

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



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

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Présenté par :

Monsieur : Sedrati Tarek
Et Mezaache Ilyes

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

Réalisation de nanostructures hybrides
Silicium/Polythiophène. Détection de polluant.

Soutenu le : 23/06/2013 devant le jury suivant :

Président :	M. R. KERBACHI	Professeur à l'ENP
Promotrices :	Mme. S. BELHOUSSE	Attachée de recherches à l'UDTS
	Mme. N. BELHANECHÉ	Professeur à l'ENP
Examinatrice:	Mme. S. Sam	Maître de recherches à l'UDTS
	M. A. CHERGUI	Maître de conférences A à l'ENP

PROMOTION 2013

Remerciements

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement de l'ENP et le laboratoire des couches minces et applications de CRTSE.

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à nos deux directeurs de mémoire Madame S. Belhousse, Attachée de recherche, et Madame N. Belhaneche, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour leur suivi durant la réalisation de ce travail, ainsi que Monsieur le professeur N. Gabous, Directeur de recherche et chef de division à CRTSE pour leur accueil au sein du laboratoire, leurs conseils et leur suivi durant la réalisation de notre Projet de fin d'étude à l'Ecole Polytechnique.

Nous adressons nos remerciements à Monsieur le professeur R. Kerbachi pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de notre soutenance.

Ainsi que Madame S. Sam, Docteur à CRTSE, et Monsieur A. Chergui Maître de conférence A à l'Ecole Nationale Polytechnique de faire partie des membres de jury.

Nos remerciements vont également à Madame k. Lasmi, Madame M. Berouaken, Madame F-Z. Tighilt, du CRTSE pour l'aide et le soutien, et Madame Y. Belaroussi, du CDTA pour ça coopération dans l'analyse MEB.

Enfin, nous sommes heureux de remercier nos camarades du département Génie de l'environnement pour les bons moments qu'on a passé ensemble.

Dédicace

Sedrati Tarek

A mes parents

Pour leur énorme sacrifice à m'offrir le repos et le bonheur

Pour l'éducation qu'ils m'ont inculqué.

Pour leur entier engagement à être à mes côtés à chaque fois que j'ai besoin d'un soutien moral et matériel. Très chers parents je ne vous remercierai jamais assez pour vos actes.

A mes frères.

A mes sœurs.

A toute ma grande famille.

A tout mes amis.

Ainsi qu'à tous ceux qui me sont chers.

Mezaache Ilyes

A mes très chers parents qui ont veillé à me soutenir, m'encourager et à me faire confiance tout au long de mon parcours, pour leurs sacrifices et les encouragements durant toute la période de mes études, je leur doit ma réussite. Je prie Allah pour qu'il les garde et a mes très chères frères Ayoub et Abdelazize, que Allah les protège.

A mes amis qui ont toujours été là pour moi.

A toutes les personnes chères à mon cœur.

A tous ceux qui ont contribués de près ou de loin à la réalisation de ce travail, J'espère qu'ils trouveront dans ce mémoire toute ma gratitude.

Liste des figures

Schéma I-1: Le para-nitrophénol.....	3
Figure I-1 : Maille élémentaire du réseau cristallin du silicium	5
Figure I-2 : nombres de publications sur le silicium poreux parus par an depuis 1956 Jusqu'à 1996	7
Figure I-3: Mécanisme de dissolution du silicium poreux dans l'acide fluorhydrique ...	8
Figure I-4 : Propagation d'un pore lors de l'anodisation électrochimique.....	8
Figure I-5 : Variation de l'épaisseur de la couche de silicium poreux avec le temps d'anodisation pour substrats de type p ($1\Omega\text{cm}$) (a), et type p ⁺ (b)	9
Figure I-6 : Variation de la porosité avec la densité de courant appliqué pour deux types différents de substrats : type p (a) et type p ⁺ (b) ...	11
Figure I-7 : Variation de la porosité en fonction de la densité de courant pour deux épaisseurs différentes (1 μm et 10 μm) de la couche. Concentration d'HF = 35 % .Substrat de type p ($1\Omega\text{cm}$)	11
Figure I-8 : Évolution de la surface spécifique en fonction de la porosité de l'échantillon.....	12
Figure I-9 : Image MEB du silicium nanoporeux	12
Figure I-10 : Image MEB du silicium mésoporeux	13
Figure I-11: Image MEB du silicium macroporeux.....	13
Schéma I-2 : Structure de quelque polymère conjugué	15
Figure I-12: Conductivités électroniques de polymères conjugués à des divers taux de dopage.....	17
Schéma I-3: bande de matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants	17
Schéma I-4 : structure chimique du thiophène et du Poly (thiophène) (PT)	18
Schéma I-5 : Représentation des différents porteurs de charge dans les polythiophènes	19
Figure I-13 : Premières étapes d'une électro- polymérisation de thiophène	21
Schéma II-1 : Schéma de la cellule utilisée pour la formation de silicium poreux.....	23
Figure II-1 : Le principe de fonctionnement du potentiostat.....	24
Figure II-2: Potentiostat /GalvanostatVMP3.....	24
Figure II-3 : Cellule électrochimique.....	25
Figure II-4 : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.....	27
Schéma II-2 : Le principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.....	27
Figure II-5 : Microscope électronique à balayage couplé à un analyseur élémentaire EDX.....	28
Schéma III-1: Schéma de formation du silicium poreux par anodisation électrochimique.....	29

Figure III-1: Spectre FTIR du silicium et du silicium poreux.....	30
Figure III-2: Micrographies au MEB du silicium mésoporeux.....	30
Figure III-3: Voltamogramme cyclique du thiophène 0,05m M sur la surface SiP à une vitesse de balayage de 50mv/s.....	31
Figure III-4: Voltamogramme cyclique du thiophène 0,05 M sur la SiP à une vitesse de balayage de 100mv/s.....	32
Figure III-5: Spectre IR de la surface SiP/polythiophène.....	33
Figure III-6: images MEB (a) et (b) monocouche (c) multicouche.....	34
Figure III-7: Spectre IR de la surface SiP/oxydé.....	35
Figure III-8 : le cycle voltamogramme de l'électrogreffage du polythiophène sur la surface SiP /oxydé.....	36
Figure III-9: Spectre IR de la surface SiP oxydé/polythiophène.....	37
Figure III-10 : Image MEB du SiPoxydé/polythiophène.....	38
Figure III-11: Spectre IR de la surface SiP oxydé/APTMES.....	38
Figure III-12: le cycle voltamogramme de l'électrogreffage du polythiophène sur la surface SiP oxydé/ APTMES.....	39
Figure III-13: Spectre IR de la surface SiP oxydé/APTMES/polythiophène.....	40
Figure III-14 : Image MEB du SiP oxydé/APTMES /polythiophène.....	41
Figure III-15: Mécanisme de polymérisation du polythiophène sur le SiP non modifié.....	41
Figure III-16: Etat intermédiaire.....	42
Figure III-17: Propagation du polythiophène greffé.....	42
Schéma III-2: Mécanisme de polymérisation du polythiophène sur le SiP modifié.....	42
Figure III-18: les cycles voltamogrammes de l'électrodétection du p-Nph à différentes concentrations utilisant la structure SiP oxydé/polythiophène.....	43
Figure III-19: image MEB SiP oxydé/polythiophène/para-nitrophénol.....	44
Figure III-20: courbe de calibration de l'intensité de courant des pics anodiques en fonction des concentrations du para-nitrophénol.....	45
Figure III-21: les cycles voltamogrammes de l'électrodétection du p-Nph à différentes concentration utilisant la structure SiP oxydé/APTMES/polythiophène.....	46
Figure III-22: image MEB SiP oxydé/APTMES/polythiophène/para-nitrophénol.....	46
Figure III-23: courbe de calibration de l'intensité de courant des pics anodiques en fonction des concentrations du p-Nph.....	47
Figure III-24 : Tracé de l'intensité de courant des pics anodiques en fonction de la vitesse de balayage.....	48

Liste des tableaux :

Tableau I-1: Précautions à prendre contre la toxicité du para-nitrophénol :4

Sommaire :

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE:3

I-1. Le para-nitrophénol :3

I-1.1. Les composés nitroaromatiques :3

I-1.2. Les nitrophénols :3

I-1.3. Le para-nitrophénol :3

I-1.3.a. Utilisation :3

I-1.3.b. Toxicité :4

I-2.Généralités sur les semi-conducteurs:5

I-2.1. Définition :5

I-2.2. Le silicium :5

I-2.3. Le silicium poreux :6

I-2.3.a. Historique :6

I-2.3.b. Méthodes de fabrication du silicium poreux7

I-2.3.c. Anodisation électrochimique :7

I-2.3.d. Paramètres de fabrication et caractéristique du silicium poreux :9

I-2.3.e. La morphologie :12

I-2.3.f. Oxydation de silicium poreux :13

I-2.3.g. Application du silicium poreux :14

I-3. Les polymères:14

I-3.1. Historique des polymères conducteurs :14

I-3.2. Les polymères conjugués:.....15

I-3.3. Structure chimique des polymères semi-conducteurs :15

I-3.4. Mécanisme de conduction dans les polymères conducteurs:16

I-3.5. Dopage des polymères conducteurs :16

I-3.6. Application des polymères conducteurs :17

I-3.7. Le polythiophène :18

I-3.7.a. Le thiophène :18

I-3.7.b. Pourquoi le choix du polythiophène :18

I-3.7.c. Mécanisme de conduction :19

I-3.7.d. Synthèse du polythiophène :	19
CHAPITRE II : MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE :	22
II-1. Produits utilisés :	22
II-2. Elaboration des structures hybrides SiP/polythiophène :	22
II-2 .1. Formation du SiP :	22
II-2.2 .Dégraissage :	22
II-2.3. Anodisation électrochimique :	23
II-2.3.a. Cellule d'anodisation :	23
II-2.3.b. Potentiostat :	23
II-2.3.c. Mode opératoire :	24
II-3. Modification de la surface du SiP :	25
II-3.1. Électropolymérisation du thiophène sur le silicium poreux (structure SiP/ polythiophène) :	25
II-3.2. Électropolymérisation du polythiophène sur SiP oxydé (SiP oxydé/ polythiophène) :	25
II-3.2.a. Oxydation du SiP :	25
II-3.3. Électropolymérisation du polythiophène sur SiP oxydé/ APTMES (SiP oxydé /APTMES/ polythiophène) :	26
II-3.3.a. Fonctionnalisation de la surface SiP oxydé par l'APTMES :	26
II-4. Caractérisation des structures hybrides SiP/polythiophène :	26
II-4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :	26
II-4.2. Microscopie électronique à balayage :	27
II-5. Electrodétection du para-nitrophénol :	28
CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS :	29
III.1. La Structure hybride SiP/polythiophène :	29
III.1.2. Caractérisation du SiP :	29
III.1.1.a. Spectre infrarouge à transformée de Fourier de la surface SiP :	29
III.1.1.b. Microscope électronique à balayage :	30
III.1.2. Électrogreffage du polythiophène sur le silicium poreux :	31
III.1.2.a. Spectre IR de la surface SiP/ polythiophène :	32
III.1.2.b. Microscope électronique à balayage de la surface SiP/ Polythiophène :	34

III.2. La Structure hybride SiP oxydé/polythiophène :	34
III-2.1.Spectre IR de la surface SiP/oxydé:	34
III.2.2.Électrogreffage du polythiophène sur la surface SiP oxydé :	36
III.2.2.a. Spectre IR de la surface SiP oxydé/polythiophène :	36
III.2.2.b. Microscope électronique à balayage de la surface SiP oxydé / Polythiophène :	37
III.3. Structures hybrides SiP oxydé/APTMES/polythiophène:	38
III-3.1.Fonctionnalisation du SiPOxydé par l'APTMES :	38
III-3.1.a. Spectre IR de la surface SiP oxydé /APTMES:	38
III-3.2.Electrogreffage du polythiophène sur SiP oxydé/ APTMES:	39
III-3.2.a. Spectre IR de la surface SiP oxydé/APTMES /polythiophène:	40
III-3.2.b. Microscope électronique à balayage de la surface SiP oxydé /APTMES/ polythiophène :	41
III-4.Mécanismes proposés :	41
III-4.1.Dépôt sur la surface SiP :	41
III-4.2.Greffage sur la surface SiP modifiée :	41
III-5.Electrodétection du para-nitrophénol :	42
III-5.1.électrodétection du para-nitrophénol utilisant la structure SiP oxydé /polythiophène:	42
III-5.2. Calibration du détecteur SiP oxydé/polythiophène:	44
III-5.3.électrodétection du para-nitrophénol utilisant la structure SiP oxydé/APTEMS/ polythiophène :	45
III-5.4.Calibration du détecteur SiP oxydé/ APTMES/ polythiophène:	47
III-5.5.Calibration en fonction de la vitesse de balayage :	47
III-6.Stabilité de la surface :	48
III-7.Conclusion générale :	49
Références bibliographiques :	50

Introduction générale

Introduction générale

Les pesticides ainsi que les teintures et les produits pharmaceutiques contiennent des produits organiques très dangereux qui rentrent dans leur fabrication ou qui se forment après leur dégradation tel que le 4-nitrophénol appelé aussi le para-nitrophénol. L'Agence de Protection Environnementale des Etats Unis (USEPA) a classé le para-nitrophénol 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, il peut donc affecter les sols. Actuellement, plusieurs travaux de recherche sont en cours de réalisation afin de contrôler le taux de pesticides dans l'air mais encore dans le corps humain. Toutefois, ce contrôle reste très difficile à maîtriser.

Dans ce travail, une nouvelle catégorie de détecteur a été réalisée en assemblant deux matériaux, organique et inorganique. L'association de ces deux phases permet d'aboutir à des structures ou nouveaux matériaux nommés matériaux hybrides possédant de nouvelles propriétés qui présentent de nombreux avantages dans une large gamme d'applications et prend une place significative dans les projets de la nanotechnologie.

Le silicium poreux (SiP) présente une matrice idéale comme matériau inorganique. Sa grande surface spécifique et ses propriétés optiques intrinsèques ont également été utilisées pour le développement de détecteurs optiques, chimiques et biologiques. Seulement, l'inconvénient majeur du SiP a toujours été son instabilité au cours du temps. L'utilisation de molécules organiques pour stabiliser et modifier les propriétés du SiP est très attractive en raison de la variété des molécules fonctionnelles et leurs flexibilités. L'immobilisation de monocouches organiques d'une manière covalente et irréversible à la surface du SiP via la liaison Si-C qui est plus robuste et possède une polarité modérée et une très faible labilité cinétique peut se faire par voie chimique ou électrochimique.

Pour nos structures, nous avons fonctionnalisé électrochimiquement la surface du SiP par du polythiophène. La propriété majeure du polythiophène est sa conductivité électrique et sa stabilité à l'air. Le choix de ce polymère semi-conducteur permet donc une amélioration du transfert de charge interfacial (entre la surface et l'élément à détecter ou à capter) assurant ainsi une continuité dans le mécanisme de conduction pour une meilleure sensibilité.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la formation des structures hybrides SiP/polythiophène. Le SiP a été formé électrochimiquement dans une solution d'acide fluorhydrique, et le greffage du polythiophène sur le SiP par voltammétrie cyclique. L'étape suivante a été consacrée à la caractérisation des différentes interfaces en mettant à profit certaines techniques de caractérisations telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de

Fourier (FT-IR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la cyclovoltammétrie (CV). Enfin, nous avons étudié la sensibilité des structures réalisées (SiP/ polythiophène et SiP modifié/polythiophène) en présence de différentes concentrations du para-nitrophénol.

Le présent mémoire est constitué de trois chapitres. Le premier chapitre comporte des rappels bibliographiques. Le deuxième chapitre traite de la méthodologie expérimentale utilisée tandis que le dernier chapitre regroupe les résultats et leurs discussions.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1. Le para-nitrophénol

I-1.1. Les composés nitroaromatiques :

Les composés nitroaromatiques (CNAs) sont largement distribués dans l'environnement suite à leur utilisation étendue comme herbicides, fongicides, insecticides, explosifs, et précurseurs pour des colorants et des plastifiants [1]. Les CNAs peuvent provoquer l'écotoxicité, mutagénicité, carcinogénèse, immunotoxicité, toxicité reproductrice et tumeurs de l'appareil urinaire [2,3]. Parmi les mononitrophenols, le para-nitrophénol (p-NP, aussi connu sous le nom de 4-nitrophenol ou 4-NP), est le plus commun et le plus important polluant de l'environnement.

I-1.2. Les nitrophénols :

Ce sont des composés nitroaromatiques nocifs. Ils peuvent être des intermédiaires environnementaux de transformation des herbicides phénoliques. L'exposition aux nitrophénols peut causer des effets néfastes aux algues et aux organismes aquatiques.

La biodégradation de ces composés n'empêche pas leur accumulation dans le sol et les eaux souterraines pendant les mois d'hiver qui peuvent endommager le développement des plantes pendant le printemps. Une voie alternative de transformation des nitrophénols dissouts dans les eaux de surface est représentée par les processus photochimiques, dont la photolyse [4].

I-1.3. 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 développée est :

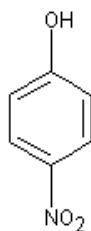


Schéma I-1 : Le para-nitrophénol.

Le 4-nitrophénol est un solide très stable d'odeur caractéristique. Il apparaît sous forme de cristaux jaunes pâle.

I-1.3.a. Utilisation :

Le para-nitrophénol rentre dans la fabrication des teintures, des textiles comme il sert de précurseur pour la synthèse de la phénétidine et de l'acétophénétidine, d'indicateur et de

matière première pour les pesticides (comme le parathion et le méthyl-parathion). Il est également un intermédiaire de synthèse et un produit de dégradation des produits pharmaceutiques (exemple : paracétamol). Dans la synthèse de peptides, les esters carboxyliques dérivés du para-nitrophénol peuvent servir d'activant, [5,6].

I-1.3.b. Toxicité :

Le para-nitrophénol peut atteindre l'être humain, comme produit hydrolytique, pendant la dégradation de plusieurs pesticides [2]. 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 [7,8].

Dans le sol, le destin des pesticides est régi par la conservation, la transformation, les procédés de transport, et l'interaction de ces processus. En raison de la contamination agricole et industrielle des eaux souterraines par les produits chimiques organiques, l'attention accrue a été prêtée à ces facteurs influençant la réactivité et la mobilité des composés organiques par des sols [9,10].

Le tableau (1) résume les principaux effets du para-nitrophénol sur la santé.

