

**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**

**PROJET DE FIN D'ÉTUDES**

**Présenté par :**

**Monsieur RAHAL Anis Raouf Mehdi**

**POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGÉNIORAT EN GENIE DE  
L'ENVIRONNEMENT**

**THÈME :**

**Élaboration et caractérisation de structures hybrides pour  
l'environnement.**

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

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

**PROMOTION JUIN 2015**



## **REMERCIEMENTS**

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

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

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

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

J'adresse également mes remerciements aux membres du jury :

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

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

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

## Liste des figures

Figure I- 1 : Structure du Paranitrophénol .....	- 3 -
Figure I- 2: Structure du phénol .....	- 5 -
Figure I- 3 : Schéma simplifié du fonctionnement d'un capteur .....	- 7 -
Figure I- 4 : Schéma démonstratif du fonctionnement d'un capteur .....	- 9 -
Figure I- 5: Structure du silicium monocristallin .....	- 11 -
Figure I- 6: Mécanisme d'attaque de l'HF sur la structure en silicium .....	- 11 -
Figure I- 7: Microscopie d'une coupe transversale du SiP d'un échantillon de Si .....	- 15 -
Figure I- 8 : Image MEB du silicium nanoporeux .....	- 16 -
Figure I- 9 : Image MEB du silicium mésoporeux .....	- 16 -
Figure I- 10 : Image MEB du silicium macroporeux .....	- 17 -
Figure I- 11: Structures des polymères conducteurs les plus utilisés .....	- 18 -
Figure I- 12 : Evolution du gap en fonction du type de matériau .....	- 18 -
Figure I- 13 : Effet du dopage réversible sur un polymère .....	- 19 -
Figure I- 14 : Structure du pyrrole.....	- 22 -
Figure I- 15 : Structure du polypyrrole .....	- 22 -
Figure I- 16 : Réaction de polymérisation du pyrrole. ....	- 24 -
Figure II- 1 : Schéma représentatif de la cellule électrochimique utilisée .....	- 28 -
Figure II- 2 :Potentionstat/Galvanostat VMP3 .....	- 29 -
Figure II- 3 : Echantillons de silicium nettoyé puis oxydé.....	- 30 -
Figure II- 4 : Cellule d'anodisation utilisée. ....	- 31 -
Figure II- 5 : Echantillon de SiP oxydé après greffage de PPy.....	- 31 -
Figure II- 6 : Microscope électronique à balayage.....	- 32 -
Figure II- 7 : Principe de la mesure de l'angle de contact .....	- 33 -
Figure III- 1: Schéma de formation du silicium poreux par anodisation électrochimique. .	- 34 -
Figure III- 2 : Images MEB du silicium mésoporeux. ....	- 35 -
Figure III- 3 : Spectre FTIR en transmission de la couche de silicium mésoporeux. ....	- 36 -
Figure III- 4 : Photographie d'une goutte d'eau déposée à la surface du SiP. ....	- 37 -
Figure III- 5 : Observation au MEB d'une surface du SiP oxydé. ....	- 37 -
Figure III- 6 : Spectre FTIR du silicium poreux oxydé.....	- 38 -
Figure III- 7 : Photographie d'une goutte d'eau déposée à la surface du SiP oxydé. ....	- 39 -
Figure III- 8 : Courbe de voltammétrie cyclique du pyrrole.....	- 40 -
Figure III- 9 : Mécanisme de polymérisation du polypyrrole sur le SiP .....	- 41 -
Figure III- 10 : Les deux premiers voltammogrammes cycliques du pyrrole s. ....	- 41 -
Figure III- 11 : Schéma de la structure du polypyrrole. ....	- 42 -
Figure III- 12 : Spectre FTIR après greffage du polypyrrole sur le SiP [800-1800].....	- 43 -
Figure III- 13 : Spectre FTIR après greffage du polypyrrole sur le SiP [2800-3100].....	- 44 -
Figure III- 14 : Observation au MEB de la surface de la structure SiP/PPy.....	- 45 -
Figure III- 15 : Courbe de voltammétrie cyclique du pyrrole.....	- 46 -
Figure III- 16 : Electropolymérisation du PPy par des balayages répétitifs. ....	- 47 -
Figure III- 17: Caractérisation électrochimique du PPy .....	- 48 -
Figure III- 18 : Courbes de greffage du PPy sur le SiP oxydé.....	- 49 -
Figure III- 19 : Observation au MEB de la surface de la structure SiP oxydé/PPy. ....	- 50 -

