



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

Thèse de Doctorat en génie de l'environnement

Option : génie de l'environnement

Présentée par :

BELHOUSSE Samia

Magister en chimie macromoléculaire de l'USTHB

Intitulé

Fonctionnalisation de nanostructures. Electrodétection de polluants organiques.

Soutenu publiquement le 03/03/2015 à 9h30 devant le jury composé de :

Président :	Mr.KERBACHI Rabah	Professeur	ENP
Rapporteurs :	Mme. BELHANECHÉ Naima	Professeur	ENP
	Mr.GABOUZE Nour-Eddine	Directeur de recherche	CRTSE
Examineurs :	Mme. DJEBBAR Safia	Professeur	USTHB
	Mr. AHMED ZAID Toudert	Professeur	ENP
	Mr. KEFFOUS Aissa	Directeur de recherche	CRTSE
	Mr. MELLAH Abdelhamid.	Directeur de recherche	CRNA

ENP 2015

Dédicaces

A la mémoire de mon père

A ma mère

A mes enfants : Abdelkarim et Mériem

A mes frères : Mourad et Samir

A ma belle-sœur : Hannane

A mes nièces : Roumaïssa et Salma

A tous mes amis

Avec tout mon amour et toute ma reconnaissance

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement du département Génie de l'Environnement (ENP) et le laboratoire de Couches Minces et Applications du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE- ex-UDTS).

Cette thèse a été réalisée sous la direction de Mme Naima Belhaneche- Bensemra, Professeur à l'ENP. Qu'elle me soit permis de lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir encouragée à progresser et aller de l'avant. Je la remercie vivement pour ses remarques pertinentes et ses conseils qui m'ont été très précieux.

Cette thèse a également été réalisée sous la codirection de Mr Nour-Eddine GABOUZE, Directeur de Recherche et Directeur Général du CRTSE. Je le remercie de m'avoir guidée dans mon travail, de m'avoir permis de poursuivre ma carrière au sein de son équipe et surtout de m'avoir encouragée à progresser. Je lui suis sincèrement reconnaissante pour toutes les remarques pertinentes et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail. Sa disponibilité, sa modestie et son expérience m'ont été énormément précieuses.

Je suis aussi très sensible à l'honneur que me font les membres du jury en acceptant de juger ce travail : Je remercie beaucoup Mr. Rabah KERBACHI, Professeur à l'ENP, d'avoir accepté la présidence du jury. Mes remerciements vont également à Mme. Safia DJEBBAR, Professeur à l'USTHB, à Mr. Abdelhamid Mellah, Directeur de recherche au CRNA, à Mr. Toudert Ahmed Zaid, Professeur à l'ENP et à Mr. Aissa KEFFOUS, Directeur de recherche au CRTSE, pour avoir accepté de participer à ce jury. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie Mr. François OZANAM, Directeur du laboratoire PMC de Palaiseau, de m'avoir accueillie dans son laboratoire et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens de caractérisations nécessaires pour mener à bien mes travaux de thèse.

Je tiens à remercier Sabine Szunerits, professeur au Centre National de la Recherche Scientifique de Lille, qui m'a appris à constamment argumenter et justifier mes choix.

J'adresse mes vifs remerciements à mes deux sœurs, copines et collègues, Melle Sabrina SAM (*mon chef*) et Mme Tighilt Fatma Zohra, pour leur attention, pour les discussions souvent fructueuses, pour leur conseil avisé et leur écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. Merci à elles d'avoir partagé leurs savoirs et leurs temps.

Je tiens tout particulièrement à remercier Mme Lasmi Kahina, qui est une amie et une collègue, qui m'a accompagné tout au long des manipulations et qui n'a jamais hésité à faire et refaire les mesures...un grand merci.

Rien de tout mon travail n'aurait été effectué sans l'aide morale de : Baya Palahouane et de Karima Beljilali, les mots me manquent, mais dans tous les cas, leurs conseils m'ont permis de souvent voir les choses plus sereinement. Un grand merci aussi.

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

Je remercie chaleureusement tous les collègues du CRTSE qui directement ou indirectement ont contribué à la bonne réussite de cette thèse par l'agréable ambiance de travail qu'ils ont su créer et tout particulièrement à S. Tebbal, I. Belkhodja, N. Moudir, F. Taiour, S. Sali, A. El-Kechai et L. Mahiou sans oublier Mr A. Keffous, Mr H. Menari, Mr F. Moussa, Mr H. Cheraga et Mr Y. Boukennous prêts à rendre service avec un grand sourire.

Je remercie énormément Mme Y. Belaroussi, pour les analyses au Microscope électronique à balayage, sans ces images je n'aurais pas pu avancer dans mon travail.

En fin je terminerai en adressant mes meilleures salutations à tout le personnel administratif et technique du CRTSE pour leur soutien moral, plus particulièrement, Mme D. Setouf.

Mes remerciements vont aussi à ma famille et mes amis qui, avec cette question récurrente : « c'est pour quand la soutenance ? », m'ont permis de ne pas dévier de mon objectif principal.

Liste des abréviations

ATR attenuated total reflection

CV cyclovoltamétrie.

DDT dichlorodiphényltrichloroéthane

D.I Eau désionisée

EDX Spectroscopie d'analyse élémentaire

FTIR Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.

HF Acide fluorhydrique

MEB Microscope électronique à balayage.

MMA Méthacrylate de méthyle

µm Micromètre

nm Nanomètre

p-NPh para-Nitrophénol

PBS tampon phosphate salin (*phosphate buffered saline*)

Si Silicium

SiNW Nanofils de silicium

SiP Silicium poreux

TE Thermoélectrique

TBTFB Tetrabutylamonium tetrafluoroborate

VC voltamogramme cyclique

VCs voltamogrammes cycliques

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Distribution des niveaux d'énergie d'un couple redox dans l'électrolyte.....	9
Figure I.2: Représentation schématique de l'interface semi-conducteur/électrolyte.....	10
Figure I.3a: Caractéristique J (V) de l'interface Si/HF du silicium de type p : (a) à l'obscurité, (b) sous illumination.....	12
Figure I.3b: Caractéristique J (V) de l'interface Si/HF du silicium de type n : (a) à l'obscurité, (b) sous illumination.	12
Figure I.4: Mécanisme d'attaque de la couche de passivation Si-H par les ions F ⁻ et l'apport de trous (d'après Lehman, V et Gösele, U).....	13
Figure I.5: Mécanisme d'attaque des liaisons Si-Si par HF et libération des atomes de silicium sous forme gazeuse.....	13
Figure I.6: Principe de formation de nanofils de silicium par gravure chimique dans une solution aqueuse d'HF/AgNO ₃	21
Figure I.7 : Schéma des deux modèles de diffusion durant la gravure chimique assistée par métal.....	23
Figure I.8: Structure chimique de quelques polymères conjugués.....	28
Figure I.9 : Schéma explicatif de la théorie des bandes d'énergie pour des matériaux: (a) isolants, (b) semi-conducteurs, (c) conducteurs.....	29
Figure I.10 : Variation de la conductivité des principales familles de polymères conducteurs à 300K.....	31
Figure I.11: Etat fondamental non dégénéré dans le polythiophène.....	32
Figure I.12: Mécanisme d'apparition d'un polaron dans le polythiophène.....	33
Figure I.13: Mécanisme de dopage avec 2 polarons sur la chaîne de polythiophène.....	34
Figure I.14: Mécanisme de dopage avec un bipolaron sur la chaîne de polythiophène.....	34
Figure I.15: Arrangements possibles au sein d'une triade.....	35
Figure I.16: Voltamogramme représentant les dopages négatif et positif d'un polythiophène.....	36
Figure I.17: Représentation schématique d'une cellule électrochimique pour la synthèse du polythiophène.....	37
Figure I.18 : Premières étapes d'une électropolymérisation du thiophène	38
Figure I.19 : Réaction générale de la polymérisation oxydative par chlorure ferrique.....	39

Figure II.1: Potentiostat /GalvanostatVMP3.....	57
Figure II.2: Montage pour la formation des SiNW.....	58
Figure II.3: Profil de potentiel appliqué en fonction du temps.....	59
Figure II.4: Exemple de diagramme de voltampérométrie cyclique.....	59
Figure II.5: Production des rayons X et nomenclature des raies.....	62
Figure II.6: Goutte d'eau déposée sur deux surfaces différentes : surface mouillable ($\theta < 90^\circ$) (a), surface non mouillable ($\theta \geq 90^\circ$) (b).....	63
Figure II.7: Image enregistré lors de la mesure d'angle de contact.....	64
Figure III.1: Spectre FTIR du silicium et du silicium poreux.....	67
Figure III.2: Micrographies au MEB du silicium mésoporeux (a) Vue en surface et (b) Vue en clivage.....	67
Figure III.3: Voltamogramme cyclique du thiophène 0,05m M sur la surface SiP à une vitesse de balayage de 50mv/s.....	68
Figure III.4: Voltamogrammes cycliques du thiophène 0,05 M sur la SiP à une vitesse de balayage de 100 mv/s.....	69
Figure III.5: Spectre IR de la surface SiP/PTh.....	70
Figure III.6: images MEB de la surface SiP/PTh: (a) et (b) monocouche (c) multicouche...	71
Figure III.7: Spectre IR de la surface SiP/oxydée.....	71
Figure III.8 : Voltamogramme cyclique de l'électrogreffage du PTh sur la surface SiP oxydée.....	72
Figure III.9: Spectre IR de la surface SiP oxydée/PTh.....	73
Figure III.10: Images MEB de la surface SiP oxydée/PTh: (a) vue en surface ;(b) vue en coupe).....	74
Figure III.11: Spectre IR de la surface SiP oxydée/APTMES.....	74
Figure III.12: Voltamogramme cyclique de l'électrogreffage du PTh sur la surface SiP oxydée/APTMES.....	75
Figure III.13: Spectre IR de la surface SiP oxydé/APTMES/polythiophène.....	76
Figure III.14: Image MEB du SiP oxydé/APTMES /PTh.....	77
Figure III.15: Image de la goutte d'eau déposée sur des surfaces différentes.....	78
Figure III.16: Mécanisme de polymérisation du PTh sur le SiP non modifié.....	78
Figure III.17: Mécanisme de polymérisation du PTh sur le SiP modifié.	79
Figure III.18: Voltamogrammes cycliques de l'électrodétection du p-Nph à différentes concentrations utilisant la structure SiP oxydé/PTh dans du PBS.....	80

Figure III.19: Images MEB du SiP oxydé/PTh/ p-Nph.....	81
Figure III.20: Voltamogrammes cycliques de l'électrodétection du p-Nph à différentes concentrations en utilisant la structure SiP oxydé/APTMES/PTh dans du PBS.....	82
Figure III.21: Images MEB SiP oxydé/APTMES/PTh après l'électrodétection du p-NPh...82	
Figure III.22: Tracé de l'intensité du courant des pics anodiques en fonction des concentrations du p-Nph de la structure SiP oxydé/PTh.....	83
Figure III.23: Tracé de l'intensité du courant des pics anodiques en fonction des concentrations du p-Nph de la structure SiP oxydé/APTMES/PTh.	83
Figure III.24: Les voltamogrammes cycliques de l'électrodétection du p-Nph pour différentes vitesses de balayage en utilisant la structure SiP oxydé/APTMES/PTh dans du PBS.....	84
Figure III.25 : Tracé de l'intensité de courant des pics anodiques en fonction de la racine vitesse de balayage.....	85
Figure III.26: Voltamogrammes cycliques de l'électrodétection du p-Nph à différentes concentration utilisant la structure SiP oxydé/PTh dans de l'eau D.I.....	86
Figure III.27: Tracé de l'intensité du courant des pics anodiques en fonction des concentrations du p-Nph en utilisant la structure SiP oxydé /PTh.....	86
Figure III.28: Voltamogrammes cycliques de l'électrodétection du p-Nph à différentes concentrations en utilisant la structure SiP oxydé/APTEMS/PTh dans de l'eau D.I.....	87
Figure III.29: Tracé de l'intensité de courant des pics anodiques en fonction des concentrations du p-Nph utilisant la structure SiP oxydé/APTMES/PTh.....	88
Figure III.30: Voltamogrammes cycliques de l'électrodétection du p-Nph à différentes concentrations en utilisant la structure SiP oxydé/PTh dans de l'eau de robinet.....	89
Figure III.31: Image MEB de la surface SiP oxydé/PTh après électrodétection du p-NPh (a) $3.10^{-6}M$ et (b) $3.10^{-7}M$	89
Figure III.32: Analyse EDX de la surface SiP oxydé/PTh après électrodétection du p-NPh $3.10^{-7}M$	90
Figure III.33: Voltamogrammes cycliques de l'électrodétection du p-Nph à différentes concentration utilisant la structure SiP oxydé/APTEMS/PTh dans de l'eau de robinet.....	91
Figure III.34: Tracé de l'intensité de courant des pics anodiques en fonction des concentrations du p-Nph en utilisant la structure SiP oxydé/APTMES/PTh.....	91
Figure III.35: Voltamogrammes cycliques de l'électrodétection du p-Nph à différentes concentrations en utilisant la structure SiP oxydé /PTh dans un milieu acide.....	92
Figure III.36: Image MEB de la surface SiP oxydé /PTh après plusieurs électrodétections du p-NPh dans une solution acide.....	92

Figure III.37: Voltamogrammes cycliques de l'électrodétection du p-Nph à différentes concentrations en utilisant la structure SiP oxydé /APTEMS/PTh dans un milieu acide.....	93
Figure III.38 : Voltamogramme cyclique en utilisant la structure SiP oxydé /APTEMS/PTh dans un milieu acide H ₂ O ₂ /H ₂ SO ₄	93
Figure III.39: Image MEB des surfaces SiP oxydé /APTEMS/PTh après plusieurs électrodétections du p-NPh dans une solution acide.....	94
Figure III.40: Spectre FTIR après 24 mois de la surface (a) SiP oxydée/PTh (b) SiP oxydée/APTEMS/PTh.....	95
Figure III.41: Image MEB et analyse EDX de la surface SiP oxydée/PTh après 4h sous ultrasons.....	95
Figure III.42: Voltamogrammes cycliques de l'électrodétection du phénol à différentes concentrations en utilisant la structure SiP oxydé/APTEMS/PTh dans du PBS.....	96
Figure III.43: Tracé de l'intensité de courant des pics anodiques en fonction des concentrations du phénol en utilisant la structure SiP oxydé/APTEMS/PTh.....	96
Figure III.44: Voltamogrammes cycliques de l'électrodétection du phénol sous différentes vitesses de balayage en utilisant la structure SiP oxydé/APTEMS/PTh dans du PBS.....	97
Figure III.45: Tracé de l'intensité du courant des pics anodiques en fonction de la racine vitesse de balayage.....	97
Figure III.46: Image MEB de la surface SiP oxydée/APTEMS/PTh (a) au cours et (b) après l'électrodétection.....	98
Figure III.47: Voltamogrammes cycliques de l'électrodétection de l'aniline à différentes concentrations en utilisant la structure SiP oxydé/APTEMS/PTh dans du PBS.....	99
Figure III.48: Tracé de l'intensité de courant des pics anodiques en fonction des concentrations de l'aniline utilisant la structure SiP oxydé/APTEMS/PTh.....	99
Figure III.49: Voltamogrammes cycliques de l'électrodétection de l'aniline sous différentes vitesses de balayage en utilisant la structure SiP oxydé/APTEMS/PTh.....	100
Figure III.50: Tracé de l'intensité de courant des pics anodiques en fonction de la racine de la vitesse de balayage.....	100
Figure III.51: Image MEB de la surface SiP oxydée/APTEMS/PTh après l'électrodétection de l'aniline.....	101
Figure IV.1: Images MEB des SiNW préparés dans une solution d'HF/AgNO ₃ après élimination de l'argent : (a) et (b) vue en coupe (c) vue en surface et (d) et (e) vue en plan des dendrites d'argent.....	104
Figure IV.2: Images MEB des SiNW à partir de Si de résistivité 0,05 Ω.cm.....	105
Figure IV.3: Images MEB de nanofeuillets.....	105
Figure IV.4: Images MEB des SiNW avec un temps d'attaque de 25min à T= 50°C.....	106

Figure IV.5: Images MEB des SiNW préparés à T= 65°C.....	106
Figure IV.6: Images MEB des SiNW préparés à T= 50°C pour un temps de t= 5min.....	106
Figure IV.7: Spectres EDX des nanofils élaborés par gravure chimique dans HF/AgNO ₃	107
Figure IV.8: Spectre FTIR-ATR des surfaces : (a) SiNW et (b) SiNW après rinçage dans du HF 10%.....	108
Figure IV.9: Spectre ATR-FTIR de la surface SiNW.....	109
Figure IV.10: Voltamogrammes cycliques de l'électropolymérisation anodique du thiophene sur la surface des SiNW avec une vitesse de balayage de (a) 20mV/s, (b) 100mV/s.....	110
Figure IV.11: Spectre FTIR-ATR de la surface SiNW/PTh.....	110
Figure IV.12a: Images MEB de la surface SiNW/PTh en appliquant cinq VCs (vue en surface).....	111
Figure IV.12b: Images MEB de la surface SiNW/PTh en appliquant cinq VCs (vue en coupe).....	112
Figure IV.13: Images MEB de la surface SiNW/PTh en appliquant deux VCs.....	112
Figure IV.14: Spectre EDX de la surface SiNW/PTh.....	113
Figure IV.15: Spectre FTIR-ATR de la surface SiNW oxydée.....	113
Figure IV.16: Voltamogrammes cycliques de l'électrogreffage du PTh sur la surface SiNW oxydée.....	114
Figure IV.17: Spectre FTIR-ATR de la surface SiNW oxydée/PTh.....	116
Figure IV.18 : Image MEB de la surface (a) SiNW oxydé et (b) SiNW oxydé/PTh.....	116
Figure IV.19: Spectre FTIR-ATR de la surface SiNW oxydée/APTEMS.....	117
Figure IV.20: Images MEB des SiNW oxydés/APTMES (a) et (b) avec agitaion, (c) et (d) sans agitation.....	118
Figure IV.21: Les voltamogrammes cycliques de l'électrogreffage du PTh sur la surface SiNW oxydée/APTEMS.....	119
Figure IV.22: Spectre FTIR-ATR de la surface SiNW oxydée/APTEMS/PTh.	119
Figure IV.23: Image MEB des SiNW oxydés/APTMES/PTh.....	120
Figure IV.24: Spectre EDX de la surface SiNW oxydée/APTEMS/PTh.....	120
Figure IV.25: Image de la goutte d'eau déposée sur des surfaces différentes.....	121
Figure IV.26: VCs de l'électrodétection du p-Nph à différentes concentration utilisant la structure SiNW/PTh dans du PBS.....	122
Figure IV.27: Images MEB de la surface SiNW/PTh durant l'électrodétection du p-NPh, à	

-0.12V pour 3.10^{-4} M de p-NPh (a) et (b) et pour $1.5.10^{-8}$ M p-NPh (c), (d), (e) et (f).....	123
Figure IV.28: Images MEB de la surface SiNW/PTh après l'électrodétection du p-NPh....	124
Figure IV.29: VCs de l'électrodétection du p-Nph en utilisant la structure SiNW oxydé /PTh dans du PBS sous une vitesse de balayage de 50mV/s.....	124
Figure IV.30: VC de l'électrodétection du p-Nph en utilisant la structure SiNW oxydé/PTh dans du PBS sous une vitesse de balayage de 20mV/s.....	125
Figure IV.31: Images MEB de la surface SiNW oxydée/PTh : (a) pendant et (b) après l'électrodétection du p-NPh.....	125
Figure IV.32: VCs de l'électrodétection du p-Nph en utilisant la structure SiNW oxydé/APTEMS/PTh dans du PBS.....	126
Figure IV.33: Images MEB de la surface SiNW oxydée/APTEMS/PTh après l'électrodétection de p-NPh.....	127
Figure IV.34: Tracé de l'intensité des pics anodiques en fonction des concentrations du p-NPh de la structure SiNW/PTh.....	128
Figure IV.35: Voltamogrammes cycliques de l'électrodétection du p-Nph pour différentes vitesses de balayage en utilisant la structure SiNW/PTh dans du PBS.....	129
Figure IV.36: Tracé de l'intensité de courant des pics anodiques en fonction de la racine vitesse de balayage.....	129
Figure IV.37: VCs de l'électrodétection du p-Nph utilisant la structure SiNW /PTh dans de l'eau D.I.....	130
Figure IV.38: Tracé de l'intensité du courant des pics anodiques en fonction des concentrations du p-Nph en utilisant la structure SiNW /PTh.....	131
Figure IV.39: Images MEB de la surface SiNW /PTh après l'électrodétection du p-NPh dans de l'eau D.I.....	131
Figure IV.40: VCs de l'électrodétection du p-Nph en utilisant la structure SiNW oxydé/PTh dans de l'eau D.I.....	132
Figure IV.41: Images MEB de la surface SiNWoxydée /PTh après l'électrodétection du p-NPh dans de l'eau D.I.....	132
Figure IV.42: VCs de l'électrodétection du p-Nph utilisant la structure SiNW oxydé/APTEMS/PTh dans de l'eau D.I.....	133
Figure IV.43: Images MEB de la surface SiNWoxydée/APTEMS/PTh après l'électrodétection du p-NPh dans de l'eau D.I.....	134
Figure IV.44: VCs de l'électrodétection du p-Nph en utilisant la structure SiNW /PTh dans de l'eau de robinet.....	134
Figure IV.45: Images MEB de la surface SiNW/PTh durant l'électrodétection de 3.10^{-4} M de p-NPh dans de l'eau de robinet.....	135

Figure IV.46: Images MEB de la surface SiNW/PTh après l'électrodétection de 3.10^{-7} M de p-NPh dans de l'eau de robinet.....	135
Figure IV.47: VCs de l'électrodétection du p-NPh en utilisant la structure SiNW oxydé/PTh dans de l'eau de robinet.....	136
Figure IV.48: Images MEB de la surface SiNWoxydé/PTh après l'électrodétection de p-NPh dans de l'eau de robinet.....	136
Figure IV.49: VCs de l'électrodétection du p-Nph en utilisant la structure SiNW oxydé/APTEMS/PTh dans de l'eau de robinet.....	137
Figure IV.50: Image MEB de la surface SiNWoxydé/APTEMS/PTh après l'électrodétection de 3.10^{-6} M p-NPh dans de l'eau de robinet.....	137
Figure IV.51: VCs de l'électrodétection du p-Nph en utilisant la structure SiNW /PTh dans une solution acide.....	138
Figure IV.52: Images MEB de la surface SiNW /PTh après l'électrodétection de 3.10^{-4} M de p-NPh dans une solution acide.....	139
Figure IV.53: Images MEB de la surface SiNW /PTh après électrodétection de 3.10^{-5} M de p-NPh dans une solution acide: (a) vue en surface et (b) vue en coupe.....	139
Figure IV.54: VCs de l'électrodétection du p-Nph en utilisant la structure SiNW oxydé/PTh dans une solution acide.....	140
Figure IV.55: Image MEB de la surface SiNW oxydée/PTh après l'électrodétection du p-NPh dans une solution acide.....	140
Figure IV.56: VCs de l'électrodétection du p-Nph en utilisant la structure SiNW oxydé/APTEMS/PTh dans une solution acide.....	141
FigureIV.57: Images MEB de la surface SiNW oxydée/APTEMS/PTh après l'électrodétection du p-NPh dans une solution acide (a) vue en surface et (b) vue en coupe.....	141
Figure IV.58: Image MEB de la surface SiNW oxydée/APTEMS/PTh après 7 mois d'utilisation de la structure.....	142
Figure IV.59: Spectre ATR-FTIR de SiNW/PTh (a) avant et (b) après 13 mois d'utilisation.....	143
Figure IV.60: VCs de l'électrodétection du p-NPh en utilisant la structure SiNW/PTh dans du PBSaprès 13 mois d'utilisation.....	143
Figure IV.61: Image MEB de la surface SiNW/PTh après 13mois d'utilisation.....	143
Figure IV.62: Spectre ATR-FTIR de SiNW/PTh (a) avant et (b) après passage sous ultason.....	144
Figure IV.63: VCs de l'électrodétection du phénol en utilisant la structure SiNW/PTh dans du PBS.....	145

Figure IV.64 : Tracé de l'intensité de courant des pics anodiques en fonction des concentrations de l'aniline en utilisant la structure SiNW/PTh.....	145
Figure IV.65: Image MEB de la surface SiNW/PTh durant l'électrodétection du phénol...	146
Figure IV.66: Les voltamogrammes cycliques de l'électrodétection de l'aniline à différentes concentrations en utilisant la structure SiNW/PTh dans du PBS.....	146
Figure IV.67: Tracé de l'intensité de courant des pics anodiques en fonction des concentrations de l'aniline en utilisant la structure SiNW/PTh.....	147
Figure IV.68: Image MEB de la surface SiNW/PTh après électrodétection de l'aniline.....	147

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Structure de bandes.....	29
Tableau I.2: Gap des principales familles de polymères conjugués.....	30
Tableau II.1: Liste des produits utilisés.....	54
Tableau III.1: Valeurs des angles de contact à chaque fonctionnalisation de surface.....	77
Tableau IV.1 : Valeurs des angles de contact à chaque fonctionnalisation de surface.....	120

LISTE DES SHEMAS

Schéma I.1: Diagramme de bandes pour : le silicium (A) de type p et (B) de type n.....	8
Schéma I.2: Le para-nitrophénol.....	40
Schéma II.1: Schéma de la cellule utilisée pour la formation du silicium poreux.....	56
Schéma III.1: Schéma de formation du silicium poreux par anodisation électrochimique....	66
Schéma III.2: (a) Etat intermédiaire (b) Propagation du PTh greffé.....	79
Schéma IV.1: réaction du P-NPh avec l'amine de l'APTEMS.....	127

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Silicium nanostructuré	5
I.1.1. Motivation pour le choix des nanostructures	5
I.1.2. Nanostructures de silicium	6
I.1.3. Propriétés des nanostructures de silicium	6
I.2. Le silicium et le silicium poreux	6
I.2.1. Rappels sur l'interface électrolyte/semi-conducteur	6
I.2.1.1. Les semi-conducteurs	7
I.2.1.2. L'électrolyte	8
I.2.1.3. L'interface électrolyte/semi-conducteur	9
I.2.2. Le Silicium poreux	11
I.2.2.1. Formation du silicium poreux par anodisation électrochimique	11
I.2.2.2. Caractéristiques du silicium poreux	14
I.2.2.3. Paramètres influençant la formation du silicium poreux	15
I.2.2.4. Propriétés de luminescence	17
I.2.2.5. Oxydation du silicium poreux	17
I.2.2.6. Applications du silicium poreux	17
I.3. Nanofils de silicium	19
I.3.1. Intérêts des nanofils	19
I.3.2. Techniques de fabrication	19
I.3.3. Gravure à une seule étape	20
I.3.4. Gravure à deux étapes	21
I.3.5. Transfert de masses	22
I.3.6. Propriétés des nanofils	23
I.3.7. Applications des nanofils	24
I.3.8. Fonctionnalisation des nanofils	25
I.4. Les polymères conjugués et conducteurs	26
I.4.1. Historique des polymères conducteurs	26
I.4.2. Polymères conjugués	27
I.4.3. Structure chimique des polymères semi-conducteurs	28
I.4.4. Niveaux d'énergie et la structure de bandes	28

I.4.5. Polymères conducteurs dopés -----	30
I.4.6. Mécanisme de conduction dans les polymères conducteurs-----	31
I.4.7. Polythiophène (PTh) -----	32
I.5. Polluants organiques persistants et par-nitrophénol-----	39
I.6. Capteurs-----	42
Références bibliographiques-----	45

CHAPITRE II: MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

II.1. Produits utilisés-----	54
II.2. Préparation des échantillons de silicium -----	54
II.3. Formation du Silicium Poreux-----	55
II.4. Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par l'argent ----	57
II.5. Fonctionnalisation des surface SiP et SiNW -----	58
II.6. Caractérisation des structures hybrides SiP/PTh et SiNW/PTh -----	61
II.7. Electrodétection du para-nitrophénol, du phénol et de l'aniline -----	64
Références bibliographiques -----	65

Résultats et discussions

CHAPITRE III: STRUCTURES HYBRIDES DE TYPE SiP/Polythiophène

III.1. Formation et caractérisation du SiP -----	66
III.1.1. Spectre FTIR de la surface SiP -----	66
III.1.2. Analyse MEB de la surface SiP-----	67
III.2. Structure hybride Silicium Poreux/polythiophène (SiP/PTh) -----	68
III.2.1. Électrogreffage du PTh sur le SiP -----	68
III.2.2. Spectre IR de la surface SiP /PTh: -----	69
III.2.3. Analyse MEB de la surface SiP/PTh -----	70
III.3. Structure hybride SiP oxydé/polythiophène -----	71
III.3.1. Spectre IR de la surface SiP/oxydé -----	71
III.3.2. Électrogreffage du PTh sur la surface SiP oxydée -----	72
III.3.3. Spectre IR de la surface SiP oxydée/PTh -----	73
III.3.4. Analyse MEB de la surface SiP oxydée /PTh -----	74
III.4. Structures hybrides SiP oxydé/APTMES/ polythiophène-----	74
III.4.1. Spectre IR de la surface SiP oxydée /APTMES -----	74
III.4.2. Électrogreffage du PTh sur la surface SiP oxydée/APTMES -----	75
III.4.3. Spectre IR de la surface SiP oxydé/APTMES /PTh -----	76

III.4.4. Analyse MEB de la surface SiP oxydée/APTMES/PTh -----	76
III.4.5. Evolution des angles de contact -----	77
III.5. Mécanismes proposés -----	78
III.6. Électrodétection du para-nitrophénol -----	79
III.6.1. Electrodétection du para-nitrophenol dans du PBS -----	79
III.6.2. Electrodétection du para-nitrophenol dans de l'eau désionisée -----	85
III.6.3. Electrodétection du para-nitrophenol dans de l'eau de robinet -----	88
III.6.4. Electrodétection du para-nitrophenol dans de l'acide -----	91
III.7. Stabilité des surfaces hybrides -----	94
III.8. Électrodétection du phénol-----	96
III.9. Électrodétection de l'aniline -----	98
Conclusion-----	102
Références bibliographiques-----	103
CHAPITRE IV: STRUCTURES HYBRIDES DE TYPE SiNW/Polythiophène	
IV.1. Elaboration et caractérisation de nanofils de silicium -----	104
IV.1.1. Si de résistivité 1 Ω .cm -----	104
IV.1.2. Si fortement dopé 0.05 Ω .cm-----	104
IV.1.3. Paramètres influençant la morphologie des nanofils de silicium-----	105
IV.1.4. Caractérisation des nanofils de silicium par EDX -----	107
IV.1.5. Spectre FTIR de la surface SiNW -----	107
IV.2. Structure hybride nanofils de silicium/polythiophène (SiNW/PTh) -----	109
IV.2.1. Électrogreffage du PTh sur les SiNW -----	109
IV.2.2. Spectre IR de la surface SiNW/PTh -----	110
IV.2.3. Analyse MEB de la surface SiNW/PTh-----	111
IV.3. Structure hybride SiNW oxydé/polythiophène -----	113
IV.3.1. Spectre IR de la surface SiNW /oxydé -----	113
IV.3.2. Électrogreffage du PTh sur la surface SiNW oxydée -----	114
IV.3.3. Spectre IR de la surface SiNW oxydée/PTh -----	115
IV.3.4. Analyse MEB de la surface SiNW oxydé /PTh -----	116
IV.4. Structure hybride SiNW oxydé/APTMES/PTh -----	116
IV.4.1. Spectre IR de la surface SiNW oxydée /APTMES -----	116
IV.4.2. Analyse MEB de la surface SiNW oxydée /APTMES-----	117
IV.4.3. Électrogreffage du PTh sur la surface SiNW oxydée/APTMES -----	118
IV.4.4. Spectre IR de la surface SiNW oxydée/APTMES /PTh -----	119

IV.4.5. Analyse MEB de la surface SiNW oxydée/APTMES/PTh -----	120
IV.4.6. Angle de contact-----	120
IV.5. Électrodétection du para-nitrophénol -----	121
IV.5.1. Electrodétection du para-nitrophenol dans du PBS -----	121
IV.5.2. Electrodétection du para-nitrophenol dans de l'eau désionisée -----	130
IV.5.3. Electrodétection du para-nitrophenol dans de l'eau de robinet -----	134
IV.5.4. Electrodétection du para-nitrophenol dans une solution acide -----	138
IV.6. Stabilité des surfaces hybrides -----	142
IV.7. Électrodétection du phénol-----	144
IV.8. Électrodétection de l'aniline -----	146
Conclusion-----	148
Références bibliographiques -----	149
CHAPITRE V: ETUDE COMPARATIVE DES NANOSTRUCTURES HYBRIDES	
V.1. Etude Comparative de la fonctionnalisation de la surface des capteurs-----	150
V.2. Détection du p-NPh -----	151
V.3. Détection du phénole et de l'aniline-----	152
V.4. Stabilité des capteurs hybrides -----	153
V.5. Conclusion -----	153
Références bibliographiques-----	153
CONCLUSION GENERALE -----	154

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale :

Les pesticides sont des Polluants Organiques Persistants (POP's) qui perdurent dans l'environnement et s'accumulent dans les tissus de l'organisme des animaux et des hommes. Ils sont à l'origine d'handicaps et de maladies pour l'homme et perturbent les écosystèmes. Ils sont reconnus comme étant une grave menace mondiale.

La source la plus importante de contamination par les pesticides demeure la négligence : stockage dans de mauvaises conditions, utilisation clandestine, techniques d'application défectueuses, rejet sans précaution de résidus ou d'excédents, mauvais conditionnement qui présente d'énormes risques de fuites, ou encore pollutions accidentelles comme, par exemple, lors du rejet accidentel de 1 250 tonnes de pesticides dans le Rhin, en novembre 1986 et la catastrophe de Bhopal en 1984. En 2001, un traité mondial appelé la Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants [1] a été adopté par les gouvernements du monde afin de protéger la santé humaine et l'environnement contre les POP's ; cette convention est entrée en vigueur le 17 mai 2004.

L'un des produits de dégradation des polluants organiques connu pour être dangereux et très répandu est le 4-nitrophénol appelé aussi le para-nitrophénol (p-Nph). L'Agence de Protection Environnementale des Etats Unis (USEPA) a classé le p-Nph dans la première classe des produits dangereux. Il pénètre dans l'environnement par les eaux usées et les eaux agricoles. De plus, il est soluble et stable dans l'eau et peut donc affecter les sols. Actuellement, plusieurs travaux de recherche sont en cours de réalisation afin de contrôler le taux du p-Nph dans l'air, dans les eaux et encore dans le corps humain [2-4]. Toutefois, ce contrôle reste très difficile à maîtriser. Par conséquent, un nombre croissant d'analyses est mis au point pour détecter et évaluer la quantité de ces composés ainsi que leurs produits de dégradation qui sont parfois plus toxiques que les pesticides d'origine.

A l'instar du p-Nph, on cite aussi le phénol et l'aniline qui sont connus comme étant des polluants communs à ce dernier.

Les capteurs présentent une couche sensible, responsable de la reconnaissance de l'élément polluant, et un dispositif de transduction qui convertit la reconnaissance moléculaire en un signal sonore, optique ou électrique. Le capteur doit être spécifique, sensible, et apte à mesurer de très faibles concentrations de manière simple et rapide en optimisant au maximum le coût.

Les capteurs électrochimiques qui utilisent les méthodes voltampérométriques remplissent ces critères pour des analyses faciles et rapides [5,6]. Ils présentent aussi la possibilité d'être

miniaturisés afin de permettre le développement d'appareils de détection pouvant fonctionner directement sur terrain.

Dans le cadre de notre thèse, nous avons porté notre choix sur cette catégorie de capteurs électrochimiques. Ainsi, nous avons développé de nouvelles structures de type hybride en assemblant deux matériaux : organique et inorganique. L'association de ces deux phases nous a permis d'obtenir des matériaux possédant de nouvelles propriétés et présentant de nombreux avantages dans une large gamme d'applications et prend une place significative dans les projets de la nanotechnologie.

Dans ce travail nous avons choisi le silicium poreux (SiP) et les nanofils de silicium (SiNW) comme transducteurs. Ces matériaux présentent une matrice inorganique idéale. En raison du grand rapport surface sur volume, ces derniers font l'objet, depuis quelques années, d'un important effort de recherche dans le domaine de la détection. Grâce à leurs dimensions nanométriques et le possible effet de confinement quantique, ces nanostructures possèdent des propriétés électroniques, optiques, chimiques, et thermiques intéressantes. Leurs structures géométriques permettent de développer des hétérojonctions d'une grande sensibilité.

L'interaction des polluants organiques avec les nanostructures change les caractéristiques électriques du capteur et module le son signal de sortie. La géométrie de ces nanostructures fait que l'accrochage d'un faible nombre de molécules est suffisant pour obtenir cette modulation.

L'inconvénient majeur de ces matériaux inorganiques est leur instabilité au cours du temps.

L'utilisation de molécules organiques pour stabiliser et modifier les propriétés du SiP et des SiNW est très attractive en raison de la variété des molécules fonctionnelles et de leur flexibilité. La passivation de ces surfaces par des couches organiques peut être réalisée par de nombreuses méthodes. Dans ce travail, nous avons opté pour la passivation par voie électrochimique utilisant la réactivité des terminaisons hydrides (Si-H_x) de ces surfaces. Ceci conduit à un greffage covalent et irréversible avec une bonne stabilité chimique [7,8]. Les liaisons hydrogène sont remplacées par des liaisons plus robustes possédant une polarité modérée et une très faible labilité cinétique telles que la liaison Si-C ou la liaison Si-O-C.

Le choix du polythiophène (PTh) comme polymère conducteur permet une amélioration du transfert de charge interfacial assurant ainsi une continuité dans le mécanisme de conduction pour une meilleure détection [8,9].

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la formation des nanostructures de SiP et de SiNW et leur fonctionnalisation par le polythiophène pour former les structures

hybrides. Afin d'étudier la stabilité des structures obtenues, différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées.

Par la suite, des dispositifs à base de ces structures ont été réalisés pour la détection électrochimique du para-nitrophénol (p-NPh), du phénol et de l'aniline dans différents milieux aqueux.

Enfin, nous avons procédé à l'étude de la sensibilité et de la stabilité de ces capteurs. Pour cela des courbes de calibrage ont été élaborées.

Le manuscrit s'articulera de la manière suivante :

- Dans le premier chapitre, des généralités sur les matériaux utilisés (SiP, SiNW et PTh) seront données : fabrication, propriétés, avantages et applications. en suite les polymères conjugués et conducteurs seront introduits ainsi que le polythiophène Une prise de connaissance avec le polluant organique, p-NPh, sera également donnée dans ce chapitre. Enfin les capteurs seront présentés.
- Dans le deuxième chapitre, nous exposerons les différentes techniques d'analyses et de caractérisations utilisées,
- Le troisième chapitre, sera consacré à l'élaboration et à l'étude de la sensibilité de la structure hybride SiP/PTh. Nous commencerons par exposer la formation, les modifications et les caractérisations du SiP et du SiP modifié chimiquement. Par la suite, nous décrirons et expliquerons le greffage du polythiophène sur le SiP par voltammétrie cyclique. Et, à la fin, nous étudierons la sensibilité et la calibration des structures réalisées au p-NPh dans différents milieux. Nous testerons également le comportement des structures envers d'autres polluants communs au p-NPh qui sont le phénol et l'aniline.
- Le quatrième chapitre, sera consacré à l'élaboration et à l'étude des structures hybrides SiNW/PTh. Nous débuterons par montrer la formation, les modifications et les caractérisations des SiNW et des SiNW modifiés chimiquement. En suite, nous expliquerons le greffage du polythiophène sur les SiNW par électrochimie. A la fin, nous étudierons la sensibilité et la calibration des structures réalisées au p-NPh dans des milieux différents. Nous testerons également le comportement des structures envers d'autres polluants communs au p-NPh qui sont le phénol et l'aniline.
- Le cinquième chapitre portera sur une étude comparative sur la sensibilité et la stabilité entre les structures à base de SiP et les structures à base de SiNW.

Référence :

- [1] Voir le site web de la Convention : <http://www.pops.int/>, Décision 2006/507/CE, JO L 209, 31.7.2006, Entrée en vigueur le 14.10.2004.
- [2] J. F. Lawrence, D. Lewis, H. A. McLeod, *J. Agric. Food. Chem.*, 25, 1359 (1977).
- [3] E. Orejuela, M. Silva, *Analyst*, 127, 127 (2002).
- [4] K. Honeychurch, Hart, J. *Electroanalysis*, 19 (21), 2176 (2007).
- [5] N. Liu, X. Cai, Q. Zhang, Y. Lei, M.B. Chan-Park, *Electroanalysis*, 20, 558 (2008).
- [6] G. Bomchil, A. Halimaoui et R. Hérino, *Appl. Surf. Sci.*, 41/42, 604 (1989).
- [7] J.M. Buriak, *Chem. Rev.*, 102, 1271 (2002).
- [8] S. Belhousse, R. Boukherroub, S. Szunerits, N. Gabouze, A. Keffous, S. Sam et A. Benaboura, *Surf. Interf. Anal.*, 42, 1041 (2010).
- [9] Y. Yao, N. Liu, M.T. McDowell, M. Pasta and Y. Cui, *Energy Environ. Sci.*, 5, 7927 (2012).

CHAPITRE I :
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Silicium nanostructuré

I.1.1. Motivation pour le choix des nanostructures :

Les propriétés chimiques et physiques des matériaux massifs sont fixées en ajustant la composition chimique, la température et la pression. Ces trois paramètres ont déjà conduit à une diversité riche de caractéristiques électriques, optiques, mécaniques et thermiques. Cependant, pour améliorer les propriétés de ces matériaux les systèmes nanométriques offrent un degré de liberté supplémentaire, qui découle de deux facteurs principaux : les effets de confinement quantique et de surface.

L'effet du confinement quantique devient important lorsque la taille de la fonction d'onde d'électrons s'approche des limites matérielles - typiquement de l'ordre de 1-10 nm pour la plupart des matériaux [1]. Bien que cet effet de confinement ait des ramifications importantes dans la structure électronique, l'effet de surface est sans doute beaucoup plus important car il influe sur les propriétés des matériaux jusqu'à une échelle de 100 nm et donc il est plus répandu; même les systèmes quantum confinés auront de fortes perturbations causées par des atomes de surface. Par exemple, le silicium montre une forte photoluminescence décalée vers le bleu qui a été attribuée au confinement quantique pendant de nombreuses années, mais les données expérimentales récentes suggèrent que l'émission peut être attribuée à la recombinaison de l'état de surface, au moins dans certains cas [2]. De toute évidence, la compréhension et le contrôle des propriétés de surface est important pour les systèmes à l'échelle nanométrique. Il y a de nombreux cas où les matériaux massifs semblent présenter une limite, et la seule façon de la contourner est par la science à l'échelle nanométrique et l'ingénierie. Par exemple, les dispositifs thermoélectriques nécessitent des matériaux avec une conductivité électrique élevée et une faible conductivité thermique, mais dans les systèmes massifs ces deux propriétés sont inextricablement liées. Une augmentation de la conductivité électrique augmente inévitablement aussi la conductivité thermique. En raison de ce lien thermoélectrique (TE), l'efficacité des matériaux est restée au point mort depuis près de 50 ans jusqu'à la naissance de la nanoscience [3].

Au cours des dix dernières années, les matériaux TE ont été améliorés de façon spectaculaire, principalement, par l'introduction à l'échelle nanométrique comme pour le cas des nanofils [4]. Cette nanostructuration démêle conductivité thermique et électrique, ce qui permet d'avoir une conductivité électrique élevée et une faible conductivité thermique dans le même matériau.

I.1.2. Nanostructures de silicium :

Découvertes en 1947 avec l'invention du premier transistor, elles constituent la base de la microélectronique et de l'optoélectronique actuelles, et seront, sans aucun doute, indispensables aux nanosciences de demain. Avec elles il est devenu possible de stocker et de transporter le nombre souhaité de porteurs de charge.

I.1.3. Propriétés des nanostructures de silicium :

Lorsqu'il est à l'échelle nanométrique, le silicium présente, non seulement, de nouvelles propriétés mais son efficacité optique augmente considérablement en raison de l'effet de confinement quantique. Il devient alors important dans de nombreux domaines : science des matériaux, industrie chimique, pharmaceutique, électronique, optoélectronique...il a également une stabilité thermique qui a une importance majeure pour son utilisation dans des circuits électroniques et photoniques.

De plus, il est possible de réaliser un bon contrôle de la morphologie et de la cristallinité de ces nanostructures de silicium simplement par la variation de la température [5]. Ce résultat représente un pas important vers la conception et la synthèse contrôlée des nanostructures connaissant leur stabilité thermique [6]. Cette évolution de taille modifie également certaines des propriétés macroscopiques de surface comme la mouillabilité mise en évidence par des mesures d'angle de contact. La modification chimique des surfaces de ces nanomatériaux permet d'effectuer diverses applications. Les nanostructures de silicium sont caractérisées par une surface spécifique (ou rapport surface/volume) importante qui est à la base de beaucoup de propriétés des nanostructures en général. Le rapport surface/volume des nanostructures de silicium étant beaucoup plus grand que pour un matériau massif, il y a une plus grande proportion d'atomes avec des liaisons pendantes en surface. Donc, l'utilisation de ces supports à fort rapport surface/volume permet une faible perte de charge et une haute efficacité photocatalytique.

I.2. Silicium et Silicium poreux :

I.2.1. Rappels sur l'interface électrolyte/semi-conducteur :

Lorsqu'un électrolyte et un semi-conducteur sont mis en contact, il se produit un changement au niveau des propriétés de l'interface. Ces modifications conduisent à un équilibre thermodynamique. Pour la compréhension de cet équilibre à l'interface, il est nécessaire de faire un rappel sur les caractéristiques générales des deux phases.

I.2.1.1. Semi-conducteurs :

Un semi-conducteur est un matériau dont la conductivité électrique est intermédiaire entre celle des métaux (conducteurs) et celle des isolants. Elle change en modifiant certains paramètres physiques comme la température ou en introduisant au sein de ces corps des impuretés ou en effectuant une irradiation. Les semi-conducteurs sont principalement les éléments de la colonne IV du tableau périodique (Si, Ge) mais aussi des composés III-V (GaAs) ou II-VI (ZnSe, CdS).

- **Dopage des semi-conducteurs**

Lorsque le semiconducteur est très pur, il est dit *intrinsèque* et présente une grande résistivité. Dans un semi-conducteur intrinsèque, les porteurs de charge ne sont créés que par des défauts cristallins ou par excitation thermique. Le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence.

Le dopage consiste à implanter des atomes correctement sélectionnés (nommés impuretés) à l'intérieur d'un semi-conducteur intrinsèque afin d'en contrôler les propriétés électriques. Le matériau ainsi obtenu est dit *extrinsèque*. Plus la concentration en impuretés est grande, plus le matériau devient conducteur.

Les dopants (donneurs ou accepteurs d'électrons) et ceux de 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 (schéma I.1) où les porteurs majoritaires sont les trous (une lacune d'électron est équivalente à une charge positive mobile).

Pour les semi-conducteurs de type n, les impuretés possèdent un électron de plus que le semi-conducteur, qu'elles cèdent au niveau de la bande de conduction (schéma I.1). 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 modifiant ainsi l'énergie de Fermi de celui-ci.

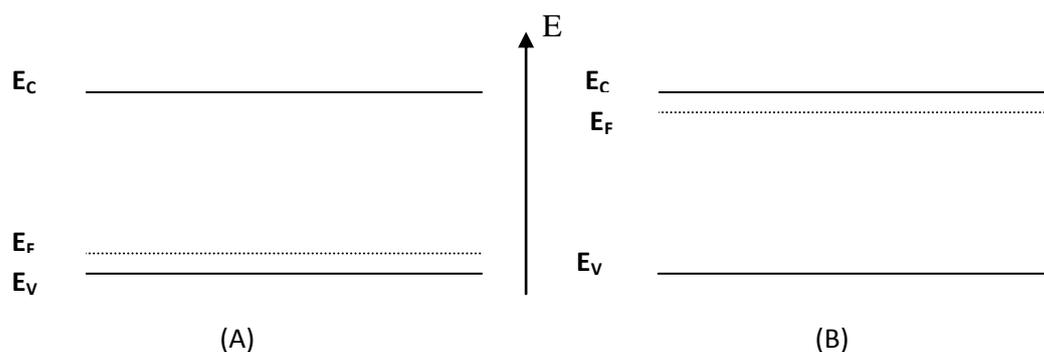


Schéma I.1: Diagramme de bandes pour : le silicium (A) de type p et (B) de type n

I.2.1.2. L'électrolyte :

Le semi-conducteur a été décrit par des niveaux d'énergie. La solution électrolytique est décrite par son potentiel redox. Un couple redox peut être représenté par un niveau énergétique ; il y a équivalence entre l'échelle des potentiels redox et l'échelle d'énergie (à un changement de signe près).

- Niveaux d'énergie dans l'électrolyte

Gerischer et al. [7] est le premier à avoir introduit la notion de niveaux d'énergie dans un électrolyte. Les états électroniques dans un électrolyte contenant un couple redox sont définis de la façon suivante : Les espèces oxydées constituent des états électroniques vacants pour lesquels on attribue un niveau d'énergie élevé indiquant que les électrons sont facilement captés et les espèces réduites constituent des états électroniques occupés avec un niveau d'énergie bas indiquant que les électrons sont facilement cédés. En fait, ces niveaux d'énergie, à partir desquels peuvent s'effectuer des échanges, subissent des fluctuations dans le temps ; ce qui a amené à les considérer comme des distributions statistiques. Ils sont donc répartis sur deux courbes gaussiennes (Figure I.1). Ces courbes sont centrées sur deux niveaux E_{ox} et E_{red} , considérés comme les maximums des distributions statistiques gaussiennes. Ils représentent les énergies les plus probables pour les états vacants et les états occupés. A l'équilibre, E_{redox} est assimilé à l'énergie du niveau de Fermi du couple redox lorsque les concentrations des deux espèces sont égales.

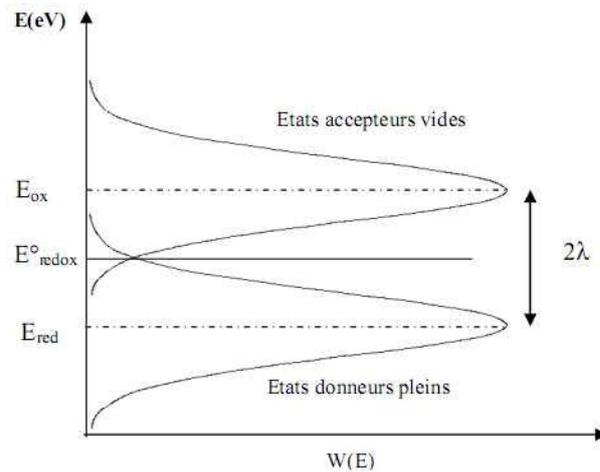


Figure I.1: Distribution des niveaux d'énergie d'un couple redox dans l'électrolyte

I.2.1.3. Interface électrolyte/semi-conducteur :

Lorsqu'on réalise un contact entre un semi-conducteur et un électrolyte, il se produit un transfert de charges jusqu'à ce qu'un équilibre soit établi et qui se traduit par l'égalisation de E_F et E_{redox} . En général, on distingue trois couches chargées, deux du côté de l'électrolyte et une du côté du semi-conducteur (Figure I.2).

- La couche de Helmholtz

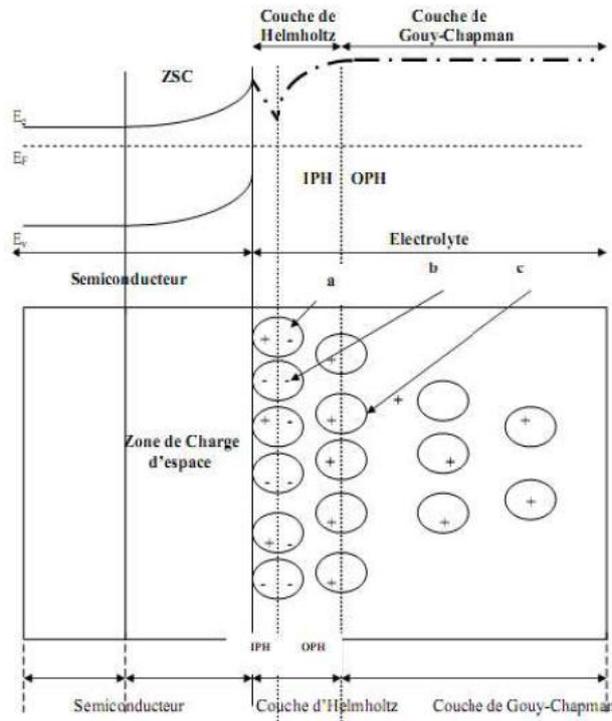
Région immédiatement adjacente au semi-conducteur, elle est constituée par deux plans chargés, le plan externe (OHP), chargé d'ions solvatés et le plan interne (IPH) qui est constitué de dipôles du solvant et des ions spécifiquement adsorbés.

- La couche de Gouy-Chapman

La formation de la couche de Gouy-Chapman résulte du fait que les ions accumulés sur le plan extérieur de la couche de Helmholtz (OPH) ne suffisent pas à compenser toutes les charges accumulées du côté semi-conducteur.

- La zone de charge d'espace dans le semi-conducteur

En se déplaçant du semi-conducteur vers l'électrolyte les porteurs de charge libres majoritaires laissent place à des impuretés fixes ionisées. Il en résulte la formation d'une couche appauvrie de charges libres majoritaires. Ceci entraîne une courbure des bandes au voisinage de la surface.



a : Dipôle d'eau

b : Ions spécifiquement adsorbés

c : Ions hydratés

IPH : Couche interne d'Helmholtz

OPH : Couche externe d'Helmholtz

Figure I.2: Représentation schématique de l'interface semi-conducteur/électrolyte

On distingue quatre situations de la zone de charge d'espace :

- Couche de déplétion ou d'appauvrissement

La zone de charge d'espace est déficitaire en porteurs majoritaires. Elle apparaît lorsque les bandes d'un semi-conducteur de type n sont courbées vers le haut et celle du type p sont courbées vers le bas.

- Couche d'accumulation

En appliquant une polarisation directe à l'électrode semi-conductrice, sa surface sera enrichie par les charges majoritaires libres. La courbure des bandes pour le type n sera vers le bas et pour le type p vers le haut.

- Couche d'inversion

Cette situation apparaît lors d'une polarisation inverse où le nombre de porteurs minoritaires est supérieur à celui des porteurs majoritaires. Le comportement du semi-conducteur s'inverse, ce qui veut dire que le type p se transforme en type n et le type n devient type p.

- Situation de bandes plates

Dans ce cas, les bandes ne sont pas courbées, la charge d'espace est nulle. Le potentiel dans cette situation est appelé potentiel de bandes plates.

I.2.2. Le Silicium poreux :

Le silicium poreux a été découvert par Uhlir [8] et Turner [9] en 1956 au cours d'une étude sur l'électropolissage du silicium monocristallin en milieu acide fluorhydrique concentré. Ces auteurs rapportent l'existence de deux régimes distincts de dissolution anodique. En effet, dans certaines conditions d'anodisation, la formation d'un film en surface, insoluble et de couleur brun-rouge, est observée. La nature de ce film étant inconnue, Turner émet l'hypothèse d'un redépôt de silicium qui constituerait une couche de texture poreuse à la surface de l'échantillon. Le caractère poreux de ces films va être confirmé en 1965 par les travaux de Memming et Schwandt [10]. Il faut cependant, attendre 1972 et les études de Teunissen [11] 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 discutées.

Par définition, le silicium poreux est un matériau constitué d'un mélange de silicium et de vide. On définit la porosité du matériau en pourcentage volumique de vide. De par sa nature, le silicium poreux présente une grande surface spécifique entre 200 et 800 m²/cm³, ce qui le rend plus réactif que le silicium massif.

Les premières utilisations du silicium poreux l'ont été comme isolant dans les circuits électriques jusqu'au début des années 1990 [12- 15] où il y a eu la découverte de la photoluminescence de ce matériau à température ambiante par Canham et al. [16] 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. Le silicium poreux trouve également un vaste champ d'application dans le domaine photovoltaïque pour la réalisation de couche anti-reflet [17] dans le domaine des micro-capteurs, soit comme couche au sein de capteurs chimiques ou biochimiques [18,19] ou encore comme élément constitutif de capteurs de température [20].

I.2.2.1. Formation du silicium poreux par anodisation électrochimique :

La formation du silicium poreux est obtenue par attaque électrochimique du silicium massif monocristallin en solution d'acide fluorhydrique.

La dissolution du silicium n'intervient que sous polarisation anodique pour le silicium de type p ; sous polarisation anodique et éclairage pour le silicium de type n.

Les Figure I.3a et I.3b montrent la caractéristique courant-tension (I-V), obtenue sur un substrat de silicium de type p et n en milieu HF. Elle présente trois domaines :

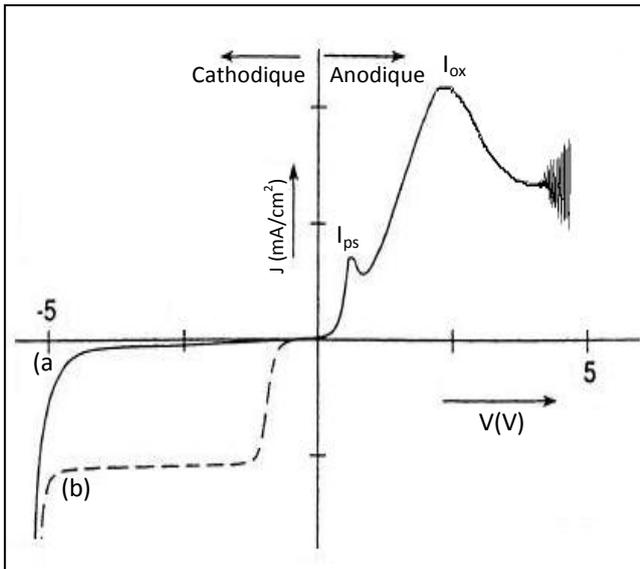


Figure I.3a : Caractéristique J (V) de l'interface Si/HF du silicium de type p : (a) à l'obscurité, (b) sous illumination.

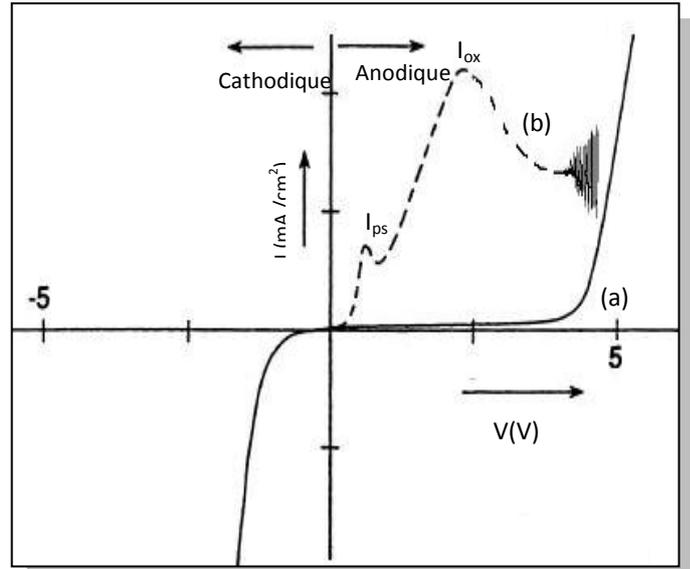


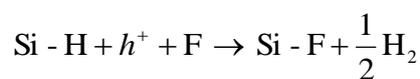
Figure I.3b : Caractéristique J (V) de l'interface Si/HF du silicium de type n : (a) à l'obscurité, (b) sous illumination.

- Domaine de formation du silicium poreux $I < I_{ps}$:

Malgré les nombreux travaux réalisés sur le mécanisme de la formation du silicium poreux, ce mécanisme n'est toujours pas parfaitement compris. Parmi les différents mécanismes de



formation présentés dans la littérature, c'est celui proposé par Lehman et Gösele [21] qui a fait le consensus. 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 [21]. En effet, au contact de la solution, les atomes de silicium de l'extrême surface créent des liaisons Si-H. Un apport de trous sur la surface détruit ces liaisons Si-H et favorise la formation de liaisons Si-F (Figure I.4).



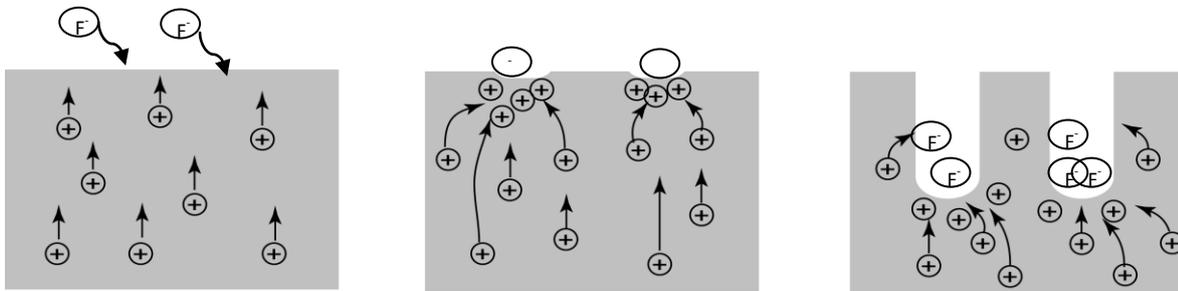


Figure I.4 : Mécanisme d'attaque de la couche de passivation Si-H par les ions F⁻ et l'apport de trous (d'après Lehman, V et Gösele, U [14]).

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.5).

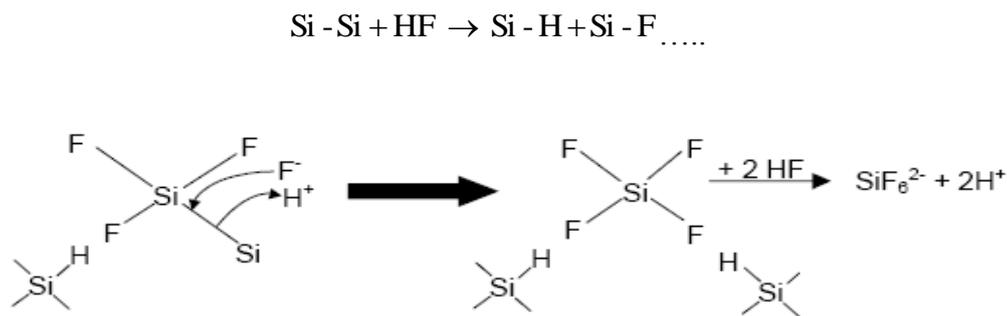
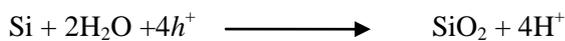


Figure I.5 : Mécanisme d'attaque des liaisons Si-Si par HF et libération des atomes de silicium sous forme gazeuse

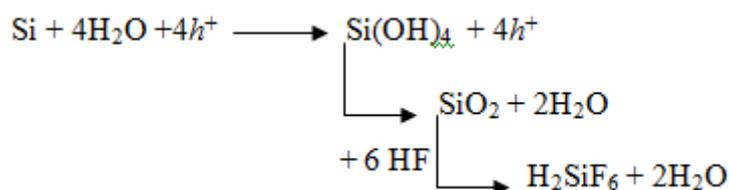
- Domaine d'oxydation du silicium $I_{ps} < I < I_{ox}$:

Dans cette zone on peut obtenir une porosité très intense et un début de polissage de la surface du substrat. Au point $I = I_{ox}$ il y a oxydation du silicium



-Domaine d'électropolissage $I > I_{ox}$:

L'interface est constituée d'une couche de siloxane Si-O-Si en contact avec le silicium et une couche d'hydroxyde en contact avec la solution. L'épaisseur de cette double couche augmente avec le potentiel.



- Régime d'oscillations :

Au-delà du second pic il apparait des oscillations de courant. Dans la littérature plusieurs suggestions ont été proposées pour expliquer ce phénomène. Gerischer [7] a suggéré que ces oscillations peuvent être causées par une corrélation non linéaire existant entre la formation et la dissolution de l'oxyde. Chazaviel et Ozanam [22] font une corrélation entre les oscillations du courant et les variations de l'épaisseur et de la concentration d'un défaut de l'oxyde. Cependant, l'augmentation ou la diminution du courant traduit les réactions chimiques qui se font à la surface du silicium, la formation et la dissolution de l'oxyde.

I. 2.2.2. Caractéristiques du silicium poreux :

I. 2.2.2. a. Porosité :

La porosité P est définie comme la fraction de volume inoccupé au sein d'une couche de silicium poreux. Cette grandeur macroscopique se mesure par gravimétrie. La relation suivante permet d'obtenir la porosité. Le substrat de silicium est pesé avant m_1 et après la formation de la couche poreuse (m_2). Une fois le silicium poreux complètement dissous avec de la soude, on obtient la masse (m_3). La porosité p de l'échantillon est alors donnée par la relation suivante I.1[23] :

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

La porosité augmente lorsque la densité de courant [24] ou la concentration en HF [25] augmente. La porosité est une valeur moyenne et pour une même porosité on peut avoir différentes morphologies et différentes distributions de tailles des pores.

I. 2.2.2. b. Épaisseur :

L'épaisseur des couches de silicium poreux croit linéairement avec le temps d'anodisation et peut être déterminée soit par observation en coupe par microscopie électronique à balayage [26], soit par la pesée de l'échantillon si sa porosité et ses dimensions latérales sont connues [27].

I. 2.2.2. c. Surface spécifique :

Ce paramètre est l'un des plus importants dans la plupart des applications du silicium poreux. Ce dernier 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 [24].

I. 2.2.2. d. Texture et taille des pores :

La caractéristique de la texture poreuse est assez délicate à observer, vu la taille des pores qui est généralement inférieure à la limite de résolution d'un microscope électronique à balayage. La texture ou morphologie dépend principalement de deux points qui sont la taille et la forme des pores et qui sont fonction des conditions de formation, de l'orientation cristallographique et plus spécialement de deux paramètres essentiels qui sont : le type et le niveau de dopage du substrat utilisé lors de l'anodisation.

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

a) Silicium macroporeux :

Le silicium macroporeux est obtenu à partir de substrat de silicium de type n faiblement dopé sous éclairage. La taille des pores est supérieure à 50 nm. La structure finale est de type colonnaire associée à des branches. Propst et Kohl [29] ont montré la possibilité de former des macropores à partir de substrats de type p dans un électrolyte non aqueux contenant du HF.

b) Silicium nanoporeux :

Le silicium nanoporeux est obtenu à partir de substrat de silicium de type p moyennement dopé. Il peut également être obtenu à partir de type n faiblement dopé et éclairé [30] pour favoriser la création de paires électron-trou dont les trous activeront la gravure. La gravure a lieu sans difficultés et la taille des pores obtenus devient de plus en plus petite au cours de la gravure jusqu'à atteindre 1 à 3 nm [21]. La taille des pores est donc inférieure à 10 nm.

La morphologie des nanopores est spongieuse, homogène et isotrope, avec des cavités quasi-sphériques et interconnectées entre elles.

c) Silicium mesoporeux :

La dimension des mésopores est comprise entre 10 et 50 nm, obtenus avec des substrats fortement dopés p ($p+$) ou fortement dopés n ($n+$). La gravure s'effectue sans difficulté du fait de la forte concentration de porteurs dans le matériau. Les pores obtenus sont des canaux orientés dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon et présentent de multiples ramifications annexes [31].

