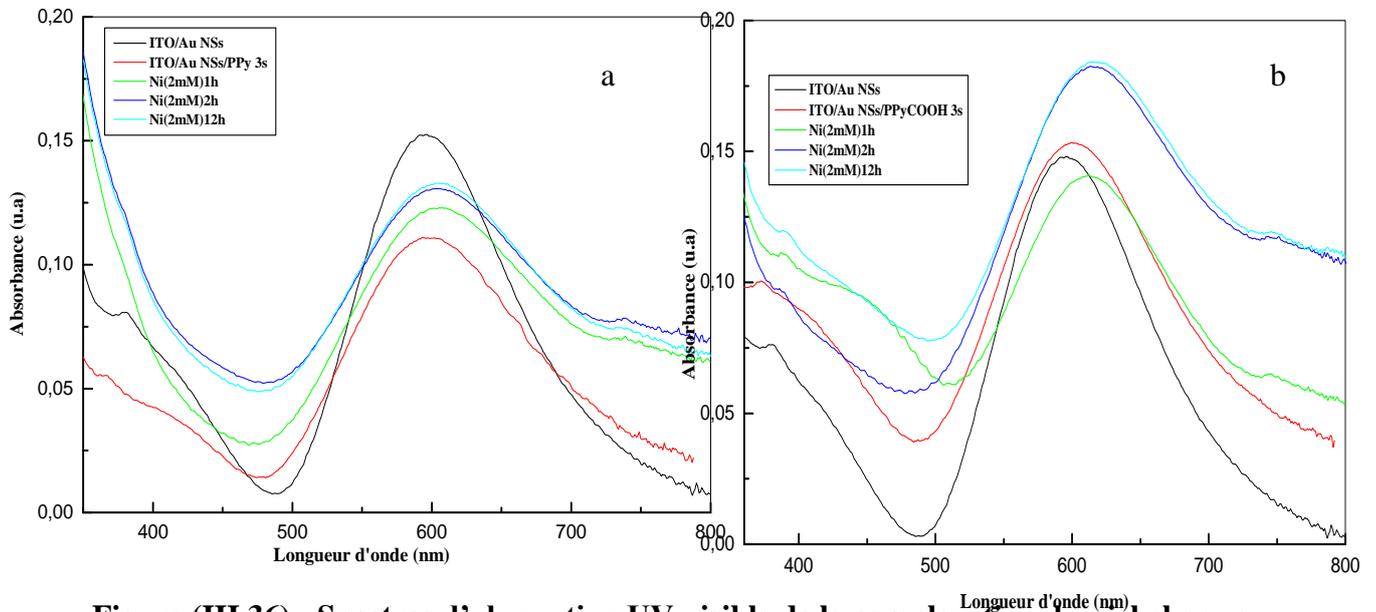
### **b. Effet du temps d'immersion :**

L'absorbance des nanostructures LSPR modifiées par les polymères évolue de manière significative par immersion dans des solutions aqueuses  $\text{NiSO}_4$  (2mM) pour différents temps à savoir 1,2 et 12 heures.

La figure (III.36) présente les spectres d'absorption UV-visible de la complexation du nickel pour différents temps pour une concentration de 2mM par les différentes nanostructures :

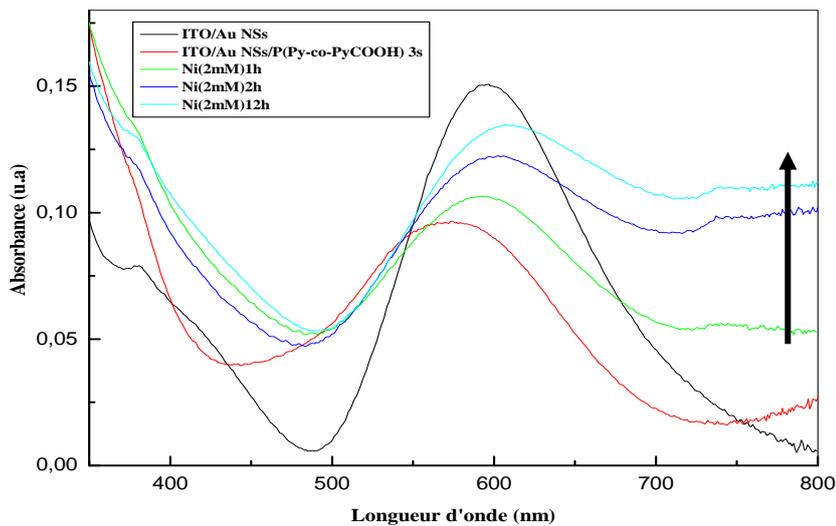
a- ITO/ Au NSs/PPy et b-ITO/ Au NSs/PPyCOOH.

Il est à noter que les spectres d'absorption de la bande LSPR des interfaces ITO/ Au NSs/ PPy après complexation du nickel restent inchangés malgré l'augmentation du temps d'immersion. Ce qui laisse à déduire que la complexation se fait rapidement et que les sites réactifs accessible du polypyrrole se saturent rapidement.