Figure III- 20 : Photographie d'une goutte d'eau déposée à la surface des structures. ....	- 50 -
Figure III- 21 : Spectre FTIR du SiP oxydé après greffage du polypyrrole. ....	- 51 -
Figure III- 22 : Voltammogramme cyclique, de la structure hybride SiP oxydé/ PPY.....	- 52 -
Figure III- 23 : Voltammogrammes cycliques de l'électrodétection du phénol $10^{-2}$ .....	- 53 -
Figure III- 24 : Voltammogrammes cycliques de l'électrodétection du phénol $10^{-4}$ .....	- 53 -
Figure III- 25 : Voltammogrammes cycliques de l'électrodétection du p-Nph $10^{-2}$ .....	- 54 -
Figure III- 26 : Formation du radical phénoxy.....	- 55 -
Figure III- 27 : les voltammogrammes cycliques de l'électrodétection du p-Nph $10^{-4}$ .....	- 55 -
Figure III- 28 : Voltammogrammes cycliques de l'électrodétection du p-Nph diff C.....	- 56 -
Figure III- 29 : Courbe de calibration.....	- 57 -

### **Liste des tableaux :**

Tableau I- 1 : Fiche caractéristique du paranitrophénol .....	- 4 -
Tableau I- 2 : Principaux effets du 4-NP sur la santé .....	- 5 -
Tableau I- 3 : Applications des polymères conducteurs.....	- 20 -
Tableau II- 1 : Produits chimiques utilisés.....	- 25 -

## Liste des abréviations

$\pi$ :	Liaison double
4-NP / 4-Nph :	Paranitrophénol
Ag :	Argent
B <sup>-</sup> :	Ion borate
CE :	Contre électrode
Cl :	Chlore
CNA :	Composés nitroaromatiques
CV :	Voltammétrie cyclique
EDI :	Eau dé-ionisée
ER :	Electrode de référence
ET :	Electrode de travail
F :	Fluor
FTIR :	Fourier transform infrared spectroscopy
Ga :	Galium
H <sub>2</sub> S:	Sulfure d'hydrogène
HF :	Acide fluorhydrique
In :	Indium
MEB :	Microscopie électronique à balayage
NH <sub>3</sub> :	Ammoniac
NO <sub>2</sub> :	Dioxyde d'azote
PPy :	Polypyrrole
Pt :	Platine
PTFCE :	Polychlorotrifluoroethylene
SEM :	Scanning Electron Microscopy
Si :	Silicium
SiC :	Carbure de silicium
SiO <sub>2</sub> :	Oxyde de silicium
SiP :	Silicium poreux
SOI :	Silicon On Insulater
TBATFB :	Tetrabutyle-ammonium tetrafluoroborate

## Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1 -</b>
<b>CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>3 -</b>
I.1. Généralités sur les composés phénoliques .....	3 -
I.1.1. Le Paranitrophénol.....	3 -
I.1.2. Le phénol.....	5 -
I.2. Les capteurs.....	6 -
I.2.1. Les capteurs électrochimiques.....	7 -
I.2.2. Utilisation et caractéristiques .....	8 -
I.2.3. Composants du capteur .....	9 -
Il possède trois parties fondamentales qui sont :.....	9 -
I.3. Le Silicium.....	9 -
I.3.1 Généralités sur les semi-conducteurs.....	10 -
I.3.2.Dopage des semi-conducteurs .....	10 -
I.3.3.Le silicium monocristallin.....	10 -
I.3.4. Le silicium poreux .....	11 -
I.4. Polymères conjugués .....	17 -
I.4.1.Introduction aux polymères conjugués .....	17 -
I.4.2. Dopage des polymères PI-conjugués .....	19 -
I.4.3. Application des polymères conducteurs .....	20 -
I.4.4. Techniques de greffage et synthèse .....	20 -
I.4.5. Polypyrrole .....	22 -
<b>CHAPITRE II : METHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE .....</b>	<b>25 -</b>
II.1.Produits utilisés .....	25 -
II.2. Préparation du substrat .....	26 -
II.2.1 Préparation et purification des échantillons .....	26 -
II.2.2. Formation du SiP :.....	26 -
II.2.3 Anodisation électrochimique .....	27 -
II.3. Modification de la surface du SiP .....	30 -
II.3.1. Electrodeposition du pyrrole sur le SiP .....	30 -
II.3.2. Greffage et polymérisation du pyrrole sur le SiP oxydé.....	31 -
II.4. Méthodes de caractérisation morphologique du silicium poreux .....	32 -