I.2.2.3. Paramètres influençant la formation du silicium poreux :

Les propriétés des couches du silicium poreux comme la porosité, le diamètre des pores et leur morphologie, l'épaisseur des couches sont fortement dépendants des conditions d'anodisation [32]. Ces conditions sont:

- Composition de l'électrolyte

L'acide fluorhydrique qui compose l'électrolyte est initialement en dilution dans l'eau à hauteur de 40-50 %. Comme le silicium propre est un matériau hydrophobe, l'adjonction d'un

agent mouillant est indispensable pour favoriser la pénétration de l'électrolyte dans les pores initiés. L'éthanol est le plus couramment utilisé car il mouille parfaitement la surface du silicium. De plus, la diminution de la tension superficielle du liquide due à la présence de l'éthanol va permettre aux bulles d'hydrogène formées lors de l'anodisation électrochimique de quitter plus facilement la surface assurant une meilleure homogénéité de l'attaque. Pour une même densité de courant, la porosité décroît lorsque la proportion de HF dans l'électrolyte augmente.

- **Densité de courant appliqué**

La densité de courant d'anodisation est un paramètre essentiel pour le contrôle des propriétés du silicium poreux obtenu. Pour une concentration de HF donnée, le diamètre des pores, la porosité et la vitesse de gravure augmentent avec la densité de courant [31].

- **Nature du substrat** (Résistivité, dopage et orientation cristalline du silicium).

Le type de substrat utilisé (type de dopage (n ou p), niveau de dopage (résistivité), et l'orientation cristalline (111), (100),...) déterminent principalement la morphologie et la géométrie des pores formés [31]. Pour les deux types n et p, il est montré que l'attaque est anisotrope ; les macropores se propagent dans deux orientations privilégiées qui sont: $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$. Föll [33] constate que l'attaque est plus lente dans le plan (111) que dans le plan (100) par conséquent, les pores se propagent davantage dans la direction (100).

- **Température**

La température est un paramètre qui influe sur la valeur critique de la densité de courant pour laquelle la réaction évolue du mode de gravure du silicium pour l'obtention de silicium poreux au mode d'électropolissage. Cette valeur passe typiquement de 50 à 200 mA/cm² lorsque la température augmente de 17°C à 50°C. Hormis cette limitation, pour une densité de courant donnée la température n'a que très peu d'influence sur la vitesse de croissance des couches de silicium poreux.

- **Temps d'anodisation**

Le temps d'anodisation influe sur l'épaisseur de la couche poreuse. Cette dernière augmente linéairement avec le temps d'anodisation. En effet, 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.

- **Eclairage éventuel**

La formation de silicium poreux à partir de silicium de type *n* faiblement dopé n'est possible que sous éclairage. En effet, la concentration en trous est trop faible pour donner lieu aux réactions électrochimiques nécessaires pour la réalisation du silicium poreux. Il faut donc

introduire des trous par photogénération. L'éclairage peut être fait en illuminant la face avant du substrat, du côté de l'électrolyte, ou la face arrière [34]. Dans le cas de substrats de type n fortement dégénérés (n^+), la porosification est possible sans éclairage. L'oxydation d'un atome à la surface a lieu par injection d'électrons dans la bande de conduction. Ce transfert a lieu par effet tunnel et il est rendu possible par la très faible largeur de la zone de charge d'espace du matériau très fortement dopé. En éclairant le silicium de type n faiblement dopé, le caractère anisotrope de la gravure est affecté. Une couche de faible épaisseur de silicium nanoporeux est formée en surface. Au-delà de quelques centaines de nanomètres, des macropores se forment.

I.2.2.4. Propriétés de luminescence :

De nouveaux espoirs d'utiliser le silicium comme matériau luminescent sont apparus par la découverte de Canham [16] en 1990, car contrairement au Si massif, le SiP émet de la lumière à température ambiante, dans le domaine visible du spectre (550nm-780 nm) sous excitation lumineuse (photoluminescence) [16] ; ou sous excitation électrique (électroluminescence) [35]. Le spectre de luminescence se situe dans le visible, sa position spectrale dépend de sa porosité. Elle montre un déplacement vers le bleu avec l'augmentation de la porosité. L'émission de lumière est d'autant plus intense que le temps de séjour dans l'électrolyte est long (porosité plus grande). Canham explique l'émission par un phénomène de confinement des porteurs de charges dans la structure particulière du SiP en jouant sur les conditions de formation des couches de SiP.

I.2.2.5. Oxydation du silicium poreux:

L'oxydation est le passivant habituel du silicium en micro-électronique. Elle a donc été tout naturellement proposée pour passiver la surface interne du silicium poreux.

Il existe plusieurs techniques d'oxydation du silicium poreux, oxydation par vieillissement sous air, oxydation par traitement thermique, oxydation électrochimique.

I.2.2.6. Applications du silicium poreux :

Le silicium trouve des applications dans de nombreux domaines ceci est dû principalement à sa grande surface spécifique : entre 200 et 800 m^2cm^{-3} , cette propriété lui assure une forte activité physico-chimique. Son oxydation est donc aisée et beaucoup plus rapide que celle du silicium massif.

I.2.2.6.1. Application du silicium poreux dans le domaine optoélectronique :

Jusqu'au début des années 80 les applications de SiP se limitaient à l'utilisation du matériau oxydé comme isolant dans les circuits électroniques. Mais, la découverte de la photoluminescence à température ambiante du silicium poreux en 1990 par Canham [16]

suivie en 1991 de celle de Halimaoui et al. [36] de l'électroluminescence, va permettre des applications à des systèmes optoélectroniques avec un coût de production très inférieur à celui des systèmes actuels.

On peut envisager la fabrication de diodes (LED) [37, 38], diodes lasers et également l'application aux dispositifs d'affichage de grande surface qui est possible grâce aux changements de couleurs de luminescence dans des milieux de constante diélectrique variable.

I. 2.2.6.2. Application du silicium poreux dans le domaine photovoltaïque :

L'application dans le domaine photovoltaïque utilise les propriétés optiques, notamment une réflectivité réduite et une transmission plus élevée du SiP comparé au silicium cristallin.

En 1982 Prasad et al. [39] ont été les premiers à publier la possibilité d'utiliser le SiP dans le photovoltaïque comme couche antireflet. La capacité du SiP d'agir comme couche antireflet réside dans le fait que son indice est intermédiaire entre celui du Si massif et celui de l'air selon la théorie du milieu effectif. Pour obtenir une couche antireflet optimisée, il suffit de contrôler les paramètres de formation du SiP c'est-à-dire les conditions de formation (densité de courant ; concentration de HF ; densité de charge et propriétés du substrat).

I. 2.2.6.3. Application du silicium poreux aux capteurs :

La morphologie du silicium poreux, sa grande surface surfacique et sa forte réactivité chimique font de lui un matériau propice pour l'analyse de gaz ou liquide.

En effet, plusieurs techniques ont montré en laboratoire des seuils de détection des gaz très inférieurs à la ppm. Le SiP se présente comme un capteur attractif dans la détection de plusieurs gaz. L'introduction d'un gaz dans une structure de silicium poreux provoque un changement dans ses propriétés électriques et optiques (la conductance, la capacitance, la photoluminescence, etc.) [40,41]. Ainsi, le SiP est utilisé comme élément sensible pour des capteurs de gaz [42-47], d'humidité [48], de vapeurs d'acides [49], capteurs biologiques (enzymatique, puce ADN...) [50-52], chimiques, immunologiques... [53-54].

Le SiP a connu d'autres applications spectaculaires en tant que support pour des applications chimiques (spectroscopie de masse [55-57], support hétérogène pour la croissance catalytique de nanotubes de carbone [58]). Vu sa biocompatibilité, le SiP est également utilisé comme support pour la délivrance ciblée de médicaments dans le corps humain [59,60] ou comme support pour la croissance de tissus animaux et de neurones [61].

I.3. Les nanofils de silicium :

Les nanofils sont devenus ces dernières années des éléments stratégiques pour l'intégration des nanotechnologies. La découverte des nanofils s'est faite en 1964 de façon non intentionnelle en croissance par dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition: CVD) de Si à partir d'agrégats d'or, [62]. Les fils étaient alors de dimensions micrométriques et connus sous le nom de « whiskers ». D'autres types de métaux catalyseurs ont été par la suite utilisés. Les nanofils sont des structures unidimensionnelles mille fois plus fines que des cheveux. À ces échelles, les effets de mécanique quantique sont importants, par conséquent, de tels fils sont également connus comme des "fils quantiques".

Ils tirent de cette morphologie des propriétés optiques et électroniques nouvelles, potentiellement très riches en applications. Plus généralement, les nanofils sont un élément clef pour acquérir, transférer et traiter un signal qu'il soit électrique, optique ou même chimique. Ils sont aussi caractérisés par une faible valeur du point de fusion, ainsi que par une surface spécifique très grande [63]. Ce rapport surface/volume important, permet d'autres applications dans plusieurs domaines tels que les capteurs chimiques et biologiques ayant une grande sensibilité [64, 65] et la photocatalyse où ils offrent des perspectives très intéressantes [66, 67].

I.3.1. Intérêts des nanofils :

À l'échelle nanométrique, la matière présente des propriétés particulières qui peuvent justifier une approche spécifique. Il s'agit bien sûr des propriétés quantiques, de la bonne mobilité des porteurs de charge mais aussi d'effets de surface/volume, ce qui constitue un atout majeur pour la détection, ou encore d'effets de bord. Le contrôle de la taille, de la morphologie ou encore de la fonctionnalisation des nanofils ouvre des perspectives très intéressantes dans de nombreux domaines de la science. D'ailleurs, en réduisant le nombre de défauts par unité de longueur, en diminuant les dimensions latérales, les nanofils cristallins sont prévus pour être plus résistants que le massif [68-70].

I.3.2. Techniques de fabrication :

Il y a deux grandes philosophies en ce qui concerne la fabrication des objets de taille nanométrique. La première consiste à prendre un objet de grande taille et à le tailler pour obtenir un objet de plus petite taille, c'est la voie descendante ou approche « top-down ». La seconde philosophie utilise un précurseur moléculaire. En partant d'une molécule, on fait une

synthèse chimique qui permet d'atteindre des objets à l'échelle nanométrique, c'est la voie ascendante ou approche « bottom-up » c'est la voie empruntée par la nature.

La croissance vapeur-liquide-solide (VLS) [71- 75], la croissance vapeur-solide-solide (VSS) [76], la croissance solide-liquide-solide (SLS)[77], par ablation laser [78,79] et par évaporation thermique [80,81] Cependant, la plupart de ces méthodes demandent des températures élevées et un temps de synthèse important. Une autre méthode de croissance plus simple, rapide, efficace et qui n'a pas besoin de la lithographie, a été exploitée ces dernières années qui est la **Synthèse de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal** [82,83]. Les nanofils de silicium élaborés par gravure chimique ont été synthétisés pour la première fois par Peng *et al.* en 2003 [82]. Cette méthode permet l'obtention d'une large gamme de nanostructures de silicium sur une grande surface.

Deux méthodes d'élaboration de nanofils de silicium par gravure chimique ont été mises au point : la gravure à une étape et à deux étapes.

I.3.3. Gravure à une seule étape :

Peng et ses collaborateurs ont montré que le mélange chimique HF/AgNO₃ permet de réaliser en même temps un dépôt d'argent sur la surface de silicium et une gravure de silicium, formant ainsi des nanofils [82].

Principe et mécanisme de formation des nanofils de silicium:

Deux réactions locales se déroulent simultanément. Premièrement, une réduction microcathodique locale qui consiste à capturer des électrons de la bande de valence par les cations Ag⁺ en se déposant sous forme Ag⁰ selon la réaction suivante :



Deuxièmement, une oxydation microanodique locale se déroule au niveau du substrat de silicium en dessous de l'argent déposé. L'oxyde de silicium formé réagit avec l'HF pour donner un complexe soluble H₂SiF₆ :



La réaction globale est la suivante :



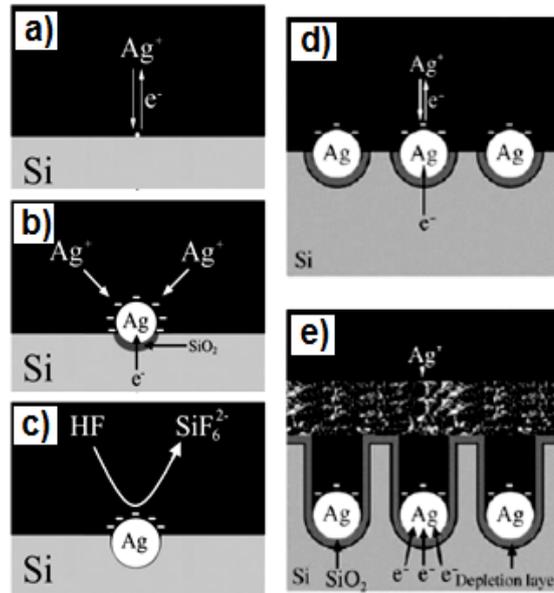


Figure I.6 : Principe de formation de nanofils de silicium par gravure chimique dans une solution aqueuse d'HF/AgNO₃ [83].

La figure I.6, illustre les étapes de formation de nanofils par cette méthode. Les nanoparticules d'argent étant plus électronégatives que le silicium, les ions Ag⁺ vont préférentiellement être attirés par les particules d'argent déposées à la surface plutôt que par le silicium. Les particules d'argent assurent donc le transfert localisé des électrons de la bande de valence du silicium. Ce transfert est d'autant plus favorisé par la faible barrière d'énergie à l'interface Ag/Si et on aboutit rapidement à un excès de transfert d'électrons sous la particule d'argent. Cela conduit à l'oxydation excessive du silicium. Le SiO₂ est immédiatement gravé par le HF présent en solution et la particule d'argent s'enfonce dans l'ouverture ainsi formée [84]. Le dépôt de métal sur métal se produit également à l'interface de l'échantillon menant à l'apparition de particules d'argent de taille plus importante appelées dendrites. Elles permettent la capture du superflu d'argent car les plus grosses particules d'argent ne pourront pas rentrer dans les trous et resteront en surface.

I.3.4. Gravure à deux étapes :

Cette méthode a le même principe que celle expliquée au paragraphe précédent mais elle est constituée de deux étapes :

1- Dépôt d'un film ou une couche de particules métalliques. Généralement, des métaux nobles tels que Ag, Au, Pd et Pt sont utilisés. Ils peuvent être déposés par plusieurs méthodes : évaporation thermique [85–87], pulvérisation cathodique [88-90], évaporation par canon à électrons [91], dépôt chimique [92,93], dépôt électrochimique [94], dépôt par faisceau d'ions

focalisés (FIB) [95], dépôt par enduction centrifuge qui est une technique de déposition de couches minces [96] ou dépôt via d'autres méthodes. La méthode la plus simple est le dépôt par voie chimique [97].

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

La littérature montre clairement l'implication des niveaux d'énergie dans le cheminement de transfert de charges (c'est-à-dire, le substrat de Si et le métal noble) mais le rôle des niveaux d'énergie dans la gravure chimique assistée par métal reste absent. De plus, puisque le trou et le transfert ultérieur de l'électron pour l'oxydation de Si se produit à la surface de ce dernier, l'état de surface de Si est d'une grande importance dans l'exploration du mécanisme de gravure. Jusqu'à présent, l'effet de l'état de surface de Si dans la gravure chimique assistée par un métal n'a pas été étudié expérimentalement [98].

I.3.5. Transfert de masse :

Il a été spéculé que les atomes de Si sont oxydés et dissouts à l'interface métal noble et substrat de Si où le réactif et le sous-produit diffusent le long de cette interface (modèle I, figure I.7) [92]. Cette supposition est plausible pour des particules métalliques de petites tailles. Dans ce cas, la courte distance latérale permet facilement la diffusion du réactif et du sous-produit le long de l'interface métal/Si. Cependant, en raison des difficultés dans l'observation du processus de gravure in situ, il n'y a aucun résultat expérimental explicite qui soutient cette supposition. D'autre part, bien qu'il n'ait pas été discuté dans la littérature dans le domaine de la gravure chimique assistée par un métal, il y a une autre possibilité concernant le transfert de masses durant la gravure. C'est-à-dire les atomes de Si qui sont en contact avec le métal noble sont dissout dans le métal et diffusent ensuite à travers le métal noble pour atteindre l'interface de métal/solution où les atomes de silicium seront oxydés et gravés (modèle II, figure I.7). Ce mécanisme serait d'une façon ou d'une autre analogue au phénomène bien connu d'un substrat de Si couvert d'un métal noble (film ou particule) qui est catalytiquement oxydé à basse température, ou même à température ambiante, à l'air libre ou dans une atmosphère d'oxygène. Si le silicium est couvert d'un métal noble avec une taille latérale relativement grande (par exemple, plus grand que 1 μ m), la diffusion latérale du réactif et du sous-produit le long de l'interface de Si et du métal (le Modèle I) est un processus de diffusion à longue distance, tandis que la diffusion d'atomes de Si à travers le métal implique une distance relativement courte (typiquement quelques dizaines de nanomètres). A ce jour, il n'y a aucune preuve directe dans la littérature prouvant sans équivoque, lequel des deux processus de diffusion domine pendant la gravure chimique assistée par un métal [97].

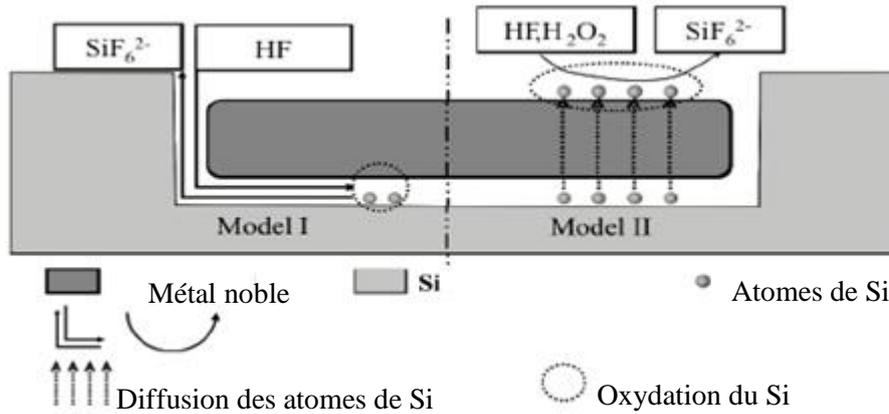


Figure I.7 : Schéma des deux modèles de diffusion durant la gravure chimique assistée par métal [97].

I.3.6. Propriétés des nanofils :

Grâce à leurs dimensions nanométriques et le possible effet de confinement quantique, les nanofils possèdent des propriétés électroniques, optiques, chimiques et thermiques intéressantes.

I.3.6.1. Propriétés thermiques :

La stabilité thermique des nanostructures unidimensionnelles a une importance majeure pour son utilisation dans des circuits électroniques et protoniques. Il est bien établi que le point de fusion d'un matériau solide peut être réduit considérablement quand sa taille est réduite à l'échelle du nanomètre [98]. Il est possible de réaliser un bon contrôle, en plus de la morphologie et de la cristallinité de ces nanostructures de silicium, simplement par la variation de la température.

Lorsque la taille des nanofils est réduite, ils peuvent devenir extrêmement sensibles aux changements environnementaux et notamment à la fluctuation de la température et à la variation résiduelle des contraintes mécaniques.

I.3.6.2. Propriétés électriques des nanofils :

Les nanofils semi-conducteurs offrent une plate-forme intéressante pour tester les propriétés électriques car ils présentent généralement la même structure cristalline que le semi-conducteur massif, de telle sorte que la structure de bande est la même, mais ils sont beaucoup plus sensible aux états de surface et aux défauts cristallins. En outre, en raison de la grande surface par rapport au volume, la modification de surface par des groupes fonctionnels par dépôt ou par création de liaison peut considérablement affecter les propriétés de transport.

I.3.6.3. Propriétés optiques des nanofils :

Dailey et ses collaborateurs ont constaté que la limite d'absorption de la lumière des nanofils de silicium (synthétisés dans un fluide supercritique d'hexane comme solvant) était sensiblement décalée par rapport au « gap » indirect du substrat de silicium d'environ 1.1 eV [99]. L'origine de cette photoluminescence produite par l'excitation lumineuse de certains pigments solides est très probablement due à l'effet de confinement quantique, bien que l'état de surface pourrait également apporter des contributions supplémentaires [100]. Il est important de noter que la variation de la direction de croissance des nanofils de silicium conduit à des réponses optiques différentes.

I.3.7. Applications des nanofils :

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

I.3.7.1. En électronique :

Les nanofils peuvent être intégrés en tant que canaux de conduction dans des dispositifs électroniques. Parmi les propriétés qui changent ou apparaissent, on retrouve la structure de bande, les phénomènes de transport balistique ou quasi balistique. La géométrie d'un nanofil facilite son intégration en tant que transistor à effet de champ [101]. La technologie basée sur les hétérostructures sous forme 1D a été employée pour fabriquer des transistors à électron unique [102] et des mémoires à jonctions tunnel multiples [103].

I.3.7.2. En Optoélectronique :

Des hétérostructures 1D peuvent être intégrées dans un nanofil de façon à former des boîtes quantiques. De telles structures peuvent fonctionner comme une source de photons uniques [104]. Les nanofils peuvent aussi fonctionner comme des cavités laser [105]. Les mesures de photoluminescence, de transport électrique et les mesures d'électroluminescence sur des nanofils uniques types n-Si/p-Si et n-InP/p-InP montrent les propriétés uniques de ces nanofils à super réseaux et proposent des applications potentielles allant des codes-barres nanométriques jusqu'à des diodes électroluminescentes polarisées à l'échelle nanométrique [106].

I.3.7.3. Détecteurs chimiques :

En biologie et en chimie, l'intérêt porté pour les nanofils vient du fort rapport surface sur volume permettant une détection électrique très sensible de substances chimiques ou biologiques [107]. Les diamètres nanométriques des nanofils de taille comparable à celles des espèces chimiques et biologiques à détecter font d'eux un excellent transducteur primaire produisant un signal pouvant interférer avec des instruments macroscopiques.

L'utilisation de nanofils pour la détection d'interactions biologiques a suscité de nombreux travaux. Par exemple, la conversion d'un transistor à base de nanofil en un capteur pour la détection de marqueurs présents lors d'un cancer consiste à fonctionnaliser la surface des nanofils (de silicium dans ce cas) avec des groupements terminaux permettant de greffer par la suite des récepteurs spécifiques sur le nanofil. Ensuite, le marqueur réagira uniquement avec le récepteur qui lui est spécifique, ce qui changera la conductance du nanofil [108].

I.3.7.4. Thermoélectricité :

Les nanofils de silicium [109], de tellure de bismuth [110-112] et d'antimoniure d'indium [113,114] ont montré la possibilité de fabrication de dispositifs thermoélectriques aussi bien pour la génération de l'électricité que la réfrigération. L'électricité est obtenue par la conversion de la chaleur en utilisant l'effet Seebeck, l'inverse est possible en utilisant l'effet Peltier. Les nanofils dopés présentent des applications potentielles dans le domaine du nanomagnétisme.

I.3.7.5. En photovoltaïque :

Par rapport à des substrats plans, l'utilisation de nanofils permet de multiplier par 100 la surface de la cellule solaire. Les "tapis" de nanofils piègent idéalement la lumière : un tapis de 3mm d'épaisseur suffit à absorber toute la lumière incidente. Pour améliorer le rendement et la stabilité de ce type de cellule, des couches organiques type polymères ont été déposées ce qui a donné naissance aux cellules solaires hybrides, type nanofils de silicium/poly(3-héxylthiophène) [115].

I.3.8. Fonctionnalisation des nanofils

A la différence des nanotubes de carbone, qui sont relativement peu réactifs, la surface des nanofils semiconducteurs peut subir des traitements chimiques issus de la chimie organique ou bien de la chimie inorganique. Ce traitement conduit à "fonctionnaliser" le fil par des liaisons covalentes les liant à la surface du nanotube (les nanotubes de carbone sont quant à eux simplement "habillés" par physisorption de molécules), et lui procurant ainsi des propriétés physico-chimiques précises. Par exemple, un nanofil de silicium, oxydé sur une fine écorce peut être modifié facilement *via* sa chimie de surface. Par ailleurs, le fait que pour un nanofil le rapport surface/volume soit élevé rend le transport électronique dans le nanofil dépendant des modifications ioniques en surface.

Cette propriété offre des perspectives intéressantes pour l'utilisation des nanofils semi-conducteurs comme capteurs chimiques [116-119]. La condition à remplir est qu'il soit possible de rendre sélective l'interaction de surface responsable de la modification du potentiel vue par les électrons circulant dans le nanofil.

Récemment, il a été montré que la nature de l'interface, à savoir la rugosité de surface des nanofils de silicium, pourrait réduire la conductivité thermique. Il a été montré que plus le nanofil est lisse plus la conductivité thermique tout en ayant un effet moindre sur la conductivité électrique [120].

Une étude théorique a montré que les nanofils de silicium avec des diamètres et des densités de dopage dans l'échelle commune de l'électronique (10 - 100 nm et de 10^{-16} à 10^{-18} cm⁻³, respectivement) peut être partiellement ou complètement déplété par les charges d'états de surface [121]. Cet effet de surface permet une amélioration considérable de la sensibilité des capteurs à base de ce matériau.

SiNWs oxydés ont été fonctionnalisés avec des amino siloxanes pour donner une sensibilité à la conductance des nanofils au pH [118]. Le traitement des SiNW oxydé avec le 4-nitrophenyl octadecanoate ou le tétraéthyl ammonium bromure a également montré une amélioration de la conductance des nanofils [117]. Le revêtement des SiNW par une couche d'oxyde est réalisé afin de créer des états de pièges à l'interface SiO₂/Si [122]. De plus, le revêtement des SiNW d'oxyde agirait comme un diélectrique qui peut limiter l'effet de tension de grille sur la conductance entre la source et le drain de SiNW basé sur les transistors à effet de champs FETs [117].

La conductivité des SiNWs a été aussi améliorée en fonctionnalisant les nanofils par des liaisons covalentes Si-CH₃ sans aucune oxydation préalable [123]. Ces structures ont montré une bonne stabilité, des valeurs élevées de conductance et une faible quantité de défauts de surface. La passivation des états de surface par des liaisons H ou des liaisons Si-C sur la surface SiNW diminue la probabilité de recombinaison électron-trou [124] et, par conséquent, augmente la mobilité du transporteur. La mobilité des porteurs pourrait probablement être encore améliorée, par exemple, en diminuant le niveau de dopage et en diminuant le diamètre des nanofils.

I.4. Les polymères conjugués et conducteurs

I.4.1. Historique des polymères conducteurs :

L'histoire des polymères conjugués a commencé au début des années 1970 avec la découverte que le polynitrure de soufre $[(-S=N-)x]$ présente à température ambiante une conductivité proche de celle d'un métal ($\sim 10^3$ S/cm). Ce n'est qu'en 1977 que Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa [125] conçurent un matériau π conjugué exploitable sous forme de films minces et découvrirent des propriétés conductrices dans des films de trans-polyacétylène dopé.

L'histoire rapporte que la découverte des propriétés conductrices du polyacétylène serait due à une erreur de manipulation. Lors de la synthèse du polymère, la quantité de catalyseur aurait été mille fois trop importante, ce qui a fait augmenter de sept fois la grandeur de la conductivité du polyacétylène lorsque celui-ci a été exposé à des vapeurs d'halogène (vapeur d'iode), (passant typiquement de 10^{-10} S/cm à 10^5 S/cm). De ce fait, la conductivité devient comparable à celle d'un bon conducteur tel que le cuivre ou l'argent par une simple réaction d'oxydo-réduction (c'est-à-dire en enlevant ou en ajoutant des électrons ' π ' du polymère conjugué) donc par oxydation et insertion simultanée d'halogénure dans les chaînes de polymère, ce qui est appelé 'dopage' et aboutit à cette conduction électronique intrinsèque du matériau. Les propriétés optiques de ce dernier sont également modifiées, puisqu'il émet de la lumière.

Après la découverte des propriétés conductrices des films de polyacétylène, de nombreuses perspectives d'applications firent de « *l'électronique organique* » un champ de recherche important, l'avantage majeur étant la facilité de fabrication ainsi que les caractéristiques telles que la tenue mécanique, la structure flexible...

Les premières applications importantes à partir de films de matériaux organiques conducteurs apparurent en 1986 avec la réalisation de la première cellule photovoltaïque par Tang [126]. Ce chercheur des laboratoires Kodak a réalisé l'année suivante la première diode organique électroluminescente OLED (Organic Light Emitting Diode) [127]. De multiples recherches menèrent, 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 auto-radio à base de matériau organique en vue de sa commercialisation, Heeger, MacDiarmid et Shirakawa reçurent le prix Nobel de chimie pour leurs travaux. Le premier prototype d'écran plat 15" fut présenté en octobre 2002 par Eastman Kodak et Sanyo Electric Co. Enfin, en mars 2003, Kodak commercialisa un appareil photo numérique (LS633) avec écran organique électroluminescent. Les propriétés de conduction furent 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.4.2. Les polymères conjugués :

Les polymères conjugués possèdent tous une caractéristique structurale commune, soit 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 polymère une grande rigidité rendant la plupart de ces matériaux infusibles et pratiquement insolubles dans les solvants organiques usuels. Les matériaux sont dits semi-conducteurs et leur 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 « 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

I.4.3. Structure chimique des polymères semi-conducteurs :

La figure I.8 illustre des exemples de structures chimiques de quelques polymères conjugués

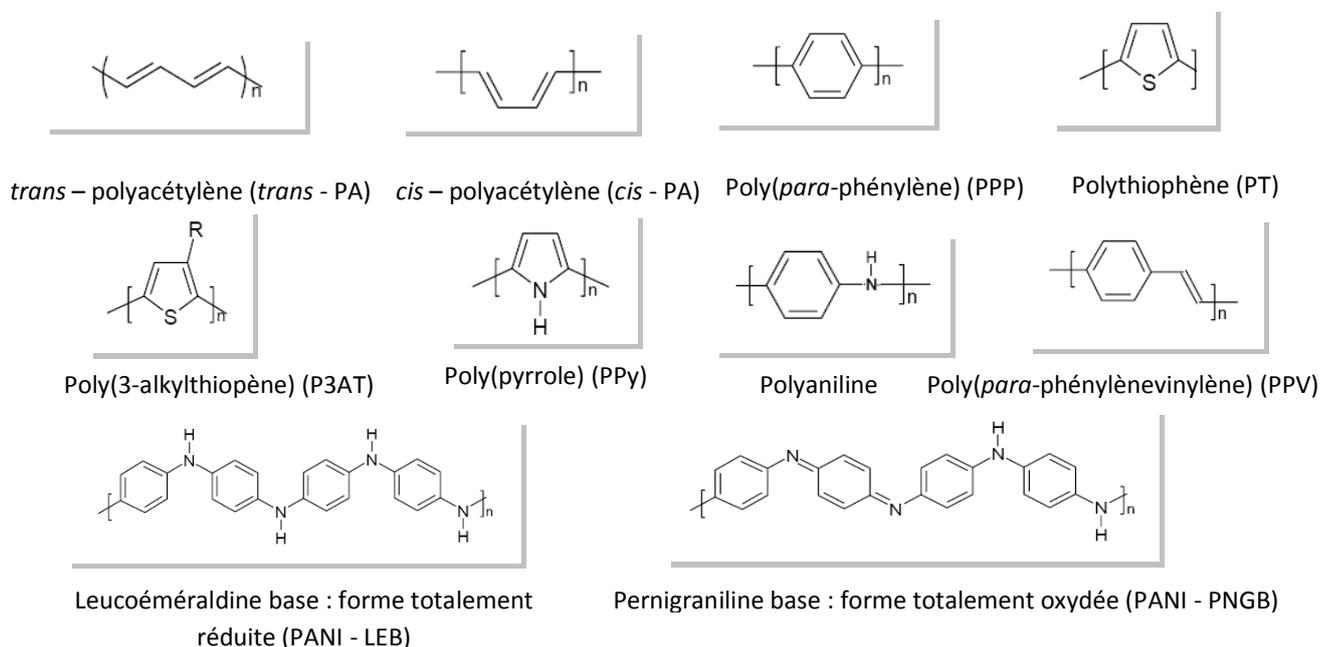


Figure I.8: Structure chimique de quelques polymères conjugués.

I.4.4. Les niveaux d'énergie et la structure de bandes :

Afin de bien comprendre le phénomène de conduction électronique, il est nécessaire de faire appel à la théorie des bandes. Les polymères conducteurs électroniques présentent une structure de bandes semblable à celle rencontrée dans les semi-conducteurs inorganiques [128]. Le tableau I.1 présente leurs correspondances de façon succincte.

Tableau I.1 : Structure de bandes.

Semi-conducteur inorganique	Semi-conducteur organique
<u>Bande de valence</u> BV	<u>HOMO</u>
<u>Bande de conduction</u> BC	<u>LUMO</u>
<u>Bande interdite</u> BI	<u>Bande interdite</u>

La liaison π correspond au niveau le plus haut de la bande de valence (pleine) est en fait l'orbitale « HOMO » (Highest Occupied Molecular Orbital) et la liaison antiliante π^* correspond au niveau le plus bas de la bande de conduction (vide) correspond à la « LUMO » (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). La zone comprise entre ces deux bandes porte le nom de bande interdite, « gap » en anglais, elle est caractérisée par sa largeur E_g . Elle peut aussi être décrite comme la différence entre le potentiel d'ionisation (PI : énergie nécessaire pour céder un électron du plus haut état HOMO) et l'affinité électronique (AE : énergie nécessaire pour l'acceptation d'un électron dans le plus bas état LUMO).

A l'état non dopé, la largeur de cette bande interdite varie entre 1 et 4 eV, et la conductivité varie de 10^{-10} à 10^{-16} S/cm¹, faisant des polymères conjugués des matériaux isolants, voire semi-conducteurs à l'état intrinsèque. Le gap des semi-conducteurs est compris entre 0 et environ 2 à 3 eV. A température de 273K, la BV est complètement remplie et la BC est vide. Les porteurs de charge peuvent être activés par diverses stimulations, notamment thermique et optique. Alors que pour les isolants le gap est supérieur à 4 eV. Compte tenu de la largeur du gap, l'excitation par voie thermique des porteurs dans la BC est très difficile (figure I-2).

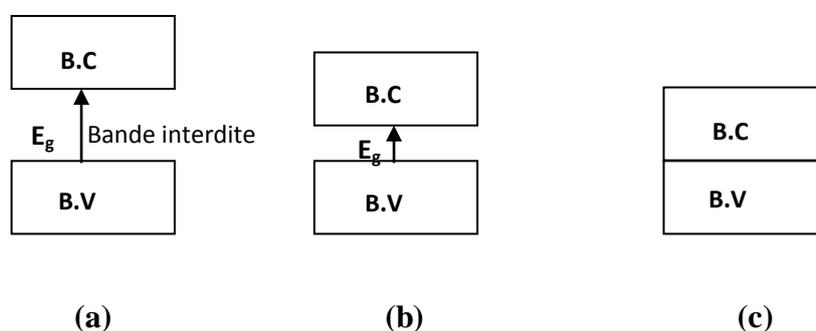


Figure I.9 : Schéma explicatif de la théorie des bandes d'énergie pour des matériaux :
 (a) isolants, (b) semi-conducteurs, (c) conducteurs.

Dans le Tableau I.2, sont indiqués les gaps des polymères conjugués les plus étudiés ou utilisés.

Tableau I.2 : Gap des principales familles de polymères conjugués.

Polymère conjugué	Gap (eV)	Polymère conjugué	Gap (eV)
Trans-PA	1,4-1,5 [129,130]	PPP	2,7 [131,132]
PANI-EB	1,4 [133,134]	PPV	2,5-2,7 [134,135]
PANI-PNGB	1,8-2,0 [133,134]	PPy	3,2 [136]
PT	2,0-2,1[128,137]	PANI-LEB	3,8 [133,134]

I.4.5. Polymères conducteurs dopés :

Le dopage a pour effet d'augmenter de plusieurs ordres de grandeur la conductivité du semi-conducteur à température ambiante en incorporant de manière contrôlée des impuretés de type donneur ou accepteur d'électrons. Le dopage d'un polymère correspond à l'oxydation (dopage p) ou à la réduction (dopage n) de la matrice qui va devenir conductrice. Ceci revient à introduire dans le bas de la bande de conduction (ou le haut de la bande de valence) un électron (ou un trou) délocalisé. Le dopage p correspond à une conduction par mobilité des trous lorsque les impuretés sont des halogènes (I_2 , Br_2) ou des sels de métaux de transition ($FeCl_3$) tandis que le dopage n correspond à une mobilité des électrons dans le polymère lorsque les dopants sont de type métaux alcalins, les alcalino-terreux ou des composés organo-alcalins. En effet, les impuretés dopantes sont introduites à proximité des chaînes de polymères et non insérées dans le réseau cristallin comme pour les semi-conducteurs inorganiques. En fonction du dopant et du taux de dopage, on peut observer une augmentation considérable de la conductivité et donc le passage d'un matériau isolant vers un matériau conducteur voire dans certains cas d'un isolant à un métal (Figure I.10).

Il existe différentes méthodes de dopage comme le dopage par implantation ionique, le dopage chimique et le dopage électrochimique. On trouve également une catégorie de polymères conducteurs qui sont auto-dopés.

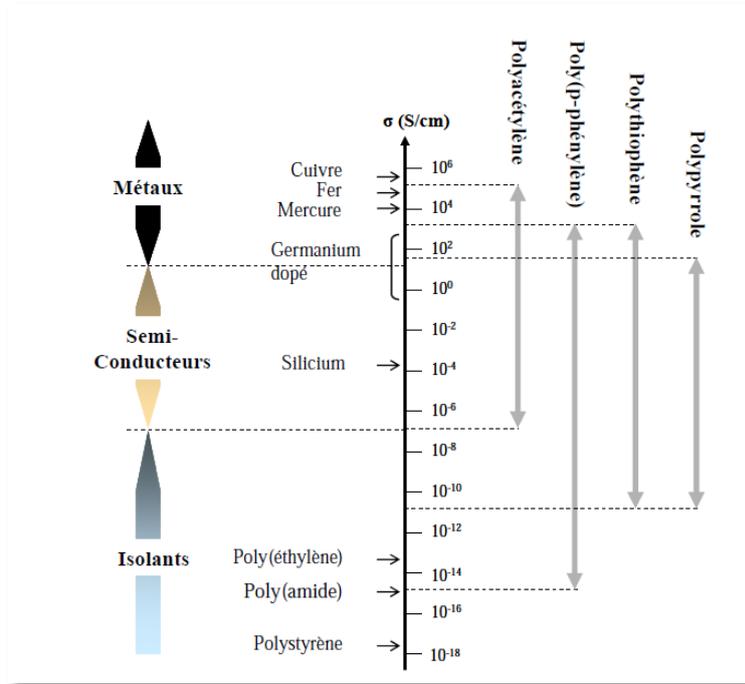


Figure I.10 : Variation de la conductivité des principales familles de polymères conducteurs à 300K.

I.4.6. Mécanisme de conduction dans les polymères conducteurs :

Pendant les dernières décennies plusieurs modèles ont été proposés afin d'expliquer le mécanisme de conduction dans les polymères conjugués [138,139]. 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.

La description de ces modèles requiert quelques définitions, notamment sur le taux de transition entre états localisés. En effet, à l'état fondamental, les états peuvent être considérés comme localisés et le transport électronique se fait par saut « *hopping* ». Ils dépendent à la fois du processus élastique d'effet tunnel et des interactions inélastiques entre phonons et porteurs de charge. Kilvelson [138] a été le premier à proposer un modèle dans lequel le transport de charge se fait par saut (*hopping*) entre un état de soliton neutre et un état de soliton chargé. Ce modèle a été modifié pour les matériaux non dégénérés qui ont une conductivité par saut inter-polaronique. D'autres modèles sont largement utilisés pour expliquer les données de la conductivité des polymères conjugués qui sont « *Fluctuation Induced Tunnelling* » (FIT) [140] et « *Mott's Variable range Hopping* » (VRH) (VRH ou sauts à portée variable) [141] où le transport de ces charges se fait par sauts successifs entre états localisés.

I.4.7. Polythiophène :

I.4.7.1. Introduction à la chimie du polythiophène :

Parmi les squelettes flexibles, le polythiophène (PT) est particulièrement intéressant. En effet, contrairement au polyacétylène, sa structure chimique basée sur des hétérocycles est particulièrement stable à l'air. De plus, le polythiophène s'est rapidement imposé comme étant une structure d'avenir grâce à une synthèse relativement aisée qui permet d'obtenir de nombreuses structures dérivées et à la possibilité de dopage des chaînes.

Un nombre important d'articles a déjà été publié sur les PTs, le premier d'entre eux datant de 1981 [142]. Schopf et Koßmehl ont publié une revue complète des travaux réalisés entre 1990 et 1994 [143]. Roncali observa la synthèse par voie électrochimique en 1992 [144], et décrit les propriétés électroniques des PTs substitués en 1997 [145]. En 1998 les synthèses chimiques des PTs conducteurs ont été explorées par McCullough [146].

I.4.7.2. Choix du matériau :

Pour notre application 'capteur électrochimique', le choix de polymères conducteur ou semi-conducteur paraît essentiel car il permet une amélioration du transfert de charge interfacial assurant ainsi une continuité dans le mécanisme de conduction.

La propriété majeure du polythiophène est sa conductivité électrique qui est une résultante de la délocalisation électronique le long de la chaîne polymère, sa stabilité à l'air et surtout la possibilité de moduler ses propriétés physico-chimiques et spectrales en greffant des substituants sur les chaînes macromoléculaires.

I.4.7.3. Mécanisme de conduction et de dopage dans les polythiophènes :

La plupart des polymères conjugués présentent deux formes résonantes caractérisées par des énergies différentes. Pour le monomère thiophène, il existe une différence d'énergie entre la forme aromatique et la forme quinoïdique (Figure I.11).

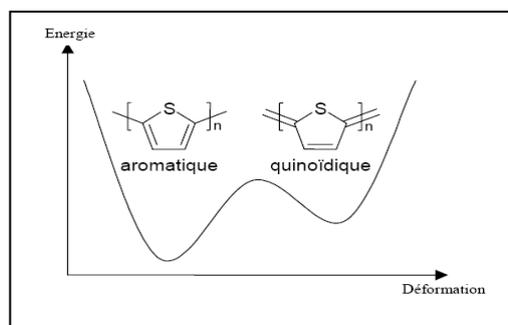


Figure I.11: Etat fondamental non dégénéré dans le polythiophène.

A son état fondamental, la forme aromatique sera favorisée.

Les polythiophènes PTs possèdent des gaps entre 1,7 et 2,3 eV et font donc partie des matériaux semi-conducteurs. 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 polythiophène afin de créer la conduction, consiste à créer des défauts structuraux appelés solitons. Ces solitons ne sont pas stables et s'apparient pour donner des radicaux cations appelés polarons ou ion radical (figure I.12) Le polaron est à la fois un porteur de charge (valeur $\pm e$) et un porteur de spin (valeur $1/2$). Ces polarons créent des états d'énergie localisés dans la bande interdite.

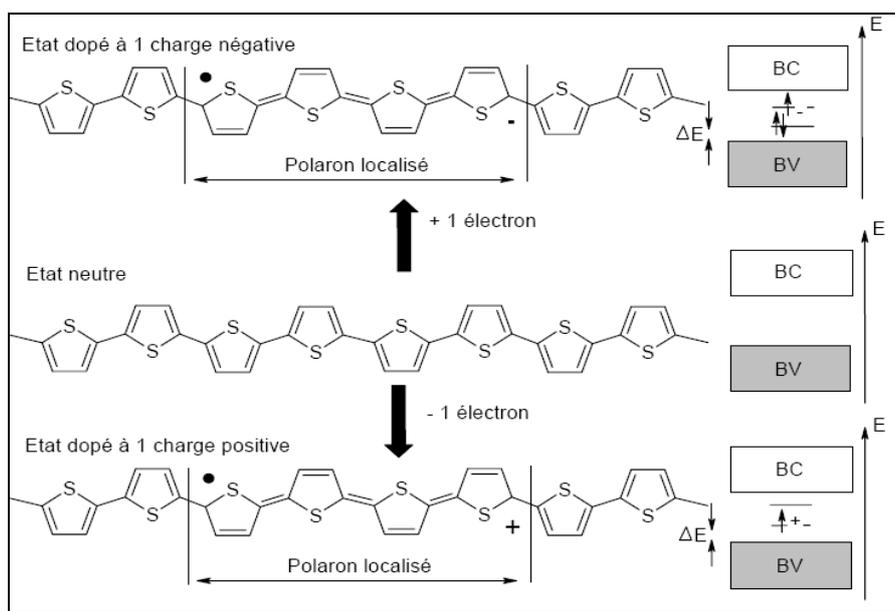


Figure I.12: Mécanisme d'apparition d'un polaron dans le polythiophène.

Si une seconde charge est introduite, soit on crée un deuxième polaron (figure I.13) sur un autre niveau d'énergie, soit la charge se place sur le défaut déjà existant, formant ainsi un dication appelé bipolaron (Figure I.14). Le bipolaron porte une charge (valeur $\pm 2e$) mais possède un spin nul ($S = 0$).

En réalité, d'un point de vue énergétique, la formation de bipolarons est plus favorable [147] que celle de deux polarons mais les répulsions coulombiennes [148] peuvent favoriser la création de polarons à partir de la dissociation d'un bipolaron. Les deux phénomènes sont en compétition et il est difficile de prédire la configuration la plus stable.

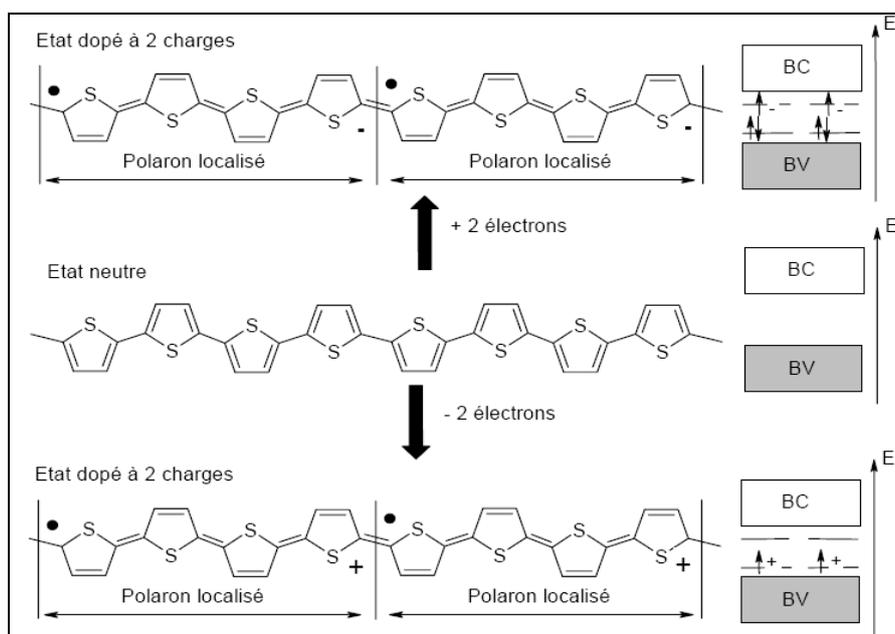


Figure I.13: Mécanisme de dopage avec 2 polarons sur la chaîne de polythiophène.

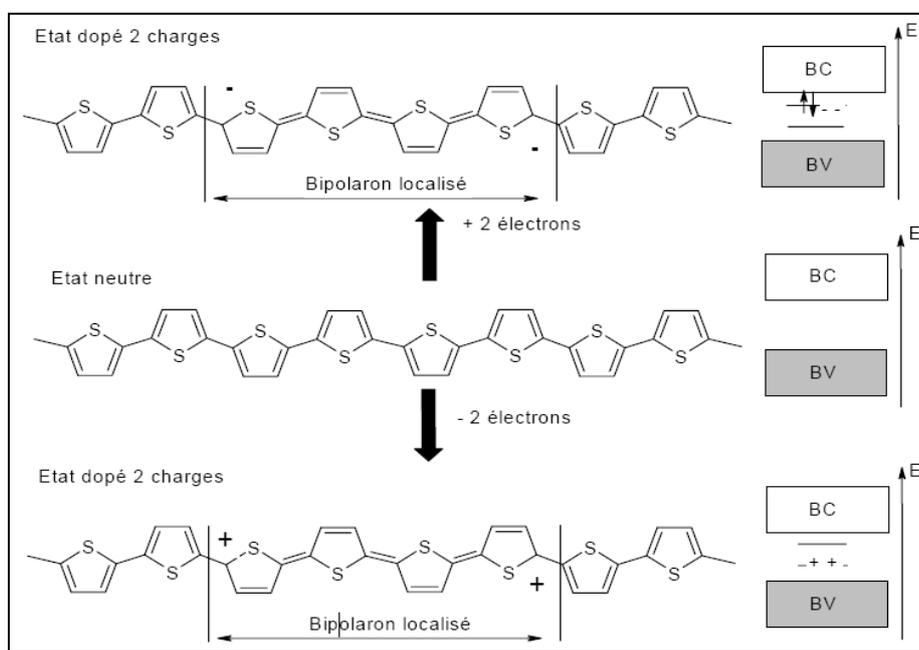


Figure I.14: Mécanisme de dopage avec un bipolaron sur la chaîne de polythiophène.

Une large gamme de réactifs a été utilisée pour doper les PTs. L'iode et le brome produisent des conductivités élevées [149] mais sont instables et s'évaporent lentement du matériau [150]. Les acides organiques, comme l'acide trifluoroacétique, l'acide propanoïque et des acides sulfoniques produisent des PTs avec des conductivités inférieures à celles produites par les halogènes, mais avec des stabilités environnementales supérieures [150,151]. La

polymérisation oxydante avec du chlorure ferrique peut entraîner un dopage par le catalyseur résiduel [152] bien que des études en spectrométrie de masse MALDI aient montré que les poly(3-hexylthiophène) sont aussi partiellement halogénés par l'agent oxydant résiduel [153]. Le poly(3-octylthiophène) dissous dans du toluène peut être dopé par des solutions d'hexahydrate de chlorure ferrique dissous dans de l'acétonitrile, et peut être déposé en films avec des conductivités atteignant 1 S/cm [154].

I.4.7.4. Propriétés structurales et optiques des polythiophènes :

La régiorégularité des chaînes a une influence directe sur la délocalisation des électrons π et donc sur la conjugaison le long de la macromolécule. Celle-ci est maximale lorsque tous les motifs monomères sont en conformation planaire.

Deux monomères peuvent s'enchaîner de trois manières différentes

- 1- L'enchaînement tête à queue (TQ) résulte d'un couplage entre les positions 2 et 5' de deux monomères successifs.
- 2- L'enchaînement tête à tête (TT) issu d'un couplage entre les positions 2 et 2'
- 3- L'enchaînement queue à queue (QQ) est issu d'un couplage entre les positions 5 et 5'.

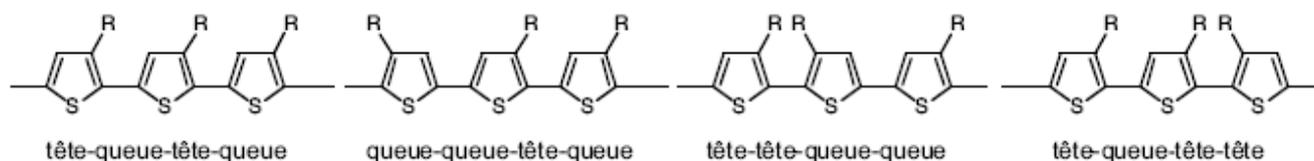


Figure I.15: Arrangements possibles au sein d'une triade.

La planéarité de la macromolécule est considérée comme maximale si l'enchaînement TQ prédomine. Toutefois, une plus grande conjugaison présente également un inconvénient non négligeable. En effet, plus la délocalisation est importante, plus la polarisabilité des chaînes augmente. Dans le cas où la répulsion stérique due au groupement latéral est trop faible, les chaînes s'agrègent. Afin d'aboutir à des chaînes moléculairement dispersées possédant des caractéristiques satisfaisantes, il est nécessaire de trouver un compromis entre la taille du groupement latéral, la régiorégularité des chaînes et la délocalisation des électrons.

À l'état solide la couleur naturelle des PT est rouge-violet, ce qui correspond à une absorption vers 550 nm. Cependant, lorsque ces polymères sont chauffés, une deuxième absorption apparaît à 400 nm tandis que la première bande d'absorption disparaît. Ces polythiophènes prennent alors une couleur jaune. Malgré une certaine hystérésis, cette transition est réversible, ce qui montre que ce phénomène n'est pas dû à une dégradation du polymère. Elle

est plutôt attribuée à un changement de conformation de la chaîne polymère, passant d'une structure plane à température ambiante à une structure non plane à haute température.

I.4.7.5. Propriétés électrochimiques :

La Figure I.16 représente les voltamogrammes classiques des dopages négatif et positif d'un PT.

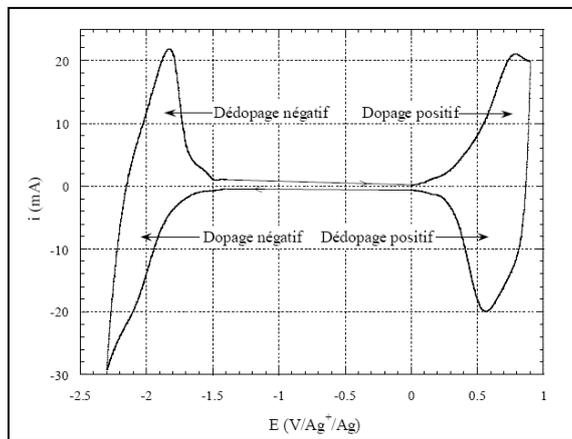


Figure I.16 : Voltamogramme représentant les dopages négatif et positif d'un polythiophène.

La vague de réduction à bas potentiel correspond au dopage négatif du polymère, c'est à dire à l'injection d'électrons dans les chaînes polymères. Pour maintenir l'électroneutralité, des cations de l'électrolyte s'insèrent dans l'électrode. Le polymère devient alors conducteur. On dit qu'il est dopé n. Le pic d'oxydation associé correspond au dédopage négatif du polymère, c'est à dire à l'extraction des électrons injectés durant le dopage. Les cations insérés dans l'électrode se désinsèrent, alors le polymère revient à son état neutre et isolant.

Le pic d'oxydation à haut potentiel correspond à l'extraction d'électrons des chaînes polymères et à l'insertion d'anions le long de celles-ci pour préserver l'électroneutralité. Le polymère change de structure et une conduction se crée par la délocalisation de charges positives le long des chaînes. Le pic de réduction correspond à la réinjection des électrons dans les chaînes et au rejet dans l'électrolyte des anions insérés lors du dopage. Le polymère revient alors à son état neutre et isolant électronique. On observe généralement une limite de dopage d'une charge pour environ trois unités monomères [144, 155]. Les PTs synthétisés par oxydation sont obtenus dopés p, ce dopage est facilement réalisable et possède une bonne réversibilité coulombienne [144].

Il existe trois techniques utilisées pour caractériser les propriétés électrochimiques des polythiophènes :

- La voltamétrie cyclique qui permet de situer les potentiels des processus de dopage, de quantifier les quantités d'électricité mises en jeu, d'obtenir des informations sur les processus

limitatifs du dopage (diffusion des ions, transfert électronique) ainsi que sur la cinétique des réactions [156, 157].

- Le cyclage galvanostatique permet de tester les variations des propriétés de dopage des polythiophènes [158]

-La spectroscopie d'impédance complexe (EIS) permet d'obtenir des informations sur les propriétés des phénomènes de conduction et de diffusion dans les polythiophènes [159].

I.4.7.6. Synthèse des polythiophènes :

I.4.7.6. a. Synthèse électrochimique :

L'électropolymérisation consiste à faire croître des chaînes de polymères conjugués à la surface d'une électrode en appliquant un potentiel. Cette méthode de synthèse des polythiophènes est très utilisée car elle permet un meilleur contrôle de la réaction et donc des propriétés des polymères obtenus. La polymérisation a lieu à partir d'une cellule électrochimique constituée d'une solution électrolytique contenant le monomère et trois électrodes : une électrode de travail (ET) qui sert à oxyder le polymère, une électrode de référence (Ref) pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode (CE) qui permet le passage du courant.

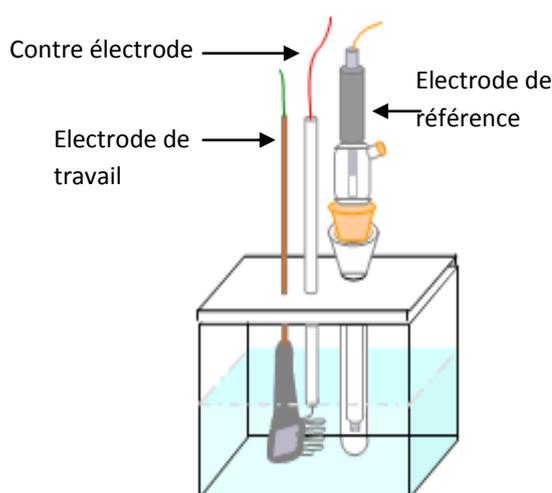


Figure I.17: Représentation schématique d'une cellule électrochimique pour la synthèse

▪ **Le mécanisme de polymérisation**

L'oxydation électrochimique de monomères à la surface de l'électrode de travail produit un radical cation, qui peut être apparié avec un second radical cation pour former un dimère dication, ou avec un autre monomère pour produire un dimère cationique radicalaire (figure I.18) et ainsi de suite se forment alors sur la surface de l'électrode les chaînes sous forme d'un film.

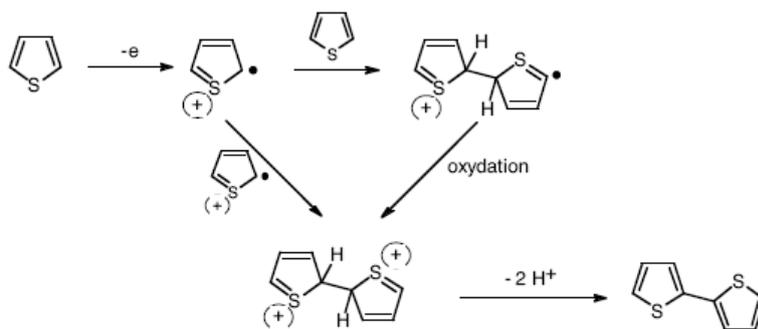


Figure I.18 : Premières étapes d'une électropolymérisation du thiophène [144]

Cependant, plus le film est épais et plus la chute ohmique est importante entre le potentiel fourni et le potentiel réel à l'interface électrode/solution. La réaction s'achève lorsque cette chute ohmique abaisse le potentiel en dessous du potentiel de polymérisation.

L'état final des chaînes de polythiophène formées par électropolymérisation dépend de nombreux facteurs : la nature de l'électrode, la température, le solvant utilisé, la concentration en monomère, l'intensité du courant. En effet, le potentiel requis pour l'oxydation du monomère dépend de la densité électronique dans le système π du cycle du thiophène. Les groupes donneurs d'électrons abaissent le potentiel d'oxydation, les groupes accepteurs l'augmentant. En conséquence, le 3-méthylthiophène polymérise dans l'acétonitrile et le tétrabutylammonium tétrafluoroborate à un potentiel d'environ 1,5 V avec une électrode au calomel saturé (ECS), tandis que le thiophène non substitué polymérise à environ 1,7 V avec une ECS.

I.4.7.6. b. Synthèse chimique :

Les premières polymérisations par voie chimique ont été décrites en 1980 par Yamamoto *et al.* [160] utilisant un organométallique de 2,5-dihalogénothiophène en présence de magnésium et catalysées par un métal de transition. Depuis, elles ont été largement reprises et développées. En 1993 Chen *et al.* [161] ont traité le 2,5-dibromo-3-alkylthiophène par le « zinc de Rieke » hautement réactif [162] afin de former un mélange d'isomères organométalliques, mais malgré l'obtention d'une amélioration de la régiorégularité ce qui permet d'obtenir des conductivités de l'ordre de 10^2 à 10^3 S/cm¹ [163], ces méthodes présentent des inconvénients comme les conditions opératoires qui sont sévères, le nombre important d'étapes de synthèses qui limitent les rendements (de l'ordre de 10% en masse) et augmentent le coût des produits.

La polymérisation par voie oxydante des thiophènes décrite par Sugimoto en 1986 peut être réalisée à température ambiante sous des conditions moins exigeantes [164]. Elle consiste en

une réaction chimique entre le monomère et un acide de Lewis. La plupart du temps, l'acide de Lewis considéré est le chlorure ferrique FeCl_3 mais d'autres réactifs sont également efficaces comme le chlorure de molybdène MoCl_5 , le chlorure de ruthénium RuCl_3 , le perchlorate de fer $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ou l'acétylacétonate de vanadium $(\text{VO}(\text{acac})_2)_4$. Cette synthèse est ainsi utilisée pour le revêtement antistatique à l'échelle industrielle en utilisant du chlorure ferrique.

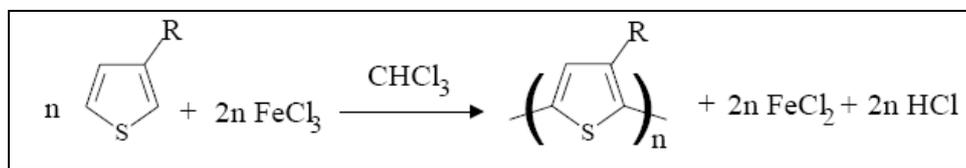


Figure I.19 : Réaction générale de la polymérisation oxydative par chlorure ferrique

Les polymères synthétisés par cette voie sont obtenus à l'état dopé, le potentiel d'oxydation du monomère étant supérieur au potentiel de dopage du polymère [165]. Les anions dopants sont principalement sous forme FeCl_4^- ou Cl^- [166]. Il faut donc procéder à un lavage avec différents solvants comme le méthanol ou l'acétonitrile pour extraire les ions dopants et obtenir le polymère à l'état neutre. Généralement, après lavage il reste des quantités de fer et de chlore inférieures à 1 % en poids [165, 167].

I.5. Polluants organiques persistants et par-nitrophénol :

Les polluants organiques persistants (POP's) comptent parmi les polluants les plus dangereux rejetés chaque année par l'homme dans l'environnement. Il s'agit de pesticides, de substances chimiques industrielles ou de sous-produits involontaires des procédés industriels ou d'autres processus. Ils sont hautement toxiques, persistants dans l'environnement (molécules résistantes aux dégradations biologiques naturelles) et ont toute une série d'effets néfastes sur la santé humaine et animale. Ils sont inhalés ou ingérés, leurs molécules s'accumulent dans les tissus vivants (cerveau, foie, tissu adipeux). Leur quantité s'accroît tout au long de la chaîne alimentaire et peut se transmettre à la descendance. Ils provoquent des maladies et des malformations congénitales. Les POP's sont notamment à l'origine de lésions du système nerveux central et périphérique, de troubles des fonctions reproductives et de dérèglements du système immunitaire.

Le terme de pesticides est un terme générique qui regroupe plusieurs familles de produits dont l'usage est différent. Il s'agit des insecticides, des herbicides, des fongicides et des produits algicides. Employés pour la protection des cultures et des récoltes en application agricole et

domestique, leur usage est fonction des cultures, des conditions climatiques et du type de nuisance à traiter. Malheureusement, le destin des pesticides dans les sols est régi par la transformation et les procédés de transport. Une plus grande partie est dispersée dans l'atmosphère, soit lors de leur application, soit par évaporation ou par envol à partir des plantes ou des sols sur lesquels ils ont été répandus. Disséminés par le vent et parfois loin de leur lieu d'épandage, ils retombent avec les pluies directement sur les plans d'eau et sur les sols d'où ils sont ensuite drainés jusque dans les milieux aquatiques par les eaux de pluie. une attention accrue a donc été prêtée à ces facteurs influençant la réactivité et la mobilité des composés organiques dans les sols [168,169].

Le para-nitrophénol, le phénol et l'aniline sont les polluants communs trouvés en particulier dans les effluents des pesticides, des produits pharmaceutiques, des substances pétrochimiques et d'autres industries. En raison de leur toxicité et leur réactivité, la présence des composés de phénol dans l'environnement a suscité une grande préoccupation [170,171].

I.5.1. Les nitrophénols :

Ce sont des composés organiques toxiques largement distribués dans l'environnement et très utilisés dans la production de pesticides, colorants, produits pharmaceutiques et utilisés dans la fabrication des explosifs [172-174]. Ils peuvent être des intermédiaires environnementaux de transformation des herbicides phénoliques. L'exposition aux nitrophénols peut provoquer l'écotoxicité, mutagénicité, carcinogénèse, immunotoxicité, toxicité reproductrice et tumeurs de l'appareil urinaire [175,176]. La biodégradation de ces composés n'empêche pas leur accumulation dans le sol et les eaux souterraines qui peuvent endommager le développement des plantes et des animaux. Parmi les mononitrophenols, le para-nitrophénol (p-NP, connu aussi sous le nom de 4-nitrophenol ou 4-NP), est le plus commun et le plus important polluant de l'environnement.

I.5.2. Le para-nitrophénol :

Le para-nitrophénol appelé aussi p-nitrophénol (p-Nph) est un composé phénolique qui comporte un groupe nitro à l'opposé du groupe hydroxyle sur le cycle benzylique. Sa formule moléculaire développer est :

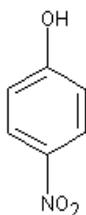


Schéma I.2: Le para-nitrophénol.

Le 4-nitrophénol possède deux polymorphes à l'état cristallin. La forme alpha est incolore, instable à température ambiante et photochimiquement stable. La forme beta est jaune, stable à température ambiante et vire peu à peu au rouge à la lumière. On trouve généralement le 4-nitrophénol sous forme d'un mélange de ces deux formes. La couleur de la solution du 4-nitrophénol dépend fortement du pH: en milieu acide, la solution est incolore; en milieu basique, elle devient jaune vive.

I.5.3. Toxicité du 4-nitrophénol :

Le para-nitrophénol est un dérivé toxique et il est considéré comme un déchet dangereux qui rentre dans la fabrication des teintures, des textiles et des pesticides. Il est également un intermédiaire de synthèse et un produit de dégradation de l'un des pesticides le plus utilisé qui est le parathion et de produits pharmaceutiques tel que le paracétamol. Il rentre dans l'environnement par les eaux usées et les eaux agricoles. En outre, il est soluble et très stable dans l'eau de sorte qu'il peut affecter les sols et les humains.

Le para-nitrophénol est facilement absorbé, principalement par voie cutanée mais aussi respiratoire et oculaire et de façon accidentelle par voie digestive. L'absorption cutanée importante et prolongée peut créer une réponse allergique ou causer une brûlure de la peau jusqu'à une inflammation. Quand il est absorbé par voie respiratoire, des troubles gênants surgissent dans le système respiratoire et peuvent y causer des inflammations. Lorsqu'il est ingéré, il cause des douleurs abdominales et des vomissements. Cette substance entrainera très probablement des changements dans les cellules sanguines, diminuant le pouvoir oxyphorique du sang. Cet état est appelé méthémoglobinémie, un pourcentage anormalement élevé du fer de l'hémoglobine se trouve à l'état de Fer (III) au lieu de Fer (II), ce qui diminue la capacité du sang à transporter l'oxygène dans les cellules. A mesure que ce problème évolue, le manque d'oxygène augmente (une cyanose se produit), ce qui cause des maux de tête, une faiblesse, une irritabilité, une somnolence, un essoufflement et une perte de connaissance. L'apparition de la méthémoglobinémie peut être retardée de six à douze heures au maximum après exposition.

