

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



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

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Présenté par :

Monsieur ZANE Fawzi

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT EN
GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

THÈME

Modification de la surface de semi-conducteurs par le
polypyrrole: Application pour la détection de polluants.

Soutenu le : 25/06/2011 devant le jury suivant :

Président :	M. R. KERBACHI	Professeur à l'ENP
Promotrices :	Mme. F-Z. TEBIZI TIGHILT	Attachée de recherches à l'UDTS
	Mme. N. BELHANECHÉ	Professeur à l'ENP
Examinatrice:	Mme. R. IRINISLIMANE	Maître-assistante à l'Université de Boumerdes
Invités :	M. N. GABOUZE	Directeur de recherches à l'UDTS
	Mme. S. BELHOUSSE	Attachée de recherches à l'UDTS
	M. Y. KERCHICH	Maître-assistant à l'Université de Médéa

PROMOTION JUIN 2011

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de couches minces et applications de l'unité de développement de la technologie du silicium (UDTS). Je remercie donc M. N. GABOUZE, directeur du laboratoire pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir ainsi donné la possibilité de réaliser ce travail.

En premier lieu, je tiens à exprimer ma gratitude à ma directrice de mémoire Mme. F-Z. TEBIZI, attachée de recherches à l'UDTS, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

J'adresse mes remerciements à Mme. N. BELHANECHÉ, Professeur à l'école nationale polytechnique pour m'avoir confié ce travail de recherches, ainsi que pour son aide et ses précieux conseils.

Un grand merci à Mme. S. ALLAL pour son énergie, sa sympathie et ses conseils pendant toute la durée de mon séjour à l'UDTS.

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

J'adresse également mes remerciements aux membres du jury :

Mme. R. IRINISLIMANE, Maître-assistante à l'université de Boumerdes, et Mme. S. BELHOUSSE, Attachée de recherches à l'UDTS, pour avoir accepté de juger mon travail.

Je souhaite également remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail ainsi qu'à tout le personnel de l'UDTS pour leurs conseils et leur convivialité.

Enfin, j'adresse mon immense gratitude à mes très chers parents qui m'ont toujours soutenu et guidé, et sans qui je ne serais pas où j'en suis aujourd'hui.

Liste des figures

Figure I.1: Représentation d'une maille cristalline de silicium	4
Figure I.2 : Mécanisme d'attaque de la couche de passivation Si-H par les ions F ⁻	6
Figure I.3 : Mécanisme d'attaque des liaisons Si-Si par HF et libération des atomes de silicium sous forme gazeuse.....	6
Figure I.4 : Variation de la porosité du silicium nanoporeux en fonction de la concentration de HF.....	7
Figure I.5 : Variation de la porosité en fonction de la densité de courant pour un substrat de type p faiblement dopé	7
Figure I.6 : Évolution de la surface spécifique en fonction de la porosité de l'échantillon	8
Figure I.7 : Image MEB du silicium macroporeux	9
Figure I.8 : Image MEB du silicium mésoporeux	9
Figure I.9 : Image MEB du silicium nanoporeux.....	10
Figure I.10 : Oxydation du silicium. Une partie du substrat a été consommée lors de l'oxydation	11
Figure I.11 : Effet d'une oxydation localisée du Silicium.	11
Figure I.12: Structures des polymères conducteurs les plus utilisés	14
Figure I.13 : Évolution de la conductivité des principales familles de polymères conducteurs à 300K	15
Figure I.14: Structure du pyrrole.....	16
Figure I.15: Structure du polypyrrole.....	16
Figure I.16 : Structures du polaron et bipolaron dans le polypyrrole	18
Figure I.17 : Réaction de polymérisation du pyrrole	19
Figure II.1 : Schéma d'une cellule d'anodisation simple	25
Figure II.2: Schéma du montage expérimental utilisé pour la dissolution anodique	26
Figure II.3 : Potentiostat.....	27
Figure II.4 : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.....	30
Figure II.5 : Microscope électronique à balayage couplé à un analyseur élémentaire EDX. ..	30
Figure II.6 : Dispositif de mesure de la résistivité.	31
Figure II.7 : Structure utilisée pour la détection.....	32
Figure II. 8 : Schéma du dispositif expérimental utilisé.	32
Figure III.1 : Voltammogramme cyclique du pyrrole 0,05 M sur du silicium poreux (SiP) à une vitesse de balayage de 0.01V s ⁻¹	34

Figure III.2. Mécanisme de polymérisation du polypyrrole sur le SiP.	34
Figure III.3 : Les trois premiers voltammogrammes cycliques du pyrrole 0,05 M sur du SiP à une vitesse de balayage de 0,01V s ⁻¹	35
Figure III.4 : Voltammogramme cyclique du pyrrole 0,05 M sur le SiP Oxydé à une vitesse de balayage de 0,01V s ⁻¹	36
Figure III.5 : Voltammogrammes cycliques du pyrrole sur le SiP à une vitesse de balayage de 0,01V s ⁻¹ .Concentrations du pyrrole : 0,01, 0,05 et 0,1 M.....	37
Figure III.6 : Spectre FTIR du silicium et du silicium poreux.....	38
Figure III.7 : Schéma de la structure du polypyrrole	39
Figure III.8 : Spectre FTIR avant et après greffage dans le domaine (2750-3100) cm ⁻¹	41
Figure III.9 : Spectre FTIR avant et après greffage dans le domaine (2000-2200) cm ⁻¹	41
Figure III.10 : Spectre FTIR avant et après greffage dans le domaine (1200-1760) cm ⁻¹	42
Figure III.11 : Spectre FTIR dans le domaine (400-4000) cm ⁻¹	43
Figure III.12 : Spectre FTIR du silicium poreux oxydé.....	44
Figure III.13 : Spectre FTIR du SiP Oxydé avant et après greffage.	45
Figure III.14 : Spectre FTIR du SiP/PPy 0,05M et 0,01M.....	46
Figure III.15 : a. Observation au MEB de la surface du silicium poreux	47
b.Coupe transversale du silicium poreux.	47
Figure III. 16 : a. Observation au MEB de la surface de la structure SiP/PPy.....	48
b. Coupe transversale de la structure SiP / PPy.....	48
Figure III.17 : a. Observation au MEB d'une coupe transversale du SiP oxydé	49
b. Surface du SiP oxydé.	49
Figure III.18 : a. Observation au MEB d'une coupe transversale du SiP oxydé/PPy.....	50
b. La surface de la structure SiP oxydé/PPy.....	50
Figure III.19 : Analyse EDX de la surface SiP oxydé/PPy.....	50
Figure III.20. Schéma de la structure utilisée lors de la détection.	52
Figure III. 21 : Caractérisation I(V) de la structure SiP/PPy	52
Figure III.22.a: Sensibilité de la structure SiP/PPy à la fumée de cigarette.....	53
Figure III.22. b: Sensibilité de la structure SiP/PPy au CO ₂	53
Figure III. 24 : Caractérisation I (V) de la structure SiP oxydé / PPy.....	55
Figure III. 25.a: Sensibilité de la structure SiP oxydé/PPy au CO ₂	55
Figure III. 25.b: Sensibilité de la structure SiP oxydé/PPy à la fumée de cigarette.....	55
Figure III.26 : Caractérisation I (t) de la structure SiP oxydé/PPy.	56

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Liste des produits utilisés	24
Tableau III.1 : Principales bandes des vibrations relatives au polypyrrole (PPy).	40

Liste des abréviations

CH₄ :	Méthane
CO :	Monoxyde de carbone
CO₂ :	Dioxyde de carbone
CuCl₂ :	Chlorure de cuivre
F :	Fluor
FeCl₃ :	Perchlorure de fer
FTIR :	Fourier transform infrared spectroscopy
Ge :	Germanium
GaAs :	Arséniure de gallium
HF :	Acide fluorhydrique
H₂O₂ :	Peroxyde d'hydrogène
H₂S :	Sulfure d'hydrogène
LED :	Light Emetting Diode
MEB :	Microscopie électronique à balayage
NH₃ :	Ammoniac
NO₂ :	Dioxyde d'azote
Pd :	Palladium
Pt :	Platine
PPy :	Polypyrrole
Si :	Silicium
SiC :	Carbure de silicium
SiO₂ :	Oxyde de Silicium
SiP :	Silicium poreux

REMERCIEMENTS	i
Liste des figures	ii
Liste des tableaux	iv
Liste des abréviations	iv

Sommaire :

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
------------------------------------	----------

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
---	----------

I.1. Généralités sur les semi-conducteurs :	3
--	----------

I.1.1. Définition :	3
I.1.2. Dopage des semi-conducteurs :	3
I.1.3. Le silicium monocristallin :	4
I.1.4. Le silicium poreux :	4
I.1.4.1. Historique :	4
I.1.4.2. Formation du silicium poreux :	5
I.1.4.3. Anodisation électrochimique :	5
I.1.4.4. Paramètres d'anodisation :	6
I.1.4.5. Propriétés du silicium poreux :	7
I.1.4.6. Morphologie du silicium poreux :	9
I.1.4.7. Oxydation du silicium poreux :	10
I.1.4.8. Domaines d'application du silicium poreux :	11

I.2. Polymères conjugués et conducteurs :	12
--	-----------

I.2.1. Historique :	12
I.2.2. Polymères conjugués:	13
I.2.3. Mécanisme de conduction des polymères conducteurs :	14
I.2.4. Applications des polymères conducteurs:	14
I.2.5. Le polypyrrole :	16
I.2.5.1. Le pyrrole :	16
II.5. 2. Structure du polypyrrole :	16
I.2.5.3. Choix du matériau :	17
I.2.5.4. Mécanisme de conduction :	17

I.2.5.5. Synthèse du polypyrrole :.....	18
I.2.5.6. Mécanisme de polymérisation :.....	19
I.3. Matériaux hybrides et capteurs :	20
I.3.1. Introduction :.....	20
I.3.2. Méthodes de dépôt et de greffage :	20
I.3.3. Capteurs de gaz :.....	20
I.3.3.1. Introduction :.....	20
I.3.3.2. Les différents types de capteurs et leurs applications :	21
I.3.3.3. Principe de détection :.....	21
I.3.3.4. Capteurs à base de silicium poreux :.....	22
I.3.3.5. Performances d'un capteur :.....	22
CHAPITRE II : MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE	24
II.1. Produits utilisés :	24
II.2. Préparation du substrat :	24
II.2.1. Dégraissage des échantillons :.....	24
II.2.2. Anodisation électrochimique :.....	25
II.2.2.1. Dispositif de réalisation :.....	25
II.2.2.2. Mode opératoire :.....	26
II.3. Modification de la surface du SiP :.....	27
II.3.1. Greffage et électropolymérisation du pyrrole sur le SiP :	27
II.3.2. Greffage et électropolymérisation du pyrrole sur le SiP oxydé :	28
II.4. Caractérisations :	29
II.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :.....	29
II.4.2. Microscope électronique à balayage :	30
II.4.3. Caractérisation par la méthode des quatre pointes :	31
II.5. Caractérisations électriques du capteur :	32
CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....	33
III.1. Caractérisation électrochimique :.....	33
III.1.1. Électropolymérisation du pyrrole sur du silicium poreux :.....	33

III.1.2. Électropolymérisation du pyrrole sur du silicium poreux oxydé :	36
III.1.3. Influence de la concentration du monomère :	36
III.2.....Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :	
37	
III.2.1. Spectre FT-IR du silicium poreux :	37
III.2.2. Spectre FT-IR du polypyrrole (PPy) :	38
III.2.3. Spectre FT-IR de la structure (SiP/PPy) :	40
III.2.4. Spectre FT-IR du silicium poreux oxydé :	44
III.2.5. Spectre FT-IR de la structure (SiP Oxydé/PPy) :	45
III.2.6. Influence de la concentration :	46
III.3. Analyse par microscope électronique à balayage :	46
III.3.1. Microscopie électronique à balayage du silicium poreux:	46
III.3.2. Microscopie électronique à balayage du SiP/PPy:	47
III.3.3. Microscopie électronique à balayage du silicium poreux oxydé:	49
III.3.4. Microscopie électronique à balayage et analyse élémentaire (EDX) du SiP oxydé/PPy:	49
III.4. Caractérisation par la méthode des quatre pointes :	51
III.5. Conclusion partielle :	51
III.6. Application des structures SiP/PPy et SiP Oxydé/PPy comme capteurs de gaz:	51
III.6.1. Caractérisations électriques de la structure SiP/PPy :	51
III.6.1.1. Caractérisation courant-tension I(V) :	52
III.6.1.2. Caractérisation courant-temps I (t) :	53
III.6.2. Caractérisations électriques de la structure SiP oxydé/PPy :	55
III.6.2.1 Caractérisation courant-tension I (V) :	55
III.6.2.2. Caractérisation I (t) :	56
CONCLUSION GENERALE	58
Références bibliographiques	60

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Ces dernières années, la demande en méthodes de détection de gaz et de mesure de leur concentration a considérablement augmenté. Cet intérêt est essentiellement dû aux considérations environnementales, de sécurité et de contrôle de procédé.

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.

Le silicium poreux est un matériau électronique particulier possédant des propriétés remarquables. Il est le plus souvent préparé par anodisation électrochimique du silicium dans une solution d'acide fluorhydrique. La taille des pores obtenus sur la couche du SiP peut varier de quelques nanomètres à quelques micromètres selon les conditions de formation, le niveau de dopage et le type de silicium utilisé.

Cependant, les principaux paramètres pour l'application d'un capteur sont la stabilité et la résistance de la surface aux agressions atmosphériques. Or, l'inconvénient majeur du silicium poreux a toujours été son oxydation rapide et sa stabilité médiocre au cours du temps.

Plusieurs méthodes ont été étudiées afin de réaliser une modification de la surface pour un meilleur contrôle chimique de ce matériau.

La synthèse de structures hybrides de SiP et de polymères conducteurs peut améliorer ses propriétés et par conséquent offrir une combinaison unique de propriétés électriques, mécaniques et physiques.

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.

Le polypyrrole, en particulier, a bénéficié d'une grande attention grâce à ses propriétés physicochimiques, sa conductivité électrique importante et sa bonne stabilité.

Notre présent travail consiste à élaborer un capteur de gaz à base de silicium poreux et de polypyrrole obtenu par greffage covalent et à étudier sa réponse dans des environnements différents.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la formation des couches nanoporeuses du silicium monocristallin de type p, d'orientation (100) et de résistivité $1\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ par traitement électrochimique dans une solution d'acide fluorhydrique.

La deuxième partie, a eu pour but le greffage du polypyrrole par voie électrochimique (voltammétrie cyclique) sur le silicium poreux.

L'étape suivante a été consacrée à la caractérisation des différentes interfaces 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), la microscopie électronique à balayage (MEB) et des caractérisations électriques.

Enfin, 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.

CHAPITRE I :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Généralités sur les semi-conducteurs :

I.1.1. 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-A) 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 consacrent 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.1.2. Dopage des semi-conducteurs :

L'ajout d'impuretés au semi-conducteur, ou dopage est un moyen d'augmenter la conductivité électrique du corps. 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).

Un atome inséré dans le réseau du semi-conducteur et qui possède un électron de moins que celui-ci est une impureté de type « accepteur » (par exemple le bore), quand la température augmente un électron de la bande de valence peut facilement ioniser l'impureté (B^-), laissant un trou dans la bande de valence qui peut participer à la conduction électrique, il s'agit alors d'un semi-conducteur de type p, où les porteurs majoritaires sont les trous (une lacune d'électron équivalente à une charge positive mobile).

Pour les semi-conducteurs de type n, les impuretés possédant un électron de plus que le semi-conducteur, qu'elles cèdent au niveau de la bande de conduction. Ce sont les impuretés de type « donneurs » (comme le phosphore). La conduction se fait par électrons.

Le dopage permet de diminuer la résistivité du matériau. D'un point de vue énergétique, il introduit des porteurs de charges au sein du matériau.

I.1.3. 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 (figure I.1). 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.

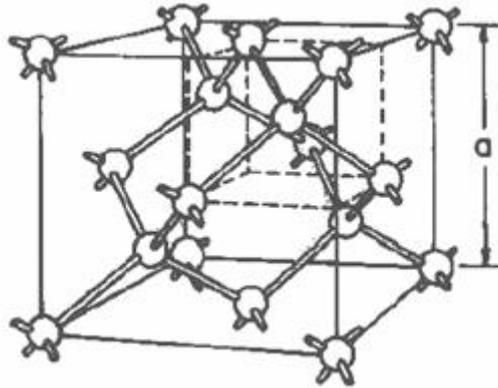


Figure I.1: Représentation d'une maille cristalline de silicium [1].

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.1.4. 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 m².cm⁻³, il est plus réactif que le silicium massif.

I.1.4.1. Historique :

La première réalisation d'une couche de silicium poreux a été faite en 1956 par Uhlir [2] et Turner [3]. 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'Uhlir, mais durant plusieurs années sa nature resta inexplicée.