II.4.1. Microscope électronique à balayage (MEB).....	- 32 -
II.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) .....	- 32 -
II.4.3. Angle de contact.....	- 33 -
<b>CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS .....</b>	<b>- 34 -</b>
III.1. Caractérisation du silicium mésoporeux .....	- 34 -
III.1.1. Caractérisation par MEB .....	- 35 -
III.1.2. Caractérisation par spectroscopie FT-IR .....	- 35 -
III.1.3. Caractérisation par angle de contact.....	- 36 -
III.2. Caractérisation du silicium mésoporeux oxydé.....	- 37 -
III.2.1. Caractérisation par MEB .....	- 37 -
III.2.2. Caractérisation par spectroscopie FT-IR .....	- 38 -
III.2.3. Caractérisation par angle de contact.....	- 38 -
III.3. Fonctionnalisation des structures hybrides.....	- 39 -
III.3.1. Electropolymérisation du pyrrole sur du silicium mésoporeux .....	- 40 -
III.3.2. Electropolymérisation du pyrrole sur du silicium mésoporeux oxydé.....	- 45 -
III.4. Electrodection des dérivés phénoliques .....	- 52 -
III.4.1. Electrodection du phénol par la structure SiP oxydé /polypyrrole.....	- 52 -
III.4.2. Electrodection du para-nitrophénol par la structure SiP oxydé /polypyrrole -	54 -
III.4.3. Courbes de calibration.....	- 57 -
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>- 58-</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>- 59-</b>

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

---

## **Introduction générale**

Le phénol et ses dérivés existent communément dans l'environnement, ils entrent dans la composition de peintures, polymères, médicaments et autres substances organiques. La présence de composés phénoliques dans l'écosystème est aussi due à la production et à la dégradation de nombreux pesticides ainsi qu'aux diverses activités industrielles et sont considérés comme des éléments irritants et hémotoxiques.

Le développement de capteurs pour ce type de polluants présente plusieurs intérêts dont les plus importants sont la santé, la sécurité et l'environnement.

Ce document résume les étapes de réalisation d'une nanostructure hybride, constituée d'éléments organiques et inorganiques (silicium mésoporeux et polypyrrole), dont les propriétés électriques, mécaniques et physiques offrent un avantage unique dans le domaine de la détection des composés organo-phénoliques présents dans l'eau de façon qualitative et quantitative.

Le silicium a été choisi autant pour ses propriétés de semi-conducteur que pour son omniprésence à la surface de la terre (25% de l'écorce terrestre). Il est très utilisé dans le marché de l'électronique depuis plus d'un demi-siècle et possède une surface spécifique et une résistivité très intéressantes une fois converti en silicium mésoporeux.

Le polypyrrole quant à lui est utilisé afin de stabiliser les propriétés du SiP, ceci grâce à ses très bonnes caractéristiques. Sa propriété majeure est sa conductivité électrique qui permet à la structure hybride de rester dans le domaine du semi-conducteur en conservant la continuité dans le mécanisme de conduction tout en lui octroyant une bonne stabilité et de vérifier la règle des six <S> : sensibilité (sensitivity), selectivité (selectivity), réponse rapide (speed of response), stabilité (stability), taille/forme (size/shape) ainsi que le coût (S/cost).

Dans un premier temps, nous avons procédé à la formation d'une couche mésoporeuse sur la surface d'un échantillon de silicium, sur laquelle une oxydation thermique a été effectuée afin de la stabiliser.

Puis nous y avons greffé du polypyrrole par voie électrochimique. Chaque étape de la formation de notre structure hybride a été caractérisée par des techniques telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) ainsi que la microscopie électronique à balayage (MEB).

Le capteur obtenu a ensuite servi pour plusieurs essais de détection de polluants tels que le phénol et le paranitrophénol.

# **ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## **CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

Dans ce chapitre, nous définirons les mots clés et les principaux composés utilisés durant notre travail, ceci allant des composés phénoliques dont nous visons la détection, aux différents composés de notre structure hybride, tout en citant la raison du choix de ces derniers.

### **I.1. Généralités sur les composés phénoliques**

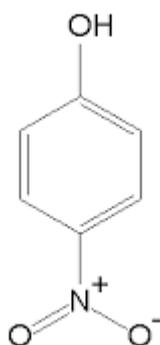
Les composés phénoliques sont des substances naturelles correspondant à une large série de structures qui ont en commun la présence d'un ou de plusieurs cycles benzéniques portant une ou plusieurs fonctions hydroxyles.

Environ deux millions de tonnes de ces composés sont utilisées dans la communauté européenne annuellement, principalement en synthèse organique [1].

Ils constituent la matière première pour la production de bisphénol A utilisé dans la fabrication de résines phénoliques et nylons. Ils entrent également dans le domaine de la désinfection, de la fabrication de dissolvants pour peintures et vernis, de caoutchoucs, d'adhésifs durcisseurs, de matériaux isolants ainsi que dans l'industrie pharmaceutique [2].