**Figure (III.36) : Spectres d'absorption UV-visible de la complexation du nickel pour différents temps pour une concentration de 2mM par les différentes nanostructures : a- ITO/ Au NSs/PPy. b-ITO/ Au NSs/PPyCOOH.**

En revanche les spectres UV- visible après complexation du nickel par le copolymère P(Py-co-PyCOOH) présentent un élargissement ainsi qu'un déplacement vers les longueurs d'ondes les plus élevées (figure (III.37)). Nous notons aussi, l'augmentation de l'intensité du pic relatif au complexe nickel à 750nm. Ceci peut être traduit par la présence deux sites qui réagissent avec le nickel pour former des complexes stables au sein des chaînes du copolymère. Il s'agit de la délocalisation électronique du cycle pyrrolyl et les groupements carboxyliques qui possèdent des doublets libres très habile à complexer des ions nickel.

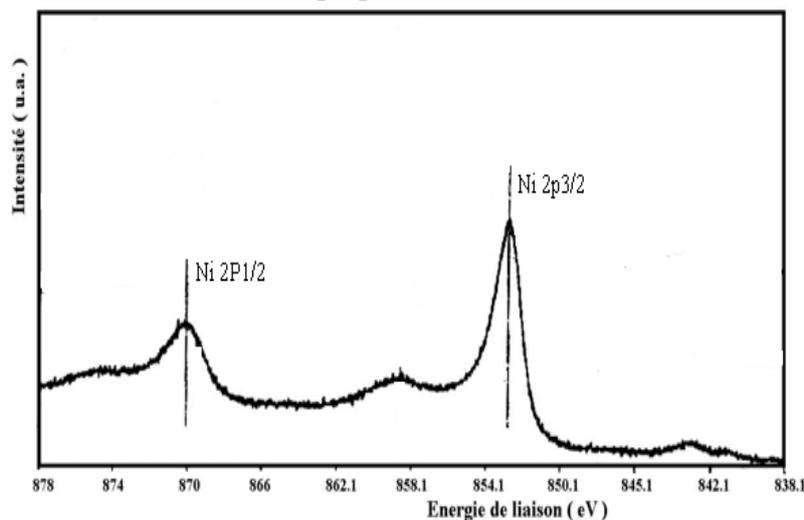


**Figure (III.37) : Spectres d'absorption UV-visible de la complexation du cuivre pour différents temps pour une concentration de 2mM par la nanostructure ITO/ Au NSs/P(Py-co-PyCOOH).**

### III.3.2.2. Analyse par XPS :

Après introduction des nanostructures ITO/Au NSs/PPyCOOH dans une solution aqueuse de NiSO<sub>4</sub> (2mM) pendant 2h, nous avons effectué une analyse XPS.

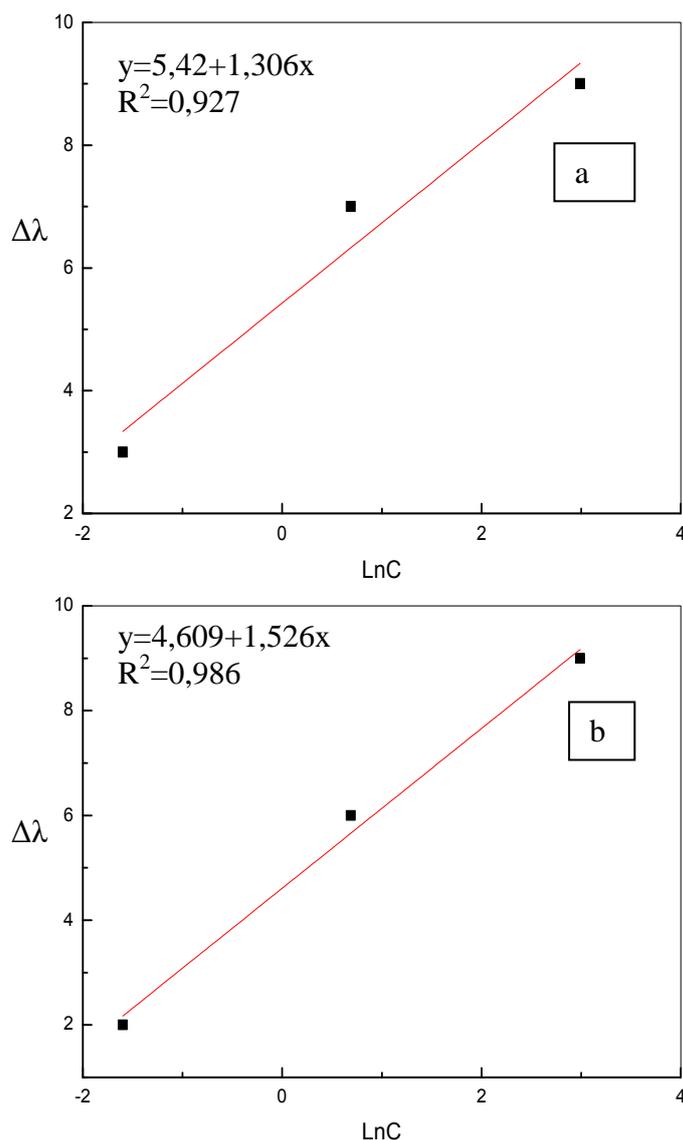
La figure (III.38) illustre les spectres de photoémission des niveaux de cœur Ni2p<sub>3/2</sub> et Ni2p<sub>1/2</sub>. Nous pouvons constater deux pics dédoublés Ni 2P<sub>3/2</sub> et Ni 2P<sub>1/2</sub> situés à des énergies de 852,7 et 870,1 eV respectivement, tandis que ceux de l'oxyde NiO, qui sont d'ailleurs beaucoup moins intenses, se trouvent à 858,6 et 875,1 eV. Ceci confirme la présence du nickel à la surface du polymère. Ainsi, la forme générale et la position des spectres XPS des niveaux de cœur Ni2p que nous avons obtenus, sont identiques à ceux du nickel trouvés par des études antérieures [93].