Tableau I-1: Précautions à prendre contre la toxicité du para-nitrophénol.

Voies d'exposition probables	Conséquences
Contact avec les yeux	Provoque des brûlures aux yeux. La blessure peut être permanente.
Contact avec la peau	Brûlure de la peau. La blessure peut être permanente. Peut-être nocif si absorbé
Inhalation	Peut-être nocif si inhalé.
Ingestion	Peut-être nocif si avalé.
Organes/systèmes ciblés	Cette substance entrainera très probablement des changements dans les cellules sanguines, diminuant le pouvoir oxyphorique du sang. Cet état est appelé méthémoglobinémie. 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.

I-2.Généralités sur les semi-conducteurs :

I-2.1.définition :

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui conduisent le courant électrique moins bien que les métaux, mais mieux que les isolants dont la résistivité varie de $10^{-3}\Omega.cm$ à $10^9\Omega.cm$, alors que pour un métal elle est de l'ordre de $10^{-6}\Omega.cm$.

Contrairement aux métaux, la résistivité des semi-conducteurs diminue quand la température augmente ou quand on les éclaire. Leurs propriétés électriques sont facilement modifiables en introduisant dans la matrice cristalline des atomes (des impuretés constituant le dopage du matériau) tels que le bore, dopage de type p ou le phosphore, dopage de type n.

I-2.2.Silicium :

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

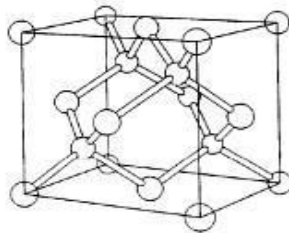


Figure I-1: Maille élémentaire du réseau cristallin du silicium

Le silicium est un semi-conducteur à gap indirect ce qui signifie que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne coïncident pas dans l'espace k du vecteur d'onde. La probabilité de recombinaison radiative pour le silicium est très faible. Le silicium n'émet pratiquement pas de lumière, l'énergie de recombinaison électron-trou étant, dans l'immense majorité des cas, dissipée sous forme de chaleur. De plus, la valeur du gap est faible (1,12eV) à température ambiante ce qui conduit à une émission de photons dans le domaine de l'infrarouge.

Les perspectives autour du Si comme source lumineuse ont drastiquement changé en 1990 après la découverte qu'une émission photo-luminescente (PL) intense dans la gamme du visible se produisait après avoir attaqué chimiquement un substrat de silicium.

I-2.3.Silicium poreux:

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

I-2.3.a. Historique:

C'est en 1956 que, Uhlir [11] à Bell Labs aux USA découvre une forme microstructurée du silicium. Au cours d'une étude sur l'électro-polissage du silicium par une solution d'acide fluorhydrique (HF), il observe que la surface des wafers est entièrement recouverte d'un dépôt noir assimilé alors à une forme particulière d'oxyde.

En 1957, Fuller et Ditzenberg [12] font la même observation mais dans une solution de HF-HNO₃ soumise à un courant électrique. Après analyses, ils observent l'aspect poreux du matériau: Le silicium poreux est né. Watanabe et Sakai. [13], en 1975 ont réalisé un film épais de SiO₂ puis un film de silicium poreux qu'ils ont oxydé. La première utilisation concrète des caractéristiques du silicium poreux a été faite par Imai [14] au NTT Labs à Tokyo en 1981 qui réalise une structure isolée électriquement grâce au silicium poreux.

C'est cette utilisation comme isolant électrique de type SOI (Silicon On Insulator) du silicium poreux qui prédomine jusqu'au début des années 90 [15-18]. En 1990, seuls 200 articles environ ont été publiés sur le silicium poreux durant les 35 années écoulées depuis sa découverte (Figure I-2).

Dès 1990, Canham et al. [19] et Lehman et Gösele [20] s'intéressent aux propriétés de photoluminescence du silicium poreux. Ils rapportent que le silicium poreux présente une bande de gap améliorée par rapport au silicium monolithique qui influe sur les effets quantiques liés aux dimensions.

Les propriétés physiques du silicium poreux ont été ensuite étudiées en détail par Vialet Derrien [21] et ont conduit à la réalisation de nombreuses applications comme matériau photo-luminescent [22], couches sacrificielles pour la micro-structuration des microsystèmes [23], couche sensible de capteur de gaz ou dispositifs photovoltaïques.

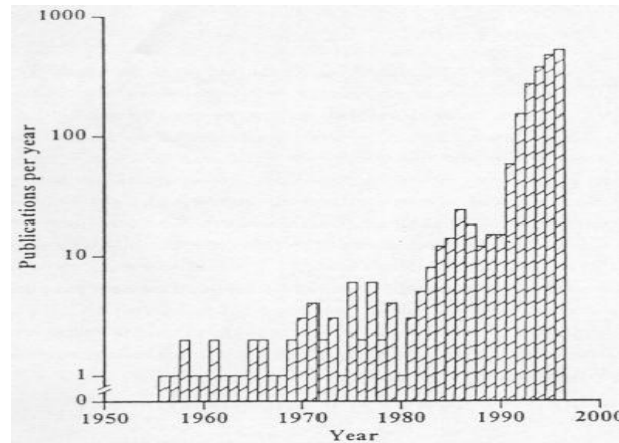


Figure I-2: nombres de publications sur le silicium poreux parus par an depuis 1956 jusqu'à 1996 (Source Canham et al. [19]).

I-2.3.b. Méthodes de fabrication du silicium poreux:

Trois méthodes de fabrication du silicium poreux sont répertoriées:

- La dissolution chimique ou stain etching [24].
- La structuration de surface par gravure plasma ou spark etching [25].
- l'anodisation électrochimique [20,26].

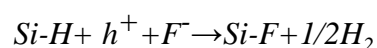
Les deux premières méthodes sont limitées à la réalisation de fines couches de l'ordre de quelques micromètres.

La méthode la plus usuelle est l'anodisation électrochimique qui permet l'obtention de couches épaisses de silicium poreux et l'accès à un large éventail de morphologies. Cette méthode a été utilisée pour ce travail et sa mise en œuvre est décrite dans ce chapitre.

I-2.3.c. Anodisation électrochimique :

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

L'électrochimie de la dissolution du silicium reste sujette à interprétation et plusieurs théories ont été avancées [15]. Lehmann et Gôsele [26] proposent le mécanisme détaillé sur la figure I-3, la réaction électrochimique de la dissolution du silicium monocristallin est contrôlée par les énergies des liaisons en jeu, la plus forte étant celle de la liaison Si-F. la dissolution est initiée par la polarisation qui induit l'arrivée d'une charge positive polarisant la liaison Si-H. La présence d'un ion fluor provoque la rupture de cette liaison Si-H et la formation d'une liaison Si-F.



La polarisation induite par cette première liaison entraîne une deuxième substitution d'un atome d'hydrogène par un ion fluor avec la production d'une molécule de dihydrogène et l'injection d'un électron dans l'électrode. Les liaisons Si-F étant plus fortement polarisées, les liaisons Si-Si sont fragilisées et attaquées par l'acide fluorhydrique entraînant la libération d'une molécule de SiF_4 et la passivation de la surface par des atomes d'hydrogène. La surface est à nouveau passivée par des liaisons Si-H. La surface est donc alternative entre couverte d'atomes d'hydrogène et de fluor.

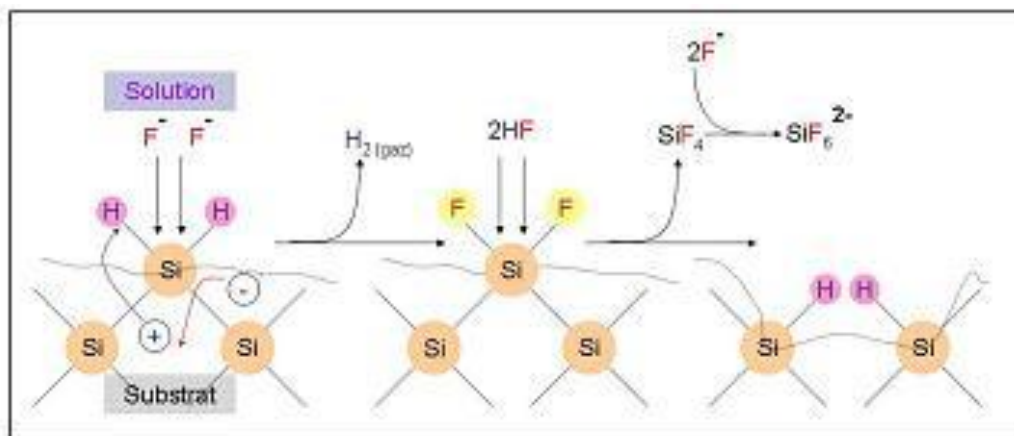


Figure I-3: Mécanisme de dissolution du silicium poreux dans l'acide fluorhydrique.

Ce mécanisme entraîne la production de la molécule SiF_4 laissant à la surface une lacune de la taille d'un atome de silicium. La nouvelle topographie de la surface influence la répartition du champ électrique local. Les trous migrent préférentiellement au niveau des inhomogénéités et ainsi amorcent la formation des pores en favorisant une gravure localisée à ces zones figure I-4. Les flans des pores sont passivés par des liaisons Si-H qui sont faiblement polarisées et donc insensibles à l'attaque des ions fluor. Une zone de charge d'espace (ZCE) se crée à l'interface silicium/électrolyte, sur les flans des pores passivés. L'épaisseur de cette zone de déplétion dépend du dopage du silicium.

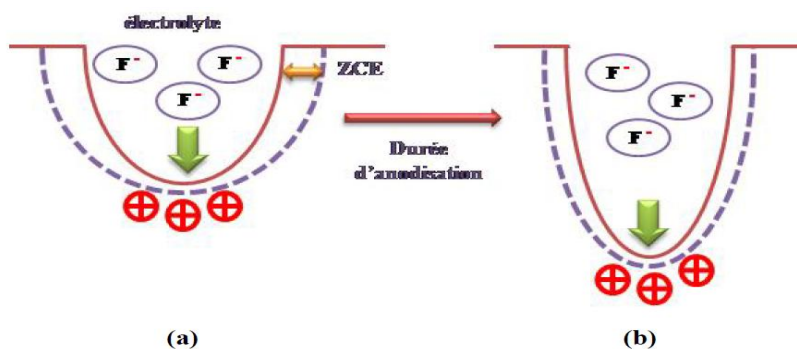


Figure I-4: Propagation d'un pore lors de l'anodisation électrochimique: a) Amorçage d'un pore au niveau d'une inhomogénéité, b) Propagation du pore.

I-2.3.d. Paramètres de fabrication et caractéristiques du silicium poreux:

Les propriétés des couches de silicium poreux comme l'épaisseur, la porosité, la morphologie, la surface spécifique, sont fortement dépendants des conditions d'anodisation.

Ces conditions sont:

- Rapport de concentration HF/Ethanol [27].
- Densité de courant appliqué [28].
- Le type de dopage du silicium [29].
- Résistivité du silicium [30].
- Orientation cristalline [31].
- Température de l'électrolyte [32].
- Temps d'anodisation [33].
- Eclairement [34].

- **Épaisseur :**

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

La figure I-5 montre la variation de l'épaisseur en fonction du temps d'anodisation dans le cas de couches réalisées avec des substrats de type p et de type p⁺ (figure I-5-a et I-5-b respectivement).

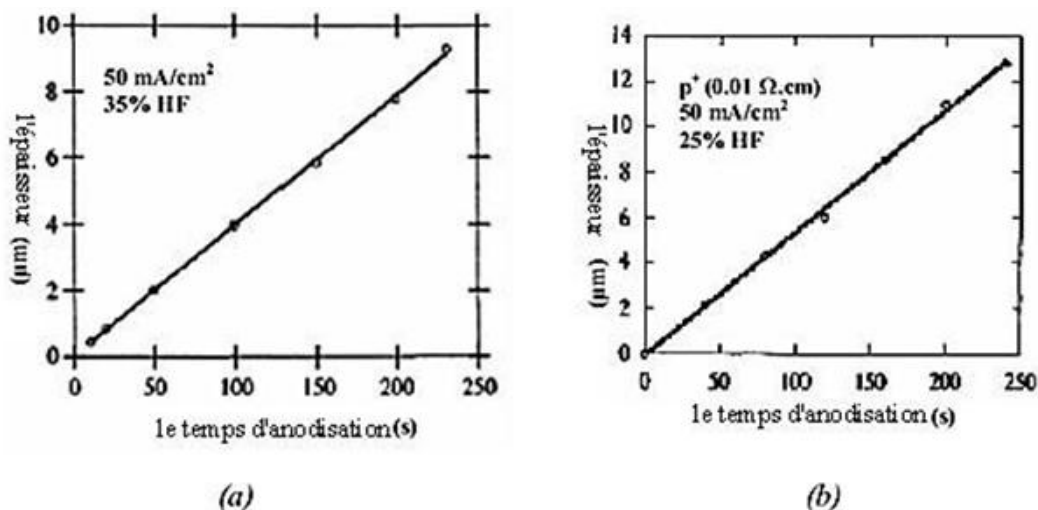


Figure I-5 : Variation de l'épaisseur de la couche de silicium poreux avec le temps d'anodisation pour substrats de type p (1Ωcm) (a), et type p⁺ (b). Les conditions d'anodisation sont indiquées dans les figures [35].

La détermination de l'épaisseur des échantillons peut être faite directement à l'aide d'un profil-mètre qui détermine avec une pointe le dénivelé entre le sommet et le fond de la couche poreuse sur des échantillons dont une partie est dissoute dans la soude, ou indirectement grâce à la simulation des spectres de réflectivité ou encore par gravimétrie connaissant m_1 masse de l'échantillon vierge avant anodisation puis la masse m_2 juste après l'anodisation ainsi que la densité volumique du silicium ρ et S la surface de l'échantillon attaqué (formule I-1).

$$d = \frac{m_1 - m_2}{\rho S} \quad (\text{I-1})$$

L'épaisseur des couches poreuses peut aussi être déterminée directement par microscopie électronique à balayage.

▪ **Porosité :**

La porosité P est définie comme la fraction de volume inoccupé au sein d'une couche de silicium poreux. 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:

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100 \quad (\text{I-2})$$

La porosité est dépendante de la concentration de l'acide fluorhydrique, la densité de courant et du type et la résistivité du silicium. Le courant d'anodisation et la concentration de l'électrolyte jouent des rôles opposés dans la détermination de la porosité:

- pour une concentration d'acide donnée, plus le courant est grand et plus la porosité sera élevée.
- Pour une densité de courant fixée, la porosité diminue avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte.

La figure I-6 montre la variation de la porosité en fonction de la densité de courant et de la concentration électrolytique pour des échantillons de silicium poreux de type p ($\sim 1\Omega\text{cm}$) et de type p⁺ ($\sim 0.01\Omega\text{cm}$).

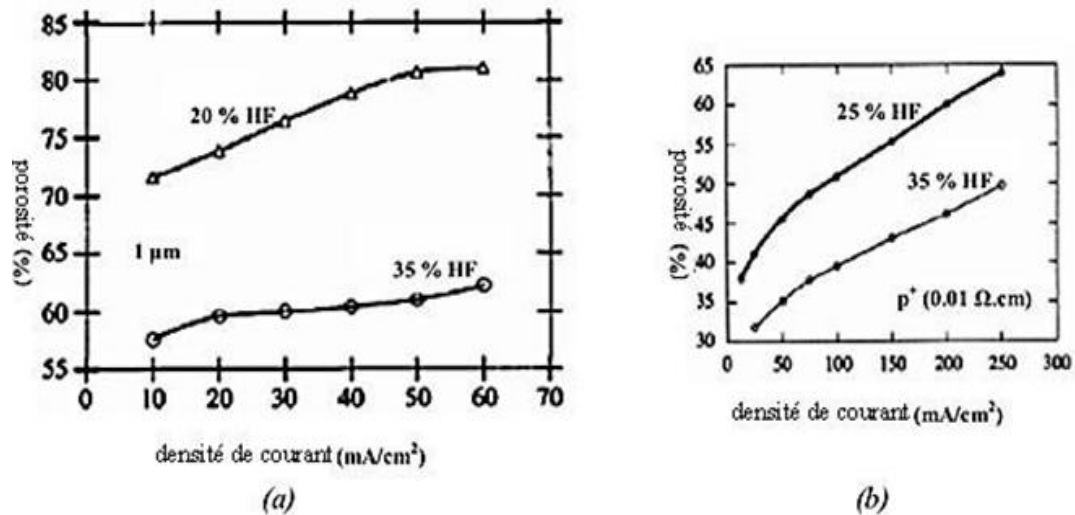


Figure I-6 : Variation de la porosité avec la densité de courant appliqué pour deux types différents de substrats : type p(a) et type p+ (b) [35].

Pour des conditions d'anodisation données (densité de courant, concentration en HF) la porosité mesurée est plus grande pour des couches plus épaisses. Cet effet est montré sur la figure I-7. La couche la plus épaisse présente une porosité plus élevée due à une dissolution chimique supplémentaire de la couche de silicium poreux dans l'acide fluorhydrique. En effet, la couche plus épaisse de silicium poreux séjourne dans l'acide plus longtemps que la couche plus fine.

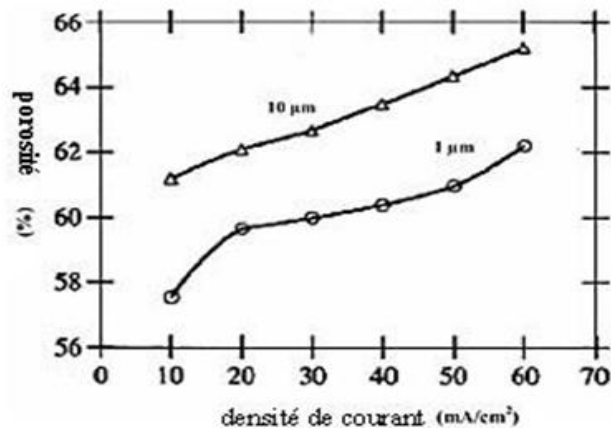


Figure I-7 : Variation de la porosité en fonction de la densité de courant pour deux épaisseurs différentes (1 μm et 10 μm) de la couche. Concentration d'HF=35 %. Substrat de type p (1 Ω.cm) [35].

Il faut remarquer que deux échantillons ayant la même porosité peuvent avoir des morphologies complètement différentes. La porosité est une caractéristique importante des couches poreuses mais elle ne donne pas de renseignements concernant la morphologie des échantillons.