Le parathion (molécule mère du p-NPh) se distribue à de nombreux organes et tissus, en particulier dans les tissus riches en lipides car il est lipophile ; en cas d'intoxication aiguë, il est relargué progressivement à partir du tissu grasseux. Le parathion est métabolisé dans le foie en paraoxon, puissant inhibiteur des cholinestérases. Ces deux produits sont ensuite rapidement hydrolysés par des estérases avec production d'alkylphosphates (diéthyl- et diéthylthio-phosphates pour le parathion éthyle, diméthyl et de diméthylthio-phosphates pour le parathion méthyle) et de p-nitrophénol. Ils sont éliminés dans les urines avec un pic

d'excrétion à la 8^{ème} heure après le début de l'exposition. La demi-vie d'élimination du p-nitrophénol est de 8 heures après absorption pulmonaire ; après absorption cutanée, l'élimination est beaucoup plus lente (environ 10 % en 5 jours). Pendant un certain nombre d'années, la détection et le dosage du para-nitrophénol chez l'être humain étaient réalisés par la méthode de multiphenol par chromatographie en phase gazeuse [177] par prélèvement urinaire. D'autres méthodes ont suivi, comme la réduction du groupe nitro en un groupe amino [178], cette réduction de chlorure chromeux du groupe nitro en un groupe amine a été suivie par une adaptation d'un procédé de formation d'amide [179] en utilisant l'heptafluorobutyrique anhydride [180]. La chromatographie en phase liquide, la spectrophotométrie et la spectrométrie d'absorption moléculaire [181-185] ont également été utilisées mais après des synthèses organiques ou par combinaison de réactions. Cependant, ces méthodes nécessitent une préparation spéciale de l'échantillon, prennent du temps et sont complexes et coûteuses alors que les méthodes électrochimiques (électrodétections) sont des opérations simples, donnent des réponses rapides avec un degré de sensibilité très élevé [169, 186-187].

I.6. Capteurs :

I.6.1. Principe d'un capteur:

Il existe une variété de capteurs, tels que : les capteurs à oxydes métalliques, les capteurs catalytiques ou pellistors, les capteurs optiques, les biocapteurs, les capteurs résonnants (piezo-électriques), QCM (microbalance à cristal de quartz), SAW (onde acoustique de surface), les transistors à effet de champ (ISFET : Transistor à effet de champ sensible aux ions) et les capteurs électrochimiques. Certains fonctionnent à température ambiante et d'autres 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 polluant 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.

En règle générale, un bon capteur doit présenter des caractéristiques connues sous le nom de la loi des six « S »:

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

L'application du silicium poreux, des nanofils de silicium et des polymères conducteurs est bien connue dans le domaine de la détection.

I.6.2. Capteur au silicium poreux :

A cause de la grande particularité de la surface du SiP, ce dernier est le candidat potentiel pour la détection. La difficulté et en même temps la clé de l'application est la modification et le contrôle chimique de la surface de ce matériau car, à l'air libre, la surface du SiP s'oxyde très rapidement. En 1994, Chorin et al. 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 [188]. Depuis, plusieurs structures à base de silicium ont été proposées comme capteurs de gaz ou capteur chimique [42-47, 189-192].

I.6.3. Capteur aux nanofils de silicium :

Depuis l'introduction des nanofils de silicium par Cui et Lieber [64], des dispositifs de détection à base de ce matériau ont suscité un intérêt considérable en tant que plate-forme générale pour la détection électrique ultra-sensible des espèces biologiques et chimiques.

Les SiNW sont aussi connus pour leur oxydation rapide dès leur fabrication, d'où la nécessité de la fonctionnalisation de la surface des SiNW. Des SiNW avec un revêtement de SiO_x ont été utilisés pour la détection de protons [64], et des gaz [87]. Toutefois pour la détection d'autres éléments spécifique, y compris les ions et les molécules biologiques, il est nécessaire d'avoir la présence d'une couche qui peut reconnaître et interagir avec l'élément à détecter. Une telle couche peut être ajoutée sur le dessus du nanofil par la modification de la surface. Le procédé le plus utilisé et le plus simple est l'oxydation suivie par un traitement chimique à 3-Amino propyltriethoxy silane (APTEMS), par la suite la surface est fonctionnalisée par des groupements fonctionnels pouvant réagir avec des polluants [193,194].

I.6.4. Capteurs à base de polymères conducteurs :

En 1948, le transport de charge dans les oligomères a été observé [195] et, depuis, la recherche dans le domaine des macromolécules s'est intensifiée. Autour des années 80, l'application des semi-conducteurs organiques a commencé à être réalisée dans les cellules photovoltaïques, les transistors et les diodes et dans le domaine de la détection.

En 1983, un capteur d'ammoniac a été réalisé par Nylander [196] en utilisant le polymère conducteur comme couche active. Ensuite, en 1994, Hatfield et al. [197] ont fabriqué des

capteurs avec dix différents polymères sur un substrat en céramique. Depuis, des recherches intensives sont menées afin de développer le potentiel important de ces matériaux polymères dans ce domaine.

Athawale et al. [198] ont étudié la structure Pd/ PANi et ont trouvé que la réponse électrique était plus rapide et réversible en présence du méthanol. Le PPy est utilisé pour la détection de vapeurs d'acides faibles comme H₂S ou CH₃COOH [199, 200] et d'ammoniaque [201]. Le poly(phenylene ethynylene) a aussi été utilisé comme capteur du 2,4,6 trinitrotoluène (TNT) par Yang et Sweger et al. [202]. D'autres polymères ont été utilisés pour la détection du TNT et autres espèces explosives nitroaromatique [203]. Généralement, ces polymères sont fluorescent. Le polythiophene a été également utilisé comme capteur, Mohammad [204] a étudié sa sensibilité envers l'ammoniaque et a constaté la formation de paires d'ions entre la charge électrique positive du NH₄⁺ et l'anion dopant.

Références:

- [1] M. Law, J. Goldberger, P.D. Yang, *Ann. Rev. of Mat. Research.*, 34, 83 (2004).
- [2] M. Sykora, L. Mangolini, R.D. Schaller, U. Kortshagen, D. Jurbergs, V.I. Klimov, *Phy. Rev. Letters*, 100, 067401 (2008).
- [3] A. Majumdar, *Science*, 303, 777 (2004);
- [4] G.J. Snyder, E.S. Toberer, *Nat. Mater*, 7, 105 (2008);
- [5] P. Buffat, J-P. Borel. *Phys. Rev.*, A 13, 2287(1976).
- [6] B. Salhi, Synthèse et caractérisation de nanofils et des nanostructures 3D à base de silicium, Thèse de doctorat de l'Université de Lille1 (2007).
- [7] H. Gerischer, M. Lubke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92, 573 (1988)
- [8] A. Uhlir, *Bell system thech. J.*, 35, 333 (1956).
- [9] D.R. Turner, *J.Electrochem. Soc*, 105, 402 (1958).
- [10] R. Memming, G. Sch, *Surf. Scien.*, 4109 (1965).
- [11] M.J.J. Theunissen, *J.Electrochem. Soc*, 119351 (1972).
- [12] K. Barla, R. Herino, G. Bomchil, *J. Appl. Phys*, 59, 439(1986).
- [13] N.J. Thomas, J. R. Davis, J. M. Keen, J.G. Castledine, D. Brumhead, I.M. Sturland et J. M. Cole, *IEEE Electron Dev. lett.*, 10, 129 (1989).
- [14] S.S. Tsai, *IEEE Circuits Devices Mag.*, 3, 3 (1987).
- [15] G. Bomchil, A. Halimaoui, R. Hérino, *Appl. Surf. Sci.*, 41/42, 604 (1989).
- [16] L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, 57, 1046 (1990).
- [17] S. Strehlke, D. Sarti, A. Krotkus et al. *Thin sol. Film*, 297, 291 (1997).
- [18] R.L. Smith, D.C. Scott, *IEEE Trans, Biomed. Ing. BME-33*, n° 283 (1989).
- [19] M. J. Sconing, A. Kurowski, M. Thust. S. et A. B, 64, 59 (2000).
- [20] S. Perichon, Technologie et propriétés de transport dans les couches épaisses de silicium poreux: applications aux microsystèmes thermiques. Thèse de doctorat de l'INSA de Lyon, 195p, (2001).
- [21] V. Lehman et U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, 58, 856 (1991).
- [22] J-N. Chazaviel, F. Ozanam, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 2501 (1992).
- [23] A. Pascual, J.F. Fernandez, C.R. Sanchez. *J. of Porous Mat.*, 9, 57 (2002).
- [24] R. Hérino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand et J.L. Ginoux. *J. Electrochem. Soc.*, 134, 1994 (1987).
- [25] P.Y.Y. Kan, T.G. Finstad. *Mat. Sc. et Eng.*, B 118, 289 (2005).
- [26] V. Lysenko, Ph. Roussel, B. Remaki, G. Delhomme, V. Strikha, C. Martelet, D. Barbier, A.J. Dittmar, *Porous Mat.*, 7,177 (2000).

- [27] A. Halimaoui, J.C. Vial and J. Derrien, *Por. Si.Sc. et Tech.*, Springer, 1, 33 (1995).
- [28] G.M. O'Halloran, M. Kuhl, P.J. Trimp, P.J. French., *S. et A. A*, 61, 415 (1997).
- [29] E. K. Propst, *Kohl. J. Electrochem. Soc.*, 141, 1006 (1994).
- [30] M. Thönissen, M.G. Berger, R.Arens-Fischer, O. Glück, M. Krüger, H. Lüth, *Thin sol. Films*, 276, 21(1996).
- [31] V. Lehman, R. Stengl, A. Luigart. *Mater. Sci. Eng. B.*, 69-70, 11 (2000).
- [32] R.M. Mehra, V. Agarwal, V.K. Jain, P.C. Mathur, *Thin Sol. Films* 315, 281 (1998).
- [33] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse. *Mater. Sci. Eng.*, 280, 1 (2002).
- [34] J. Jakubowicz. *Superlat. Microstruc.*, 41, 205 (2007).
- [35] A. Bsiesy, J.C. Vial, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, A. Wasiela, A. Halimaoui et G. Bomchil, *Surf. Sci.*, 254, 195 (1991).
- [36] Halimaoui, *Appl. Phys. Lett.*, 59, 304 (1991).
- [37] Z. Gaburro, P. Bellutti, L. Pavesi, *Phys. Stat. sol(a)*, 182, 407-412 (2000).
- [38] L. Pavesi, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 165, 91 (1998).
- [39] A. Prasard, S. Balakrishnan, S.K. Jain, G.C. Jain, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 596 (1982).
- [40] M. Ben Ali, R. Mlika, H. Ben Ouada, R. M'ghaïth, H. Maâref. *S. and A.*, 74, 123 (1999).
- [41] S. Zairi, C. Martelet, N. Jaffrezic-Renault, R. M'gaïth, H. Maâref, R. Lamartine. *Thin Sol. Films*, 383, 325 (2001).
- [42] S. Belhousse, H. Cheraga, N. Gabouze, R. Outemzabet. *S. and A. B*, 100, 250 (2004).
- [43] H. Cheraga, S. Belhousse, N. Gabouze. *Appl. Sur. Sci.*, 238, 494 (2004).
- [44] N. Gabouze, S. Belhousse, H. Cheraga, *Phys. Phys. Stat. Sol.*, 2, 3449 (2005).
- [45] S. Belhousse, N. Gabouze, H. Cheraga. *Thin Sol. Films*, 482, 253 (2005).
- [46] N. Gabouze, S. Belhousse, H. Cheraga, N. Ghellai, Y. Ouadah, Y. Belkacem, A. Keffous. *Vacuum.*, 80, 986 (2006).
- [47] N. Gabouze, H. Cheraga, S. Belhousse, N. Ghellai, N. Zouadi, Y. Ouadah, N.E. Chabane-Sari. *Phys. Stat. Sol.*, 204, 1412 (2007).
- [48] J.J. Mares, J. Kristofik, E. Hulcius, *Thin sol. films*, 255, 272 (1995).
- [49] M.P. Stewart, J.M. Buriak. *Adv. Mater.*, 12, 859 (2000).
- [50] Z. Shen, J.J. Thomas, C. Averbuj, K.M. Broo, M. Engelhard, J.E. Crowell, M.G. Finn, G. Siuzdak. *Anal. Chem.*, 73, 612 (2001).
- [51] J.E. Lugo, M. Ocampo, A.G. Kirk, D.V. Plant, P.M. Fauchet. *J. New Mat. Electrochem. Syst.*, 10, 113 (2007).
- [52] S.E. Létant, B.R. Hart, S.R. Kane, M.Z. Hadi, S.J. Shields. *Adv. Mater.*, 16, 689 (2004).

- [53] O. Meskini, A. Abdelghani, A. Tlili, R. Mgaïeth, N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet. *Talanta.*, 71, 1430 (2007).
- [54] S. Singh, S. N. Shama, Govind, S. M. Shivaprasa, M. Lal, M. A. Khan. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 20, 181 (2008).
- [55] IM. Gavin, A. Kukhtin, D. Glesne, D. Schabacker, DP. Chandler, *Biotechniques*, 39(1), 99 (2005).
- [56] A. Gorecka-Drzazga, S. Bargiel, R. Walczak, J.A. Dziuban, A. Kraj, T. Dylag, J. Silberring. *S. and A. B.*, 103, 206 (2004).
- [57] L. Hu, S. Xu, C. Pan, H. Zou, G. Jiang. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 21, 1277 (2007).
- [58] R. Wang, H. Xu, L. Guo, J. Liang. *App. Surf. Sci.*, 252, 7347 (2006).
- [59] D. Paolino, M. Fresta, P. Sinha, M. Rerrari. *Encyclopedia of Medical Devices and Instrument. 2nd Ed.*, 437 (2006).
- [60] E.J. Anglin, L. Cheng, W.R. Freeman, M.J. Sailor. *Adv. Drug Del. Rev.*, 60, 1266 (2008).
- [61] S.C. Bayliss, L.D. Buckberry, P.J. Harris, M. Tobin. *J. Porous. Mater.*, 7, 191 (2000).
- [62] R.S. Wagner, W.C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.*, 4, 89 (1964).
- [63] Y.J. Li, R. Lenigk, X.Z. Wu, B. Gruendig, S.J. Dong, R. Renneberg, *Electroanalysis*, 10, 671(1998).
- [64] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C.M. Lieber, *Science* 293, 1289 (2001).
- [65] W.U. Wang, C. Chen, K. Lin, Y. Fang et C.M. Lieber, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 102 3208 (2005).
- [66] Z.H. Chen, Y.B. Tang, Y. Liu, Z.H. Kang, X.J. Zhang, X. Fan, C.S. Lee, I.Bello, W.J. Zhang et S.T. Lee, *J. Appl. Phys.*, 105, 034307 (2009).
- [67] M.W. Shao, L. Cheng, X.H. Zhang, D.D.D. Ma et S.T. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 17738 (2009).
- [68] Z.W. Pan, Z.R. Dai, L. Xu, S.T. Lee et Z.L. Wang, *J. Phys. Chem. B* 105, 2507 (2001).
- [69] R.S. Wagner, in: Levitt A. P. (Ed.), *Whisker Technology*, Wiley. New York, (1970).
- [70] E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber, *Science*, 277, 1971 (1997).
- [71] B. Salhi, B. Gelloz, N. Koshida, G. Patriarche, R. Boukherroub, *Phys. Status Solidi (a)* 204, 1302 (2007).
- [72] M.K.Sunkara, S. Sharma, R. Miranda, G. Lian, E.C.Dickey, *Appl. Phys. Lett.* 79, 1546 (2001).
- [73] J.D. Holmes, K.P. Johnston, R.C. Doty, B.A. Korgel, *Science*, 287, 1471 (2000).

- [74] J. Westwater, D.P. Gosain, S. Tomiya, S. Usui, H. Ruda, *J. Vac. Sci. Technol.*, B 15, 5547 (1997).
- [75] Y. Cui, L.J. Lauhon, M.S. Gudisen, J. Wang, C.M. Lieber, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 2214 (2001).
- [76] T. Baron, M. Gordon, F. Dhalluin, C. Ternon, P. Ferret, P. Gentile, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 233111 (2006).
- [77] D. Hourlier-Bahloul, P. Perrot, *Comptes Rendus Chimie*, 10, 658 (2007).
- [78] A.M. Morales, C.M. Lieber, *Science* 279, 208 (1998).
- [79] N. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 3902 (1998).
- [80] D.P. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 3458 (1998).
- [81] Y.F. Zhang, *J. Cryst. Growth*, 212, 115 (2000).
- [82] K. Peng, Y. Yan, S. Gao, J. Zhu, *Adv. Funct. Mater.*, 13, 127 (2003).
- [83] K. Peng, J. Hu, Y. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S.T. Lee, J. Zhu, *Adv. Funct. Mater.*, 16, 387 (2006).
- [84] G. Piret, Nanofils de silicium pour une analyse sensible de biomolécules par spectrométrie de masse et pour l'adressage fluide de cellules, en vue des applications laboratoires sur puce et biopuces, Thèse de doctorat de l'Université Lille 1 (2009).
- [85] H. Fang, Y. Wu, J. H. Zhao, J. Zhu, *Nanotechnology*, 17 (2006) 3768.
- [86] Z.P. Huang, Y. Wu, H. Fang, N. Deng, T.L. Ren, J. Zhu, *Nanotechnology*, 17, 1476 (2006).
- [87] Z. P. Huang, H. Fang, J. Zhu, *Adv. Mater.*, 19, 744 (2007).
- [88] X. Li, P.W. Bohn, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 2572 (2000).
- [89] Z.P. Huang, T. Shimizu, S. Senz, Z. Zhang, X.X. Zhang, W. Lee, N. Geyer, U. Gösele, *Nano. Lett.*, 9, 2519 (2009).
- [90] Z.P. Huang, X.X. Zhang, M. Reiche, L.F. Liu, W. Lee, T. Shimizu, S. Senz, U. Gösele, *Nano. Lett.*, 8, 3046 (2008).
- [91] S.W. Chang, V.P. Chuang, S.T. Boles, C.A. Ross, C.V. Thompson, *Adv. Funct. Mater.*, 19, 2495 (2009).
- [92] K.Q. Peng, Y. Wu, H. Fang, X.Y. Zhong, Y. Xu, J. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 2737 (2005).
- [93] M.L. Zhang, K.Q. Peng, X. Fan, J.S. Jie, R.Q. Zhang, S.T. Lee, N.B. Wong, *J. Phys. Chem.*, C 112, 4444 (2008).
- [94] S. Yae, Y. Kawamoto, H. Tanaka, N. Fukumuro, H. Matsuda, *Electrochem. Commun.*, 5, 632 (2003).

- [95] S. Chattopadhyay, P.W. Bohn, *J. Appl. Phys.*, 96, 6888 (2004).
- [96] Y. Harada, X.L. Li, P.W. Bohn, R.G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 8709 (2001).
- [97] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. de Boor, and U. Gösele, *Adv. Mater.*, 23, 285 (2011).
- [98] D.P. Yu, Z.G. Bai, Y. Ding, Q.L. Hang, H.Z. Zhang, J.J. Wang, Y.H. Zou, W. Qian, G.C. Xiong, H.T. Zhou, S.Q. Feng, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 3458 (1998).
- [99] J. W. Dailey, J. Taraci, T. Clement, D. J. Smith, J. Drucker, S. T. Picraux, *Appl. Phys. Lett.*, 96, 7556 (2004).
- [100] J. Kikkawa, Y. Ohno, et S. Takeda, *Appl Phys Lett.*, 86, 123409 (2005).
- [101] Bryllert T., Wernersson, L. E., Froberg, L. E., Samuelson, L. *IEEE Elect Dev Lett.*, 27, 323 (2006).
- [102] C. Thelander, T. Martensson, M.T. Björk, , B.J.Ohlsson, , M.W. Larsson, , L.R. Wallenberg, , L. Samuelson, *App. Phy. Let.*, 83, 2052 (2003).
- [103] C. Thelander, H.A. Nilsson, L. E. Jensen, L. Samuelson, *Nano.Lett.*, 5, 635 (2005).
- [104] E.D. Minot, F. Kelkensberg, M. van Kouwen, J.A. van Dam, L.P.Kouwenhoven, V. Zwiller, M.T. Borgström, O. Wunnicke, , M.A. Verheijen, E.P.A.M. Bakkers, *Nano.Lett.*, 7, 367 (2007).
- [105] M.A. Zimmler, J. Bao, F. Capasso, S. Muller, C. Ronning, *App. Phy. Lett.*, 93, 051101 (2008).
- [106] Gudiksen M. S., Lauhon, L. J., Wang, J., Smith, D. C., Lieber, C. M. *Nature.*, 415, 617 (2002).
- [107] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C.M. Lieber, *Science*, 293, 1289 (2001).
- [108] G. Zheng, W. Lu, S. Jin, et C. M. Lieber. *Adv. Mat.*, 16 no. 21, 1890 (2004).
- [109] A.I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W.A. Goddard, J.R. Heath, *Nature*, 451, 168 (2008).
- [110] J. Lee, S. Farhangfa, J. Lee, L. Cagnon, R. Scholz, U. Gösele, K. Nielsch, *Nanotechnology*, 19, 365701 (2008).
- [111] J.R. Lim, J.F. Whitacre, J.-P. Fleurial, C.-K. Huang, M.A. Ryan, N.V. Myung, *Adv. Mat. Comm.*, 17, 1488 (2005).
- [112] J. Zhou, C. Jin, J.H. Seol, X. Li, L. Shi, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 133109 (2005).
- [113] O.N. Uryupin, M.V. Vedernikov, A.A. Shabaldin, , Y.V. Ivanov, Y.A. Kumzerov, A.V. Fokin, *J. of Electronic Mat.*, 38, 990 (2009).
- [114] X. Yang, G. Wang, P. Slattery, J.Z. Zhang, Y. Li, *Crystal Growth and Design.*, 10, 2479 (2010).

- [115] J. Davenas, E. Beyou, A. Balloffet, D. Cornu, S. Vignoli, *J. of Non-Crystal. Sol.*, 358 2534 (2012).
- [116] X. Duan, Y. Huang, C.M. Lieber, *Nano. Lett.*, 2, 487 (2002).
- [117] Y. Cui, Z. Zhong, D. Wang, W.U. Wang, C.M. Lieber, *Nano. Lett.*, 3, 149 (2003).
- [118] F. Patolsky, C.M. Lieber, *Mater.*, 8, 20 (2005).
- [119] J. Goldberger, D.J. Sirbuly, M. Law, P. Yang, *J. Phys. Chem. B*, 109, 9 (2005).
- [120] A.I. Hochbaum, R.K.Chen, R.D.Delgado, W.J.Liang, E.C Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, R D. Yang, *Nature* 451, 163 (2008).
- [121] V. Schmidt, S.Senz, , U. Gosele, *Appl. Phys. A-Mat. Sci. Processing*, 86, 187 (2007).
- [122] T.K. Sham, S.J. Naftel, P.-S.G. Kim, R. Sammynaiken, Y.H. Tang, I. Coulthard, A. Moewes, J.W. Freeland, Y.-F.Hu, S.T. Lee, *Phys. ReV. B*, 70, 045313 (2004).
- [123] Hossam Haick, Patrick T. Hurley, Allon I. Hochbaum, Peidong Yang, et Nathan S. Lewis, *J. AM. chem. soc.*, 128, 8990 (2006).
- [124] S. Wolf, R.N. Tauber, *Silicon Processing for the VLSI Era; Lattice, Press: Sunset Beach, CA, 1986.*
- [125] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Mac Diarmid, C.K. Chiang et A.J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1098 (1977).
- [126] C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 48, 183 (1986).
- [127] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 61, 913 (1987).
- [128] T.C. Chung, J.H. Kaufman, A.J. Heeger et F. Wudl, *Phys. Rev.*, B 30, 2 (1984).
- [129] J.H. Borrough et R.H. Friend, in *Conjugated Polymers : The Novel Science and Technology of highly Conducting and Non Linear Optically Active Materials*, edited by R. Silbey (Kluwer Academic Press, Dordrecht, 1991), p. 555.
- [130] A.J. Heeger, in *Handbook of Conducting Polymers*, ed.M.Dekker, N.Y, 2, 279 (1986).
- [131] G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, et al., *Synthetic Metals*, 51, 383 (1992).
- [132] G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, et al., *Advanced Materials*, 4, 36 (1992).
- [133] J.L. Bredas, in *Conjugated Polymers and Related Materials: the Interconnection of chemical and Electronic Structure*, edited by B. Ranby (Oxford University Press, Oxford, 1993), p. 187.
- [134] P. Reiss et A. Pron, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, edited by H. S. Nalwa (American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, Californy) 6, 587 (2004).
- [135] K. Yoshino, T. Takiguchi, S. Hayashi, et al., *Japanese J.of Appl. Phy.*, Part 1 Regular Papers & Short Notes, 25, 881 (1986).

- [136] J.L. Bredas, in Handbook of Conducting Polymers, edited by M. Dekker, New York, 2, 859 (1986).
- [137] M. Sato, S. Tanaka et K. Kaeriyama, Syn. Metals., 14, 279 (1986).
- [138] S. Kivelson, Phys. Rev., B 25, 3798 (1982).
- [139] K. Lee , R. Menon , C.O. Yoon et A. Heeger, J. Phys. Rev., B 52, 4779 (1995).
- [140] P. Sheng, J. Klafter, Phys. Rev., B 27, 2583 (1983).
- [141] N.F Mott, E.A. Davis, "2 Theory of Electrons in a Non-Crystalline Medium," dans Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Second Edition, Clarendon Press, Oxford, 7, 1979.
- [142] G. B.Street, T.C. Clarke, IBM J. Res. Dev., 25, 51 (1981).
- [143] G. Schopf, G. Koßmehl, Adv. Polym. Sci., 129, 1 (1997).
- [144] J. Roncali, Chem. Rev., 92, 711 (1992).
- [145] J. Roncali, Chem. Rev., 97, 173 (1997).
- [146] R.D.McCullough, Adv. Mater., 10, 93 (1998).
- [147] J.L. Brédas, G.B. Street, Acc. Chem. Res., 18, 309 (1985).
- [148] D. Betho, A. Laghdir and C. Jouanin, Phys. Rev., B 38, 12531 (1988).
- [149] R.D. McCullough, S. Tristramnagle, S.P. Williams, R.D. Lowe, M.J. Jayaraman, Am. Chem. Soc., 115, 4910 (1993).
- [150] M.T. Lopenen, T.Taka, J. Laakso, K. Väkiparta, K. Suuronen, P. Valkeinen, J.E. Österholm, Synth. Met., 41, 479 (1991).
- [151] J.Bartus, J. Macromol. Sci. Chem., A28, 917 (1991).
- [152] X.Y. Qiao, X.H.Wang, Z.S. Mo, Synth. Met., 122, 449 (2001).
- [153] T.D.Mc Carley, C.O. Noble, C.J. DuBois, R.L. McCarley, Macromolecules, 34, 7999 (2001).
- [154] G.W.Heffner, D.S. Pearson, Synth. Met., 44, 341 (1991).
- [155] R.H.J. Schmitz, A.S. Hudson, K. Jüttner, Syn. Met., 101, 102 (1999).
- [156] K.M. Mangold, K. Jüttner, Syn. Met., 101, 71 (1999).
- [157] V.D. Pokhodenko, V.A. Krylov, N.V. Konoshchuk, Syn. Met., 99, 91 (1999).
- [158] M. Mastragostino, R.Paraventi, A.Zanelli, J. Electrochem. Soc., 147, 316 (2000).
- [159] S.A.M. Refaey, G. Schwitzgebel, O.Schneider, Synt. Met., 98, 183 (1999).
- [160] T. Yamamoto, K. Saneshika, A. Yamamoto, J. Polym. Sci., Letters Ed., 18, 9 (1980).
- [161] T.A. Chen, R A. O'Brien, R.D. Rieke, Macromolecules, 26, 3462 (1993).
- [162] L. Zhu, R.M. Wehmeyer, R. D.J. Rieke, Org. Chem., 56, 1445 (1991).

- [163] R.D. McCullough, S.P. Williams, S. Tristram-Nagle, M. Jayaraman, P.C. Ewbank, L. Miller, *Synt. Met.*, 69, 279 (1995).
- [164] R. Sugimoto, S. Taketa, H.B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Express*, 1, 635 (1986).
- [165] M. Kobashi, H. Takeuchi, *Synt. Met.*, 101, 585 (1999).
- [166] V.M. Niemi, P. Knuutila, J. E. Österholm, J. Korvola, *Polymer*, 33, 1559 (1992).
- [167] X. Hu, L. Xu, *Polymer*, 41, 9147 (2000).
- [168] C.H. Ko, C. Fan, P.N. Chiang, M.K. Wang, K.C. Lin, *J. Haz. Mat.*, 149, 275 (2007).
- [169] Z. Liu, J. Dub. C. Qiu, L. Huang, H. Ma, D. Shen, Y. Ding, *Electrochem. Comm.*, 11, 1365 (2009).
- [170] Z. Yongliang, L. Deli, L. Shiwang, X. Shangying, Y. Yongze, X. Li, *J. envi. Sci.*, 21, 1194 (2009).
- [171] E. Marais, T. Nyokong, *J. Haz. Mat.*, 152, 293 (2008).
- [172] L.F. Hanne, L.L. Kirk, S.M. Appel, A.D. Narayan, K.K. Bains. *Appl. Envi. Microbiol.*, 59, 3505 (1993).
- [173] D.M. Munnecke. *Appl. Envi. Microbiol.*, 32, 7 (1976).
- [174] J.C. Spain, D.T. Gibson. *Appl. Envi. Microbiol.*, 32, 812 (1991).
- [175] Z.G. Pei, X.Q. Shan, B. Wen, S. Zhang, L. Yan, S.U. Khan, *Envi. Poll.*, 139, 541 (2006).
- [176] D. Sreekanth, D. Sivaramakrishna, V. Himabindu, Y. Anjaneyulu, *J. Haz. Mat.*, 164, 1532 (2009).
- [177] T. Shafik, H.C. Sullivan, H.R. Enos, *J. Agric. Food Chem.*, 21, 295 (1973).
- [178] J.F. Lawrence, D. Lewis, H. A McLeod, *J. Agric. Food Chem.*, 25, 1359 (1977).
- [179] D.E. Bradway, T. Shafik, *J. Chromatogr. Sci.*, 15, 322 (1977).
- [180] K.W. Kirby, J.E. Keiser, J. Groene, and E.F. Slach, *J. Agric. Food Chem.*, 27, 4 (1979).
- [181] A.J.H. Louter, P.A. Jonse, J.D. Jorritsma, J.J. Vreuls, U.A.T. Brinkman, *Chromatography*, 20, 363 (1997).
- [182] O. Jauregui, M.T. Galceran, *Anal. Chim. Acta*, 340, 191 (1997).
- [183] E. Orejuela, M. Silva, *Analyst.*, 127, 127 (2002).
- [184] B. Makuch, K. Guzda, M. Kaminski. *Anal. Chim. Acta*, 284, 53 (1993).
- [185] K. Honeychurch, J. et Hart, *Electroanalysis*, 19, 2176 (2007).
- [186] M. Kotoucek, M. Opravilova. *Anal. Chim. Acta*, 329, 73 (1996).
- [187] N. Liu, X. Cai, Q. Zhang, Y. Lei, M.B. Chan-Park, *Electroanalysis*, 20, 558 (2008).
- [188] M. B. Chorin, A. Kux, *Appl. Phys. Lett.*, 64 (4), 481 (1994).
- [189] J. J. Mares, J. Kristofik, E. Hulcius, *Thin Solid Films*, 255, 272 (1995).

- [190] K. Watanabe, T. Okada, I. Choe and Y. Sato, *Sen. and Act.*, B 33, 194 (1996).
- [191] PG. Han, H. Wong and MC Poon, *Colloids Surf.*, A 179, 171 (2000).
- [192] A. D. Barrientos, Thèse de l'Université de Barcelone, (1999).
- [193] F. Patolsky, G. Zheng, C.M. Lieber, *Nanomedicine* 1, 51(2006).
- [194] X.T.Zhou, J.Q. Hu, C.P. Li, D.D.D. Ma, C.S. Lee, S.T. Lee., *Chem. Phy. Lett.*, 369 (1-2), 220 (2003).
- [195] E. Riande et , R. Díaz-Calleja, Marcel Dekker, Inc.: New York, NY, 2004
- [196] C. Nylabder, M. Armgrath, I. Lundstrom, *Proc. of the Inter. Meeting on Chemical Sensors*, Fukuoka, Japan, 203 (1983).
- [197] J.V. Hatfield, P. Neaves, P.J. Hicks, K. Persaud, and P. Travers, “*Sen. and Act.*, B221, 18 (1994).
- [198] A.A.Athawale, S.V. Bhagwat, P.P. Katre, *Sens. Act. B*, 114, 263 (2006).
- [199] E.Krivan, C.Visy, R.Dobay, G.Harsanyi, *Berkesi*, 12, 1195 (2000).
- [200] L.Geng, S.R.Wang, Y.Q.Zhao, P.Li, S.M.Zhang, W.P.Huang, S.H.Wu., *Mater. Chem. Phys.*, 99, 5 (2006).
- [201] N.V.Bhat, A.P.Gadre, V.A. Bambole, *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, 2511 (2001).
- [202] J.S.Yang, T.M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 11864 (1998).
- [203] S.J.Toal; W.C. Trogler, *J.Mater. Chem.*, 16, 2871 (2006).
- [204] F. Mohammad, *J. Phys. D: Appl. Phys.*,31, 951 (1998).

***CHAPITRE II:
MÉTHODOLOGIE
EXPÉRIMENTALE***

II. MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Ce chapitre fait état des différentes techniques de caractérisation structurale et chimique utilisées au cours de ce travail ainsi que les méthodes expérimentales utilisées dans l'élaboration des nanostructures. Nous décrirons, également, les différentes étapes d'élaboration des structures hybrides de type SiP/polythiophène, SiP modifié/polythiophène, SiNW/polythiophène et SiNW modifié/polythiophène, afin de réaliser des capteurs peu coûteux, stables et sensibles au para-nitrophenol mais aussi au phénol et à l'aniline.

II.1. Produits utilisés :

Afin de mener à bien notre travail, nous avons eu recours à l'utilisation d'une multitude de produits (tableau II.1).

Tableau II.1 : Liste des produits utilisés.

Produit	Pureté	Fabricant
Trichloroéthylène	99%	Fisher Chemicals.
Acétone	99,9%	Fisher Chemicals.
Ethanol	99,8%	Riedel-de Haen
Acide fluorhydrique (HF)	48% et 50%	Riedel-de Haen.
Acétonitrile	99,85%	Scharlab S.L
Thiophène	99%	Aldrich
Tetrabutyl ammonium tetrafluoroborate (TBTFB)	99%	Fluka
KH ₂ PO ₄	98%	Fluka
K ₂ HPO ₄	98%	Fluka
AgNO ₃	Scientific analypur	Labosi
HNO ₃	≥69%	Sigma Aldrich
3-Amino propyltriethoxy silane (APTMS)	97%	Aldrich
H ₂ O ₂	30V	Sigma Aldrich
H ₂ SO ₄	98%	Sigma Aldrich

II.2. Préparation des échantillons de silicium :

La qualité et la reproductibilité des couches poreuse et des nanofils de silicium dépendent fortement de l'état de surface du silicium. Il est donc fondamental de disposer d'une surface chimiquement propre et d'un bon contact arrière lors de l'anodisation.

Après découpage des plaquettes avec un stylo diamanté sous forme de carrés de surface 1cm^2 , ces derniers subissent un nettoyage afin d'éliminer toutes les impuretés et graisses présentes à la surface, selon le protocole suivant :

- Trichloroéthylène chauffé à 40 °C pendant 15 min.
- Acétone chauffée à 40 °C pendant 5 min.
- Immersion des échantillons dans l'éthanol pendant 5 min.
- Rinçage abondant à l'eau dés-ionisée MilliQ (DI).
- Séchage à l'azote.
- Immersion des échantillons dans de l'acide fluorhydrique 10% pendant 1 minute pour dissoudre l'oxyde natif.
- Rinçage à l'eau DI et séchage à l'azote.

II.3. Formation du Silicium Poreux (SiP) :

Le SiP est formé par anodisation électrochimique dans une cellule électrochimique classique.

II.3.1. Cellule d'anodisation :

La cellule électrochimique utilisée dans ce travail est représentée sur le schéma II.1. Elle consiste en une cuve en polytrifluorochloroéthylène (PTFCE ou Kel'F) qui résiste aux attaques de l'acide fluorhydrique, elle est conçue pour pouvoir contenir le substrat de silicium, qui constitue l'anode en position horizontale placé au fond de la cellule. La face arrière du substrat, par laquelle le contact électrique est pris, est plaquée contre un contact en cuivre. La face avant est exposée à l'électrolyte constitué d'un mélange HF/éthanol (1V/1V). L'étanchéité au niveau du substrat est garantie par un joint en Viton qui délimite une surface (surface active) utile de $0,5\text{ cm}^2$. La cathode est une électrode en platine (inattaquable par HF) sous forme de grille plongée dans l'électrolyte face au substrat de silicium. L'établissement d'un courant entre les deux électrodes déclenche le processus d'anodisation. Dans cette configuration, une bonne homogénéité de la densité de courant est assurée permettant d'obtenir des couches poreuses uniformes.

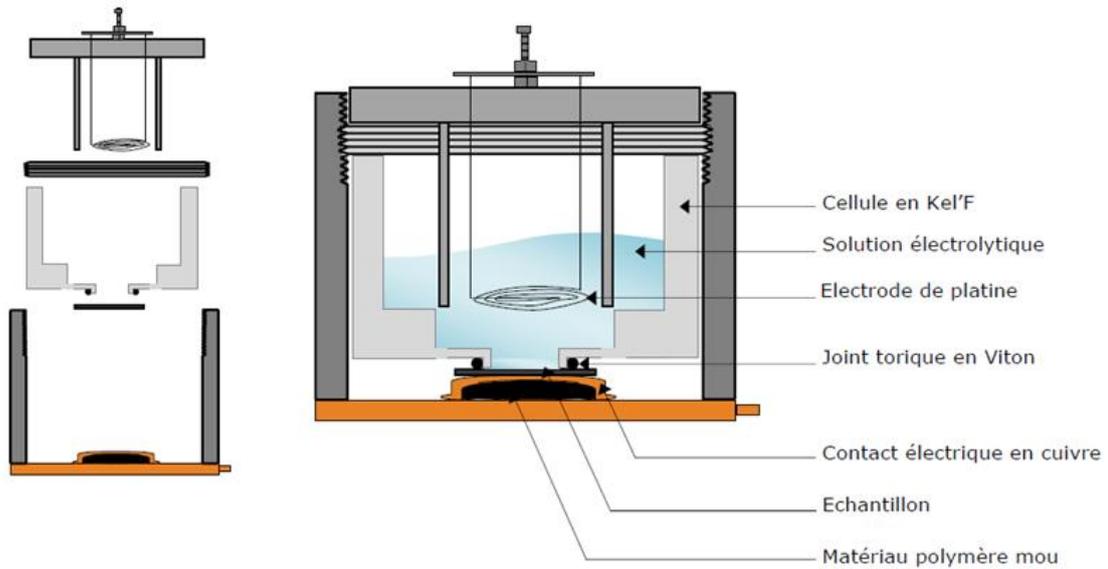


Schéma II.1 : Schéma de la cellule utilisée pour la formation du silicium poreux.

II.3.2. Potentiostat :

Son principe est d'imposer une différence de potentiel entre l'électrode de travail (ET) et l'électrode de référence et de mesurer le courant traversant la contre électrode (CE) et l'électrode de travail (ET). Un galvanostat impose un courant I entre la contre électrode et l'électrode de travail et mesure le potentiel E entre l'électrode de référence (ER) et l'électrode de travail comme le montre le schéma II.2.

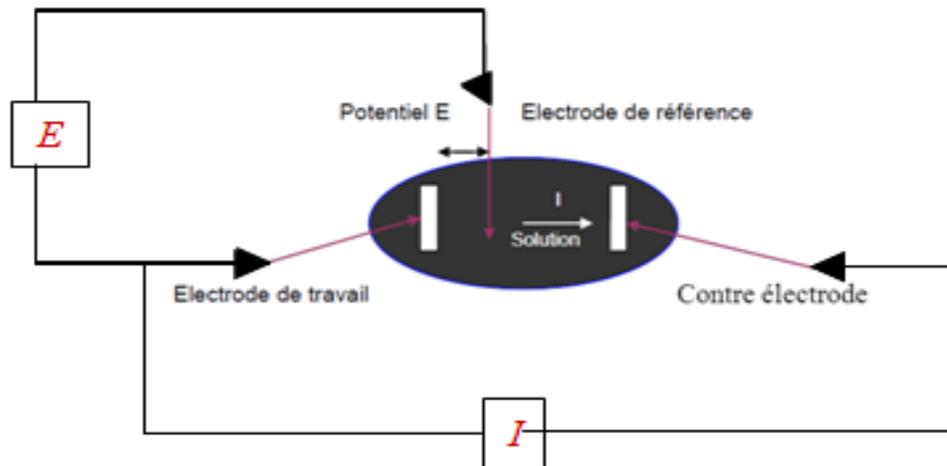


Schéma II.2: Le principe de fonctionnement du potentiostat.

Le potentiostat/galvanostat utilisé est un modèle multi-canal « VMP3 », conçu avec un châssis modulaire contenant jusqu'à 8 canaux indépendants (figure II.1). Il est contrôlé à partir d'un PC via un câble USB ou une connexion Eternet. Il est piloté par le logiciel EC-Lab ® Express.

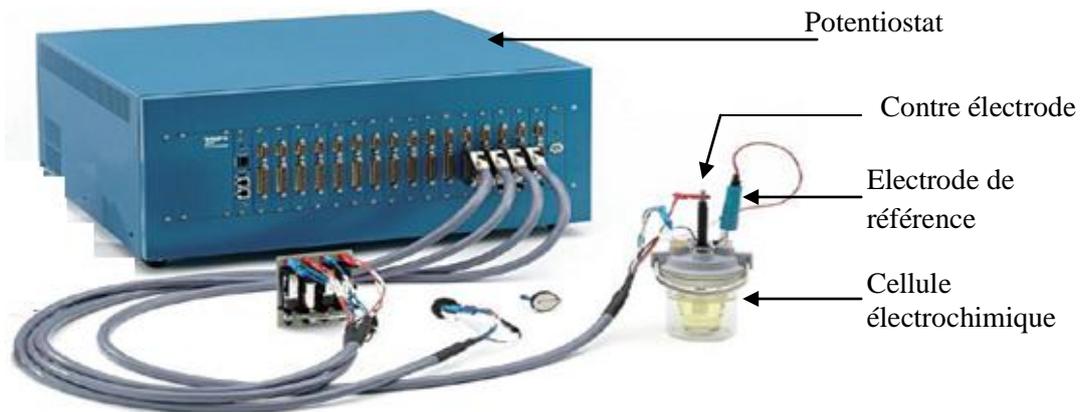


Figure II.1: Potentiostat /Galvanostat VMP3.

II.3.3. 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 et d'éthanol pour un rapport (1/1) 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 $J = 80 \text{ mA/cm}^2$ pendant 30 secondes 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.4. Elaboration de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par l'argent :

Les échantillons de silicium, fortement et moyennement dopés, ont été gravés dans une solution aqueuse de 5,25 M HF et de 0,02 M AgNO_3 pendant 10 et 6 min à 50°C (figure II.3). Le mélange chimique HF/ AgNO_3 permet de réaliser en même temps un dépôt d'argent sur la surface de silicium et une gravure de silicium, formant ainsi des nanofils. La couche d'argent est éliminée par un rinçage dans du HNO_3 .



Figure II.2 : Montage pour la formation des SiNW

II.5. Fonctionnalisation des surface SiP et SiNW:

II.5.1. Électropolymérisation du thiophène sur les surfaces SiP et SiNW:

Dans notre travail, la synthèse du polythiophène sur le SiP et les SiNW a été réalisée par voltammétrie cyclique (VC) à partir du monomère thiophène. L'électrodeposition permet d'obtenir des films localisés à l'échelle microscopique ou nanométrique qui ont une grande homogénéité et reproductibles.

Les expériences électrochimiques effectuées ont été réalisées en utilisant un potentiostat Galvanostat VMP3 multi-canal (figure II.1), l'échantillon est monté sur une cellule électrochimique circulaire (schéma II.1). Tous les potentiels sont relatifs au système de 0.01 M Ag⁺/Ag dans l'acétonitrile.

II.5.2. La voltampérométrie cyclique :

II.5.2. a. Principe de la méthode :

La voltampérométrie cyclique est une des méthodes les plus utilisées pour étudier les processus d'électrode comme des réactions de réduction et d'oxydation ou l'adsorption d'espèces chimiques. Cette méthode consiste à varier linéairement le potentiel de l'électrode de travail au cours du temps et à mesurer le courant résultant. Dans le cas de la voltampérométrie cyclique, la programmation en potentiel est triangulaire, c.-à-d. le potentiel varie linéairement, à une vitesse de balayage v bien définie, à partir d'un potentiel initial E_1 jusqu'à un potentiel E_2 où le sens de balayage est inversé comme montré sur la figure II.4.

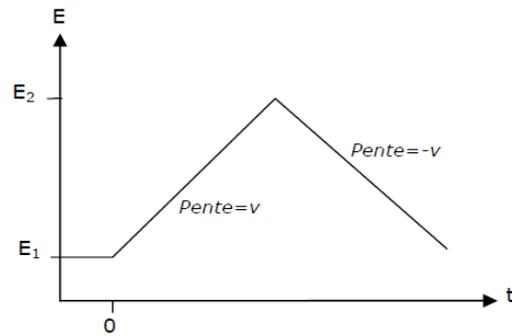


Figure II.3: Profil de potentiel appliqué en fonction du temps.

Le courant mesuré en voltampérométrie cyclique est la somme de deux contributions de nature différente :

$$I_{mes} = I_F + I_C = \frac{dQ_F}{dt} + Cv \quad (II.1)$$

Le courant faradique I_F , obéissant à la loi de Faraday, est lié à des réactions d'oxydo-réduction. Sa forme analytique dépend du système étudié. Le second terme I_C est le courant capacitif qui est lié à la présence d'une double couche électrique à l'interface électrode-solution et est directement proportionnel à la vitesse de balayage v . Q_F représente la charge faradique et C est la capacité de double couche.

II.5.2.b. Espèces redox en solution :

- *Système réversible :*

Pour un système redox réversible en solution où les espèces arrivent par diffusion à l'interface électrochimique, l'allure du voltampérogramme cyclique est représentée sur la figure II.5.

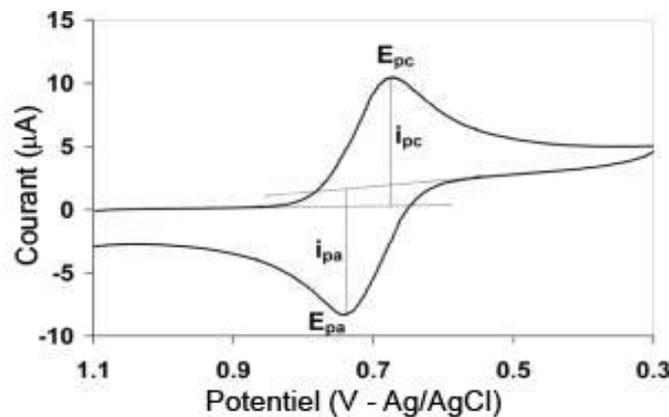


Figure II.4: Exemple de diagramme de voltampérométrie cyclique.

Pour un système redox infiniment réversible, le courant de pic est donné par la relation suivante à 25°C [1]:

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot c_\infty \cdot v^{1/2} \quad (II.2)$$

Avec I_p le courant de pic (A), n le nombre d'électrons transférés, A la surface de l'électrode (cm^2), D le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (cm^2/s), c_∞ sa concentration (mol/cm^3) et v la vitesse de balayage (V/s).

- **Système irréversible :**

Pour un système irréversible, le courant de pic à 25°C est donné par la relation II.3 [1]:

$$I_p = 2,99 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot \alpha^{1/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot c_\infty \cdot v^{1/2} \quad (\text{II.3})$$

Avec α le coefficient de transfert de charge.

II.5.3. Modification des surface SiP et SiNW :

Afin d'améliorer l'adhérence du polymère sur les surfaces SiP et SiNW, des modifications simple et peu couteuses ont été effectuées. Ces modifications consistent à une oxydation de la surface et un traitement chimique par une amine.

II.5.3. a. Fonctionnalisation des surfaces SiP et SiNW par oxydation :

Les échantillons de SiP et de SiNW ont été placés dans un four à 200°C pendant 24 heures, cette oxydation a été confirmée par la caractérisation par spectroscopie FT-IR des surfaces SiP et SiNW oxydées.

II.5.3. b. Fonctionnalisation des surfaces SiP oxydé et SiNW oxydé par l'APTMS :

Les surfaces oxydées ont été modifiée avec le 3-amino propyl triethoxy silane (APTMS) : $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$). Cette étape a été réalisée par réaction des surfaces avec une solution de 3% d' APTMS et d'un mélange d'éthanol-eau désionisée (DI) (95/5).

Pour un volume de 20 ml nous avons pris :

- 19 ml d'éthanol.
- 1 ml d'eau DI.
- 600 μl d'APTMS.

Nous avons agité la solution pendant 2 à 3 min, ensuite mis les échantillons dans la solution et laissé sous agitation moyenne pendant 60 min. Les surfaces ont été ensuite rincées avec de l'isopropanol sous agitation (2 fois), puis avec de l'éthanol sous agitation (2 fois), en suite avec de l'eau D.I sous agitation (2 fois) et enfin séchées à l'azote. Par la suite, les échantillons sont mis dans le four à 120°C pendant 20 min.

▪ L'électropolymérisation du thiophène sur les surfaces des nanostructures modifiées et non modifiées a été réalisée par cyclovoltamétrie à partir d'une solution composée du monomère thiophène 0,05 M, d'acétonitrile et de tetrabutyl ammonium tetrafluoroborate. Les voltamogrammes cycliques sont enregistrés dans une gamme de potentiel allant de -1 à 3V

avec une vitesse de balayage de 50mv/s.

II.6. Caractérisation des structures hybrides SiP/polythiophène et SiNW/polythiophène:

II.6.1. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier :

Les spectres des surfaces SiP fonctionnalisées ont été enregistrés sur un spectromètre Thermo-Nicolet « Nexus » 670 muni d'une séparatrice en KBr et d'un détecteur DTGS KBr (DTGS= Deuterated Tri-glycine Sulfate). Tous les spectres ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1} et 32 balayages. Le logiciel OMNIC6.0 a été utilisé pour les traitements des spectres (correction de ligne de base, normalisation,..) et les déconvolutions.

II.6.2. Microscopie électronique à balayage :

Pour évaluer les morphologies des états de surfaces des structures hybrides élaborées, nous avons utilisé deux microscopes électroniques à balayage : un PHILIPS 505, (Figure II.8) et un HITACHI S-4800 ; les deux équipés d'un spectromètre EDX (microanalyse élémentaire).

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, 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. Ceci, en produisant des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

▪ Analyse chimique élémentaire :

L'énergie des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes dépend de leur nature chimique : ce sont les raies caractéristiques (Figure II.10). En analysant le spectre des rayons X, on peut effectuer une analyse élémentaire, c'est-à-dire savoir quels types d'atomes sont présents. Le faisceau balayant l'écran, on peut même dresser une cartographie chimique, avec toutefois une résolution très inférieure à l'image en électrons secondaires (de l'ordre de 3 μm). L'analyse peut se faire par dispersion de longueur d'onde (WDS, Wavelength Dispersive Spectroscopy), ou par dispersion d'énergie (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy). La technique utilisant les longueurs d'onde est plus précise et permet des analyses quantitatives alors que celle utilisant l'énergie est plus rapide et moins coûteuse.

Les photons X provoquent des ionisations dans le matériau à analyser, les paires électron libre/trou migrent sous l'effet du champ électrique de polarisation et provoquent des impulsions dont la hauteur est proportionnelle à l'énergie du photon. On peut séparer par un

discriminateur les impulsions selon leur hauteur, et donc compter les photons incidents selon leur énergie.

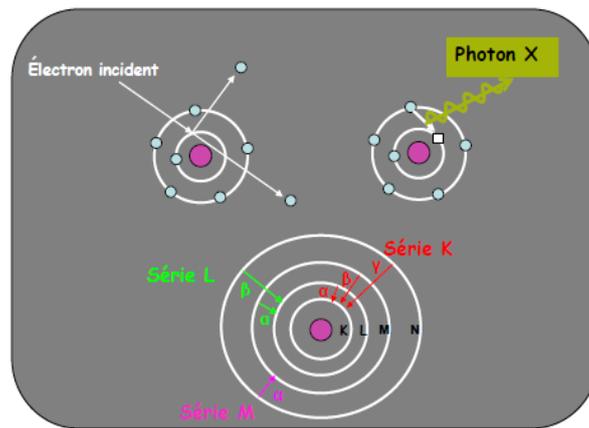


Figure II.5: Production des rayons X et nomenclature des raies.

II.6.3. Angle de contact:

La mesure de l'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. La mesure de l'angle de contact permet la détermination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide / solide. Il est ainsi possible de déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe de l'échantillon.

Une surface est considérée comme mouillable lorsque l'angle de contact que forme une goutte avec celle-ci est inférieur à 90° et comme non mouillable dans le cas contraire (figure II.7). Concrètement, en suivant la règle de Zisman [2,3], les surfaces mouillables sont des surfaces de haute énergie (~ 500 à 5000 mN.m^{-1}) tels que les oxydes ou les métaux. A l'inverse, les surfaces non mouillables sont des surfaces de basse énergie (~ 10 à 50 mN.m^{-1}), il s'agit par exemple des polymères [4].

Lorsque la terminaison chimique de surface est SiO_2 , elle devient hydrophile malgré la rugosité de substrat. La rugosité et la présence de molécules organiques sont essentielles pour augmenter l'hydrophobicité d'une surface.

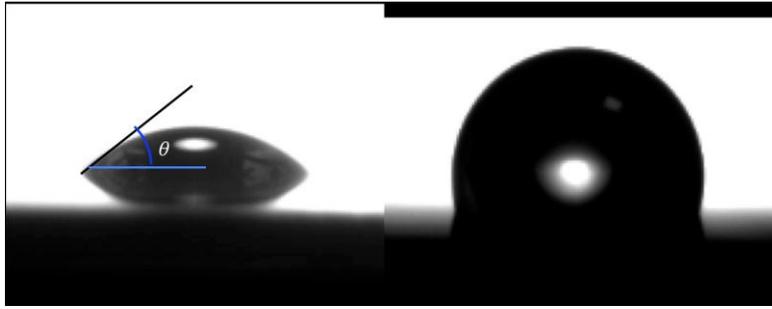


Figure II.6: Goutte d'eau déposée sur deux surfaces différentes : surface mouillable ($\theta < 90^\circ$) (a), surface non mouillable ($\theta \geq 90^\circ$) (b).

Donc, l'angle de contact dépend fortement de l'état de surface. Cette dernière se doit d'être exempte de tout contaminant. Il est à noter que le liquide sonde la surface sur plusieurs angströms en profondeur, ainsi l'angle ne dépend pas uniquement de la couche atomique superficielle mais aussi des groupements présents plus en profondeur. Son principe consiste à déposer une goutte de liquide $1\mu\text{L}$, en général de l'eau désionisée ultra-pure (H_2O MQ 18 MW), à l'aide d'une seringue sur la surface de l'échantillon à analyser. Ce dernier est éclairé sur le côté par un faisceau de lumière blanche afin que la caméra, liée à un PC, puisse enregistrer l'ombre de la goutte (Figure II.7). Un logiciel adéquat permet de numériser le contour de la goutte par traitement des images. Il détermine ensuite l'angle de contact grâce à des méthodes d'interpolation.

Les angles de contact sont mesurés sur un goniomètre (Digidrop, GBX, France), la marge d'erreur est estimée à 2° . Les mesures ont été réalisées sur plusieurs surfaces pour s'affranchir des problèmes de reproductibilité.

L'angle de contact est spécifique pour chaque système et, est déterminé par un équilibre thermodynamique entre trois phases: la phase liquide de la goutte (L), la phase solide du substrat (S), et le gaz / vapeur de la phase ambiante (V) (qui sera un mélange de l'air ambiant et un équilibre de la concentration de vapeur liquide).

Principe :

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact

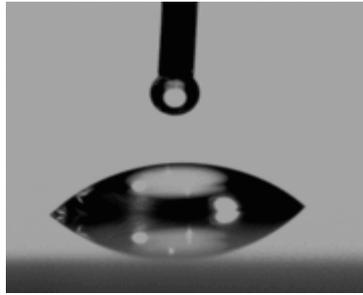


Figure II.7: Image enregistrée lors de la mesure d'angle de contact.

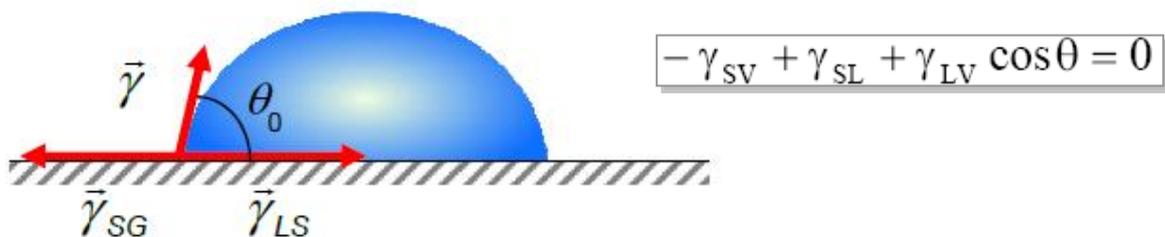
La mesure de cet angle nous donne trois types d'information :

- Si on utilise l'eau comme liquide de mesure d'angle de contact, on peut déduire le caractère hydrophobe (grand angle, faible énergie de surface) ou hydrophile (petit angle, grande énergie de surface) de la surface.
- Si on utilise plusieurs liquides de références différentes, on peut accéder à l'énergie libre de la surface tout en discriminant les composantes polaires ou apolaires de cette énergie en utilisant le modèle de Good Van Oss ou celui d'Owens Wendt.
- Si on mesure l'hystérésis entre l'angle à l'avancée de la goutte et au retrait de la goutte on obtient des renseignements sur la non homogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface.

La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régie par 3 paramètres :

- La tension interfaciale solide-liquide γ_{SL}
- La tension interfaciale solide-vapeur γ_{SV} (γ_S)
- La tension interfaciale liquide-vapeur γ_{LV} (γ_L)

Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young :



II.7. Electrodétection du para-nitrophénol, du phénol et de l'aniline:

Nous avons étudié la sensibilité des structures hybrides réalisées au para-nitrophénol, au phénol et à l'aniline par électrochimie. Plusieurs solutions de p-Nph ont été préparées à

différentes concentrations allant de $1,5 \cdot 10^{-4}$ à $1,5 \cdot 10^{-8}$ M. L'électrodétection a été réalisée dans des milieux différents tels que le PBS, l'eau D.I, l'eau du robinet et une solution acide.

La solution PBS, est composée d'un volume de 61,5ml K_2HPO_4 et de 38 .5 ml de KH_2PO_4 à (pH=7). L'eau D.I est caractérisée par sa pureté, son pH est de 6,8. L'eau de ville est composée de plusieurs éléments (des minéraux). Elle a un pH qui varie de 7,5 à 7,8. La solution acide choisie est composée de H_2O_2/H_2SO_4 , son pH est de 2.

Les voltamogrammes cycliques ont été enregistrés en utilisant un potentiostat Galvanostat VMP3 balayant une gamme de potentiel allant de -1 à 2 V avec une vitesse de balayage de 50mv/s. La calibration des structures a été étudiée en évaluant la variation du courant en fonction de la concentration du p-Nph et en fonction de la vitesse de balayage (de 50 à 2000 mV/s).

Référence :

- [1] A.J. Bard, L.R. Faulkner. Electrochimie: Principes, méthodes et application. Ed. Masson: Paris, 1983.
- [2] J. Fox, W. Zisman, J. of Colloid Interf. Sci., 5, 514 (1950).
- [3] W. Zisman, Chemical series., 43 (1964).
- [4] P.G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, "Gouttes, bulles, perles et ondes", Ed. Belin, Paris 2002.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

***CHAPITRE III:
STRUCTURES
HYBRIDES DE TYPE
SiP/Polythiophène***

III. Structures hybrides de type SiP/Polythiophène

Dans ce chapitre, nous étudierons et caractériserons les différentes structures hybrides de type SiP/Polythiophène afin d'élaborer des capteurs de p-Nph stables et sensibles. Nous étudierons également la sensibilité de ces capteurs au phénol et à l'aniline, des polluants communs au p-NPh.

III.1. Formation et caractérisation du SiP :

Le SiP est formé par voie électrochimique à partir de Si d'orientation (100), de type p dopé au bore avec une résistivité de 0.05-0.15 Ω .cm, d'épaisseur 265 μ m dans une solution composée d'un mélange HF/éthanol (1V/1V) (schéma III.1).

Le Si fortement dopé est plus conducteur que le Si moyennement dopé, ce qui est très favorable pour notre application « capteur ».

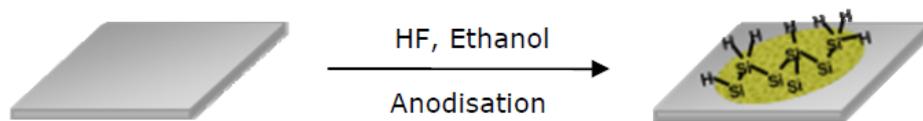


Schéma III.1: Schéma de formation du silicium poreux par anodisation électrochimique.

Après formation du SiP, ce dernier est caractérisé par :

- Spectroscopie FT-IR
- MEB

III.1.1. Spectre FTIR de la surface SiP :

Vu l'importance du niveau de dopage du substrat de silicium utilisé, le domaine du spectre IR enregistré (figure III.1) est limité à un intervalle entre 4000 et 700 cm^{-1} à cause de la forte absorbance des porteurs libres aux faibles énergies (silicium fortement dopé). Ceci n'est nullement pénalisant puisque les bandes caractéristiques correspondant aux molécules à greffer ultérieurement apparaissent au-delà de 900 cm^{-1} .

La figure III.1, représente les spectres IR du silicium non traité et du SiP. Le spectre du silicium présente un pic intense aux environs de 1100 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison Si-O, [1] (O est l'oxygène présent dans les sites interstitiels du réseau cristallin du silicium). Le spectre du SiP présente un triplé autour de 2087, 2115 et 2137 cm^{-1} attribué aux modes de vibration d'élongation des liaisons Si-H, Si-H₂ et Si-H₃, respectivement [2-5]. Les oscillations sinusoïdales de la ligne de base sont dues aux interférences dans la couche mince de silicium poreux de faible indice optique [6]. L'observation de telles oscillations révèle l'homogénéité de la couche poreuse obtenue [7].

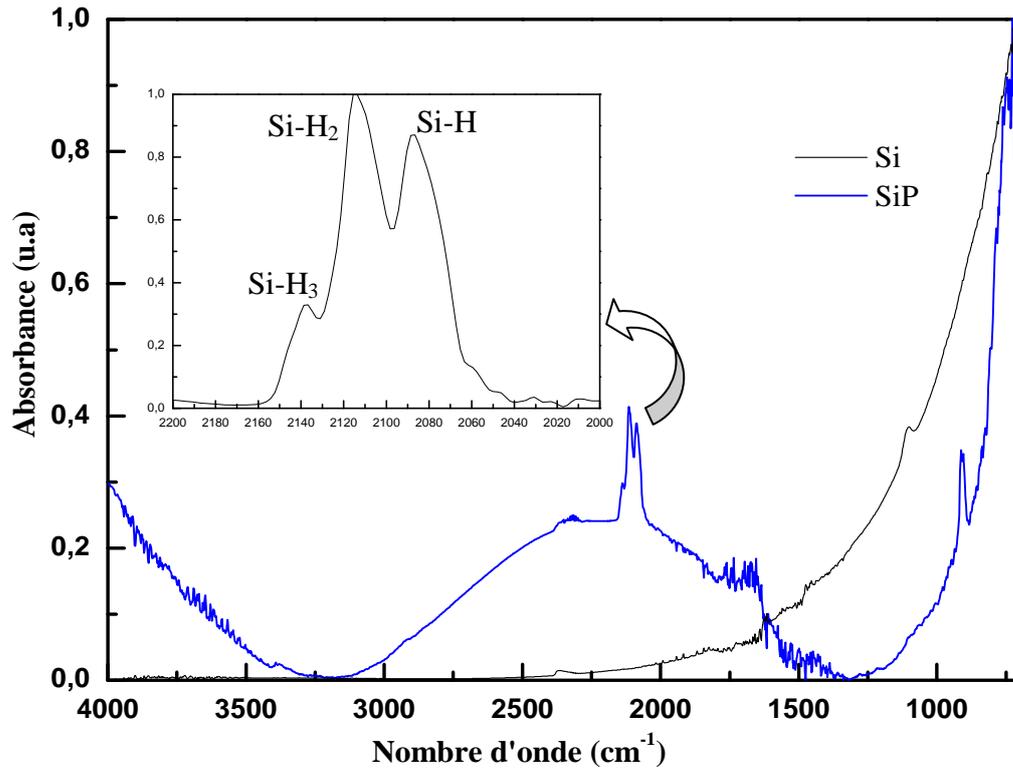


Figure III.1: Spectre FTIR du silicium et du silicium poreux.

III.1.2. Analyse MEB de la surface SiP :

Les photos illustrées dans la figure III.2 représentent la morphologie en surface et en section du silicium porosifié à une densité de courant de 80 mA/cm^2 et ce pendant 30 secondes:

L'observation au MEB des échantillons de silicium mésoporeux obtenus montre des pores en forme de labyrinthe distribués de façon homogène. La dimension moyenne des pores est de l'ordre de 10-15 nm (figure III.2a). La vue latérale de l'échantillon après clivage (figure III.2b) révèle des mésopores ramifiés et interconnectés. La couche poreuse est uniforme avec une épaisseur de $2.15 \mu\text{m}$.

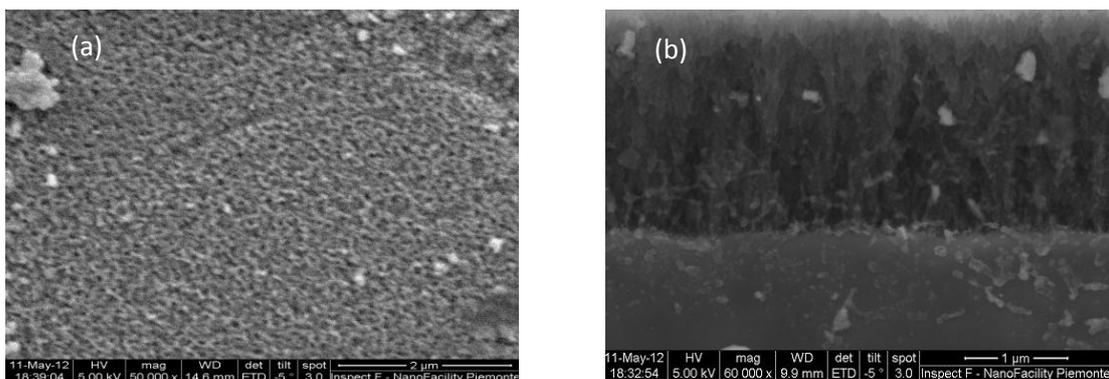


Figure III.2: Micrographies au MEB du silicium mésoporeux
(a) Vue en surface et (b) Vue en section.