**Figure (III.38) : Spectre XPS du niveau cœur du Ni 2p d'une nanostructure hybride ITO/Au NSs/PPyCOOH/Ni<sup>2+</sup>**

### III.3. 2.3. Linéarité des capteurs:

De la même manière que le capteur LSPR du cuivre, nous avons tracé  $\Delta\lambda$  le déplacement de la bande LSPR des deux nanostructures ITO/Au NSs/ PPy et ITO/Au NSs/PPyCOOH en fonction de la concentration du nickel en milieu aqueux. Présentés dans les figures (III.39.a) et (III.39.b.)). Nous constatons une linéarité des différentes courbes d'étalonnage.



**Figure (III. 39) : Courbe d'étalonnage du capteur après détection du cuivre à différentes concentrations : a- ITO/Au NSs/ PPy  
b-ITO/Au NSs/ PPyCOOH**

## **CONCLUSION**

L'objectif de nos travaux est la réalisation d'un détecteur d'ions métallique ayant une couche sensible organique capable de détecter les métaux toxique sur site et en temps réel. L'ensemble des étapes nécessaires à la conception d'un capteur de la synthèse à l'évaluation des performances sont présentées. Les choix du matériau et de sa synthèse ont été faits dans le but de rendre la conception du capteur transférable en milieu industriel. Le matériau ainsi choisi a été caractérisé pour s'assurer de sa capacité à s'intégrer dans le dispositif de détection.

A cet effet, Nous avons développé un micro-capteur basé sur la résonance de plasmons de surface localisés (LSPR), capable de détecter des molécules dans un volume aussi petit qu'une gouttelette de 20  $\mu\text{l}$ . La partie sensible du capteur est constituée d'un polymère conducteur

Ces travaux de thèse ont permis l'obtention des premiers résultats : Nous avons pu synthétiser plusieurs nanostructures ITO/ Au NSs/ PPy, ITO/ Au NSs/ PPyCOOH et ITO/ Au NSs/ P(Py-co-PPyCOOH) par voltammétrie cyclique.

Nous avons mis en évidence au cours des expériences que la méthode LSPR est adaptée pour la détection des métaux. Nous avons montré aussi, que le poly (4-(3pyrrolyl) acide butanoïque) reste plus sensible à la dépollution de l'eau en complexant plus facilement les métaux toxique.

En conclusion, des stratégies originales pour la synthèse d'une nouvelle famille de capteurs à base de matériaux hybrides PS/PPy et ITO/ Au NSs/PPy ont été développées. Ces nouveaux matériaux ouvrent le champ à de nombreuses études afin d'élargir notre compréhension fondamentale de ces systèmes et de leurs propriétés. L'approche développée peut être facilement adaptée pour élargir la gamme des systèmes disponibles en modifiant la nature du semi-conducteur ou de la partie organique (dérivés du polypyrrole).

### **Références bibliographiques**

- [1] C. Nylander, B. Liedberg, T.Lind, Gas detection by means of surface plasmon resonance, *Sensors and Actuators*, 79-88, **(1982-1983)**.
- [2] H. Raether, *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **(1988)**.
- [3] : (Se trouve référencées plus de 1300 publications sur l'utilisation de plasmons de surface pour l'étude d'interactions biomoléculaires).
- [4] R. L. Rich and D. G. Myszka, *Advances in surface plasmon resonance biosensor analysis*, *Current Opinion in Biotechnology*, 11, 54-61, **(2000)**.
- [5] R.E. Jenkins, S.R. Pennington, *Arrays for protein expression profiling : towards a viable alternative to two-dimensional gel electrophoresis*, *Proteomics*, 1, 13-29, **(2001)**.
- [6] J. Melendez, R. Carr, D. Bartholomew, H. Taneja, S. Yee, C. Jung, C. Furlong, *Development of a surface plasmon resonance sensor for commercial applications*, *Sensors and Actuators*, B 38-39, 375-379, **(1997)**.
- [7] [http://www.airproducts.com/surface\\_plasmon\\_resonance](http://www.airproducts.com/surface_plasmon_resonance) (On retrouve 400 références de publications sur l'utilisation de plasmons de surface pour l'étude d'interactions moléculaires ainsi que la présentation et la commercialisation du bio-capteur de Texas Instrument)
- [8] H. Raether, *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*, vol.111: *Springer tracts in modern physics*; Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, **(1988)**.
- [9] R. H. Ritchie, *Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films*, *Phys. Rev. E*, vol. 106, 874, **(1957)**.
- [10] S. Benaziez, thèse de Magistère, Université de Batna, Faculté des Sciences, **(2008)**.
- [11] C. Delhaye, thèse de doctorat, spectroscopie raman et microfluide : application a la diffusion raman exaltée de surface, Institut des sciences moléculaires, école doctorale des sciences chimiques, université de bordeaux I, **(2009)**.
- [12] K. L. Kelly and al., "The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 668-677, **(2003)**.
- [13] Y. Wang, L.J. Sherry, R.P. Van Duyne and L.D. Marks, *TEM Study of Ag Nanoparticles Featuring Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR)*, *Microsc Microanal* 13(Suppl 2) **(2007)**.
- [14] E. Udd, *Fiber Optic Sensor, an Introduction for Engineers and Scientists*, Wiley Series in Pures and Applied Optics, Wiley et Sons, **(1991)**.