- **Surface spécifique:**

La surface spécifique est l'une des propriétés les plus importantes du silicium poreux. Elle est définie comme étant le rapport entre la surface développée et le volume de la couche poreuse. Elle est mesurée par adsorption de gaz. Elle diminue quand la porosité augmente.

La figure I-8 présente les valeurs de la surface spécifique mesurées sur deux échantillons ayant la même épaisseur (1 μ m) et une porosité de départ différente: 51% (\square) et 65% (o). Les valeurs indiquées sont des valeurs prises de la littérature [36].

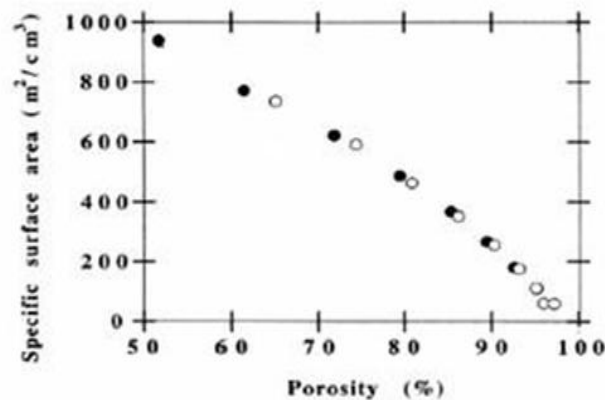


Figure I-8: Évolution de la surface spécifique en fonction de la porosité de l'échantillon [36].

I-2.3.e. La morphologie:

La morphologie du silicium poreux, c'est-à-dire essentiellement la taille et la forme de ses pores, est assez compliquée et dépend principalement du type de substrat utilisé pour l'anodisation. Nous pouvons parler essentiellement de trois familles de pores:

- **Le silicium nano-poreux:** Les nano-pores (dimension moyenne des pores: 3nm) obtenus avec des substrats de silicium faiblement dopés p (figure I-9).

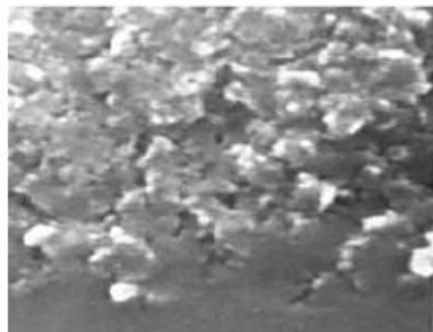


Figure I-9: Image MEB du silicium nanoporeux [37].

- **Le silicium méso-poreux:** les méso-pores (dimension moyenne comprise entre 2 et 50nm) obtenus soit avec des substrats fortement dopés p (communément appelés p⁺)

ou fortement dopés n (communément appelés n^+), figure I-10.

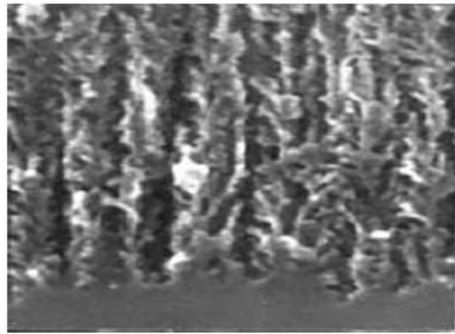


Figure I-10: Image MEB du silicium mésoporeux [38].

- **Le silicium macroporeux:** les macro-pores (dimension moyenne supérieure à 50nm) fabriqués à partir de substrats dopés négativement(n), figure I-11.

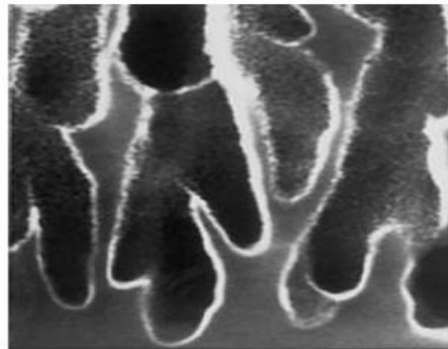


Figure I-11: Image MEB du silicium macroporeux [39].

I-2.3.f. 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 trois différents types d'oxydation qui ont été étudiés dans le cas du silicium poreux: l'oxydation anodique, thermique et thermique rapide.

- L'oxydation anodique se fait à l'aide du montage électrochimique servant à la formation du silicium poreux. La solution d'acide fluorhydrique est remplacée par une solution aqueuse de H_2SO_4 .
- L'oxydation thermique se fait à des températures voisines de $450^\circ C$ sous atmosphère contrôlée. Les premières études ont montré que l'oxyde formé est alors de mauvaise qualité et que les pores coalescent. Il a alors été proposé de procéder à une préoxydation à une température de $300^\circ C$ permettant de stabiliser la structure de la couche.

- L'oxydation thermique rapide (RTO). Elle consiste à faire passer l'échantillon de la température ambiante à 700°C en quelques secondes. L'oxyde formé est de très bonne qualité. Au cours de cette phase d'oxydation la structure poreuse du matériau est conservée. Pour des oxydations à des températures supérieures à 1000°C, l'échantillon devient totalement transparent.

D'une manière générale la stabilité chimique de la couche poreuse oxydée est accrue dans le temps quelle que soit la technique utilisée.

I-2.3.g. Application du silicium poreux :

Le silicium trouve des applications dans de nombreux domaines : l'optoélectronique, le photovoltaïque, les capteurs et la médecine, en raison, principalement, de sa grande surface spécifique : entre 200 et 800 m²cm⁻³, cette propriété lui assure une forte activité physico-chimique.

I-3. Les polymères:

I-3.1. Historique des polymères conducteurs :

De nos jours, il est impossible d'ignorer l'importance des polymères dans le développement des nouvelles technologies. En effet, ils sont présents dans tous les domaines, de l'alimentaire à l'aérospatial en passant par les cosmétiques. Ils sont légers, simples à mettre en œuvre et ont un prix de revient nettement moindre par rapport à la majorité de leurs concurrents.

L'histoire des polymères conjugués commence au début des années 1970 avec la découverte d'un plastique (polynitrure de soufre) qui présente à température ambiante une conductivité proche de celle d'un métal ($\sim 10^3$ S/cm), c'est-à-dire « métal synthétique » [40]. Ce n'est qu'en 1977, que Mac Diarmid, et all. Concurrent une nouvelle famille de polymères conducteurs électroniques stables à l'air, dans le but d'accroître la conductivité de ces matériaux obtenus sous forme de films minces et découvrirent des propriétés conductrices dans des films de trans-polyacétylène dopé. Ultérieurement, les recherches se sont focalisées, d'une part, sur l'ingénierie et la synthèse de ces polymères de façon à en contrôler les propriétés électriques et optiques et, d'autre part, sur la compréhension des mécanismes de transport dans les polymères conjugués au sens large [41].

Les premières applications importantes à partir de films de matériaux organiques conducteurs apparaissent en 1986 avec la réalisation de la première cellule photovoltaïque par Tang [42]. Ce chercheur des laboratoires Kodak réalisa l'année suivante la première diode organiques électroluminescentes OLED (Organic Light Emitting Diode) [43]. De multiples recherches mèneront, en 1997, au premier produit commercialisable à base de semi-conducteur

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

I-3.2. 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. Le matériau est dit semi-conducteur 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-3.3. Structure chimique des polymères semi-conducteurs :

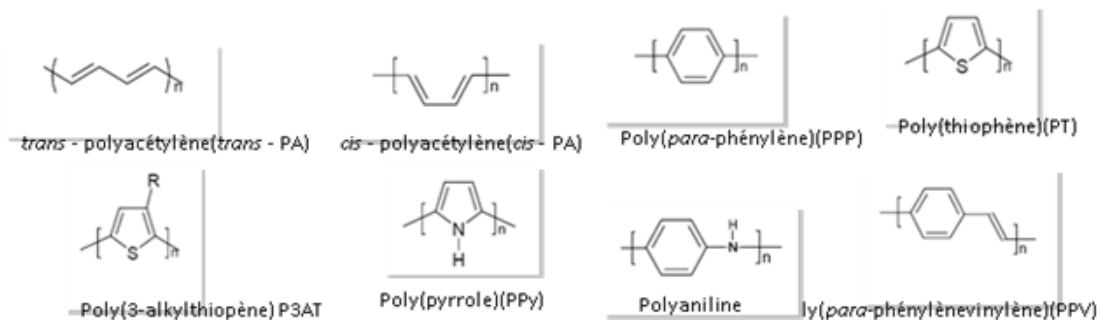


Schéma I-2: Structure chimique de quelques polymères conjugués.

I-3.4.Mécanisme de conduction dans les polymères conducteurs :

Pendant les dernières décennies plusieurs modèles [43,44] ont été proposés afin d'expliquer le mécanisme de conduction dans les polymères conjugués, cependant le manque de régularité à long terme dans la plupart des systèmes conjugués ne permet pas d'expliquer complètement le mécanisme de conduction. Cela est dû au fait que différents systèmes polymères contiennent différents types de défauts structuraux et électroniques.

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 [43] 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 [16] 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) [45] et « *Mott's Variable range Hopping* » (VRH) (VRH ou sauts à portée variable) [46] où le transport de ces charges se fait par sauts (hopping) successifs entre états localisés.

I-3.5.Dopage des polymères conducteurs :

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 donneurs ou des accepteurs 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.

Les conductivités électroniques des polymères conjugués les plus connus comparés à celles des matériaux inorganiques connus sont présentées dans la figure I-12.

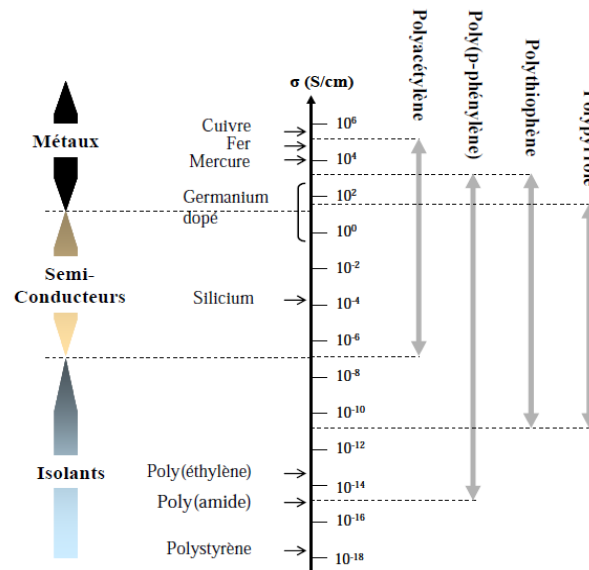


Figure I-12: Conductivités électroniques de polymères conjugués à divers taux de dopage.

On fait ainsi apparaître des charges électriques sur les chaînes de telle façon que la conductivité augmente pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux (Figure I-15). L'augmentation du taux de dopage aboutit à une transition métal isolant [47].

Les espèces introduites lors du dopage souvent appelées dopants ou contre ions, demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères ne sont pas sans conséquence sur les propriétés de transport électriques du matériau : il a été montré que leur rôle pouvait être déterminant dans la mise en solution, dans l'organisation structurale et dans la stabilisation d'un état de type métallique [48].

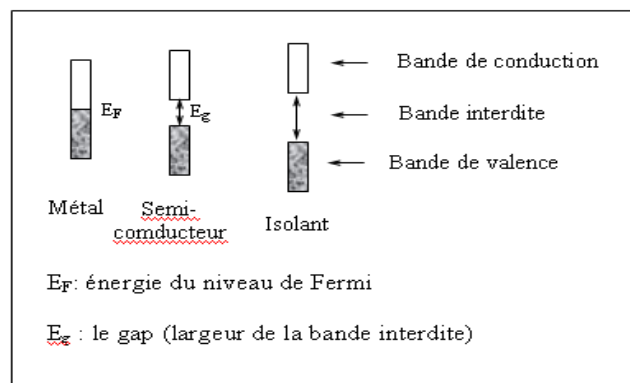


Schéma I-3: bande de matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants.

I-3.6.Applications des polymères conducteurs :

Le champ d'applications possible des polymères organiques conducteurs est extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété de caractéristiques (leur conductivité qui peut être élevée et leur facilité de mise en forme) que l'on peut obtenir.

Les conductivités électroniques des polymères conjugués les plus connus comparées à celles des matériaux inorganiques connus sont présentées dans la figure I-12.

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

- Dans les capteurs : ces polymères peuvent servir à immobiliser des molécules biologiques [49].
- Ils peuvent détecter la présence de certains ions, de molécules comme le méthanol [22] ou d'autres liquides ou vapeurs organiques [50] ou de gaz [51]
- Dans la protection anticorrosion [52, 53, 54].
- Dans des dispositifs électroluminescent [55].
- En catalyse [56].
- Dans le domaine du stockage de l'énergie [57].

I-3.7. Le polythiophène :

I-3.7.a. Le thiophène :

Le thiophène (formule C_4H_4S) est un composé organique hétérocyclique aromatique. C'est un liquide limpide incolore ayant une odeur qui rappelle celle du benzène. Le thiophène (Schéma I-4) est souvent trouvé naturellement dans le pétrole à des concentrations de quelques pourcents.



Schéma I-4 : structure chimique du thiophène structure chimique du Poly (thiophène) (PT)

I-3.7.b. Pourquoi le choix du polythiophène :

Parmi les squelettes flexibles, le polythiophène 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. Pour notre application capteur électrochimique, le choix de polymères conducteurs ou semi-conducteurs, 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 qui est une résultante de la délocalisation électronique le long de la chaîne

polymère et 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-3.7.c. Mécanisme de conduction :

Un matériau est dit isolant lorsque le gap entre sa bande de valence et sa bande de conduction est supérieur à 5 eV. Les polythiophènes 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 un polymère conducteur (par injection ou extraction d'électrons) consiste à créer des défauts structuraux (électrons non appariés) appelés solitons. Ces solitons ne sont pas stables et s'apparient pour donner des radicaux cations appelés polarons (Schéma I-5). Ces polarons créent des états d'énergie, localisés dans la bande interdite. Le déplacement de ces polarons sur la chaîne macromoléculaire crée la conduction.

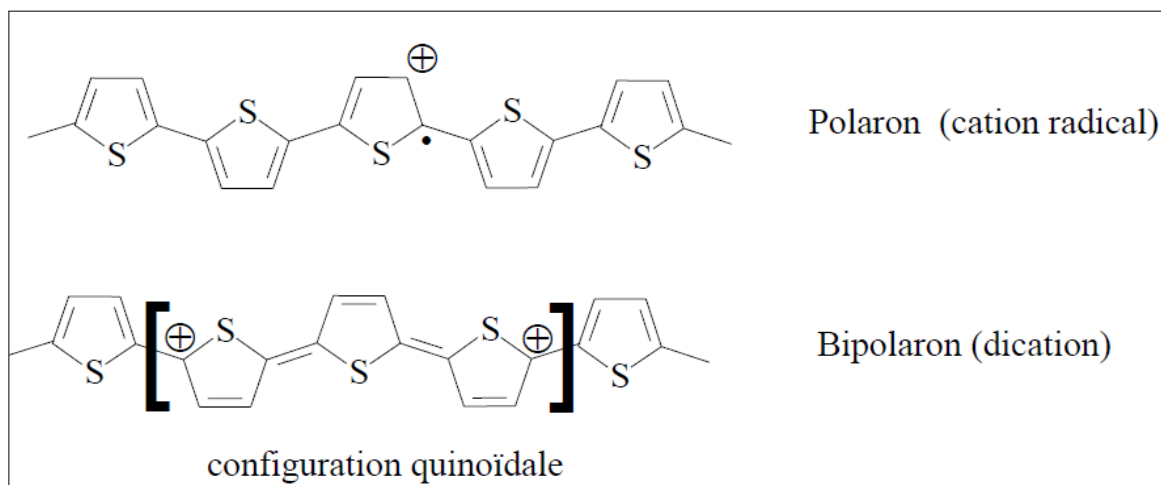


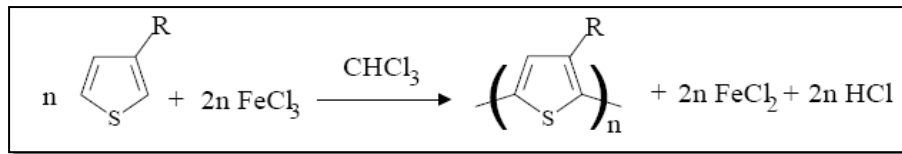
Schéma I-5 : Représentation des différents porteurs de charge dans les polythiophènes.

I-3.7.d. Synthèse du polythiophène :

La synthèse des polythiophènes a fait l'objet de nombreuses études ces dernières décennies et plusieurs voies de synthèse sont décrites dans la littérature.

En général elle s'effectue par : oxydation chimique, et électrochimique.

- **Oxydation chimique** des monomères thiophènes, par exemple ; par le chlorure ferrique conduisent rapidement à la formation de polymères de haut poids moléculaires [58] mais avec de nombreuses impuretés, ce qui limite leur conductivité.



Réaction générale de la polymérisation oxydative par chlorure ferrique

- **L'électrochimie ou électropolymérisation** est la méthode qui va nous intéresser le plus au cours de ce travail car elle permet l'obtention d'un film de polymère directement dopé et adhérent sur la surface de l'électrode.

L'électropolymérisation consiste à faire croître des chaînes de polymères conjugués à la surface d'une électrode. La polymérisation a lieu à partir d'une solution électrolytique contenant le monomère. Un potentiel est alors appliqué entre deux électrodes placées au cœur de la solution. Les thiophènes sont des systèmes riches en électrons (donneurs d'électrons), leur polymérisation a lieu sur l'anode via une oxydation irréversible du monomère: c'est une polymérisation anodique.

L'état final des chaînes de polythiophène formées par électropolymérisation dépend énormément des paramètres expérimentaux, nature de l'électrode, potentiel ou intensité du courant imposé, température, solvant utilisé, concentration en monomère [59,60]. Il est possible d'obtenir des chaînes linéaires ou branchées.

Enfin, les quantités de polymère sont généralement faibles et inférieures à celles obtenues par les synthèses chimiques. Ainsi, leur degré de cristallinité est inférieur à celui des polythiophènes synthétisés chimiquement [61]. Ce type de polymérisation est encore fréquemment utilisé en raison de sa mise en œuvre. Il est pratique et ne nécessite aucune purification du produit.