Le caractère poreux de ces films va être confirmé en 1965 par les travaux de Memming et Schwandt [4]. Il faut cependant, attendre 1972 et les études de Teunissen [5] 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 l'ont été comme isolant dans les circuits électriques jusqu'au début des années 1990 [6,7] suite à la découverte de la photoluminescence de ce matériau à température ambiante par Canham et al. [8], qui attira 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.1.4.2. Formation du silicium poreux :

Les trois grandes méthodes d'élaboration du silicium poreux sont la structuration surfacique par plasma pour la voie dite « sèche » [9], la dissolution chimique [10] et l'anodisation électrochimique pour la voie dite « humide » [11].

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.1.4.3. 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 [12] 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 [13]. Les ions en solution sont majoritairement H^+ et 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 [14].

En effet, au contact de la solution, les atomes de silicium de l'extrême surface ont créé des liaisons Si-H. Un apport de trous sur la surface détruit ces liaisons Si-H et favorise la formation de liaisons Si-F (figure I.2).



Figure I.2 : Mécanisme d'attaque de la couche de passivation Si-H par les ions F^- [15].

Une fois que la couche de passivation par hydrogène a été complètement éliminée, les ions fluorures peuvent attaquer directement les liaisons Si-Si, libérant ainsi des atomes de silicium de la matrice sous forme gazeuse (figure I.3).

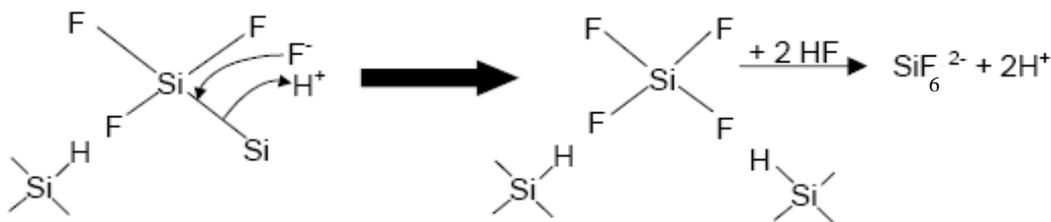


Figure I.3 : Mécanisme d'attaque des liaisons Si-Si par HF et libération des atomes de silicium sous forme gazeuse [15].

I.1.4.4. 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 [16]. Ces conditions sont:

- Rapport de concentration HF /Ethanol [17]
- Densité de courant [18]
- Type et taux de dopage du silicium [19]

- Orientation cristalline [20]
- Résistivité du silicium [21]
- Température de l'électrolyte [22]
- Temps d'anodisation [23]
- Eclairement [24]

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

I.1.4.5. 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 m².cm⁻³
- L'épaisseur des couches de silicium poreux

▪ **Porosité du silicium poreux :**

La porosité P est définie comme étant 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 m₁ et m₂. Une fois le silicium poreux complètement dissous avec de la soude, on obtient la masse m₃. La porosité P de l'échantillon est alors donnée par la relation suivante [25] :

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

La porosité augmente lorsque la concentration en HF [26] ou la densité de courant [27] augmente.

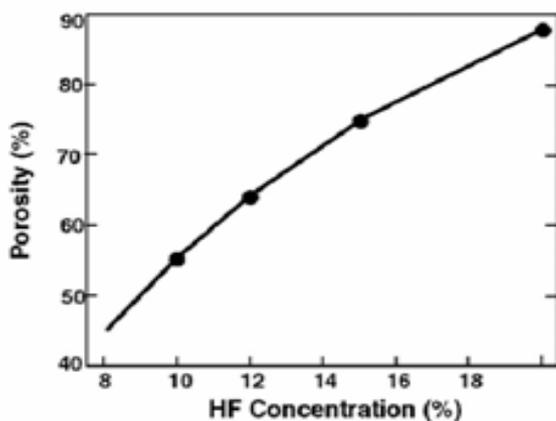


Figure I.4 : Variation de la porosité du silicium nanoporeux en fonction de la concentration de HF [26].

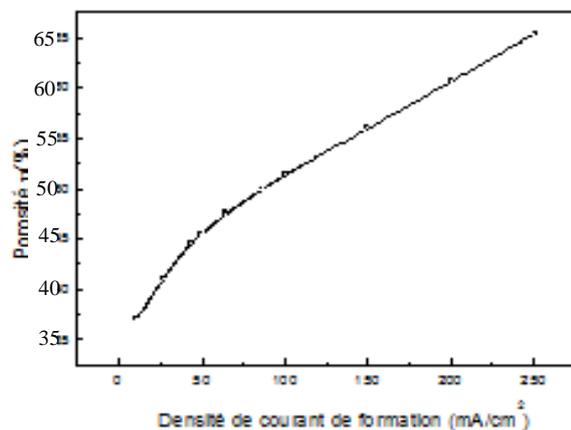


Figure I.5 : Variation de la porosité en fonction de la densité de courant pour un substrat de type p faiblement dopé [27].

▪ **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 $200 \text{ m}^2.\text{cm}^{-3}$ pour des échantillons de type p+ et de l'ordre de $600 \text{ m}^2.\text{cm}^{-3}$ pour ceux de type p [28].

La surface spécifique diminue quand la porosité augmente. La figure I.6 présente les valeurs de la surface spécifique mesurées sur deux échantillons ayant la même épaisseur ($1\mu\text{m}$) et une porosité de départ différente : 51% (•) et 65% (o). Les valeurs indiquées sont des valeurs prises de la littérature [27].

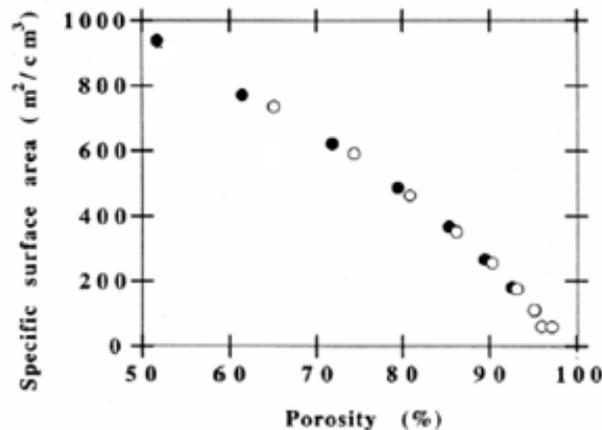


Figure I.6 : Évolution de la surface spécifique en fonction de la porosité de l'échantillon [27].

▪ **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 I.2 [29]:

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

e : épaisseur de la couche poreuse

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

S : la surface ayant été anodisée.

I.1.4.6. 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 :

- **Le silicium macroporeux**

Le silicium macroporeux est obtenu à partir de substrat de silicium de type n faiblement dopé placé dans l'obscurité. La taille des pores est supérieure à 1 μm . La structure finale est de type colonnaire associée à des branches (figure I.7).

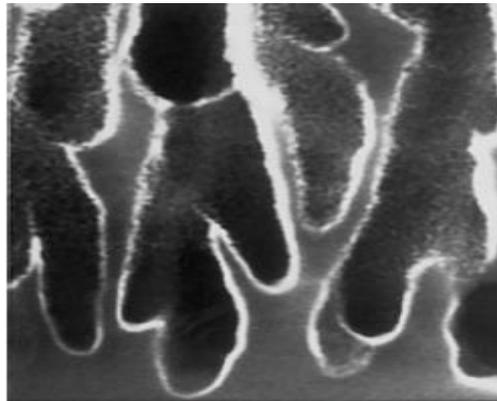


Figure I.7 : Image MEB du silicium macroporeux [30].

- **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.8).

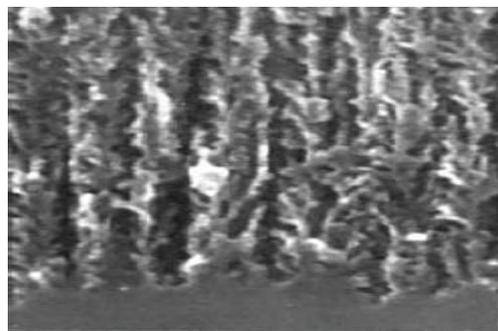


Figure I.8 : Image MEB du silicium mésoporeux [30].

▪ **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 [24] 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 devient de plus en plus petite au cours de la gravure jusqu'à atteindre 1 à 3 nm [31].

Les couches du silicium nanoporeux peuvent être assimilées à un arrangement aléatoire de nano-cristallites de silicium quasi-sphériques de rayon 1 à 3 nm séparées par des pores de mêmes tailles (figure I.9).

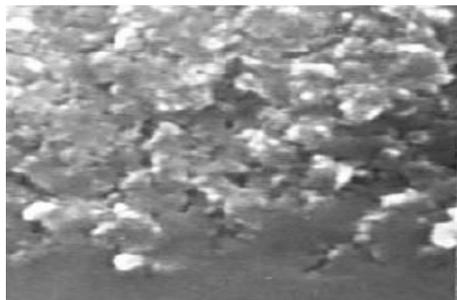


Figure I.9 : Image MEB du silicium nanoporeux [30].

I.1.4.7. Oxydation du silicium poreux :

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

L'oxyde peut servir de :

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

Il existe plusieurs techniques d'oxydation du silicium poreux telles que l'oxydation anodique, obtenue par voie électrochimique, l'oxydation par traitement thermique et thermique rapide.

Pour obtenir un oxyde de qualité électronique satisfaisante, on préfère l'oxydation thermique soit avec de l'oxygène, soit en présence de vapeur d'eau. En général, la croissance de l'oxyde avec de l'oxygène pur donne une croissance plus lente de l'oxyde qui lui confère de bonnes propriétés électroniques (peu de défauts électriquement actifs). La croissance avec de l'eau donne une croissance plus rapide mais plus de défauts électriques. Cette méthode sera donc

préférée pour réaliser des oxydes épais (quelques milliers d'Angström) de masquage ou d'isolation.

Par ailleurs, le silicium s'oxyde à température ambiante en présence de l'atmosphère; mais dès que la couche d'oxyde atteint 2 ou 3 couches atomiques, le phénomène d'oxydation se bloque. On dit que la couche joue le rôle d'un passivant. Pour obtenir une oxydation sur une "grande épaisseur", il faudra activer le phénomène par une élévation de température.

La couche de silicium initiale réagit avec l'élément oxydant pour former le SiO_2 ; on va ainsi consommer du silicium. L'interface Si/SiO_2 va donc se retrouver "au-dessous" de la surface initiale (figure I.10).

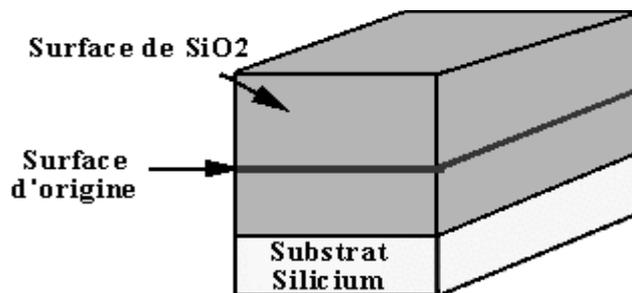


Figure I.10 : Oxydation du silicium. Une partie du substrat a été consommée lors de l'oxydation [32].

Cette augmentation de volume aura des conséquences importantes sur la planéité de la surface de la plaquette lorsque l'on réalisera des oxydations localisées. En effet, l'augmentation de volume sera locale et créera donc un relief comme représenté sur la figure I.11.

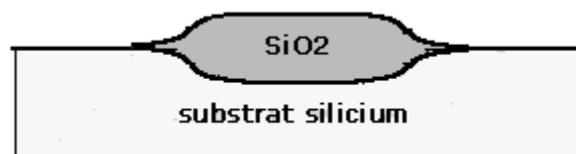


Figure I.11 : Effet d'une oxydation localisée du Silicium. L'augmentation de volume crée un relief à la surface de la plaquette [32].

I.1.4.8. 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 [33, 34, 35] 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 [36].

I.2. Polymères conjugués et conducteurs :

L'inconvénient majeur du silicium poreux a toujours été son oxydation rapide et son manque de stabilité au cours du temps. Or, les principaux paramètres pour l'application d'un capteur sont la stabilité et la résistance de la surface aux agressions atmosphériques. C'est alors que plusieurs méthodes ont été étudiées afin de réaliser une modification de la surface pour un meilleur contrôle chimique de ce matériau. En effet, la modification de la surface SiP par des espèces organiques telles que des polymères conducteurs, en remplaçant les liaisons Si-H_x par Si-C qui sont plus fortes, est actuellement la préoccupation de nombreux laboratoires.

I.2.1. Historique :

Les matières plastiques, à la différence des métaux, sont réputées ne pas conduire le courant. De ce fait, elles sont utilisées pour isoler les fils de cuivre des câbles électriques ordinaires.

Vers la fin des années 1970, Heeger et al. [37] lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000, ont montré qu'après certaines modifications, un plastique peut devenir conducteur d'électricité, c'est-à-dire « métal synthétique ». Pour ce faire, le polymère doit être conjugué, c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples ; de plus il doit être « dopé », ce qui consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à en ajouter (par réduction). Ces « trous » ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer le long de la chaîne polymérique qui devient ainsi conductrice d'électricité.

À la suite des travaux pionniers sur le polyacétylène (1977), les recherches portèrent sur le développement de nouvelles familles de polymères conducteurs électroniques stables à l'air, avec pour objectif l'accroissement de la conductivité de ces matériaux obtenus sous forme de films ou poudres noirs et insolubles essentiellement. 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 [38].

Les premières applications importantes à partir de films de matériaux organiques conducteurs apparaissent en 1986 avec la réalisation de la première cellule photovoltaïque par Tang [39]. Ce chercheur des laboratoires Kodak a réalisé l'année suivante la première diode organique électroluminescente OLED (Organic Light Emetting Diode) [40]. De multiples recherches mèneront, en 1997, au premier produit commercialisable à base de semi-conducteur

organique, une façade d'autoradio présentée par Pioneer. En 2000, alors que Pioneer produit en masse son autoradio à base de matériau organique en vue de sa commercialisation, Heeger, MacDiarmid et Shirakawa reçoivent le Prix Nobel de chimie pour leurs travaux. Le premier prototype d'écran plat 15" est présenté en octobre 2002 par Eastman Kodak et Sanyo Electric Co. Enfin en mars 2003, Kodak commercialise un appareil photo numérique (LS633) avec écran organique électroluminescent. Les propriétés de conduction sont aussi exploitées dans la fabrication de revêtements antistatiques permettant de lutter contre l'accumulation de charges électrostatiques. Outre ces produits déjà disponibles sur le marché, beaucoup d'autres applications sont à l'étude : cellules photovoltaïques, écrans couleurs flexibles enroulables sur une feuille de plastique, lasers, puces tout plastique, biocapteurs, capteurs de gaz...

I.2.2. Polymères conjugués:

Les polymères conjugués possèdent tous une caractéristique structurale commune qui est la présence d'un système π -conjugué le long de la chaîne principale. Ces liaisons ' π ', vont engendrer la formation d'un nuage d'électrons ' π ' 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. Ainsi, l'alternance de liaisons simples et doubles entre atomes de carbones confère à ce type de polymères une grande rigidité rendant la plupart de ces matériaux infusibles et pratiquement insolubles dans les solvants organiques usuels. Le matériau est dit semi-conducteur et sa conductivité est de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-7} S.cm⁻¹. Toutefois, l'introduction de groupements latéraux flexibles, ce qu'on appelle le « dopage » a permis de contrecarrer ce problème de solubilité en améliorant les interactions polymère-solvant, ainsi que l'augmentation de la conductivité d'une dizaine d'ordres de grandeur allant jusqu'à 10^5 S.cm⁻¹.

Il existe 3 principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués [41].

Le premier entre dans la classe des polymères conducteurs extrinsèques. Ils sont composés d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques [42], soit de polymères conducteurs intrinsèques [43] afin d'augmenter la conductivité électrique. Ce type de composite trouve des applications dans les encres conductrices pour les protections anticorrosion ou encore l'emballage...

Le second groupe est constitué de polymères dits conducteurs ioniques. Dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, et 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 [44].

La dernière classe de polymères conducteurs fait référence aux polymères conducteurs électroniques intrinsèques. Ils sont composés de chaînes carbonées le long desquelles il y a alternance de simples et de doubles liaisons. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé, responsable de la conductivité électrique.

Les principales classes de polymères conducteurs organiques sont les polyacétylènes, les polypyrroles, les polythiophènes, les polyanilines et les polyvinyles de para-phénylène (PVPP) illustrés sur la figure I.12.