- [15] D.P. Saini and S.L. Coulter, Fiber Sensor Sniff out Environmental Pollutants, *Photonics Spectra*, (1996).
- [16] D. Vaufrey ; Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon, Laboratoire d'Electronique, Optoélectronique et Micro-systèmes, UMR CNRS 5512 Juillet, (2003).
- [17] MRS Bulletin, « Transparent Conducting Oxide », Volume 25, No, 8, 53, (2000).
- [18] J.L. Huang, Y.T. Jah, C.Y. Chen, B.S. Yau and S.S. Lin, Reactive Magnetron sputtering of indium tin oxide films on acrylics – Electrical Resistivity and Optical Properties, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol 9(4), 424, (2000).
- [19] T. Minami, H. Sonohara, T. Kakumu and S. Takata, Physics of very thin ITO conducting films with high transparency prepared by DC magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 270, 37-42, (1995).
- [20] I. Hamberg and C.G. Granquist, Evaporated Sn doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films: Basic optical properties and applications to energy efficient windows, *J. App. Phys.* 60, R123, (1986).
- [21] W.F. Wu and B.S. Chiou, Effect of oxygen concentration in the sputtering ambient on the microstructure, electrical and optical properties of radio frequency magnetron sputtered indium tin oxide films, *Semicon. Sci. Technol.* 11, 1317, (1996).
- [22] H. Kim, C.M. Gilmor, A. Piqué, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi and D.B. Chrisey, Electrical, optical, and structural properties of indium tin oxide thin films for organic light emitting devices, *J. Appl. Phys.* 86, 6451, (1999).
- [23] L. Gupta, A. Mansingh and P. K. Srivastava, Band gap narrowing and the band structure of tin-doped indium oxide films, *Thin Solid Films*, 176, 33, (1989).
- [24] E. Burstein, Anomalous optical absorption limit in InSb, *Phys. Rev.* 93, 632, (1954).
- [25] D.C. Paine, T. Whitson, D. Janiac, R. Beresford and C.O. Yang, A study of low temperature crystallisation of amorphous thin film indium tin oxide, *J. Appl. Phys.* 85, 12, (1999).
- [26] Y. Wang, L.J. Sherry, R.P. Van Duyne and L.D.Marks, TEM Study of Ag Nanoparticles Featuring Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR), *Micron Microanal* 13 (suppl 2), (2007).
- [27] M. Fan, M. Thompson, M.L. Andrade and A. G. Brolo, Silver Nanoparticles on a Plastic Platform for Localized Surface Plasmon Resonance Biosensing, *Anal. Chem.* 82, 6350, (2010).

- [28] W.H. Chen, W.Y. Ko and K.J. Lin, Incorporating of Au NPs: Reducing the Charge Recombination and Promoting the Interfacial Charge- Transfer Process, *J. Phys. Chem. B*, 107, 7337-7342, (2003).
- [29] S. Sistach, Stabilisation de nanoparticules métalliques en solution aqueuse par des molécules à propriétés stimuli-dépendantes, Thèse de doctorat, Chimie Supra et Macromoléculaire, Université Toulouse III, (2011).
- [30] S. Kin, N. Cheng, J.R. Jeong, S.G.Jang, S.M.Yang and W.T.S.Huck, localized surface plasmon resonance (LSPR) sensitivity of Au nanodot patterns to probe solvation effect in polyelectrolyte brushes, *Chem. Commun*, 3667, (2008).
- [31] K. L Kelly, E. Coronado, L. L Zhao, G. C. Schatz, The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment, *J. Phys. Chem. B*, 107,668-677, (2003).
- [32] C. J.Murphy, A. M. Gole, J. W.Stone, P. N. Sisco, A. M.Alkilany, E.C.Goldsmith, S. C. Baxter, Gold Nanoparticles in Biology: Beyond Toxicity to Cellular Imaging, *Acc. Chem. Res.*, 41, 1721-1730, (2008).
- [33] C. J.Murphy, T. K.San, A. M. Gole, C. J.Orendorff, J. X. Gao, L. Gou, S. E.Hunyadi, T. Li, Anisotropic metal nanoparticles: synthesis, assembly and optical applications, *J. Phys. Chem. B*, 109, 13857-13870, (2005).
- [34] M. Grzelczak, J. Perez-Juste, P. Mulvaney, L. M Liz-Marzan, Shape control in gold nanoparticle synthesis, *Chem. Soc. Rev*, 37, 1783-1791, ( 2008).
- [35] P. C. Lee, D. Meisel, Adsorption and surface-enhanced raman of dyes on silver and gold sols, *J. Phys. Chem. B* 86, 3391–3395, (1982).
- [36] T. K Sau, C. J. Murphy, Room Temperature, High-Yield Synthesis of Multiple Shapes of Gold Nanoparticles in Aqueous Solution,*J. Am. Chem. Soc*, 126, 8648-8649, (2004).
- [37] D. B.Yu, V. W. W. Yam, Controlled Synthesis of monodisperse Silver Nanocubes in Water"*J. Am. Chem. Soc.*, 126, 13200-13201, (2004).
- [38] S. Link, M. B. Mohamed, M. A.El-Sayed, Simulation of the Optical Absorption Spectra of Gold Nanorods as a Function of Their Aspect Ratio and the Effect of the Medium Dielectric Constant, *J. Phys. Chem. B*, 103, 3073-3077, (1999).
- [39] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, Wet chemical synthesis of high ratio cylindrical gold nanorods, *J. Phys. Chem. B* 105, 4065–4067, (2001).
- [40] C. J. Murphy, N. R.Jana, Controlling the Aspect Ratio of Inorganic Nanorods and Nanowires *Adv. Mat.*, 14, 80-82, (2002).