#### **I.1.1. Le Paranitrophénol**

C'est un composé phénolique qui comporte un groupe nitro à l'opposé du groupe hydroxyle sur le cycle benzylique, sa formule moléculaire est  $C_6H_5NO_3$  comme le montre la Figure I-1 :

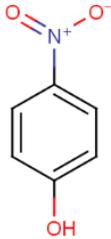


*Figure I- 1 : Structure du Paranitrophénol*

Le 4-NP est un solide très stable photochimiquement et dont l'odeur est caractéristique, il pénètre dans l'environnement par les eaux usées et les eaux agricoles. De plus il est soluble,

stable dans l'eau et peut donc affecter les sols. I apparaît sous forme de cristaux jaunes pâles [3]. Ses propriétés sont résumées dans le tableau I-1.

Tableau I- 1 : Fiche caractéristique du paranitrophénol [3].

<p><b>4-nitrophénol</b></p> 	<b>Formule brute</b>	$C_6H_5NO_3$
	<b>Nom IUPAC</b>	4-nitrophénol
	<b>Densité</b>	1,27
	<b>Masse moléculaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	131,10
	<b>pKa (30°C)</b>	7,15
	<b>Température de fusion (°C)</b>	111 à 116
	<b>Température d'ébullition (°C)</b>	279
	<b>Solubilité dans l'eau (g.L<sup>-1</sup>)</b>	12,4

#### **I.1.1.1. Utilisation**

Le para-nitrophénol entre dans la fabrication de teintures, textiles et est un précurseur pour la synthèse de la phénétidine et l'acétophénitidine qui entrent dans l'industrie pharmaceutique. Il est aussi indicateur et matière première de la synthèse de pesticides et un produit de dégradation de certains produits pharmaceutiques comme le paracétamol [4].

#### **I.1.1.2. Toxicité**

Le 4-nitrophénol est un polluant communément trouvés dans les effluents de pesticides, produits pharmaceutiques, substances pétrochimiques et autres industries. En raison de leur toxicité et leur réactivité, la présence de ces composés dans l'environnement a suscité une grande préoccupation. Ils sont d'ailleurs classés parmi les polluants majeurs selon l'Agence de Protection de L'Environnement [5,6]. Il a un effet nuisible sur la santé publique; il est mutagène et cancérigène et il s'accumule dans la chaîne alimentaire.

En tant que polluant organique résultant de pesticides, le p-NP peut atteindre l'humain de plusieurs façons, ceci car il pénètre dans l'environnement par les eaux usées et les eaux agricoles. De plus, il est soluble, stable dans l'eau et peut donc affecter les sols. Il a un effet nuisible sur la santé publique. Il est mutagène et cancérigène et il s'accumule dans la chaîne alimentaire. Ses effets sur l'homme sont récapitulés dans le tableau I-2.

Tableau I- 2 : Principaux effets du 4-NP sur la santé [16]

Voies d'exposition	Conséquences sur la santé
Contact oculaire	Brûlures quasi-permanentes aux yeux, irritation sévère.
Contact dermique	Absorption par la peau et brûlures, une surexposition cause une coloration bleutée de la peau, des lèvres, des doigts et des oreilles.
Inhalation	Irritation des membranes muqueuses et voies respiratoires, maux de tête, assoupissement, faiblesse, inconscience.
Ingestion	Irritations gastro-intestinales, dénaturation des cellules, maux de tête, faiblesse, somnolences, essoufflement, évanouissement.

### **I.1.2. Le phénol**

Le phénol  $C_6H_6O$  (Figure I-2) est généralement employé lors de la synthèse de composés organiques ou pour la séparation des protéines et acides nucléiques, il est retrouvé sous forme de solution aqueuse, ou solide.

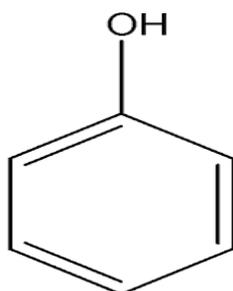


Figure I- 2: Structure du phénol

C'est un produit très toxique qui requiert des procédures spéciales pour une manipulation et une disposition sécuritaire [7,8].

### **I.1.2.1. Utilisation**

Le phénol est généralement utilisé dans la production de plastiques (polycarbonates et résines), il est aussi l'intermédiaire de nombreuses synthèses de produits pharmaceutiques.

C'est également un antiseptique puissant et un matériau de base en parfumerie (thymol, estragol, vanilline... etc).

### **I.1.2.2. Toxicité**

Le phénol est un composé toxique facilement absorbé par la peau et les voies respiratoires et digestives, il est reconnu pour affecter le système nerveux central et provoquer des dommages au foie et aux reins [9].