Le mécanisme habituellement retenu pour l'électropolymérisation du thiophène se passe en trois étapes (figure I-13) le monomère s'oxyde en un radical cation qui se dimères puis perd deux protons pour s'aromatiser [62]. Comme le dimère est plus oxydable que le monomère, le mécanisme se poursuit par le couplage entre les radicaux cations du dimère et celui du monomère et ainsi de suite jusqu'à ce que le polymère formé devient insoluble et précipite à l'électrode [63].

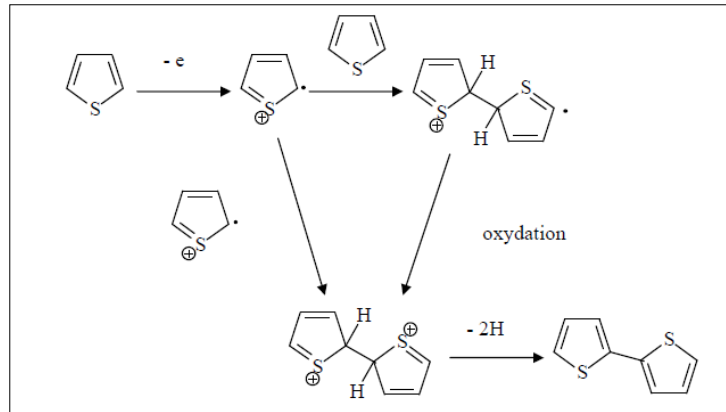


Figure I-13 : Premières étapes d'une électro- polymérisation de thiophène [62].

MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE II : MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Dans ce chapitre, nous décrirons les différentes étapes d'élaboration des structures de type SiP/polythiophène, afin de réaliser une structure stable pour la détection du para-nitrophenol.

II-1. Produits utilisés :

Afin de mener à bien notre travail, nous avons eu recours à l'utilisation d'une multitude de produits. En l'occurrence :

- Du trichloroéthylène de 99% de pureté et de l'acétone d'une pureté de 99,9% fabriqués par Fisher Chemicals.
- De l'éthanol de 99,8% de pureté et de l'acide fluorhydrique (HF) de 10 % et 40% de pureté fabriqués par Riedel-de Haen.
- De l'acétonitrile de 99,85% de pureté fabriqués par Scharlab S.L.
- De thiophène de 99% de pureté fabriqués par Aldrich.
- Du tetrabutylammonium tetrafluoroborate de 99% de pureté et de KH_2PO_4 et K_2HPO_4 de 98% de pureté fabriqués par Fluka.

II-2. Elaboration des structures hybrides SiP/polythiophène :

III-2 .1. Formation du SiP :

Dans ce travail, nous avons opté pour le silicium mésoporeux, vu sa meilleure conductivité par rapport au nanoporeux qui est le plus souvent utilisé pour la détection de gaz [64].

Les substrats utilisés au cours de cette thèse sont des substrats monocristallins, obtenus par une croissance cristalline de Czochralski (CZ), avec les deux faces polies, d'orientation (100), de type p dopé au bore avec une résistivité de 0.05-0.15 $\Omega\cdot\text{cm}$, d'épaisseur 265 μm .

II-2.2 .Dégraissage :

C'est un procédé de nettoyage des substrats de silicium. Il intervient après découpage des plaquettes avec un stylo diamanté. Après avoir été découpées sous forme de carrés de surface 1 cm^2 , ces derniers subissent un dégraissage selon le protocole suivant :

- Trichloroéthylène chauffé à 40 °C pendant 15 min.
- Acétone chauffée à 40 °C pendant 5 min.
- Immersion des échantillons dans éthanol pendant 5 min.
- Rinçage abondant à l'eau dés-ionisée (DI).
- Séchage à l'azote.

- Immersion des échantillons dans de l'acide fluorhydrique 10% pendant 1 minute pour éliminer l'oxyde natif.
- Rinçage à l'eau DI et séchage à l'azote.

II-2.3. Anodisation électrochimique :

III-2.3.a. 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.

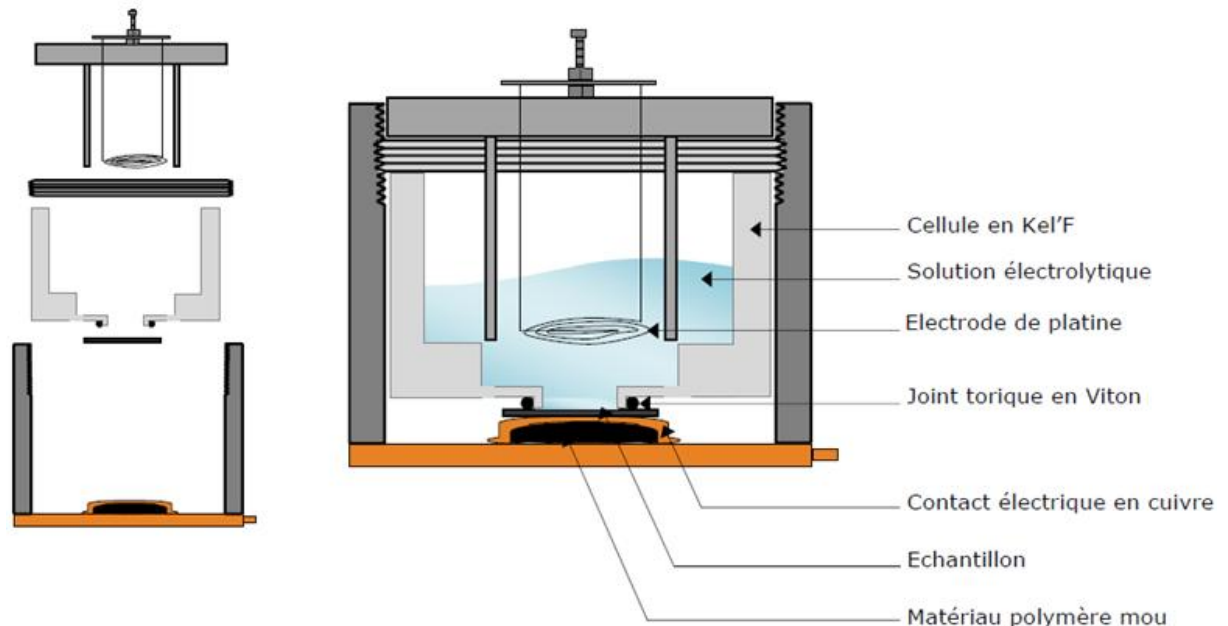


Schéma II-1 : Schéma de la cellule utilisée pour la formation de silicium poreux.

II-2.3.b. Potentiostat :

Un potentiostat /Galvanostat est un appareil électronique destiné à l'étude des phénomènes électrochimiques.

Son principe est d'imposer une différence de potentiel entre l'électrode de travail (ET) et l'électrode de référence et de mesure, le courant traversant la contre électrode (CE) et l'électrode de travail (ET).

Un galvanostat impose un courant I entre la contre électrode (CE) et l'électrode de travail (ET) et mesure le potentiel E entre l'électrode de référence (ER) et l'électrode de travail (ET) comme le montre la figure II-1.

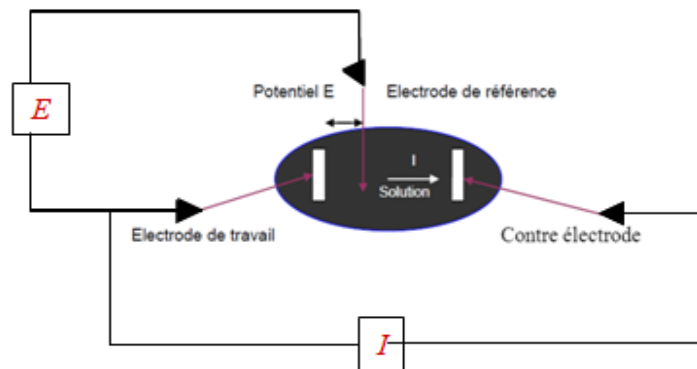


Figure II-1 : Le principe de fonctionnement du potentiostat.

Description générale :

- Le VMP3 est un potentiostat/galvanostat multi-canal, conçu avec un châssis modulaire, jusqu'à 8 canaux indépendants.
- Le VMP3 est contrôlé à partir d'un PC via un câble USB ou une connexion Ethernet.
- Le VMP3 est piloté par le logiciel EC-Lab ® Express.



Figure II-2: Potentiostat /GalvanostatVMP3.

II-2.3.c. Mode opératoire :

Les échantillons de silicium poreux sont obtenus par voie électrochimique dans l'obscurité en mettant en contact un substrat de silicium cristallin avec un électrolyte composé d'un mélange d'acide fluorhydrique HF 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-3. Modification de la surface du SiP :

II-3.1.Électropolymérisation du thiophène sur le silicium poreux (structure SiP polythiophène):

Dans notre travail, la synthèse du polythiophène sur le silicium poreux est réalisée par voltammétrie cyclique (CV) à partir du monomère thiophène. L'électrogreffage par CV permet d'obtenir des films localisés à l'échelle microscopique ou nanométrique qui ont une grande homogénéité, très adhérents et reproductibles.

Les expériences électrochimiques effectuées dans cette partie de travail, ont été réalisées en utilisant un potentiostat Galvanostat VMP3 multi-canal (figure II-2), l'échantillon est monté sur une cellule électrochimique circulaire (schéma II-1). Tous les potentiels sont relatifs au système de $0.01 \text{ M Ag}^+/\text{Ag}$ dans l'acétonitrile.

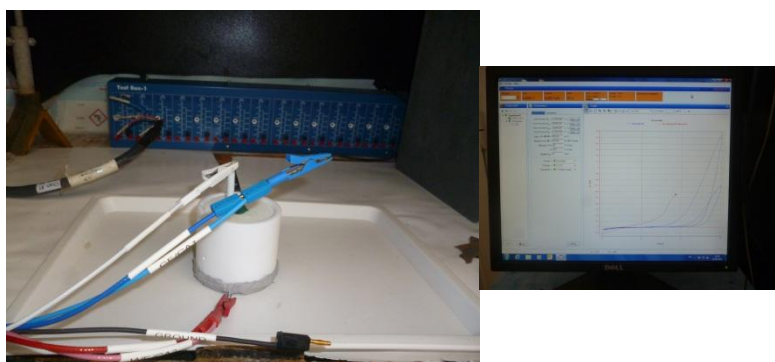


Figure II-3 : Cellule électrochimique

II-3.2.Électropolymérisation du polythiophène sur SiP oxydé (SiP oxydé polythiophène) :

II-3.2.a. Oxydation du SiP :

Les échantillons de SiP ont été placés dans un four à 200°C pendant 24 heures, cette oxydation

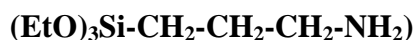
a été confirmé par la caractérisation FT-IR de la surface SiP/ oxyde.

L'électropolymérisation du polythiophène sur la surface de silicium poreux oxydé à été réalisée par cyclovoltamétrie à partir d'une solution composée du monomère thiophène 0.05 M, d'acétonitrile et de tetrabutylammonium tetrafluoroborate. Le cyclovoltamogramme est enregistré dans une gamme de potentiel allant de -1 à 3V avec une vitesse de balayage de 50mv/s.

II-3.3.Électropolymérisation du polythiophène sur SiP oxydé/ APTMES (SiP oxydé APTMES polythiophène) :

II-3.3.a. Fonctionnalisation de la surface SiP oxydé par l'APTMES :

La surface oxydée est modifiée avec le 3-aminopropyltriethoxy silane APTMES :



Cette étape a été réalisée par réaction de la surface SiPoxydé avec une solution de 3% d'aminopropyltriméthoxysilane « APTMES » 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'APTMES.

Nous avons agité la solution pendant 2 à 3 min, ensuite mis les échantillons dans la solution et laissé sous agitation moyenne pendant 60min. La surface a été ensuite rincée avec de l'isopropanol sous agitation, (2 fois) puis avec de l'éthanol sous agitation, (2 fois) puis avec de l'eau DI sous agitation, (2 fois) et enfin séchée à l'azote. Par la suite, les échantillons sont mis dans le four à 120°C pendant 20 min.

L'électrogreffage du polythiophène sur la surface de SiPoxydé/APTMES est réalisé par cyclovoltamétrie à partir d'une solution composée du monomère thiophène 0.05 M, d'acétonitrile et de tetrabutylammonium tetrafluoroborate. Le cyclovoltamogramme est enregistré dans une gamme de potentiel allant de -1 à 4V avec une vitesse de balayage de 50mv/s.

II-4.Caractérisation des structures hybrides SiP/polythiophène :

II-4.1.Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier :

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Thermo-Nicolet « Nexus » 670; les mesures sont effectuées avec une résolution de 4 cm⁻¹ et 32 balayages. Le logiciel OMNIC6.0 est utilisé pour les traitements des spectres (correction de ligne de base, normalisation,..) et les déconvolutions.

Le spectromètre FT-IR fonctionne sous les mêmes principes qu'un simple spectromètre. Ses mécanismes sont logés dans deux compartiments: Banc optique et le compartiment de l'ordinateur (Figure II-4).



a) Bac optique



b) le compartiment de l'ordinateur

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

Dans le compartiment banc optique on mesure l'intensité du faisceau infrarouge (codé) après son passage à travers l'échantillon. Le résultat est appelé "INTERFÉROGRAMME" qui contient des informations sur toutes les fréquences présentes dans le faisceau. Par suite, l'ordinateur lit l'interférogramme et utilise la transformée de Fourier pour décoder l'intensité de chaque fréquence récoltée et présente le spectre.

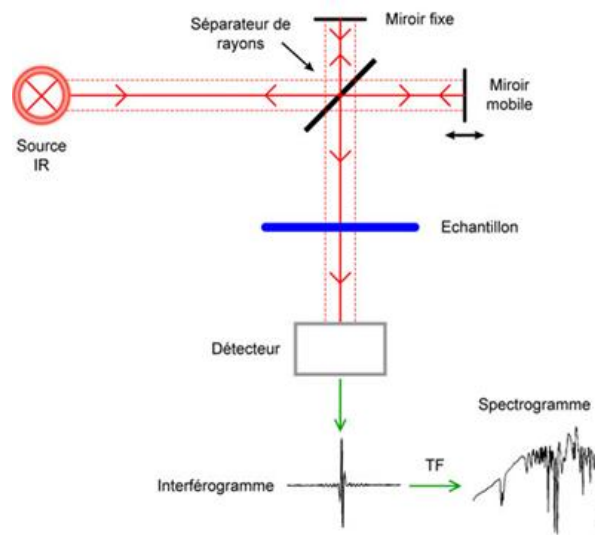


Schéma II-2 : Le principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

II-4.2. Microscopie électronique à balayage :

Pour évaluer les états de surfaces des structures hybrides élaborées, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type PHILIPS 505. Figure II-5

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 [65]. Ceci, en produisant des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.



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

II-5.Électrodétection du para-nitrophénol :

Nous avons étudié la sensibilité des structures hybrides réalisées au para-nitrophénol par électrochimie. Plusieurs solutions de p-Nph ont été préparées à différentes concentrations allant de 3.10^{-4} à 3.10^{-8} M. L'électrodétection a été réalisée dans une solution PBS, cette dernière est composée d'un volume de 61.5ml K_2HPO_4 et de 38.5 ml de KH_2PO_4 à (pH=7).

Les cyclovoltamogrammes 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 2000mV/s).

Résultats et discussions

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous étudierons et caractériserons les différentes structures hybrides de type SiP/Polythiophène afin d'élaborer des capteurs de p-Nph stable et avec une grande sensibilité. Des caractérisations FTIR, MEB et CV ont été faites afin de mieux évaluer le comportement des structures.

III.1. La Structure hybride SiP/polythiophène :

III.1.1.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).

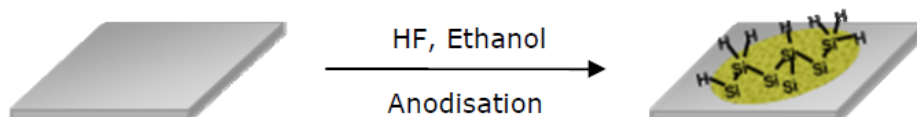


Schéma III-1: Schéma de formation du silicium poreux par anodisation électrochimique.

Après formation du SiP, ce dernier est caractérisé par :

- FT-IR
- MEB

III.1.1.a. Spectre infrarouge à transformée de Fourier 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 silicium poreux. 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, [66] (O est l'oxygène présent dans les sites interstitiels du réseau cristallin du silicium). Le spectre du silicium poreux présente un triplet 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 [67-70].

Les oscillations sinusoïdales de la ligne de base sont dues aux interférences dans la couche mince de silicium poreux de faible indice optique [71]. L'observation de telles oscillations révèle l'homogénéité de la couche poreuse obtenue [72].

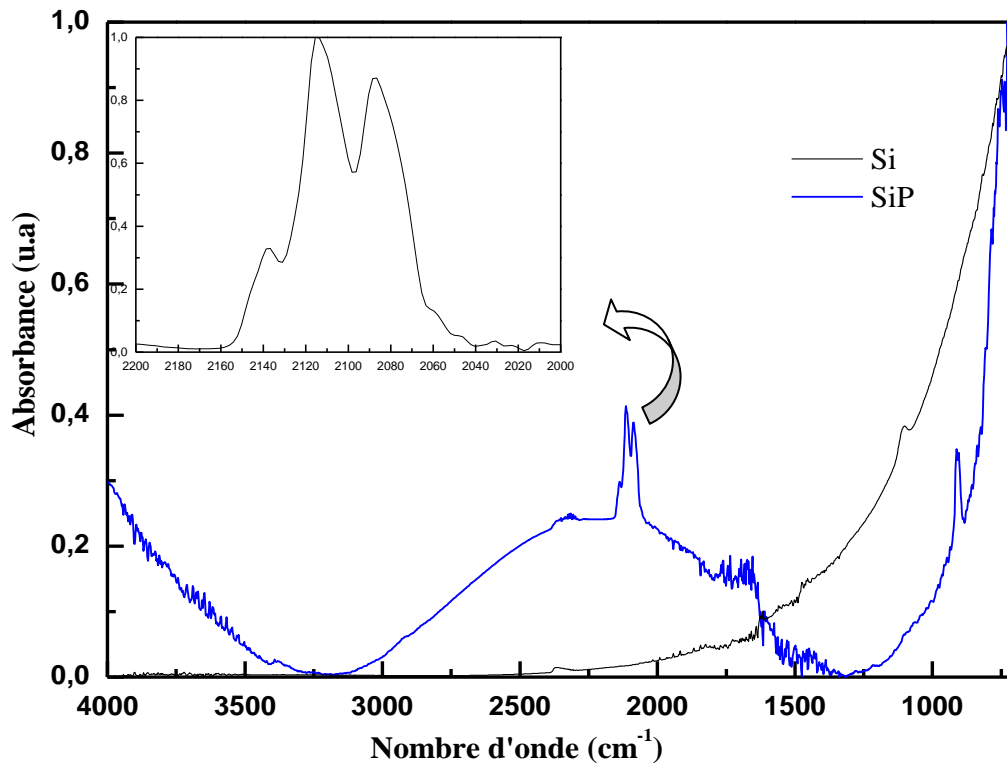


Figure III-1: Spectre FTIR du silicium et du silicium poreux.