III.2. La Structure hybride Silicium Poreux/polythiophène (SiP/PTh):

III.2.1. Électrodeposition du PTh sur le SiP :

Nous avons obtenu plusieurs voltammogrammes cycliques, l'allure est toujours la même mais le potentiel de début de polymérisation est différent, ceci est dû à la différence de l'état de surface.

La figure III.3, représente la courbe d'électropolymérisation par cyclovoltamétrie du thiophène à 0,05 mM, dans une solution d'acétonitrile contenant 0.1 M de TBTFB, sur la surface du SiP, enregistrée dans une gamme de potentiel allant de -1 à +4 V à une vitesse de balayage de 50 mv/s.

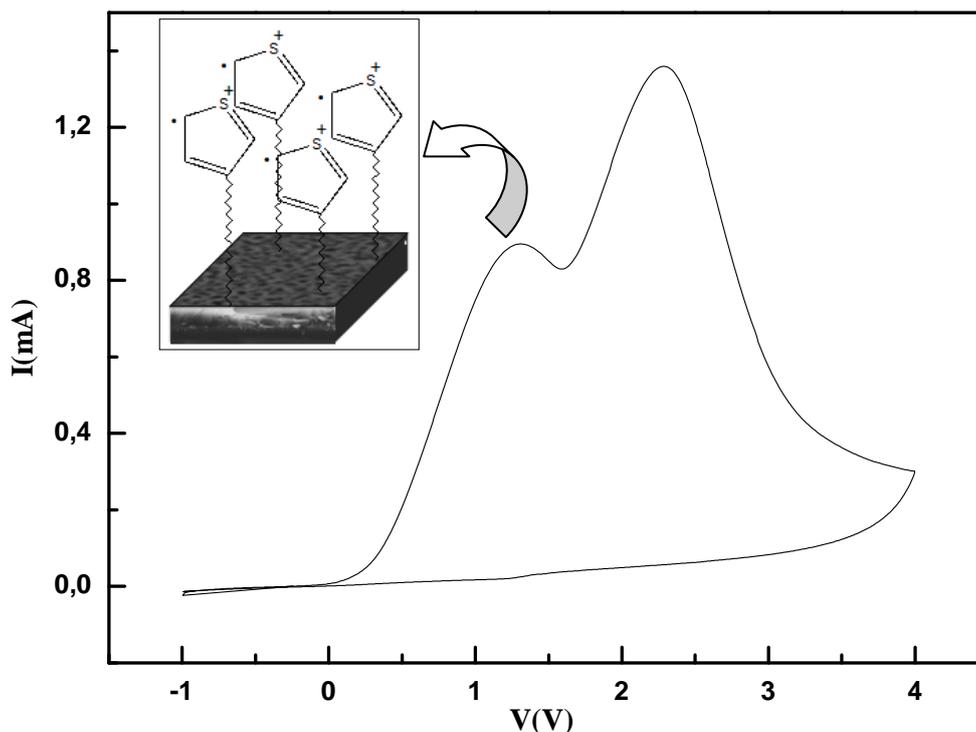


Figure III.3: Voltammogramme cyclique du thiophène 0,05m M sur la surface SiP à une vitesse de balayage de 50mv/s.

Lors d'un balayage voltamétrique, il arrive un moment où une valeur seuil est atteinte qui déclenche une réaction de transfert entre l'électrode de travail qui est notre échantillon et le milieu électrolytique passant par l'électrode de platine. Il s'établit alors quasi-instantanément un gradient de concentration en monomères (suite à la réduction ou l'oxydation de ces derniers) qui réapprovisionnent l'interface en espèces électroactives. Cela se traduit par une augmentation du courant mesuré.

Dans notre cas, un pic apparaît à 1,26V, qui correspond à l'oxydation du thiophène en un radical cation. Le radical cation est apparié avec un second radical cation voisin pour former

un oligomère, voire un polymère, éventuellement. On note un deuxième pic à 2,28V correspondant principalement à la formation d'un second radical cation (bipolaron).

Nous rappelons que le but du greffage du PTh est d'améliorer le transfert de charges lors de la détection. Pour cela, il n'est donc pas nécessaire de greffer une couche épaisse. Nous avons donc élaboré des structures avec une monocouche de polythiophène, c'est-à-dire, nous nous sommes limités à faire un seul voltamogramme cyclique. La diminution du courant est également due à la polymérisation des radicaux formés aux potentiels les plus négatifs.

Nous avons observé que le greffage du PTh directement sur la surface du SiP n'était pas stable, un détachement de la couche SiP /PTh est observé (figure III.4). Ce résultat est le même pour une longue chaîne du PTh, réalisée par plusieurs VCs.

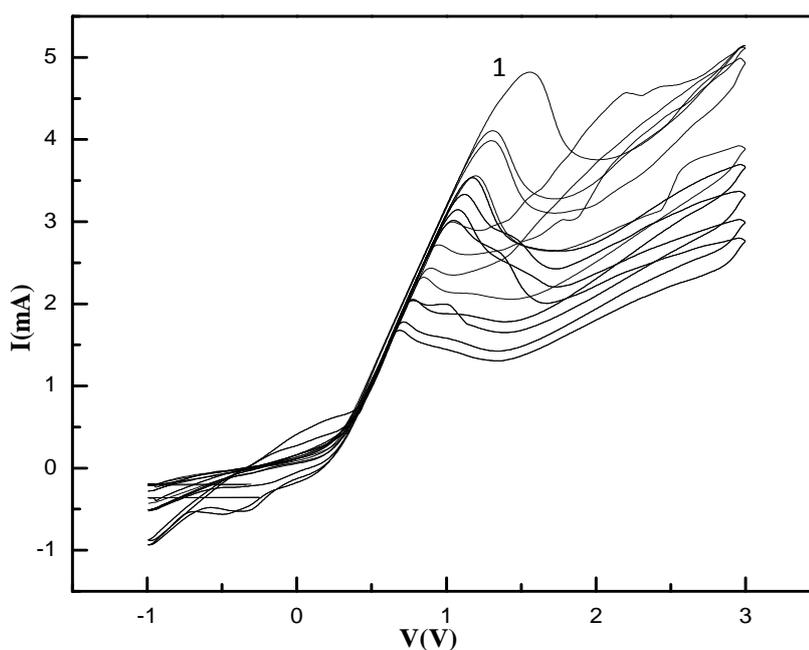


Figure III.4: Voltammogrammes cycliques du thiophène 0,05 M sur la SiP à une vitesse de balayage de 100 mv/s.

On note que le potentiel d'oxydation du thiophène se décale après chaque cycle, cela est probablement dû à une diminution considérable des sites actifs causée par l'effet stérique ou par un changement de conformation de la chaîne polymérique.

III.2.2. Spectre IR de la surface SiP /PTh:

Le spectre sur la figure III.5 représente la surface du SiP avec le polythiophène greffé électrochimiquement.

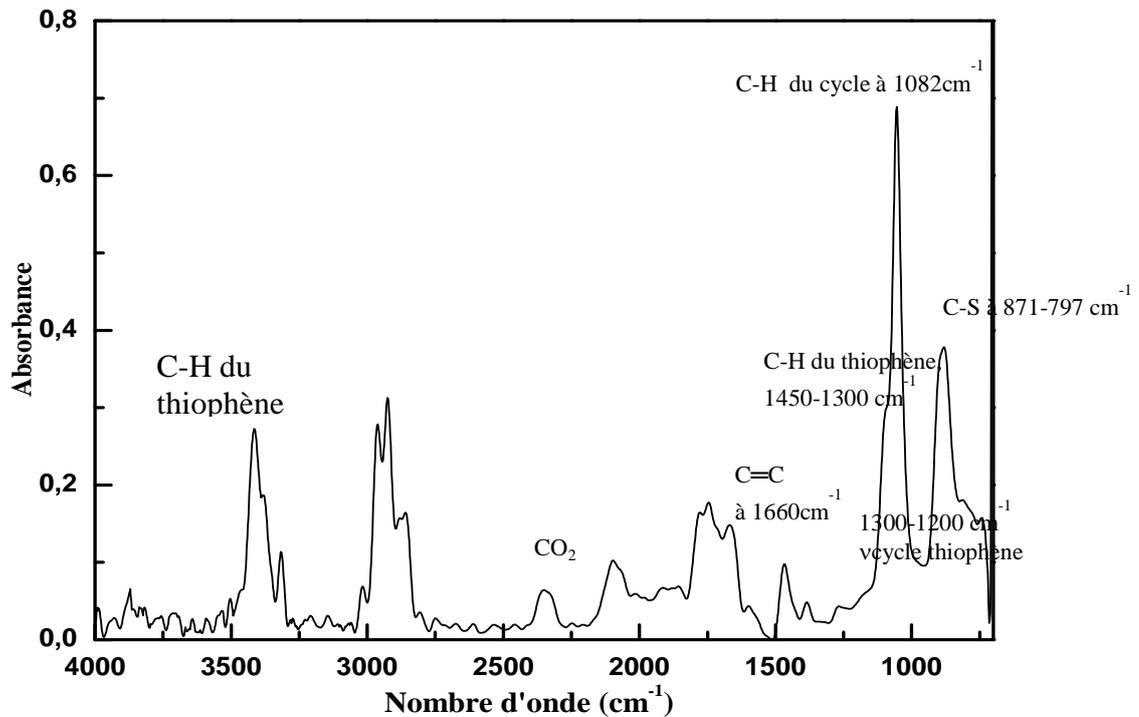


Figure III.5: Spectre IR de la surface SiP/PTh.

Nous observons les bandes suivantes [8-11] :

- Bande entre 3200-2840cm⁻¹, correspondant aux vibrations d'élongation de la liaison C-H du thiophène.
- Une bande autour de 2360 cm⁻¹ correspondant aux vibrations de la molécule CO₂.
- Nous notons une diminution de l'intensité et de la résolution des bandes de vibration de la liaison Si-H, ce qui confirme bien, qu'il y a eu réaction.
- Les bandes de la région 1450-1300 cm⁻¹ sont attribuées à la vibration de déformation de la liaison C-H du thiophène.
- Vibration d'élongation de la liaison C=C à 1660cm⁻¹.
- Bande entre 1300-1200 cm⁻¹ attribuée aux vibrations d'élongation du cycle thiophène.
- Large bande à 1082cm⁻¹ correspondant à la vibration de déformation la liaison C-H du cycle.
- La vibration d'élongation de la liaison C-S entre 878 et 797cm⁻¹.
- Une bande autour de 700 cm⁻¹ où apparaît la vibration de déformation hors plan de =C-H du cycle.
- La vibration de déformation de C-S à 736 cm⁻¹.

III.2.3. Analyse MEB de la surface SiP/PTh :

Les images MEB (figure III.6) montrent la mauvaise adhérence de la couche SiP/PTh sur la surface du silicium que ce soit une monocouche (1 seul VC) (figure III.6a et III.6b) ou une multicouche (plusieurs VC) (figure III.6-c) de polythiophène.

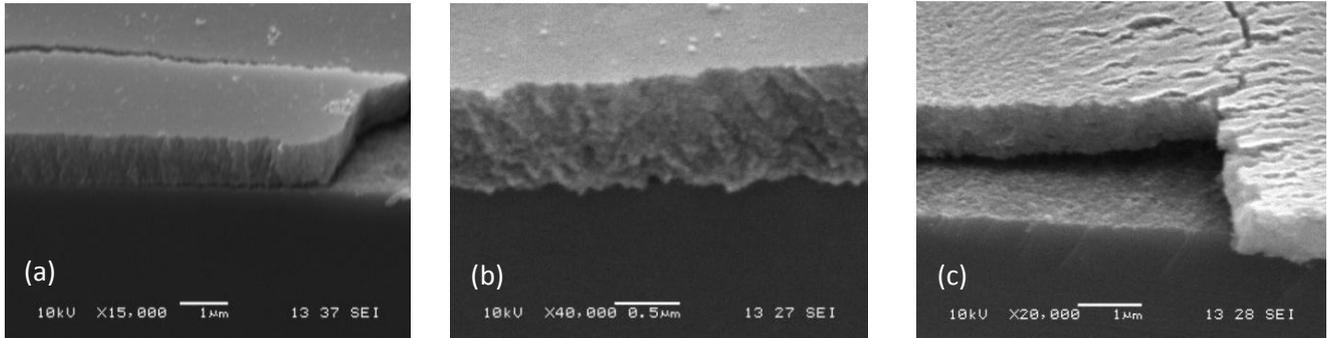


Figure III.6: images MEB de la surface SiP/PTh: (a) et (b) monocouche (c) multicouche.

Afin d'améliorer cette adhérence et donc la stabilité de la surface, nous avons oxydé la surface du SiP thermiquement. Des études similaires ont montré que l'oxydation du SiP améliore l'adhérence du film organique déposé [12,13].

III.3. La Structure hybride SiP oxydé/polythiophène :

Ainsi, pour contrecarrer le problème d'adhérence de la couche poreuse, une oxydation thermique a été réalisée.

III.3.1. Spectre IR de la surface SiP/oxydé:

La figure III.7, représente le spectre IR de la surface SiP oxydée.

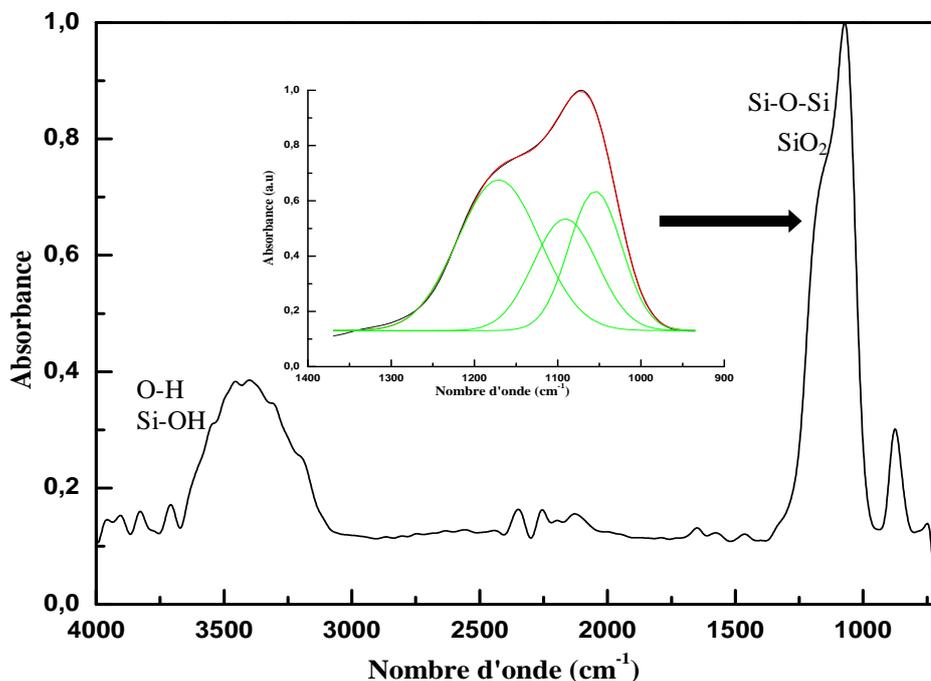


Figure III.7: Spectre IR de la surface SiP/oxydée.

La figure montre [15,16] :

- la disparition des bandes dues aux vibrations des liaisons Si-H_x
- l'apparition :
 - D'une large bande entre 3668-3069 cm⁻¹ attribuable à la vibration d'élongation des liaisons O-H et SiO-H.
 - D'une bande de vibration importante de la liaison Si-O contenant la vibration d'élongation modes symétrique et antisymétrique de la liaison Si-O-Si à 1075cm⁻¹ et 1161 cm⁻¹, respectivement et la vibration d'élongation de SiO₂ à 1069 cm⁻¹ (ces bandes d'absorption sont montrées par la déconvolution à l'intérieur de la figure III.7).
 - D'une bande à 1652 cm⁻¹ correspondant à la vibration de la liaison O-H de l'eau
 - D'une bande à 878 cm⁻¹ qui correspond à la vibration d'élongation de Si-O-Si et Si-OH et à la vibration de déformation de SiO-H.
 - Des bandes de faible intensité qui apparaissent à 2123 cm⁻¹ et 2187 cm⁻¹ et à 2252 cm⁻¹, correspondant à la vibration d'élongation des liaisons O₂Si-H ou OSi-H₂ et O₃Si-H, respectivement.

III.3.2. Électrogreffage du PTh sur la surface SiP oxydée :

La figure III.8, représente le voltamogramme cyclique (VC) de l'électrogreffage du PTh sur la surface du SiP oxydée. L'électropolymérisation est réalisée dans la même solution que précédemment (pour le SiP). Le VC est enregistré dans une gamme de potentiel allant de -1 à 3V et avec une vitesse de balayage de 50mv/s.

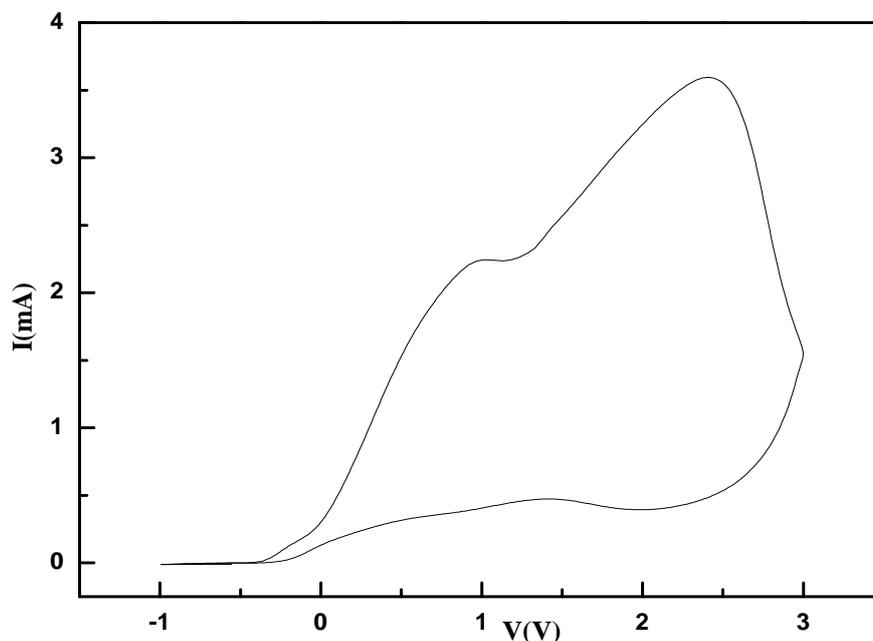


Figure III.8 : Le voltamogramme cyclique de l'électrogreffage du PTh sur la surface SiP oxydée.

Le VC du SiP oxydé/PTh présente un pic aux environs de 0,97 V qui correspond à l'oxydation du polymère en un radical cation. Le potentiel d'oxydation a été décalé vers de faibles potentiels (comparé à la surface SiP/PTh), ceci est dû au changement de l'état de surface. On note un deuxième pic à 2,39V correspondant principalement à la formation d'un second radical cation (bipolaron).

III.3.3. Spectre IR de la surface SiP oxydée/PTh :

Le spectre de la surface du SiP oxydé avec le polythiophène greffé électrochimiquement est représenté sur la figure III.9.

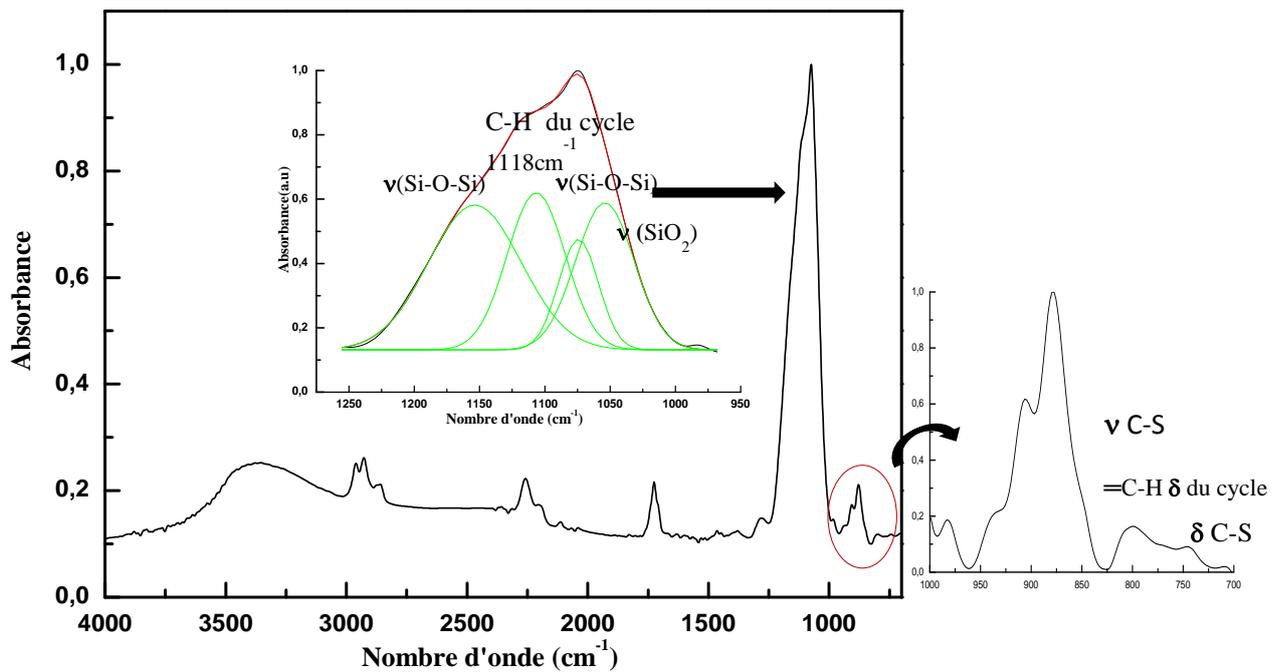


Figure III.9: Spectre IR de la surface SiP oxydée/PTh.

En plus des bandes de vibrations des liaisons présentes sur la surface SiP oxydée, nous observons [8-11] :

- Une bande entre 3000-2835 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation de la liaison C-H du thiophène, les vibrations de déformation apparaissent dans la région 1450-1380 cm^{-1} .
- Des bandes entre 1300-1245 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation du cycle thiophène.
- Large bande entre 1245 et 980 cm^{-1} qui contient les vibrations de l'oxyde de silicium (cités en III. 3.1), et la vibration de déformation la liaison C-H du cycle à 1118 cm^{-1} (démonstré par la déconvolution).
- Autour de 705 cm^{-1} apparaît la vibration de déformation hors plan de =C-H du cycle.
- La vibration d'élongation de la liaison C-S à 878-800 cm^{-1} .

➤ La vibration de déformation de C-S à entre 743 cm^{-1} .

III.3.4. Analyse MEB de la surface SiP oxydée /PTh :

Les images (figure III.10) montrent une bonne adhérence de la couche SiP oxydée /PTh à la surface du silicium. Nous observons également un contraste de couleur dans la couche poreuse délimitée par la profondeur de pénétration du polymère dans les pores.

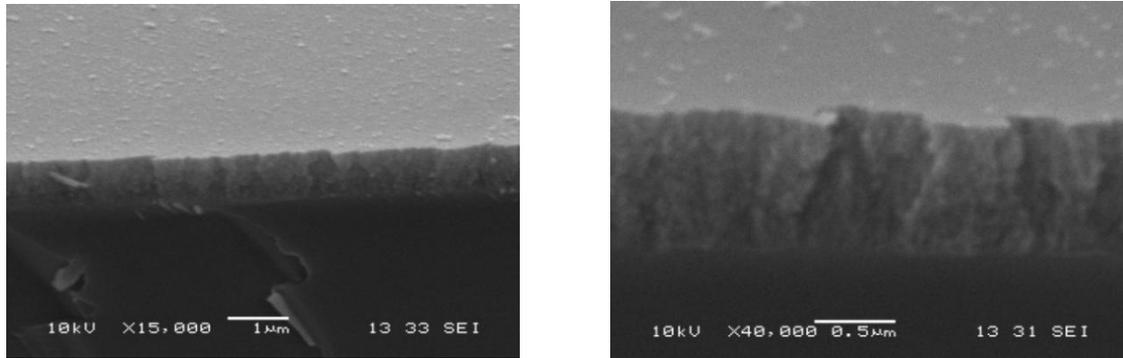


Figure III.10: Images MEB de la surface SiP oxydée/PTh: (a) vue en surface ;(b) vue en coupe).

III.4. Structures hybrides SiP oxydée/APTMES/ polythiophène:

La surface oxydée est modifiée chimiquement avec le 3-amino propyl triethoxy silane (APTMES). Ce produit est connu pour son efficacité lors de la fonctionnalisation de surface, démontrée par des travaux antérieurs [13, 14].

III.4.1. Spectre IR de la surface SiP oxydée /APTMES:

La figure III.11, représente le spectre IR de la surface SiP oxydée/APTMES.

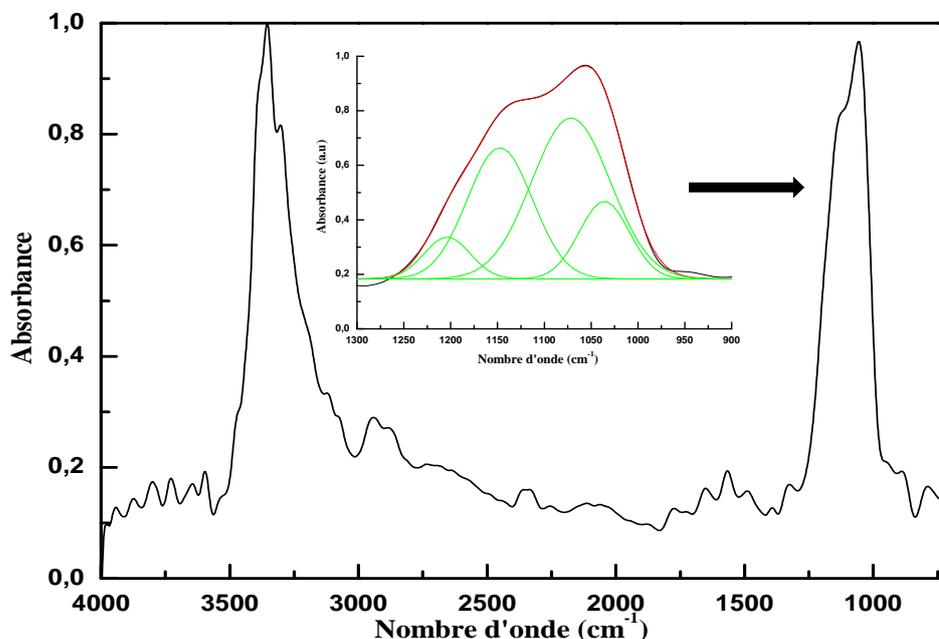


Figure III.11: Spectre IR de la surface SiP oxydée/APTMES.

On observe sur la figure III.11, la diminution de la largeur de la bande des liaisons O-H.

On note par ailleurs [17] :

- L'apparition d'une double bande entre 3380 cm^{-1} et 3300 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison N-H.
- Une bande constituée de deux bandes à 2942 cm^{-1} et à 2877 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison CH_2 , la vibration de déformation de cette liaison apparaît à 1486 cm^{-1} en mode cisaillement.
- Une bande autour de 1570 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation en mode cisaillement de la liaison N-H.
- Une bande pas très intense autour de 778 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation en mode rotation de la liaison N-H.
- Une bande à 1130 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C-N (déconvolution).

III.4.2. Électrogreffage du PTh sur la surface SiP oxydée/APTMES:

L'électropolymérisation du thiophène est réalisée sous les mêmes conditions de vitesse de balayage et de température que précédemment et la solution utilisée est exactement la même. La figure III.12 représente le VC de l'électrogreffage du PTh sur la surface du SiP oxydé/APTMES.

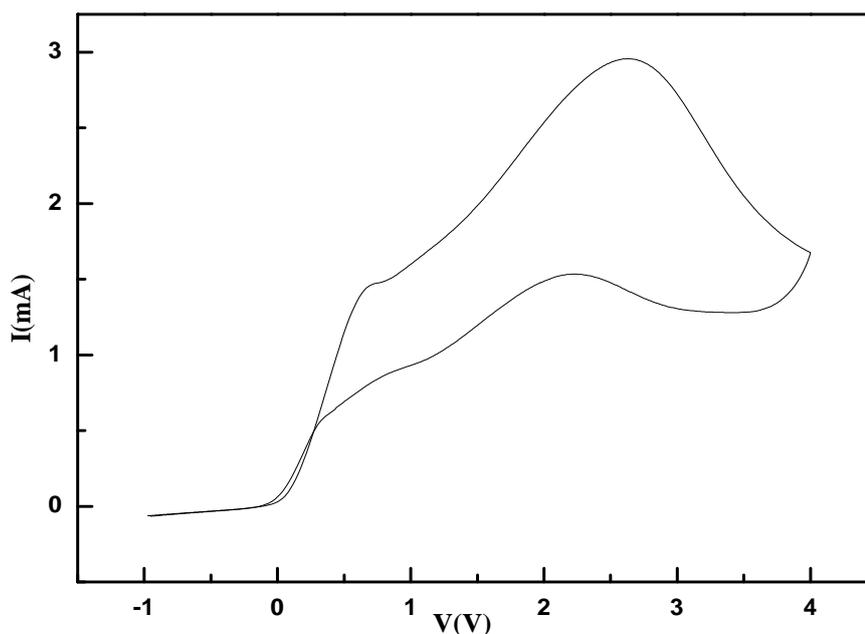


Figure III.12: Le voltamogramme cyclique de l'électrogreffage du PTh sur la surface SiP oxydée/APTMES.

Le voltamogramme cyclique du SiP oxydé/polythiophène présente un pic d'oxydation aux environs de 0,67V qui correspond au radical cation. On note un deuxième pic à 2.63V correspondant au second radical cation. Le décalage dans le potentiel d'oxydation vers de faibles potentiels comparé au potentiel précédant est dû au changement de l'état de surface.

III.4.3. Spectre IR de la surface SiP oxydé/APTMES /PTh:

Le spectre IR de de la surface du SiP oxydée/APTMES/PTh est représenté sur la figure III.13.

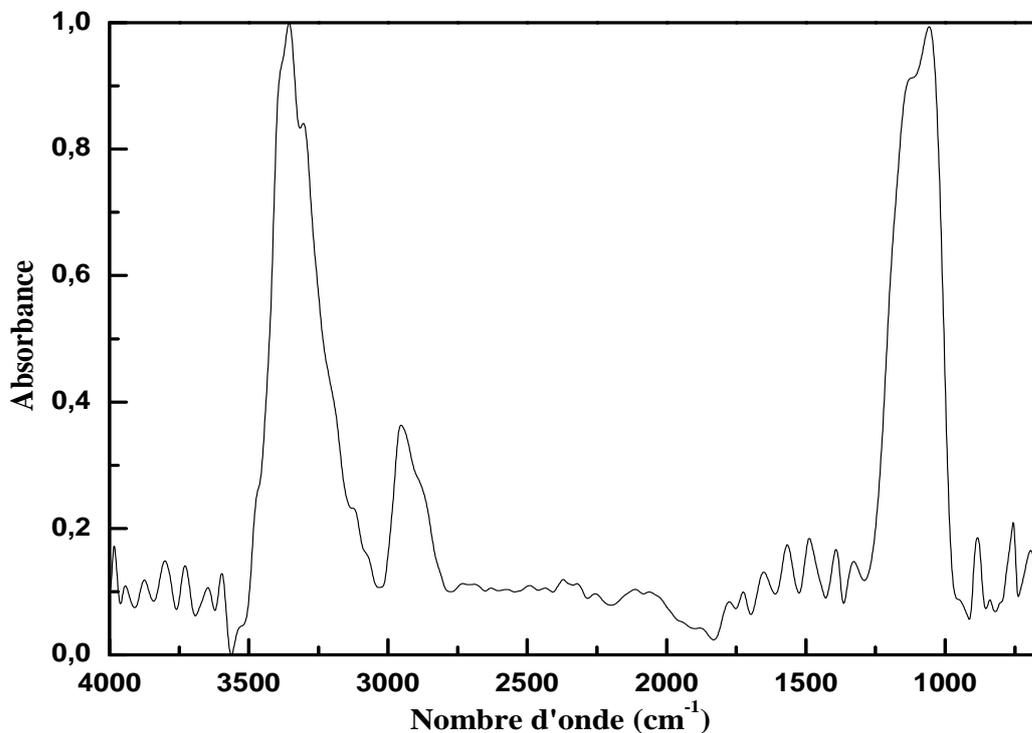


Figure III.13: Spectre IR de la surface SiP oxydé/APTMES/polythiophène.

On note [9-11] :

- Une augmentation de la bande correspondant à la vibration des liaisons du groupe CH₃.
- Une série de bandes entre 1700 et 1300 cm⁻¹, attribuée aux vibrations d'élongation du cycle thiophène et PTh.
- La vibration d'élongation de la liaison C-S à 832cm⁻¹.
- La vibration de déformation de C-S à entre 753 cm⁻¹.
- Une bande à 694 cm⁻¹ correspondant à la vibration de déformation hors plan de =C-H du cycle.

III.4.4. Analyse MEB de la surface SiP oxydée/APTMES/PTh :

L'image au MEB de la surface SiP oxydée/APTMES/PTh montre une bonne adhérence de la couche SiP à terminaison amine /PTh au substrat silicium.

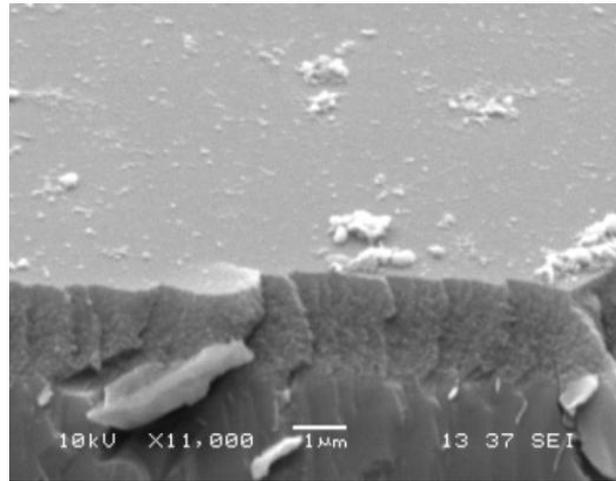


Figure III.14: Image MEB du SiP oxydé/APTMES /PTh.

III.4.5. Evolution des angles de contact:

L'hydrophilicité ou l'hydrophobicité de la surface peut être suivie au cours de la fonctionnalisation par des mesures d'angle de contact.

▪ **Valeurs des angles de contact avant et après fonctionnalisation:**

Une manière non suffisante mais simple de vérifier le greffage de molécules chimiques sur une surface est donc de mesurer dans un premier temps son angle de contact. Celui-ci dépend effectivement de l'énergie de surface du matériau qui peut varier suivant les molécules greffées en surface du matériau.

Cette mesure permet, donc, de confirmer s'il y a eu une modification en surface. Ainsi après chaque étape, nous avons mesuré l'angle de contact et effectivement les résultats montrent bien un changement de composition de la surface. Les mesures ont été réalisées sur plusieurs surfaces pour s'affranchir des problèmes de reproductibilité.

Tableau III.1 : Valeurs des angles de contact à chaque fonctionnalisation de surface.

	SiP	SiP oxydé	SiP oxydé/PTh	SiP oxydé/APTES	SiP oxydé/APTES/PTh
Angle de contact (°)	108 (a)	4 (b)	46 (c)	18 (d)	97,7 (e)

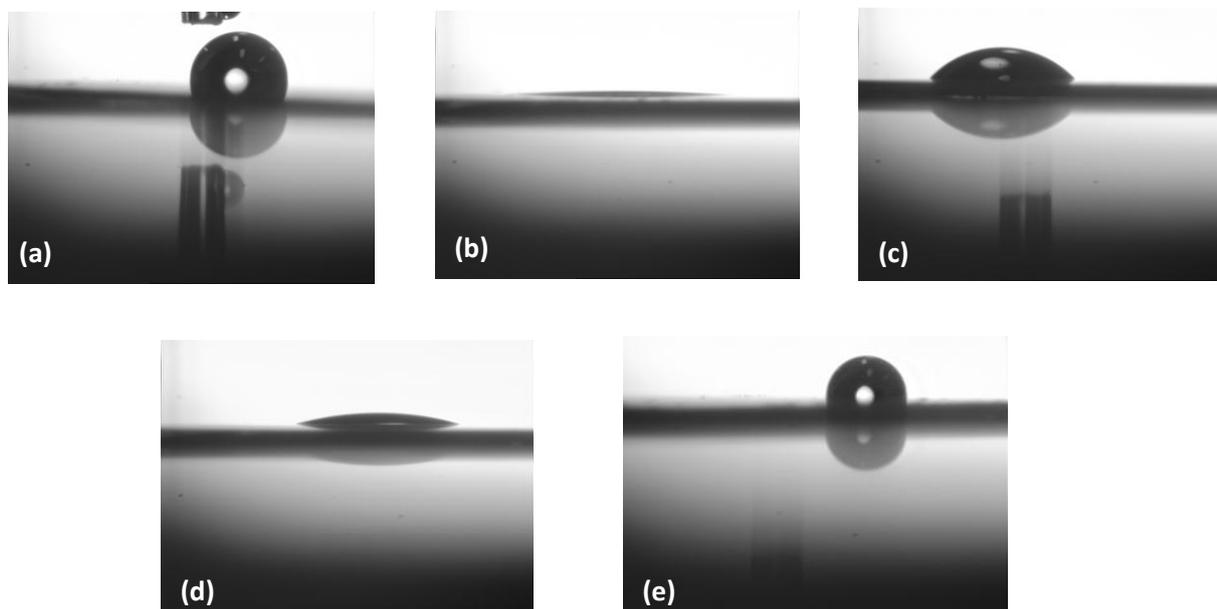


Figure III.15: Image de la goutte d'eau déposée sur des surfaces différentes.

Cette variation de la valeur de l'angle de contact indique le changement chimique de la surface.

III.5. Mécanismes proposés :

III.5.1. Electrodéposition sur la surface SiP :

Le mécanisme de l'électropolymérisation en solution proposé par Tanguy et al. [18,19] est que tous les radicaux cations formés par le transfert de charge ne dimériseraient pas entre eux mais pourraient également réagir avec un monomère neutre, ainsi l'étape de dimérisation mènerait à la formation d'un radical cation, lequel subirait une réaction de propagation par extrémité cationique. Quant à l'autre extrémité, neutre mais pourtant radicalaire, elle réagirait avec les atomes de la surface pour établir la liaison d'interface, le polymère formé en solution est précipité sur le substrat, il s'agit alors d'une électrodéposition.

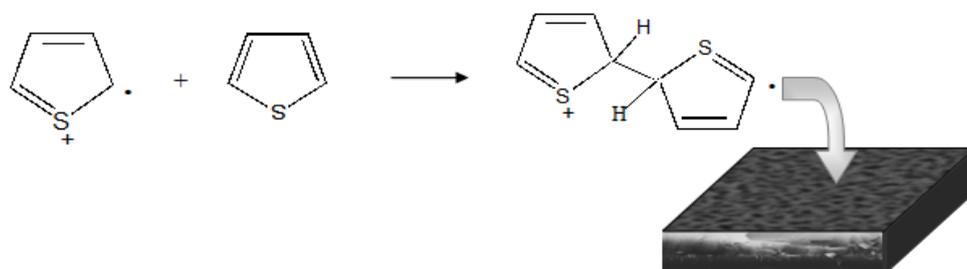


Figure III.16: Mécanisme de polymérisation du PTh sur le SiP non modifié

III.5.2. Électrogreffage sur la surface SiP modifiée (oxydation ou APTEMS):

Le mécanisme proposé dans ce cas est différent du précédent, l'état de surface favorise une croissance du polymère à partir de la surface, le monomère ou l'oligomère déjà formé en solution est très proche de la surface. Son oxydation ou sa réduction électrochimique est

possible et donne un état intermédiaire anionique ou cationique de durée de vie finie (Schéma III.2a). Si l'addition d'un deuxième monomère peut se faire dans des temps inférieurs à cette durée de vie, alors la propagation continue (Schéma III.2b). La polymérisation croît à partir de la surface (figure III.17). Ce polymère greffé chimiquement sur la surface ne peut être éliminé par rinçage, même sous ultrasons dans un très bon solvant du polymère.

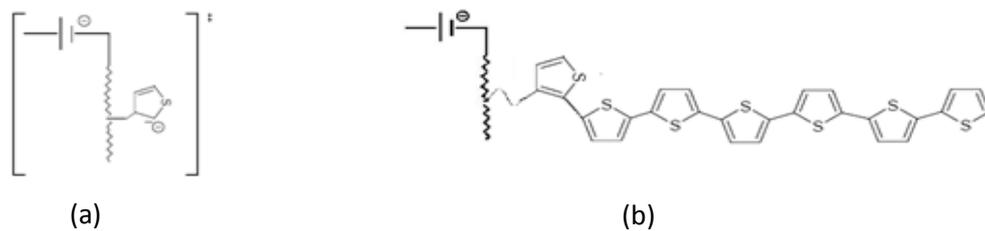


Schéma III.2: (a) Etat intermédiaire (b) Propagation du PTh greffé.

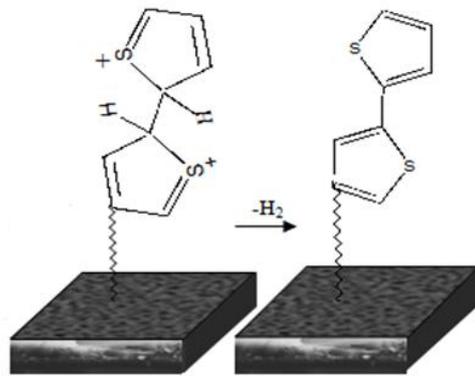


Figure III.17: Mécanisme de polymérisation du PTh sur le SiP modifié.

III.6. Électrodétection du para-nitrophénol :

III.6.1. Electrodétection du para-nitrophenol dans du PBS :

III.6.1.1. Electrodétection du para-nitrophénol utilisant la structure SiP/oxydé /PTh:

La figure III.18, représente les voltammogrammes cycliques de l'électrodétection de différentes concentrations du p-Nph en utilisant la structure SiP oxydé/PTh. Les VCs sont enregistrés à température ambiante avec une vitesse de balayage de 50mV/s. Les concentrations du p-Nph ont été variées de $3,10^{-4}M$ à $1,5.10^{-8}M$, dans le but de délimiter le domaine de détection. L'électrodétection a été faite dans une solution tampon PBS à pH=7. Cette solution est souvent utilisée pour l'électrodétection ou pour la calibration de capteur électrochimique [20, 21].

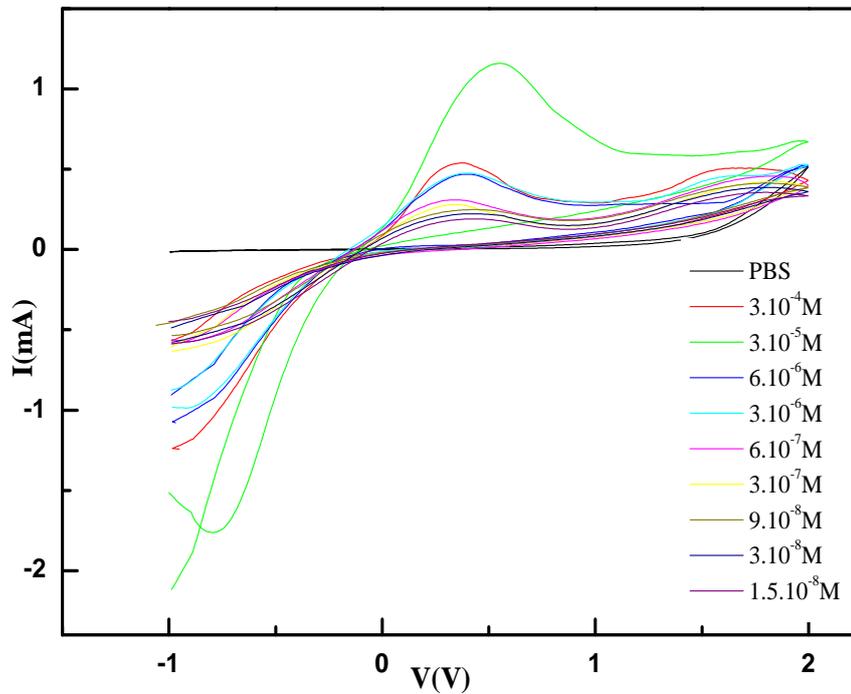
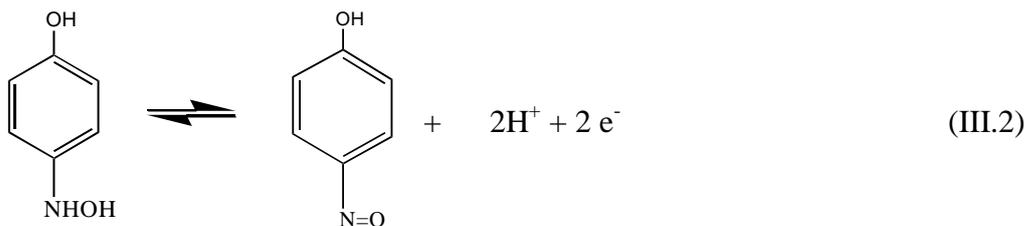
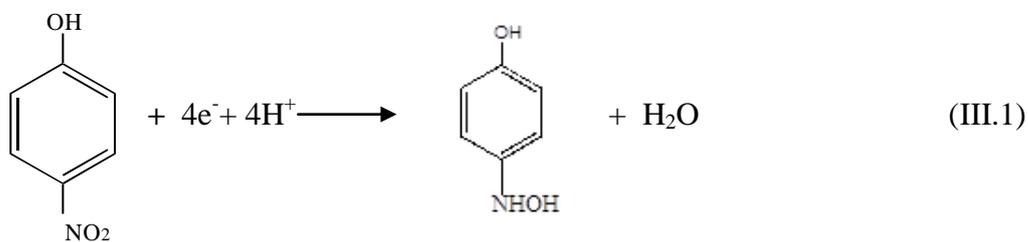


Figure III.18: Voltammogrammes cycliques de l'électrodétection du p-Nph à différentes concentrations utilisant la structure SiP oxydé/PTh dans du PBS.

La structure SiP oxydé/ PTh ne montre aucune sensibilité en présence de la solution PBS. On note que dans la région de potentiel entre -1 et 1 V le comportement voltamétrique est fortement affecté par la présence et la variation de la concentration du p-Nph. Ces voltammogrammes présentent un pic anodique à 0,357 V et un pic cathodique à -0,772 V.

Le mécanisme de détection du p-Nph est une réaction rédox, en accord avec les travaux rapportés dans la littérature [21,22]. Le mécanisme rédox du p-NPh est donc exprimé comme suit:



Le large pic de réduction est attribué à la réduction du p-NPh en 4-(hydroxyamino) phenol, et dans la région des potentiels élevés un pic d'oxydation qui apparait suite à l'oxydation du 4-(hydroxyamino) phenol en 4-nitrosophenol.

Nous constatons, de la figure III.18, que l'intensité du pic d'oxydation augmente avec la concentration du p-Nph sauf pour la concentration de 10^{-5} M, où on note aussi un décalage du potentiel d'oxydation du p-Nph et un courant du pic anodique plus important par rapport à la concentration de 3.10^{-4} M.

Ainsi, nous avons essayé de comprendre ce phénomène en observant l'état de surface après la détection du p-Nph à 10^{-4} M (un voltamogramme cyclique complet).

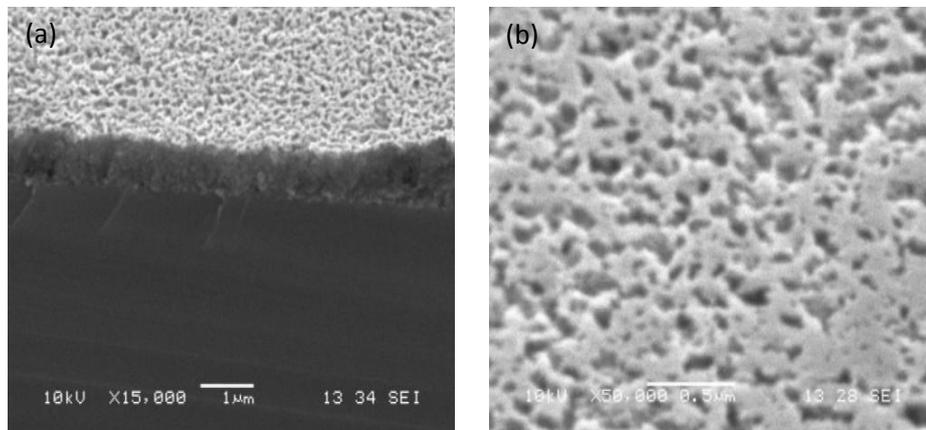


Figure III.19: Images MEB du SiP oxydé/PTTh/ p-Nph.

Les images MEB (figures III.19a et III.19b) montrent bien la présence du p-Nph sur la surface, ceci même après l'application de potentiels supérieurs à 1V afin d'éliminer le p-Nph détecté sur la surface SiP oxydé/PTTh. De ce fait, nous délimiterons le domaine de détection pour cette structure en utilisant des concentrations de p-Nph de 3.10^{-5} M à $1,5.10^{-8}$ M.

III.6.1.2. Electrodection du para-nitrophénol utilisant la structure SiP oxydé/APTEMS/ PTh:

La figure III.20 représente les voltamogrammes cycliques de l'électrodection du p-NPh en utilisant la structure SiP oxydé/APTEMS/PTh. Les VCs sont enregistrés dans les mêmes conditions que celles utilisées pour la structure SiP oxydé/ PTh. L'électrodection a été réalisée dans une solution PBS à (pH=7). La structure a été testée sous différentes concentrations du p-Nph dans le but de délimiter le domaine de détection.

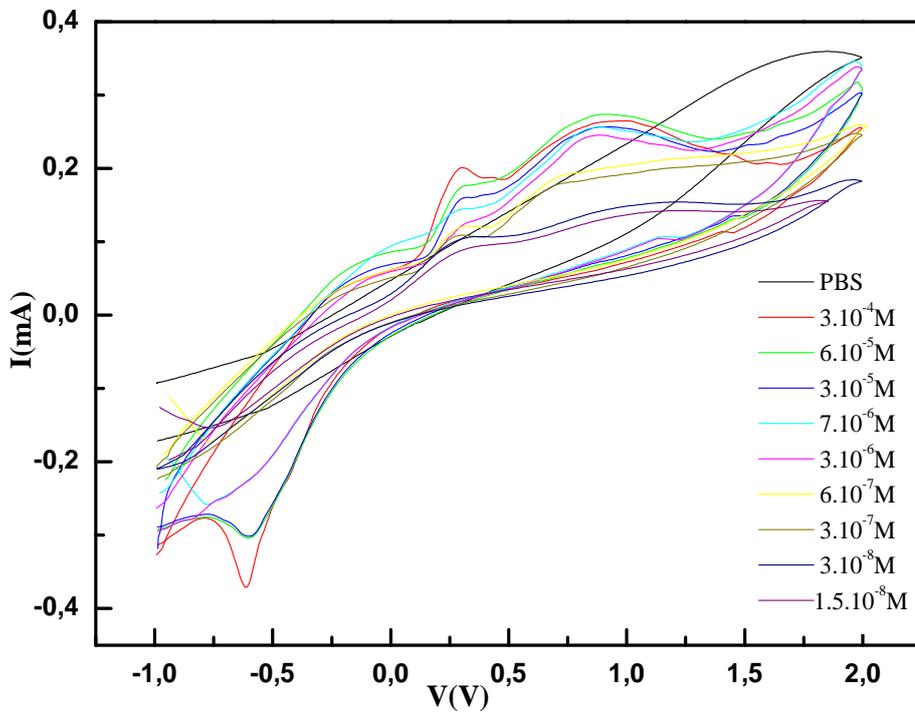


Figure III.20: Voltamogrammes cycliques de l'électrodétection du p-Nph à différentes concentrations en utilisant la structure SiP oxydé/APTMES/PTh dans du PBS.

La structure SiP oxydé/APTEMES/PTh ne montre aucune sensibilité dans la solution PBS (pH=7). En revanche, le comportement voltamétrique dans la région de potentiel entre -1 et 1,5 V est fortement affecté par la présence et la variation de la concentration du p-Nph.

Ces VC présentent deux pics anodiques à 0,298 V et à 0,85V et un pic cathodique à -0,61 V. Ces résultats sont similaires à ceux rapportés dans la littérature [24, 25].

Toutefois, l'apparition de deux pics d'oxydation reste un phénomène inexplicable, l'hypothèse la plus plausible est la réaction de l'APTEMES avec le p-Nph via l'amine.

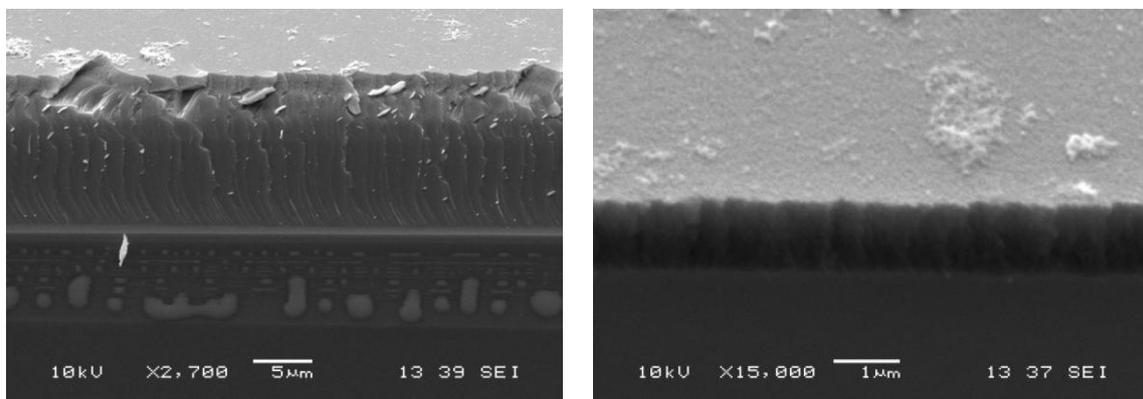


Figure III.21: Images MEB SiP oxydé/APTMES/PTh après l'électrodétection du p-NPh.

La figure III.21 montre que la surface SiP oxydée/APTEMES/PTh reste inchangée après l'électrodétection du p-Nph, et ce, pour toute la gamme de concentration p-Nph de 3.10^{-4} à

$1,5 \cdot 10^{-8} M$. Ces résultats montrent que cette surface n'a pas été endommagée par l'électrodétection. Cette structure présente donc une haute sensibilité au para-nitrophenol et une grande stabilité.

III.6.1.3. Calibration des capteurs hybrides SiP oxydé/PTh et SiP oxydé/APTMES/PTh:

Les figures III.22 et III.23 représentent, respectivement, le courant des pics anodiques des structures hybrides SiP oxydé/PTh et SiP oxydé/APTMES/PTh en fonction des concentrations du p-Nph.

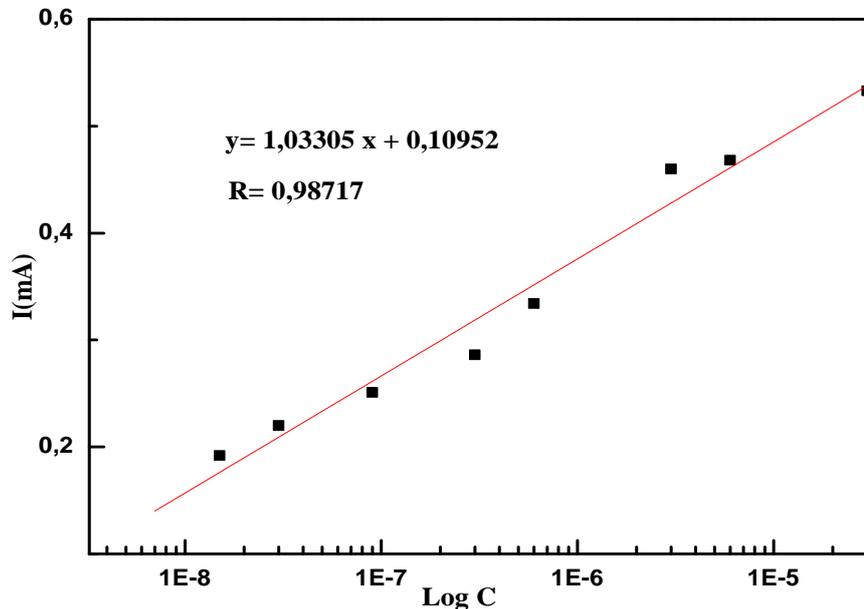


Figure III.22: Tracé de l'intensité du courant des pics anodiques en fonction des concentrations du p-Nph de la structure SiP oxydé/PTh.

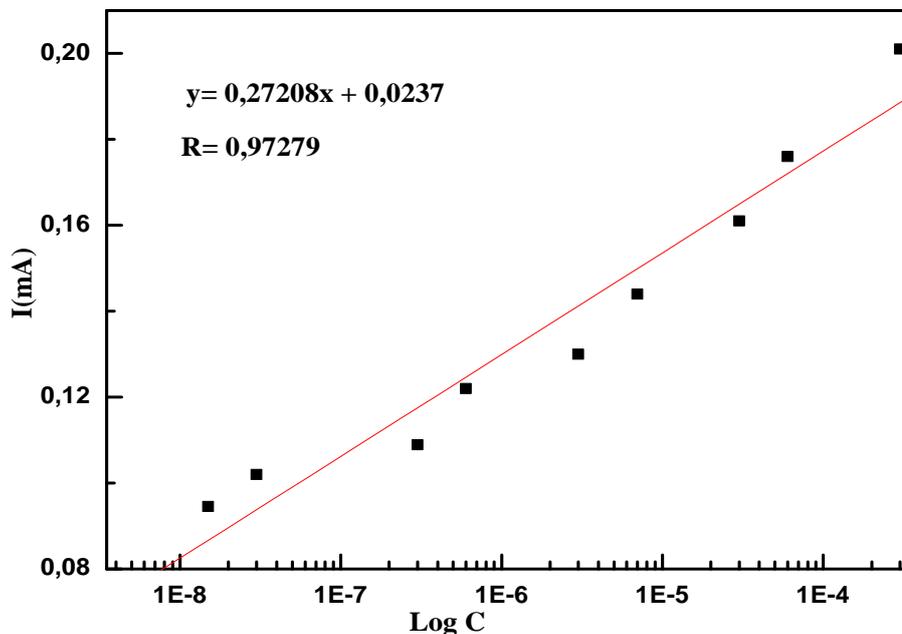


Figure III.23: Tracé de l'intensité du courant des pics anodiques en fonction des concentrations du p-Nph de la structure SiP oxydé/APTMES/PTh.

Le fit des données conduit à des équations linéaires avec un coefficient de régression de **0,9872** pour la structure SiP oxydé /PTh et de **0,9728** pour la structure SiP oxydé/APTMES/PTh.

$$y = 1,03305 x + 0,10952 \dots \text{SiP oxydé /PTh.}$$

$$y = 0,27208 x + 0,0237 \dots \text{SiP oxydé/APTMES/PTh.}$$

Avec x : la concentration du p-Nph et y : le courant du pic d'oxydation du p-Nph.

Il est important de noter que la structure APTMES/oxide/PSi/PTh peut détecter de très faibles concentrations de p-NPh jusqu'à 6.10^{-9} M. Cependant, cette concentration reste en dehors de la courbe de calibration.

▪ Etude en fonction de la vitesse de balayage:

Nos structures ont également été étudiées à différentes vitesses de balayage (50-2000 mV/s).

Les voltamogrammes cycliques enregistrés sont présentés sur la figure III.24.

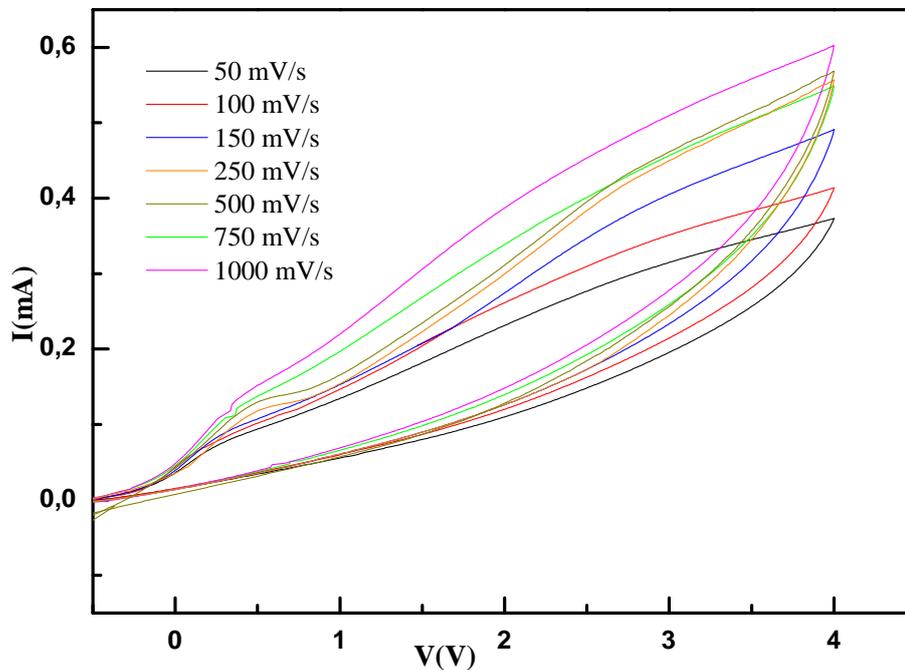


Figure III.24: Voltamogrammes cycliques de l'électrodétection du p-Nph pour différentes vitesses de balayage en utilisant la structure SiP oxydé/APTMES/PTh dans du PBS.

Nous constatons un élargissement du pic anodique en en augmentant la vitesse de balayage. La figure III.25 montre que le tracé de l'intensité des pics anodiques en fonction de $v^{1/2}$ est linéaire, suggérant un processus électrochimique en solution (contrôlé par la diffusion des espèces à l'électrode) où le courant des pics est proportionnel à $v^{1/2}$ [23].

$$y = 1,5174 x + 0,00158 \text{ avec un coefficient de régression de } 0,9961.$$

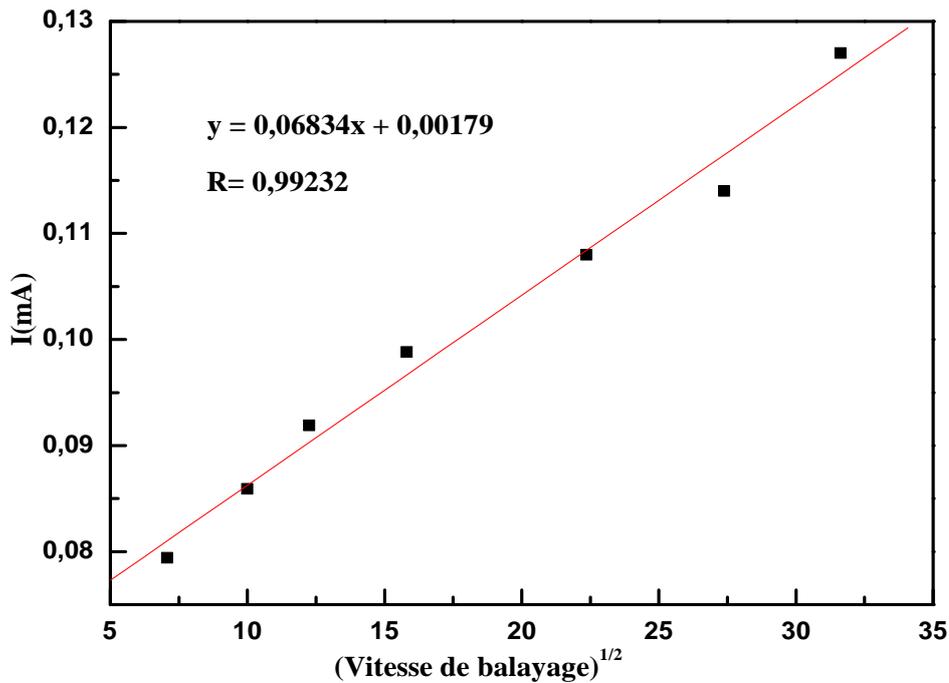


Figure III.25 : Tracé de l'intensité de courant des pics anodiques en fonction de la racine vitesse de balayage.

Cette linéarité indique la possibilité d'utilisation des capteurs dans d'autres solutions [22]. De ce fait, nous avons testé nos structures dans une solution composée d'eau désionisée et de p-Nph, dans une solution composée d'eau de robinet et de p-Nph et dans une solution d'acide et de p-Nph.

III.6.2. Electrodétection du para-nitrophenol dans de l'eau désionisée:

a- Structure SiP oxydé/PTh :

Les VC de l'électrodétection du p-Nph dans l'eau désionisée ultra pure en utilisant la structure SiP oxydé/PTh sont représentés sur la figure III.26. Les VC sont enregistrés dans les mêmes conditions que dans le milieu PBS. Les concentrations du p-Nph ont été variées de $3 \cdot 10^{-4} \text{M}$ à $1,5 \cdot 10^{-8} \text{M}$.

Aucune sensibilité n'est observée par les structures SiP oxydé/PTh dans de l'eau D.I. En revanche, le comportement voltamétrique est fortement affecté par la présence et la variation de la concentration du p-Nph.

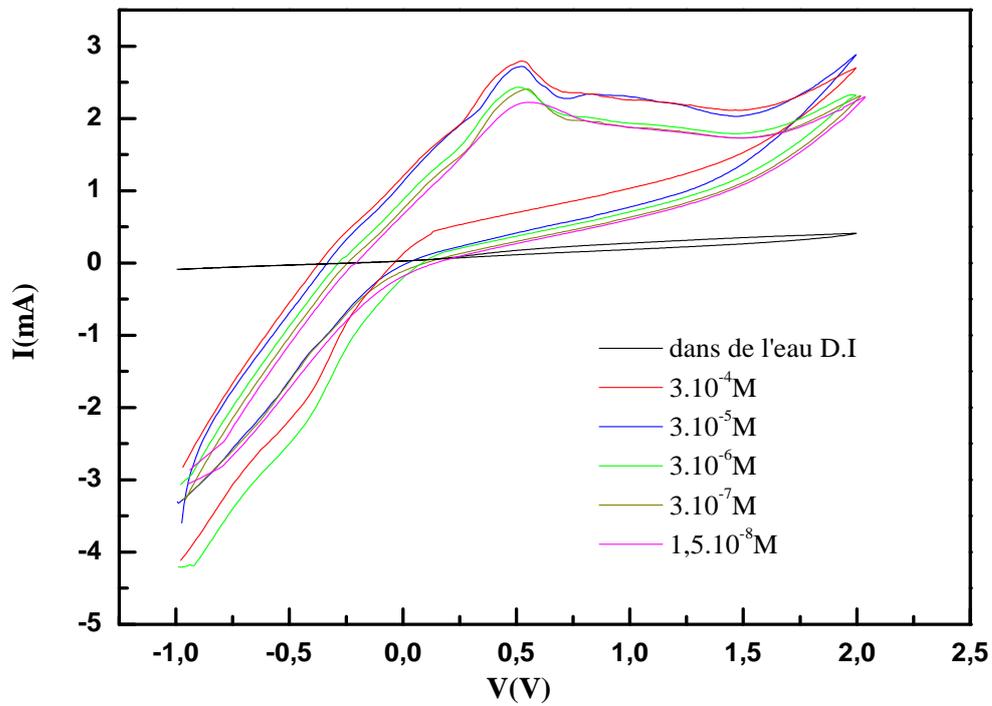


Figure III.26: Voltammogrammes cycliques de l'électrodétection du p-Nph à différentes concentration utilisant la structure SiP oxydé/PTh dans l'eau D.I.