Le contact dermique peut provoquer des brûlures et même un empoisonnement pouvant mener à la mort. Le contact oculaire quant à lui a pour conséquences de graves lésions pouvant résulter en cécité. L'inhalation peut entraîner un empoisonnement [10,11].

Le phénol doit être stocké loin de toute source d'ignition ou d'oxydants forts à haute température, de lumière et doit être fortement ventilé [12].

## **I.2. Les capteurs**

La détection d'une espèce ainsi que l'évaluation de sa quantité peuvent être réalisées par les capteurs.

Un capteur est un élément sensible qui, soumis à une modification de son environnement physico-chimique, présente une caractéristique physique en fonction de cette variation. Les capteurs, premiers éléments rencontrés dans une chaîne de mesure, permettent donc la transformation des grandeurs physiques ou chimiques en signaux mesurables. La figure I-3 illustre un schéma simplifié du fonctionnement d'un capteur.

On peut distinguer deux catégories de capteurs : les capteurs physiques (capteur de distance, température, vitesse, pression, champ électrique et magnétique..) et les capteurs chimiques qui sont destinés à la mesure de la concentration d'espèces chimiques ou biochimiques, sous forme de gaz ou de liquide.

Dans cette partie, nous nous intéresserons aux capteurs chimiques et plus particulièrement aux capteurs électrochimiques de polluants dans l'eau, ceux-ci peuvent être définis comme des éléments donnant une information représentative de la concentration d'un composant

chimique dans un mélange aqueux dont les conditions de pression et de température sont connues.

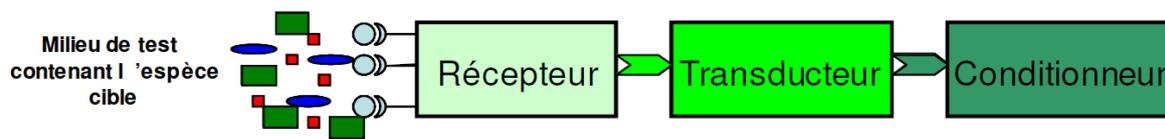


Figure I- 3 : Schéma simplifié du fonctionnement d'un capteur

### **I.2.1. Les capteurs électrochimiques**

Les capteurs chimiques et électrochimiques connaissent actuellement une véritable révolution conceptuelle et technologique selon deux facteurs essentiels :

Le premier étant la formidable demande dont ils font l'objet, ceci provenant de la sévérité croissante des normes dans le domaine de l'environnement, de l'alimentation et de la pharmacie, ainsi que des besoins accrus de capteurs dans le monitoring et diagnostic médical.

Le second étant l'introduction de la technologie de miniaturisation de ces systèmes.

Ce dernier point conditionne de plus en plus les moyens de fabrication des capteurs, il est décisif car il introduit des idées nouvelles quant à la constitution et aux méthodes d'utilisation de ceux-ci.

Les macrocapteurs sont souvent associés à une électronique assez lourde et utilisés de façon unique, ce qui leur impose de présenter des performances individuelles remarquables : sensibilité, sélectivité, réversibilité, tandis que les microcapteurs, de moindre taille sont associés à un coût très bas, une production en masse ainsi qu'à une aptitude naturelle au couplage avec les circuits intégrés de traitement de signal.

Deux voies sont actuellement utilisées pour miniaturiser les capteurs, la première consiste en une simple réduction de taille des macrocapteurs approuvés. La seconde repose sur la sensibilisation chimique, ou « fonctionnalisation », de dispositifs permettant de traduire des modifications subies par un élément lors du contact avec des espèces à détecter, en un effet physique qui est généralement sous forme de signal électrique, ce dispositif de traduction s'appelle un transducteur.

### **I.2.2. Utilisation et caractéristiques**

Ces dernières années, l'évolution de la technologie moderne dans pratiquement tous les domaines a poussé les chercheurs à envisager la combinaison de matériaux inorganiques avec la matière organique. En effet, l'association de ces deux phases permet d'aboutir à des structures ou nouveaux matériaux possédant de nouvelles propriétés [13].

L'avantage d'utiliser une partie semi-conductrice inorganique comme le silicium est la possibilité d'appliquer les technologies classiques de la microélectronique qui sont mieux maîtrisées et qui offrent la possibilité de miniaturisation. Le choix de la matière organique sous forme de polymère est dû principalement aux diverses applications futures de la structure, ainsi qu'aux propriétés attendues de celle-ci [14].