III.1.1.b. Microscopie électronique à balayage de la surface SiP :

Les photos illustrées dans la Figure III-2 représentent la morphologie en surface du silicium porosifié à une densité de courant de 80 mA /cm² et ce pendant 30 secondes:

L’observation au MEB des échantillons de silicium mésoporeux obtenus (figure III-2), montre des pores en forme de labyrinthe distribués de façon homogène. La dimension moyenne des pores est de l’ordre de 10-15 nm. La vue latérale de l’échantillon après clivage (b) révèle des mésopores ramifiés et interconnectés. La couche poreuse est uniforme avec une épaisseur de 1 µm.

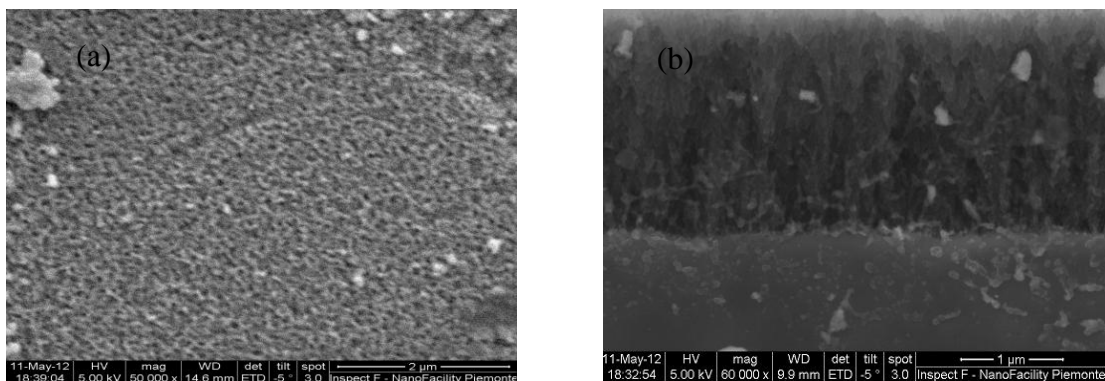


Figure III-2: Micrographies au MEB du silicium mésoporeux
a) Vue en surface, b) Vue en clivage.

III-1.2.Électroreffage du polythiophène sur le silicium poreux :

Nous avons obtenu plusieurs diagrammes de cycles voltamétriques, 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 tetrabutylammonium tetrafluoroborate sur la surface du silicium poreux enregistrée dans une gamme de potentiel allant de -1 à +4 V à une vitesse de balayage de 50 mv/s.

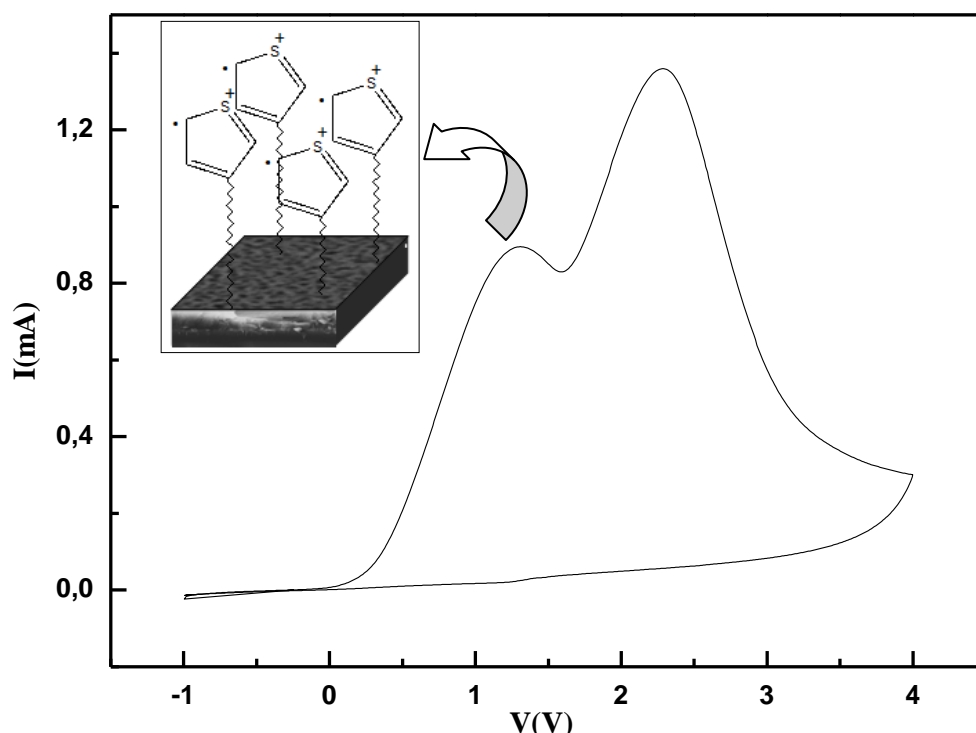


Figure III-3: Voltamogramme cyclique du thiophène 0,05m M sur la surface SiP à une vitesse de balayage de 50mv/s.

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 référence. 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 polythiophène est d'améliorer le transfert de conductivité 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 cycle dans le CV. 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 polythiophène par un ou plusieurs cycles d'électropolymérisation par CV, n'était pas stable. On note un détachement de la couche comme le montre la figure III-4.

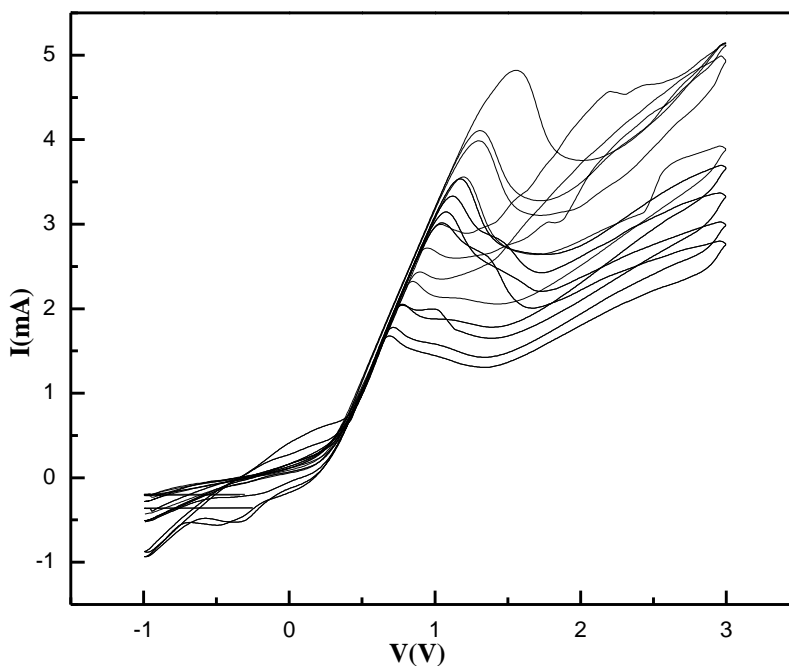


Figure III-4: Voltamogramme cyclique du thiophène 0,05 M sur la SiP à une vitesse de balayage de 100mv/s.

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

III-1.2.a. Spectre IR de la surface SiP polythiophène:

Le spectre de la figure III-5 représente la surface du SiP non modifié avec le polythiophène greffé électrochimiquement.

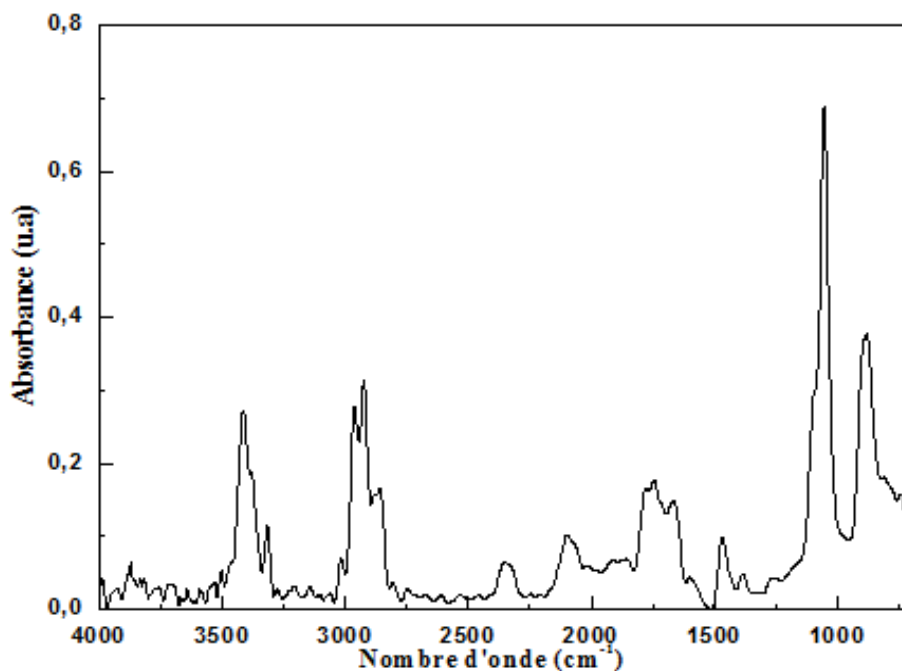


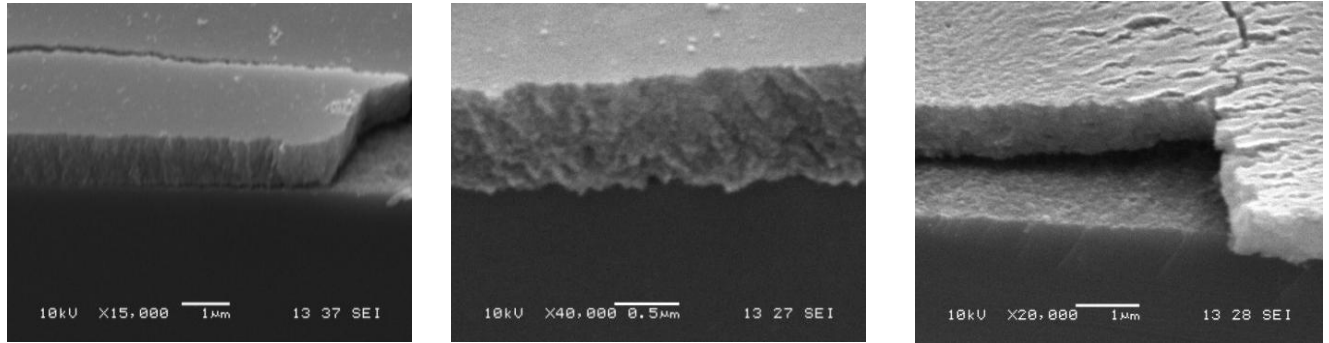
Figure III-5: Spectre IR de la surface SiP/polythiophène.

Nous observons les pics et bandes suivants [73-76] :

- Bande entre $3200-2840\text{cm}^{-1}$, correspondant aux vibrations d'élongation de la liaison C-H du thiophène.
- Un pic autour de 2360 cm^{-1} correspondant aux vibrations de la molécule CO_2
- Nous notons comme une diminution de l'intensité et de la résolution des pics de vibration de la liaison Si-H, ce qui confirme bien, qu'il y a eu réaction.
- Les pics de la région $1450-1300\text{ cm}^{-1}$ sont attribués 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 $1300-1200\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations d'élongation du cycle thiophène
- Large pic 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} .
- Un pic 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-1.3.b. Microscopie électronique à balayage de la surface SiP polythiophène :

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



(a)

(b)

(c)

Figure III-6: images MEB (a) et (b) monocouche (c) multicouche.

Afin d'améliorer cette adhérence et donc la stabilité de la surface, nous avons oxydé cette dernière thermiquement. Des études similaires ont montré que l'oxydation du SiP améliore l'adhérence du film organique déposé [77,78].

III.2. La Structure hybride SiP oxydé/polythiophène :

Pour contrecarrer le problème d'adhérence de la couche poreuse, une oxydation thermique à été réalisée.

III-2.1.Spectre IR de la surface SiP/oxydé:

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

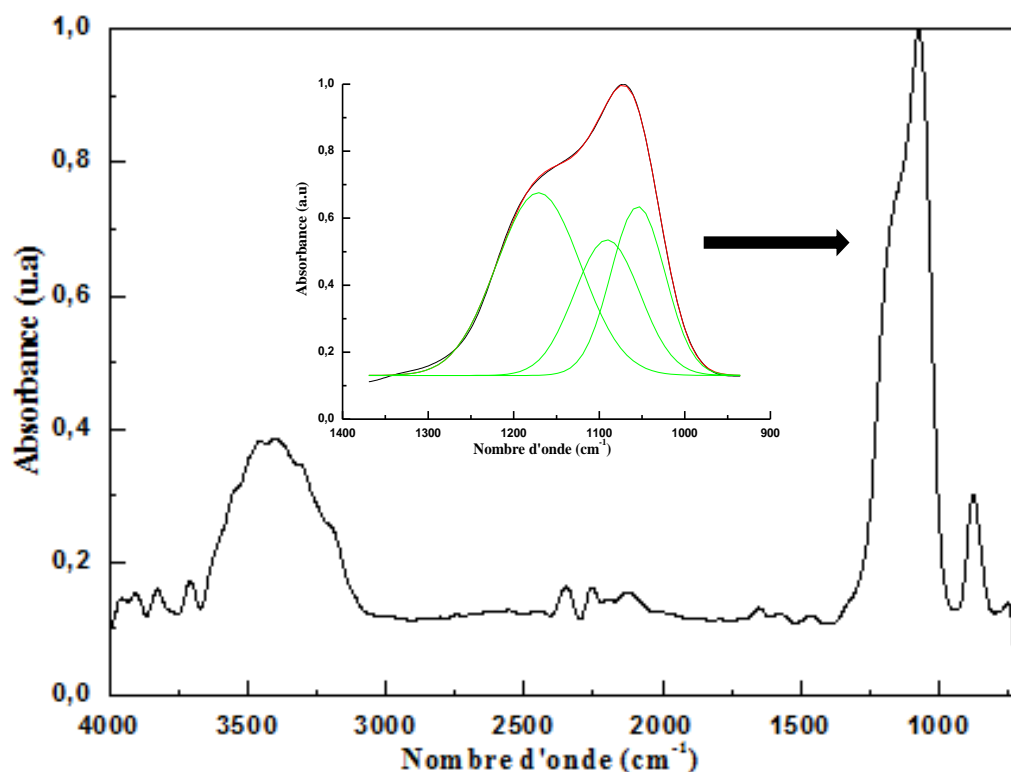


Figure III-7: Spectre IR de la surface SiP/oxydée.

La figure montre [79,80] :

- la disparition des pics dûs 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).
 - du pic à 1652 cm⁻¹, correspondant à la vibration de la liaison O-H de l'eau
 - du pic 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 pics de faible intensités 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-2.2.Électrogreffage du polythiophène sur la surface SiP oxydé :

La figure III-8, représente le cycle voltamogramme de l'électrogreffage du polythiophène sur la surface de silicium poreux oxydé. L'électropolymérisation est réalisée à partir d'une solution composée du monomère thiophène 0.05 mM, d'acétonitrile et de tetrabutylammonium tetrafluoroborate. Le CV est enregistré dans une gamme de potentiel allant de -1 à 3V et avec une vitesse de balayage de 50mv/s.

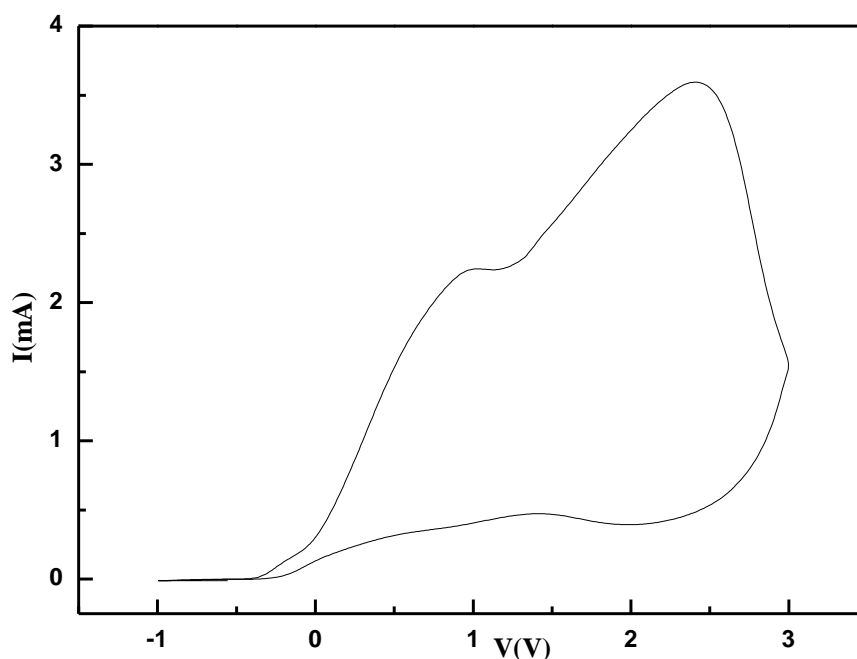


Figure III-8 : le cycle voltamogramme de l'électrogreffage du polythiophène sur la surface SiP /oxydé.

Le voltamogramme cyclique du SiP oxydé/polythiophène 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/polythiophène), 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-2.2.a. Spectre IR de la surface SiP oxydé/polythiophène :

Le spectre de la figure III-9 représente la surface du SiP oxydé avec le polythiophène greffé électrochimiquement.