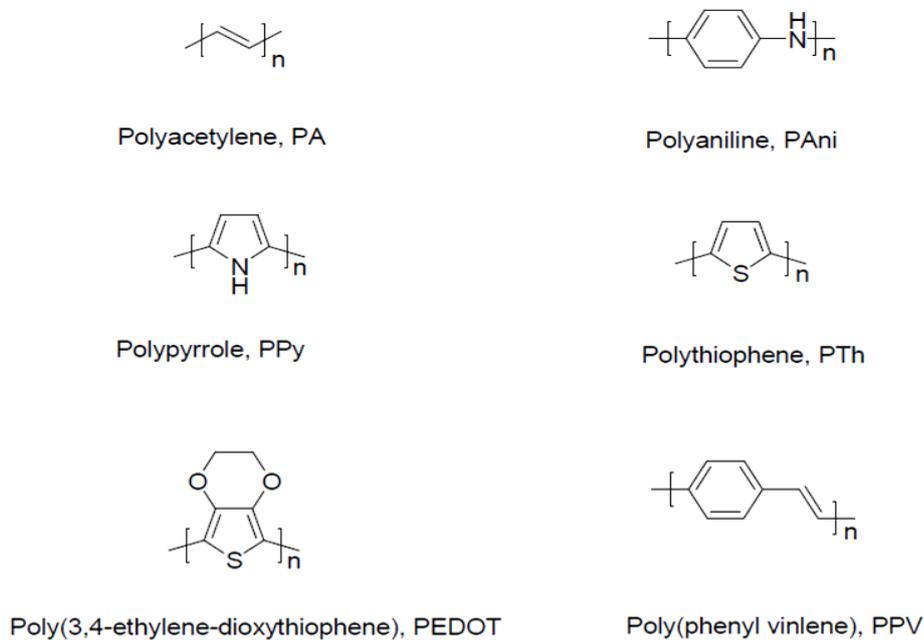


Figure I.12: Structures des polymères conducteurs les plus utilisés [45].

I.2.3. 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, cependant le manque de régularité à long terme dans la plupart des systèmes conjugués ne permet pas d'expliquer complètement le mécanisme de conduction, cela est dû au fait que différents systèmes polymères contiennent différents types de défauts structuraux et électroniques [15].

I.2.4. 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. Les

conductivités électroniques des polymères conjugués les plus connus comparées à celles des matériaux inorganiques connus sont présentées dans la figure I.13.

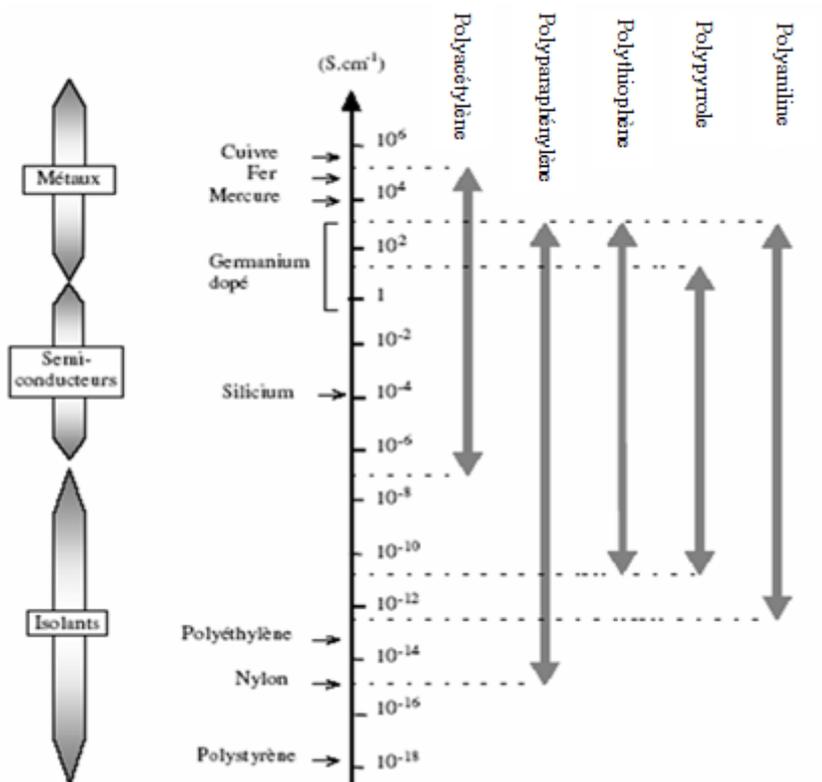


Figure I.13 : Évolution de la conductivité des principales familles de polymères conducteurs à 300K [46].

Par ailleurs, leurs bonnes propriétés mécaniques et une 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 [47]. Ils peuvent détecter la présence de certains ions, de molécules comme le méthanol [48] ou d'autres liquides ou vapeurs organiques [49] ou de gaz [50]
- Dans la protection anticorrosion [51, 52, 53].
- Dans des dispositifs électroluminescents [54]
- En catalyse [55]
- Dans le domaine du stockage de l'énergie [56].

I.2.5. Le polypyrrole :

I.2.5.1. Le pyrrole :

Le pyrrole est un composé hétérocyclique en forme de pentagone constitué de quatre atomes de carbone et d'un atome d'azote (formule C_4H_5N) représenté sur la figure I.14.

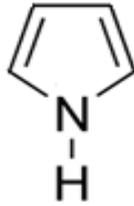


Figure I.14: Structure du pyrrole [57].

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 [58].

II.5.2. 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 [59] aboutissant à des chaînes droites et plates, liées selon l'enchaînement tête à queue comme indiqué sur la figure I.15

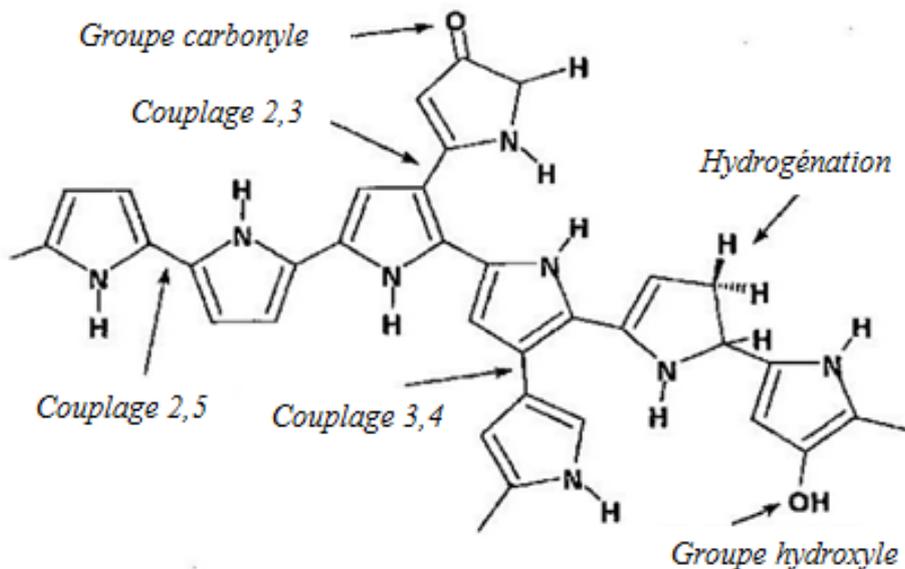


Figure I.15: Structure du polypyrrole [60].

La structure macromoléculaire du polypyrrole montre une forme spongieuse et poreuse car la proportion de vide varie selon le contre-ion utilisé [61,59], formant des agglomérats grenus aux niveaux de dopage les plus élevés [62].

I.2.5.3. Choix du matériau :

Le polypyrrole a bénéficié d'une attention considérable de la part des chercheurs depuis plus de deux décennies après que Diaz et al. [63] ont été les premiers à effectuer sa synthèse électrochimique. Depuis, un grand nombre de rapports a été publié traitant des différentes applications possibles du PPy [64] telles que les dispositifs électro-chromés [65], condensateurs [66], couches anticorrosives [65], batteries [67], déclencheurs [68], capteur d'humidité [69-70], et les capteurs de gaz tels que le NO₂ [71], H₂S [72], des composés organiques volatiles (COV) [73,74], CO₂ [75,76] et NH₃ [77, 78] 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 [79].

I.2.5.4. 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 [80].

Si un autre électron est enlevé du polymère, 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 dication appelé bipolaron.

Ces processus sont illustrés sur la figure I.16. Les polarons sont instables comparés avec les bipolarons et tendent à disparaître aux hauts niveaux de dopage [81].

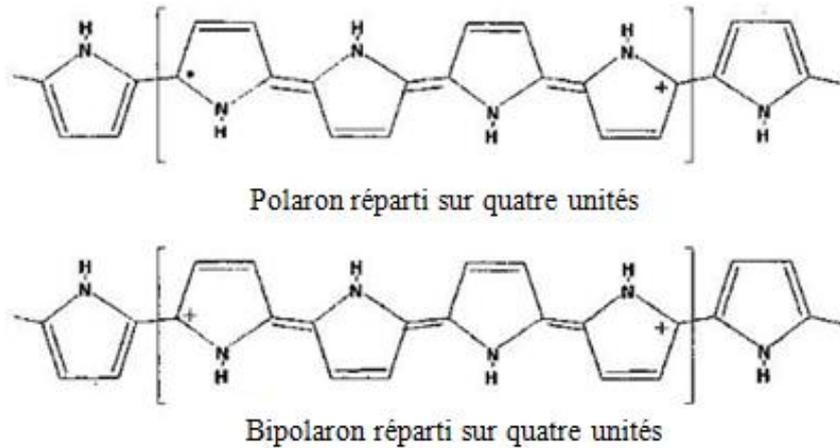


Figure I.16 : Structures du polaron et bipolaron dans le polypyrrole [60].

I.2.5.5. Synthèse du polypyrrole :

▪ **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 [61]. 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 [60].

▪ **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 [82], $FeCl_3$ [83], $CuCl_2$ [84] et I_2 [85]. La synthèse conduit généralement à l'obtention d'une poudre noire [60].

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, dû à l'importante nature réactive du mécanisme de polymérisation qu'on abordera dans le paragraphe suivant, 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 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 [60].

I.2.5.6. Mécanisme de polymérisation :

Le mécanisme de polymérisation partagé par les deux méthodes est illustré sur la figure I.17. 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 [62]. Généralement, une chaîne de polypyrrole est formée de 100-1000 unités de monomères [86].

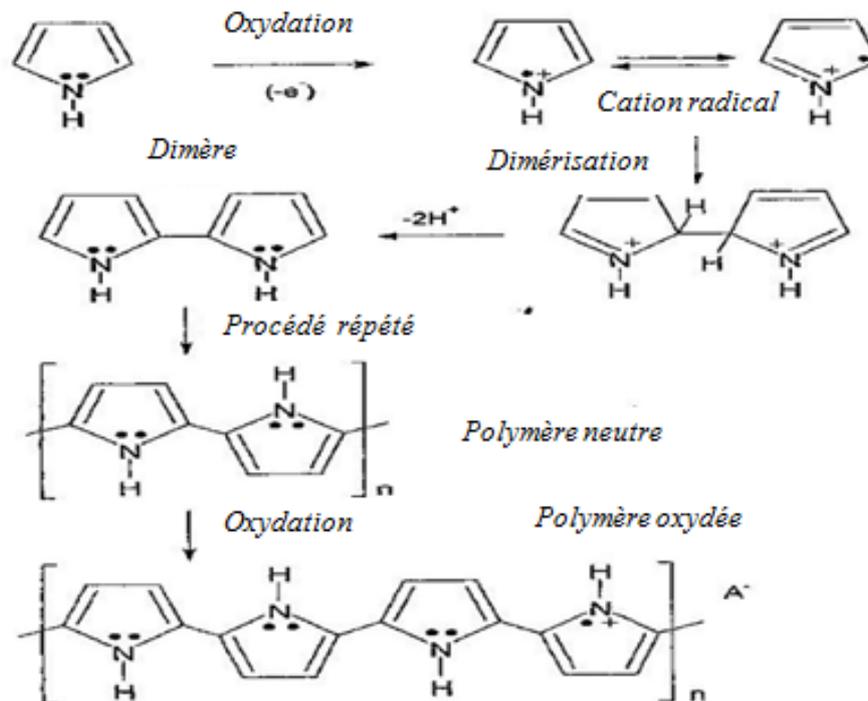


Figure I.17 : Réaction de polymérisation du pyrrole [60].

I.3. Matériaux hybrides et capteurs :

I.3.1. Introduction :

La plupart des prototypes réalisés dans ce sens sont constitués d'une partie semi-conductrice inorganique (généralement du silicium ou silice) et d'une partie organique (généralement des polymères). Le silicium étant l'un des matériaux de base dans la microélectronique, il est donc primordial de maîtriser cette interface (silicium/ molécules organiques).

L'avantage de s'appuyer sur une base en silicium est la possibilité d'utiliser les technologies classiques de la microélectronique qui sont mieux maîtrisées et qui offrent la possibilité de réduire les dimensions. Le choix de ces polymères comme matière organique est dû principalement à leurs multiples possibilités d'applications.

I.3.2. Méthodes de dépôt et de greffage :

Nous citerons quelques méthodes les plus utilisées :

- Dépôt/greffage par réaction chimique :

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.

- Dépôt/greffage par méthode 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.

Il existe aussi d'autres méthodes telles que le dépôt par tournette (spin coating), le dépôt par immersion (dip coating) et le dépôt par étalement (spreading method).

I.3.3. Capteurs de gaz :

I.3.3.1. Introduction :

Les capteurs de gaz partent pratiquement tous du même principe de base : sur un substrat est déposée une couche de matériau actif 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.3.3.2. Les différents types de capteurs et leurs applications :

Il existe plusieurs types de capteurs, tels que : les capteurs à oxydes métalliques, les capteurs catalytiques, les capteurs électrochimiques, les capteurs optiques, les biocapteurs, les capteurs résonnants (piezo-électriques), les transistors à effet de champ (ISFET : *Ion Sensitive Field Effect Transistor*) 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).

Leurs applications :

Étant donné le large spectre de gaz détectés par ces capteurs, de nombreuses applications sont proposées [87]:

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

I.3.3.3. Principe de détection :

Il existe une variété de capteurs de gaz. Certains sont universels et sensibles à pratiquement tous les composés, d'autres sont plus sensibles à certaines molécules, et d'autres qui ne fonctionnent que sous des conditions (température, pression, taux d'humidité...) bien déterminées. Dans toute cette variété de capteurs, le principe de détection reste le même, c'est à dire, une variation dans les propriétés physico-chimiques du capteur en présence du gaz et en particulier les propriétés électriques de l'élément sensible. Les principales propriétés utilisées dans les appareils 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.3.3.4. 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 [88]. En 1994, Ben-Chorin et al. [89] 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. Depuis, plusieurs structures à base de silicium ont été proposées comme capteurs de gaz ou capteurs chimiques. 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 [90].

La grande sensibilité de la couche poreuse est montrée encore pour les vapeurs organiques : l'éthanol, méthanol ou encore l'acétone [90,91]. Cependant, la réponse électrique de la couche poreuse envers ces vapeurs organiques peut conduire à une oxydation de la couche poreuse [92].

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. Le capteur le plus employé reste le capteur dit de FIGARO à base d'oxyde d'étain (SnO_2) développé par Taguchi en 1970 et commercialisé par la firme Japonaise FIGARO, qui est très sensible à une grande variété de gaz: NH_3 , CH_4 , CO , vapeurs d'alcools, mais produisant sensiblement les mêmes réponses [93]. Récemment, une étude a été réalisée en déposant une couche d'hydrocarbure CH_x 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 [94, 95].

Les propriétés du SiP varient selon la taille des pores, pourcentage de porosité et 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.

I.3.3.5. 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 définie comme étant le rapport entre la résistance R_0 dans l'air pur et la résistance R en présence d'une certaine concentration de gaz dans l'air. Elle dépend généralement de la concentration de gaz.

b- Rapidité (temps de réponse) :

Le temps de réponse est le temps nécessaire à l'appareil de mesure pour qu'il se mette en équilibre avec le phénomène étudié.

La connaissance du temps de réponse d'un capteur est un élément essentiel lors de son fonctionnement.

c- Sélectivité :

La sélectivité est la capacité d'un capteur à répondre aux différents gaz. On cherche généralement à optimiser la sélectivité, en dopant le matériau à l'aide d'un catalyseur spécifique, par exemple le Pt augmentera la sensibilité (et donc la sélectivité) pour CO [96], le Pd sera utilisé pour H_2 [97], etc.

d- Stabilité :

La stabilité des capteurs à base de semi-conducteurs est en même temps le paramètre important et difficile à contrôler.

Afin de résumer les caractéristiques d'un bon détecteur de gaz, on mentionnera la règle connue des six « S » des détecteurs :

Sensibilité (Sensibility), Sélectivité (Selectivity), réponse rapide (Speed of response), Stabilité (Stability), la taille/la forme (Size/Shape) et le coût (\$/cost).

CHAPITRE II :
MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

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

Produit	Pureté	Fabriquant
Trichloroéthylène	99%	Fisher Chemicals
Acétone	99,9%	Fisher Chemicals
Ethanol	99,8%	Riedel-de Haen
Acide fluorhydrique (HF)	10%, 40%	Riedel-de Haen
Pyrrole	98%	Aldrich
Acétonitrile	99,5%	Merk KGaA
Tetrabutyl-ammonium tetrafluoroborate (C ₁₆ H ₃₆ BF ₄ N)	99%	Aldrich

II.2. Préparation du substrat :

II.2.1. Dégraissage des échantillons :

Les substrats de silicium monocristallin utilisés sont d'une épaisseur de 525µm, 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 Ω.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 surfaces des échantillons découpés à l'aide d'une pointe en diamant dans le but d'avoir un carré de 1 cm².

- 1- Trichloroéthylène chauffé à 40 °C pendant 15 min.