Un capteur possède certaines caractéristiques permettant de juger son efficacité :

- **Sensibilité** : Le premier paramètre, la sensibilité est la capacité de détecter les petites concentrations d'une substance chimique à analyser. Elle est mesurée comme étant la courbe de réponse (ou d'étalonnage) qui représente la réponse du dispositif en fonction de la concentration du polluant.
- **Limite de détection** : La limite de détection est simplement définie comme un spectre sur lequel le capteur fonctionne. Ce paramètre est utile pour définir des applications spécifiques du dispositif.
- **Temps de réponse** : La rapidité est caractérisée par le temps que met le capteur à réagir à une variation brusque du mesurande.
- **Résolution – Précision** : C'est la plus petite variation de mesurande que peut détecter le capteur pendant son utilisation.
- **Reproductibilité ou répétabilité** : Ce paramètre est probablement le plus important, tant pour les capteurs physiques que chimiques. C'est l'aptitude d'un capteur à donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines lors de la mesure répétée d'une même valeur du mesurande.
- **La stabilité** : La stabilité dans le temps conditionne tout le traitement de l'information. Elle permet de ne pas avoir à ré-étalonner avant chaque mesure. Dans le cas de certains capteurs de type « chimique », le signal dérive dans le temps : c'est un exemple d'instabilité.
- **Sélectivité** : La sélectivité ou bien l'habilité à distinguer entre les différents polluants est un second paramètre qui définit et caractérise un capteur.

Un capteur est dit sélectif si la variation du signal de sortie est due uniquement à la seule grandeur que l'on veut mesurer. La figure I-4 illustre le schéma démonstratif du fonctionnement d'un capteur.

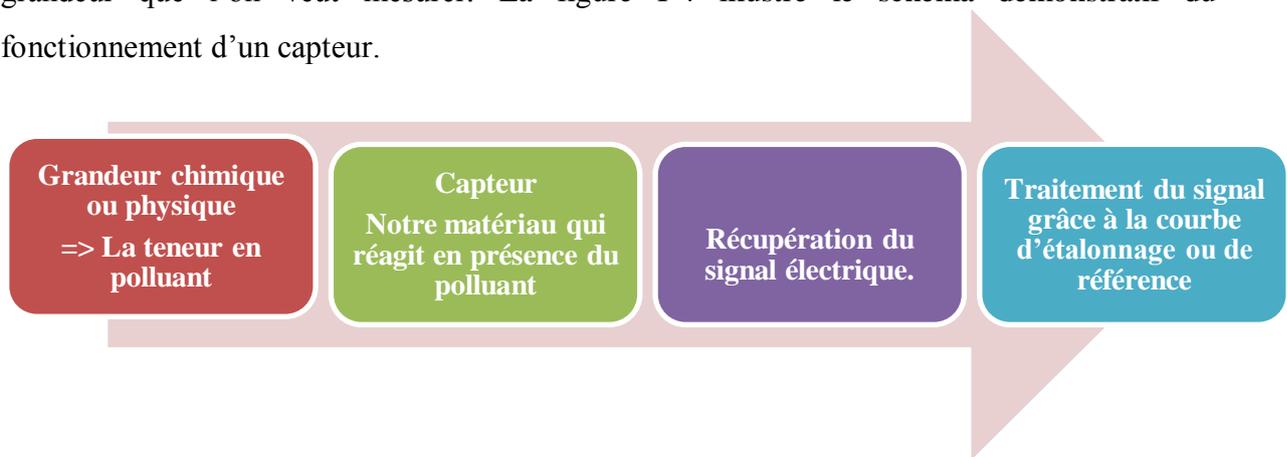


Figure I- 4 : Schéma démonstratif du fonctionnement d'un capteur

### **I.2.3. Composants du capteur**

Il possède trois parties fondamentales qui sont :

#### **Le récepteur :**

Il forme la partie sélective de la structure, celle exposée à l'espèce ciblée. Dans notre cas, la couche organique à base de polymère représente la couche sensible.

#### **Le transducteur :**

C'est la seconde partie du capteur, celle qui transforme une grandeur physique en une autre, prête à être lue par le conditionneur. Dans notre structure, l'échantillon de silicium représente la couche inorganique responsable de ce travail.

#### **Le système d'acquisition :**

C'est la dernière partie du capteur. Elle permet le traitement du signal obtenu par le transducteur.

### **I.3. Le Silicium**

La partie suivante portera sur le silicium, qui représente le transducteur de notre structure hybride, ses caractéristiques ainsi que ses applications.

### **I.3.1 Généralités sur les semi-conducteurs**

Nous sommes aujourd'hui dans l'ère des semi-conducteurs, depuis 1947 et l'invention du premier transistor, ils constituent la base de la microélectronique et l'optoélectronique actuelles, et seront sans aucun doute indispensables aux nanosciences de demain.