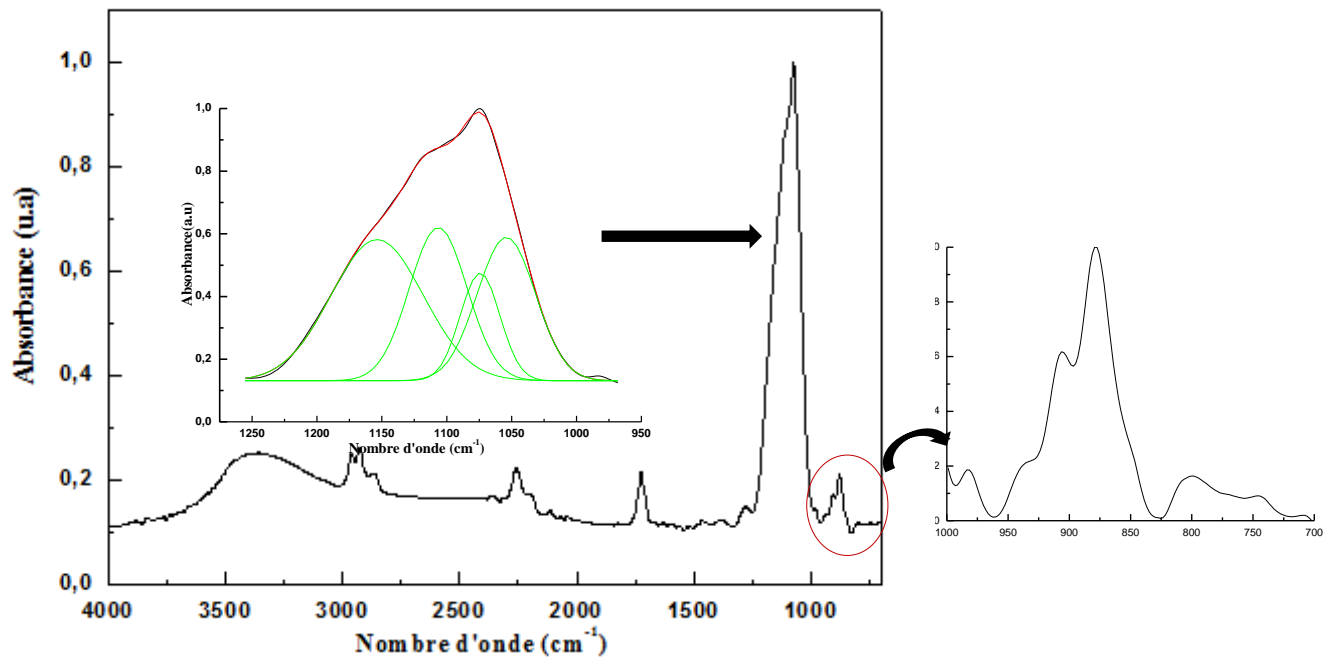


Figure III-9: Spectre IR de la surface SiP oxydé/polythiophène.

En plus des bandes de vibrations des liaisons présentes sur la surface SiP/oxyde, nous observons [73-76] :

- Une bande entre $3200-2840\text{cm}^{-1}$, correspondant aux vibrations d'élongation de la liaison C-H du thiophène.
- Un pic à 2360 cm^{-1} correspondant aux vibrations de la molécule CO_2 .
- Les pics de la région $1450-1300\text{ cm}^{-1}$ sont attribués à la vibration de déformation de la liaison C-H du thiophène.
- Vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{C}$ à 1660cm^{-1} .
- Bande entre $1300-1200\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations d'élongation du cycle thiophène.
- Large pic à 1118 cm^{-1} , correspondant à la vibration de déformation la liaison C-H du cycle (démonstré par la déconvolution).
- Autour de 700 cm^{-1} , apparaît la vibration de déformation hors plan de $=\text{C}-\text{H}$ du cycle.
- La vibration d'élongation de la liaison C-S à $878-797\text{cm}^{-1}$.
- La vibration de déformation de C-S à entre 747 cm^{-1} .

III-2.2.b. Microscopie électronique à balayage de la surface SiP oxydé /Polythiophène :

Les images (figure III-10), montrent une bonne adhérence de la couche SiP oxydé /Polythiophène 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.

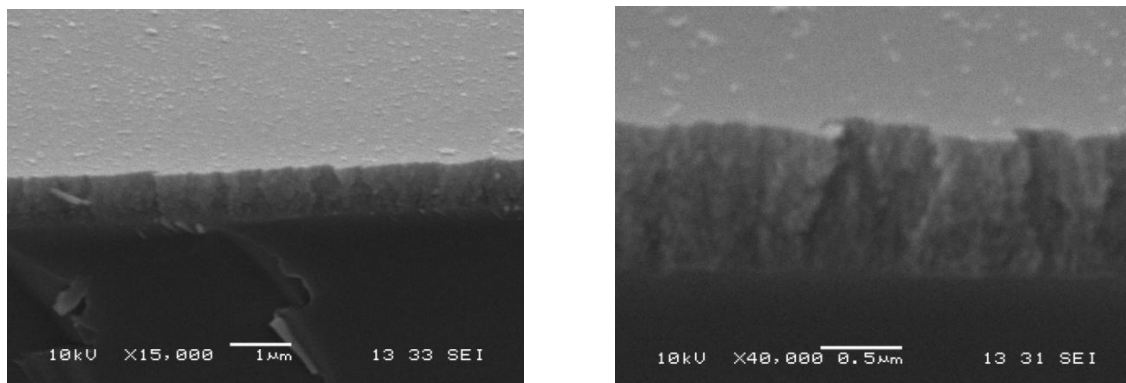


Figure III-10 : Images MEB du SiPoxydé/polythiophène.

III.3. Structures hybrides SiP oxydé/APTMES/polythiophène:

III-3.1.Fonctionnalisation du SiPoxydé par APTMES :

La surface oxydée est modifiée chimiquement avec le 3-aminopropyltriethoxy silane APTMES : $(EtO)_3Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$, ce produit est connu pour son efficacité lors de la fonctionnalisation de surface démontrée par des travaux antérieurs [78].

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

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

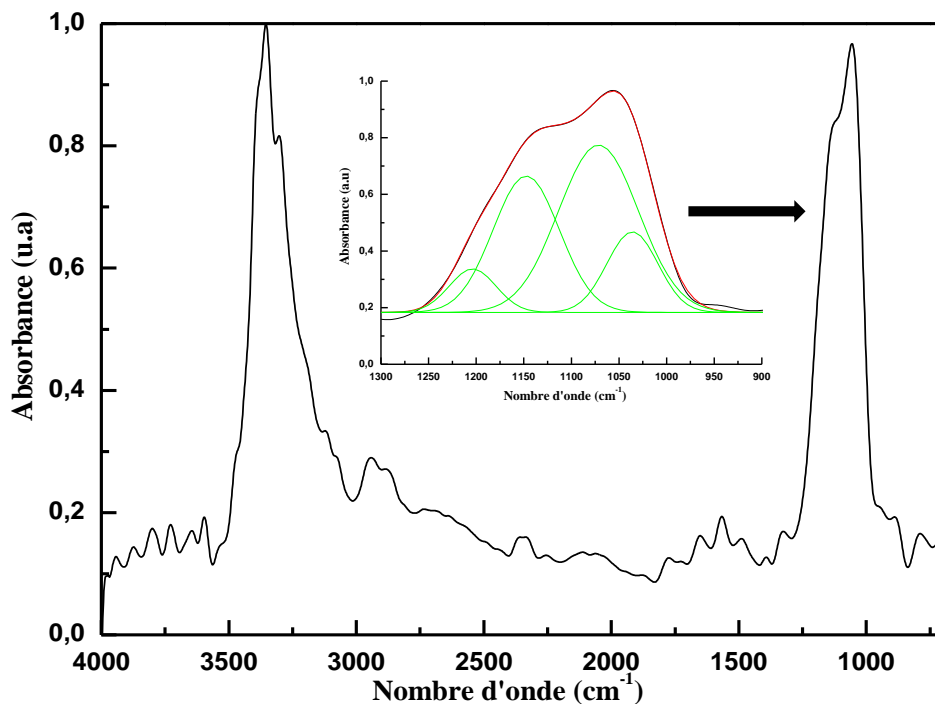


Figure III-11: Spectre IR de la surface SiP oxydé/APTMES.

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

On note par ailleurs [81] :

- L'apparition d'un double pic 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 pics à 2942 cm^{-1} et à 2877 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison CH_2 .
- Un petit pic autour de 1570 cm^{-1} , correspondant à la vibration de déformation en mode cisaillement de la liaison N-H.
- Un petit pic autour de 778 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation mode rotation de la liaison N-H
- Un pic à 1486 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation mode cisaillement de CH_2
- Un pic à 1130 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C-N (déconvolution).

III-3.2. Electrogreffage du polythiophène sur SiP oxydé/ APTMES:

La figure III-12, représente le cycle voltamogramme de l'électrogreffage du polythiophène sur la surface de silicium poreux oxydé/APTMES. L'électropolymérisation est réalisée à partir d'une solution composée du monomère thiophène 0.05 mM , d'acétonitrile et de tetrabutylammonium tetrafluoroborate. Le CV est enregistré dans une gamme de potentiel allant de -1 à 4 V avec une vitesse de balayage de 50 mV/s .

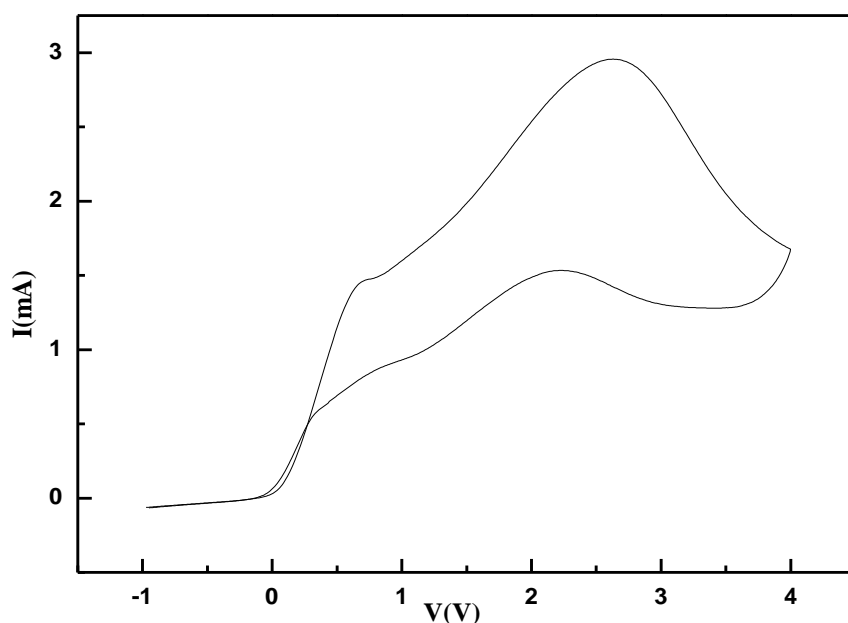


Figure III-12: le cycle voltamogramme de l'électrogreffage du polythiophène sur la surface SiP oxydé/ APTMES.

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-3.2.a. Spectre IR de la surface SiP oxydé/APTMES /polythiophène:

Le spectre de la figure III-13, représente la surface du SiP oxydé/APTMES/polythiophène

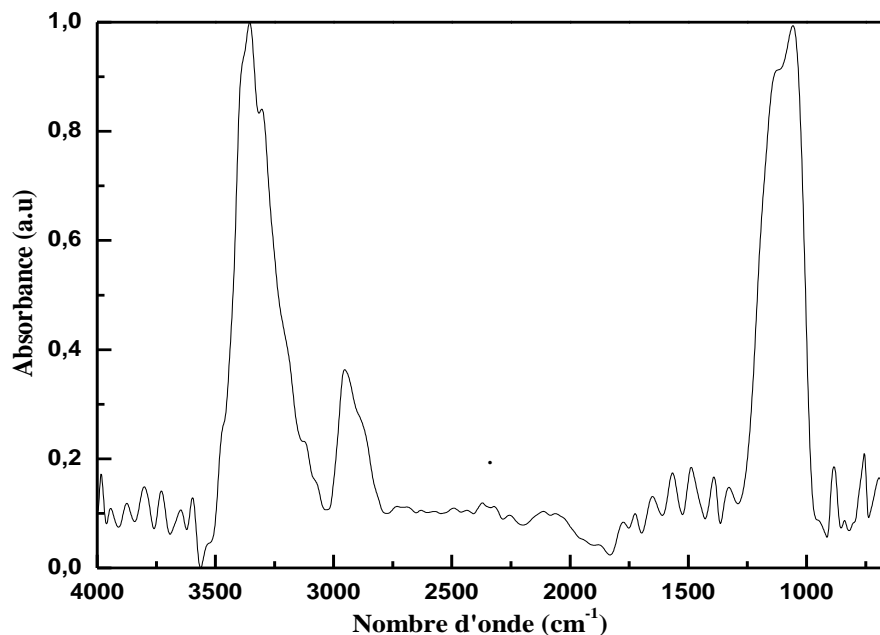


Figure III-13: Spectre IR de la surface SiP oxydé/APTMES/polythiophène.

On note [74-76] :

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

III-3.2.b. Microscopie électronique à balayage de la surface SiP oxydé/APTMES/polythiophène :

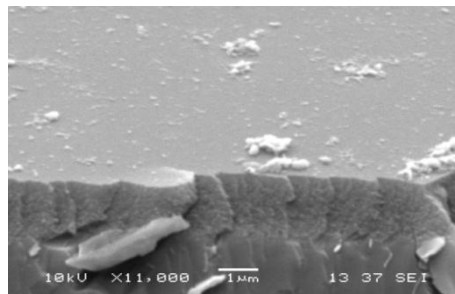


Figure III-14 : Image MEB du SiP oxydé/APTMES /polythiophène.

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

III-4.Mécanismes proposés :

III-4.1.Dépôt sur la surface SiP :

Le mécanisme de l'électropolymérisation en solution proposé par Tanguy et al. [82,83] 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 ne s'agit alors que d'un dépôt. C'est ce qu'on a obtenu lors de l'électrodeposition du polythiophène directement sur la surface du silicium poreux.

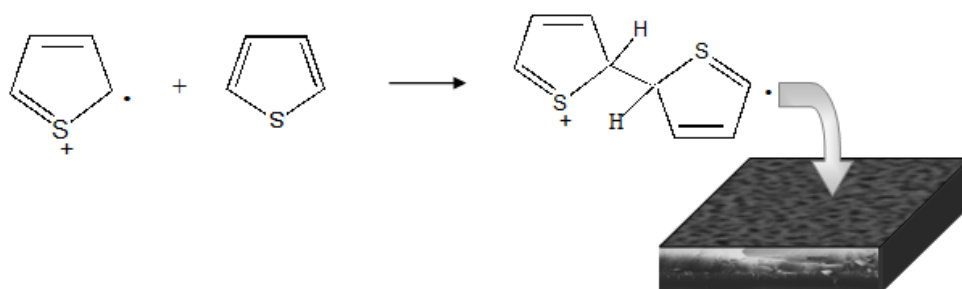


Figure III-15: Mécanisme de polymérisation du polythiophène sur le SiP non modifié

III-4.2.Greffage sur la surface SiP modifiée :

Le mécanisme proposé dans ce cas est différent du précédent, le monomère est très proche de la surface donc son oxydation ou sa réduction électrochimique est possible et donne un état

intermédiaire anionique ou cationique de durée de vie finie (figure III-16). Si l'addition d'un deuxième monomère peut se faire dans des temps inférieurs à cette durée de vie, alors la propagation continue (figure III-17). La polymérisation croît à partir de la surface. Ce polymère greffé chimiquement sur la surface ne peut être éliminé par rinçage, même sous ultrasons dans un très bon solvant du polymère.

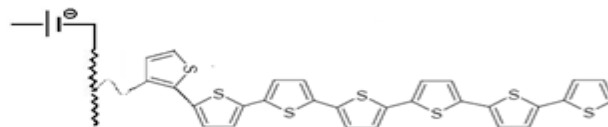
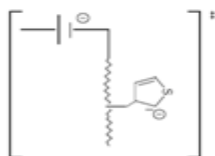


Figure III-16: Etat intermédiaire.

Figure III-17: Propagation du polythiophène greffé.

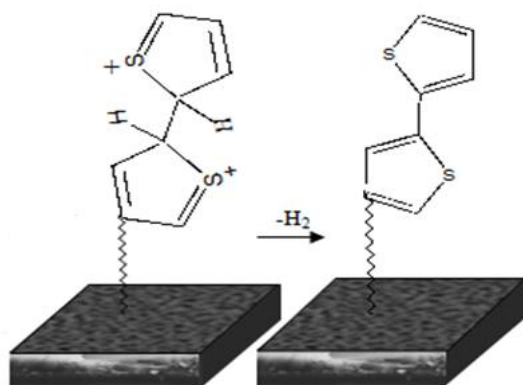


Schéma III-2: Mécanisme de polymérisation du polythiophène sur le SiP modifié.

III-5.Électrodétection du para-nitrophénol :

III-5.1.électrodétection du para-nitrophénol utilisant la structure SiPoxydé /polythiophène:

La figure III-18, représente le cycle voltamogramme de l'électrodétection du para-nitrophénol en utilisant la structure SiP oxydé/polythiophène. Le CV est enregistré en utilisant un potentiostat Galvanostat multi-canal, avec une gamme de potentiel allant de -1 à 2V et avec une vitesse de balayage de 50mv/s.

L'électrodétection a été faite pour plusieurs concentrations du para-nitrophénol (de $3 \cdot 10^{-4}$ à $3 \cdot 10^{-8}$ M) dans le but de délimiter le domaine de détection. L'électrodétection a été faite dans une solution PBS qui est composée d'un volume de 61.5ml K_2HPO_4 et de 38 .5ml de KH_2PO

à pH=7. Cette solution est souvent utilisée pour l'électrodétection ou pour la calibration de capteur électrochimique [84,85].