Les VCs présentent un seul pic d'oxydation à 0,5V et un pic cathodique à -0,4V.

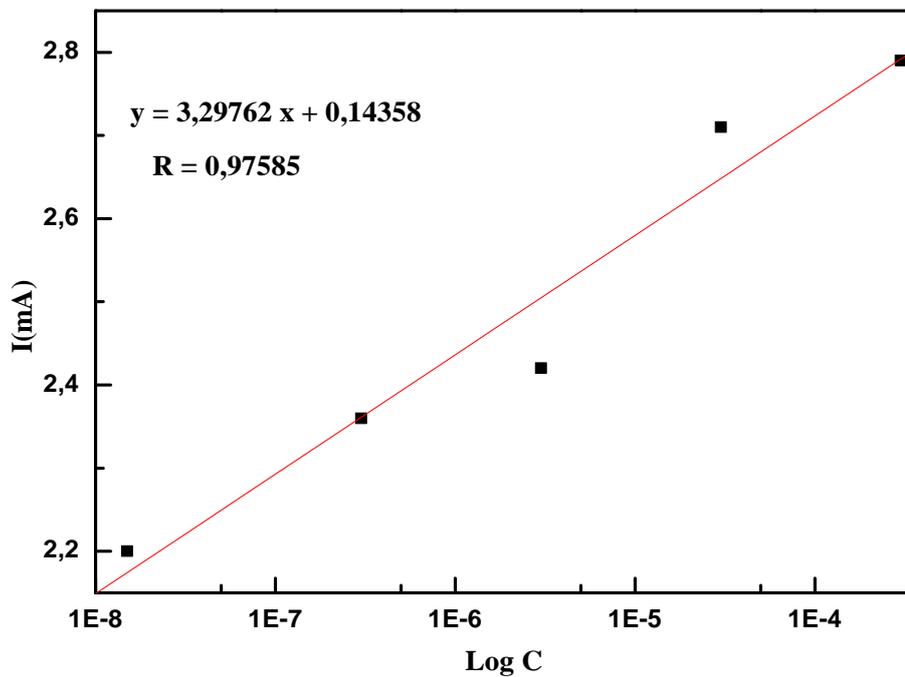


Figure III.27: Tracé de l'intensité du courant des pics anodiques en fonction des concentrations du p-Nph en utilisant la structure SiP oxydé /PTh.

La figure III.27 présente l'intensité du courant des pics anodiques en fonction des concentrations du polluant. Le fit des données conduit à une équation linéaire avec un bon coefficient de régression de **0,976**.

b- Structure SiP oxydé/APTMES/PTh :

Les VC de l'électrodétection du p-Nph dans l'eau désionisée ultra pure en utilisant la structure SiP oxydé/APTEMS/PTh sont représentés sur la figure III.28. Les VC sont toujours enregistrés dans les mêmes conditions que dans le milieu PBS.

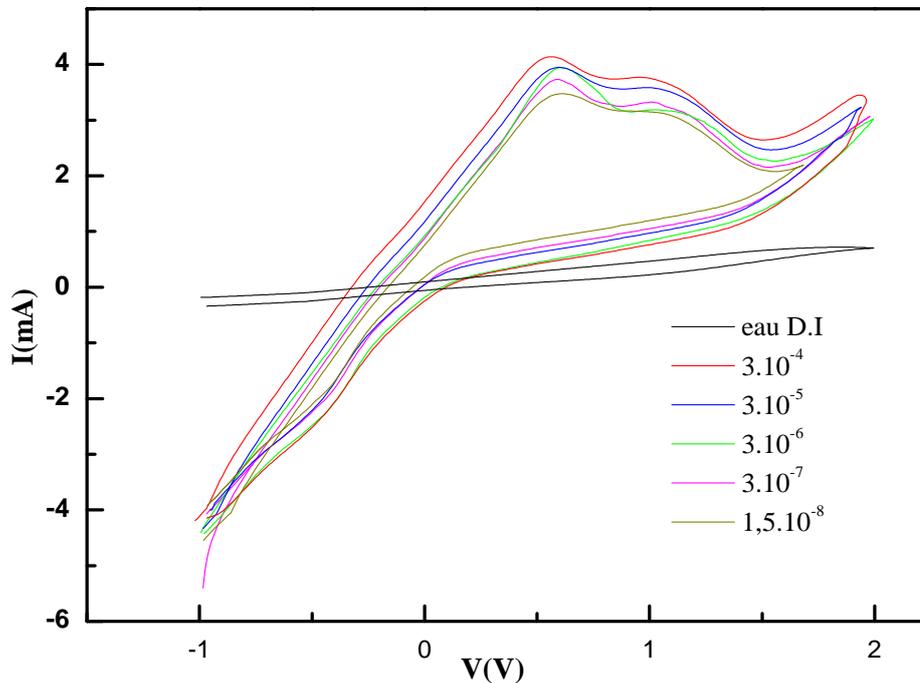


Figure III.28: Voltammogrammes cycliques de l'électrodétection du p-Nph à différentes concentrations en utilisant la structure SiP oxydé/APTEMS/PTh dans l'eau D.I.

La structure SiP oxydé/APTEMS/PTh ne montre aucune sensibilité dans l'eau D.I., ce qui n'est pas le cas en présence de p-Nph. Les VC présentent deux pics d'oxydation à 0,55 et 1,1V. La valeur du potentiel du pic cathodique est de -0,45V.

La figure III.29, représente la courbe de calibration de la structure dans de l'eau D.I. Le fit des données conduit à une équation linéaire avec un très bon coefficient de régression de **0,998**.

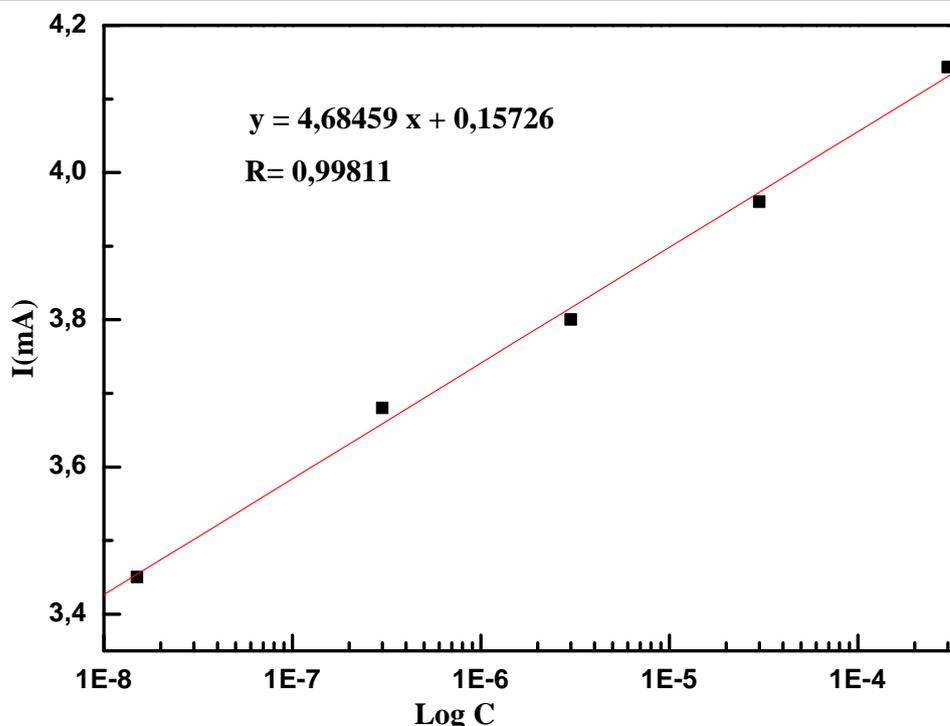


Figure III.29: Tracé de l'intensité de courant des pics anodiques en fonction des concentrations du p-Nph utilisant la structure SiP oxydé/APTMES/PTh.

Les valeurs du potentiel d'oxydation dans l'eau D.I sont plus élevées que dans le milieu PBS et les valeurs du potentiel de réduction plus basses que celles trouvées dans le milieu PBS. Toutefois, le comportement des VCs est le même. Les décalages des pics d'oxydation observés sont donc dus au changement du milieu de détection.

La différence entre le milieu PBS et l'eau D.I réside dans le pH, leur pH respectif est de 7 et 6,8. Le caractère acide de l'eau D.I influe donc sur la valeur du potentiel d'oxydation du p-NPh, ce qui semble plausible étant donné qu'il y a un échange de proton lors du mécanisme rédox.

Nous pouvons conclure que la détection du p-NPh dans de l'eau D.I est possible.

III.6.3. Electrodection du para-nitrophenol dans de l'eau de ville:

a- Structure SiP oxydé/PTh :

Les VCs de l'électrodection du p-Nph dans l'eau du robinet en utilisant la structure SiP oxydé/PTh sont représentés sur la figures III.30. Les VCs sont enregistrés dans les mêmes conditions que précédemment. Les concentrations du p-Nph ont été variées de $3 \cdot 10^{-4} \text{M}$ à $1,5 \cdot 10^{-8} \text{M}$.

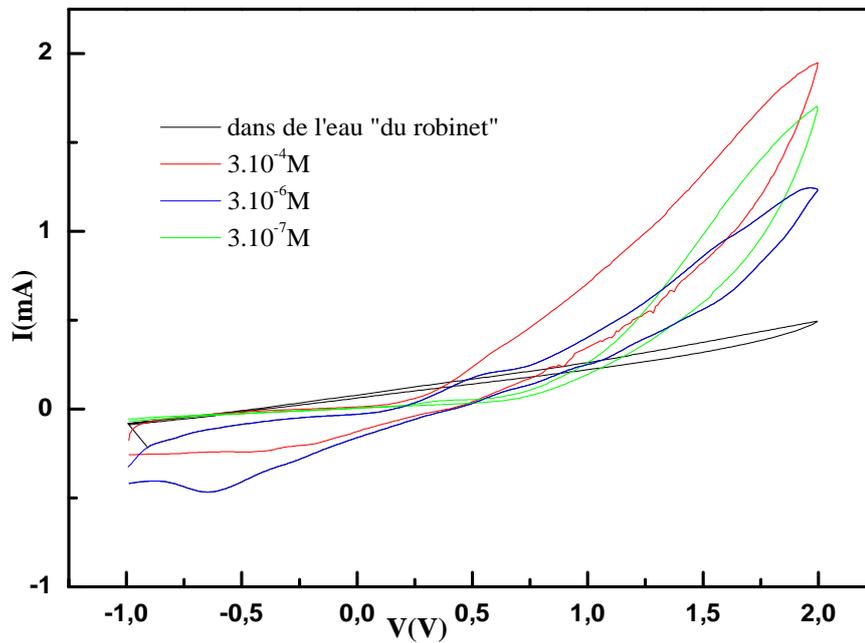


Figure III.30: Voltammogrammes cycliques de l'électrodétection du p-Nph à différentes concentrations en utilisant la structure SiP oxydé/PTh dans de l'eau de robinet.

L'oxydation du p-NPh apparaît à 0,55V pour des concentrations allant de $3.10^{-4}M$ à $3.10^{-6}M$ et la réduction apparaît à -0,4V pour une concentration de $3.10^{-4}M$ et à -0,65V pour une concentration de $3.10^{-6}M$, tandis qu'à partir d'une concentration inférieure ou égale à $3.10^{-7}M$ aucune sensibilité de la structure n'est notée. Le domaine de détection du p-NPh utilisant la structure à base de SiP oxydé est donc limité de $3.10^{-4}M$ à $3.10^{-6}M$.

Le changement de la valeur de potentiel de réduction peut être expliqué par le caractère basique de l'eau de robinet (pH = 7,5).

Afin d'expliquer la limitation du seuil de détection, des images MEB ont été collectées, après l'électrodétection dans une solution de $3.10^{-6}M$ et de $3.10^{-7}M$ de p-NPh dans de l'eau de ville.

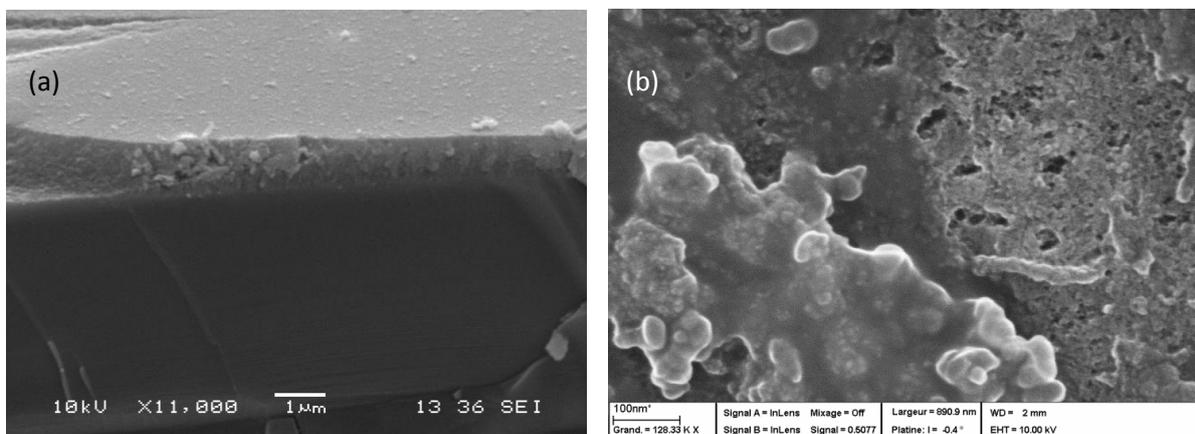


Figure III.31: Image MEB de la surface SiP oxydé/PTh après électrodétection du p-NPh (a) $3.10^{-6}M$ et (b) $3.10^{-7}M$.

La figure III.31a montre un dépôt uniforme en surface avec quelques résidus, mais qui ne semblent pas influencer sur l'électrodétection du polluant, ce qui n'est pas le cas après l'électrodétection d'une concentration de $3.10^{-7}M$ de p-NPh où l'on observe des résidus plus importants déposés sur toute la surface (figure III.31b). Ces résidus restent en surface après un voltamogramme cyclique complet. Des quantités importantes d'impuretés sont détectées en surface. L'analyse EDX (figure III.32) a révélé la présence d'éléments autres que ceux du p-NPh tels que le chlore (Cl), le potassium (K) et l'argent (Ag); des éléments que l'on trouve dans l'eau de nos robinets. Ces résultats, peuvent expliquer cette limitation de détection. Nous supposons que, lors de la détection du p-NPh dans l'eau de ville, les minéraux (éléments présents dans cette eau) se déposent en surface, ceci aurait pour effet d'influer sur l'électrodétection. Cette influence est plus marquée en présence de faibles concentrations du polluant. La concentration totale de minéraux présents dans l'eau du robinet devient supérieure à celle du p-NPh, ce qui perturbe la détection de ce dernier.

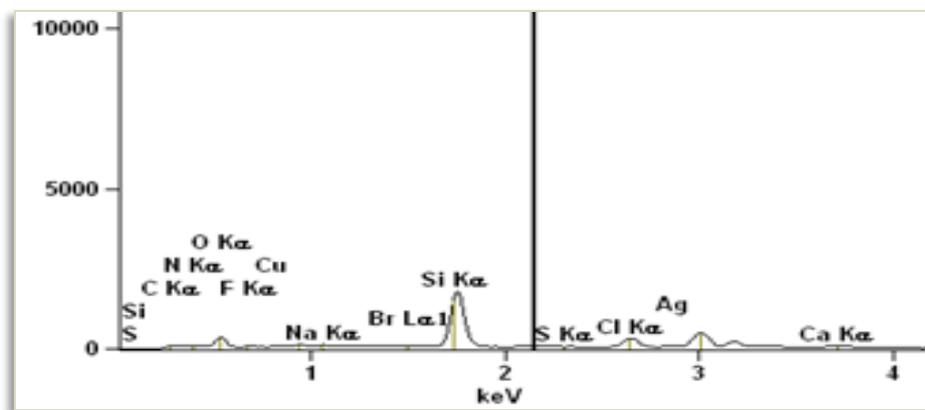


Figure III.32: Analyse EDX de la surface SiP oxydé/PTh après électrodétection du p-NPh $3.10^{-7}M$.

b- Structure SiP oxydé/APTMES/PTh :

La figure III.33 représente les VC de l'électrodétection de différentes concentration de p-NPh dans l'eau de ville.

Le premier pic d'oxydation est noté à un potentiel de 0,30V et le deuxième à 0,82V. Ces valeurs sont très proches des valeurs trouvées dans le milieu PBS. Toutefois, on observe un changement d'allure des VC après l'électrodétection dans une solution de $3.10^{-4}M$, ce qui indique un changement d'état de surface. Le pic de réduction reste inchangé à -0,45V. L'électrodétection a été testée en utilisant plusieurs structures de type SiP oxydé/APTEMES/PTh et les résultats obtenus sont reproductibles.

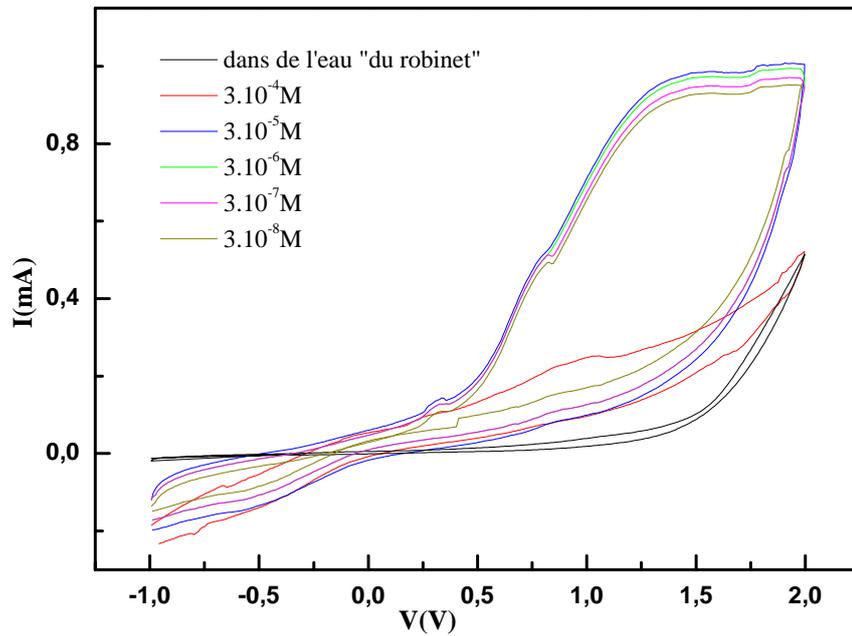


Figure III.33: Voltammogrammes cycliques de l'électrodétection du p-Nph à différentes concentrations utilisant la structure SiP oxydé/APTEMS/PTh dans l'eau du robinet.

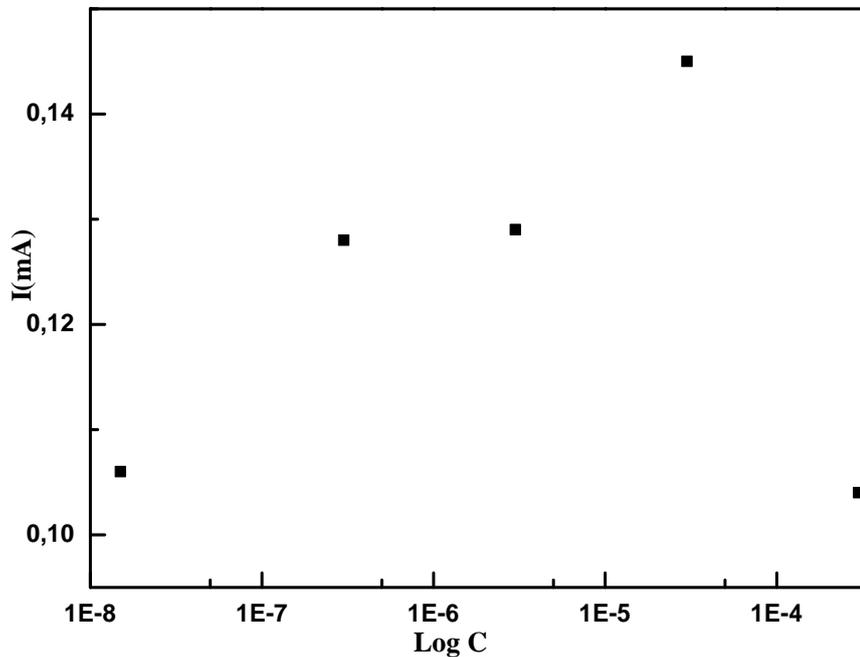


Figure III.34: Tracé de l'intensité de courant des pics anodiques en fonction des concentrations du p-Nph en utilisant la structure SiP oxydé/APTEMS/PTh.

La figure III. 34 du courant anodique en fonction de la concentration du p-NPh montre que la courbe de calibration n'est pas linéaire. Ainsi, la détection du p-NPh dans l'eau de ville est inadaptée.

III.6.4. Electrodétection du para-nitrophenol dans de l'acide:

a- Structure SiP oxydé/PTh :

Les électrodétections du p-Nph dans une solution acide composée de (H_2O_2/H_2SO_4) sont représentées sur la figure III.35. Les VCs sont enregistrés dans les mêmes conditions que précédemment.

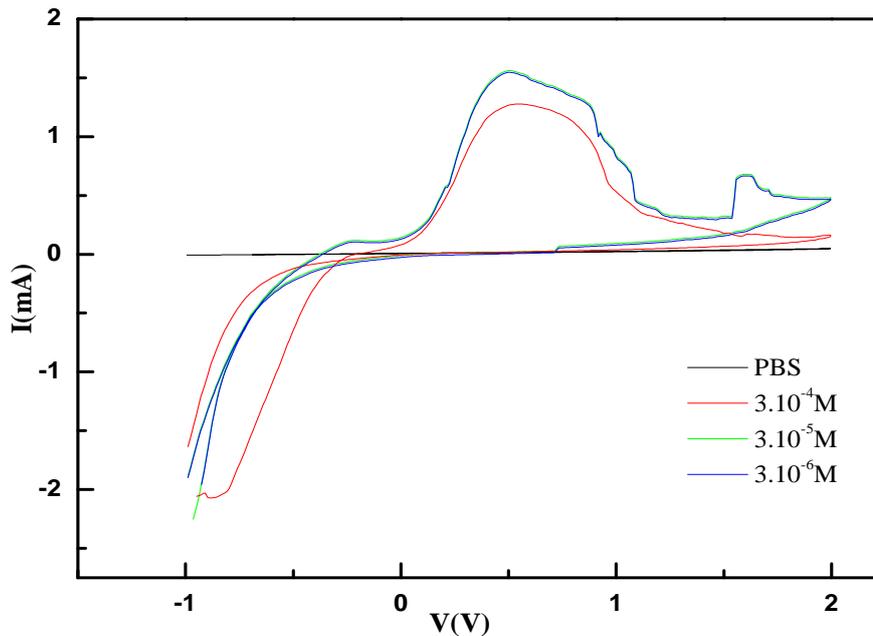


Figure III.35: Voltamogrammes cycliques de l'électrodétection du p-Nph à différentes concentrations en utilisant la structure SiP oxydé /PTh dans un milieu acide.

Les pics d'oxydation et de réduction sont respectivement observés à 0,5V et à -0,82V. Ces valeurs restent très proches des valeurs trouvées précédemment. Cependant, l'allure des VCs est différente. On note des perturbations dans le cycle qui apparaissent après le pic d'oxydation (pic de détection), et la disparition du pic de réduction pour des concentrations supérieures à $3.10^{-5}M$.

L'image MEB de la figure III.36 montre deux phénomènes qui se produisent simultanément, un dépôt et une attaque de la surface.

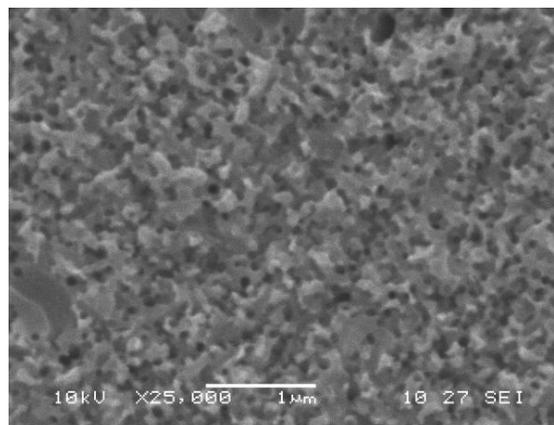


Figure III.36: Image MEB de la surface SiP oxydé /PTh après plusieurs électrodétections du p-NPh dans une solution acide.

b- Structure SiP oxydé/APTMES/PTh :

Les VC de l'électrodétection du p-NPh en utilisant la structure SiP oxydé /APTEMS/PTh dans un milieu acide, présentent des perturbations importantes avec ou sans p-NPh en solution (figures III.37 et III. 38). En présence du p-NPh, les pics d'oxydation apparaissent à 0,31V et à 1,02V. La valeur du premier pic anodique est décalée jusqu'à un potentiel de 0,5V pour des concentrations supérieures à $3.10^{-5}M$. Au-delà de $3.10^{-6}M$ de p-NPh, on obtient des VC saturés (plats avec des perturbations). Le pic de réduction est observé autour de -0,7V.

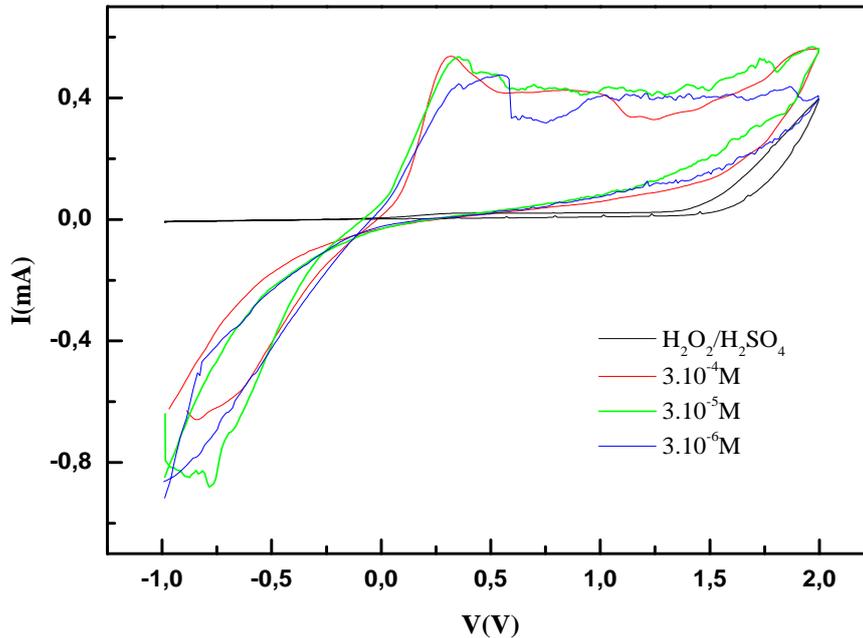


Figure III.37: Voltammogrammes cycliques de l'électrodétection du p-NPh à différentes concentrations en utilisant la structure SiP oxydé /APTEMS/PTh dans un milieu acide.

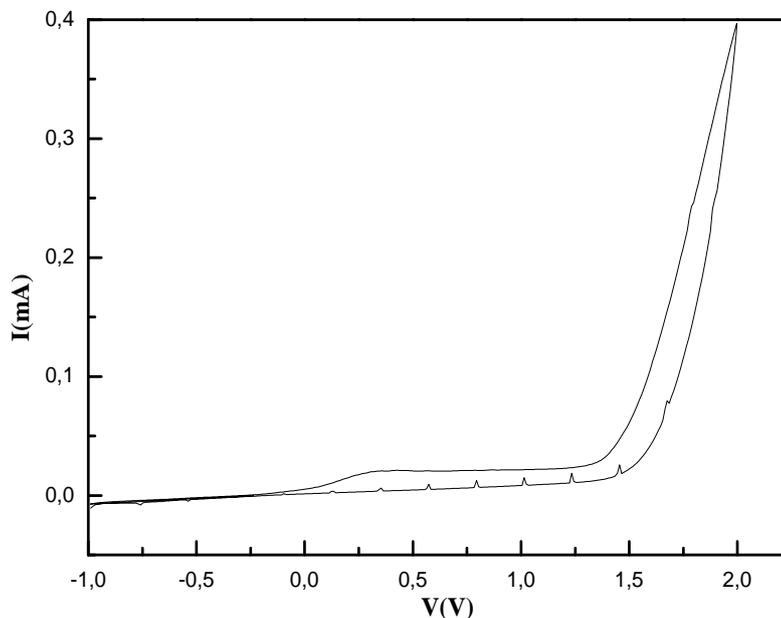


Figure III.38 Voltammogramme cyclique en utilisant la structure SiP oxydé /APTEMS/PTh dans un milieu acide H_2O_2/H_2SO_4

L'image MEB de la figure III.39 montre aussi que la surface SiP oxydée /APTEMS/PTh est attaquée par l'acide.

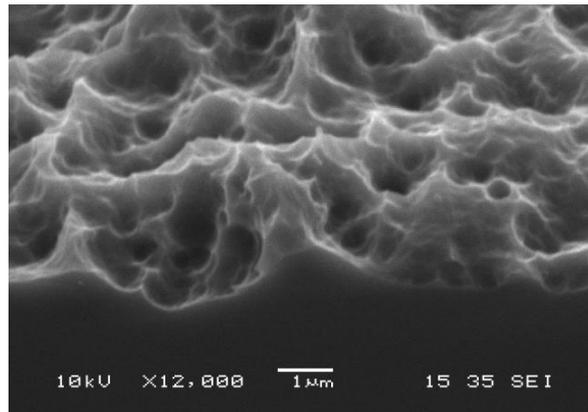


Figure III.39: Image MEB des surfaces SiP oxydée/APTEMS/PTh après plusieurs électrodétections du p-NPh dans une solution acide.

Nous pouvons conclure que malgré le très fort caractère acide du H_2SO_4 et l'effet de l'oxydant H_2O_2 , les structures ont pu détecter le polluant.

III.7. Stabilité des surfaces hybrides :

Dans le but d'évaluer la stabilité des détecteurs hybrides réalisés, des caractérisations et analyses par spectroscopie FTIR, MEB et par voltamétrie cyclique de leurs surfaces ont été effectuées après plus de 24 mois d'utilisation. Nous avons noté que:

- Le spectre FTIR de la surface SiP oxydée/PTh montre une augmentation importante dans l'intensité des bandes d'oxydes ($SiOH$, CO_2 ,...) et un changement dans la ligne de base, figure III.40a.

Les VCs, montrent pour certaines structures de type SiP oxydée/PTh, des pics anodiques et cathodiques (pics de détections du p-Nph), moins intenses que ceux enregistrés au départ et pour d'autres structures du même type ; aucune détection n'a été notée. Cependant, l'image MEB de la surface SiP oxydée/PTh reste inchangée.

- Le spectre FTIR de la surface SiP oxydée/APTEMS/PTh ne montre qu'une très légère augmentation dans l'intensité des bandes d'oxyde.

Les VCs présentent les mêmes valeurs des pics des potentiels d'oxydation que ceux déjà obtenus 24 mois auparavant. L'image MEB de la surface ne montre aucun changement de l'état de surface.

Un autre test a été réalisé afin d'examiner la stabilité des surfaces des structures hybrides. Les structures à base de SiP ont été plongées individuellement dans de l'eau D.I et placés sous ultrasons pendant 4h.

Les surfaces ont été caractérisées par spectroscopie FTIR et MEB, il a été noté que :

- Le spectre de la surface SiP oxydée/PTh montre une très grande augmentation de la bande des OH entre 3400 et 3200 cm^{-1} (figure III.40b), une forte absorption d'eau a été constatée et cela soit par la surface SiP soit par le polymère le PTh, ceci se traduit par un effet de gonflement, ce qui se produit souvent quand la chaîne polymère est libre, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de liaison inter ou intra-moléculaire. Ceci est bien visible sur l'image MEB (figure III.41) où l'on observe des sillons réguliers, ordonnés et parallèles sur la surface, appartenant au gonflement du PTh par l'eau. L'analyse EDX confirme bien la présence du soufre du polymère et de l'oxygène de l'eau.
- Le spectre de la surface SiP oxydée/APTEMS/PTh montre une très légère adsorption d'eau aux environs de 3400 cm^{-1} et à 1800 cm^{-1} . L'image MEB de cette surface montre une surface inchangée.

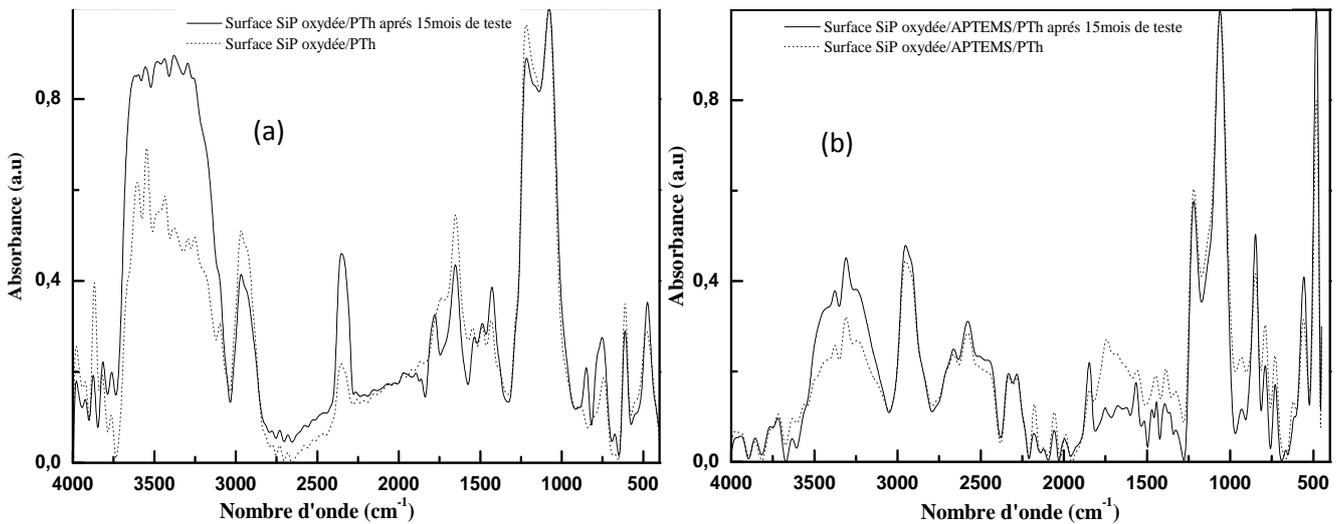


Figure III.40: Spectre FTIR après 24 mois de la surface (a) SiP oxydée/PTh (b) SiP oxydée/APTEMS/PTh.

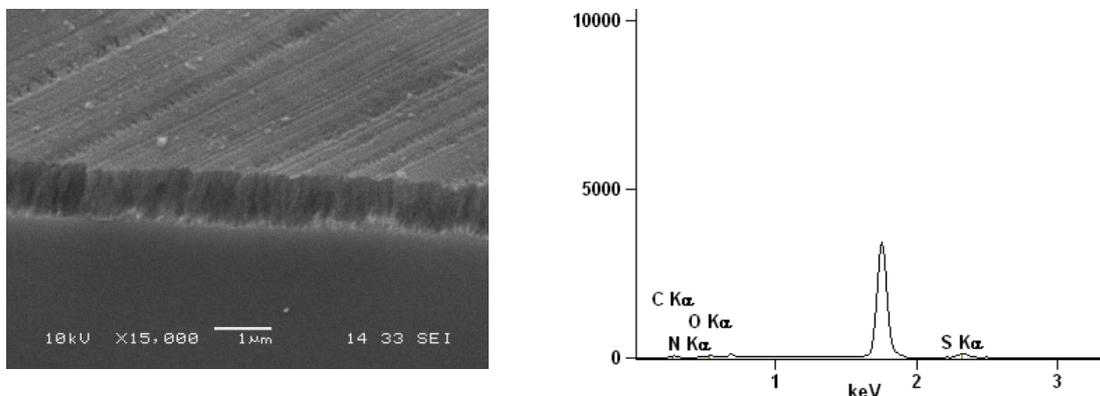


Figure III.41: Image MEB et analyse EDX de la surface SiP oxydée/PTh après 4h sous ultrason.

Nous pouvons donc conclure que la structure SiP oxydé/APTEMS/PTh est plus stable avec un domaine de détection plus large au p-Nph que la structure SiP oxydé/PTh. Des travaux très

récents ont d'ailleurs utilisé l'APTEMS lors de la fabrication du composite à base du graphène pour la détection par fluorescence du p-NPh [14].

Afin de tester le comportement de nos structures par rapport à d'autres polluants communs au p-NPh, des VC ont été enregistrés dans des solutions composées de PBS/phénol et de PBS/aniline. Les conditions expérimentales sont gardées les mêmes que précédemment.

III.8. Électrodétection du phénol :

Les VC de l'électrodétection du phénol en utilisant la structure SiP oxydé/APTEMS/PTh sont présentés sur la figure III.42.

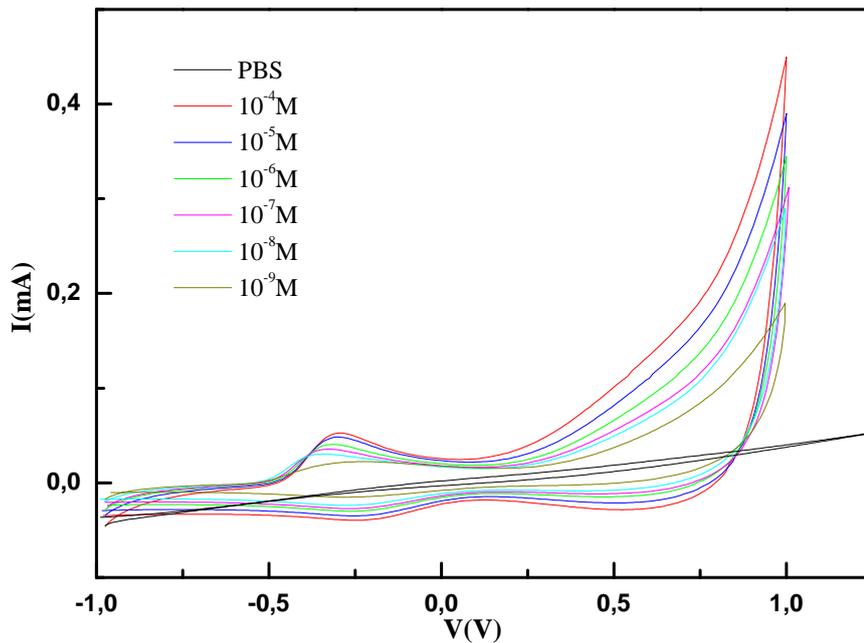


Figure III.42: Voltamogrammes cycliques de l'électrodétection du phénol à différentes concentrations en utilisant la structure SiP oxydé/APTEMS/PTh dans du PBS.

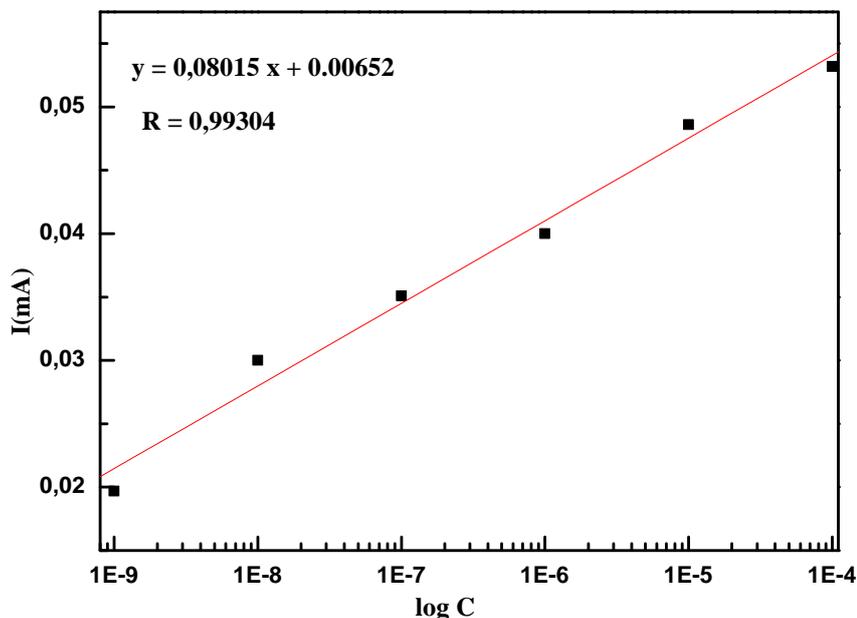


Figure III.43: Intensité de courant des pics anodiques en fonction des concentrations du phénol en utilisant la structure SiP oxydé/APTEMS/PTh.

On note que la structure SiP oxydé/APTMES/PTh est très sensible au phénol. Le pic d'oxydation du phénol est noté autour de -0,30V et le pic de réduction à -0,205V. Le domaine de détection est large de $10^{-4}M$ à $10^{-9}M$, la courbe de calibration (figure III.43) montre que toutes les concentrations obéissent à la fonction de la droite : $y = 0,08015 x + 0,00652$ avec un coefficient de régression de **0,993**.

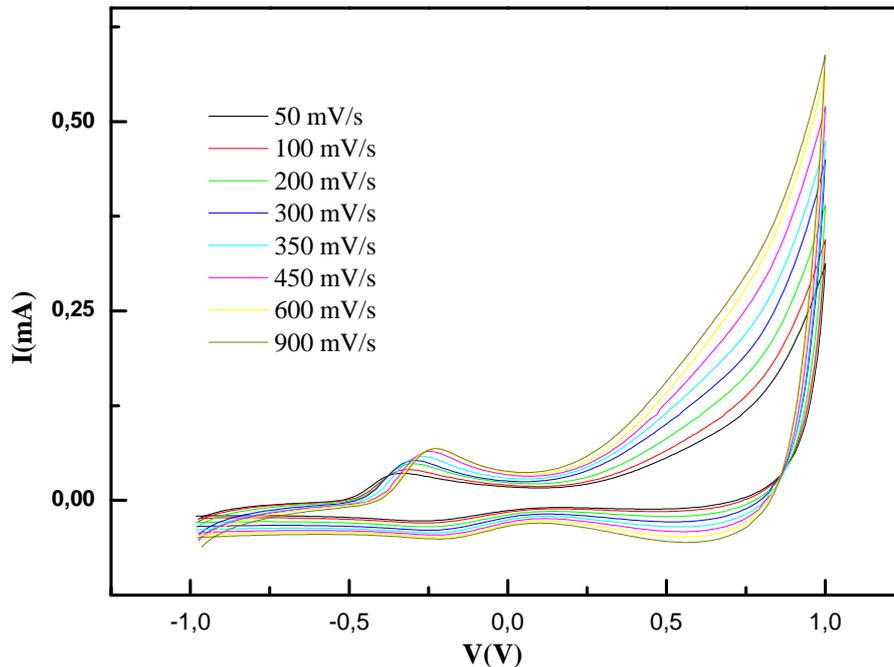


Figure III.44: Voltammogrammes cycliques de l'électrodétection du phénol à différentes vitesses de balayage en utilisant la structure SiP oxydé/APTMES/PTh dans du PBS

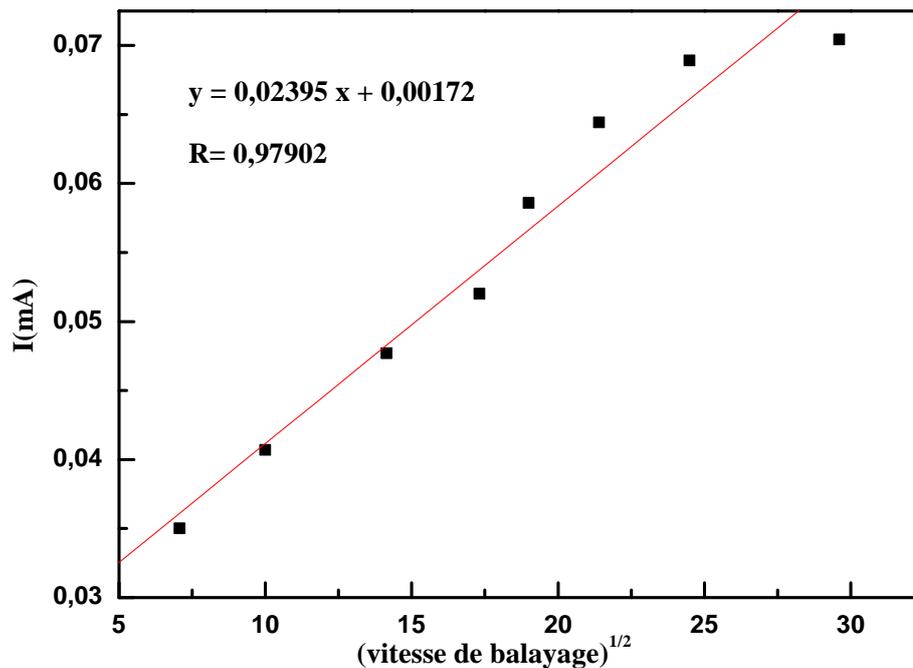


Figure III.45: Intensité du courant des pics anodiques en fonction de la racine vitesse de balayage.

La figure III.44 représente les VC de l'électrodétection du phénol à différentes vitesses de balayage. Le tracé de l'intensité du courant anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (figure III.45) montre un comportement linéaire avec un bon coefficient de régression de **0,98**.

La figure III.46a, montre l'image MEB de la surface SiP oxydée/APTMES/PTh pendant l'électrodétection du phénol (10^{-4}M), c'est-à-dire que le VC est arrêté juste au potentiel d'oxydation. Une couche importante est déposée sur la surface. Par contre, l'image MEB de la figure III.45b de la surface SiP oxydée/APTMES/PTh après un VC complet, ne montre aucune trace de phénol sur la surface.

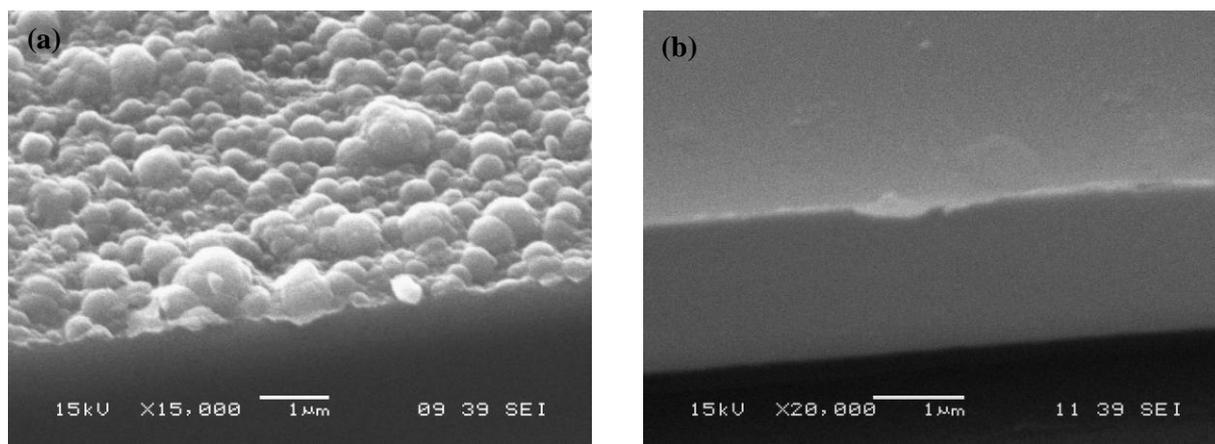


Figure III.46: Image MEB de la surface SiP oxydée/APTMES/PTh (a) au cours et (b) après l'électrodétection.

La structure SiP oxydée/ PTh a également été utilisée pour la détection du phénol, les potentiels d'oxydations sont les mêmes que celles trouvées utilisant la structure SiP oxydée/APTMES/PTh.

III.9. Électrodétection de l'aniline:

La figure III.47 représente les VC de l'électrodétection de l'aniline pour des concentrations qui varient de 10^{-4}M à 10^{-8}M .

La sensibilité de la structure SiP oxydée/APTMES/PTh à l'aniline est montrée par la présence d'un pic d'oxydation à 0.27V, pour une concentration de 10^{-4}M de l'aniline. Cette valeur de potentiel est décalée jusqu'à une valeur de -0,054V pour d'autres concentrations alors que les pics de réduction qui sont notés à -0,11V et à -0,7V restent inchangés pour toutes la gamme de concentration.

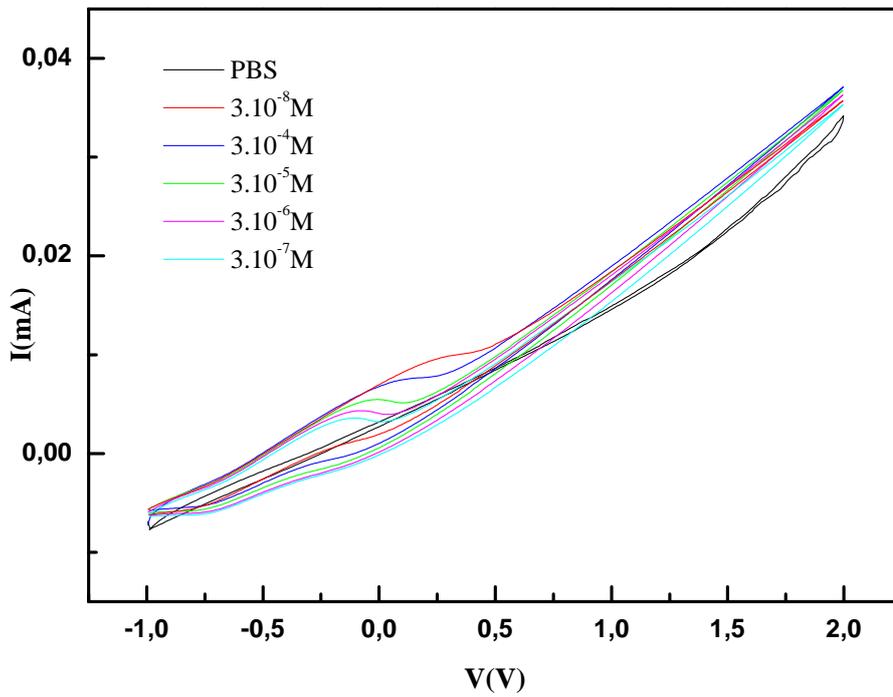


Figure III.47: Les voltammogrammes cycliques de l'électrodétection de l'aniline à différentes concentrations en utilisant la structure SiP oxydé/APTMES/PTh dans du PBS.

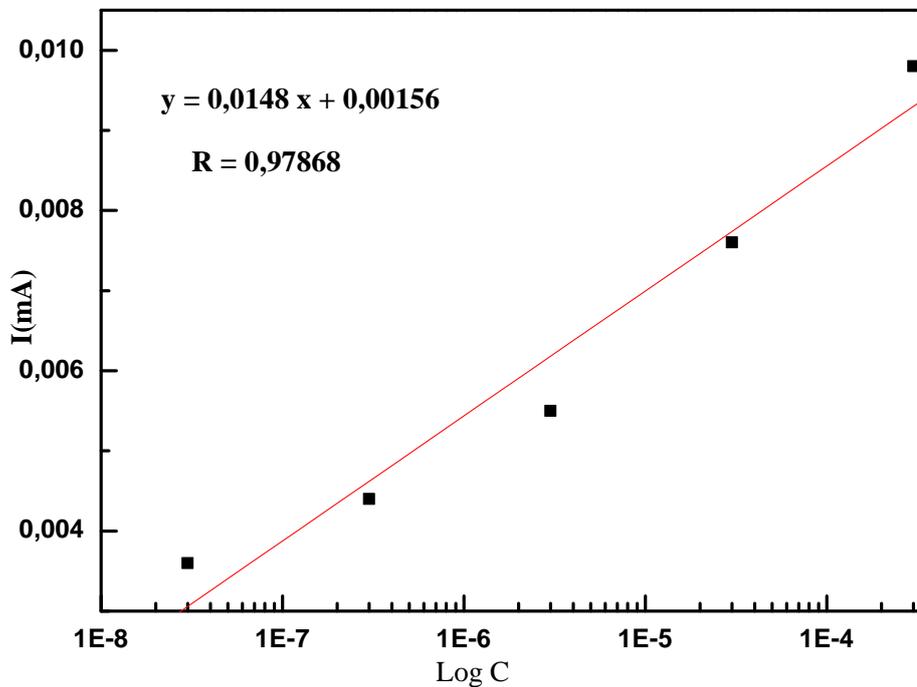


Figure III.48: Tracé de l'intensité de courant des pics anodiques en fonction des concentrations de l'aniline utilisant la structure SiP oxydé/APTMES/PTh.

La figure III.48 montre que la courbe de calibration obéit à la fonction de la droite : $y = 0,0148 x + 0,00156$ avec un coefficient de régression de **0,9786** pour toutes les concentrations de 10^{-4} M à 10^{-8} M.

La figure III.48 représente les VC de l'électrodétection de l'aniline sous différentes vitesses de balayage.

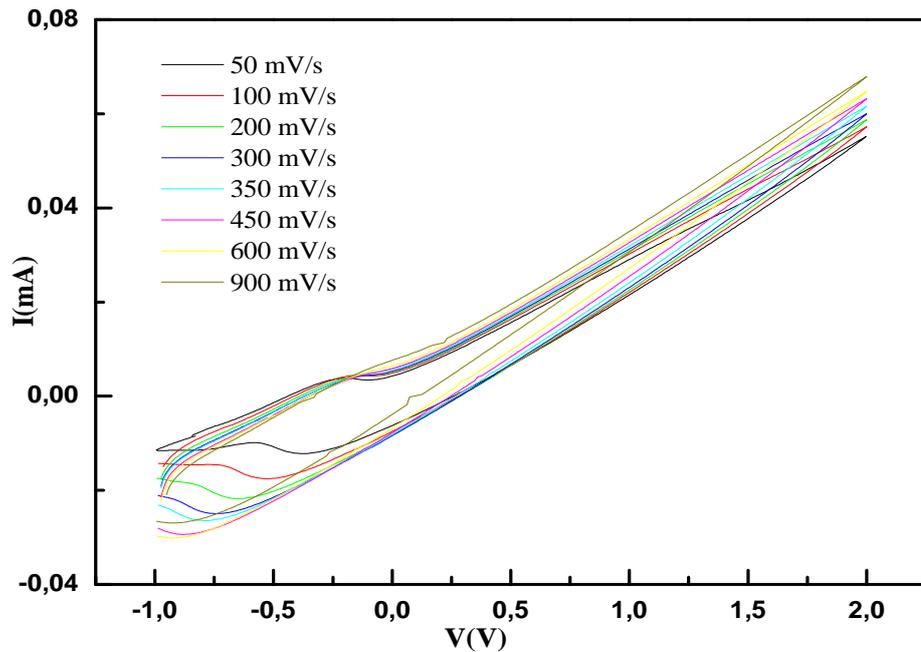


Figure III.49: Les voltammogrammes cycliques de l'électrodétection de l'aniline sous différentes vitesses de balayage en utilisant la structure SiP oxydé/APTMES/PTh.

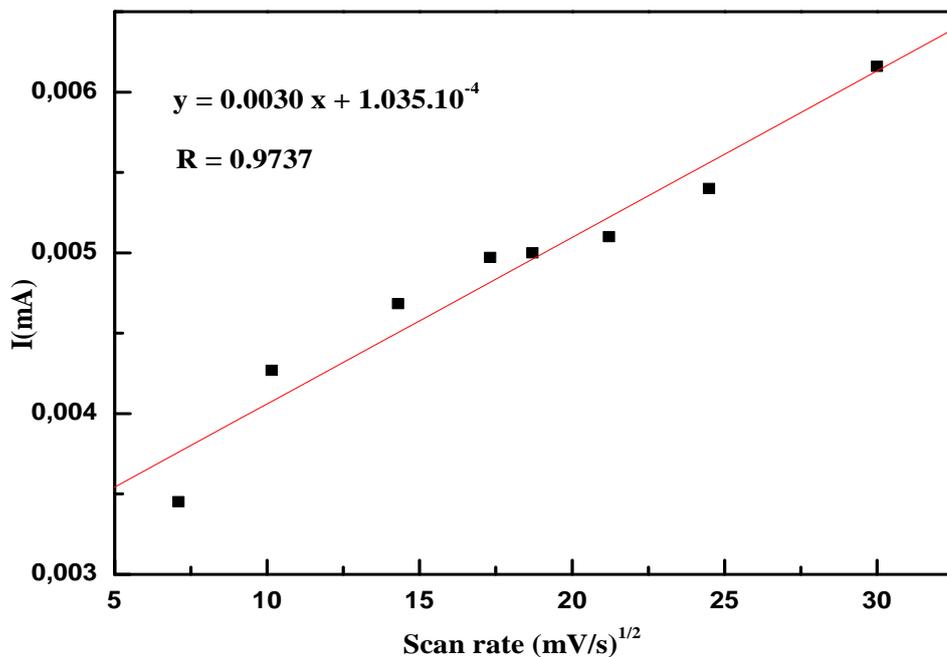


Figure III.50: Tracé de l'intensité de courant des pics anodiques en fonction de la racine de la vitesse de balayage.

Le tracé de l'intensité de courant des pics anodiques en fonction de la racine de la vitesse de balayage (figure III.50) montre un comportement linéaire avec un coefficient de régression de 0,9737.

La figure III.51 montre l'image MEB de la surface SiP oxydée/APTMES/PTh après un VC complet, une couche importante d'aniline en forme de polymère (polyaniline) est observée sur la surface. L'électropolymérisation de l'aniline s'est produite, et ce, malgré l'absence du sel porteur approprié à l'initiation de la polymérisation. Nous supposons qu'un radical cation de la chaîne du polythiophène a pu réagir avec un monomère aniline ce qui a initié la polymérisation pour former des copolymères.

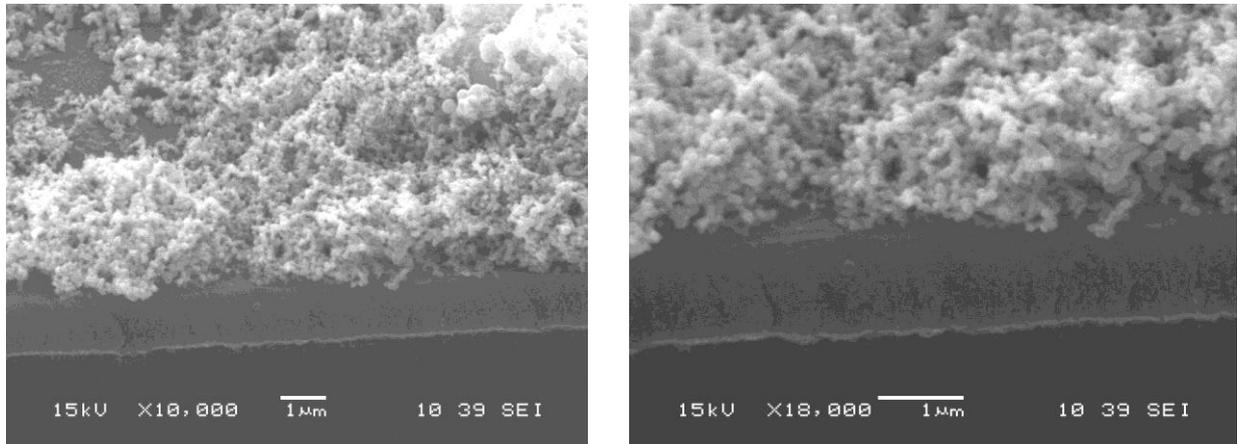


Figure III.51: Image MEB de la surface SiP oxydée/APTMES/PTh après l'électrodétection de l'aniline.

On note, qu'il n'y a pas de régénération de surface, la structure ne peut être utilisée qu'une seule fois, on parlera alors de capteur jetable.

La structure SiP oxydée/ PTh a également été utilisée pour la détection de l'aniline. La structure présente une très faible sensibilité envers l'aniline. La surface est aussi non régénérable après électrodétection, la polymérisation de l'aniline ne se produit pas sur toute la surface.

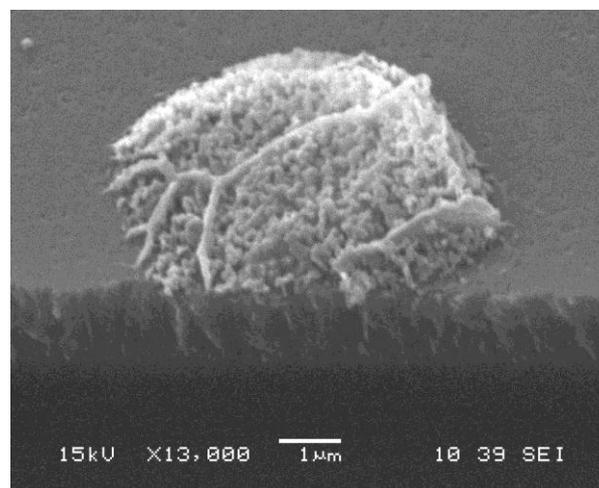


Figure III.52: Image MEB de la surface SiP oxydée/PTh après l'électrodétection de l'aniline.

N.B : la détection du phénol et de l'aniline en utilisant la structure SiP oxydé/APTEMES/PTh a montré l'apparition d'un seul pic d'oxydation contrairement à la détection du p-NPh, ce qui peut confirmer la réaction de l'APTEMES avec le p-NPh.

Conclusion:

Dans ce travail, nous avons élaboré par voie électrochimique différentes structures hybrides: SiP/ polythiophène, SiP oxydé/ PTh et SiP oxydé/APTEMES/ PTh.

L'analyse FTIR a permis de mettre en évidence les modifications réalisées en surface du SiP: l'oxydation, la fonctionnalisation par l'APTEMES et l'électropolymérisation du thiophène.

La caractérisation MEB a montré la mauvaise adhérence de la couche SiP/PTh au substrat Si. A l'inverse, pour les structures SiP oxydé/PTh et SiP oxydé/APTEMES/PTh une bonne adhérence de la couche SiP/PTh au silicium et une bonne homogénéité de la surface ont été obtenues. Cette caractérisation a également permis de délimiter les domaines de détection et de confirmer la stabilité des structures.

L'oxydation et la fonctionnalisation de la surface du silicium poreux s'est avérée importante pour la stabilité des capteurs.

Les structures hybrides SiP oxydé/ PTh et SiP oxydé/APTEMES/ PTh ont montré une grande sensibilité au p-Nph.

Le pic et le domaine de détection dépendent du milieu (pH) de l'électrodétection.

Le comportement redox du p-Nph est étroitement relié à la microstructure et à la morphologie de la surface utilisée.

Le domaine de détection du p-Nph est de (3.10^{-5} à 3.10^{-8} M) pour la structure SiP oxydé/PTh et de (3.10^{-4} à 3.10^{-8} M) pour la structure SiP oxydé/APTEMES/ PTh dans le milieu PBS.

L'électrodétection du p-Nph est possible dans l'eau D.I mais pas dans l'eau de ville.

Le domaine de détection du p-Nph dans de l'eau D.I est de (3.10^{-4} à 3.10^{-8} M) pour les deux structures SiP oxydé/PTh et SiP oxydé/APTEMES/ PTh.

Les images MEB ont montré la régénérescence de la surface des structures SiP oxydé/ PTh et SiP oxydé/APTEMES/ PTh après l'électrodétection du p-Nph dans du PBS et de l'eau D.I.

La surface SiP oxydé/APTEMES/PTh s'est avérée être plus sensible et plus stable que la surface SiP oxydé/PTh.

Le domaine de détection est plus large (3.10^{-4} M à 3.10^{-8} M), comparé à celui délimité par d'autres travaux [22,24].

Références bibliographiques

- [1] A. Teyssot, A. Fidélis, S. Fellah, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, *Electrochimica Acta.*, 47, 2565 (2002).
- [2] R. Boukherroub, S. Morin, P. Sharpe, D. D.M. Wayner, P. Allongue, *Langmuir.*, 16, 7429 (2000).
- [3] L. Hu, S. Xu, C. Pan, H. Zou, G. Jiang, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 21, 1277 (2007).
- [4] R. Boukherroub, J.T.C. Wojtyk, D.D. Wayner, D.J. Lockwood, *J. Electrochem. Soc.*, 149, H59 (2002).
- [5] J. T. C. Wojtyk, K. A. Morin, R. Boukherroub, D. D. M. Wayner. *Langmuir.*, 18, 6081 (2002).
- [6] C. da Fonseca, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel. *Surf. Sci.*, 365, 1 (1995).
- [7] A. Moraillon, A. C. Gouget-Laemmel, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel. *J. Phys. Chem.*, C112, 7158 (2008).
- [8] X.Ma, G.Li, H. Xu, M. Wang, H. Chen. *Thin Solid. Films*, 515, 2700 (2006).
- [9] B.Fabre, G. P.Lopinski, D.D.M.Wayner. *Chem. Commun.*, 2904 (2002).
- [10] S.Nunziante Cesaro, S.Dobos, A. Stirling, *Vibrational Spactroscopy*, 20, 59 (1999).
- [11] G.Louarn, Propriétés physiques de nanofils de polymères conducteurs préparés par la méthode template, Thèse de doctorat, Université de Nantes, (1992).
- [12] F-Z. Tebizi-Tighilt, F. Zane, N. Belhaneche-Bensemra, S. Belhousse, S. Sam, N. Gabouze, *Appl. Surf. Sci.*, 269, 180 (2013).
- [13] S. Belhousse, R. Boukherroub, S. Szunerits, N. Gabouze, A. Keffous, S. Sam et A. Benaboura, *Surf. Interf. Anal.*, 42, 1041 (2010).
- [14] Y. Zhou, Z. Qu, Y. Zeng, T. Zhou, G. Shi, *biosensors and bioelectronics*, 52, 317 (2014).
- [15] H. Koyama, Y. Matsushita, N. Koshida, *J. Appl. Phys.*, 83, 3 (1998).
- [16] F. Vivet, A. Bouchoule. L. Boufendi, *J. of App. Phys.*, 83 n° 12, 7474 (1998).
- [17] M. Rocchia, E. Garrone, F. Geobaldo, L. Boarino, and M. J. Sailor, *phys. stat. sol. (a)*, 197, No. 2, 365 (2003).
- [18] J.Tanguy, G. Deniau, G.Zalczer, G. Lécayon, *J.Electroanal. Chem.*, 417, 175 (1996).
- [19] J. Tanguy, J. Pireaux, J. Delhalle et P. Rudolf, *Presses universitaires de Namur, Belgique*, p.439 (1998).
- [20] S. Sam, A.C. Gouget-Laemmel, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, N. Gabouze. *App. Sur. Sci.*, 269, 166 (2013).
- [21] A.K.M. Kafi, Aicheng Chen, *Talanta*, 79, 97 (2009).
- [22] Z. Liu, J. Du, C. Qiu, L. Huang, H. Ma, D. Shen, Y. Ding, *Electroch. Comm.*, 11 1365 (2009).
- [23] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochimie Principes, méthodes et application*, Masson, Paris, 1983.
- [24] M.A. El Mhammedi, M. Achak, M. Bakasse, A. Chtaini. *J. Haz. Mat.*, 163, 323 (2009).