Ils permettent de stocker et de transporter le nombre souhaité de porteurs de charge grâce à la température ainsi qu'au dopage.

### **I.3.2. Dopage des semi-conducteurs**

Les semi-conducteurs n'ont pas une grande utilité en tant que tels, ils servent de base aux semi-conducteurs dopés dont le principe est d'y rajouter des impuretés afin de modifier leur comportement. Il existe deux types de semi-conducteurs extrinsèques :

#### **Semi-conducteurs dopés « n » :**

Un matériau dopé négativement « n » est un semi-conducteur dont la concentration en électrons est largement supérieure à la concentration en trous. On y a introduit généralement du phosphore, de l'arsenic ou de l'antimoine.

#### **Semi-conducteurs dopés « p » :**

Dans ce cas-ci, la concentration en trous est largement supérieure à la concentration en électrons au sein du semi-conducteur. On y introduit généralement du bore, de l'aluminium, ou encore du gallium voire de l'indium.

Quand la température augmente, un électron de la bande de valence peut facilement ioniser l'impureté ( $B^-$ ) laissant alors un trou dans la bande de valence qui va participer à la conduction électrique.

Le dopage permet de diminuer la résistivité du matériau, et donc d'en augmenter la conduction. Il est possible de dire qu'il introduit des porteurs de charges au sein du matériau.

### **I.3.3. Le silicium monocristallin**

Le silicium Si (Figure I-5) est un élément chimique de la famille des cristallogènes.

C'est l'élément le plus abondant de la croûte terrestre après l'oxygène, mais n'existe pas dans la nature à l'état de corps pur, il possède une structure de type « diamant » qui est une forme dérivée de la structure cubique faces centrées (CFC).

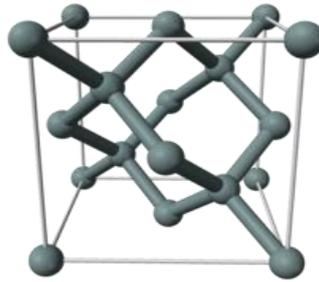


Figure I- 5: Structure du silicium monocristallin

### **I.3.4. Le silicium poreux**

Le silicium poreux présente une grande surface spécifique qui varie entre 200 et 600  $\text{m}^2.\text{cm}^{-3}$  ainsi que d'une porosité allant de 15 à 95%, ce qui fait de ce dernier un candidat potentiel pour détecter les polluants. Sa morphologie est spongieuse et nanostructurée.

#### **I.3.4.1 Mécanisme de formation du silicium poreux**

La figure I-6 représente le mécanisme réactionnel du processus

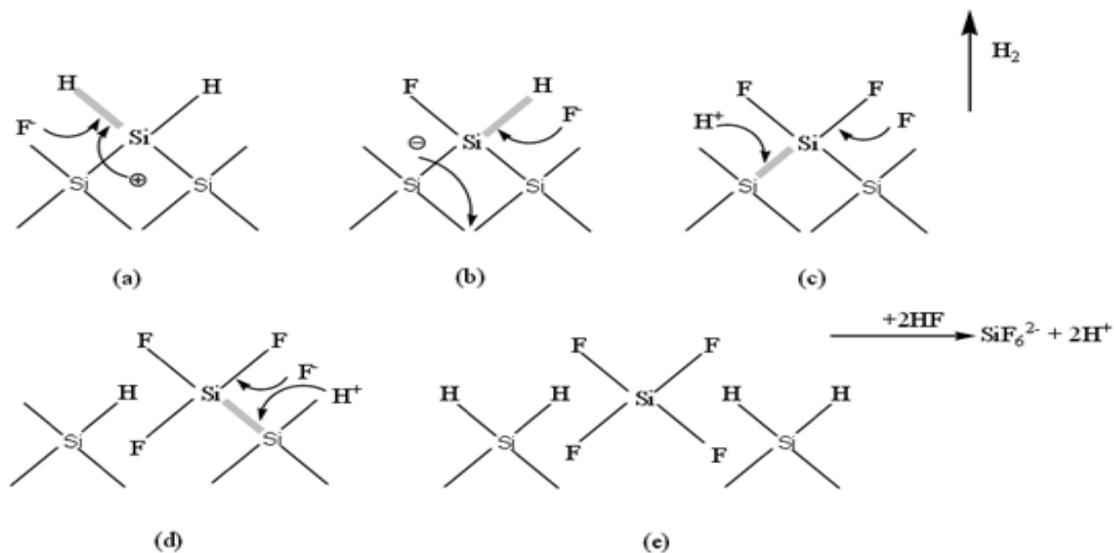


Figure I- 6: Mécanisme d'attaque de l'HF sur la structure en silicium [15]

Parmi les différents mécanismes de formation présentés dans la littérature, celui ayant obtenu le plus de consensus est celui de Lehmann et Gösele [15].