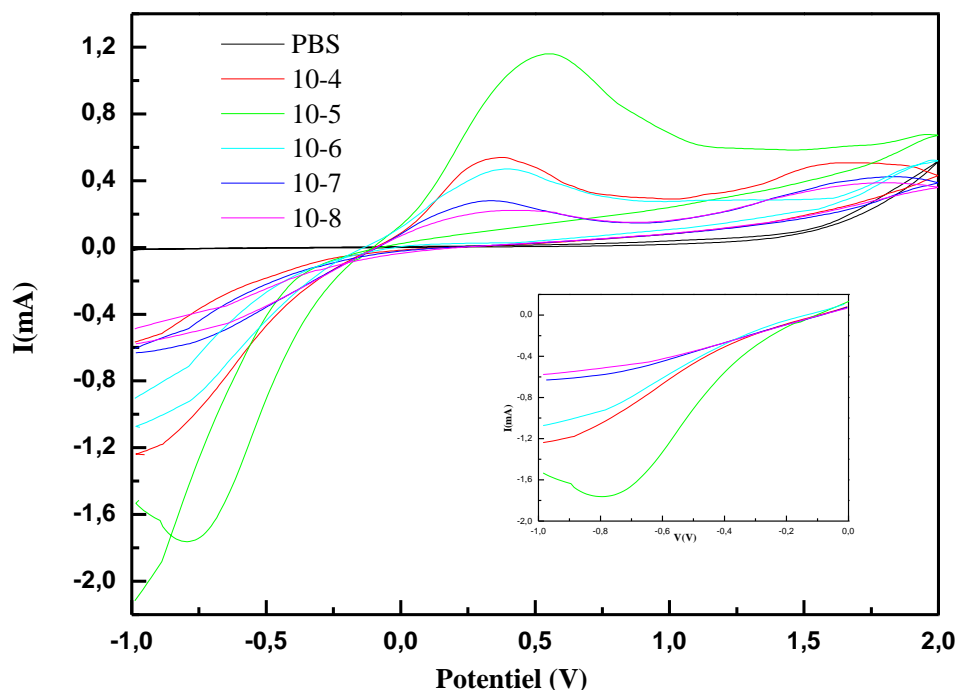
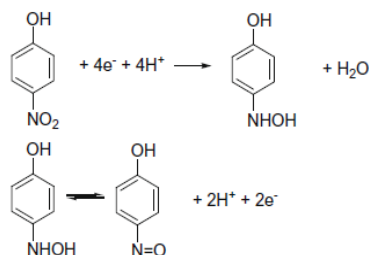


Figure III-18: les cycles voltammogrammes de l'électrodétection du p-Nph à différentes concentrations utilisant la structure SiP oxydé/polythiophène.

La figure III-18, montre un groupe de cyclovoltammogrammes de plusieurs solutions de PBS (pH=7) contenant des concentrations différentes de p-Nph de $3 \cdot 10^{-4}$ à $3 \cdot 10^{-8}$ mol/l.

On n'observe aucune sensibilité de la structure SiP oxyde/ polythiophène pour la solution PBS et que le comportement voltamétrique dans la région de potentiel entre -1 et 1 V 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 pic d'oxydation est attribué au couple 4-(hydroxyamino) phénol/4-nitrosophenol et le pic de réduction est attribué au couple 4-nitrosophenol/4-(hydroxyamino) phénol. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés dans la littérature [85,86].



Couple redox.

Le nitrophenol est converti en un radical intermédiaire qui est électroactif et qui peut être réduit électrochimiquement sur la surface SiP oxydé/ polythiophène.

Nous notons que l'intensité du pic d'oxydation augmente avec la concentration du p-Nph sauf pour la concentration de 10^{-5} M, où son potentiel d'oxydation du p-Nph est décalé.

Nous avons, donc, essayé de comprendre cette anomalie en observant l'état de surface après la détection du p-Nph à 10^{-4} .

L'image MEB, montre bien la présence du p-Nph sur la surface, malgré l'augmentation du potentiel ($>1V$) afin d'éliminer le p-Nph détecté sur la surface SiP oxydé/polythiophène.

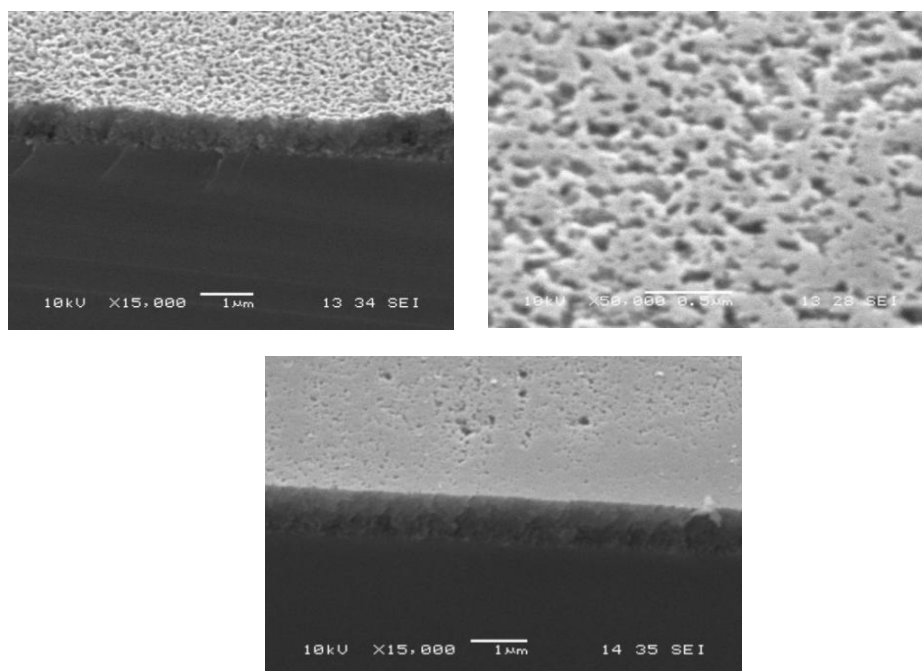


Figure III-19: images MEB SiP oxydé/polythiophène/para-nitrophénol.

De ces images MEB, nous retiendrons que le p-Nph reste en surface après son électrodétection pour une concentration de $3.10^{-4}M$, et ce, bien que nous ayons appliqué des potentiels supérieurs à 1V. De ce fait, nous délimiterons le domaine de détection à 3.10^{-5} à 3.10^{-8} M.

III-5.2. Calibration du détecteur SiP oxydé/polythiophène:

Nous avons élaboré la courbe de calibration de la structure hybride SiP oxyde polythiophène dans le domaine de concentration de 3.10^{-5} à 3.10^{-8} M (figure III-20).

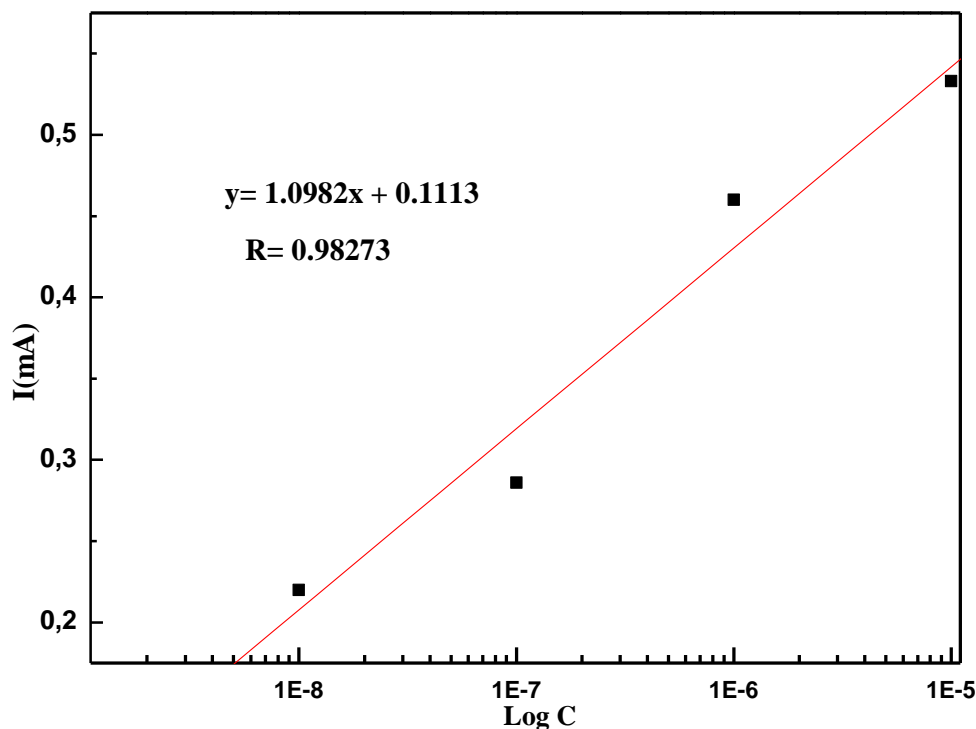


Figure III-20: Courbe de calibration de l'intensité de courant des pics anodiques en fonction des concentrations du para-nitrophénol.

La courbe ci-dessus représente les pics de courant en fonction des concentrations de para-nitrophénol. L'allure obtenue est linéaire, ce qui nous montre une bonne calibration du détecteur et qu'il peut être utilisé dans d'autres solutions [86].

III-5.3.électrodétection du para-nitrophénol utilisant la structure SiPoxydé/APTEMES/polythiophène :

La figure III-21, représente le cycle voltamogramme de l'électrodétection du para-nitrophénol en utilisant la structure SiP oxydé/APTMES/polythiophène. Le CV est enregistré en utilisant un potentiostat galvanostat VMP3, avec une gamme de potentiel allant de -1 à 2Vet avec une vitesse de balayage de 50mv/s. L'électrodétection à été réalisé dans une solution PBS à (PH=7).

L'électrodétection à été faite pour plusieurs concentrations du para-nitrophénol, ceci dans le but de délimiter le domaine de détection.

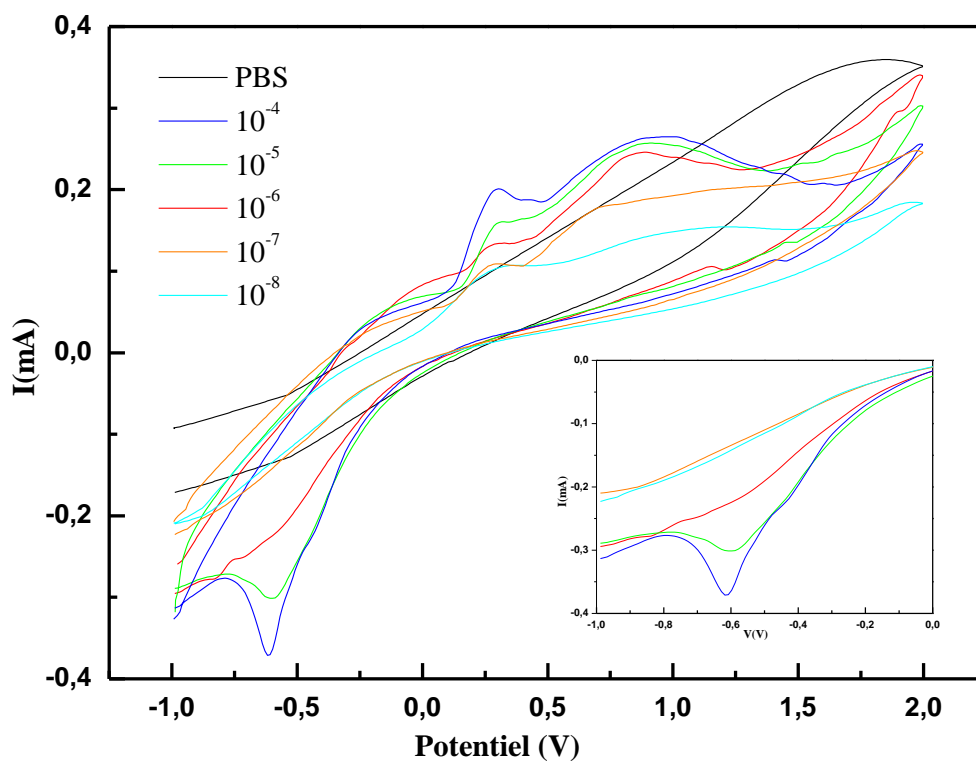


Figure III-21: les cycles voltammogrammes de l'électrodétection du p-Nph à différentes concentration utilisant la structure SiP oxydé/APTMES/polythiophène.

On n'observe aucune sensibilité de la structure SiP oxyde/ APTMES /polythiophène à la solution PBS (pH=7). 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 voltammogrammes 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 trouvés dans la littérature [85,86].

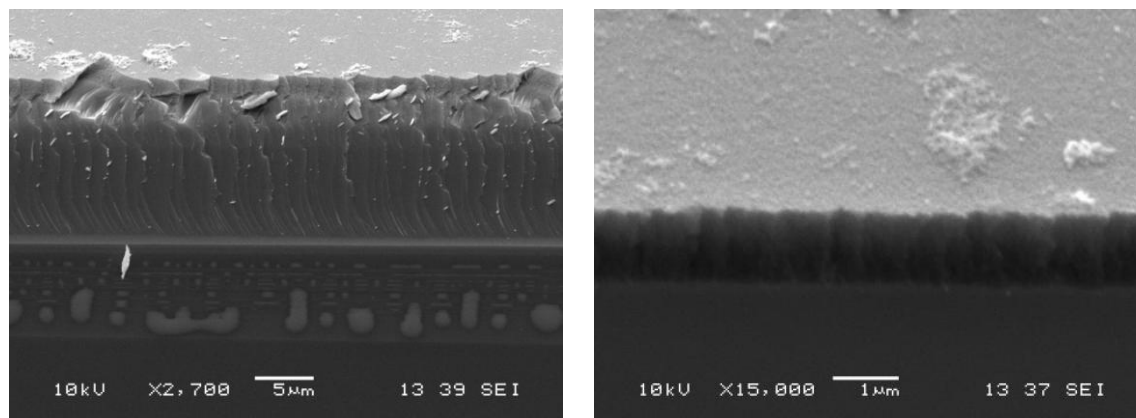


Figure III-22: images MEB SiP oxydé/APTMES/polythiophène/para-nitrophénol.

On observe que la surface reste inchangée après l'électrodétection et ce pour toute la gamme de concentration 10^{-4} à 10^{-8} M. Ces résultats montre que la surface SiP oxydé/APTMES/polythiophène n'a pas été endommagé par l'électrodétection. Cette structure présente une grande stabilité et une haute sensibilité au para-nitrophenol.

III-5.4. Calibration du détecteur SiP oxydé/ APTMES/ polythiophène:

Nous avons élaboré la courbe de calibration de la structure hybride SiP oxyde APTES polythiophène, dans le domaine de concentration de 3.10^{-5} à 3.10^{-8} M. (figure III-23)

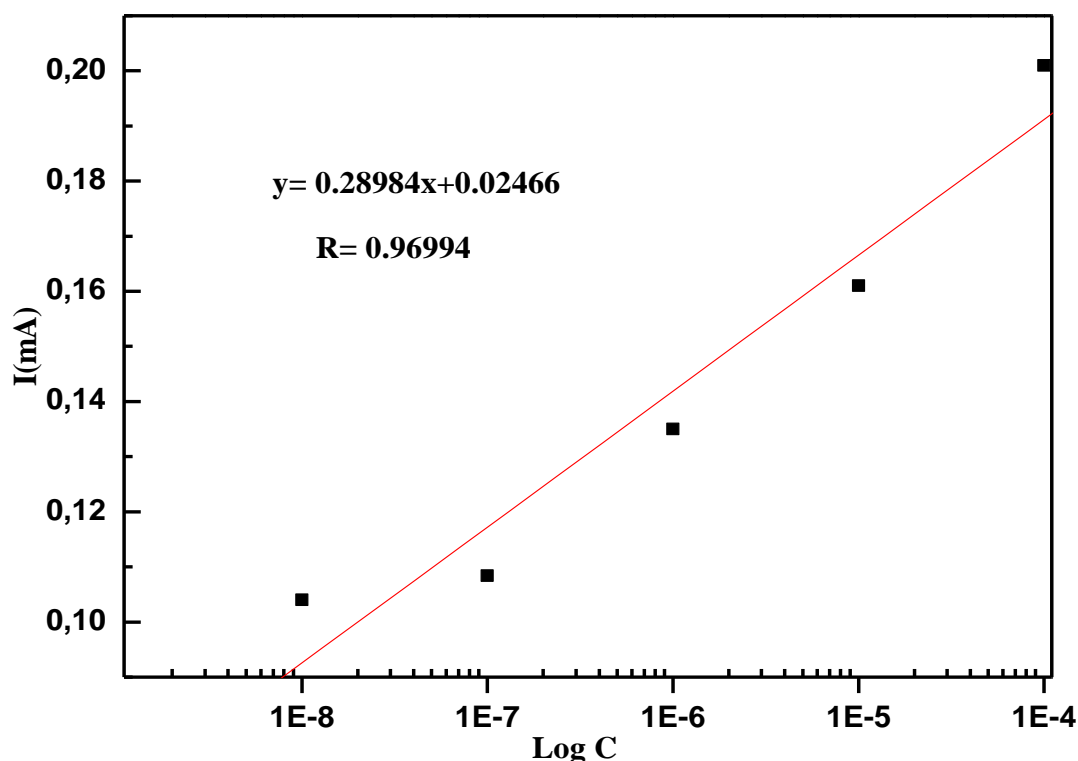


Figure III-23: courbe de calibration de l'intensité de courant des pics anodiques en fonction des concentrations du p-Nph.

On note une linéarité, ce qui est traduit par une bonne calibration de notre détecteur.