- [41] P. S. Kumar, I. Pastoriza-Santos, B. Rodriguez-Gonzalez, F. J. Garcia de Abajo, L. M. Liz-Marzan, High-yield synthesis and optical response of gold nanostars, *Nanotechnology*, 19, (2008).
- [42] R. Jin, Y. C. Cao, E. Hao, G. S. Metraux, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation, *Nature* 425, 487–490, (2003).
- [43] Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, Y. Xia, Polyol synthesis of uniform silver nanowires : A plausible growth mechanism and the supporting evidence, *Nano Lett.* 3, 955–960, (2003).
- [44] M. Maillard, S. Giorgio, M. P. Pileni, Tuning the Size of Silver Nanodisks with Similar Aspect Ratios: Synthesis and Optical Properties, *J. Phys. Chem. B*, 107, 2466-2470 (2003).
- [45] M. A. El-Sayed, Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Different Shapes, *Acc. Chem. Res.*, 34, 257, (2001).
- [46] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio, *Chem. Commun.*, 617, (2001).
- [47] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods , *J. Phys. Chem B*, 105, 4065, (2001).
- [48] J. R. Runyon, A. Goering, K. T. Yong, and S. Kim Ratanathanawongs Williams, Preparation of Narrow Dispersity Gold Nanorods by Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation and Investigation of Surface Plasmon Resonance, *Anal. Chem.*, 85 (2), 940–948 (2013).
- [49] N.M. Sangeetha, N. Decorde, B. Viallet, G. Viau, and L. Ressler, Nanoparticle-Based Strain Gauges Fabricated by Convective Self Assembly: Strain Sensitivity and Hysteresis with Respect to Nanoparticle Sizes, *J. Phys. Chem. C*, DOI: 10.1021/jp310077r (2013).
- [50] A. Rai, A. Singh, A. Ahmad, M. Sastry, Role of Halide Ions and Temperature on the Morphology of Biologically Synthesized Gold Nanotriangles, *Langmuir*, 22, 736-741, (2006).
- [51] V. H. Perez-Luna, M. J. O'Brien, K. A. Opperman, P. D. Hampton, G. P. Lopez, L. A. Klumb, P. S. Stayton, Molecular recognition between genetically engineered streptavidin and surface-bound biotin, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 6469–6478, (1999).
- [52] J. M. Brockman, A. G. Frutos, R. M. Corn, A multistep chemical modification procedure to create DNA arrays on gold surfaces for the study of protein-DNA interactions with surface plasmon resonance imaging, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 8044–9051 (1999).
- [53] L. S. Jung, K. E. Nelson, P. S. Stayton, C. T. Campbell, Binding and dissociation kinetics of wildtype and mutant streptavidins on mixed biotin-containing alkylthiolate monolayers, *Langmuir* 16, 9421–9432 (2000).

- [54] R. Georgiadis, K. P. Peterlinz, A. W. Peterson, Quantitative measurements and modeling of kinetics in nucleic acid monolayer films using spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 7837–3173 (2000).
- [55] R. J. Heaton, A. W. Peterson, R. M. Georgiadis, Electrostatic surface plasmon resonance: direct electric field-induced hybridization and denaturation in monolayer nucleic acids films and label free discrimination of base mismatches, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 98, 3701–3704 (2001).
- [56] B. P. Nelson, T. E. Grimsrud, M. R. Liles, R. M. Goodman, Surface plasmon resonance imaging measurements of DNA and rna hybridization adsorption onto DNA microarrays, *Anal. Chem.* 73, 1–7(2001).
- [57] D. Stuart, A. Haes, C. Yonzon, E. Hicks, R. Van Duyne, Biological applications of localised surface plasmonic phenomena, *IEE Proceedings Nanobiotechnology* 152 (1) 13–32, (2005).
- [58] S. Löfas, M. Malmqvist, I. Rönneberg, E. Stenberg, Bioanalysis with surface plasmon resonance, *Sensors and Actuators B* 5 79–84, (1991).
- [59] B. Liedberg, I. Lundström, E. Sternberg, Principles of biosensing with an extended coupling matrix and surface plasmon resonance, *Sensors and Actuators B* 11 63–72, (1993).
- [60] R. Karlsson, R. Stahlberg, Surface plasmon resonance detection and multispot sensing for direct monitoring of interactions involving low-molecular-weight analytes and for determination of low affinities, *Anal. Biochem.* 228, 274–280, (1995).
- [61] B. Persson, K. Stenhag, P. Nilsson, A. Larsson, M. Uhlen, P. Nygren, Analysis of oligonucleotide probe affinities using surface plasmon resonance : A means for mutational scanning, *Anal. Biochem.* 246, 34–44, (1997).
- [62] P. Nilsson, B. Persson, A. Larsson, M. Uhlen, P. Nygren, Detection of mutations in products from clinical samples by surface plasmon resonance, *J. of Molecular Recognition* 10 7–17, (1997).
- [63] C. R. Lavers, J. S. Wilkinson, A waveguide-coupled surface plasmon sensor for an aqueous environment, *Sensors and Actuators B* 22, 75–81(1994).
- [64] J. Homola, S. Yee, Surface plasmon resonance sensor based on planar light pipe: theoretical optimization analysis, *Sensors and Actuators B* 37, 145–150, (1996).
- [65] M. Weiss, R. Srivastava, Theoretical and experimental investigations of surface plasmon waveguide structures for sensing applicationsl, *SPIE* 2695, 195–291, (1996).