RESULTATS ET DISCUSSIONS

***CHAPITRE IV:
STRUCTURES
HYBRIDES DE TYPE
SiNW/Polythiophène***

IV. Structures hybrides de type SiNW/Polythiophène

IV.1. Elaboration et caractérisation de nanofils de silicium:

IV.1.1. Si de résistivité 1 Ω .cm :

Dans ce présent travail, nous avons utilisé des substrats de Si d'orientation (100) de type p de résistivité 1 Ω .cm, dopé au bore. Les nanofils de silicium (SiNW) obtenus par gravure chimique assistée par l'argent sont perpendiculaires à la surface et peuvent être parfois interconnectés pour former des murs. Ils ont une longueur uniforme de 11 μ m et des diamètres compris entre 10 et 100 nm. La couche d'argent est éliminée par un rinçage dans du HNO_3 .

Cette technique permet d'obtenir facilement et de manière reproductible des nanofils à moindre coût comme rapporté par Peng et al. [1-10].

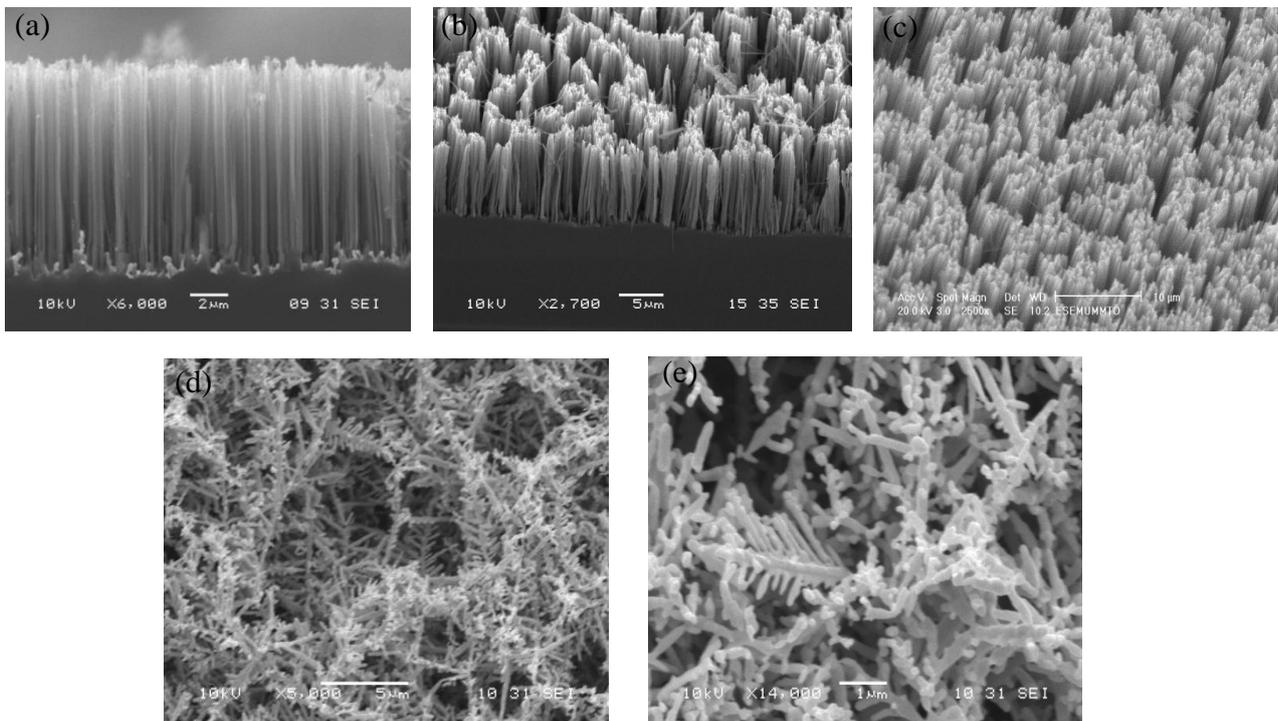


Figure IV.1: Images MEB des SiNW préparés dans une solution d' $HF/AgNO_3$ après élimination de l'argent : (a) et (b) vue en coupe (c) vue en surface et (d) et (e) vue en plan des dendrites d'argent.

Les figures IV.1a, IV.1b et IV.1c illustrent une interface nette entre le substrat et les nanofils, ces derniers s'assemblent au sommet en formant des bouquets, ceci est dû aux forces de Van der Waals.

IV.1.2. Si fortement dopé 0.05 Ω .cm:

La surface présentée dans la figure IV.2, montre une inhomogénéité de répartition des nanofils sur la surface. La surface attaquée est répartie sur quelques régions. Ces résultats sont

différents par rapport au silicium moyennement dopé, ceci peut être expliqué par le fait que la forte concentration de dopants dans les plaquettes de silicium permet d'avoir des sites de nucléation plus importants et abaisse les barrières d'énergie pour le transfert de charge entre le substrat de silicium et le métal Ag.

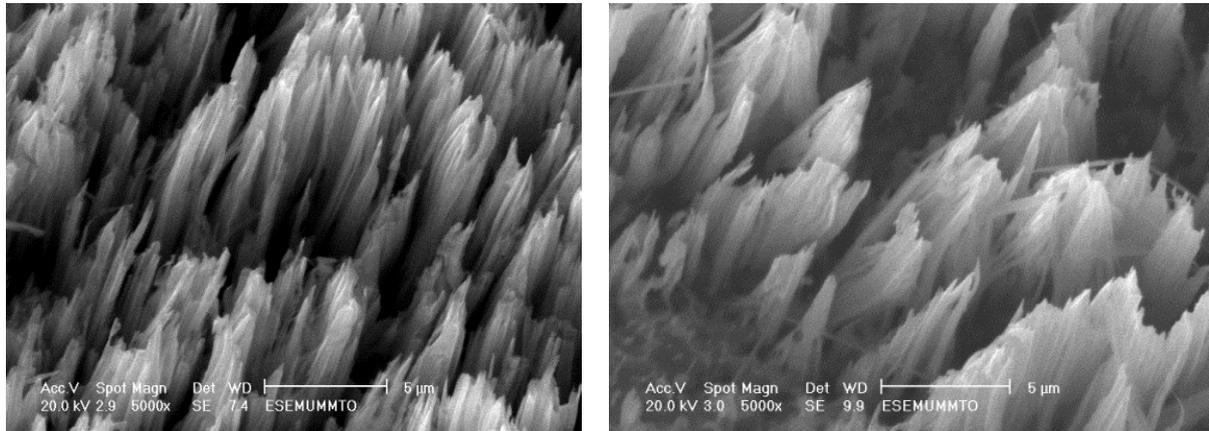


Figure IV.2: Images MEB des SiNW à partir de Si de résistivité 0,05 Ω .cm.

IV.1.3. Paramètres influençant la morphologie des nanofils de silicium:

En général, la longueur des nanofils varie entre 500 nm et 15 μ m en fonction du temps d'attaque et des concentrations d' AgNO_3 et d' HF. Les diamètres sont compris entre 10 nm et 100 nm et toujours selon les conditions de synthèse, les nanofils peuvent être « liés » entre eux et former des 'nanofeuillets' ou des 'nanoparois' (figure IV.3).

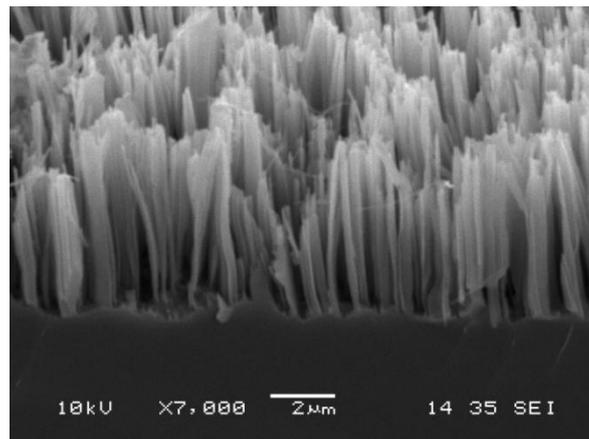


Figure IV.3: Images MEB de nanofeuillets.

Les images présentés sur la figure IV.4, montrent que, pour un temps d'attaque plus long, l'interface entre la couche des nanofils et le substrat devient rugueuse [11] alors que leurs diamètres diminuent avec l'augmentation de la température (figure IV.5).

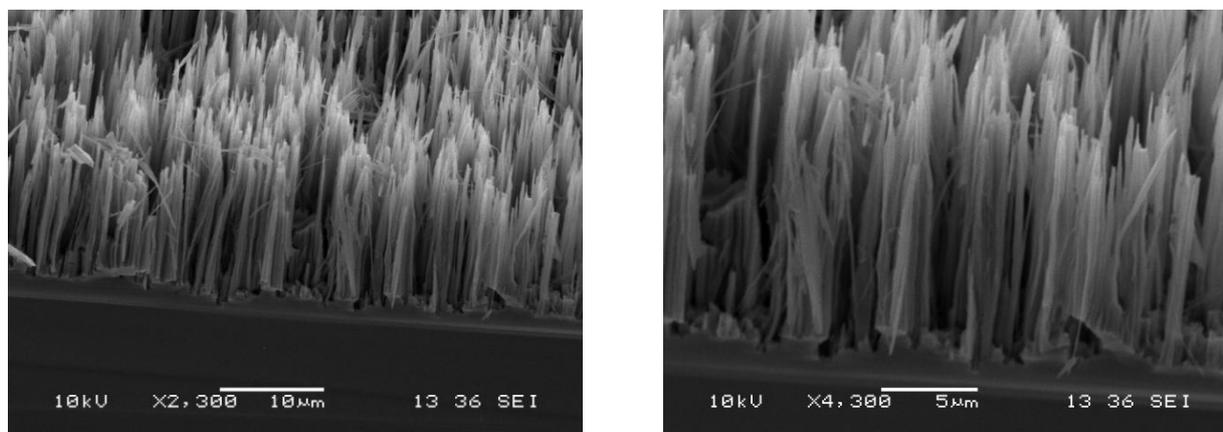


Figure IV.4: Images MEB des SiNW avec un temps d'attaque de 25min à T= 50°C.

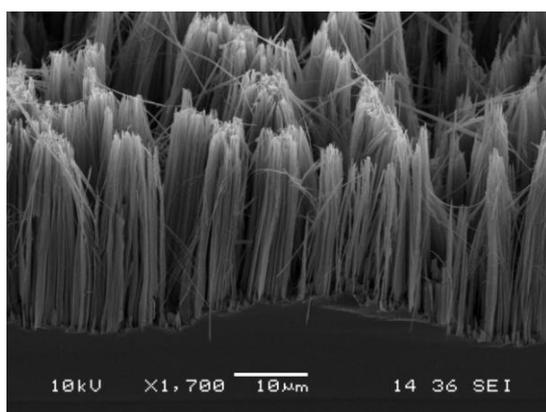


Figure IV.5: Images MEB des SiNW préparés à T= 65°C.

Le taux de dissolution augmente avec la température, ceci est dû au fait que le processus de formation des nanofils est activé thermiquement [12] et surtout aux ions SF_6^{-2} qui se décomposent pour former le gaz SiF_4 à haute température [11].

Pour un temps d'attaque de moins de 6 min (figure IV.6), on observe une inhomogénéité de répartition des nanofils sur la surface.

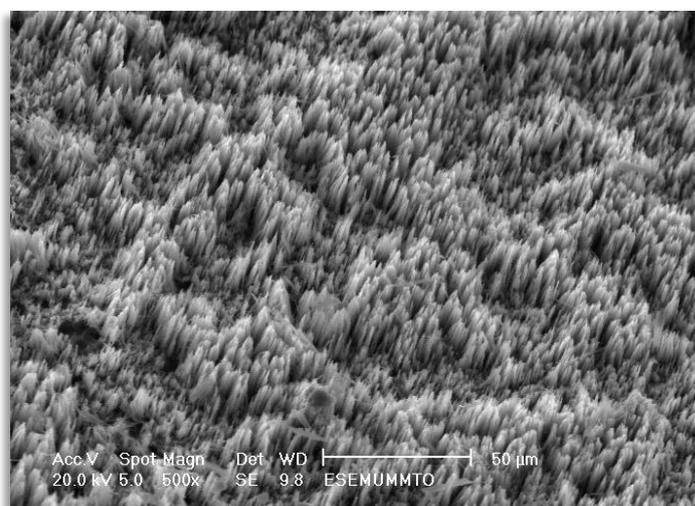


Figure IV.6: Images MEB des SiNW préparés à T= 50°C pour un temps de t= 5min.

IV.1.4. Caractérisation des nanofils de silicium par EDX:

La composition des nanofils obtenus a été étudiée en utilisant l'analyse par spectroscopie des rayons X en dispersion d'énergie (EDX) (figure IV.7).

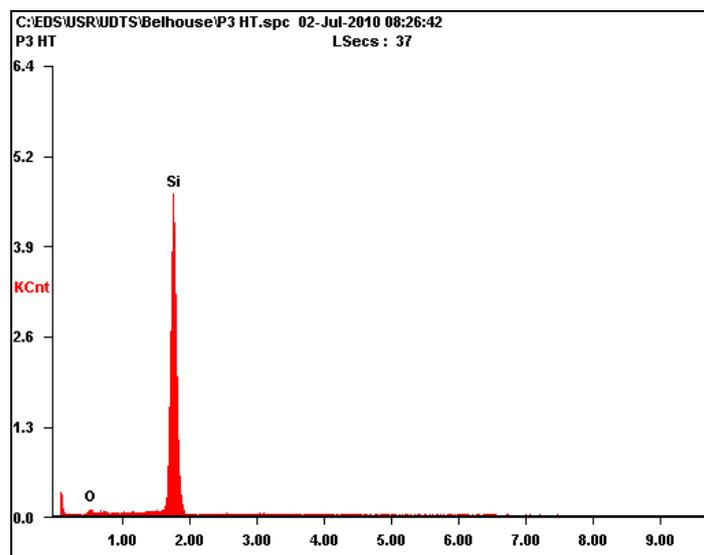


Figure IV.7: Spectres EDX des nanofils élaborés par gravure chimique dans HF/AgNO₃.

Les spectres EDX des nanofils indiquent qu'ils sont constitués uniquement de silicium. La présence d'oxygène dans les spectres révèle que la surface est oxydée (figures IV.7).

IV.1.5. Spectre FTIR de la surface SiNW:

La caractérisation IR des surfaces SiNW a été réalisée en utilisant la technique ATR vu que les surfaces des SiNWs sont de couleur noire ils ne sont donc pas transparents en infrarouge. Les spectres ont été obtenus avec un ATR muni d'un cristal diamant. La collecte des spectres a aussi été faite avec d'autres types d'ATR, des polarisations ont même été appliquées (polarisation P et S), mais la zone de longueur d'onde à 2100 cm⁻¹ ne montrait aucun pic. De plus, la longueur des nanofils influe sur la résolution du spectre, la ligne de base et voire même sur l'apparition des bandes de vibration. Pour des longueurs de nanofils inférieures ou égales à 4 μm, on obtient des spectres bien résolus.

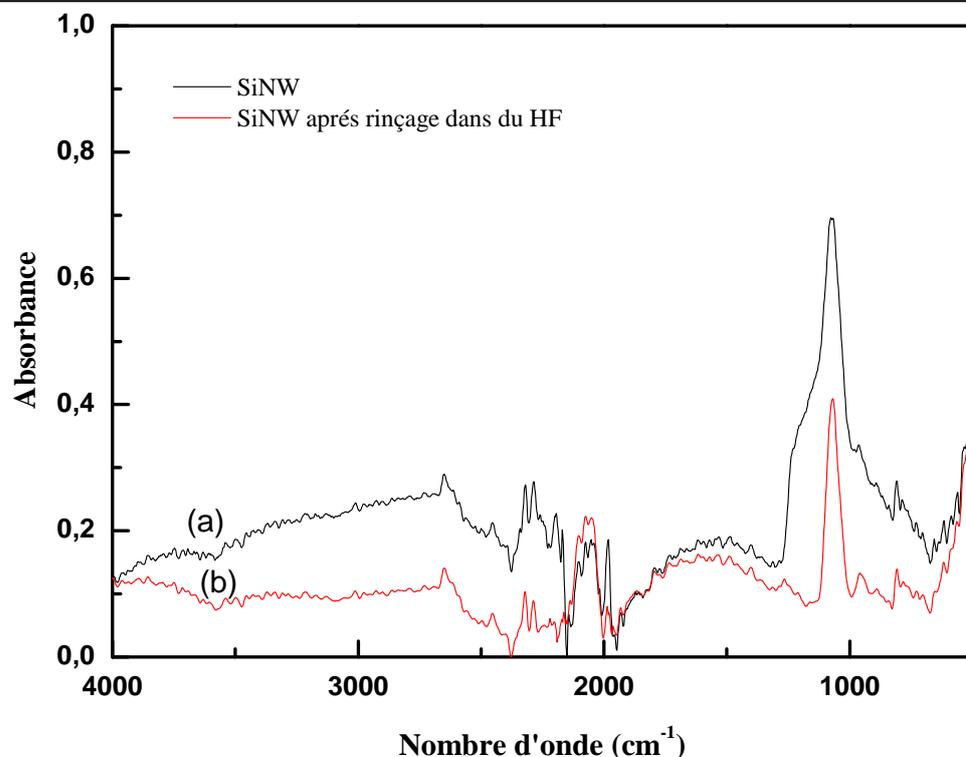


Figure IV.8: Spectre FTIR-ATR des surfaces : (a) SiNW et (b) SiNW après rinçage dans du HF 10%.

La figure IV.8, représente les spectres IR d'une surface de nanofils de silicium avec (figure IV.8b) et sans (figure IV.8a) rinçage dans du HF 10%. Les spectres a et b, des SiNWs présentent une large bande entre 1000 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison Si-O. Cette bande contient la vibration d'élongation en modes symétrique et antisymétrique de la liaison Si-O-Si à 1075 cm^{-1} et 1161 cm^{-1} , respectivement, et la vibration d'élongation de la liaison SiO_2 à 1069 cm^{-1} . Toutefois, cette bande est plus intense et plus large dans le spectre (a), alors qu'après un rinçage dans du HF on note une diminution de cette bande (figure IV.8b). Nous observons également une augmentation avec une meilleure résolution de la bande autour de 2100 cm^{-1} . Cette bande (figure IV.9) contient trois autres bandes qui se chevauchent, elles sont désignées par M D et T et elles sont attribuées au monohydure (SiH), le dihydure (SiH_2) et le trihydure (SiH_3), respectivement [13]. Comme illustré sur la figure IV.9, ces bandes sont composées de plusieurs pics non résolus en raison des différentes adstructures chimiques.

Une bande entre 880 et 800 cm^{-1} a été observée dans les deux spectres. Elle correspond à la vibration d'élongation des liaisons Si-O-Si et Si-OH et à la vibration de déformation des liaisons SiO-H et de Si-O-Si.

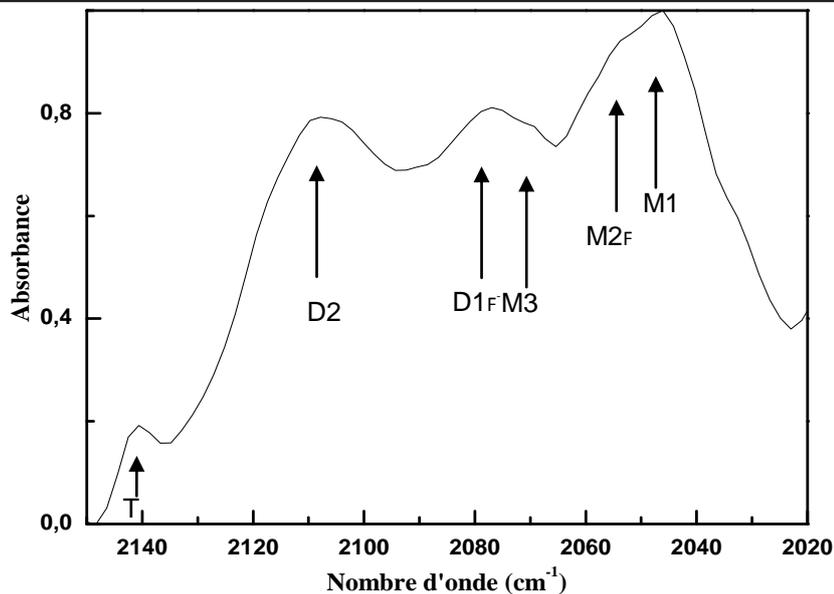


Figure IV.9: Spectre ATR-FTIR de la surface SiNW.

Les SiNWs montrent une stabilité relativement bonne à l'air libre sous des conditions ambiantes, ce qui n'est pas le cas dans un milieu aqueux surtout l'eau [14]. Nous avons donc fonctionnalisé les SiNW comme pour le silicium poreux, par une couche de polythiophène, d'oxyde /polythiophène, d'oxyde /APTEMS /polythiophène.

IV.2. Structure hybride nanofils de silicium/polythiophène (SiNW/PTh) :

IV.2.1. Électrogreffage du PTh sur les SiNW :

Nous avons enregistré plusieurs voltammogrammes cycliques (VCs), sur des surfaces de nanofils de silicium avec des longueurs différentes. L'apparition du pic d'oxydation, qui signifie le début de la polymérisation, dépend fortement de la longueur des nanofils. En fait, l'apparition des pics de début de polymérisation est observée avec la diminution des longueurs des nanofils.

Les figures IV.10a et IV.10b, représentent les VCs de l'électropolymérisation du thiophène sur les SiNW. La solution est composée du monomère de thiophène à 0,05 mM, d'acétonitrile et de 0,1 M du sel porteur TBTFB. C'est exactement la même solution que celle utilisée pour le SiP. Les conditions de l'électrogreffage sont identiques à celles employées pour le SiP. La figure IV.10a montre deux pics d'oxydation, un à 0,70V qui correspond à l'oxydation du polymère en un radical cation et donc à la formation du premier centre actif et l'autre à 1,37V correspondant au second radical cation (le bipolaron). Cependant, quand la vitesse de balayage augmente le premier pic d'oxydation disparaît. On observe sur la figure IV.10b que les deux premiers cycles présentent un même potentiel d'oxydation à 1,37V mais cette valeur augmente jusqu'à 1,50V pour les trois autres cycles. Ce changement est probablement dû au changement structurel de la surface par l'augmentation de la chaîne polymérique.

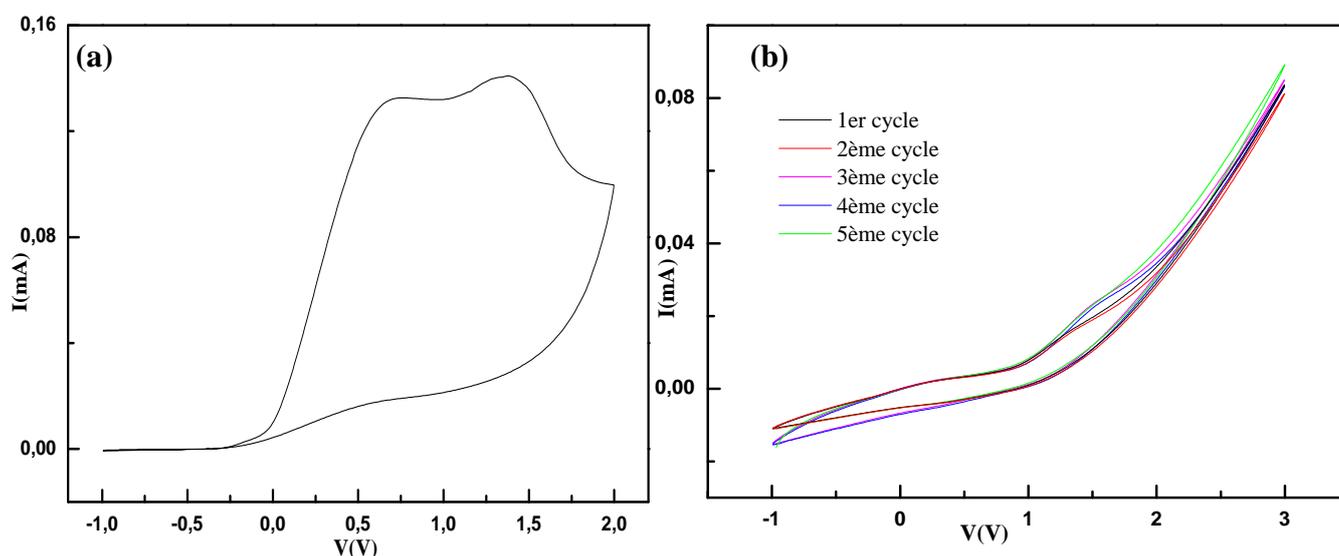


Figure IV.10: Les voltammogrammes cycliques de l'électropolymérisation anodique du thiophène sur la surface des SiNW avec une vitesse de balayage de (a) 20mV/s, (b) 100mV/s.

IV.2.2. Spectre IR de la surface SiNW/PTh:

Le spectre de la figure IV.11 représente la surface des SiNW non modifiée avec le PTh greffé électrochimiquement.

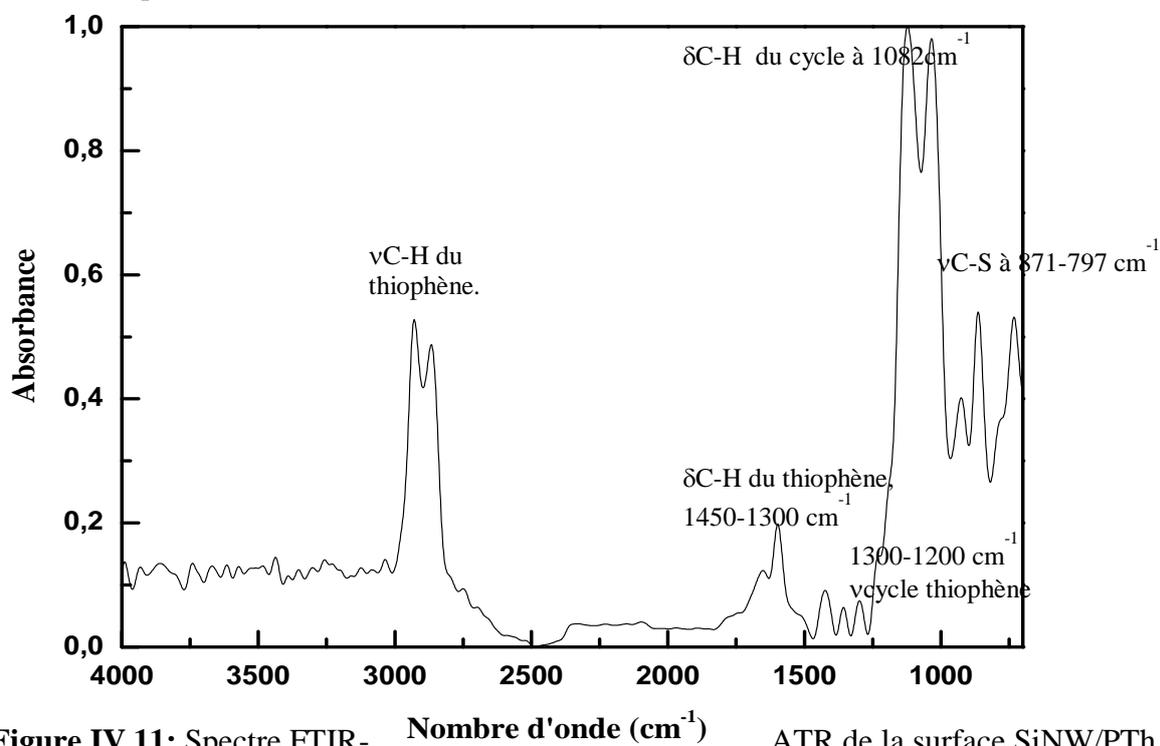


Figure IV.11: Spectre FTIR- ATR de la surface SiNW/PTh.

Le spectre de la surface SiNW/PTh présente :

- Une bande importante, entre 3200 et 2840cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation de la liaison C-H du thiophène. Les vibrations de déformation de cette liaison apparaissent dans la région $1450\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$.

- Une bande autour de 1630cm^{-1} est également notée correspondant à la vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{C}$.
- Une succession de bandes entre $1300\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ attribuées aux vibrations d'élongation du cycle thiophène.
- Une large bande entre $1250\text{ et }970\text{cm}^{-1}$ contenant plusieurs bandes correspondant à la vibration de déformation de la liaison C-H du cycle et aux vibrations d'élongation des liaisons Si-C , Si-O-C et Si-O (car il reste une très petite quantité d'oxygène en surface et qui est très réactive).
- La vibration d'élongation de la liaison C-S entre 862 cm^{-1} .
- Un épaulement autour de 777 cm^{-1} attribué à la vibration de déformation hors plan de la double liaison $=\text{C-H}$ du cycle.
- La vibration de déformation de C-S à 733 cm^{-1} .

IV.2.3. Analyse MEB de la surface SiNW/PTh :

Les figures IV.12 et IV.13, montrent un film de PTh greffé électrochimiquement sur une surface de SiNW en appliquant cinq et deux voltamogrammes cycliques, respectivement. Les images IV.12a et IV.12b montrent, qu'après cinq VCs, le polymère recouvre la totalité de la surface des SiNW. Les nanofils ne sont pas recouverts de manière indépendante, mais par petits bouquets. Le polymère commence à se former au sommet des bouquets des nanofils, comme indiqué sur la figure IV.13.

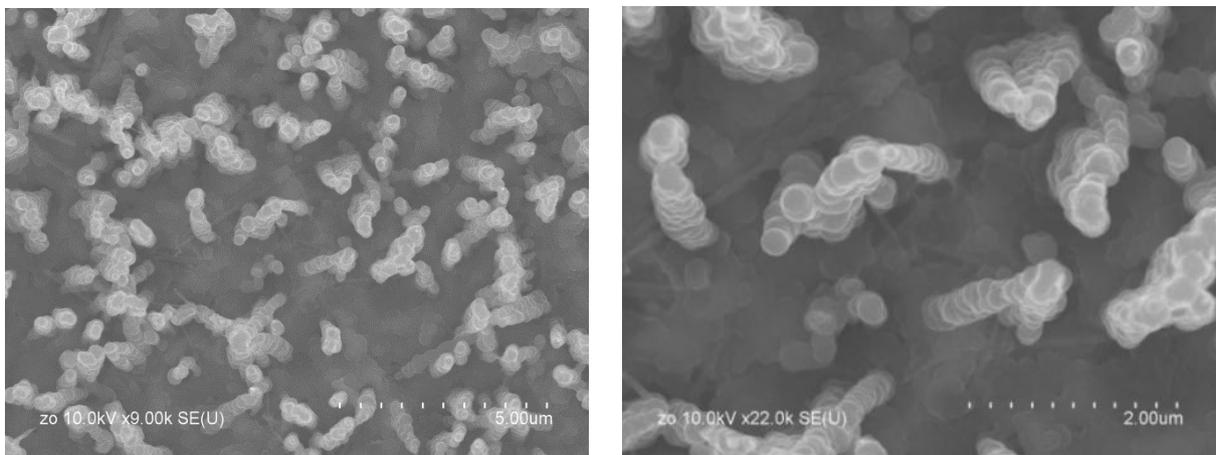


Figure IV.12a: Images MEB de la surface SiNW/PTh en appliquant cinq VCs (vue en surface).

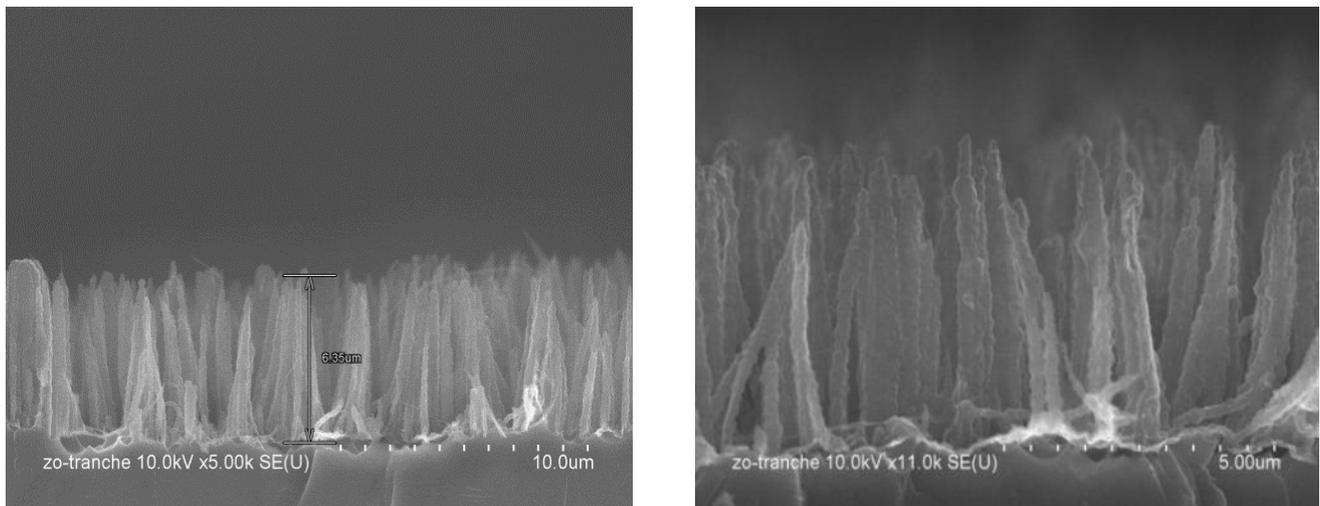


Figure IV.12b: Images MEB de la surface SiNW/PTh en appliquant cinq VCs (vue en coupe).

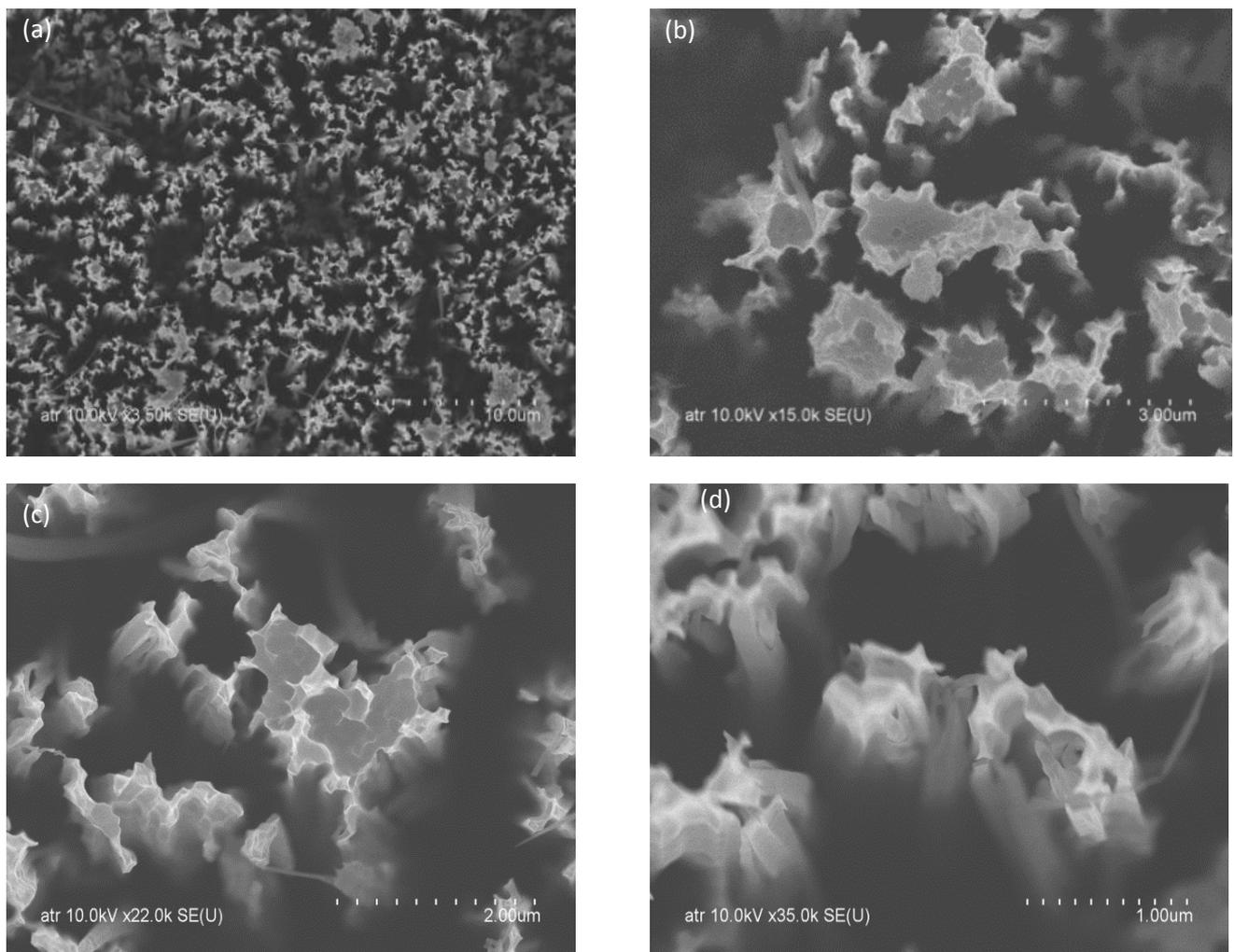


Figure IV.13: Images MEB de la surface SiNW/PTh en appliquant deux VCs sous différents grossissement (a) 10μm, (b) 3μm, (c) 2μm et (d) 1μm.

L'analyse EDX montre bien la présence de soufre, d'oxygène et de carbone en surface (figure IV.14).

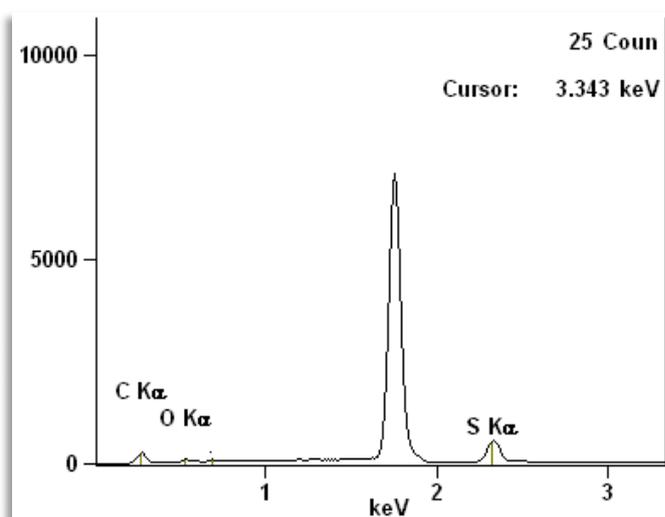


Figure IV.14: Spectre EDX de la surface SiNW/PTh.

IV.3. La Structure hybride SiNW oxydé/polythiophène :

Afin de comparer les structures hybrides réalisées à base de SiP à celle réalisée à base de SiNW, l'oxydation des SiNW a été effectuée de la même manière que pour le SiP.

IV.3.1. Spectre IR de la surface SiNW /oxydé:

La figure IV.15, représente le spectre IR de la surface des SiNW oxydés.

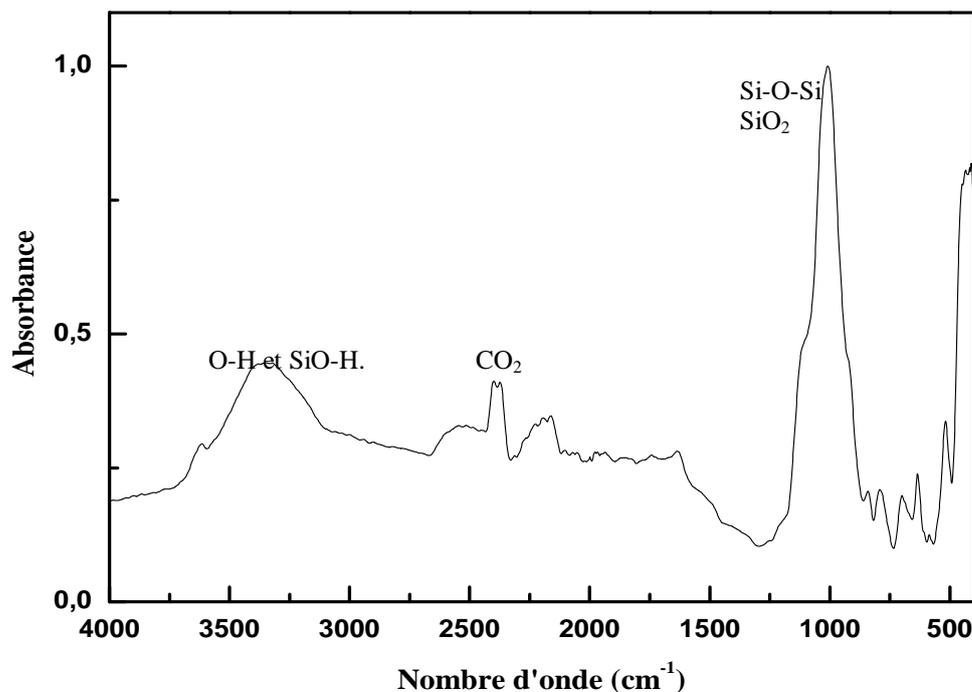


Figure IV.15: Spectre FTIR-ATR de la surface SiNW oxydée.

Le spectre de la surface SiNW oxydée présente :

- Une large bande entre 3669-3072 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation des liaisons O-H et SiO-H.
- Une diminution importante de la bande correspondant aux vibrations des liaisons Si-H_x, ce qui traduit la réaction de ces liaisons.
- Une bande autour de 2360 cm^{-1} correspondant aux vibrations de la molécule CO₂.
- Des bandes qui apparaissent à 2160 cm^{-1} , à 2195 cm^{-1} et à 2228 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des liaisons O₂Si-H ou OSi-H₂ et O₃Si-H, respectivement.
- Une bande à 1652 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison O-H de l'eau.
- Une bande importante de vibration de la liaison Si-O contenant la vibration d'élongation modes symétrique et antisymétrique de la liaison Si-O-Si à 1010 cm^{-1} et 1122 cm^{-1} , respectivement et la vibration d'élongation de SiO₂ à 1069 cm^{-1} .
- Des bandes à 918 (à l'intérieur de la grande bande de vibration) et à 842 cm^{-1} qui correspondent à la vibration d'élongation des liaisons Si-O-Si et Si-OH et à la vibration de déformation de la liaison SiO-H.

IV.3.2. Électrogreffage du PTh sur la surface SiNW oxydée:

La figure IV.16, représente les voltamogrammes cycliques de l'électrogreffage du PTh sur la surface des SiNW oxydée. L'électropolymérisation est réalisée dans les mêmes conditions que sur la surface SiP.

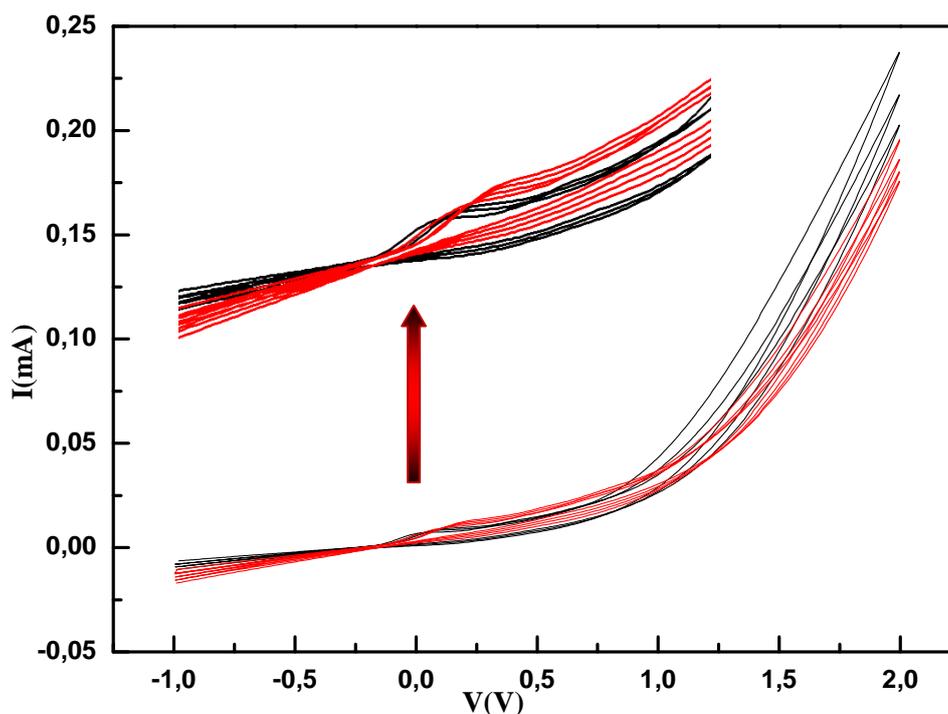


Figure IV.16: Voltamogrammes cycliques de l'électrogreffage du PTh sur la surface SiNW oxydée.

Les pics d'oxydation du monomère n'apparaissent pas. Toutefois, l'électropolymérisation s'est bien produite sur la surface SiNW (vérifié par MEB).

La figure IV.16 montre qu'après le troisième VC la valeur du potentiel de l'épaule est décalée de 0,05V vers 0,17V. Ce changement du potentiel de polymérisation est probablement dû à un changement de l'état de surface soit par un effet stérique provoqué par un changement de conformation de la chaîne polymérique, soit par un effet de gonflement du polymère ce qui reste toutefois peu probable.

IV.3.3. Spectre IR de la surface SiNW oxydée/PTh :

Le spectre FTIR-ATR de la surface SiNW oxydée avec le PTh (figure IV.17), montre :

- Une large bande entre 3700 et 3027 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation des liaisons O-H et SiO-H. Cette bande n'a pas complètement disparu, ce qui signifie que ce n'est pas toutes les liaisons Si-OH qui ont réagi lors de l'électropolymérisation.
- Une bande importante entre 3200 et 2840 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation de la liaison C-H du thiophène. Les vibrations de déformation de cette liaison apparaissent dans la région 1450-1300 cm^{-1} .
- Une bande autour de 1630 cm^{-1} est également notée, correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C=C.
- Une succession de bandes entre 1300-1200 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation du cycle thiophène.
- Une large bande entre 1300 et 950 cm^{-1} , contenant plusieurs pics de vibration correspondant à la vibration de déformation la liaison C-H du cycle, à aux vibrations d'élongation des liaisons Si-C, Si-O-C et Si-O.
- La vibration d'élongation de la liaison C-S entre 868 cm^{-1} .
- La vibration de déformation de C-S à 738 cm^{-1} .

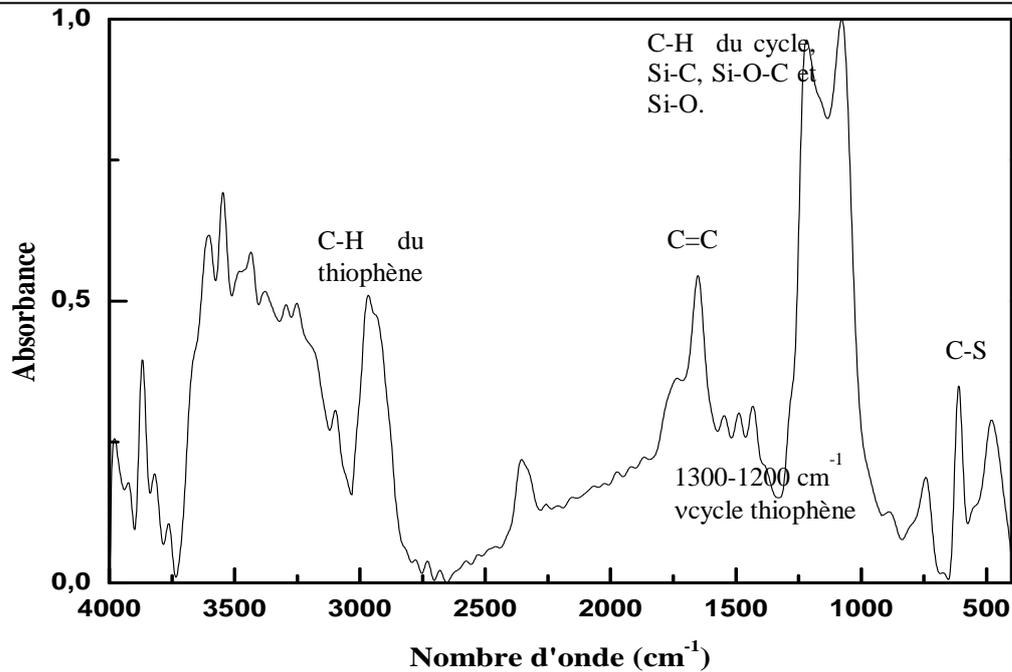


Figure IV.17: Spectre FTIR-ATR de la surface SiNW oxydée/PTh.

IV.3.4. Analyse MEB de la surface SiNW oxydé /PTh :

La figure IV.18a, montre une couche de SiNW inchangée par l'oxydation thermique.

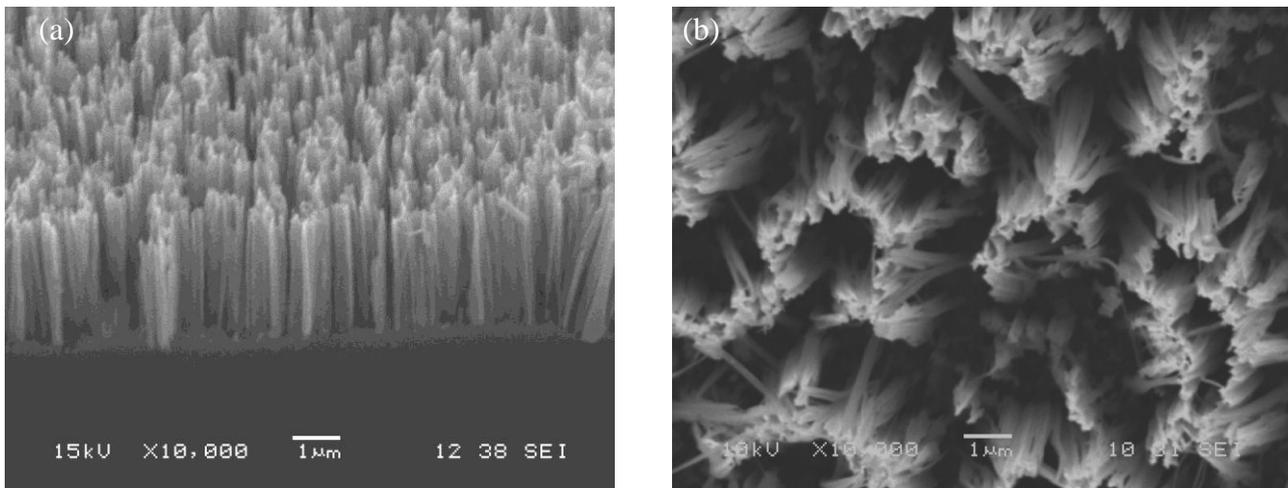


Figure IV.18 : Image MEB de la surface (a) SiNW oxydé et (b) SiNW oxydé/PTh.

IV.4. La Structure hybride SiNW oxydé/APTMES/PTh:

La surface oxydée est fonctionnalisée chimiquement avec de l'APTMES, la modification de surface s'est effectuée de la même manière que pour le SiP.

IV.4.1. Spectre IR de la surface SiNW oxydée /APTMES:

La figure IV.19, représente le spectre IR de la surface SiNW oxydée/APTMES.

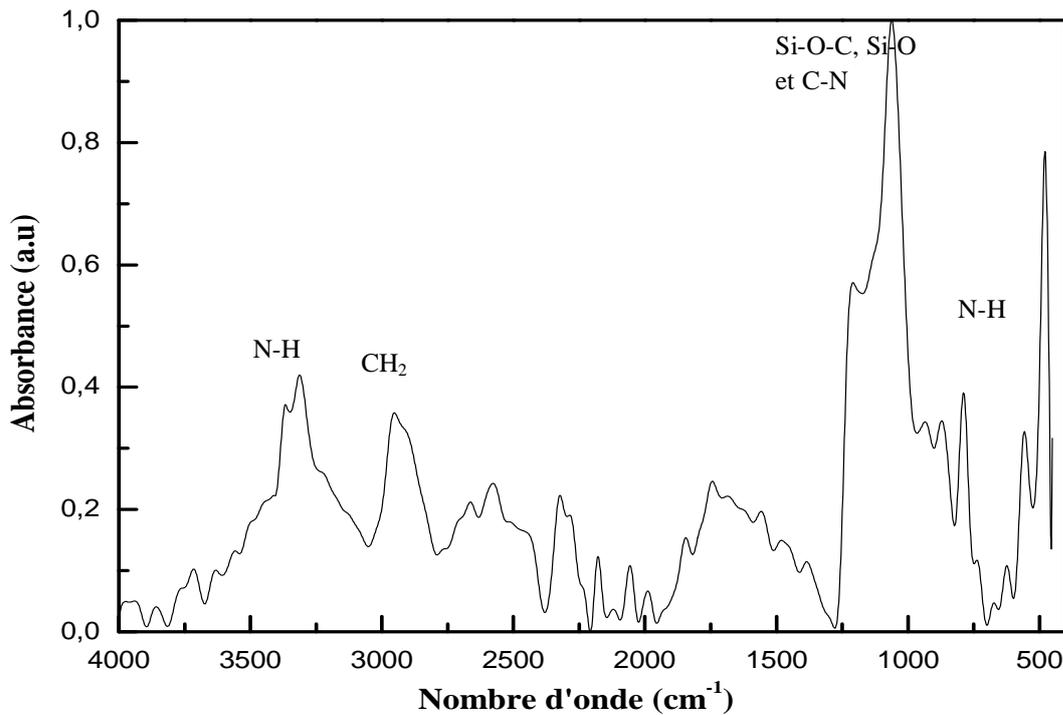


Figure IV.19: Spectre FTIR-ATR de la surface SiNW oxydée/APTMES.

On note :

- L'apparition d'une double bande à 3372 cm^{-1} et à 3309 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison N-H.
- Une bande entre 3046 cm^{-1} et à 2800 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison CH_2 , leurs vibrations de déformation apparaissent à 1464 et à 1371 cm^{-1} .
- Des bandes à 1550 cm^{-1} et à 784 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation en mode cisaillement et en mode rotation de la liaison N-H, respectivement.
- Une large bande entre 1268 et 968 cm^{-1} qui contient les bandes de vibration d'élongation des liaisons Si-O-C à 1200 cm^{-1} , Si-O à 1054 cm^{-1} et C-N à 1130 cm^{-1} .

IV.4.2. Analyse MEB de la surface SiNW oxydée /APTMES :

Les images MEB représentées par la figure IV.20 montrent des surfaces SiNW oxydées/APTEMES avec (images IV.20a et IV.20b) et sans (images IV.20c et IV.20d) agitation lors de la fonctionnalisation par l'APTEMES. On note que l'APTEMES se dépose sous forme de couche assez épaisse sur les SiNW, sans les endommager, lorsque ce dernier est greffé sans agitation. Ce qui n'est pas le cas lorsque l'agitation est appliquée, d'où l'importance de réaliser une bonne fonctionnalisation de surface.

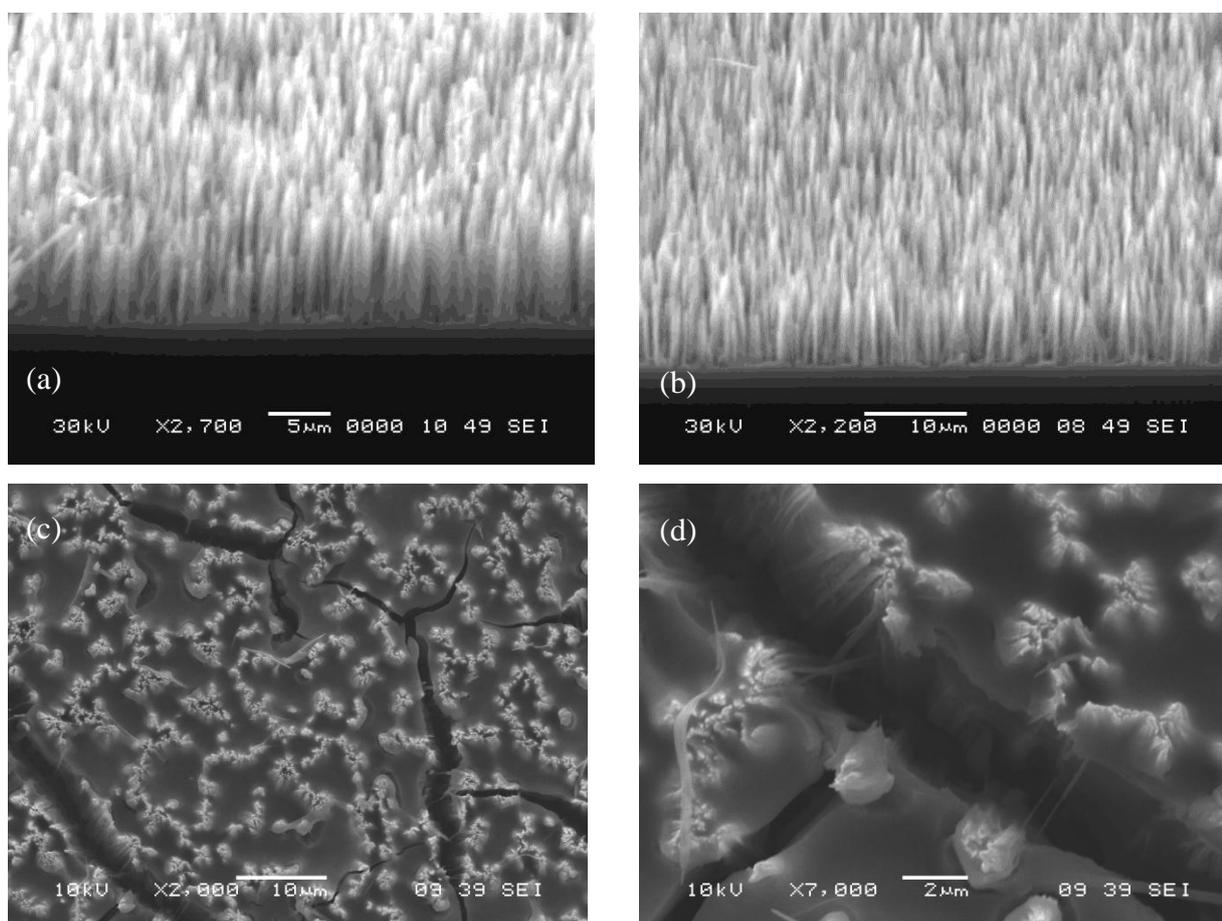


Figure IV.20: Images MEB des SiNW oxydés/APTMES (a) et (b) avec agitation, (c) et (d) sans agitation.

IV.4.3. Électrogreffage du PTh sur la surface SiNW oxydée/APTMES:

La figure IV.21, représente les VC de l'électrogreffage du PTh sur la surface des SiNW oxydée/APTMES. L'électropolymérisation est réalisée dans les mêmes conditions que précédemment.

Le premier VC présente un pic d'oxydation à 0,3V qui correspond au radical cation. On note un deuxième pic à 1,15V correspondant au second radical cation. Le reste des VCs ne montre aucun pic d'oxydation du monomère. Le transfert de charge est réduit car la couche est résistive. Toutefois, l'électropolymérisation s'est bien produite sur la surface SiNW (vérifié par MEB).

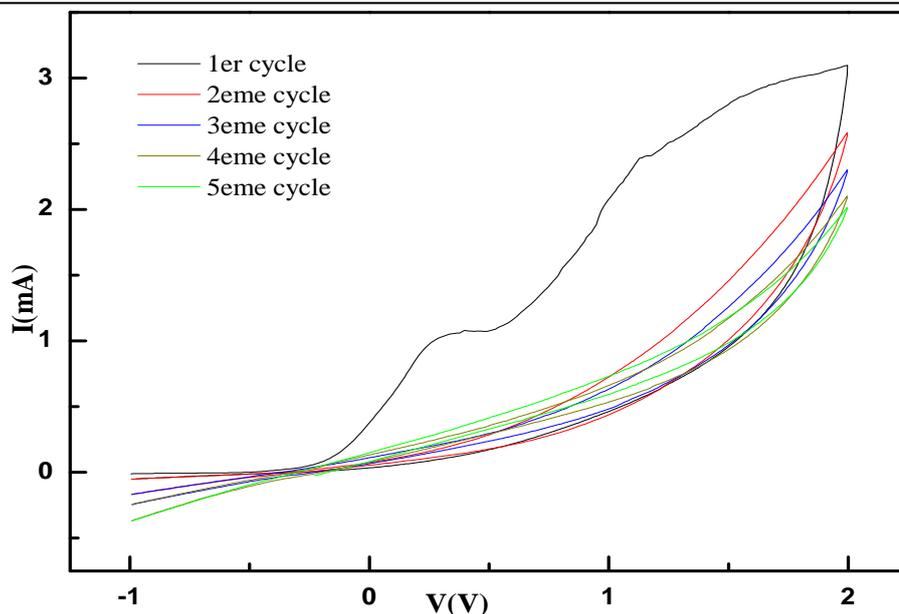


Figure IV.21: Les voltammogrammes cycliques de l'électrogreffage du PTh sur la surface SiNW oxydée/APTEMES.

IV.4.4. Spectre IR de la surface SiNW oxydée/APTEMES /PTh:

Le spectre de la figure IV.22, représente la surface du SiNW oxydée/APTEMES/PTh.

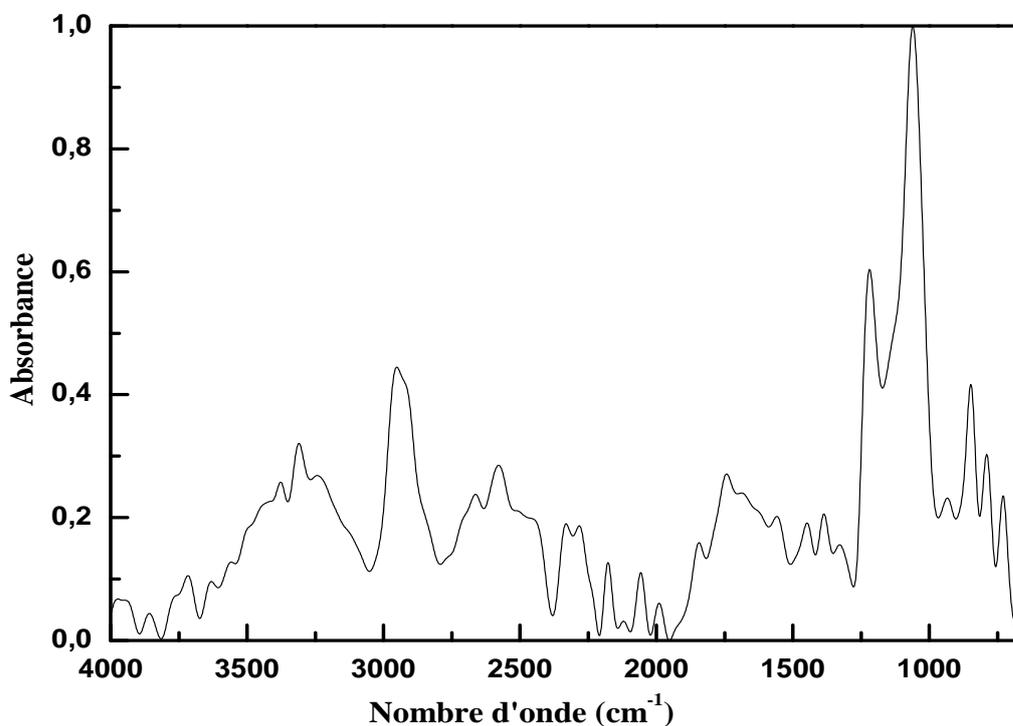


Figure IV.22: Spectre FTIR-ATR de la surface SiNW oxydée/APTEMES/PTh.

La présence des bandes de vibrations du cycle thiophène apparaissent dans des régions où nous avons préalablement des bandes correspondant aux vibrations des liaisons des espèces greffées précédemment sur la surface, il est donc difficile d'affirmer le greffage du PTh par FTIR.

IV.4.5. Analyse MEB de la surface SiNW oxydée/APTMES/PTh:

La figure IV.23 représente l'image MEB de la surface SiNW oxydée/APTEMS/PTh.

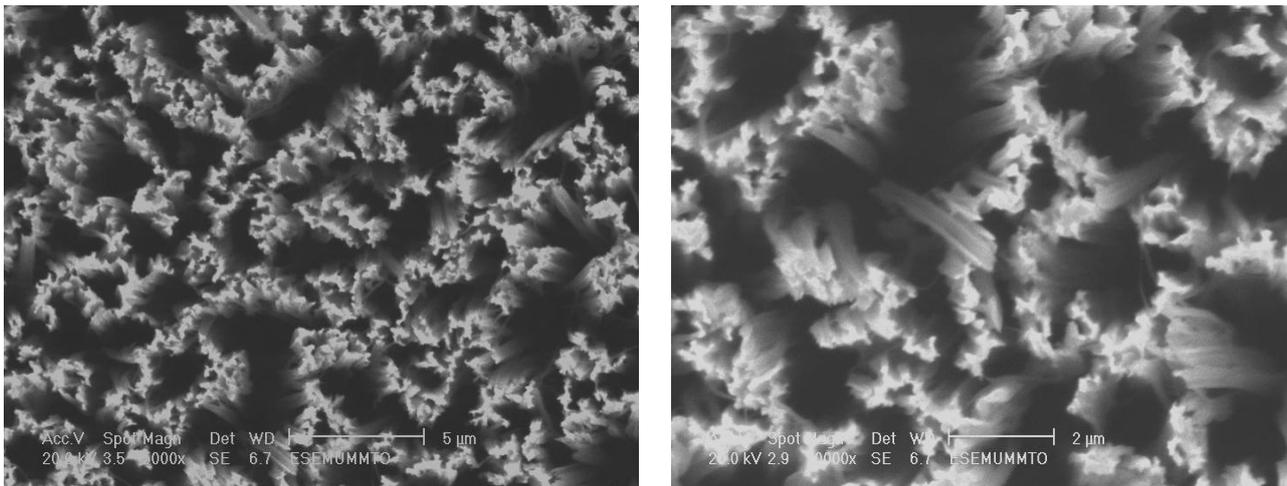


Figure IV.23: Image MEB des SiNW oxydés/APTMES/PTh.

L'électropolymérisation du thiophène sur la surface SiNW oxydée/APTEMS/PTh ne montre pas de désordre de la surface des nanofils. L'analyse élémentaire montre bien la présence de soufre, d'oxygène, de carbone et d'azote en surface.

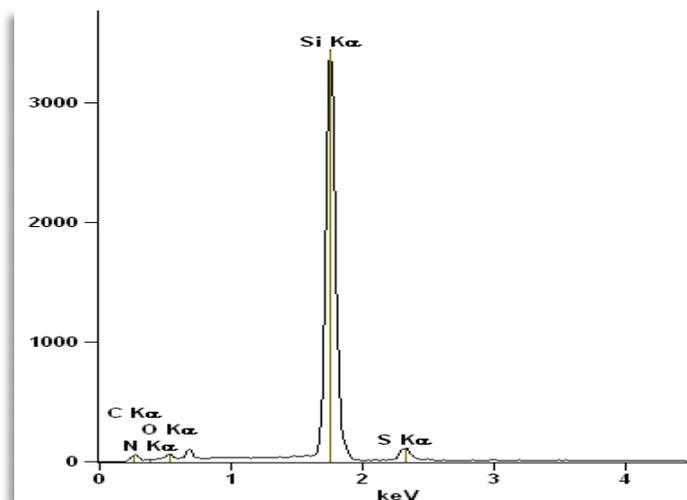


Figure IV.24: Spectre EDX de la surface SiNW oxydée/APTEMS/PTh.