III-5.5. Calibration en fonction de la vitesse de balayage :

Nous avons élaboré la courbe de calibration de la structure hybride SiP oxyde/ APTES/ polythiophène, dans le domaine de vitesse de 50 à 2000 mV/s. (figure III-24)

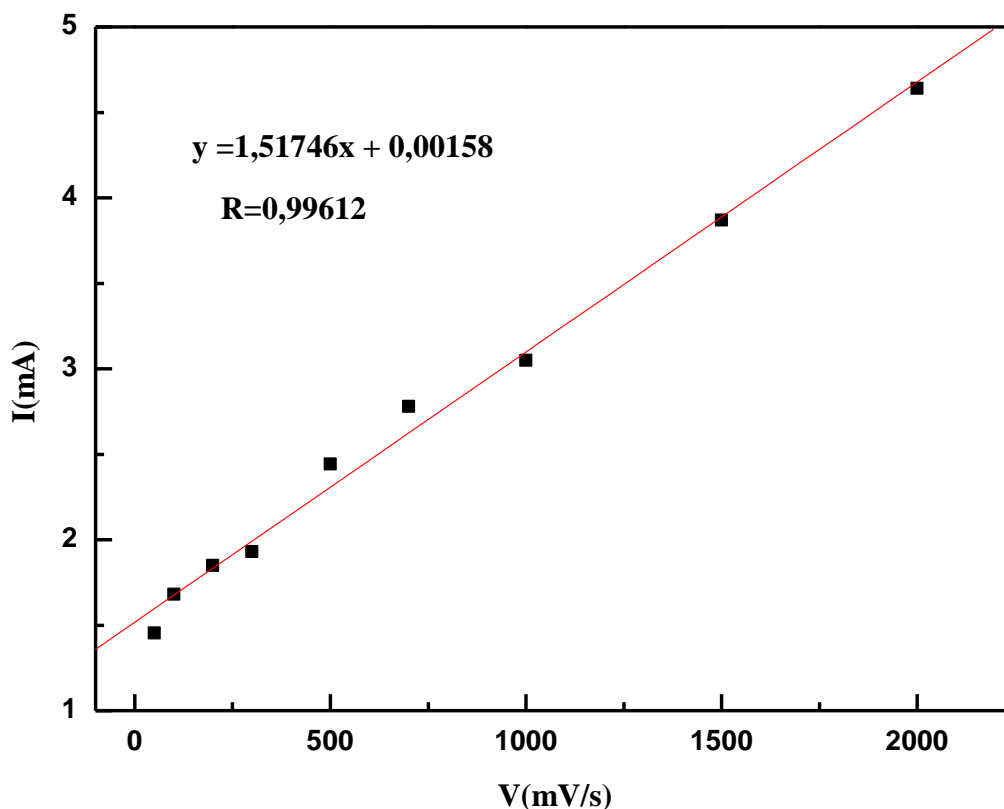


Figure III-24 : Tracé de l'intensité de courant des pics anodiques en fonction de la vitesse de balayage.

Le courant des pics varie linéairement avec la vitesse de balayage ce qui révèle qu'il s'agit effectivement d'un processus redox (Figure III-24), contrairement au cas d'un processus électrochimique en solution (contrôlé par la diffusion des espèces vers l'électrode) où le courant des pics est proportionnel à $v^{1/2}$ [84].

III-6. Stabilité de la surface :

Nous avons caractérisé la surface de nos structures déjà utilisées pour la détection du p-Nph par FTIR et CV dans le but d'évaluer la stabilité de nos détecteurs. Nous notons que les spectres FTIR des surface SiP oxydé polythiophène et de la surface SiP oxyde APTES polythiophène restent inchangé et que les cyclovoltamogrammes sont reproductibles. Toutefois, l'intensité du pic de détection du p-Nph est moins intense que celle trouvée au départ pour la structure SiP oxydé/polythiophène.

Nous pouvons, donc, conclure que la surface SiP oxyde APTES/polythiophène est plus sensible (domaine de détection plus large et deux pics d'oxydation) au p-Nph et plus stable que la surface SiP oxydé/polythiophène.

III-7. Conclusion Générale:

Dans ce travail nous avons élaboré par électrochimie différentes structures hybrides: SiP/ polythiophène, SiP oxydé/ polythiophène et SiP oxydé/APTMES/ polythiophène.

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

La caractérisation MEB a montré la mauvaise adhérence e la couche SiP/polythiophène au substrat Si, on parlera alors d'électrodéposition, à l'inverse pour les structures SiP oxydé/ polythiophène et SiP oxydé/APTMES/ polythiophène ou l'adhérence du polythiophène sur la surface du SiP modifiée est bonne et montre une bonne homogénéité de la surface.

Les structures hybrides SiP oxydé/ polythiophène et SiP oxydé/APTMES/ polythiophène. ont montré une bonne sensibilités au p-Nph

Le domaine de détection du p-Nph est de (3.10^{-5} à 3.10^{-8} M) pour la structure SiP oxydé/ polythiophène et de (3.10^{-4} à 3.10^{-8} M) pour la structure SiP oxydé/APTMES/ polythiophène.

La surface SiP oxydé/APTMES/ polythiophène s'avère être plus sensible et plus stable que la surface SiP oxydé/ polythiophène.

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

Le domaine de détection de nos structures est large (3.10^{-4} à 3.10^{-8} M) comparé à ce qui a été fait [86,87].

Les images MEB ont également montré la non détérioration de la surface des structures SiP oxydé/ polythiophène et SiP oxydé/APTMES/ polythiophène après l'électrodétection du p-Nph.

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

Les structures sont stables, après deux mois de réalisation, l'état de surface les détecteurs reste inchangés.

En perspective, nous envisageons une étude plus approfondie sur la fonctionnalisation du SiP dans le but d'améliorer la sensibilité et la stabilité de la surface sensible au p-NPh et de déterminer la sélectivité et d'élargir le domaine de détection du capteur électrochimique.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Y. Du, M. Zhou, L. Lei, J Haz Mat B136 (2006) 859-865.
- [2] Z. G. Pei, X. Q shan, B Wen, S. Zhang, L. Yan, S.U. Khan, Envi Poll 139 (2006) 541-549.
- [3] D. Sreekanth, D. Sivaramakrishna, V. Himabindu, Y. Anjaneyulu, J Haz Mat 164 (2009) 1532-1539.
- [4] A. Albinet, C. Minero. D. Vione, Chemosphere 80 (2010) 759-763
- [5] Z. Salehi, H. Yoshikawa, R. Mineta, Y. Kawase, Process Biochemistry 46 (2011) 284-289.
- [6] P. Ye, A. T. Lemley, Water Research 43 (2009) 1303-1312.
- [7] Z. Yongliang, L. Deli, L. Shiwang, X. Shangying, Y. Yongze, X. Li, J envi Sci, 21 (2009) 1194-1199.
- [8] E. Marais, T. Nyokong, J Haz Mat, 152(2008) 293-301.
- [9] C. H. Ko, C. Fan. P. N. Chiang, M. K. Wang, K. C. Lin, J Haz Mat, 149 (2007) 275-282.
- [10] Z. Liu. J .Dub. C. Qiu, L. Huang, H. Ma, D. Shen, Y. Ding, Electrochemistry Communications11 (2009) 1365-1368.
- [11] Uhlir A. Bell Syst. Tech. J., Vol 35, (1956), 333-347.
- [12] Fuller C. S. and Ditzenberger J. A. J. Appl. Phys. Vol27, (1956), 544-553.
- [13] Watanabe Y. and Sakai T., Rev. Electron. Commun.Labs., Vol 19, (1971), 899-903.
- [14] Imai K. and Yoriume Y. Jpn. J. Appl. Phys., Vol 18, (1979), 281.
- [15] Barla K., Herino R., Bomchil G. J. Appl. Phys., Vol 59, (1986), 439-441.
- [16] Tsao S. S., IEEE Circuits DevicesMag. Vol 3 (1987), 3-7.
- [17] Thomas N. J., Davis J. R., Keen J.M., Castledine J. G., Brumhead D., Goulding M., Alderman J., Farr J. P. G., Earwaker L. G., Ecuyer J. L., Sturland I. M. and Cole J. IEEE Electron. Device Lett., Vol 10, (1989), 129-131.
- [18] Bomchil G., Halimaoui A. and Herino R. Appl. Surf. Sci. Vol 41/42, (1989), 604-613.
- [19] Canham L. T. Appl. Phys. Lett., Vol 57, (1990), 1046-1048.
- [20] Lehman V. and Gösele U. Appl. Phys. Lett., Vol 58, (1991), 856-858.
- [21] Vial J. C. and Derrien J. Les Editions de Physique, (1995), 355p.
- [22] Chen Q., Zhu J., Li X.G., Fan C.G., Zhang Y.H. Phys. Lett. A, Vol 220, (1996), 293-296.
- [23] Ohji H., Trimp P.J., French P.J, Sensors and Actuators A, Vol 73, (1999), 95-100.
- [24] Dimova-Malinovska D. Sendova-Vassileva M., Tzenov N., Kamenova M. Thin SolidFilms, 297, (1997), pp. 9-12.

- [25] Hummel R.E., Morrone A., Ludwig M., Chang S.-S. J. Appl. Phys., (1993), 63, pp. 2771-2773.
- [26] SMITH R.L., COLLINS S.D. J.A.P. 71, 8,(1992), pp. R1-R7.
- [27] Y. H. Seo, K. S.Nahm, H. I. Jeon, E. K, Suh, Y. H. Lee, H. J. J Kor Phys Soc, 28, (1995), 75-79.
- [28] F. Ronker, J. W. Schultze. Journal of Porous Material, 7, (2000), 11-16.
- [29] P. Vitanov, M. Delibasheva, E. Goranova, C. Angelov, V. Dimov, 58, (2000), 351-357.
- [30] V. Lehman, H. Föll. J Elect Soci, 137, (1990), 653-659.
- [31] V. Lehman, F. Hofmann, F. Möller, U. Gruning. Thin solid films, 255, (1995), 20-22.
- [32] D. J. Blackwood , Y. Zhang. Electrochemical Acta, 48, (2003), 623-630.
- [33] M. Lipinski , P. Panek, E. BelTowska, H. Czternastek. Mat Sci and Engi, 101, (2003), 297-299.
- [34] M. Thönissen, M. G. Berger, R. Arens-Fischer, O. Glück, M. Krüger, H. Lüth. Thin Solid Films, 276, (1996), 21-24.
- [35] A. Halimaoui, Les Editions de Physique-Springer, (1994), 33-50.
- [36] A. Pascual, J. F. Fernandez, C. R. Sanchez, S. Manotas, F. Agulló-Rueda. J Por Mat, 99, (2002), 57-66.
- [37] S. Quaoizala, Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2003).
- [38] S. Setzu. Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier, Grenoble I, (1999).
- [39] V. Lehman, R. Stengl, A. Luigart, Mat. Sci. & Eng., 69, (2000), 11-22.
- [40] A. Teyssot, A. Fidélis, S. Fellah, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel. Electrochimica Acta 47, (2002), 2565_2571.
- [41] A. J. Attias. Techniques de l'ingénieur, E1862, (2002).
- [42] C. W. Tang. Two-layer. Appl. Phys. Lett., 48, (1986), 183-187.
- [43] C. W. Tang and S. A. Van Slyke. Appl. Phys. Lett. 51, (1987), 913-915.
- [44] ShauryaPrakash, Timothy M. Long, John C. Selby, Jeffrey S. Moore, and Mark A. Shannon, Anal. Chem. 79,(2007),1661-1667.
- [45] B.Fabre, G. P.Lopinski, D.D.M.Wayner. Chem. Commun., (2002),2904-2905.
- [46] S.NunzianteCesaro, S.Dobos, A. Stirling , Vibrational Spectroscopy 20, (1999),59-67.
- [47] G.Louarn, Thèse de doctorat, Université de Nantes, 1992.
- [48] Xing-Rong. Zeng, Tze-Man. Ko, J Polymer Sci B: PolymPhys 35, (1997), 1993-2001.
- [49] J. Stejkal, R G. Gilbert, Pure Appl. Chem, Vol. 74, (IUPAC Technical Report), (2002), No 5, pp.857-867.

- [50] A. Ramanavičius, A. Ramanavičienė, A. Malinauskas. *Electrochimica Acta*, 51, 6025-6037.
- [51] S. H. Liang, C. C. Liu, C. H. Tsai, *J. Electrochem. Soc.*, 7, (2006), H138-153.
- [52] B. J. Hwang, J. Y. Yang and C. W. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, 146, (1999), 1231–1236.
- [53] A. Srivastava, V. Singh, C. Dhand, M. Kaur, T. Singh, K. Witte and U. W. Scherer. *Sensors*, 6, (2006), 262–269.
- [54] S. U. Rahman, M. A. Abul-Hamayel, B. Aleem, J. Abdul. *Surf and coatings Techn.*, 200, (2006), 2948-2954.
- [55] C. Ocampo, E. Armelin, F. Liesa, C. Aleman, X. Ramis, and J. I. *Prog.in Org. Coat.*, 53, (2005), 217–224.
- [56] G. Bereket, E. Huer, Y. Sahin. *Prog.inOrg. Coat.*, 1, (2005), 54-63.
- [57] N. Huby. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2006).
- [58] N. Takano, A. Nakade, *Electrochem*, 67, (1999), 463-465.
- [59] B. Losiewicz, A. Budniok, E. Rowinski, E. Lagiewka, A. Lasia, *Int. J. Hydrogen Energy*. 29 (2004) 145.
- [60] R. Simpraga, G. Tremiliosi-Filho, S.Y. Qian, B.E. Conway, *J. Electroanal. Chem.* 424 (1997) 141.
- [61] Z. Suxia, F. Yaqin, S. Changqing, *Electroanalysis* 15 (2003) 739.
- [62] H. Ezaki, T. Nambu, M. Morinaga, M. Udaka, K. Kawasaki, *Int. J. Hydrogen Energy*. 21 (1996) 877
- [63] J.G. Highfield, E. Claude, K. Oguro, *Electrochim. Acta*. 44 (1999) 2805.
- [64] N. Gabouze, N. Benzekkour, Be. Mahmoudi, S. Belhousse H. Cheraga and N. Ghellai *Applied Surface Science*, 254 (2008) 3648.
- [65] G. Beranger, H. Mazille. *Techniques de l'ingénieur*, M 1425, (2005), 1-10.
- [66] A. Teyssot, A. Fidélis, S. Fellah, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel *Electrochimica Acta* 47, (2002), 2565_2571.
- [67] R. Boukherroub, S. Morin, P. Sharpe, D. D. M. Wayner, P. Allongue. *Langmuir*. Vol. 16, (2000), p. 7429.
- [68] L. Hu, S. Xu, C. Pan, H. Zou, G. Jiang. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* Vol. 21, (2007) p. 1277.
- [69] R. Boukherroub, J. T. C. Wojtyk, D. D. Wayner, D. J. Lockwood. *J. Electrochem. Soc.* Vol. 149, (2002), p. H59.
- [70] J. T. C. Wojtyk, K. A. Morin, R. Boukherroub, D. D. M. Wayner. *Langmuir.*, Vol. 18, (2002), p. 6081.

- [71] C. da Fonseca, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel. Surf. Sci. 365, (1995), p. 1.
- [72] A. Moraillon, A. C. Gouget-Laemmel, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel. J. Phys. Chem. Vol. C112, (2008), p. 7158.
- [73] X. Ma, G. Li, H. Xu, M. Wang, H. Chen. Thin Solid Films 515, (2006) 2700-2704.
- [74] B. Fabre, G. P. Lopinski, D. D. M. Wayner. Chem. Commun., (2002) 2904-2905.
- [75] S. Nunziante Cesaro, S. Dobos, A. Stirling, Vibrational Spectroscopy 20, (1999) 59-67.
- [76] G. Louarn, Thèse de doctorat, Université de Nantes, (1992).
- [77] F.-Z. Tebizi-Tighilt, F. Zane, N. Belhaneche-Bensemra, S. Belhousse, S. Sam, N. Gabouze, Appl Surf Sci, V 269, Mars (2013), p180-183,.
- [78] S. Belhousse, R. Boukherroub, S. Szunerits, N. Gabouze, A. Keffous, S. Sam and A. Benaboura, Surf. Interface Anal., 42, (2010), 1041-1045.
- [79] Hidek Koyama, Yuka Matsushita, Nobuyoshi Koshida, J. Appl. Phys. 83 (3) (1998).
- [80] F. Vivet, A. Bouchoule. L. Boufendi, J. of App. Phys. Vol 83, n° 12, (1998) 7474-7481.
- [81] M. Rocchia, E. Garrone, F. Geobaldo, L. Boarino, and M. J. Sailor, phys. stat. sol. (a) 197, No. 2, (2003) 365- 369.
- [82] J. Tanguy, G. Deniau, G. Zalczer, G. Lécayon, J. Electroanal. Chem., (1996) 417, 175.
- [83] J. Tanguy, J. Pireaux, J. Delhalle and P. Rudolf, Presses universitaires de Namur, Belgique (1998) p.439.
- [84] Sabrina Sam, Anne Chantal Gouget-Laemmel, Jean-Noel Chazalviel, Francois Ozanam, Nouredine Gabouze. Applied Surface Science 269 (2013) 166- 170
- [85] A. K. M. Kafi, Aicheng Chen, Talanta, 79 (2009) 97-102
- [86] Zhaona Liu, Junguo Du, Cuicui Qiu, Lihui Huang, Houyi Ma, Dazhong Shen, Yi Ding Electroch Comm, 11 (2009) 1365-1368
- [87] M. A. El Mhammedi, M. Achak, M. Bakasse, A. Chtaini. J Haz Mat, 163 (2009) 323-328

ملخص

هذا العمل هو تطوير أجهزة الاستشعار الكهروكيميائية الهجينة ٤ نيتروالفينول متكون من السليكون المسامي و متماترة ناقلة للكهرباء و الذي حصل عليه بالزرع الكهربائي. في البداية، اهتمنا بتشكيل الطبقات المسامية الميزومترية بالكهروكيمياء في محلول حمض الهيدروفلوريك و يليه الزرع الكهروكيميائي للمتعدد التيوفن على سطح السليكون المسامي والسليكون المسامي الموظف.

خصصت الخطوة التالية لوصف الواجهات المختلفة باستعمال تقنيات مثل الاشعة تحت الحمراء ، المجهر الإلكتروني SAM بمحولة فوريي (FT-IR) اضافة الى سيكلو فولتمتر. أخيراً، قمنا بدراسة حساسية من الهياكل الهجينة المصنوعة في وجود الملوثات العضوية المتكونة من ٤ نيتروفنول على مختلف التركيزات التي أدت بنا إلى اكتشاف مجموعة متقدمة من كل أجهزة الاستشعار. **الكلمات المفتاحية:** الاستشعار الكهروكيميائية، للمتعدد التيوفن، الزرع الكهروكيميائي، السليكون المسامي

Résumé

Ce travail consiste à élaborer un capteur hybride électrochimique de paranitrophénol à base de silicium poreux et d'un polymère conducteur obtenu par électrogreffage.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la formation des couches mésoporeuses par électrochimie dans une solution d'acide fluorhydrique suivie d'un électrogreffage du polythiophène sur la surface du silicium poreux et silicium poreux fonctionnalisé.

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

Enfin, nous avons étudié la sensibilité des structures hybrides réalisées en présence du polluant organique le paranitrophénol à différentes concentrations ce qui nous a amené à faire évoluer le domaine de détection de chaque capteur.

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

Abstract

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

At first, we were interested in the formation of the mesoporous layers by electrochemical treatment in a solution of hydrofluoric acid followed by electro grafting of the polythiophene

on the surface of the porous silicon and porous silicon functionalized

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

Finally, we studied the sensitivity of hybrid structures realized on the presence of organic pollutant paranitrophénol at different concentrations this what brings us to evolve the detection field of each sensor

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