- [66] C. Mouvet, R. Harris, C. Maciag, B. Luff, J. Wilkinson, J. Piehler, A. Brecht, G. Gauglitz, R. Abuknesha, G. Ismail, Determination of simazine in water samples by waveguide surface plasmons resonance, *Analytica Chimica Acta* 338, 109–117, (1997).
- [67] O. Hugon, P. Benech, H. Gagnaire, Surface plasmon chemical/biological sensor in integrated optics, *Sensors and Actuators B* 51, 316–320, (1998).
- [68] C. R. Lawrence, N. J. Geddes, D. N. Furlong, Surface plasmon resonance studies of immunoreactions utilizing disposable diffraction gratings, *Biosensors and Bioelectronics* 11 389–400, (1996) .
- [69] D. Cullen, R. Brown, C. Lowe, Detection of immuno-complex formation via surface plasmons resonance on gold-coated diffraction grating, *Biosensors* 3, 211–225, (1998).
- [70] E. Guillermain, Dispositifs Nanophotoniques à Ondes de Surface en Silicium Poreux : Technologie et Application à la Bio-Détection, Thèse de Doctorat, Institut des Nanotechnologies de Lyon, Novembre (2007).
- [71] N. I. Jakab, B. Gyurcsik, T. Kortvélyesi, I. Vosekalna, J. Jensen, E. Larsen., Design of histidine containing peptides for better understanding of their coordination mode toward copper(II) by CD spectroscopy, *J. Inorg. Biochem.*, V.101, 1376, I.10, (2007).
- [72] R. P. Bonomo, F. Bonsignore, E. Conte, G. Impellizzeri, G. Pappalardo, R. Purrello, E. Rizzarelli., Thermodynamic and spectroscopic characterization and in vitro O<sub>2</sub>- scavenger activity of copper(II) glycyl-L-histidyl-glycyl-L-histidine complexes, *Chem. Soc. Dalton Trans*, 1295, (1993).
- [73] A. Matera, J. brasun, M. Cebrat, J. Swiatek-Kozlowska., The role of the histidine residue in the coordination abilities of peptides with a multi-histidine sequence towards copper(II) ions, *Polyhedron.*, V.27, I.6, 1539–1555, (2008).
- [74] M. Benounis, Etude de nouveaux capteurs à fibre optique pour le suivie du vieillissement des matériaux et la détection des espèces chimiques, Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2004).
- [75] S. Szunerits, V. G. Praig, M. Manesse and R. Boukherroub, *Nanotechnology*, 19, 195712, (2008).
- [76] C. A. Ferreira, S. Aeiayach, J. J. Aaron, P. C. Lacaze. Electrosynthesis of strongly adherent polypyrrole coatings on iron and mild steel in aqueous media. *Electrochim. Acta.*, 41, 1801, (1996).
- [77] F. Beck, R. Michaelis. Strongly adherent, smooth coatings of polypyrrole oxalate on iron. *J. Coatings Technol*, 64, 59–67, (1992).

- [78] J.N. Jonsson, F. Barka, X. Castel, M. Pisarek, N. Bezzi, R. Boukherroub and S. Szuneritz, Development of New Localized Surface Plasmon Resonance Interfaces Based on Gold Nanostructures Sandwiched Between Doped Indium Oxide Films, *Langmuir*, 26 (6), 4268, (2010).
- [79] X. Yang, Z. Zhu, T. Dai and Y. Lu, Facile Fabrication of Functional Polypyrrole Nanotubes via a Reactive Self-Degraded Template, *Macromol. Rapid Commun*, 26, 1736, (2005).
- [80] M. A. Vorotyntsev, M. Skompska, A. Rajchowska, J. Borysiuk, M. Dontenc, A New Strategy towards Electroactive Polymer-Inorganic Nanostructure Composites. Silver Nanoparticles inside Polypyrrole Matrix with Pendant Titanocene Dichloride Complexes, *J. Electroanal. Chem*, 662, 11, 105-115, (2011).
- [81] P.N. Bartlett, M.C. Grossel, E. Milla'n Barrios, Electrochemistry and contact angle measurements on polymer films of  $\omega$ -(3-pyrrolyl)-alkanoic acids in aqueous solution, *J. Electr. Chem.*, 487, 142–148, (2000).
- [82] R. Ramakrishnan, J. O. Iroh, Characterization of polyaniline-polypyrrole composite coatings on low carbon steel: a XPS and infrared spectroscopy study, *App. Sur.Sci*, 218, 65 (2003).
- [83] F. J. Xu, Q. J. Cai, E. T. Kang and K. G. Neoh, Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization from Halogen-Terminated Si(111) (Si-X, X = Cl, Br) Surfaces for the preparation of Well-Defined Polymer-Si Hybrids, *Langmuir*, 21, 3223 (2005).
- [84] J. Jiang, W. Cheng, Y. Zhang, M. Lan, H. Zhu, D. Shen, Deposition of crystalline C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films microwave plasma chemical vapour deposition, *Materials Letters* 61:2243-2246, (2006).
- [85] P. C. Tsai, The deposition and characterization of BCN films by cathodic arc plasma evaporation, *Surf. Coat. Tec.*, 201, 5111 (2007).
- [86] W. H. Chen, Y. S. Chen, S. J. Fu, W. Y. Ko and K. J. Lin, Large-sized Fabrication of Tunable Plasmonic Electrodes via Electrodeposition, *J. Chin. Chem. Soc.*, 57, 2 (2010).
- [87] S. Cattarin, D. Kramer, A. Lui, and M. M. Musiani, Preparation and Characterization of Gold Nanostructures of Controlled Dimension by Electrochemical Techniques, *J. Phys. Chem. C*, 111 (34), 12643–12649, (2007)
- [88] T.L. Panasyuk, V. M. Mirsky, S.A. Piletsky, O.S. Wolfbeis, Polymers as Receptor Layers in Capacitive Chemical Sensors, *Analytical Chemistry* 71, 4609(1999).
- [89] L. Elisabeth, Matériaux Mésomorphes à Empreinte Moléculaire pour le Développement d'un Capteur de Pesticides, Thèse de doctorat, Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire, Université de Toulouse (2008).