- 2- Acétone chauffée à 40 °C pendant 5min.
- 3- Ethanol chauffé à 40 °C 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.2.2. Anodisation électrochimique :

II.2.2.1. Dispositif de réalisation :

- **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, elle résiste 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 cm². Dans cette configuration, le substrat de silicium constitue l'anode. La cathode est une électrode en platine inattaquable par l'HF.

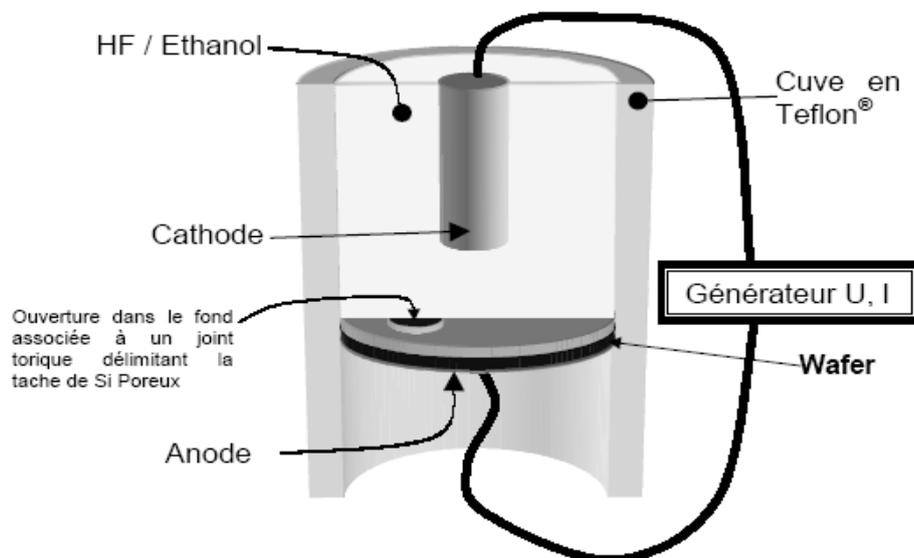


Figure II.1 : Schéma d'une cellule d'anodisation simple.

• 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.

▪ **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, le schéma ci-dessous représente le montage effectué :

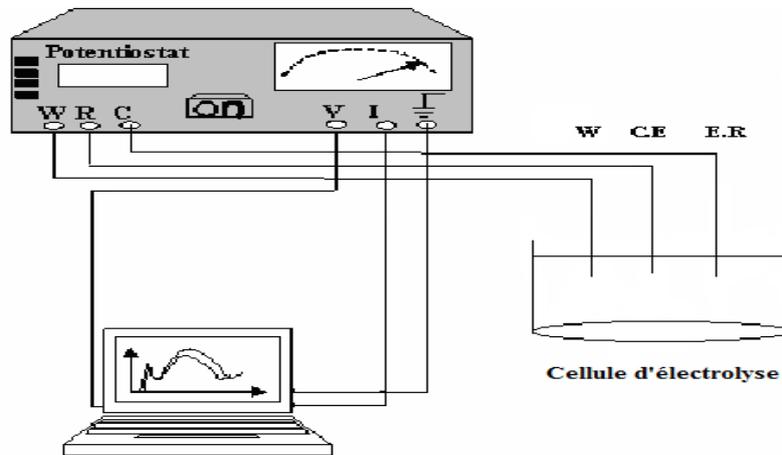


Figure II.2: Schéma du montage expérimental utilisé pour la dissolution anodique.

II.2.2.2. Mode opératoire :

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 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 surfaces.

La face arrière de l'échantillon est rincée 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.3. Modification de la surface du SiP :

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

Les expériences électrochimiques effectuées dans cette partie du travail, ont été réalisées en utilisant un potentiostat EG&G Princeton Applied Research modèle 362 représenté sur la figure II.3. L'échantillon est monté sur la même cellule électrochimique précédente en assurant un milieu humide dans le but d'éviter la formation de fractures dans les couches poreuses et assurer une croissance à l'intérieur des pores profonds comme suggéré dans le travail de Sharma et al. [98]. La surface projetée 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 tetrabutylammonium tetrafluoroborate $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{N}$.



Figure II.3 : Potentiostat.

Des expériences semblables ont été conduites par Tietje-Girault et al. [99] dans du $\text{Bu}_4\text{BF}_4\text{N}$ et l' $\text{Et}_4\text{BF}_4\text{N}$ et ont montré des diagrammes voltammétriques très similaires, suggérant que

l'ion du tetra-alkylammonium tetrafluoroborate 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 [99].

Notons aussi que Zhou et al. [100] 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.

Aussi, l'influence de la vitesse de balayage a été présentée par Tietje-Girault et al. [99] dans leur étude de l'électropolymérisation du pyrrole à 0,01M par la voltammétrie cyclique sur une électrode de platine.

Ce travail a montré que les pics d'oxydation se déplacent vers des potentiels positifs avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

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. [101] 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. [102] ont trouvé que la meilleure méthode pour améliorer l'adhésion du polypyrrole sur une électrode en or était une couche épaisse d'or galvanisée qui a prolongé la durée de vie de l'interface.

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.

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

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

Avant de placer l'échantillon à 300 °C, nous l'avons introduit dans un appareil UV/Ozone «UVO Cleaner, model 42220» pendant quelques minutes pour nettoyer la surface.

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

II.4. Caractérisations :

II.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est l'une des techniques les plus répandues dans l'identification et l'analyse des polymères et éventuellement leur dépôt sur les semi-conducteurs [103]. Cette technique permet d'identifier le comportement et les mouvements des macromolécules et la compréhension des mécanismes interfaciaux.

L'association « polymère - métal » est exprimée qualitativement par l'apparition de nouvelles bandes ou bien le déplacement ou l'élargissement des bandes initiales appartenant aux spectres des constituants purs. Aussi, la méthode de déconvolution des bandes est utilisée afin d'estimer les interactions spécifiques développées après le dépôt.

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 (figure II.4). Les mesures sont effectuées en mode de transmission dans la région du moyen infrarouge 4000-400 cm^{-1} avec une résolution de 4 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 (GRAMS 386).



Figure II.4 : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.

II.4.2. Microscope électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) occupe une place privilégiée dans le domaine de la caractérisation microstructurale des matériaux. Elle permet de donner des renseignements sur l'échantillon relatifs à la morphologie et à la répartition des constituants mais aussi des informations cristallographiques et compositionnelles [104].

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 (figure II.5).



Figure II.5 : Microscope électronique à balayage couplé à un analyseur élémentaire EDX.

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 illustré sur la figure II.6 afin d'effectuer les mesures.



Figure II.6 : Dispositif de mesure de la résistivité.

II.5. Caractérisations électriques du capteur :

La figure II.7 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.

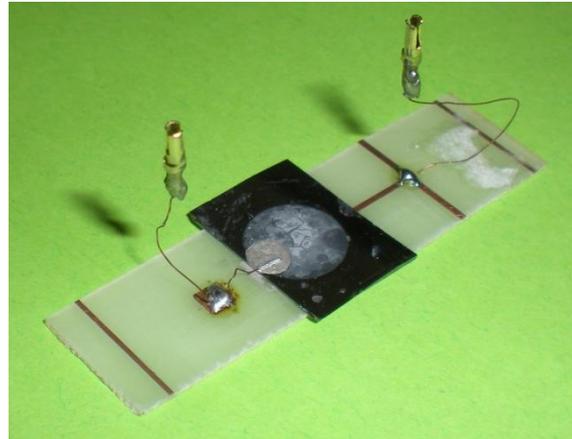


Figure II.7 : Structure utilisée pour la détection.

Les caractérisations électriques courants-tension $I(V)$ et courant-temps $I(t)$ ont été mesurées dans des environnements différents (dioxyde de carbone et fumée de cigarette) contrôlés 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.8.

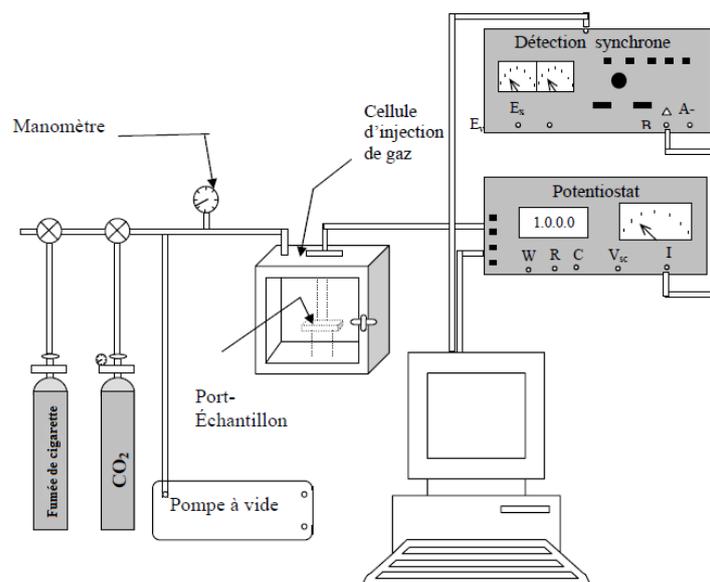


Figure II. 8 : Schéma du dispositif expérimental utilisé.

CHAPITRE III :
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

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. Caractérisation 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 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 [105].

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⁻¹.

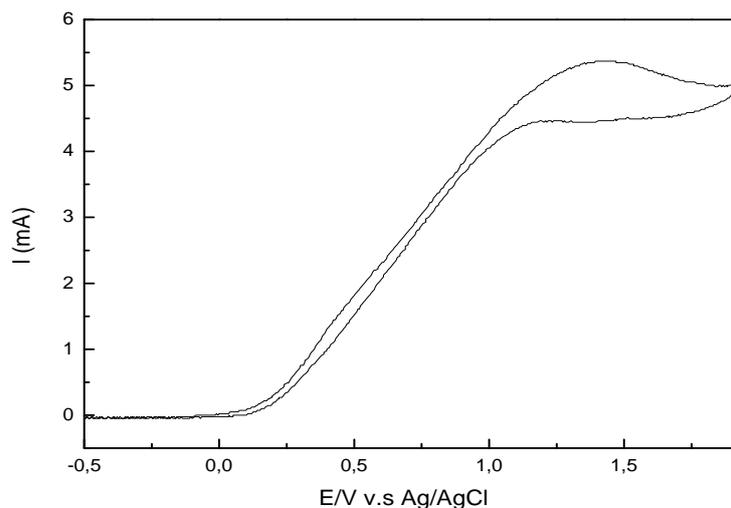


Figure III.1 : Voltammogramme cyclique du pyrrole 0,05 M sur du silicium poreux (SiP) à une vitesse de balayage de 0.01 V s^{-1} .

Lors du premier scan, un pic apparaît à 1,30 V vs Ag/AgCl 0,001M 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 croit à partir de cette interface.

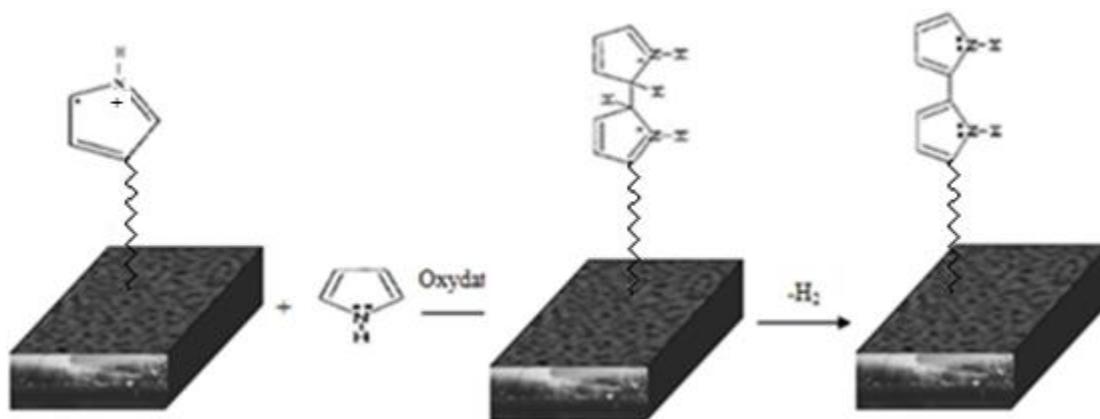


Figure III.2. Mécanisme de polymérisation du polypyrrole sur le SiP.

Une étude similaire menée par FABRE et al. [105] a montré un pic 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).

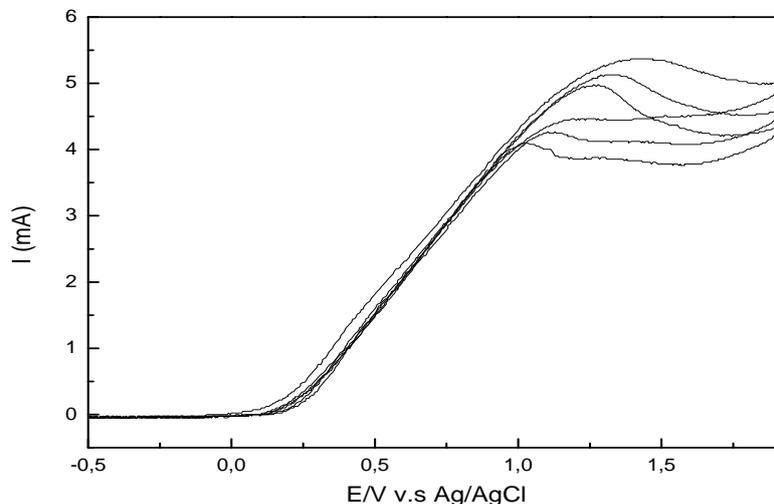


Figure III.3 : Les trois premiers voltammogrammes cycliques du pyrrole 0,05 M sur du SiP à une vitesse de balayage de $0,1V s^{-1}$.

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. [106] 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 :

Afin de stabiliser la couche poreuse et dans le but d'avoir un greffage chimique stable, nous avons choisi d'oxyder l'interface 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⁻¹ de tetrabutylammonium tetrafluoroborate (C₁₆H₃₆BF₄N) 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⁻¹.

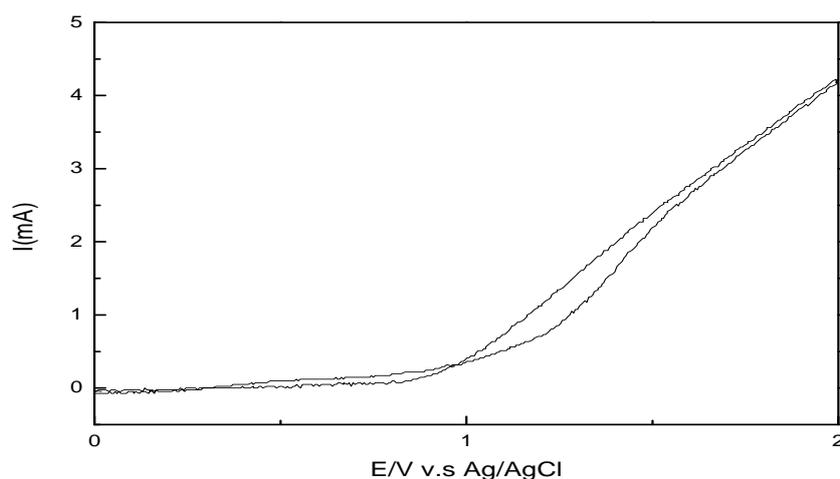


Figure III.4 : Voltammogramme cyclique du pyrrole 0,05 M sur le SiP Oxydé à une vitesse de balayage de 0,1V s⁻¹.

Nous observons un pic 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 C₁₆H₃₆BF₄N, pour des concentrations différentes à savoir 0,01, 0,05 et 0,1 M.

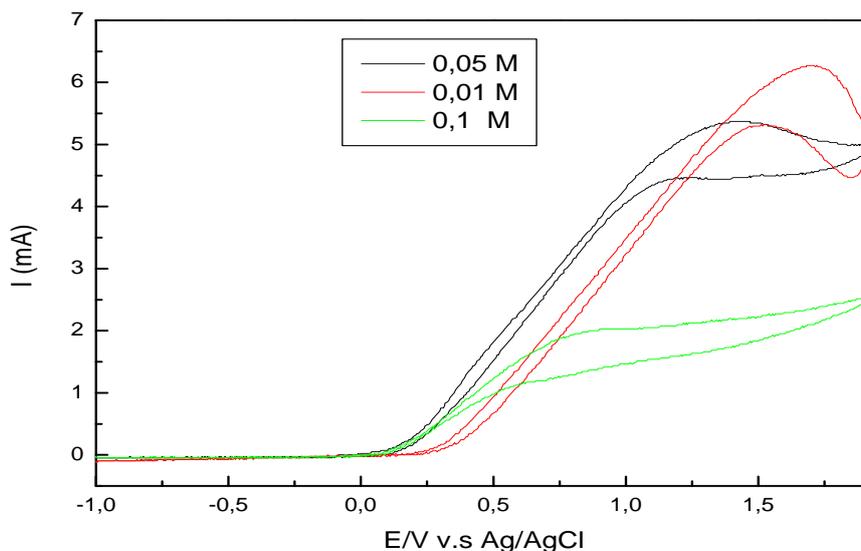


Figure III.5 : Voltammogrammes cycliques du pyrrole sur le SiP à une vitesse de balayage de $0,01 \text{ V s}^{-1}$. Concentrations du pyrrole : 0,01, 0,05 et 0,1 M.