IV.4.6. Angle de contact:

Les mesures ont été réalisées sur plusieurs surfaces pour s'affranchir des problèmes de reproductibilité.

- **Valeurs des angles de contacts avant et après fonctionnalisation**

Tableau III.1 : Valeurs des angles de contact à chaque fonctionnalisation de surface.

	SiNW	SiNW moins long	SiNW oxydé	SiNW oxydé/PTh	SiNW oxydé/APTES	SiNW oxydé/APTES/ PTh	SiNW/PTh
Angle de contact (°)	120,5 (a)	93 (b)	2 (c)	94 (d)	24 (e)	130 (f)	140 (g)

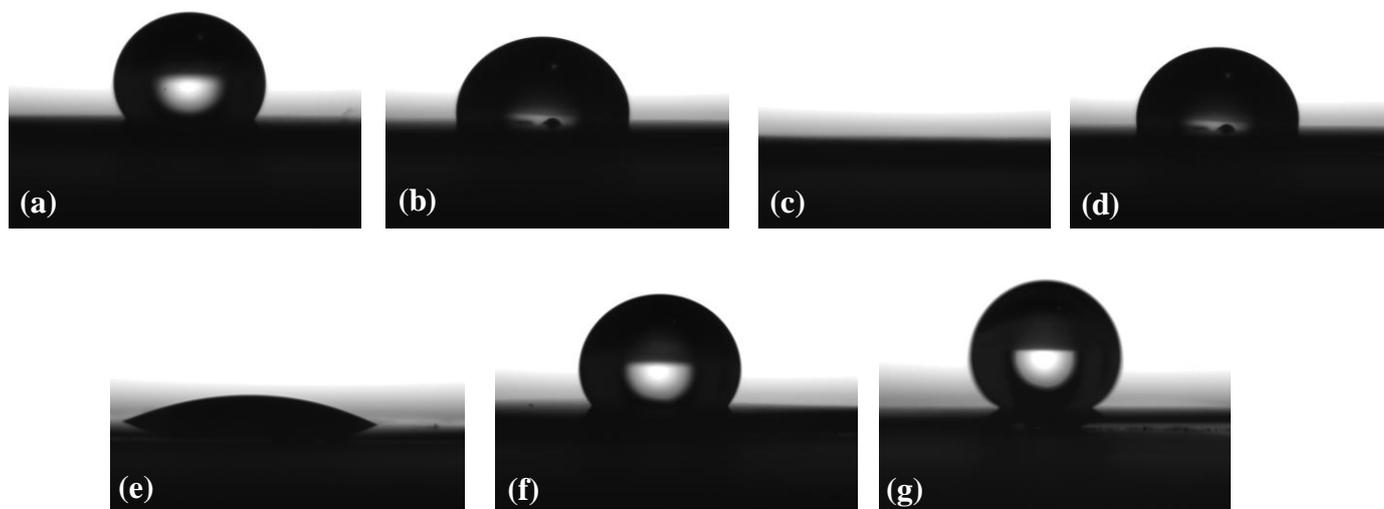


Figure IV.25: Image de la goutte d'eau déposée sur des surfaces différentes.

Le point commun entre toutes ces surfaces est leur rugosité et leur chimie de surface. Leur double structure micrométrique et nanométrique limite l'infiltration du liquide et repousse la goutte qui, afin de minimiser son énergie, forme une perle liquide à la surface. La surface SiNW/PTh présente une valeur élevée, on parle alors de superhydrophobicité. Ce terme s'emploie lorsque l'angle de contact apparent d'une goutte d'eau sur une surface approche 160° . Ces résultats coïncident bien avec ce qui a été trouvé dans la littérature [15]. De plus, on voit bien que malgré la rugosité de surface des SiNW, il n'y a pas d'effet de superhydrophobicité lorsque la terminaison chimique de surface est SiO_2 .

IV.5. Électrodétection du para-nitrophénol :

L'électrodétection a été réalisée dans les mêmes milieux et les mêmes conditions que pour les structures à base de SiP.

IV.5.1. Electrodétection du para-nitrophenol dans du PBS :

IV.5.1.1. Electrodétection du para-nitrophénol utilisant la structure SiNW /PTh:

La figure IV.26, représente les voltamogrammes cycliques de l'électrodétection du p-Nph à différentes concentrations de $3 \cdot 10^{-4} \text{M}$ à $1,5 \cdot 10^{-8} \text{M}$. Les VCs sont enregistrés à température ambiante avec une gamme de potentiel allant de -1 à 2V et une vitesse de balayage de 50mv/s. Ces voltamogrammes présentent un pic anodique à -0,118V et un pic cathodique à -0,175V [16] alors que la structure ne présente aucune sensibilité dans la solution PBS.

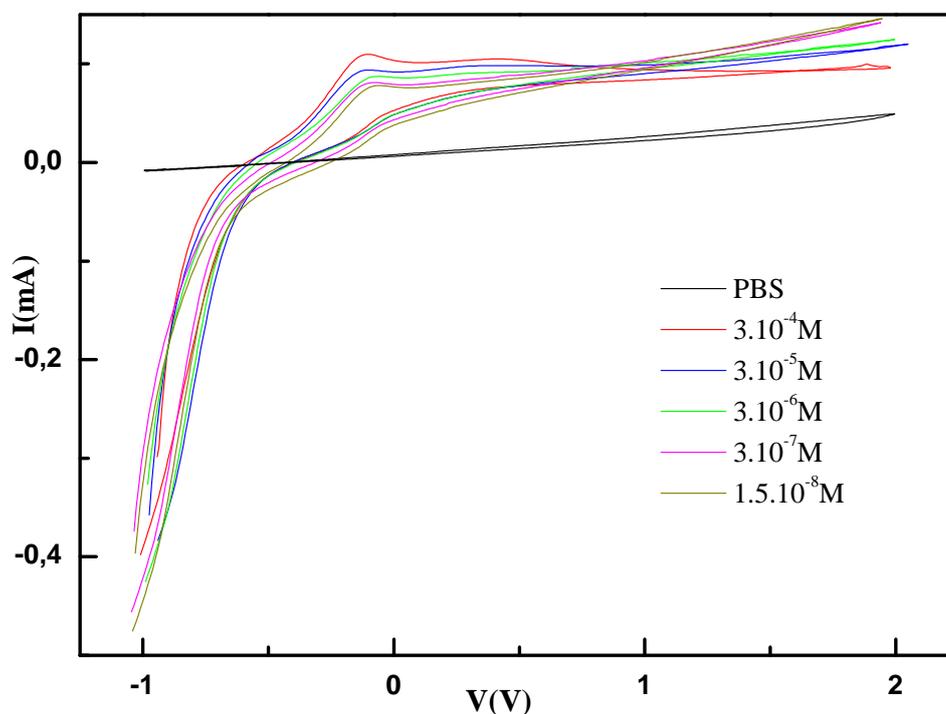


Figure IV.26: Les VCs de l'électrodétection du p-NPh à différentes concentration utilisant la structure SiNW/PTh dans du PBS.

Afin d'explorer la surface pendant et après l'électrodétection du p-NPh dans du PBS, des images MEB ont été collectées après avoir appliqué un VC de -1V à -0,12V pour des concentrations de $3.10^{-4}M$ et de $1,5.10^{-8}M$. Les images montrent que le p-NPh reste en surface, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on applique un VC complet, c'est à dire -1V à 2V.

Les figures IV.27a et IV.27b montrent la présence en quantité importante de p-NPh sur les nanofils de silicium recouvert d'un film de PTh. Le p-NPh se dépose et se cumule majoritairement sur les bouquets de nanofils alors que pour une concentration quatre fois plus faible, le p-NPh se dépose d'une manière éparpillée sur la surface, il s'accroche sur les bouts des nanofils (pas principalement sur les bouquets) et il ne se cumule pas, on le retrouve même tout au long du nanofils (figures IV.27c, IV.27d, IV.27e et IV.27f).

Après l'électrodétection on retrouve une surface nette sans p-NPh, et cela, pour toute la gamme de concentration de $3.10^{-4}M$ à $1,5.10^{-8}M$. Même les gros bouquets formés lors de l'électrodétection de concentration de $3.10^{-4}M$ p-NPh reprennent leur place, ce qui montre bien la bonne mobilité des nanofils (figure IV.28).

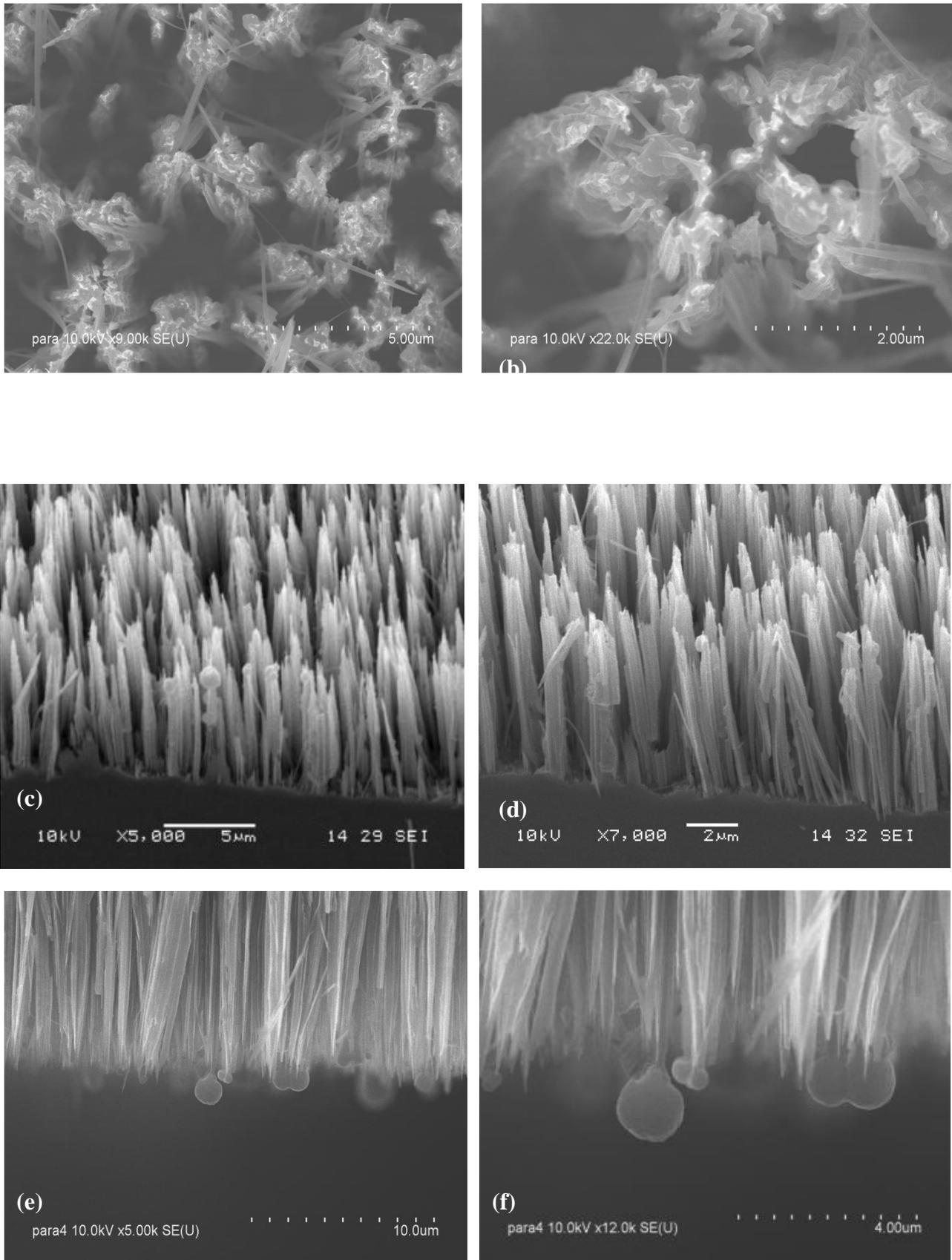


Figure IV.27: Images MEB de la surface SiNW/PTh durant l'électrodétection du p-NPh, à $-0.12V$ pour $3.10^{-4}M$ de p-NPh (a) et (b) et pour $1.5.10^{-8}M$ p-NPh (c), (d), (e) et (f).

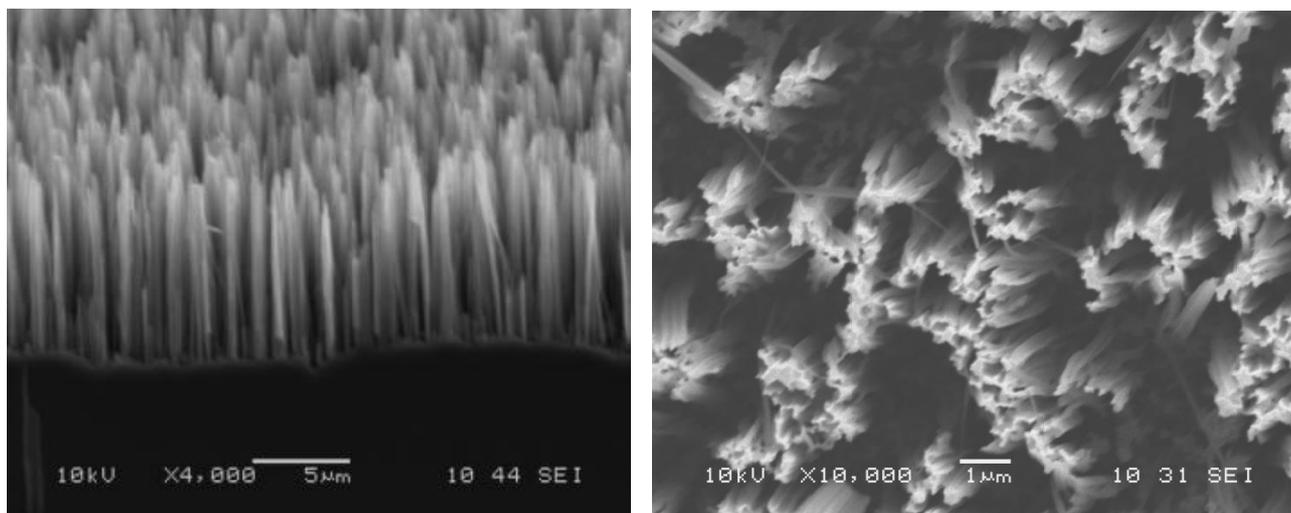


Figure IV.28: Images MEB de la surface SiNW/PTh après l'électrodétection du p-NPh.

IV.5.1.2. Electrodétection du para-nitrophénol utilisant la structure SiNW oxydé/PTh:

L'électrodétection du p-NPh en utilisant la structure à base de nanofils oxydés ne montre aucun pic de détection (ni pic d'oxydation, ni pic de réduction, figure IV.29), et cela, même en balayant une large gamme de potentiel de -1V à 10V (figure IV.30) et avec une vitesse de 20mV/s. Ces résultats sont dus à l'oxydation des nanofils qui les rend très résistants.

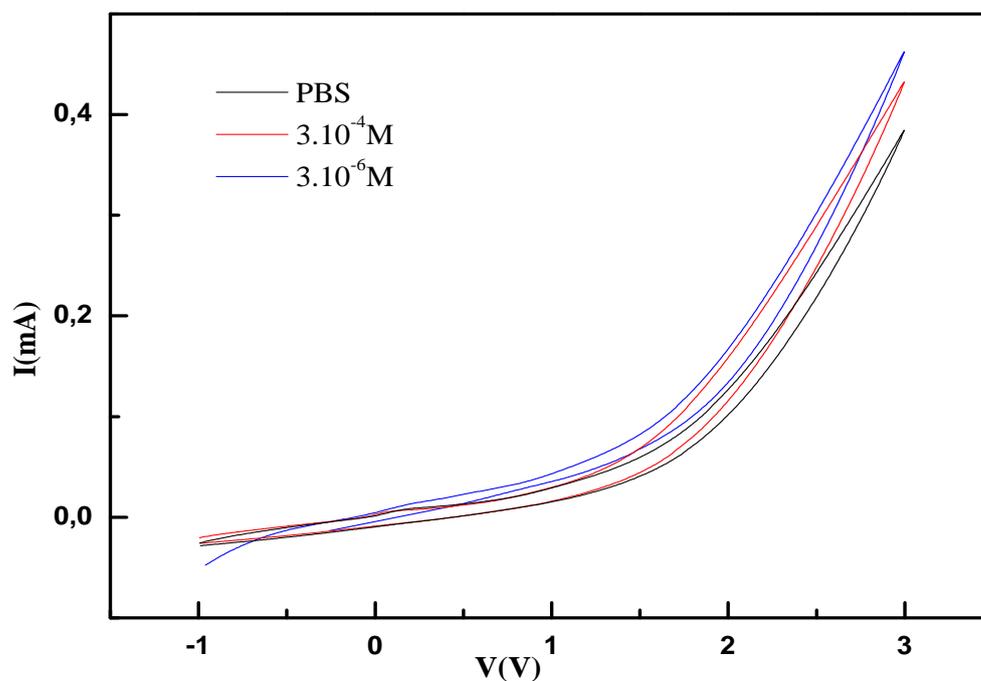


Figure IV.29: Les VC de l'électrodétection du p-NPh en utilisant la structure SiNW oxydé/PTh dans du PBS sous une vitesse de balayage de 50mV/s.

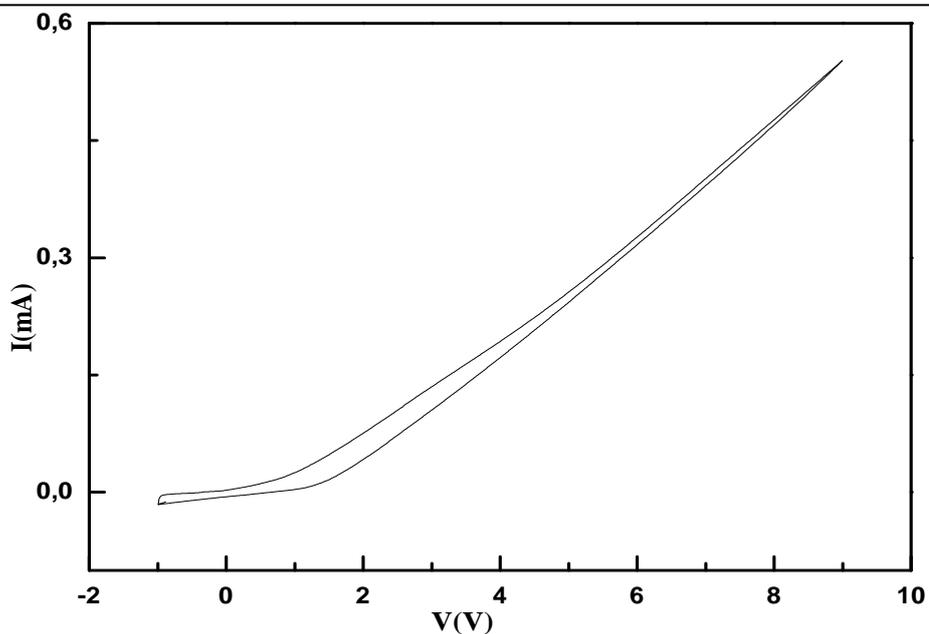


Figure IV.30: VC de l'électrodétection du p-Nph en utilisant la structure SiNW oxydé/PTh dans du PBS sous une vitesse de balayage de 20mV/s.

Des images des surfaces SiNW oxydées/PTh ont été collectées pendant le VC à des potentiels compris entre -0,3V et 0,5V, et après un VC complet. Les observations notées sont les mêmes: pas de présence de molécule p-NPh (figure IV.31).

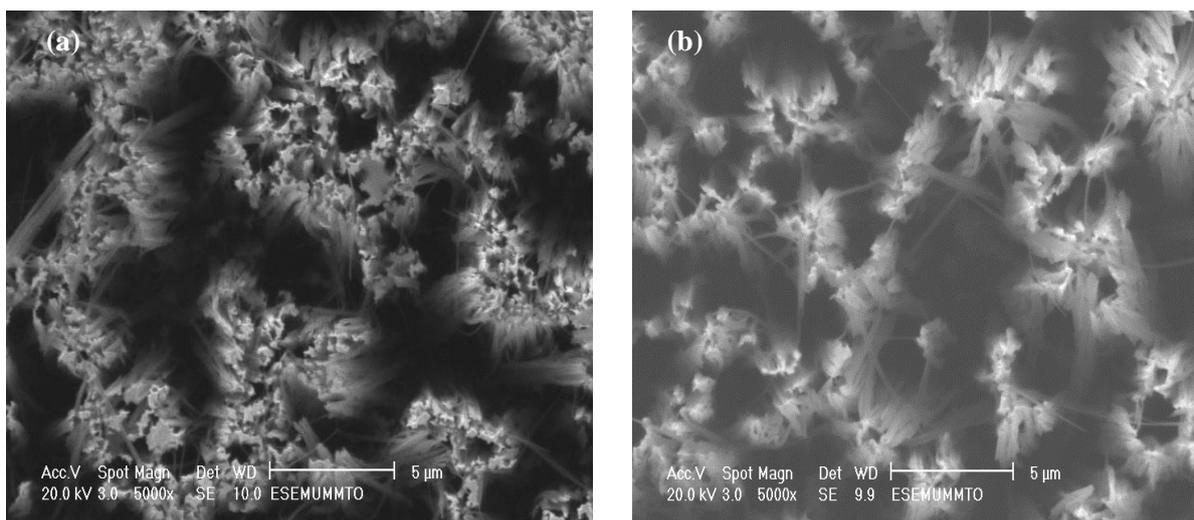


Figure IV.31: Images MEB de la surface SiNW oxydée/PTh : (a) pendant et (b) après l'électrodétection du p-NPh.

La structure SiNW oxydé/PTh n'est donc pas adéquate pour détecter le p-NPh.

IV.5.1.3. Electrodection du para-nitrophénol en utilisant la structure SiNW oxydé/APTEMS/PTh:

Les voltamogrammes cycliques de l'électrodection du p-Nph à différentes concentrations allant de $3.10^{-4}M$ à $3.10^{-7}M$ sont présentés sur la figure IV.32. Les VC sont enregistrés à température ambiante sous les mêmes conditions que précédemment.

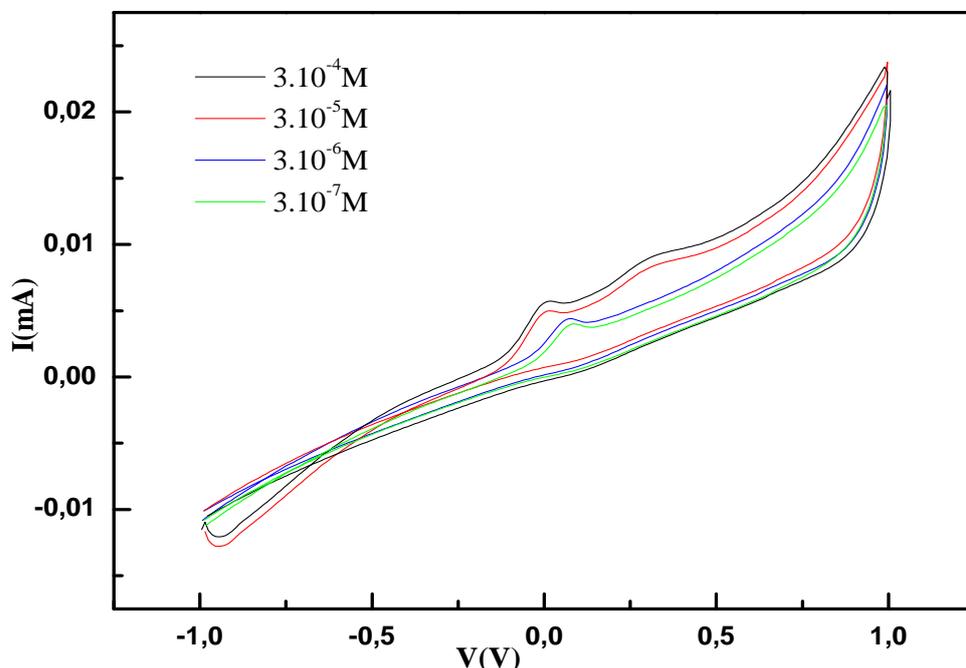


Figure IV.32: Les VC de l'électrodection du p-Nph en utilisant la structure SiNW oxydé/APTEMS/PTh dans du PBS.

Les deux premiers VC en présence de $3.10^{-4}M$ et de $3.10^{-5}M$ de p-NPh dans du PBS présentent deux pics anodiques à 0,007V et à 0,31V et un pic de réduction à 0,93V alors que pour des concentrations inférieures à $3.10^{-5}M$, les VC ne présentent qu'un seul pic d'oxydation noté à 0,073V. Le VC de l'électrodection d'une concentration de $3.10^{-8}M$ est le même que celui obtenu pour une concentration de $3.10^{-7}M$ de p-NPh.

Le décalage de la valeur du potentiel de détection d'une concentration à une autre est probablement dû à un changement d'état de surface. Deux explications possibles peuvent traduire ce phénomène : des molécules de p-NPh sont restées en surface ou bien, il y a eu réaction entre la surface oxydée/APTEMS/PTh et le polluant. Cette réaction peut être expliquée par des liaisons établies entre l'hydroxyde du p-NPh et l'amine de l'APTEMS [17] qui n'a pas été recouverte de PTh à cause de l'encombrement stérique créé par la chaîne du polymère ou encore de l'oligomère (schéma IV.1).

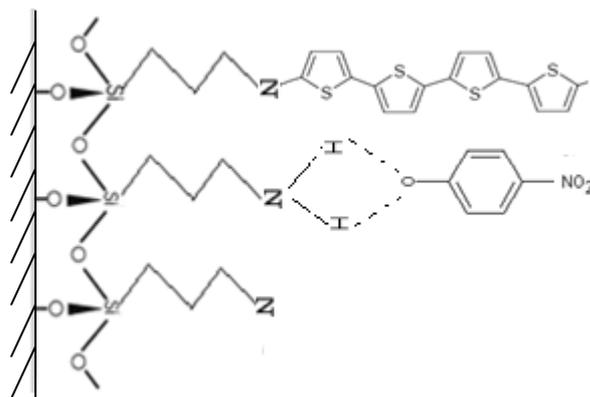


Schéma IV.1: réaction du P-NPh avec l'amine de l'APTEMS.

Effectivement, on observe sur les surfaces SiNW oxydées/APTEMS/PTh, après électrodétection du polluant, des résidus de p-NPh présents sur les bouquets des nanofils mais aussi entre les bouquets (figure IV.33).

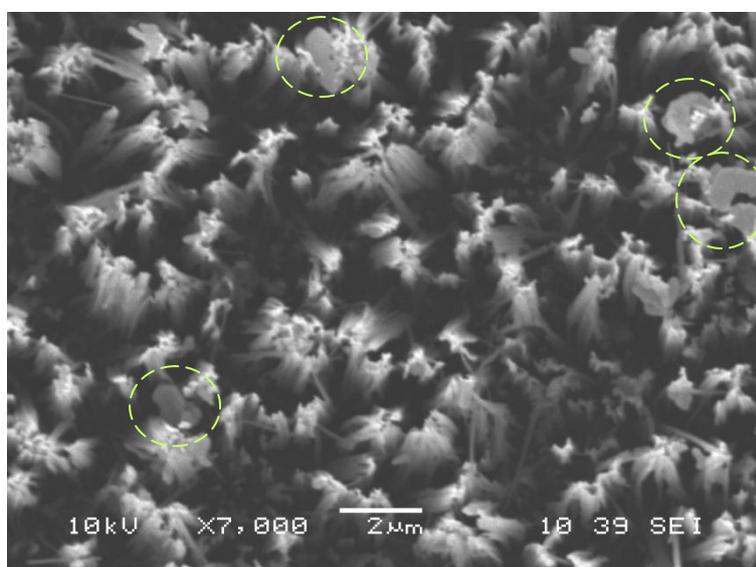


Figure IV.33: Images MEB de la surface SiNW oxydée/APTEMS/PTh après l'électrodétection de p-NPh.

Ces résidus de polluants restent en surface, ce qui peut expliquer le décalage de la valeur du potentiel d'oxydation, mais aussi la raison pour laquelle le VC reste inchangé après une concentration du polluant de $3 \cdot 10^{-7} \text{M}$. Les molécules de p-NPh se cumulent en surface en réagissant avec l'amine libre de l'APTEMS. La disparition du pic de réduction pour des concentrations inférieures à $3 \cdot 10^{-5} \text{M}$ reste inexpliquée.

Les capteurs hybrides de type SiNW oxydé/APTEMS/PTh ne peuvent pas être utilisés pour détecter le p-NPh dans du PBS, pour cause de réaction de l'APTEMS avec le p-NPh.

IV.5.1.3. Calibration du capteur hybride SiNW/PTh :

Le tracé de l'intensité des pics de détection en fonction des concentrations du p-NPh présente un bon fit linéaire avec une équation de $y = 0,13726 x + 0,00795$ et un coefficient de régression de 0,9737 (figure IV. 34).

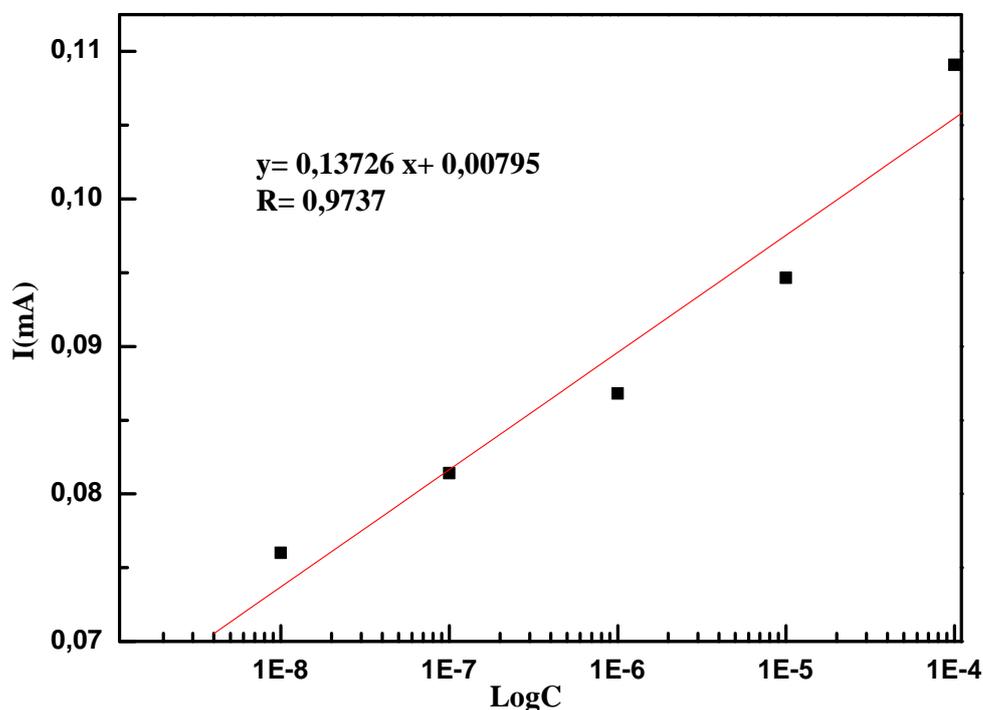


Figure IV.34: Tracé de l'intensité des pics anodiques en fonction des concentrations du p-NPh de la structure SiNW/PTh.

Etude en fonction de la vitesse de balayage:

L'étude de l'électrodétection à différentes vitesses de balayage (50-1000 mV/s) a également été réalisée. Les VCs enregistrés en utilisant la structure hybride SiNW/PTh sont présentés sur la figure IV.35. L'étude du comportement des VCs par rapport à la vitesse de balayage montre un comportement linéaire (figure IV.36) : $y = 0,0625 x + 0,00514$ avec un coefficient de régression de 0,98.

C'est donc un processus électrochimique en solution qui se produit (contrôlé par la diffusion des espèces à l'électrode), où le courant des pics est proportionnel à la racine carré de la vitesse de balayage [18]. Cette étude montre la possibilité d'utiliser le capteur SiNW/PTh dans d'autres milieux [19].

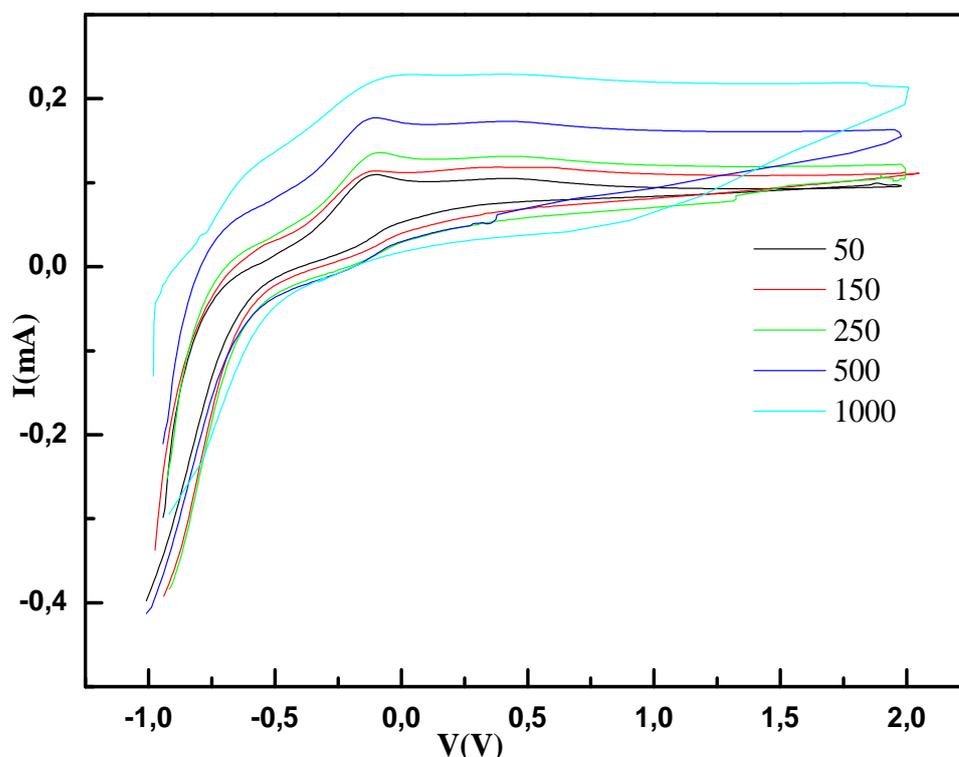


Figure IV.35: Les voltammogrammes cycliques de l'électrodétection du p-Nph pour différentes vitesses de balayage en utilisant la structure SiNW/PTh dans du PBS

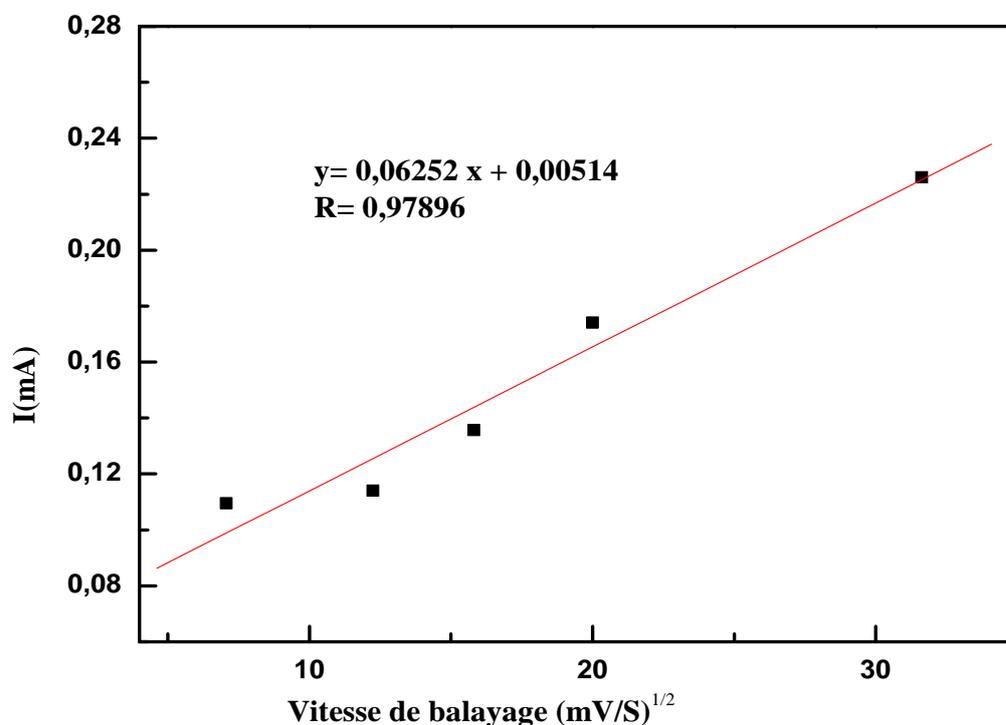


Figure IV.36: Tracé de l'intensité de courant des pics anodiques en fonction de la racine vitesse de balayage.

De ce fait, nous avons testé nos structures dans une solution composée d'eau désionisée et de p-Nph, dans une solution composée d'eau du robinet et de p-Nph et dans une solution d'acide et de p-Nph.

IV.5.2.Électrodétection du para-nitrophenol dans l'eau désionisée:

c- Structure SiNW/PTh :

Les VC's sont enregistrés dans les mêmes conditions que dans le milieu PBS. Les concentrations du p-Nph ont été variées de $3.10^{-4}M$ à $1,5.10^{-8}M$.

La structure ne présente aucune sensibilité dans l'eau D.I (à l'intérieur de la figure IV.37). Les VC's, en présence du p-NPh dans l'eau D.I, présentent un pic d'oxydation à $-0,115V$ et un pic de réduction à $-0,068V$. Ces valeurs sont proches de celles relevées dans le milieu PBS.

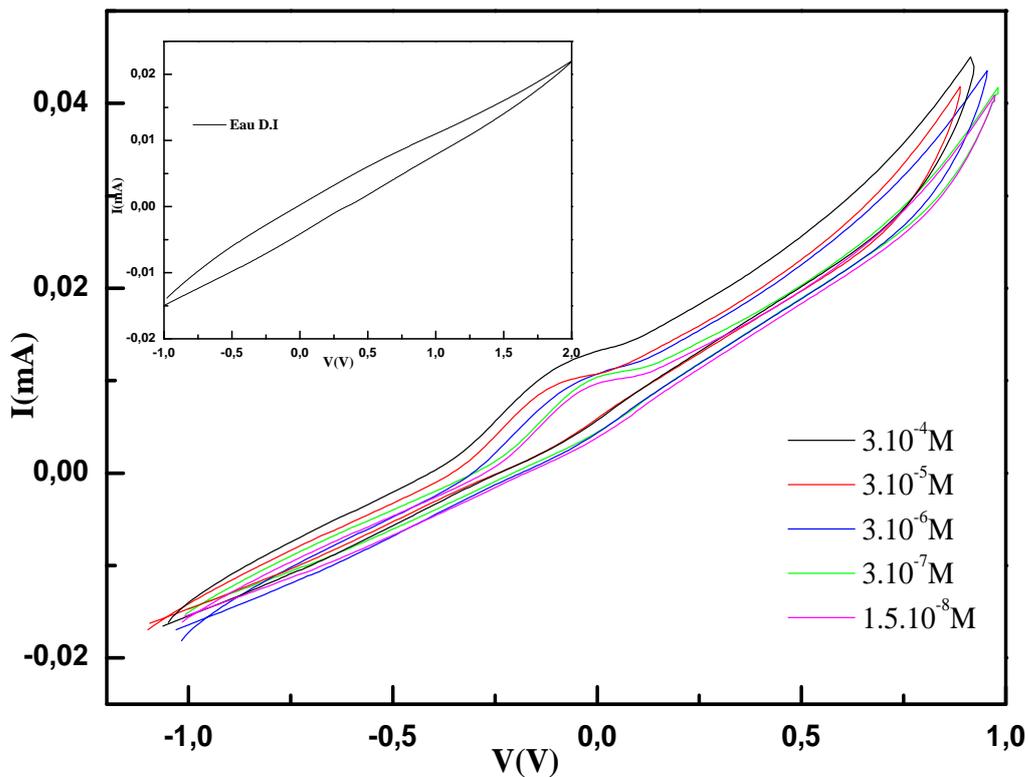


Figure IV.37: Les VC's de l'électrodétection du p-Nph utilisant la structure SiNW /PTh dans l'eau D.I.

La figure IV.38 présente le tracé de l'intensité du courant des pics anodiques en fonction des concentrations du p-Nph. Le fit linéaire n'est pas satisfaisant le coefficient de régression est très faible 0,76, ce qui indique une mauvaise calibration de la structure SiNW/PTh dans de l'eau D.I.

La valeur du potentiel du pic d'oxydation est légèrement décalée pour chaque concentration, bien que les images MEB de la surface SiNW/PTh après l'électrodétection du p-NPh ne montrent aucune trace de ce dernier (figure IV.39).

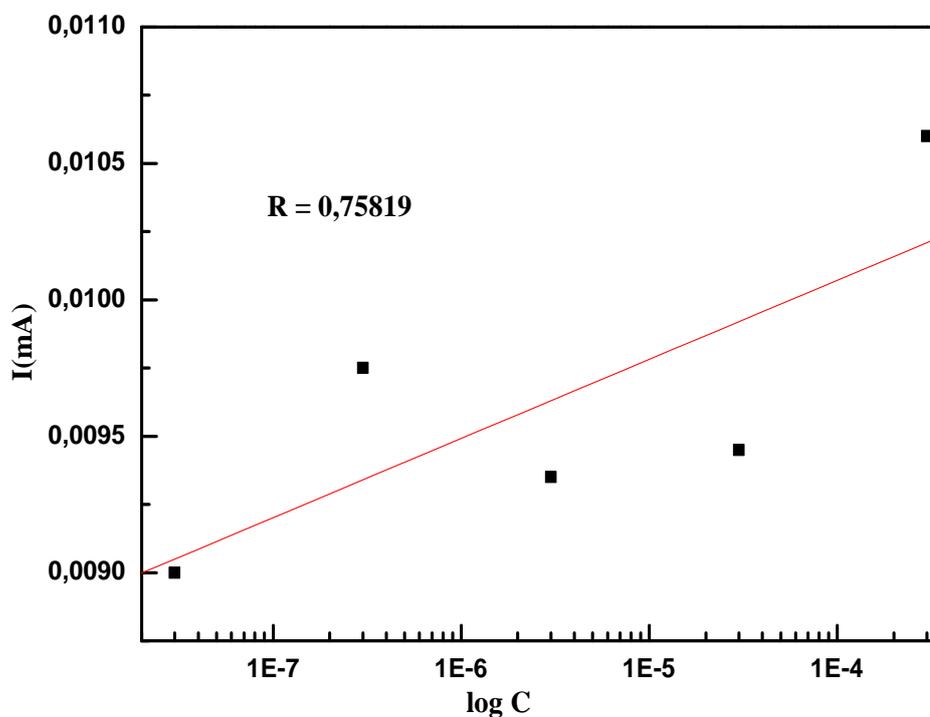


Figure IV.38: Tracé de l'intensité du courant des pics anodiques en fonction des concentrations du p-Nph en utilisant la structure SiNW /PTh.

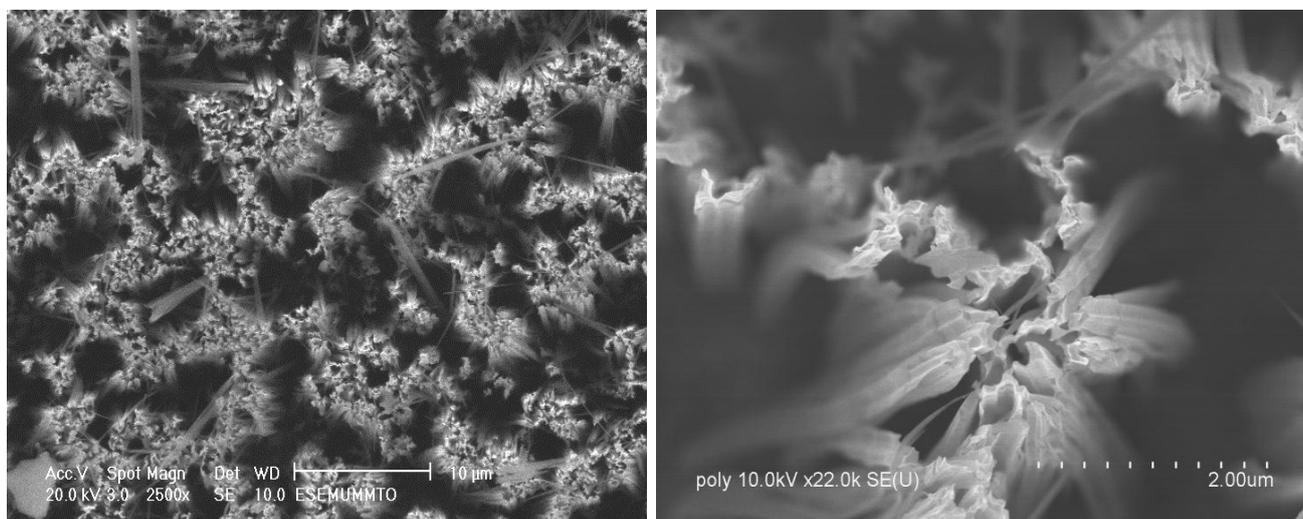


Figure IV.39: Images MEB de la surface SiNW /PTh après l'électrodétection du p-NPh dans de l'eau D.I.

La structure SiNW /PTh ne peut être utilisée comme capteur de p-NPh dans de l'eau D.I.

d- Structure SiNW oxydé/PTh:

Les VC de l'électrodétection du p-NPh en utilisant la structure SiNW oxydé/PTh sont représentés sur la figure IV.40.

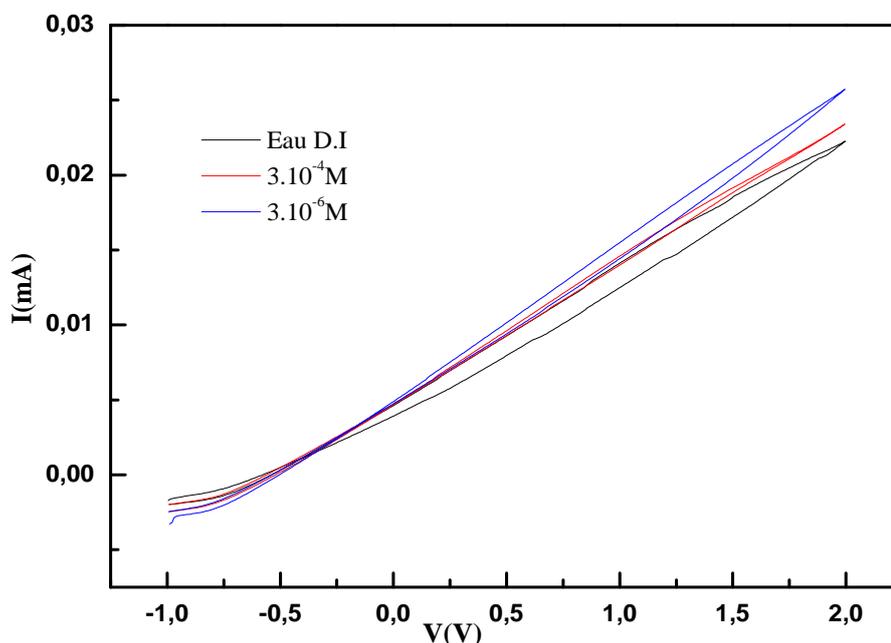


Figure IV.40: Les VC de l'électrodétection du p-NPh en utilisant la structure SiNW oxydé/PTh dans de l'eau D.I.

Aucune réaction d'oxydo-réduction du p-NPh n'est notée.

La surface ne montre pas de présence de polluants ou autres résidus (figure IV.41).

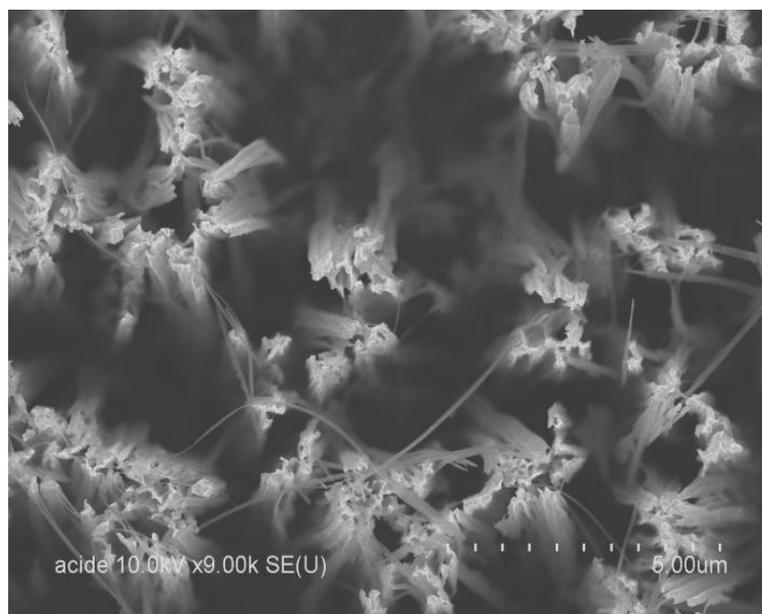


Figure IV.41: Images MEB de la surface SiNWoxydée /PTh après l'électrodétection du p-NPh dans de l'eau D.I.

La structure SiNW oxydé /PTh ne peut être utilisée comme détecteur de p-NPh dans de l'eau D.I.

e- Structure SiNW oxydé/APTMES/PTh:

Le VC de l'électrodétection d'une concentration de $3.10^{-4}M$ de p-NPh présente deux pics d'oxydation à 0,063V et à 1,15V (figure IV.42). Ces valeurs restent proches des valeurs trouvées lors de la détection dans du PBS. Cependant, la valeur du potentiel d'oxydation est déplacée jusqu'à 0,2V pour une concentration de $3.10^{-5}M$, au-delà de cette concentration les VCs ne montrent aucune sensibilité en présence du polluant. Ce qui est également important à noter, c'est qu'aucun pic de réduction n'est observé. Ce comportement peut s'expliquer par la réaction de l'amine libre en surface de l'APTEMS avec le p-NPh, ce qui bloque la détection par la suite. Ce phénomène est valable sur toute la gamme de concentration. C'est-à-dire, que l'électrodétection d'une concentration de $3.10^{-7}M$ de p-NPh montre la présence de deux pics d'oxydation, ensuite pour d'autres concentrations, aucune détection n'est observée. Ce comportement des VCs suggère que le p-NPh qui réagit avec l'amine reste en surface.

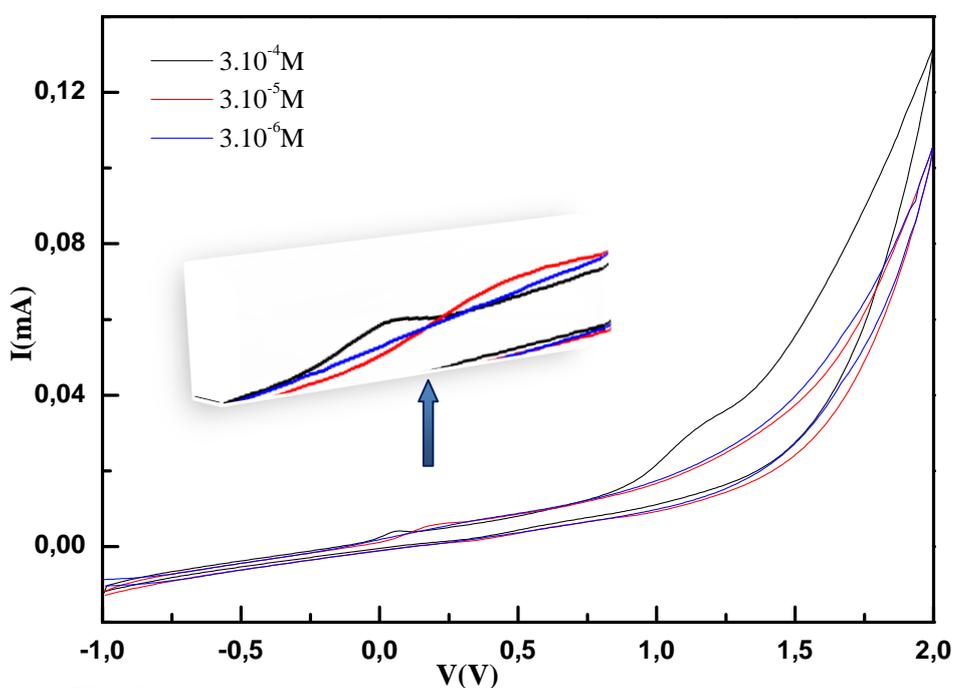


Figure IV.42: Les VCs de l'électrodétection du p-Nph utilisant la structure SiNW oxydé/APTEMS/PTh dans de l'eau D.I.

En effet, les images MEB de la surface SiNW oxydée/APTEMS/PTh après électrodétection du p-NPh dans de l'eau D.I montrent la présence du polluant (figure IV.43).

La structure SiNW oxydé/APTEMS/PTh ne peut être utilisée pour la détection du p-NPh dans de l'eau D.I.

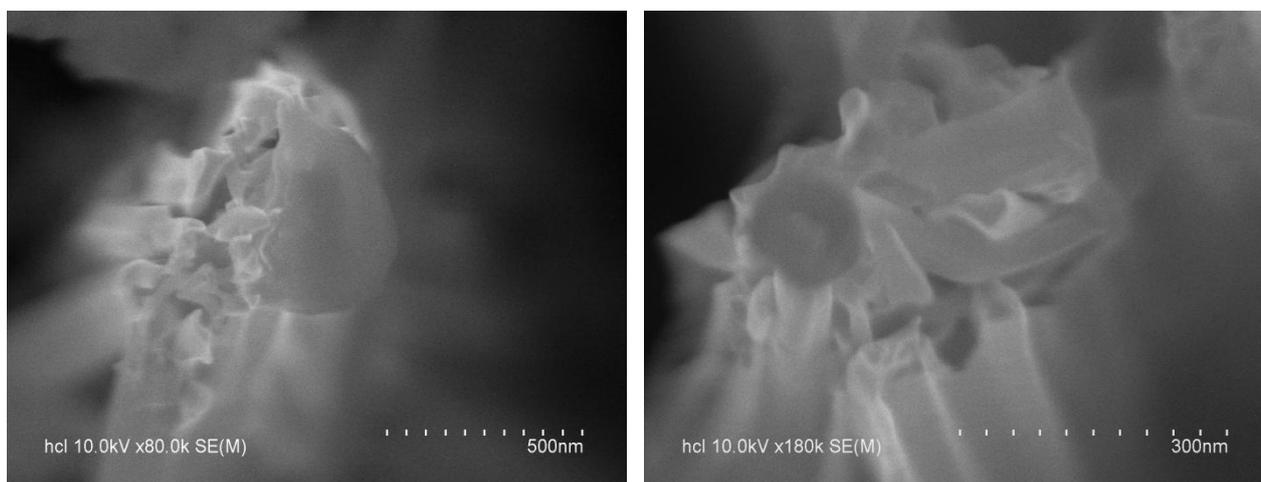


Figure IV.43: Images MEB de la surface SiNWoxydée/APTEMS/PTh après l'électrodétection du p-NPh dans de l'eau D.I.

IV.5.3.Électrodétection du para-nitrophenol dans de l'eau de robinet:

a- Structure SiNW/PTh :

La détection du p-NPh dans de l'eau de robinet est illustrée (figure IV.44) par l'apparition d'un épaulement à 0,73V pour des concentrations de $3.10^{-4}M$ à $3.10^{-5}M$. Ce pic est enregistré à 1,15V pour une concentration de $3.10^{-6}M$. Le changement de la valeur du potentiel s'explique par un changement d'état de surface. La réduction du p-NPh est observée à -0,33V. Pour des concentrations inférieures à $10^{-6}M$ les VCs ne présentent aucun pic d'oxydo-réduction.

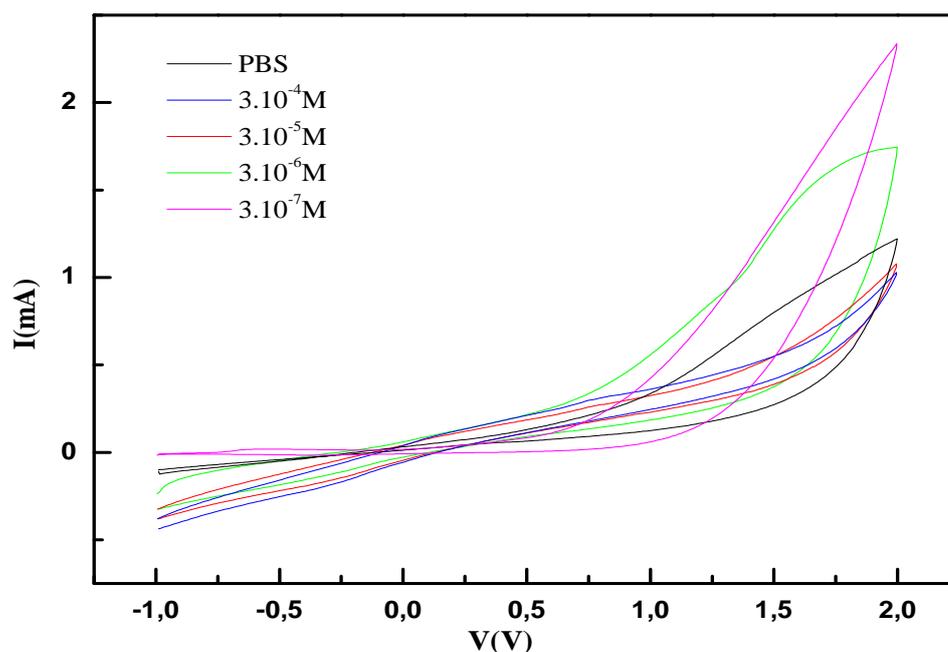


Figure IV.44: Les VCs de l'électrodétection du p-Nph en utilisant la structure SiNW /PTh dans de l'eau de robinet.

Les images MEB de plusieurs surfaces SiNW/PTh durant l'électrodétection d'une concentration de $3 \cdot 10^{-4} \text{M}$ de p-NPh montrent la présence d'une quantité importante de p-NPh fixé sur les bouquets des nanofils et des résidus inconnus déposés sur toute la surface (figure IV.45) ; après un VC complet, quelques résidus restent en surface.

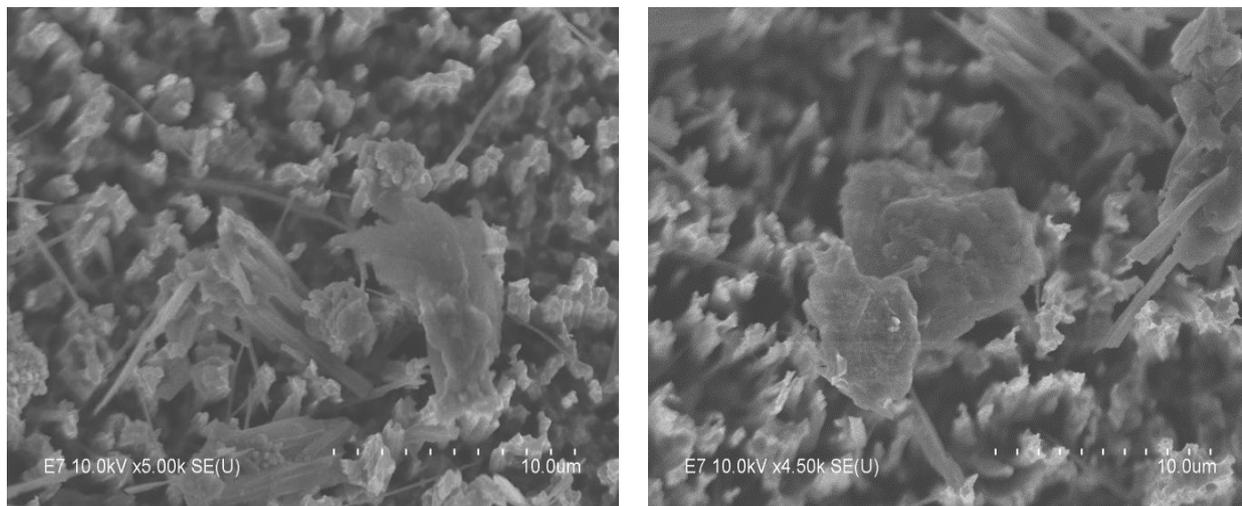


Figure IV.45: Images MEB de la surface SiNW/PTh durant l'électrodétection de $3 \cdot 10^{-4} \text{M}$ de p-NPh dans de l'eau de robinet.

La figure IV.46 représente l'image MEB de la surface SiNW/PTh après l'électrodétection de $3 \cdot 10^{-7} \text{M}$ de p-NPh dans l'eau de robinet. On observe des résidus qui ne ressemblent pas au p-NPh piégés par les bouquets de nanofils.

Les bouquets de nanofils peuvent montrer une sensibilité plus importante pour des éléments présents dans de l'eau de robinet que pour le p-NPh présent en quantité infime, empêchant la détection, ce qui pourrait expliquer l'absence de pic de détection pour de très faibles concentrations du polluant.

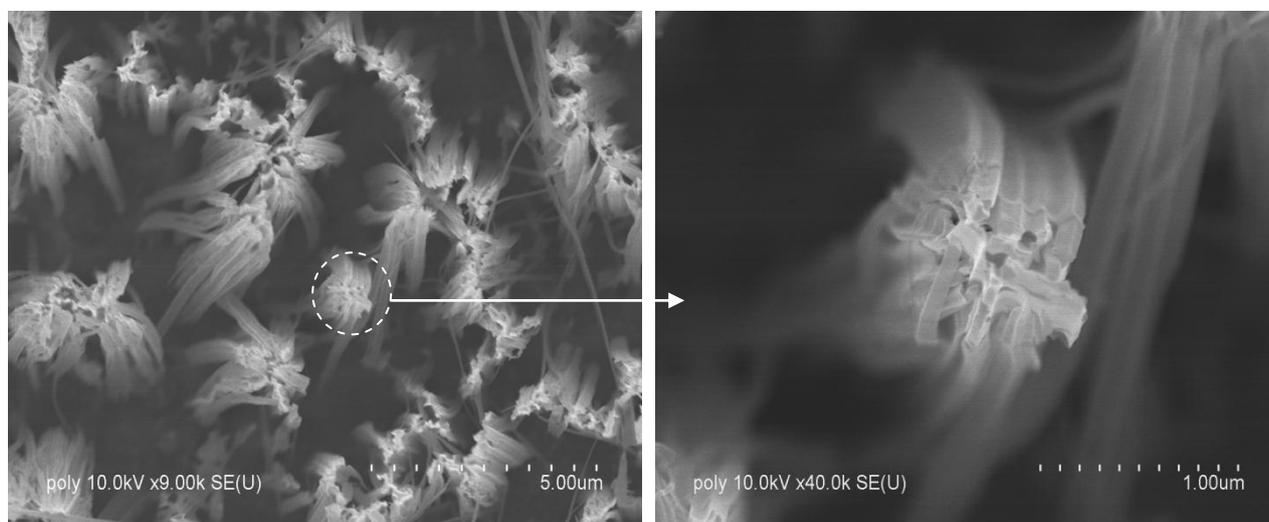


Figure IV.46: Images MEB de la surface SiNW/PTh après l'électrodétection de $3 \cdot 10^{-7} \text{M}$ de p-NPh dans l'eau de robinet.

b- Structure SiNW oxydé/PTh :

Les VC de l'électrodétection du p-NPh dans de l'eau de robinet en utilisant la structure SiNW oxydé/PTh ne sont pas reproductibles, on peut obtenir des VC sans aucun pic ou des VC croisés (figure IV.47).

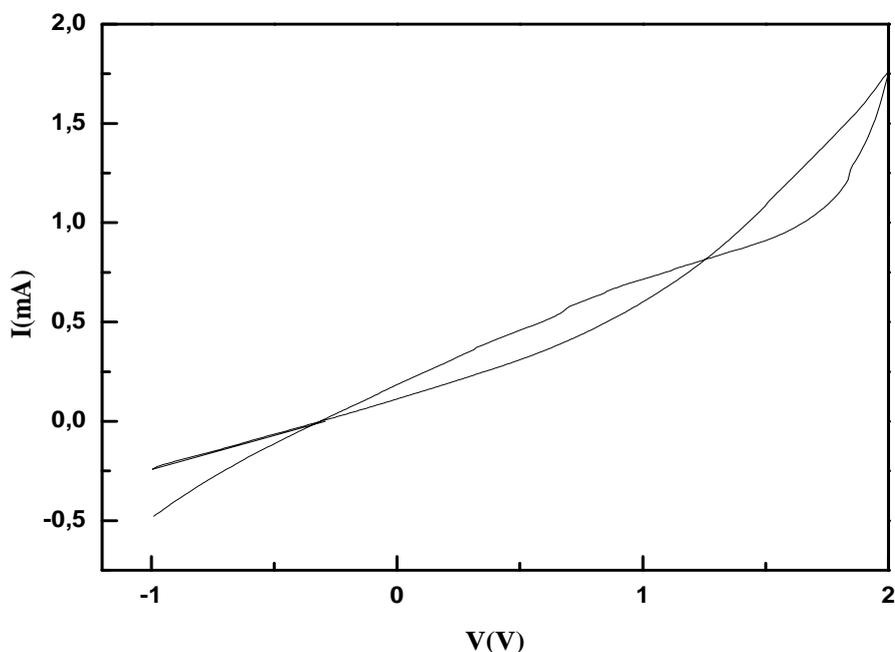


Figure IV.47: Les VC de l'électrodétection du p-NPh en utilisant la structure SiNW oxydé/PTh dans de l'eau de robinet.

Les images MEB de cette surface après électrodétection montrent un grand désordre de surface et un cumul de polluants et de résidus (figure IV.48).

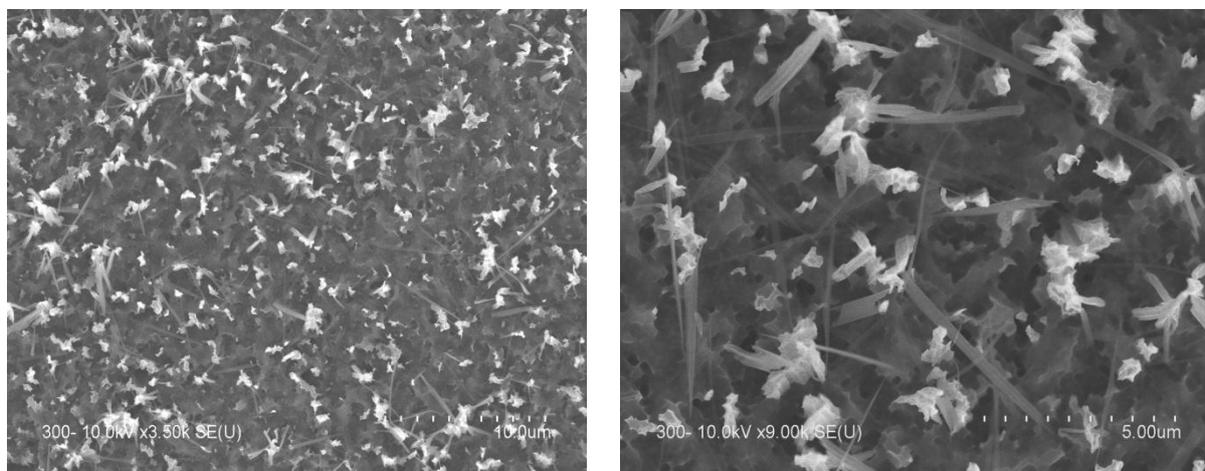


Figure IV.48: Images MEB de la surface SiNWoxydé/PTh après l'électrodétection de p-NPh dans de l'eau de robinet.

c- Structure SiNW oxydé/APTMES/PTh:

La figure IV.49 présente les VC de l'électrodétection du p-NPh en utilisant la structure SiNW oxydé/APTMES/PTh dans l'eau de robinet. Deux épaulements sont observés à 0,34V et à 1,15V qui représentent l'oxydation du p-NPh. Les VC sont identiques pour toute la gamme de concentration du p-NPh de $3.10^{-4}M$ à $3.10^{-8}M$ et aucun pic de réduction n'est observé. De ces résultats, on peut supposer que l'amine de l'APTEMS a réagi avec le p-NPh (schéma IV.1).