- [90] Y.-H. Kim, R. C. Johnson and J. T. Hupp, Gold Nanoparticle-Based Sensing of “Spectroscopically Silent” Heavy Metal Ions, *Nano Lett.*, 1, 165, (2001).
- [91] S. Sam, Complexes bioinorganiques de silicium poreux fonctionnalisé avec des métaux de transition, Thèse de Doctorat, Chimie Physique des Matériaux Inorganique, USTHB, (2010).
- [92] F.Z. Tighilt, P. Subramanian, N. Belhaneche-Bensemra, R. Boukherroub, N. Gabouze, S. Sam and S. Szunerits, Localized surface plasmon resonance interfaces coated with poly[3-(pyrrolyl) carboxylic acid] for histidine-tagged peptide sensing, *Analyst*, 136, 4211, (2011).
- [93] M. Souici, influence de l’hydrogène sur le comportement du nickel pur (Ni) et des alliages, thèse de magister en physique, université mentouri constantine, (2007).

## CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail de thèse, des nanostructures à base de semi-conducteurs et de polymères conducteurs ont été élaboré et caractériser dans le but de réaliser deux types d'applications : la première consistait à concevoir un capteur de gaz et la deuxième avait pour objectif d'élaborer un détecteur d'ions métalliques pour la dépollution de l'eau.

Tout d'abords, nous avons entamé cette étude par l'élaboration et l'optimisation des méthodes de dépôt de polymères à la surface du semi-conducteur. En effet, c'est une étape très importante, la structure moléculaire de la surface après greffage, l'homogénéité de la couche, la densité de surface, la stabilité des liaisons et la reproductibilité des procédés sont autant de paramètres qui déterminent la performance des applications ultérieures de ces surfaces modifiées, et par conséquent, doivent être parfaitement contrôlés.

Cette étude nous a permis de démontrer la possibilité de réaliser des nanostructures hybrides de type silicium poreux/ PMMA et silicium poreux/ PS par différentes méthodes physico-chimiques telles que le dépôt par immersion (dip coating), à la tournette (sping coating) et par étalement (speading coating).

Nous avons pu constater par spectroscopie FT-IR, la présence des interactions spécifiques de type liaisons hydrogène entre les hydroxyles de la surface du silicium poreux et les groupements antagonistes existants dans les polymères déposés.

Aussi, nous avons démontré la présence intense des Si-O-Si ce qui implique l'oxydation de la surface du silicium poreux.

Il s'est avéré que le greffage du PMMA et du PS sur du SiP a conduit à une oxydation importante de la surface des nanostructures. Cet oxyde rentre en compétition avec le greffage covalent Si-C des chaînes polymériques. Ces résultats permettent de conclure que le greffage n'est pas homogène et uniforme.

L'influence du solvant qui intervient dans le dépôt polymérique et peut développer des interactions avec le silicium poreux au détriment des interactions polymère- silicium poreux a été mise en évidence par FT-IR.

La microscopie électronique à balayage a permis d'analyser la morphologie du PMMA et du PS en surface et l'effet de la nature du solvant sur la conformation des chaînes polymériques. La dégradation des films polymériques présente à la surface sous l'effet du faisceau électronique a également été observée.

Pour la première application, dans le cas de la réalisation du capteur de gaz, notre choix a été porté sur l'électrodéposition par voltammétrie cyclique du polypyrrole sur du silicium poreux. Les résultats expérimentaux, ont montré que les performances des capteurs sont liées à la quantité et la qualité du film polymérique déposé à la surface du silicium poreux qui dépend fortement de la vitesse de balayage, la concentration du milieu réactionnel et la nature du milieu électrolytique. Les performances de ce capteur ont été évaluées dans une chambre d'exposition disposée dans une enceinte où la température, l'humidité relative et la concentration en gaz sont contrôlées.

Nous avons aussi montré par MEB la non adhérence du film de PPy sur le substrat. Ceci confirme le fait que la structure obtenue est en fait un dépôt et n'est pas un greffage covalent. Nous pouvons conclure que, les principaux paramètres pour l'application d'un capteur sont la stabilité et la résistance de la surface aux agressions atmosphériques. L'oxydation thermique de la surface du silicium poreux s'est avérée un paramètre déterminant dans la stabilité du capteur.