On note que plus la concentration du monomère est élevée, plus rapide est la réaction d'oxydation du pyrrole sur l'interface substrat/solution d'électrolyse, et moins grande est l'intensité du courant correspondant au potentiel du début de l'électropolymérisation [107].

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 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison Si-O [108], l'oxygène est présent dans les sites interstitiels du réseau cristallin du silicium.

Un autre pic plus intense autour de 611 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons Si-Si [108].

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 [109].

Le silicium poreux est mis en évidence par les vibrations d'élongation des liaisons SiH, SiH₂, SiH₃ respectivement à $2087, 2114, 2137 \text{ cm}^{-1}$, [109,110].

On note les vibrations de déformation de la liaison SiH₂ à 908 cm^{-1} (mode balancement), à 664 cm^{-1} (mode torsion) et à 511 cm^{-1} (mode rotation).

Les vibrations de déformation de la liaison Si-H apparaissent à 630 cm^{-1} (mode balancement). Les pics de faibles intensités à 809 cm^{-1} et 784 cm^{-1} correspondent également à des vibrations de déformation de cette liaison [110].

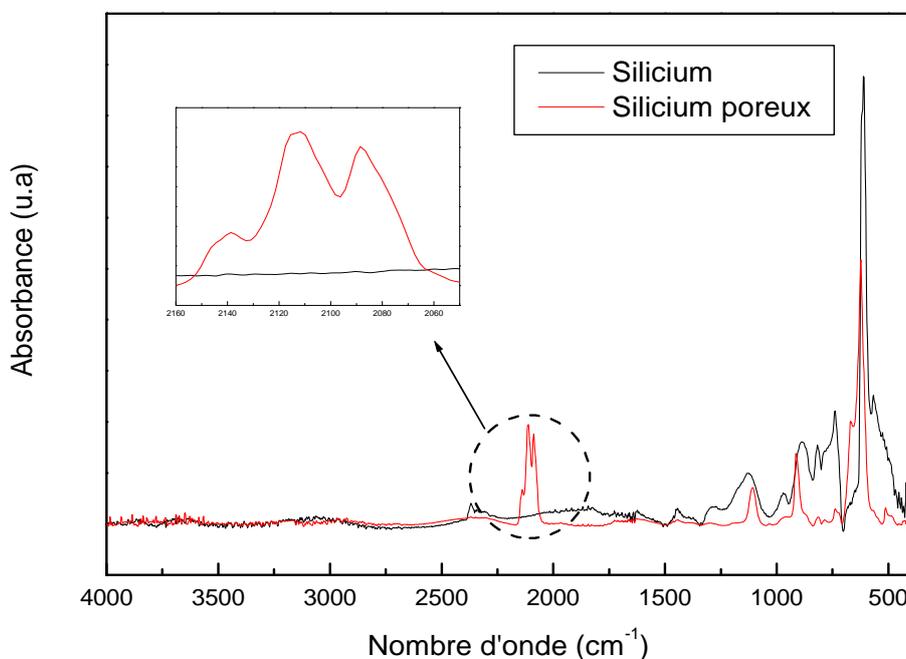


Figure III.6 : Spectre FTIR du silicium et du silicium poreux.

L'intensité des bandes caractérisant les liaisons Si-H, SiH₂, SiH₃, augmente avec le temps d'anodisation, ce qui confirme que la dissolution du Si dans l'HF progresse au cours du temps [111].

Aussi, l'intensité des bandes correspondant aux liaisons SiH, SiH₂, SiH₃ augmente avec la densité de courant d'anodisation, ceci est dû à l'augmentation de la surface spécifique du silicium poreux [111].

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 $(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_n$ 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) .

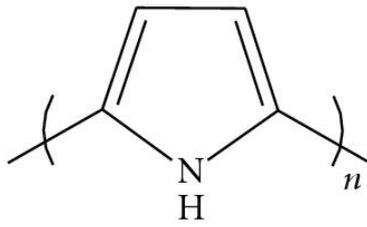


Figure III.7 : Schéma de la structure du polypyrrole [112].

Les principales bandes caractéristiques du Ppy identifiées dans la littérature et confirmées dans la figure III.11 sont regroupées dans le tableau III.1.

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

Bandes caractéristiques	Attributions
760 cm ⁻¹ , 700 cm ⁻¹ et 540 cm ⁻¹	Trois bandes attribuées aux vibrations de déformation hors du plan des groupements =C-H aromatiques [113].
1035 cm ⁻¹ et 759 cm ⁻¹	Une bande correspondant aux vibrations de déformation dans le plan de la liaison N-H [114]
1099 cm ⁻¹	Vibrations d'élongation asymétriques des liaisons C-O-C [115].
1180 cm ⁻¹	Vibrations d'élongation de la liaison C=N [114].
1310 cm ⁻¹ , 1223 cm ⁻¹	Faibles pics correspondants aux vibrations d'élongation et de déformation confondues de la liaison C-N [114].
1280 cm ⁻¹ , 1370 cm ⁻¹	Vibrations d'élongation C-C dans le cycle du pyrrole [116].
1636 cm ⁻¹ , 1583 cm ⁻¹ , 1490 cm ⁻¹ et 1450 cm ⁻¹	Quatre bandes caractéristiques des vibrations des groupements C=C [113].
1440 cm ⁻¹	Vibrations d'élongation des liaisons C-C [114].
2870 cm ⁻¹ , 2965 cm ⁻¹	Des pics attribués aux vibrations d'élongations des liaisons C-H [117].
1705 cm ⁻¹	Vibrations de la liaison C=O [116].
1650 cm ⁻¹ , 1750 cm ⁻¹	Vibrations d'élongation de la liaison C-O [115].

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

Dans cette partie, les spectres obtenus sont ceux de la structure (polypyrrole 0,05 M / silicium poreux). 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^{er} domaine (2750-3100) cm⁻¹ :

La figure III.8 illustre le spectre FT-IR du silicium poreux avant et après greffage avec du polypyrrole dans le domaine (2750-3100) cm⁻¹.

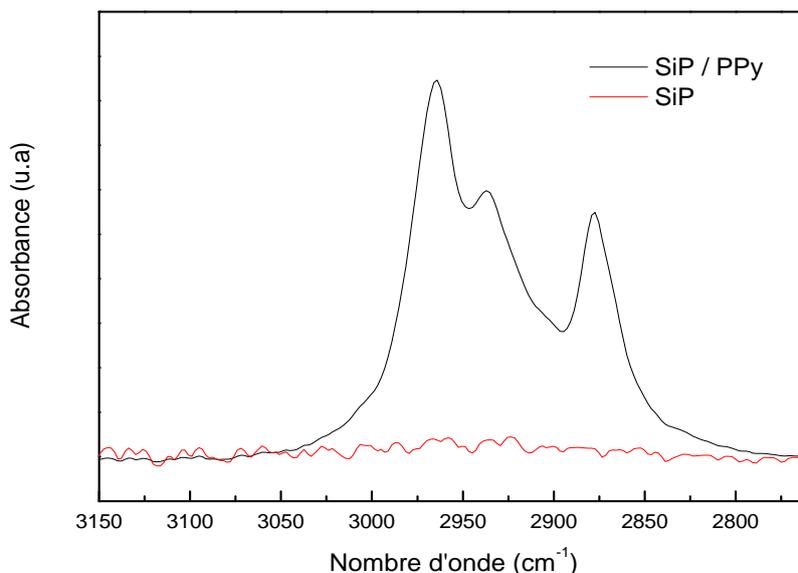


Figure III.8 : Spectre FTIR avant et après greffage dans le domaine (2750-3100) cm^{-1} .

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 CH_2 , localisés à 2970 cm^{-1} , 2948 cm^{-1} et à 2870 cm^{-1} [118]. Ceci confirme la présence des groupements alkyles du polymère sur la surface de notre substrat.

2^{ème} domaine (2000-2200) cm^{-1} :

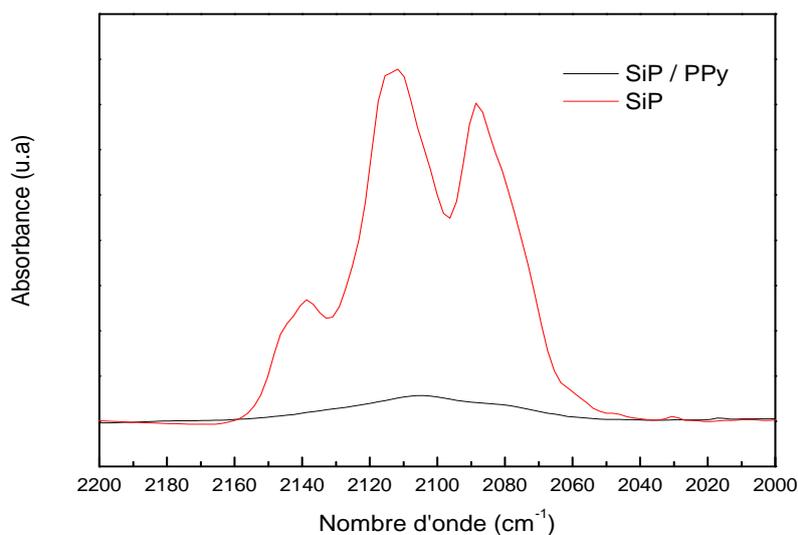


Figure III.9 : Spectre FTIR avant et après greffage dans le domaine (2000-2200) cm^{-1} .

Dans ce domaine, nous notons l'atténuation de l'intensité des trois principales bandes représentées dans le spectre du silicium poreux avant greffage situées à 2114cm^{-1} , 2087cm^{-1} et 2137cm^{-1} relatives aux bandes de vibrations d'élongation de la liaison Si-H_x ($x=1,2$ et 3). Ceci confirme que le silicium forme d'autres liaisons que la liaison Si-H_x , dans notre cas c'est des liaisons Si-O qui sont formées.

3^{ème} domaine (1200-1760) cm^{-1} :

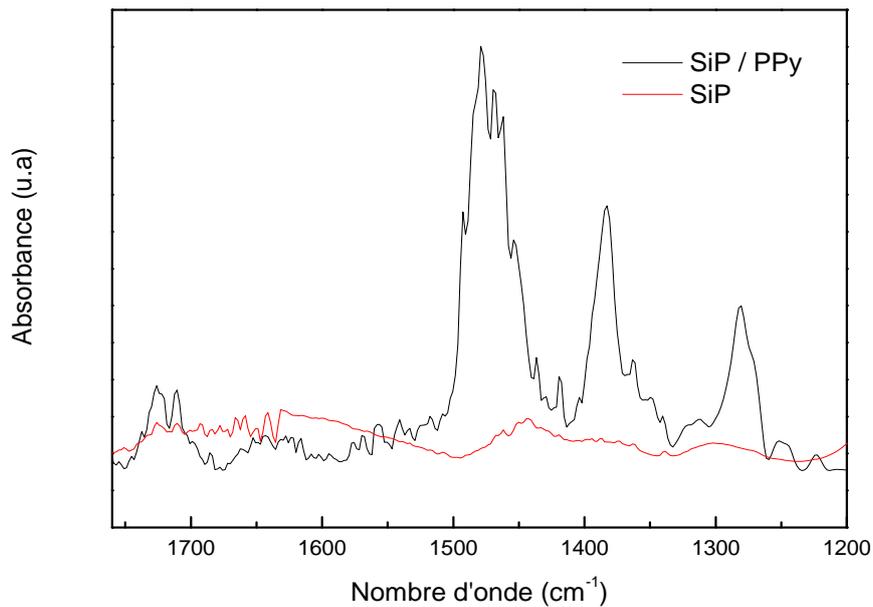


Figure III.10 : Spectre FTIR avant et après greffage dans le domaine (1200-1760) cm^{-1} .

Nous notons dans la figure III.10 différentes bandes caractéristiques du polypyrrole, citées ci dessous:

- Les pics situés à 1636cm^{-1} , 1540cm^{-1} , 1491cm^{-1} et 1456cm^{-1} sont attribués aux principales vibrations du cycle du pyrrole [119].
- A 1480cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation « mode cisaillement » de la liaison CH_2 .
- A 1280cm^{-1} et 1370cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C-C dans le cycle du pyrrole [116].
- Un petit pic autour de 1625cm^{-1} , correspondant à la vibration de déformation en mode cisaillement de la liaison N-H [120].

- Quelques auteurs attribuent la bande située à 1709 cm^{-1} à la vibration d'élongation des carbonyles C=O fixés en position β dans quelques cycles du pyrrole et résultant de la suroxydation lumineuse du polymère [116].
- Faibles pics à 1310 cm^{-1} , 1223 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation et de déformation confondues de la liaison C-N [114].

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

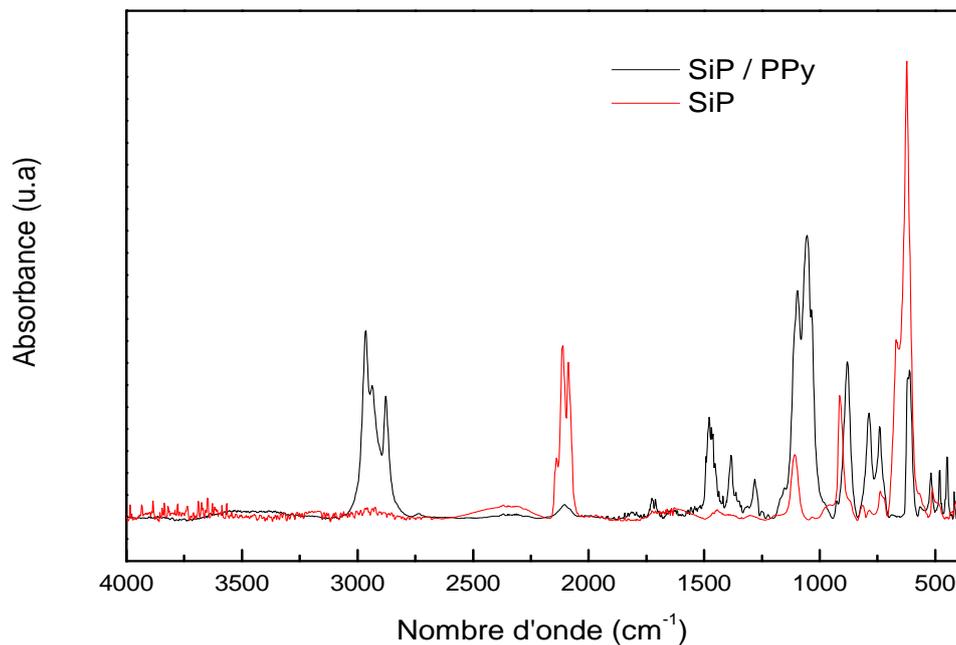


Figure III.11 : Spectre FTIR dans le domaine $(400-4000)\text{ cm}^{-1}$.

D'autres bandes sont à signaler telles que la bande à 1093 cm^{-1} attribuée selon le 'Polymer Data Handbook' aux vibrations d'élongation symétriques des liaisons C-O-C à [115].

- Une bande à 1035 cm^{-1} et 759 cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation dans le plan de la liaison N-H [114]
- Vibrations d'élongation de la liaison C=N à 1180 cm^{-1} [114].

Notons aussi l'intensité importante du pic enregistré aux environs de 1100 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.

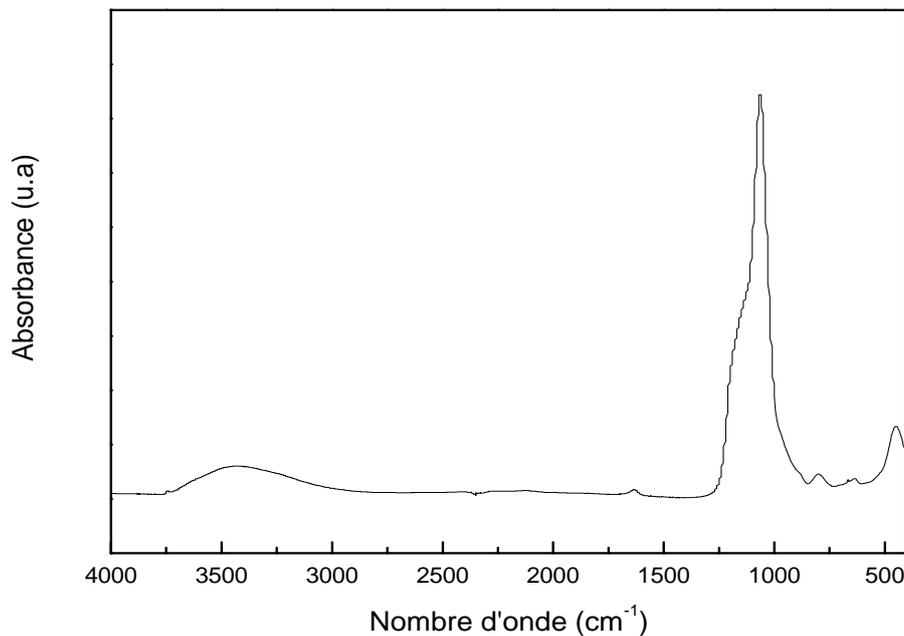


Figure III.12 : Spectre FTIR du silicium poreux oxydé.