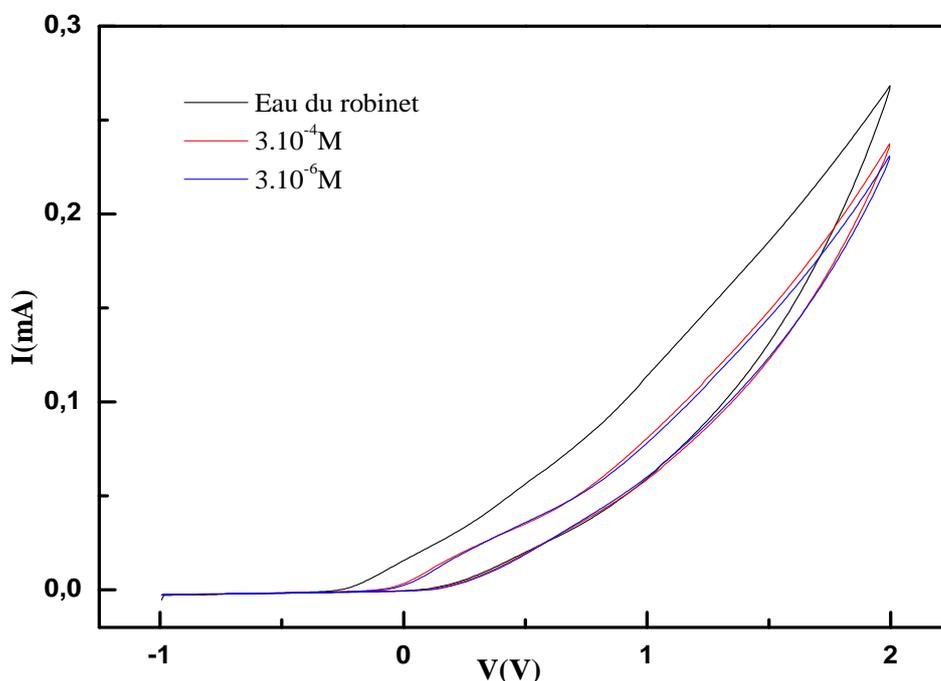


Figure IV.49: Les VC de l'électrodétection du p-NPh en utilisant la structure SiNW oxydé/APTEMS/PTh dans de l'eau de robinet.

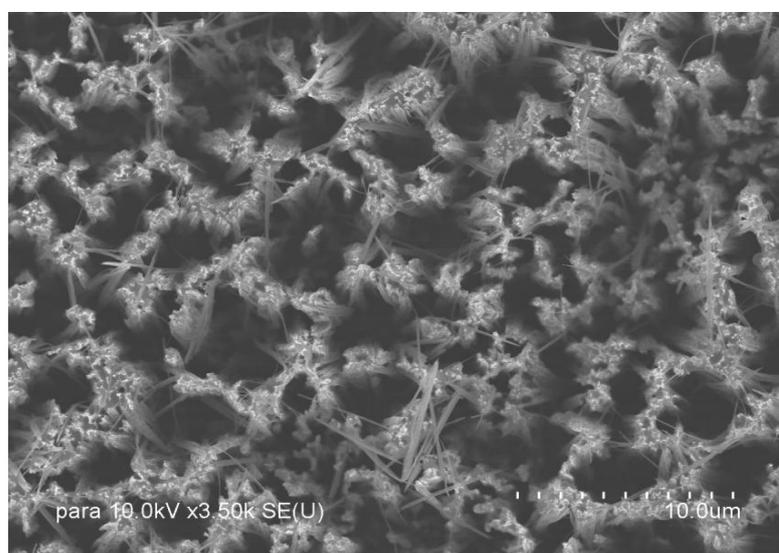


Figure IV.50: Image MEB de la surface SiNWoxydé/APTEMS/PTh après l'électrodétection de $3.10^{-6}M$ p-NPh dans l'eau de robinet.

L'image MEB de la surface SiNWoxydé/APTEMS/PTh après l'électrodétection de $3.10^{-6}M$ p-NPh dans de l'eau robinet (figure IV.50), montre la présence de polluant sur les bouquets de nanofils.

L'électrodétection du p-NPh ne peut être faite dans de l'eau de robinet.

IV.5.4. Electrodétection du para-nitrophenol dans une solution acide:

a- Structure SiNW/PTh :

L'électrodétection du p-Nph dans une solution acide composée d'une solution de (H_2O_2/H_2SO_4) en utilisant la structure SiNW/PTh est représentée sur la figure IV.51. Les VCs sont enregistrés dans les mêmes conditions que précédemment.

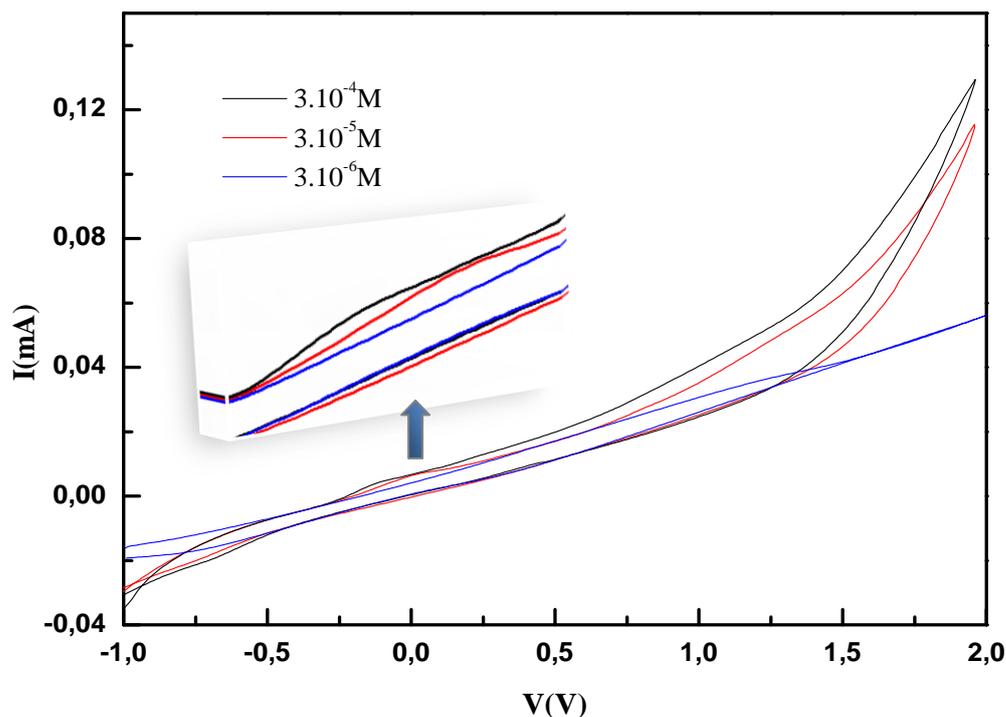


Figure IV.51: Les VCs de l'électrodétection du p-Nph en utilisant la structure SiNW /PTh dans une solution acide.

Le pic de détection apparaît à $-0,117V$ pour une concentration de $3.10^{-4}M$ et à $0,03V$ pour une concentration de $3.10^{-5}M$. Au-delà de cette dernière, aucun pic n'est observé. Le pic de réduction du p-NPh est noté à $-0,68V$.

Afin d'expliquer cette limitation de détection, des images MEB des surfaces SiNW /PTh ont été collectées après l'électrodétection de $3.10^{-4}M$, de $3.10^{-5}M$ et de $3.10^{-7}M$ de p-NPh.

La figure IV.52 montre des nanofils légèrement désordonnés mais pas de présence p-NPh cumulé en surface alors qu'après électrodétection d'une concentration de $3.10^{-5}M$ les bouts des bouquets de nanofils ou encore les nanofils sont plus pointus, même la couche du polymère n'apparaît pas. La figure IV.53b montre également une attaque de la surface. Ceci

signifie qu'il y a bien détection du polluant mais aussi une attaque de la surface SiNW/PTH tant que cette dernière reste exposée à un milieu acide.

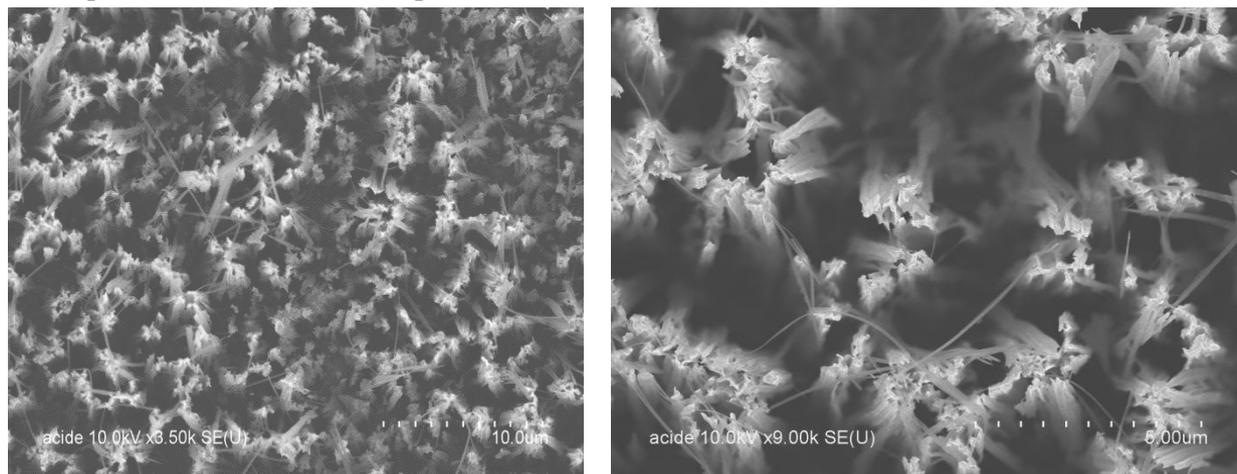


Figure IV.52: Images MEB de la surface SiNW /PTh après l'électrodétection de 3.10^{-4} M de p-NPh dans une solution acide.

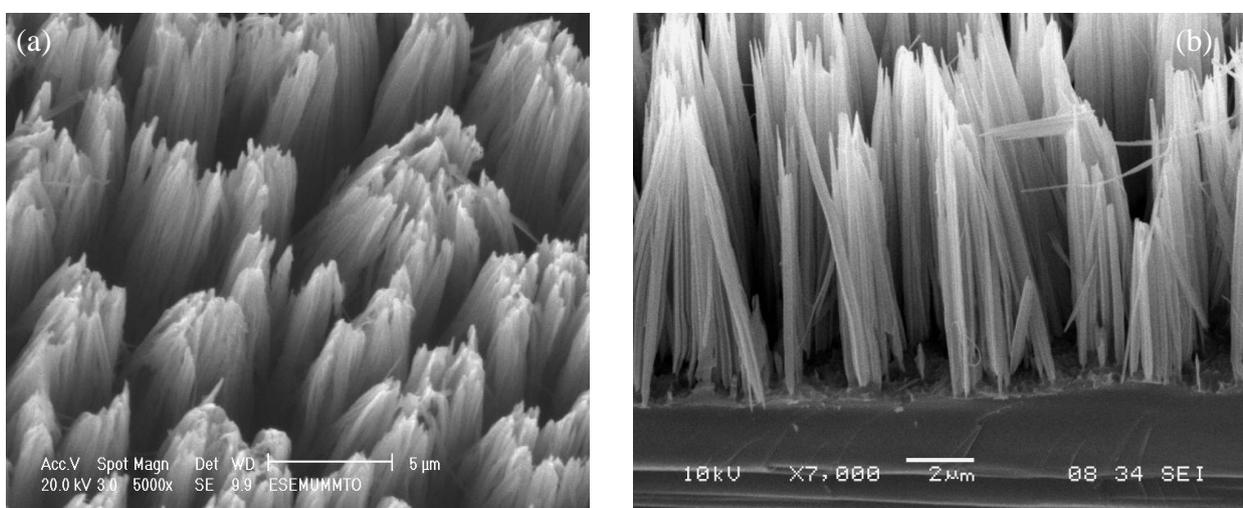


Figure IV.53: Images MEB de la surface SiNW /PTh après électrodétection de 3.10^{-5} M de p-NPh dans une solution acide: (a) vue en surface et (b) vue en section.

b- Structure SiNW oxydé/PTh :

Les VC de l'électrodétection de différentes concentrations de p-NPh dans une solution acide en utilisant la structure SiNW oxydé/PTh ne présentent aucun pic de type rédox (figure IV.54). Toutefois, les images MEB (figure IV.55) montrent deux phénomènes, une électrodéposition du polluant et une attaque de la surface par l'acide.

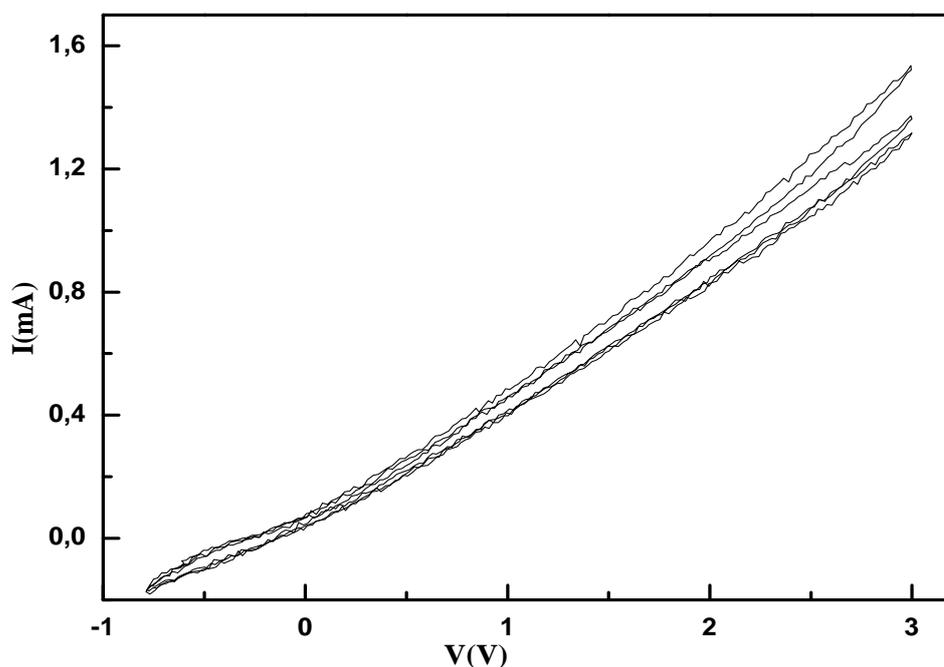


Figure IV.54: VCs de l'électrodétection du p-NPh en utilisant la structure SiNW oxydé/PTh dans une solution acide.

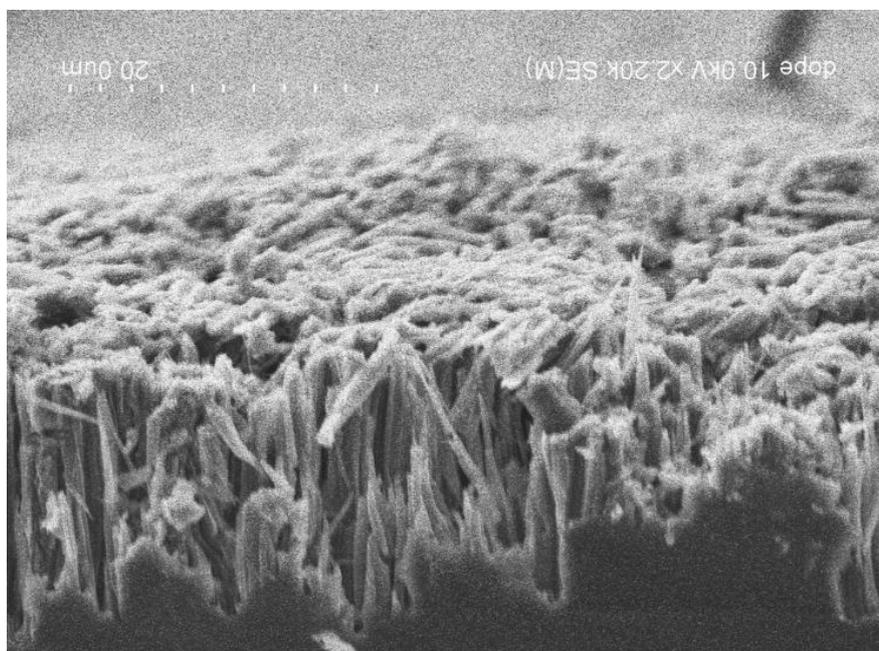


Figure IV.55: Image MEB de la surface SiNW oxydée/PTh après l'électrodétection du p-NPh dans une solution acide.

c- Structure SiNW oxydé/APTMES/PTh:

Les VCs de l'électrodétection du p-NPh en utilisant la structure SiNW oxydé/APTMES/PTh montrent deux pics d'oxydation à 0,302V et à 1,67V, mais aucun pic de réduction (figure IV.56). Ces valeurs nous rappellent celles trouvées pour les structures SiP

oxydés/APTEMS/PTh. Ce qui nous laisse supposer que c'est la couche APTEMS/PTh qui contribue au transfert de charge entre le polluant et les nanofils de silicium. Toutefois, l'absence du pic cathodique reste inexpliquée.

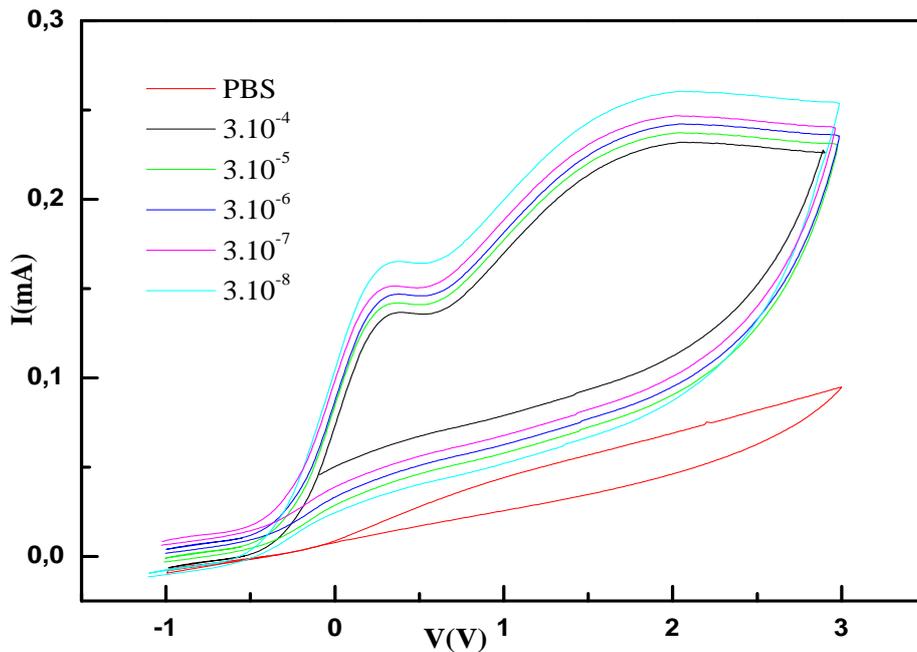


Figure IV.56: VCs de l'électrodétection du p-Nph en utilisant la structure SiNW oxydé/APTEMS/PTh dans une solution acide.

Les images MEB (figure IV.57) des surfaces SiNW oxydées/APTEMS/PTh, après électrodétection de plusieurs concentrations du polluant dans une solution acide, montrent la formation d'une couche qui épouse parfaitement toute la surface mais aussi à l'intérieur des des nanofils SiNW.

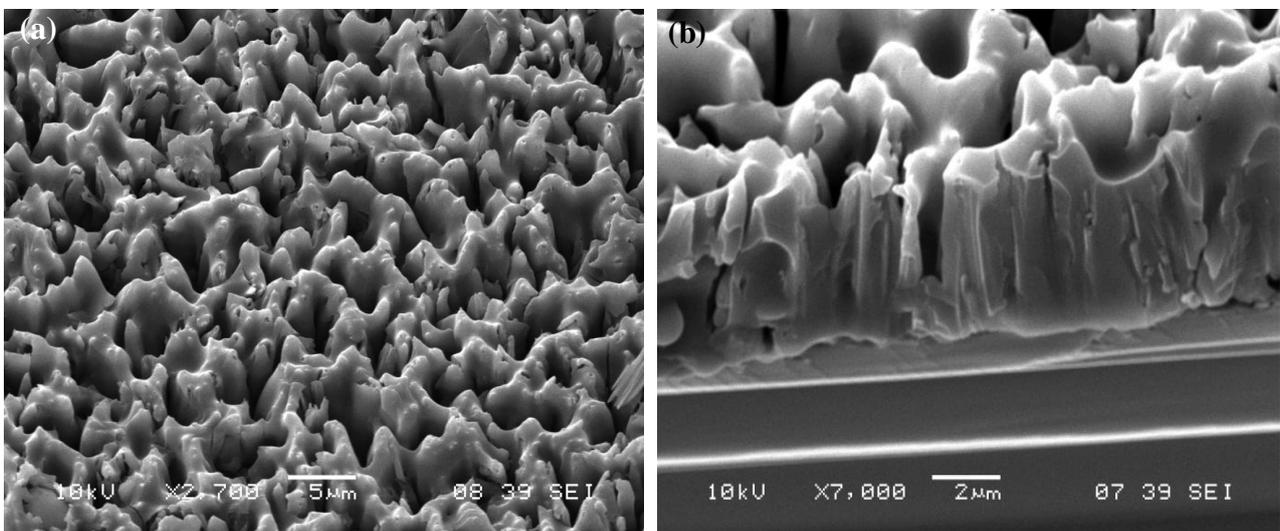


Figure IV.57: Images MEB de la surface SiNW oxydée/APTEMS/PTh après l'électrodétection du p-NPh dans une solution acide (a) vue en surface et (b) vue en coupe.

Après un temps de 7 mois et plusieurs utilisations de la structure, on observe un changement dans l'allure des bouquets, leurs extrémités deviennent plus pointues. Toutefois, la couche formée ne disparaît pas. Nous supposons que la formation de cette couche est le résultat d'une réaction entre la couche APTEMS/PTh, le p-NPh et l'acide en créant des liaisons intramoléculaires stables. La production de cette réaction peut traduire l'inexistence du pic cathodique.

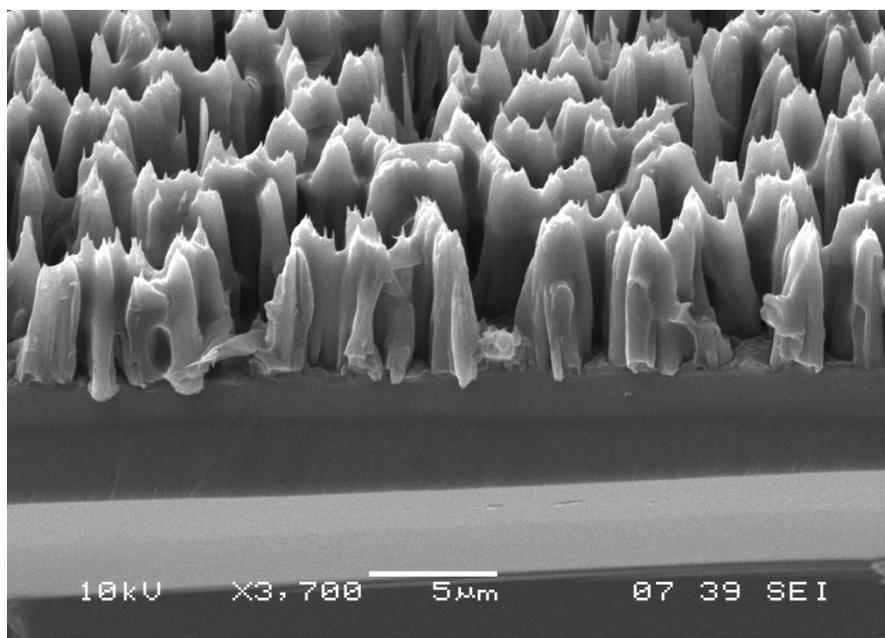


Figure IV.58: Image MEB de la surface SiNW oxydée/APTEMS/PTh après 7 mois d'utilisation de la structure.

IV.6. Stabilité des surfaces hybrides :

Les tests de stabilité de surface n'ont été effectués que pour la structure SiNW/PTh, vu que les autres structures ne donnent pas de bons résultats.

Des caractérisations par spectroscopie FTIR, MEB et voltamétrie cyclique de la surface ont été effectuées après 13 mois d'utilisation. Nous avons noté que:

- le spectre ATR-FTIR de la surface SiNW/PTh reste inchangé, pas d'apparition de nouvelles bandes de vibration (figure IV.59).
- les VCs présentent les mêmes valeurs de potentiel d'oxydo-réduction (figure IV.60).
- la morphologie de la surface reste inchangée (figure IV.61).

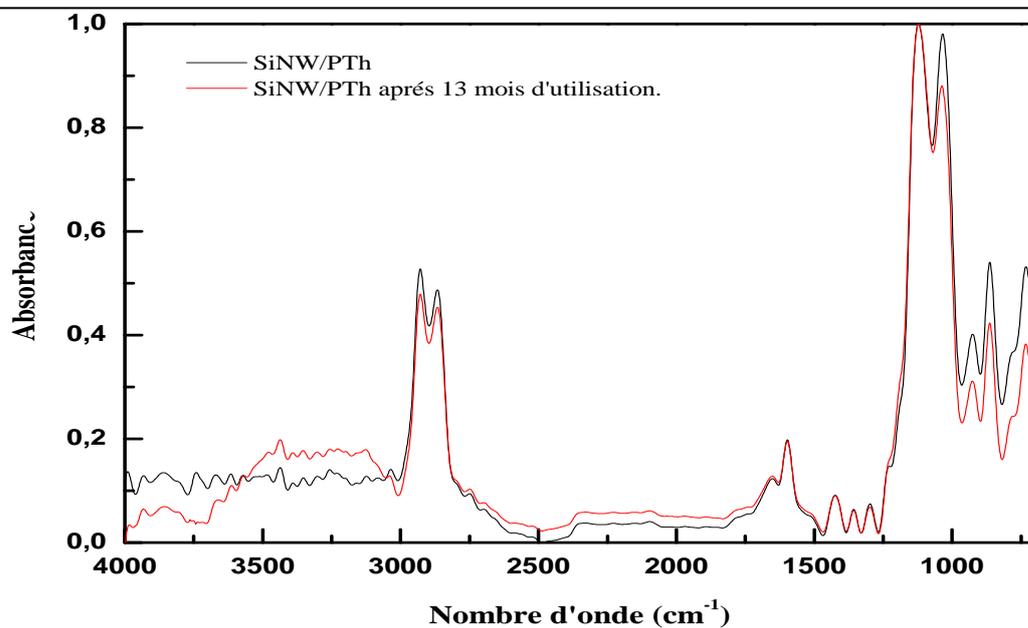


Figure IV.59: Spectre ATR-FTIR de SiNW/PTh (a) avant et (b) après 13 mois d'utilisation.

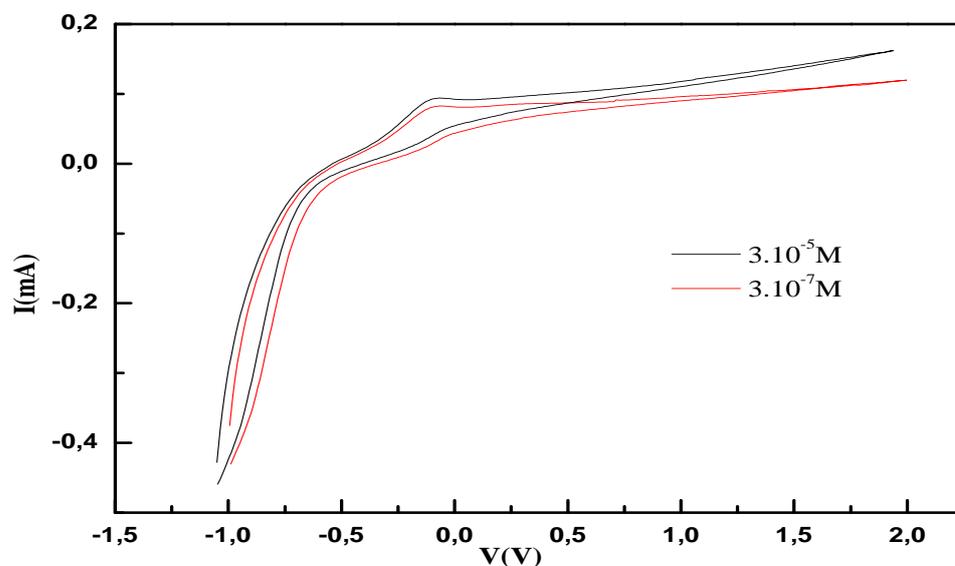


Figure IV.60: VCs de l'électrodétection du p-NPh en utilisant la structure SiNW/PTh dans du PBS après 13 mois d'utilisation.

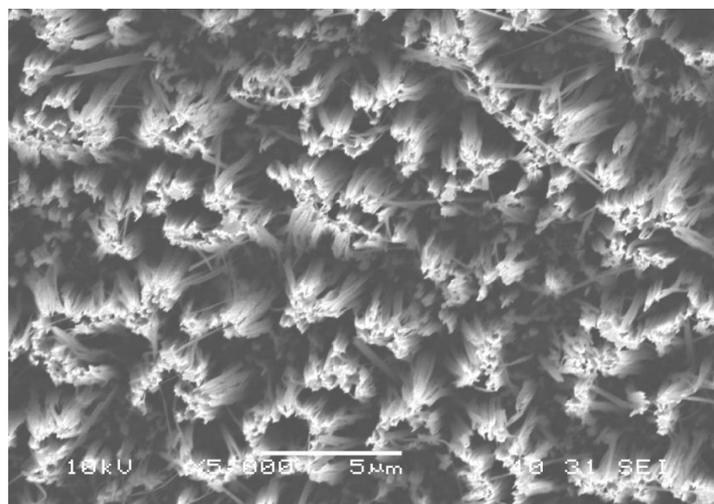


Figure IV.61: Image MEB de la surface SiNW/PTh après 13 mois d'utilisation.

La structure SiNW/PTh a été placée sous ultrasons sous à une vitesse maximale pendant 4h dans l'eau D.I. Le spectre ATR-FTIR (figure IV.62) montre :

- Une augmentation des bandes autour de 3400cm^{-1} , de 1124cm^{-1} , de 1225cm^{-1} et de 937cm^{-1} qui correspondent, respectivement, aux vibrations des liaisons Si-OH, Si-O, Si-O-C et Si-OH.
- L'apparition de bandes de vibration autour de 2300 cm^{-1} et de 1800 cm^{-1} qui correspondent, respectivement, aux vibrations du CO_2 et d' H_2O adsorbé en surface.

Ces bandes de vibrations montrent bien une oxydation excessive de la surface.

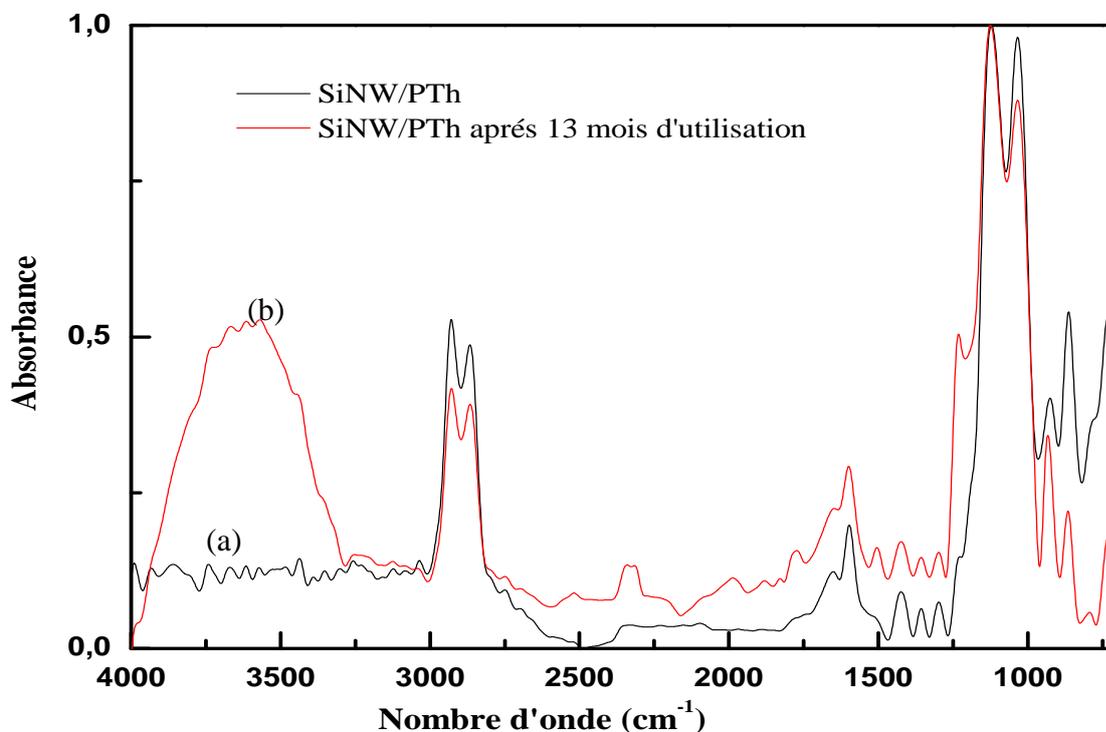


Figure IV.62: Spectre ATR-FTIR de SiNW/PTh (a) avant et (b) après passage sous ultrason.

Afin d'évaluer le comportement de la structure SiNW/PTh envers d'autres polluants communs au p-NPh, des VCs ont été enregistrés dans des solutions composées de PBS/ phénol et de PBS/ aniline.

IV.7. Électrodétection du phénol :

La figure IV.63 représente les VCs de l'électrodétection du phénol utilisant la structure hybride SiNW/PTh. Les VCs sont enregistrés dans un milieu PBS/phénol et sous une vitesse de balayage de 50 mV/s.

La sensibilité de la structure SiNW/PTh en présence de l'aniline est montrée par l'apparition de pic d'oxydation à -0,15V pour une concentration de 10^{-4}M . Ce potentiel décroît avec la concentration jusqu'à un potentiel de -0,3V, pour une concentration de 10^{-8}M . Le pic de réduction apparaît à -0,13V.

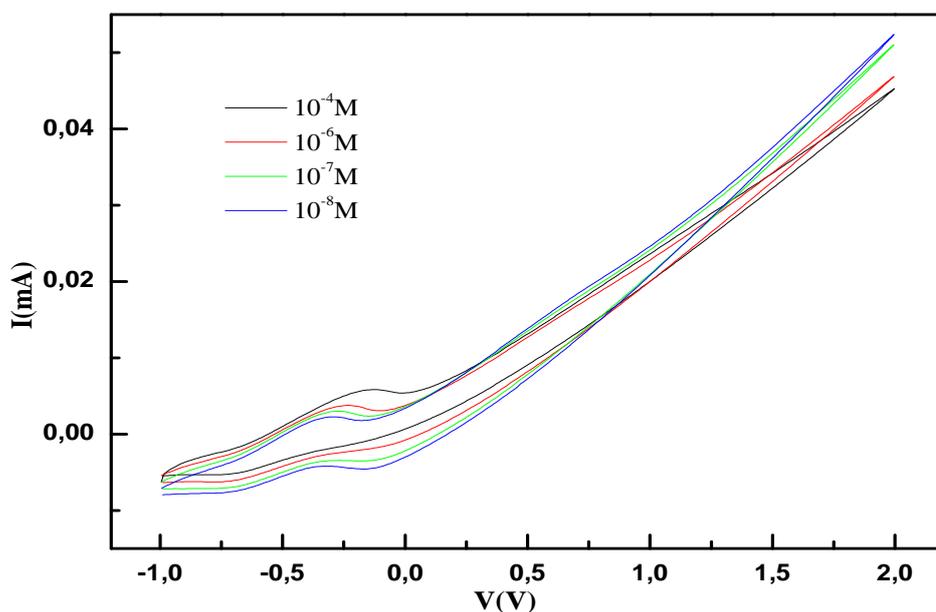


Figure IV.63: VCs de l'électrodétection du phénol en utilisant la structure SiNW/PTh dans du PBS.

La courbe de calibration (figure IV.64) montre que les concentrations de $10^{-4}M$ à $10^{-8}M$ obéissent à la fonction de la droite : $y = 0,0096 x + 9,536 \cdot 10^{-4}$ avec un coefficient de régression de **0,9997**.

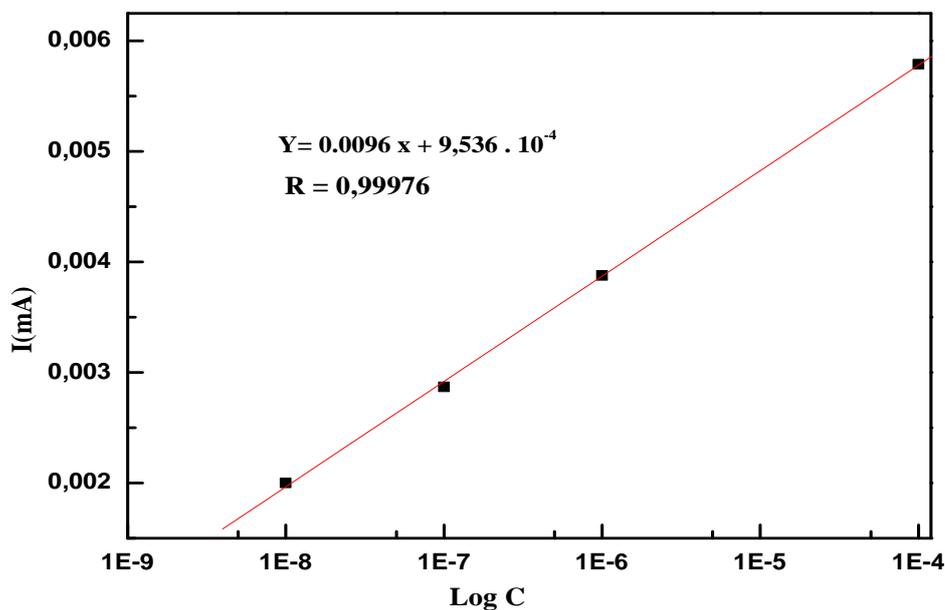


Figure IV.64 : Tracé de l'intensité de courant des pics anodiques en fonction des concentrations de l'aniline en utilisant la structure SiNW/PTh

L'image MEB représentée sur la figure IV.65 montre la présence du phénol en surface durant l'électrodétection (la surface des nanofils utilisée est caractérisée pas des nanofils ayant une longueur moyenne de $2,5\mu m$).

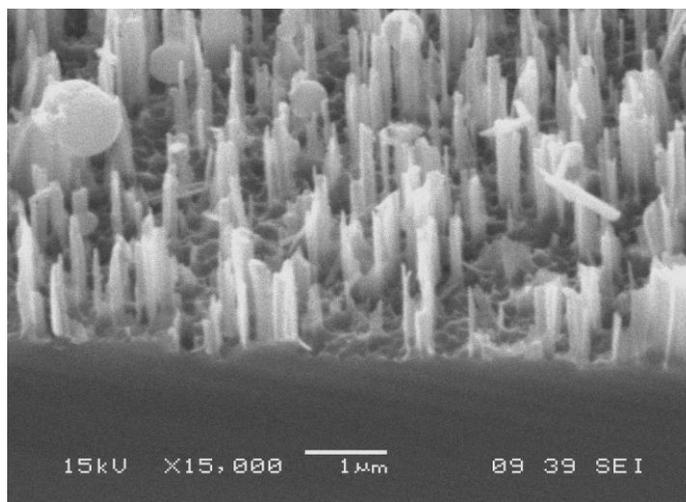


Figure IV.65: Image MEB de la surface SiNW/PTh durant l'électrodétection du phénol.

On observe une régénération de la surface après un VC complet.

IV.8. Électrodétection de l'aniline:

Les VCs de l'électrodétection de l'aniline utilisant la structure hybride SiNW/PTh sont représentés sur la figure IV.66. Les conditions de manipulation sont les mêmes que précédemment.

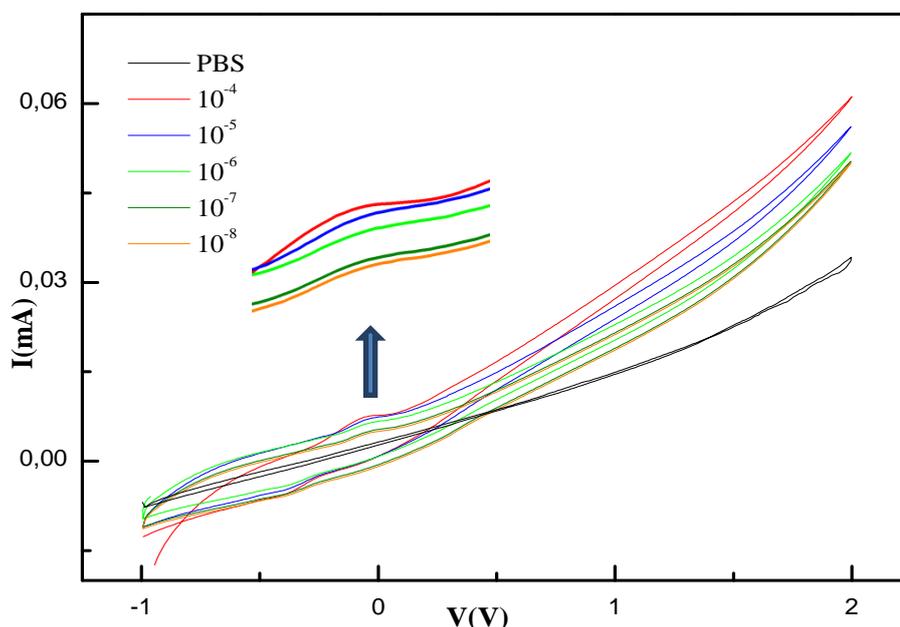


Figure IV.66: Voltammogrammes cycliques de l'électrodétection de l'aniline à différentes concentrations en utilisant la structure SiNW/PTh dans du PBS.

La figure IV.66 montre bien la sensibilité de la structure SiNW/PTh en présence de l'aniline. Le pic d'oxydation de cette dernière est noté à $-0,0215V$ et le pic de réduction est à $-0,352V$. La courbe de calibration (figure IV.67) montre que les concentrations de $10^{-4}M$ à $10^{-8}M$ obéissent à la fonction de la droite : $y = 0,01052 x + 7,291.10^{-4}$ avec un coefficient de régression de **0,9906**.

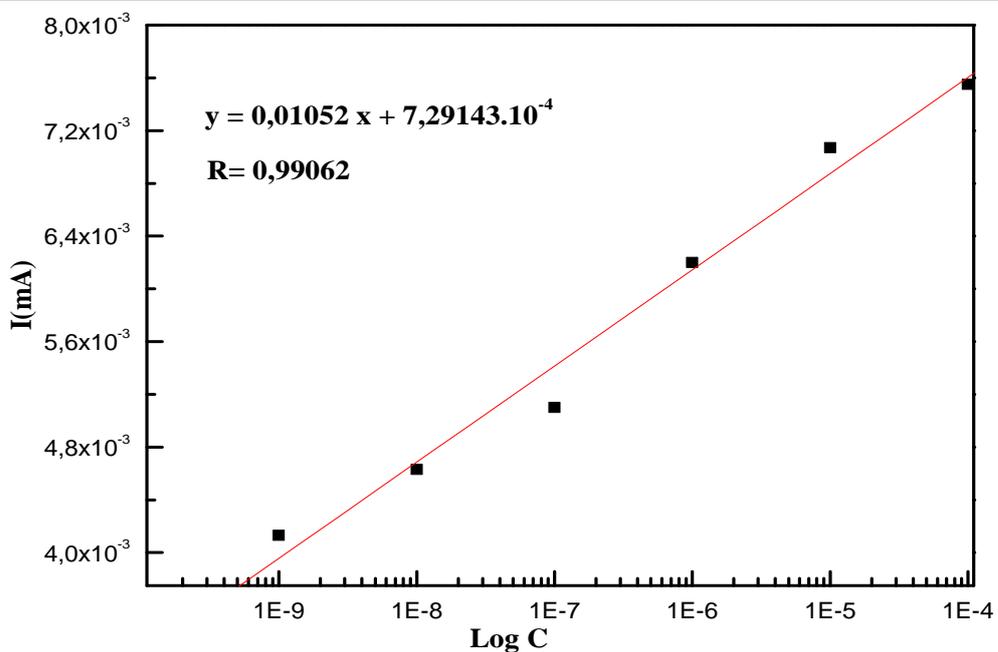


Figure IV.67: Tracé de l'intensité de courant des pics anodiques en fonction des concentrations de l'aniline en utilisant la structure SiNW/PTh

L'image MEB de la surface SiNW/PTh après électrodétection montre une surface exempte d'aniline (figure IV.68).

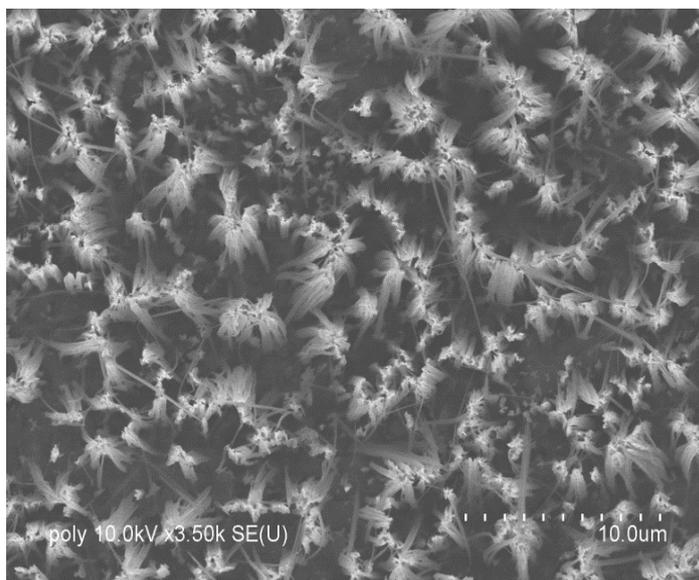


Figure IV.68: Image MEB de la surface SiNW/PTh après électrodétection de l'aniline.

Conclusion :

Dans ce travail, nous avons élaboré différentes structures hybrides: SiNW/PTh, SiNW oxydé/PTh et SiNW oxydé/APTMES/PTh.

L'analyse par spectroscopie ATR-FTIR a permis de mettre en évidence les modifications chimiques et électrochimiques réalisées sur la surface des SiNW.

Les images MEB ont permis de déterminer les meilleures conditions d'élaboration des nanofils et de comprendre l'électrodéposition du polymère sur les bouquets des nanofils. Cette caractérisation nous a également permis, d'une part, de valider le bon capteur en vérifiant la stabilité et la régénération de la surface et d'autre part de délimiter les domaines de détection,. Le comportement redox du p-Nph est étroitement relié à la microstructure et à la morphologie de la surface utilisée.

La structure SiNW oxydé/PTh est insensible à la présence du p-NPh, et ce, dans des milieux différents.

Le domaine de détection du p-Nph utilisant la structure SiNW oxydé/APTMES/PTh est limité dans tous les milieux testés, ceci est dû principalement à la réaction de la couche APTEMS/PTh avec le p-NPh.

La structure SiNW /PTh s'avère être la plus sensible et la plus stable.

La structure SiNW /PTh peut également détecter le phénol et l'aniline.

Références:

- [1]K. Q. Peng, Y.J. Yan, S.P. Gao, J. Zhu, *Adv. Mater.*,14, 1164 (2002).
- [2]K. Q. Peng, Y. Wu, H. Fang, X.Y. Zhong, Y. Xu, J. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 2737 (2005).
- [3]K. Q. Peng, M.L. Zhang, A.J. Lu, N. B. Wong, R. Q. Zhang, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 163123 (2007).
- [4] K. Q. Peng, A.J. Lu, R. Q. Zhang, S. T. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, 18, 3026 (2008).
- [5] K. Q. Peng, Y.J. Yan, S.P. Gao, J. Zhu, *Adv. Funct. Mater.*, 13, 127 (2003).
- [6] K. Q. Peng, J. Zhu, *J. Electroanal. Chem.*, 558, 35 (2003).
- [7] K. Q. Peng, H. Fang, J. J. Hu, Y. Wu, J. Zhu, Y. J. Yan, S. Lee, *Chem.-Eur. J.*, 12, 7942 (2006).
- [8]K. Peng, J. Hu, Y. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S.T. Lee, J. Zhu, *Adv. Funct. Mater.*, 16 (3), 387 (2006).
- [9]K.Q. Peng, X. Wang, X.L. Wu, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 143119 (2009).
- [10]K.Q. Peng, X. Wang, S.T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 243112 (2009).
- [11]M.L.Zhang, K.Q.Peng, X.Fan, J.S.Jie, R.Q.Zhang, S.T.Lee and N.B.Wong, *J.Phys. Chem.*, C 122, 4444 (2008).
- [12]Y.Kato and S.Adachi, *Journal of the electrochemical Society*, 158 (7), K157 (2011).
- [13] Chen Weiwei, Thèse de doctorat "Surface Modification and Functionalization of Silicon Nanowires and Their Applications in Biochemistry", (2006).
- [14] X. H. Sun,S. D. Wang, N. B. Wong, D. D. D. Ma, S. T. Lee, *Inorg. Chem.*, 42, 2398 (2003).
- [15]De Gennes, P.G ; Brochard-Wyart, F. Quéré, D. "Gouttes, bulles, perles et ondes", Ed.Belin, 2002.
- [16]S. Q. Feng, D.P. Yu, H.Z. Zhang, Z.G. Bai, Y. Ding, *J. Cryst. Grow.* 209, 513 (2000).
- [17]Y.Zhou, Z.Qu, Y.Zeng, T.Zhou, G.shi, *biosensors and bioelectronics*, 52, 317 (2014).
- [18]A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochimie Principes, methodes et application*, Masson, Paris.
- [19]Zhaona Liu, Junguo Du, Cuicui Qiu, LihuiHuang ,Houyi Ma, DazhongShen , Yi Ding *Electroch Comm.*, 11, 1365 (2009).

CHAPITRE V:
ETUDE
COMPARATIVE DES
NANOSTRUCTURES
HYBRIDES

Introduction :

Dans ce chapitre nous étudions, dans un premier temps, les différences trouvées dans la sensibilité et la stabilité entre les structures hybrides réalisées à base de SiP. Une étude similaire sera également faite entre les structures hybrides à base de SiNW. Par la suite une étude comparative sera établie entre les capteurs à base de SiP et les capteurs à base de SiNW.

V.1. Etude Comparative de la fonctionnalisation de la surface des capteurs :

Dans ce présent travail nous avons utilisé deux matériaux (le SiP et les SiNW) possédant une grande surface spécifique. La fonctionnalisation des surfaces de ces matériaux a été réalisée de la même manière sous les mêmes conditions (schéma V.1). Toutefois, la réponse de ces deux matériaux est bien différente en présence du même polluant organique.

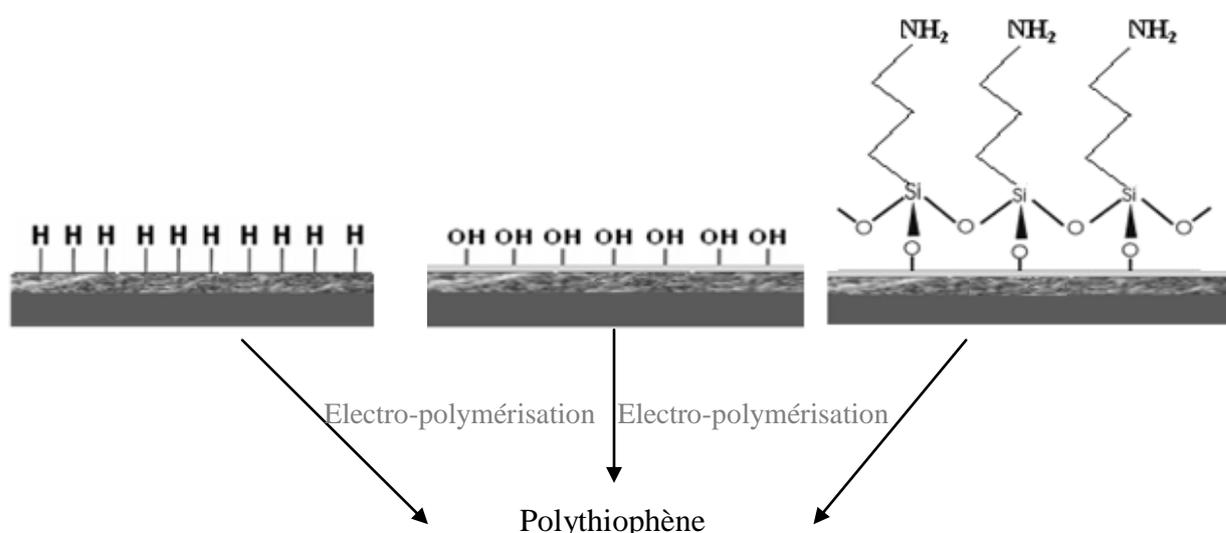


Schéma V.1 : Fonctionnalisations des surfaces SiP et SiNW.

Nous avons observé dans les chapitres précédents (chapitres III et IV) que le potentiel de l'électropolymérisation était différent pour chaque surface modifiée, malgré l'utilisation d'un même matériau de base. Ce qui signifie que le potentiel de la formation du radical cation dépend de la structure chimique de surface et des affinités électroniques créées entre les éléments présents en surface et le monomère en solution.

Les pics montrant le début de polymérisation sur les voltammogrammes cycliques, utilisant les SiNW oxydés comme matériau, ne sont pas toujours apparents, cela est lié à la forte résistance de la surface SiNW oxydée. Toutefois, la polymérisation se produit correctement sur toute la surface, en suivant le processus normal, c'est-à-dire, que la polymérisation sur les SiNW commence du sommet des nanofils vers le bas. Par contre, et d'après des travaux antérieure

[1], il a été montré que le greffage du polythiophène sur le SiP se fait principalement au fond des pores et ensuite en surface. Notons que l'effet d'encombrement stérique est plus prononcé dans le cas du SiP, la polymérisation dans le fond des pores ne croit pas sur tous les sites Si-O ou Si-O-C..NH₂ et les chaînes croissantes à partir du fond du pore sont plus longues que celles en surface. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas des nanofils. Ces deux comportements peuvent engendrer des différences dans l'allure des VC et ce malgré la même conduction des matériaux inorganiques.

V.2. Détection du p-NPh :

Le tableau V.1 ci-dessous récapitule les potentiels d'oxydation et de réduction du p-NPh révélé par chaque structure hybride.

Milieu de détection	PBS (pH=7)		Eau D.I (pH=6.8)		Eau de ville (pH=7.5)		Solution acide (pH=2)	
	oxy	red	oxy	red	oxy	red	oxy	red
Structure SiP/oxydé/PTh	0,357	-0,772	0,5	-0,4	0,55	-0,4	0,5	-0,82
SiP/oxydé/APTEMS/PTh	0,298 0,85	-0,61	0,55 1,1	-0,45	0,3 0,82	-0,45	0,31 1,02	-0,6
SiNW/PTh	-0,118	-0,175	-0,115	-0,068	0,73	-0,33	-0,117	-0,68
SiNW/oxydé/PTh	/	/	/	/	/	/	/	/
SiNW/oxyd/APTEMS/PTh	0,007 0,31	-0,93	0,063 1,15	/	0,34 1,15	/	0,302 1,67	/

Tableau V.1 : les potentiels d'oxydation et de réduction du p-NPh utilisant différente structure hybride.

* Les cases en rouge représentent les valeurs qui changent en fonction de la concentration et du temps d'immersion dans le milieu de détection.

{ Oxy : oxydation
Red : réduction

Nous notons les points suivants:

- Toutes les structures hybrides réalisées sont sensibles à la présence du p-NPh, exceptée la structure SiNW oxydé/PTh.
- L'électrodétection du p-NPh, utilisant les structures hybrides, montre une bonne sensibilité dans des milieux différents. Toutefois, les limites de détections sont plus restreintes dans l'eau de robinet et dans une solution acide (forte) que dans l'eau D.I ou encore dans du PBS.
- Les capteurs à base de SiP montrent des valeurs de détections proches dans des milieux à pH différents. Elles montrent également une grande sensibilité au changement de concentration du polluant.

- Les courbes de calibrations des capteurs à base de SiP montrent un comportement linéaire avec un très bon coefficient de régression.
- Les capteurs à base de SiNW montrent des comportements voltamétriques différents en présence du p-NPh.
- La structure SiNW/PTh présente des valeurs de pic d'oxydation presque identiques dans des milieux à pH différents.
- La variation notée dans les valeurs de potentiel d'oxydation, pour certaines structures à base de SiNW, dans des milieux bien précis, montrent un changement d'état de surface. Ce phénomène n'apparaît pas en utilisant les structures à base de SiP, et cela, dans les différents milieux étudiés. Nous pouvons donc conclure que la surface SiNW est plus sensible à la présence de corps étrangers, ce qui entraîne un changement structural de la surface empêchant ainsi une bonne continuité du transfert de charge avec un déplacement du potentiel d'oxydation qui peut ne plus correspondre à l'oxydation du polluant.
- Malgré l'utilisation d'une forte solution acide, il y a tout de même eu détection, ce qui montre la grande sensibilité des structures hybrides envers le p-NPh.

Malgré l'utilisation de deux matériaux caractérisés par une grande surface spécifique et des liaisons hydrogènes fonctionnalisables, les résultats sont différents.

Les structures à base de SiP doivent être oxydées pour obtenir une bonne stabilité de surface, c'est-à-dire une bonne adhérence de la couche PTh sur le SiP, alors que pour les structures à base de SiNW, la fonctionnalisation directe par le PTh suffit pour avoir une structure hybride stable et très sensible au polluant, ce qui est très favorisant dans notre travail, car la passivation des états de surface par des liaisons Si-C sur la surface SiNW augmente la mobilité des transporteurs de charge.

V.3. Détection du phénol et de l'aniline :

Les structures SiP oxydé/PTh, SiP oxydé/APTEMS/PTh et SiNW/PTh ont montré une bonne sensibilité en présence du phénol et de l'aniline.

Les surfaces des capteurs SiP oxydé/PTh et SiP oxydé/APTEMS/PTh, après électrodétection du phénol, restent inchangées et ne montrent pas la présence du phénol, alors que ces mêmes capteurs présentent des surfaces non régénérables après l'électrodétection de l'aniline.

La surface du capteur SiNW/PTh ne montre aucun changement après l'électrodétection du phénol et de l'aniline. Ces résultats confirment bien que les deux matériaux qui possèdent des caractéristiques de surface très semblables montrent des comportements différents en présence du même polluant organique.

V.4. Stabilité des capteurs hybrides :

Les capteurs ont été soumis à des tests de stabilité qui ont montré que les structures les plus stables sont la structure SiP oxydé/APTEMS/PTh et la structure SiNW/PTh.

Conclusion:

Les structures hybrides les plus favorables pour la détection du p-NPh sont SiNW/PTh et SiP oxydé/APTMS/PTh.

Le domaine de détection du p-NPh est large ($3 \cdot 10^{-4}$ M à $1,5 \cdot 10^{-8}$ M) comparé à celui délimité par d'autres travaux [2,5]

Références :

- [1] S. Belhousse, mémoire de magister, université de l'USTHB, (2009).
- [2] Z. Liu, J. Dub, C. Qiu, L. Huang, H. Ma, D. Shen, Y. Ding, *Electrochem. Commun.*, 11, 1365 (2009)
- [3] M. Mhammedi, M. Achak, M. Bakasse, A. Chtaini, *J. Hazard. Mater.*, 163, 323(2009).
- [4] J. Liu, Y. Chen, Y. Guo, F. Yang, F. Cheng, *J. Nanomater.*, 2013, 6 (2013).
- [5] J. Li, D. Kuang, Y. Feng, F. Zhang, Z. Xu, M. Liu, *J. Hazard. Mater.*, 201, 250(2012).

CONCLUSION
GENERALE

Conclusion générale:

Dans ce travail de thèse, des nanostructures à base de semi-conducteurs organique et inorganique ont été élaborées et caractérisées dans le but de réaliser des capteurs électrochimiques de polluants organiques, principalement le p-NPh.

Nous avons entamé cette étude par la fabrication et la caractérisation des semi conducteurs inorganiques. Le silicium poreux (SiP) a été fabriqué par voie électrochimique dans du HF et les nanofils de silicium (SiNW) ont été obtenus par gravure chimique assistée par l'argent. Des modifications chimiques de surface ont été effectuées afin d'améliorer la stabilité de ces matériaux.

Par la suite nous avons élaboré les structures hybrides en réalisant un greffage covalent du semi-conducteur organique qui est le polythiophène sur les surfaces SiP et SiNW modifiées et non modifiées. L'électrogreffage du polythiophène a été réalisé par voltamétrie cyclique.

Les structures hybrides qui ont été élaborées sont : SiP/PTh, SiP oxydé/PTh, SiP oxydé/APTEMES/PTh, SiNW/PTh, SiNW oxydé/PTh et SiNW oxydé/APTEMES/PTh.

L'analyse par spectroscopie FTIR a permis de mettre en évidence les modifications chimiques et électrochimiques réalisées sur les surfaces SiP et SiNW: l'oxydation, la fonctionnalisation par l'APTMEs et l'électropolymérisation du thiophène.

La caractérisation MEB a montré la mauvaise adhérence de la couche SiP/PTh au substrat Si, on parlera alors d'électrodéposition, à l'inverse des structures SiP oxydé/PTh et SiP oxydé/APTEMES/PTh où une bonne adhérence de la couche SiP/PTh au silicium a été notée avec une homogénéité régulière, on parlera donc d'électrogreffage. Cette caractérisation nous a aussi permis de déterminer les meilleures conditions d'élaboration des SiNW et de comprendre le mécanisme de l'électrogreffage du polymère sur les bouquets des nanofils.

Les images MEB, ont permis de vérifier la stabilité et la régénération des surfaces après électrodétection du polluant, délimiter les domaines de détection et donc de valider le bon capteur.

Des caractérisations citées précédemment et de la voltamétrie cyclique, nous pouvons conclure :

- L'oxydation et la fonctionnalisation de la surface du silicium poreux s'est avérée importante pour la stabilité des capteurs à base de SiP.
- Dans les structures hybrides, la fonctionnalisation moléculaire sert à influencer et à contrôler les caractéristiques des dispositifs électroniques.

- Toutes les structures hybrides réalisées sont sensibles à la présence du p-NPh, excepté la structure SiNW oxydé/PTh.
- Le domaine de détection du p-Nph est de $3 \cdot 10^{-5}$ M (4,173mg) à $1,5 \cdot 10^{-8}$ M (0,00208mg/l) pour la structure SiP oxydé/PTh alors que pour les structures SiP oxydée/APTMES/PTh et SiNW/PTh il est de $3 \cdot 10^{-4}$ M (41,73mg/l) à $1,5 \cdot 10^{-8}$ M (0,00208mg/l).
- L'électrodétection du p-NPh utilisant les structures hybrides réalisées a montré une bonne sensibilité dans des milieux différents. Toutefois, les limites de détections sont plus restreintes dans l'eau de robinet et dans un milieu très acide, que dans l'eau D.I ou encore dans du PBS.
- Le pic d'oxydation du polluant et le domaine de détection dépendent du milieu (pH) de l'électrodétection.
- Malgré l'utilisation d'une forte solution acide, il y a tout de même eu détection, ce qui montre la grande sensibilité des structures hybrides envers le p-NPh.
- Le comportement redox du p-Nph est aussi étroitement relié à la microstructure et à la morphologie de la surface utilisée.
- L'électrodétection se produit par réaction de la couche SiP modifié/PTh ou SiNW/PTh avec le polluant. Le mariage des caractéristiques : grande surface spécifique (SiP et SiNW) et transfert de charge (PTh) rend la détection possible, avec un temps de réponse très rapide et une grande sensibilité. Le p-NPh est converti en un radical intermédiaire qui est électroactif et qui peut être réduit électrochimiquement sur la surface du capteur.
- La structure SiNW oxydé/PTh est insensible à la présence du p-NPh, et ce, dans des milieux différents, la couche d'oxyde forme une résistance. Le fait que pour un nanofil le rapport surface/volume soit élevé rend le transport électronique dans le nanofil dépendant des modifications ioniques en surface.
- Le domaine de détection du p-Nph utilisant la structure SiNW oxydé/APTMES/PTh est limité dans tous les milieux testés, ceci est dû principalement à la réaction de l'amine libre de l'APTEMS avec le p-NPh.
- Les images MEB ont montré la régénérescence de la surface des structures SiP oxydé/ PTh et SiP oxydé/APTMES/ PTh après l'électrodétection du p-Nph dans du PBS et dans l'eau D.I.
- Les structures SiP oxydé/PTh, SiP oxydée/APTMES/PTh et SiNW/PTh s'avèrent être les plus sensibles au p-NPh avec un large domaine de détection et une bonne calibration. Cependant, les structures SiP oxydée/APTMES/PTh et SiNW/PTh ont montré une plus

grande stabilité que la structure SiP oxydé/PTh, la surface de ces capteurs reste inchangée après plus de 24 mois d'utilisation.

- Le domaine de détection du p-NPh est large (3.10^{-4} M à $1,5.10^{-8}$ M) comparé à celui délimité par d'autres travaux.
- Les structures SiP oxydé/PTh et SiP oxydée/APTMES/PTh ont montré une très bonne sensibilité au phénol et à l'aniline. La surface de ces capteurs est régénérée après électrodétection du phénol mais pas pour l'aniline.
- La structure SiNW/PTh a montré une bonne sensibilité pour le phénol et l'aniline avec une régénération de surface.
- Le domaine de détection du phénol et de l'aniline est très large, de $1,5.10^{-4}$ M (20,86mg/l) à $1,5.10^{-8}$ M (0,00208mg/l).
- Les capteurs à base de SiP réagissent différemment à ceux à base de SiNW, bien qu'ils soient réputés pour la même caractéristique qui est la grande surface spécifique.
- Il est à souligner que le capteur que nous avons réalisé, présente un coût très bas (évalué à 1500,00DA l'unité), et ce, pour une durée de vie très importante comparé à ce qui existe déjà sur le marché.

En perspective, nous envisageons une étude de la sélectivité des capteurs réalisés dans des milieux différents.