Les deux nanostructures hybrides Si/SiP/PPy et Si/SiP oxydé/PPy réalisées, présentent, pour de faibles tensions, un maximum de sensibilité, ce qui indique une faible consommation de ces capteurs.

Les résultats montrent que les deux structures peuvent être utilisées comme détecteurs de dioxyde de carbone et de fumée de cigarette grâce à une grande sensibilité et des temps de réponse et de recouvrement relativement courts, néanmoins, une sensibilité beaucoup plus prononcée a été obtenue pour la structure Si/SiP oxydé/PPy.

Ces résultats sont très prometteurs pour un capteur de gaz à base de silicium poreux et de polypyrrole fonctionnant à température ambiante. Il a remarqué que la surface sensible du capteur ne fait que quelques millimètres carrés et que son coût est de quelques euros.

Pour la deuxième application, Nous avons pu synthétiser plusieurs nanostructures ITO/ Au NSs/ PPy, ITO/ Au NSs/ PPyCOOH et ITO/ Au NSs/ P(Py-co-PPyCOOH) par voltammétrie cyclique.

Nous avons mis en évidence au cours des expériences que la méthode LSPR est adaptée pour la détection des métaux. Nous avons montré aussi, que le poly (4-(3pyrrolyl)acide butanoïque) reste plus sensible à la dépollution de l'eau en complexant plus facilement les métaux toxiques. Il a été démontré que ces capteurs peuvent décaler la longueur d'onde de la résonance de plasmons de surface localisés sur des nanoparticules métalliques. Ces

décalages de la résonance plasmons sont dus aux changements locaux de l'indice de réfraction induits par les molécules adsorbées sur les nanoparticules métalliques.

En conclusion, des stratégies originales pour la synthèse d'une nouvelle famille de capteurs à base de matériaux hybrides SiP/PPy et ITO/ Au NSs/PPy ont été développées. Ces nouveaux matériaux ouvrent le champ à de nombreuses études afin d'élargir notre compréhension fondamentale de ces systèmes et de leurs propriétés. L'approche développée peut être facilement adaptée pour élargir la gamme des systèmes disponibles en modifiant la nature du semi-conducteur ou de la partie organique (dérivés du polypyrrole).

Les avantages de ce travail sont:

- la zone de détection se situe en surface du détecteur.
- La sensibilité de ces nanostructures.
- La combinaison des systèmes hybrides semi-conducteurs / polymères conducteurs et les plasmons de surfaces localisées.

Enfin, il serait intéressant de comparer les propriétés des hybrides obtenus par électropolymérisation avec celles des hybrides obtenus par d'autres méthodes de synthèse.

## ملخص:

خصص هذا العمل لتطوير جهاز استشعار متكون من السليكون المسامي و متماترة ناقلة للكهرباء والذي حصل عليه بالزرع التكافئي والتحقيق حول رده في بيئات مختلفة. في البداية ، اهتمنا بتشكيل الطبقات المسامية النانومترية عن طريق العلاج الكهروكيميائي في محلول حمض الهيدروفلوريك يليه الزرع الكهروكيميائي للمتعدد البيروول على سطح السليكون المسامي . خصصت الخطوة التالية لإجراء سلسلة من التوصيفات الكهربائية لدراسة استجابة المركبات في وجود ثاني أكسيد الكربون ودخان السيجارة. وأخيرا، في الجزء الثالث أجرينا سلسلة من كشف بصري عن طريق دراسة LSPR أيونات النيكل والنحاس في الوسط المائي بواسطة النانو الهجين / ITO / Au NSs / متماترة ناقلة للكهرباء.

**الكلمات المفتاحية:** جهاز استشعار ، سليكون مسامي، متماترة ناقلة للكهرباء، متعدد البيروول.

## RÉSUMÉ :

Ce travail consiste à l'élaboration et à l'étude de capteur à base de semi-conducteur et d'un polymère conducteur obtenu par dépôt électrochimique.

Dans la première partie, nous nous sommes intéressés à la formation des nanostructures hybrides à base de silicium poreux, de PMMA et de PS et leurs caractérisations.

Dans la deuxième partie ; nous avons procédé au greffage électrochimique du polypyrrole sur la surface du silicium poreux. Puis, nous avons mené une série de caractérisations électriques afin d'étudier la réponse des structures réalisées au contact du dioxyde de carbone et de la fumée de cigarette.

Dans la dernière partie, nous avons réalisé une détection optique par la méthode LSPR afin d'étudier la complexation des ions cuivriques et nickel en milieu aqueux par les nanostructures hybrides réalisées ITO/Au NSs/ polymères conducteurs.

**Mots clés :** capteur, silicium poreux, polymère conducteur, polypyrrole.

## ABSTRACT:

This work consists in elaboration and study of optical sensor based on semiconductor and a conductive polymer obtained by covalent grafting.

In the first part, we were interested in the formation of the nanostructures hybrids based on porous silicon, PMMA and PS and its characterization.

In the second part, we proceeded to an electrochemical grafting of the polypyrrole on the surface of the porous silicon, followed by a series of electric characterizations to study the answer of the structures in the contact of the carbon dioxide and the smoke of cigarette.

Finally, we carried out a series of optical detection by LSPR method to study the complexation of the  $Cu^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  in aqueous solution, by nanostructures ITO/Au NSs/ conductor polymers .

**Keywords:** sensor, porous silicon, conductive polymer, polypyrrole.