Nous notons ainsi la disparition des pics due aux vibrations des liaisons Si-H_x et l'apparition d'une large bande entre 2940 et 3670 cm⁻¹ attribuable à la vibration d'élongation des liaisons O-H et SiO-H.

- Un pic à 1630 cm⁻¹, correspondant à la vibration de la liaison O-H de l'eau.
- Une bande de vibration importante de la liaison Si-O [121] contenant la vibration d'élongation du mode symétrique et antisymétrique de la liaison Si-O-Si à 1073 cm⁻¹ et 1169 cm⁻¹ respectivement et la vibration d'élongation de SiO₂ à 1069 cm⁻¹.
- Un pic à 800 cm⁻¹ qui correspond à la vibration d'élongation de Si-OH
- Un pic à 464 cm⁻¹ attribué à la vibration de déformation de SiO₂

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

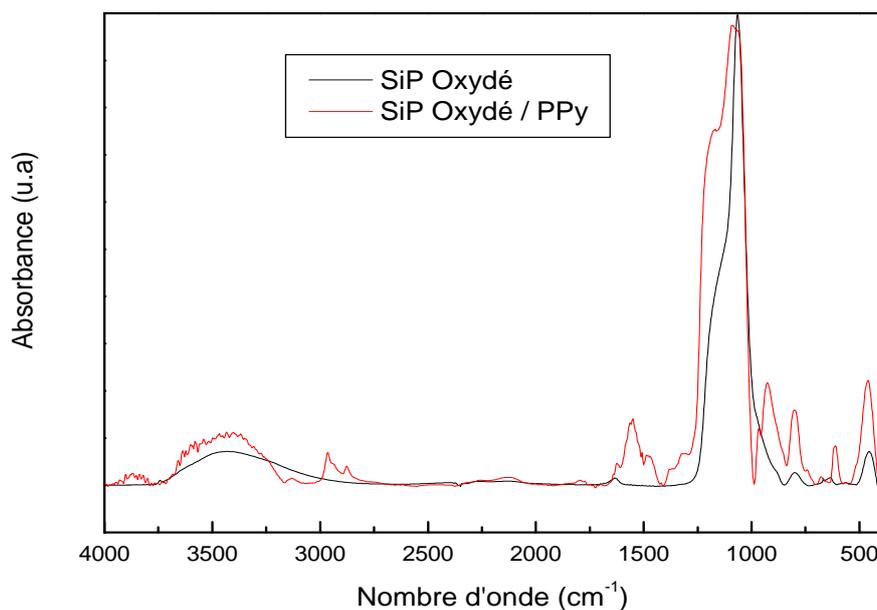


Figure III.13 : Spectre FTIR du SiP oxydé avant et après greffage.

Dans la figure III.13, nous observons l'apparition de deux pics de faibles intensités à 2960cm^{-1} et à 2877cm^{-1} attribués aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison CH_2 .

- Le pic à 1545cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{C}$.
- Le pic à 1640cm^{-1} correspond aussi à la vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{O}$.
- Le pic à 1480cm^{-1} , correspondant à la vibration de déformation mode cisaillement de CH_2 .
- Un petit pic autour de 1623cm^{-1} , correspondant à la vibration de déformation en mode cisaillement de la liaison N-H [120].
- Les pics des vibrations du cycle aromatique apparaissent autour de 1630 , 1615 , 1542 , 1496cm^{-1} .
- Un pic à 1093 attribué aux vibrations d'élongation symétriques des liaisons C-O-C [115].
- Quatre bandes caractéristiques des vibrations des groupements $\text{C}=\text{C}$ à 1491cm^{-1} , 1555cm^{-1} , 1630cm^{-1} et 1452cm^{-1} [113].
- Un petit pic autour de 795cm^{-1} , correspondant à la vibration de déformation mode rotation de la liaison N-H .
- Un pic à 1140cm^{-1} , correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C-N .
- Un pic à 953cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation du cycle aromatique.

- Un petit pic à 680 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation C-N et vibration de déformation du groupement =C-H.
- Le pic à 1290 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 :

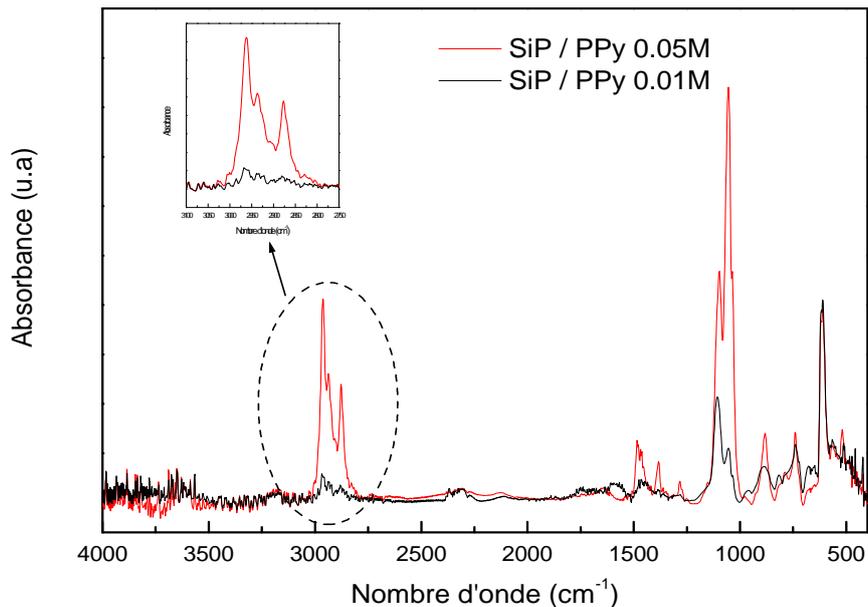


Figure III.14 : Spectre FTIR du SiP/PPy 0,05M et 0,01M.

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.

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 mA/cm^2 , pendant 5 min.

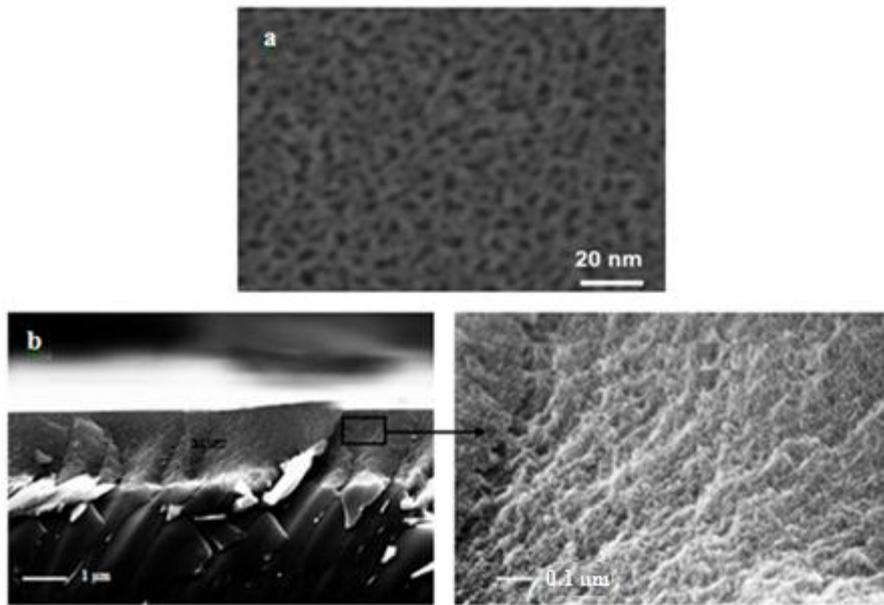


Figure III.15 : a. Observation au MEB de la surface du silicium poreux

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 μm (figure III.15.b).

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 [118] 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 de PPy à savoir 1 μm (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.

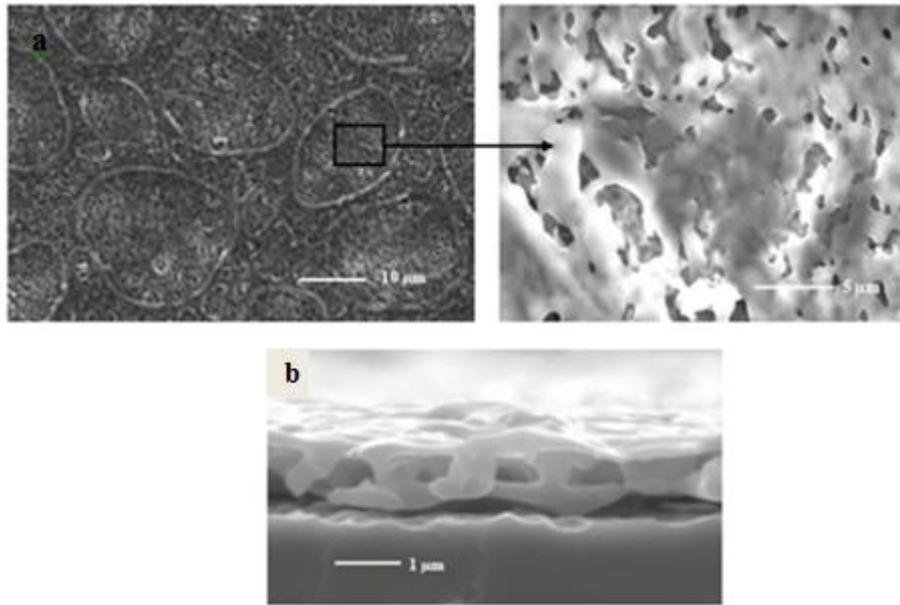


Figure III. 16 : a. Observation au MEB de la surface de la structure SiP/PPy.

b. Coupe transversale de la structure SiP / PPy.

Le problème d'adhérence du PPy a été traité à plusieurs reprises par d'autres chercheurs [101, 122] 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 0,01 M et 0,05 M. Aussi, FABRE et al. [105] 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:

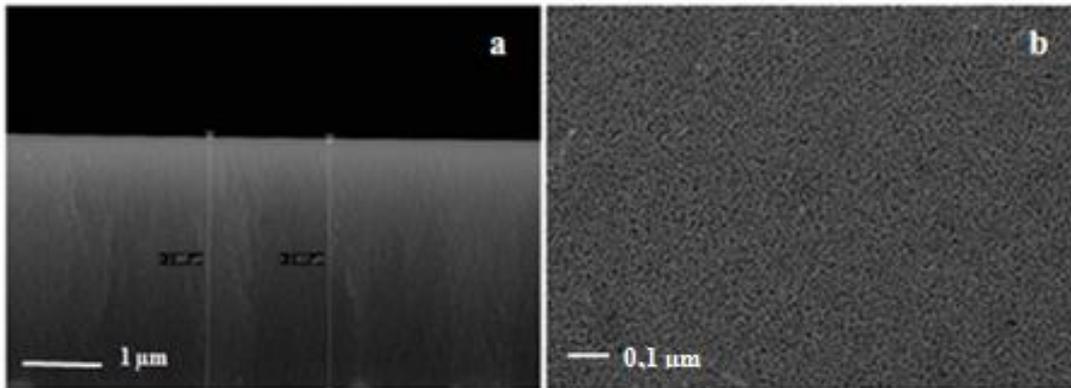


Figure III.17 : a. Observation au MEB d'une coupe transversale du SiP oxydé
b. Surface du SiP oxydé.

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

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⁻¹.

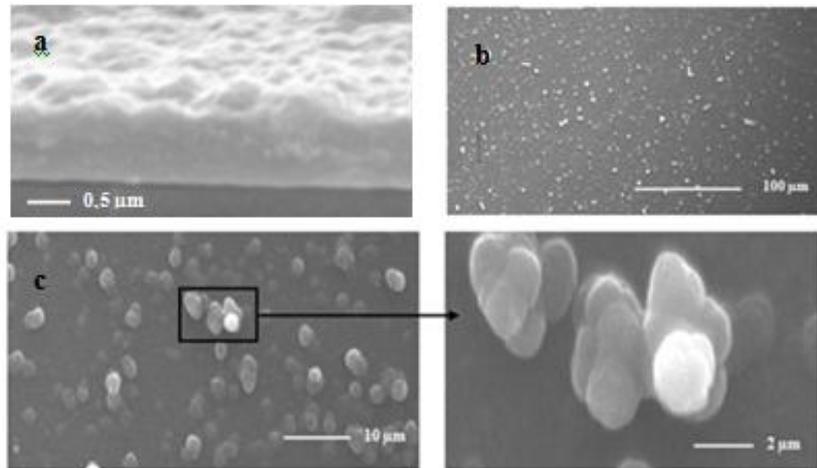


Figure III.18 : a. Observation au MEB d'une coupe transversale du SiP oxydé/PPy.

b. Surface de la structure SiP oxydé/PPy.

Le film de PPy obtenu sous ces conditions est homogène de 1 μm d'épaisseur (figure III.18.a), et est caractérisé par des agrégats globulaires de tailles variables (figure III.18.c) Cette structure nodulaire a également été obtenue par Et Taouil et al. [123] lors de l'électropolymérisation du pyrrole sous irradiation par ultrasons et Martins et al. [116] 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.

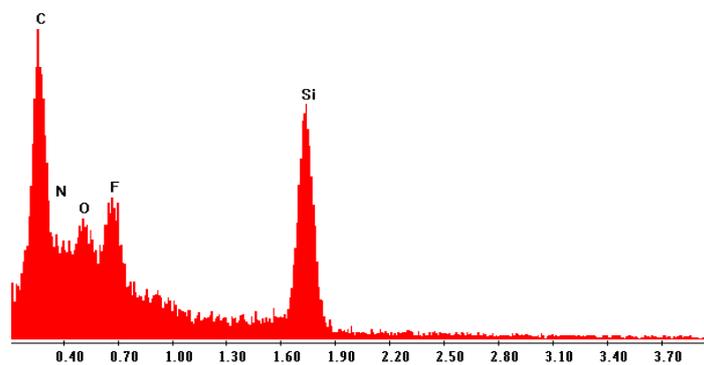


Figure III.19 : Analyse EDX de la surface SiP oxydé/PPy.

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.

Notons aussi la présence de l'oxygène dû à l'oxyde de silicium, de l'azote provenant du pyrrole mais aussi du fluor résultant du sel porteur tetrabutylammonium tetrafluoroborate utilisé lors de l'électropolymérisation du pyrrole. 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 Ω avec une épaisseur de la couche déposée estimée à 1 μm (figure III.16), nous obtenons une résistivité de 16,68 $\Omega\cdot\text{cm}$, la conductivité est donc de **5,99 10^{-2} S.cm $^{-1}$** .

Par contre, pour le polypyrrole greffé sur du silicium poreux oxydé nous obtenons une conductivité de **4,49 S.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. Conclusion partielle :

En accordant les résultats FTIR, MEB, EDX et la mesure de conductivité, nous pouvons conclure que le greffage électrochimique du polypyrrole est réalisé de manière covalente sur la surface de la structure SiP oxydé / PPy.

La voltammétrie cyclique quant à elle confirme l'oxydation et donc la polymérisation du pyrrole sur la surface du silicium poreux oxydé et non oxydé.

III.6. Application des structures SiP/PPy et SiP oxydé/PPy comme capteurs de gaz:

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

III.6.1. Caractérisations électriques de la structure SiP/PPy :

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

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.

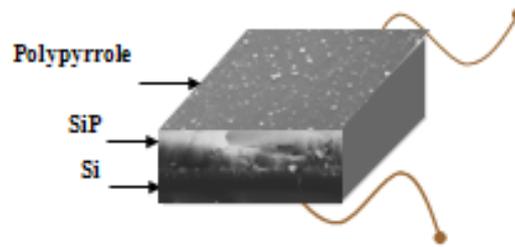


Figure III.20. Schéma de la structure utilisée lors de la détection.

III.6.1.1. Caractérisation courant-tension I(V) :

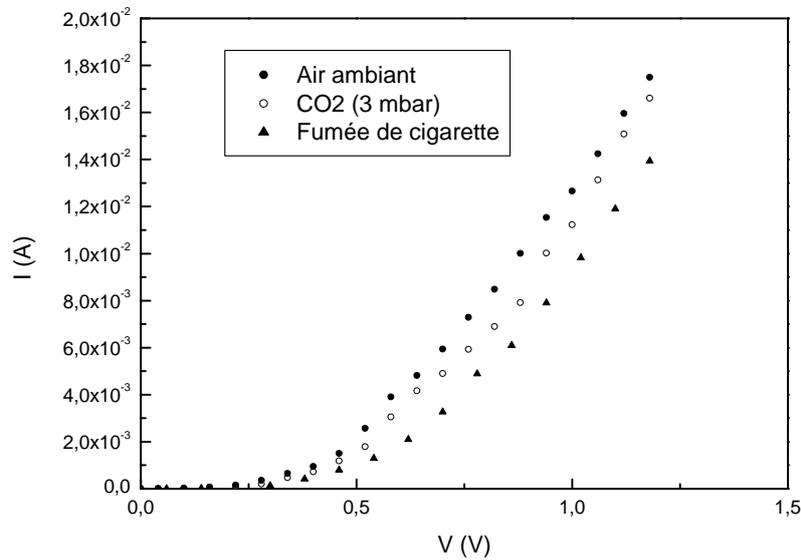


Figure III. 21 : Caractérisation I(V) de la structure SiP/PPy.

La figure II.21, montre la variation de courant en fonction du potentiel de la structure SiP/PPy et cela au contact du CO₂ et de la fumée de cigarette.

▪ **Sensibilité :**

Nous rappelons que la sensibilité est exprimée comme étant la variation relative du courant, elle est calculée comme suit [124,125] :

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

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

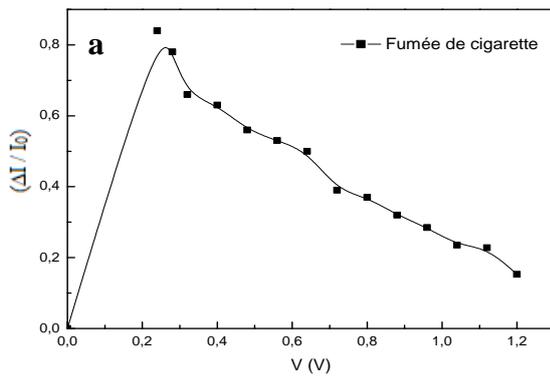


Figure III.22.a: Sensibilité de la structure SiP/PPy à la fumée de cigarette.

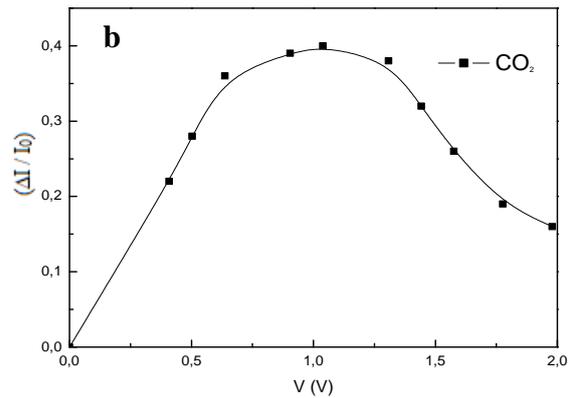


Figure III.22. b: Sensibilité de la structure SiP/PPy au CO₂.

Le maximum de sensibilité de la structure SiP/PPy au contact de 300 ppm de CO₂ 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.22). 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.6.1.2. Caractérisation courant-temps I (t) :

Afin de réaliser cette manipulation, nous avons utilisé le même dispositif décrit dans le chapitre précédent. La notation 'CO₂ On' correspond au moment de l'injection du gaz et 'CO₂ Off' correspond au dégazage de celui-ci.

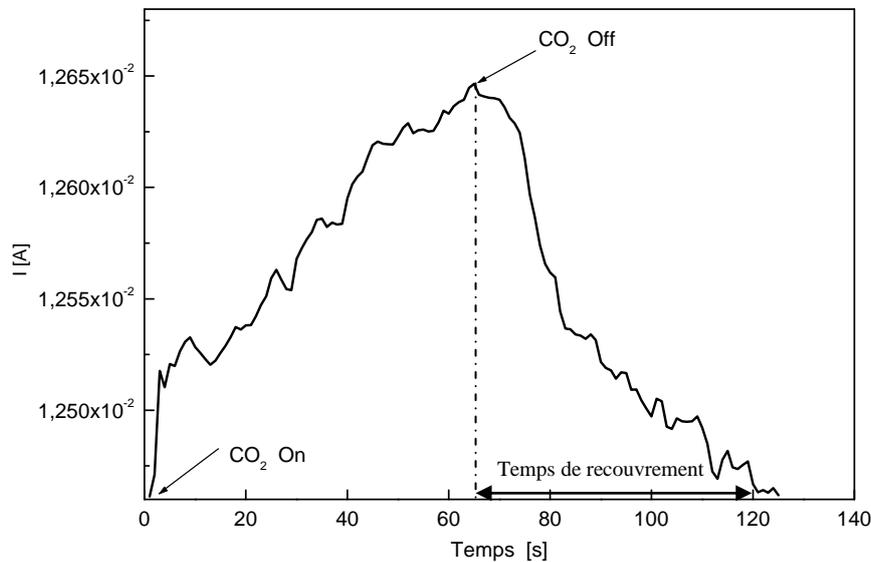


Figure III.23 : Caractérisation $I(t)$ de la structure SiP/PPy.

▪ **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, 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.23, 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.6.2. Caractérisations électriques de la structure SiP oxydé/PPy :

III.6.2.1 Caractérisation courant-tension I (V) :

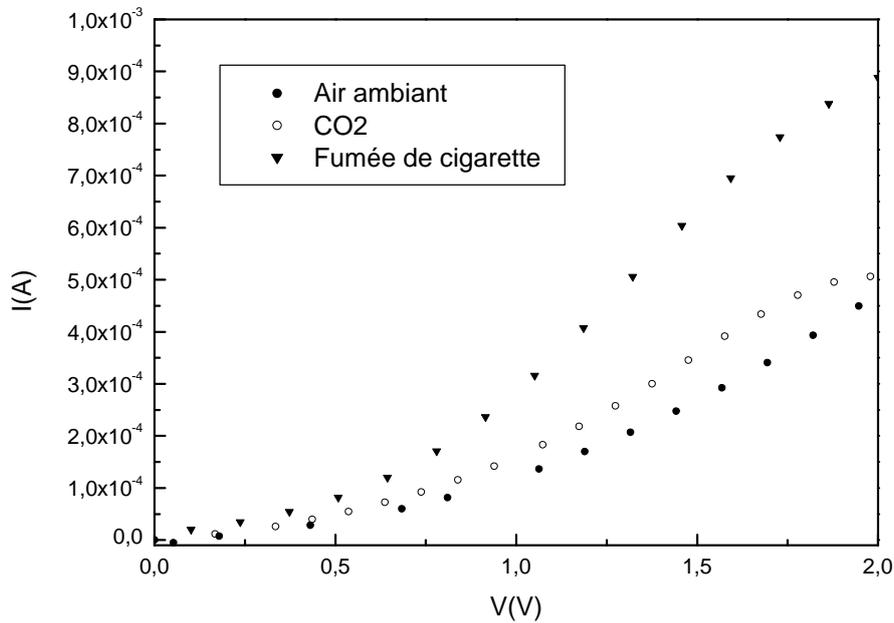


Figure III. 24 : Caractérisation I (V) de la structure SiP oxydé / PPy.

De la figure III.24, nous observons un effet inverse par rapport à la structure SiP/PPy où la variation de courant est positive, 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 [126].

▪ **Sensibilité :**

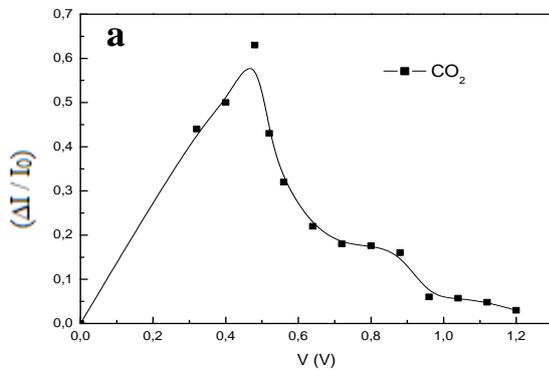


Figure III. 25.a: Sensibilité de la structure SiP oxydé/PPy au CO₂.

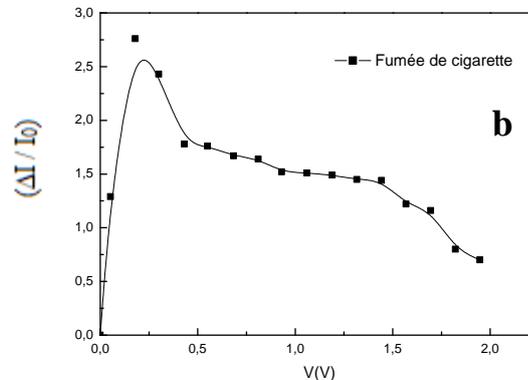


Figure III. 25.b: Sensibilité de la structure SiP oxydé/PPy à la fumée de cigarette.

Le maximum de sensibilité pour la structure SiP oxydé / PPy au contact de 300 ppm de CO₂ 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.

Dans ce cas aussi, on note que la sensibilité est plus importante pour la fumée de cigarette que pour le CO₂.

III.6.2.2. Caractérisation I (t) :

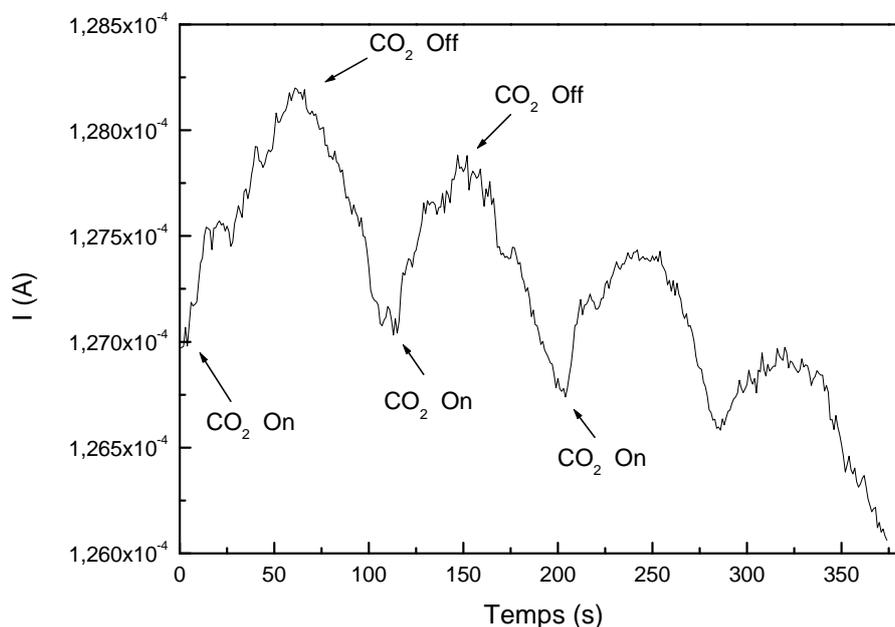


Figure III.26 : Caractérisation I (t) de la structure SiP oxydé/PPy.

▪ Temps de réponse :

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.

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

Nous remarquons que l'intensité de la réponse diminue laissant penser que les pores sont saturés et ont besoin de plus de temps pour donner une meilleure réponse.

Le temps de recouvrement pour le capteur SiP oxydé /PPy est estimé à 54 secondes.

▪ **Conclusion partielle :**

Les deux structures hybrides réalisées présentent, pour de faibles tensions, un maximum de sensibilité, ce qui indique une faible consommation de ces capteurs.

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.

Notons l'avantage majeur de ces hétérostructures 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.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

Les capteurs de gaz font l'objet de recherches intenses depuis de nombreuses années. 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 contexte, le présent travail est consacré à l'étude et l'élaboration d'une structure hybride SiP / PPy obtenue par voie électrochimique. Pour ce faire, différentes techniques d'analyses ont été utilisées.

De prime abord, l'analyse FTIR a permis de mettre en évidence le dépôt du PPy sur le silicium poreux et non pas son greffage covalent en raison de son adhérence médiocre vis-à-vis de ce dernier, ceci a été confirmé par les images MEB.

Dans cette optique, nous avons songé à une oxydation thermique pour stabiliser la couche poreuse et de ce fait améliorer l'adhérence du PPy.

Nous avons observé un greffage covalent lors de l'électropolymérisation du pyrrole sur la surface du silicium poreux oxydé.

Une fois les deux structures obtenues et leurs conductivités électriques démontrées en utilisant la méthode des quatre pointes, nous avons mené une série de caractérisations électriques courants-tension $I(V)$ et courant-temps $I(t)$ dans des environnements différents et nous avons noté :

- Les deux structures 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 SiP oxydé/PPy.

L'ensemble des résultats obtenus permet de formuler les conclusions suivantes :

- Le lien covalent dans un système hybride entre le composant inorganique (le silicium poreux) et le composant organique (le polypyrrole) paraît essentiel pour les capteurs, car il permet une amélioration du transfert de charge interfacial assurant une continuité dans le mécanisme de conduction.

- L'oxydation thermique de la surface du silicium poreux s'est avérée un paramètre déterminant dans la stabilité du capteur.

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'autres espèces en plus du polypyrrole dans le but d'améliorer la sensibilité et la stabilité de notre capteur.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. Edition John Wiley and Sons, New York, (1981).
- [2] A. Uhlir. *Electronics Shaping of Germanium and Silicon*. *Bell Syst. Tech. J.*, (1956), 35, 333-346.
- [3] D. R. Turner. *Electropolishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions*. *Journal of Electrochemical Society*, (1958), 105, 402-408.
- [4] R. Memming, G. Schwandt, *Potential distribution and formation of surface states at the silicon-electrolyte interface*, *Surface Science*, (1966), 4109, 97-110.
- [5] M. J. J. Theunissen. *Etch channel formation during anodic dissolution of n- type silicon in aqueous hydrofluoric acid*. *J. Electrochem.Soc*, (1972), 119, 351-360,
- [6] K. Barla, R. Herino, and G. Bomchil. *Stress in oxidized porous silicon layers*. *Appl. Phys. Lett.*, (1986), 59, 439-441.
- [7] G. Bomchil, A. Halimaoui. and R. Herino. *Porous silicon: the material and its applications in silicon- on-insulator technologies*. *Appl. Surf. Sci.*, (1989), 41, 604-613.
- [8] L. T. Canham. *Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers*. *Appl. Phys. Lett.*, (1990), 57, 1046- 1048.
- [9] R. E. Hummel, A. Morrone, S. Chang. *The origin of photoluminescence in the silicon*. *J.Appl. Phys.*, (1993), 63, 2771- 2789.
- [10] D. Dimova-Malinovska, M. Sendova-Vassileva, N. Tzenov, M. Kamenova. *Preparation of thin silicon layers by stain etching*. *Thin solid films*, (1997), 12, 297-313.
- [11] R. L. Smith, S. D. Collins. *Porous silicon formation mechanisms*. *J. Appl. Phys.*, (1992), 71, 7-9.
- [12] V. Lehmann, U. Gösele. *Porous Silicon formation: a quantum wire effect*. *Applied Physics Letters*, (1991), 58, 856-858.
- [13] R. L. Smith, S. F. Chuang, S. D. Collins. *Porous silicon morphologies and formation mechanism*. *Sensors and Actuators*, (1990), 21, 825-829.
- [14] G. Lerondel. *Propagation de la lumière dans le silicium poreux. Application à la photonique*. Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier, Grenoble I, (1997).
- [15] S. Kivelson. *Electron hopping in a soliton band: Conduction in lightly doped (CH)_x*. *Phys. Rev*, (1982), 25, 3798-3821.

- [16] 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*, (1998), 315, 281- 285.
- [17] 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*, (1995), 28, 75-79.
- [18] F. Ronker, J. W. Schultze. Electrochemical aspect of porous silicon formation, *Journal of Porous Material*, (2000), 7, 11-16.
- [19] P. Vitanov, M. Delibasheva, E. Goranova, C. Angelov, V. Dimov. Structure and morphological studies of thin porous silicon Layers, (2000), 58, 351-357.
- [20] V. Lehman, H. Föll. Formation Mechanism and properties of Electrochemically etched trenches in n-Type Silicon. *Journal of Electrochemical Society*, (1990), 137, 653-659.
- [21] V. Lehman, F. Hofmann, F. Möller, U. Gruning. Porous Silicon: A surface effect. *Thin solid films*, (1995), 255, 20-22.
- [22] 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*, (2003), 48, 623-630.
- [23] M. Lipinski , P. Panek, E. Bel Towska, H. Czternastek. Reduction of surface reflectivity by using double porous silicon layers. *Materials Science and Engineering*, (2003), 101, 297-299.
- [24] M. Thönissen, M. G. Berger, R. Arens-Fischer, O. Glück, M. Krüger, H. Lüth. Illumination-assisted formation of porous silicon. (1996), *Thin Solid Films*, 276, 21-24.
- [25] 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*, (2002), 99, 57–66.
- [26] P. Y. Kan, T. G. Finstad. Oxidation of macroporous silicon for thick thermal insulation. *Materials Science and Engineering*, (2005), 118, 289-292.
- [27] S. Setzu. Réalisation et étude de structures a modulation d'indice optique en silicium poreux. Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier, Grenoble I, (1999).
- [28] 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*, (1997), 61, 415-420.
- [29] S. Quaoizala, Epitaxie en phase vapeur de silicium sur silicium mesoporeux pour report sur substrats économiques et application photovoltaïque bas coût, Thèse de doctorat. Institut National des sciences appliquées de Lyon, (2003).

- [30] V. Lehman, R. Stengl, A. Luigart, The morphology and electrochemical mechanism of mesoporous silicon. *Mat. Sci. & Eng.*, (2000), 69, 11-22.
- [31] S. M. Sze, *VLSI Technology*. Edition McGraw-Hill International, Singapore, (1988).
- [32] O. Bonnaud, C. Diaconescu, E. Chartier, S. Vermeulen, P. MÜNSTER, S. CAMPION, D. DANILOVIC, *Tutorial on Microelectronics Technology*, Rennes, (2007).
- [33] L. Pavesi. Porous Silicon Based Light Emitting Diodes: A Progress Report. *Phys. Stat. Sol.*, (1998), 165, 91-97.
- [34] Z. Gaburro, P. Bellutti, L. Pavesi. CMOS Fabrication of a light Emitting Diode Based on Silicon/Porous Silicon Heterojunction. *Phys. Stat. Sol.*, (2000), 182, 407-412.
- [35] K. Molnar, T. Mohacsy, M. Adam, I. Barsony. Porous silicon light emitting diodes-mechanisms in the operation. *Optical Materials*, (2001), 17, 111- 116.
- [36] C. Sanchez, F. Ribot. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, *New J.Chem.*, (1994), 18, 1007-1047.
- [37] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, C. R. Fincher, Y. W. Park. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, (1977), 39, 1098- 1101.
- [38] A. J. Attias. Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques. *Techniques de l'ingénieur*, E1862, (2002).
- [39] C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.*, (1986), 48, 183-187.
- [40] C. W. Tang and S. A. Van Slyke. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, (1987), 51, 913-915.
- [41] D. L. Wise, G. E. Wnek, D. J. Trantolo, T. M. Cooper, and J. D. Gresser. Polyanilines As Alternative Anticorrosion Materials: A Molecular Level Model of the Corrosion Inhibition Process" In: *Electrical and Optical Polymer Systems:Fundamentals, Methods and Applications*. Marcel Dekker, Inc., New York, (1998), Chap. 1, 45, 1-15.
- [42] G. Pinto, A. K Maaroufi. Conducting *polymer* composites of zinc-filled urea-formaldehyde. *J.Appl. Polym. Science*, (2005), 96, 2011-2015.
- [43] Y. T. Kim, W. S. Kim, H. W. Rhee, M. K. Song. Iron Corrosion Protection by Ultra-thin Conductive Films Based on Polypyrrole/Poly(methyl methacrylate) Composite. *Molecular crystals and liquid crystals*, (2006), 445, 193-200.
- [44] F. M. Gray, M. Armand, *Energy storage systems in electronic*. *New Trends in Electrochemical Technology*, Gordon & Breach, (2000), 55, 351-406.
- [45] H. Bai, G. Shi. Gas Sensors Based on Conducting Polymers. *Sensors*, (2007), 7, 267-307.

- [46] R. S. Kholman, J. Joo, Y. Z. Wang, J. P. Pouget, H. Kaneto, T. Ishiguro, A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.*, (1995), 74, 773-778.
- [47] A. Ramanavičius, A. Ramanavičienė, A. Malinauskas. Electrochemical sensors based on conducting polymers. *Electrochimica Acta*, (2006), 51, 6025-6037.
- [48] S. H. Liang, C. C. Liu, C. H. Tsai, A planar-structure electrochemical methanol sensor for direct methanol fuel cells applications. *J. Electrochem. Soc.*, (2006), 7, H138-153.
- [49] B. J. Hwang, J. Y. Yang and C. W. Lin. A microscopic gas-sensing model for ethanol sensors based on conductive polymer composites from polypyrrole and poly(ethylene oxide), *J. Electrochem. Soc.*, (1999), 146, 1231–1236.
- [50] 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*, (2006), 6, 262–269.
- [51] 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.*, (2006), 200, 2948-2954.
- [52] C. Ocampo, E. Armelin, F. Liesa, C. Aleman, X. Ramis, and J. I. Iribarren. Application of polythiophene. *Prog. in Org. Coat.*, (2005), 53, 217–224.
- [53] G. Bereket, E. Huer, Y. Sahin. *Electrochemical synthesis* and anti-corrosive properties of polyaniline. *Prog. in Org. Coat.*, (2005), 1, 54-63.
- [54] N. Huby. Optimisation d'OLED à base de derives silole par le controle des structures moléculaires et supramoléculaires. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2006).
- [55] N. Takano, A. Nakade, Incorporation of Catalytic Noble Metals in Conductive Polymer Film-Coated Electrode and Electrocatalytic Hydrogenation., *Electrochem*, (1999), 67, 463-465.
- [56] 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).
- [57] M. C. De Jesus, Y. FU, R. A. Weiss. Conductive polymer blends prepared by in situ polymerization of pyrrole. *Polymer engineering and science*, (1997), 37, 12-16.
- [58] B. Wehrle, H. H. Limbach, J. Mortensen, J. Heinz. Study of the structure of polypyrrole. *Synthetic Metals*, (1990), 38, 293-298.
- [59] M.G. Kanatzidis. Conductive Polymer. *Chemical and Engineering News*, (1990), 3, 36.
- [60] Y. Osada, D. E. De Rossi. Macromolecular systems. *Polymer Sensors and Actuators*, (1999), 23, 323-343.

- [61] R. Y. Qian, J. J. Qiu, Two reduction processes of conducting polypyrrole tosylate film in aqueous solutions. *Polymer Journal*, (1987), 19, 157.
- [62] 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*, (1997), 301-175.
- [63] 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.*, (1980), 1, 329.
- [64] A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick, S. Gottesfeld and J. P. Ferraris. Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors. *J. Power Sources*, (1994), 47, 89–107.
- [65] B. Wessling. Scientific and commercial breakthrough for organic metals. *Synth. Met.*, (1997), 85, 1313–1318.
- [66] W. Altgeld. *GDCh-Monographite*. Edition Elsevier Science, Frankfurt,(1996), 552.
- [67] P. Novak, K. Mueller, K. S. V. Santhanam and O. Haas. Conducting polymers for battery applications. *Chem. Rev.*, (1997), 97, 207.
- [68] E. W. H. Jager, E. Smela, and O. Inganäs. Microfabricating conjugated polymer actuators. *J. Science*, (2000), 290, 1540-1545.
- [69] K. Suri, S. Annapoorni, A. K. Sarkar, R. P. Tandon. Gas and humidity sensors based on iron oxide–polypyrrole nanocomposites. *Sens. Actuator*, (2002), 81, 277–282.
- [70] V. Vrkoslav, I. Jelinek, G. Broncova, V. Kra, J. Dian. Polypyrrole-functionalized porous silicon for gas sensing applications. *Mater. Sci. Eng.*, (2006), 26, 1072–1076.
- [71] M. K. Ram, O. Yavuz, M. Aldissi. NO₂ gas sensing based on ordered ultrathin films of conducting polymer and its nanocomposite. *Synth. Met.*, (2005), 151, 77–84.
- [72] L. Geng, X. Huang, Y. Zhao, P. Li, S. Wang, S. Zhang, S. Wu. H₂S sensitivity study of polypyrrole/WO₃ materials. *Solid-State Electron*, (2006), 50, 723–726.
- [73] T. Itoh, J. Wang, I. Matsubara, W. Shin, N. Izu, M. Nishibori, N. Murayama. VOCs sensing properties of layered organic–inorganic hybrid thin films: MoO₃ with various interlayer organic components. *Mater. Lett.*, (2008), 62, 3021–3023.
- [74] K. H. An, S. Y. Jeong, H. R. Hwang, Y. H. Lee. Enhanced sensitivity of a gas sensor incorporating single-walled carbon nanotubes–polypyrrole nanocomposites. *Adv. Mater.*, (2004), 1005–1009.
- [75] 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*, (2008), 28, 366–373.

- [76] S. Radhakrishnan, S. Paul. Conducting polypyrrole modified with ferrocene for applications in carbon monoxide sensors. *Sens. Actuator*, (2007), 125, 60–65.
- [77] G. Han, G. Shi. Porous polypyrrole/polymethylmethacrylate composite film prepared by vapor deposition polymerization of pyrrole and its application for ammonia detection. *Thin Solid Films*, (2007), 515, 6986–6991.
- [78] 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.*, (2003), 88, 22–29.
- [79] 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*. (2006), 7, 2.
- [80] D. Bloor, B. Movaghar, *Solid-State Electron Devices*. IEE Proc I, (1983), 130-225.
- [81] G. Zotti, G. Schiavon, N. Comisso. Effect of synthesis temperature and alkoxy side chain length on molecular. *Electrochem. Acta.*, (1990), 35-1815.
- [82] 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*, (1990), 1, 130.
- [83] 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.*, (1991), 39, 359-365.
- [84] 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.*, (1982), 83, 253-264.
- [85] 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.*, (1991), 36, 733-738.
- [86] G. B. Street, S. E. Lindsey, A. I. Nazzal, K. J. Wynne. The structure and mechanical properties of polypyrrole. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (1985), 118-137.
- [87] M. Debliquy. Capteurs de gaz à semi-conducteurs. *Techniques de l'ingénieur*, R2385, (2006).
- [88] M. Björkqvist, J. Salonen, E. Laine and L. Niinistö. Comparison of stabilizing treatments on porous silicon for sensor applications. *Phys. Stat. Sol.*, (2003), **197**, 374–377.
- [89] M. B. Chorin, A. Kux, I. Schechter. Absorbate effects on photoluminescence and electrical conductivity of porous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, (1994), 64, 481-483.

- [90] J. J. Mareš, J. Krištofik and E. Hulicius. Influence of humidity on transport in porous silicon. *Thin Solid Films*, (1995), 255, 272.
- [91] K. Watanabe, T. Okada, I. Choe and Y. Sato. Organic vapour sensitivity in a porous silicon device. *Sensors and Actuators*, (1996), 33, 194.
- [92] P. G. Han, H. Wong, M. C. Poon, N. Wang. Porous Polycrystalline silicon conductivity sensor. *J. Vacuum Sci. & Technology*, (1991), 4, 1832-1835.
- [93] A. D. Barrientos. Evolution de la fabrication des capteurs de gaz. Thèse de magistère. Université de Barcelone, (1999).
- [94] S. Belhousse, H. Cheraga, N. Gabouze, R. Outamzabet. Fabrication and characterisation of a new sensing device based on hydrocarbon groups (CH_x) coated porous silicon. *Sensors and Actuators*, (2004), 250-255.
- [95] N. Gabouze, H. Cheraga, S. Belhousse, N. Ghellai, N. Zouadi, Y. Ouadah and N. Chabane. Influence of Pd layer on the sensitivity of CH_x/PS/Si as structure for H₂ sensing. *Phys. stat. sol.*, (2007), 204, 1412-1416.
- [96] 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/CH₄ high performance sensor. *Thin Solid Films*, (2001), 391, 265-269.
- [97] 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*, (2004), 234, 262-267.
- [98] R. K. Sharma, A. C. Rastogi, S. B. Desu. Nano crystalline porous silicon as large-area electrode for electrochemical synthesis of polypyrrole. *Physica B*, (2007), 388, 344-349.
- [99] J. Tietje-Girault, C. Ponce de Leon, F. C. Walsh. Electrochemically deposited polypyrrole films and their characterization. *Surface & coatings technology*, (2007), 201, 6025-6034.
- [100] M. Zhou, J. Heinze. Electropolymerization of pyrrole and electrochemical study of polypyrrole: Evidence for structural diversity of polypyrrole. *J. Phys. Chem B*, (1999), 103, 8451-8457.
- [101] F. Beck, R. Michaelis. Strongly adherent, smooth coatings of polypyrrole oxalate on iron. *J. Coatings Technol.*, (1992), 64, 59-67.
- [102] Y. Liu, Q. Gan, S. Baig, E. Smela. Improving adhesion of polypyrrole to gold for long-term actuation. *Electroactive polymer actuators and devices*, (2005), 5759, 396-404.

- [103] Y. H. Seo, K. S. Nahm, H. I. Jeon, E. K. Suk, Y. H. Lee, H. J. Lee. Light Emitting Mechanism and Pore Size Control of Porous Silicon Layers. *Journal of Korean Physical Society*, (1995), 28, 576-577.
- [104] G. Beranger, H. Mazille. *Approches scientifiques des surfaces : Caractérisation et propriétés*. Techniques de l'ingénieur, (2005), M 1425, 1-10.
- [105] 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.*, (2005), 15, 2575-2582.
- [106] B. Fabre, D. D. M. Wayner. Photoelectrochemical etching of silicon derivatized with an electroactive thiophene-terminated alkyl monolayer toward a redox center-induced etching activation and anisotropy. *J. Electroanal. Chem.*, (2004), 567, 289-295.
- [107] A. Liu, M. Oliveira. Electrodeposition of Polypyrrole Films on Aluminum from Tartrate Aqueous Solution. *J. Braz. Chem. Soc.*, (2007), 18, 143-152.
- [108] A. Teyssot, A. Fidélis, S. Fellah, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel. Anodic grafting of organic groups on the silicon surface. *Electrochimica Acta*, (2002), 47, 2565-2571.
- [109] W. Theib. Optical properties of porous silicon. *Surf. Sci. Rep.*, (1997), 29, 91-192.
- [110] F.J. Ramirez Fernandez, E. Galeazzo. Natural Oxidation of Porous Silicon, *Brazilian Journal of Physics*, (1997), 27, 4-6.
- [111] 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).
- [112] K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada, S. Yanagida. Fabrication of solid-state dye-sensitized TiO₂ solar cells combined with polypyrrole. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, (1998), 55, 113-125.
- [113] F-Z. Tebizi. Dépôt et caractérisation de polymères sur du silicium poreux, Rapport de confirmation, Unité de développement de la Technologie du Silicium, Alger, (2011).
- [114] P. Saville. Polypyrrole Formation and Use. Defence R&D, Technical Memorandum, Canada, (2005).
- [115] J. E. Mark. *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, Inc. (1999), 1102.
- [116] 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*, (2002), 129, 221-228.

- [117] 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).
- [118] F. A. Harraz. Electrochemical Polymerisation of Pyrrole into Nanostructured p-Type Porous Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, (2006), 153, 349-356.
- [119] C. R. K. Rao, D. C. Trivedi. Tailoring the gold-polypyrrole nanostructures at water-toluene interphase. *Synthetic Metals*, (2007), 157, 432-436.
- [120] M. Rocchia, E. Garrone, F. Geobaldo, L. Boarino, and M. J. Sailor. Sensing CO₂ in a Chemically Modified Porous Silicon Film. *Phys. Stat. Sol.*, (2003), 197, 365– 369.
- [121] 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.
- [122] C. A. Ferreira, S. Aeiach, J. J. Aaron, P. C. Lacaze. Electrosynthesis of strongly adherent polypyrrole coatings on iron and mild steel in aqueous media. *Electrochim. Acta.*, (1996), 41, 1801.
- [123] 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*, (2011), 18, 907-910.
- [124] W. Zhang, E. A. de Vasconcelos, H. Uchida, T. Katsube. A study of silicon Schottky diode structures for NO_x gas detection. *Sensors and Actuators*, (2000), 154-156.
- [125] M. Rocchia, E. Garrone, F. Geobaldo, L. Boarino, and M. J. Sailor. Sensing CO₂ in a chemically modified porous silicon film. *Phys. Stat. Sol.*, (2003), 197, 365– 369.
- [126] 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.*, (2010), 42, 1041–1045.

RÉSUMÉ :

Ce travail consiste à élaborer un capteur de gaz à base de silicium poreux et d'un polymère conducteur obtenu par greffage covalent et à étudier sa réponse dans des environnements différents.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la formation des couches nanoporeuses par traitement électrochimique dans une solution d'acide fluorhydrique suivie d'un greffage électrochimique du polypyrrole sur la surface du silicium poreux.

L'étape suivante a été consacrée à la caractérisation des différentes interfaces en mettant à profit des techniques variées telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la spectroscopie d'analyse élémentaire (EDX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Enfin, 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.

Mots clés : capteur de gaz, silicium poreux, polymère conducteur, polypyrrole.

ABSTRACT:

This work consists in elaborating a gas sensor based on porous silicon and a conductive polymer obtained by covalent grafting and in studying its answer in different environments.

At first, we were interested in the formation of the nanoporous layers by electrochemical treatment in a solution of hydrofluoric acid followed by an electrochemical grafting of the polypyrrole on the surface of the porous silicon.

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

Finally, we led a series of electric characterizations to study the answer of the structures in the contact of the carbon dioxide and the smoke of cigarette.

Keywords: gas sensor, porous silicon, conductive polymer, polypyrrole.

ملخص:

هذا العمل هو تطوير جهاز استشعار للغاز مكون من السليكون المسامي و متماثرة 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 لوصف الواجهات المختلفة باستعمال تقنيات مثل الأشعة تحت الحمراء بمحولة فورييه (FT-IR) ، طيف التحليل الأولي (EDX) ، المجهر الإلكتروني (SEM).

أخيرا ، أجرينا سلسلة من التوصيفات الكهربائية لدراسة استجابة المركبات في وجود ثاني أكسيد الكربون ودخان السجارة .

الكلمات المفتاحية: جهاز استشعار للغاز ، سليكون مسامي، متماثرة ناقلة للكهرباء، متعدد البيروول.