La réaction chimique qui dissout l'anode de silicium est contrôlée par les énergies de liaisons en jeu, la plus forte étant la liaison silicium-fluor.

Le silicium, une fois immergé dans l'acide fluorhydrique et avant qu'il n'y ait de passage de courant dans le système possède une surface saturée en liaisons Si-H qui stabilisent la structure en complétant l'octet électronique externe du silicium.

Une fois le courant activé (circuit fermé), un électron arrive à la cathode et la présence de l'ion fluor favorise la rupture de la liaison Si-H selon la réaction (1) :



A cause de la polarisation induite par cette première liaison, un autre ion F<sup>-</sup> peut se substituer à un atome d'hydrogène et ainsi former une deuxième liaison Si-F, avec la production d'une molécule d'hydrogène et l'injection d'un électron dans l'électrode.

Pour casser deux liaisons superficielles Si-H, deux électrons sont nécessaires. Pour mettre un atome de silicium en solution, il faut casser les deux liaisons Si-Si restantes selon la réaction (2) :



Pour l'instant, il n'y a pas de formation de silicium poreux mais le polissage du silicium (électropolissage d'Uhlir) et la réaction occasionnent la formation d'un oxyde superficiel.

Afin d'avoir la formation du silicium poreux, l'oxyde produit en contact avec l'eau est dissout par l'acide fluorhydrique et la vitesse de réaction est contrôlée par le pH et augmente avec la concentration en ions OH<sup>-</sup>. La quantité de silicium poreux dissoute chimiquement augmente avec le temps d'immersion et la simultanéité de l'attaque électrochimique et de la dissolution chimique permet de contrôler le processus de formation du SiP, ceci en contrôlant les concentrations d'acide ainsi que les temps d'attaque autant que faire se peut.

#### **I.3.4.2 Historique**

L'histoire du silicium poreux a commencé depuis maintenant un demi-siècle. Dans les années 50, Uhlir [16] et Turner [17] observèrent un film coloré de nature inconnue à la surface de leur échantillon, en mettant au point une méthode électrochimique pour le polissage du silicium.

La nature de ce film étant inconnue, Turner émet l'hypothèse d'un redépôt de silicium qui constituerait une couche de texture poreuse à la surface de l'échantillon.

Quelques années plus tard, les travaux de Memming et Schward [18] ont montré que sa formation résulte de la dissolution localisée du silicium et non d'un dépôt en surface.

Ainsi, le caractère poreux de ces films va être confirmé en 1965 [18]. Il faut cependant attendre 1972, avec les travaux de Teunissen [19] pour connaître la véritable nature de cette couche.

En fait, le silicium poreux est un phénomène de dissolution localisée du semi-conducteur qui progresse dans l'épaisseur du matériau engendrant la formation d'un réseau de pores.

La couleur de la couche de silicium poreux résulte de la différence de l'indice de réfraction entre la partie poreuse et le substrat.

Le silicium poreux est un matériau constitué de silicium et de vide. Le diamètre des pores et l'épaisseur du silicium entre les pores peuvent varier de quelques dizaines d'angströms à quelques microns. On définit la porosité du matériau en pourcentage volumique de vide.

La grande surface spécifique assure au silicium poreux sa grande réactivité physico-chimique, ce qui le rend plus réactif que le silicium massif ; notamment du point de vue de la dissolution et de l'oxydation. Son oxydation est donc aisée et beaucoup plus rapide que pour le silicium massif.

Tout naturellement, l'intérêt pour ce nouveau matériau, nommé silicium poreux, a été focalisé sur la facilité de l'oxyder et donc son utilisation comme isolant dans les circuits électriques.

Les premières utilisations du silicium poreux ont donc été faites dans le domaine de la technologie SOI (pour Silicon On Insulator) comme isolant dans les circuits électriques jusqu'au début des années 1990 [20-23].

En 1990, la découverte de la forte luminescence de silicium poreux à température ambiante par Canham et al. [24] attira l'attention du monde scientifique. La photoluminescence est alors explorée dans toute la gamme du spectre visible, ce qui engendre un nombre important de communications.

Les propriétés physiques du silicium poreux ont été étudiées en détail par Vial et Derrien [25] et ont conduit à la réalisation de nombreuses applications comme matériau photo luminescent [26].

Le silicium poreux possède aussi un vaste champ d'application dans le domaine photovoltaïque pour la réalisation de couche antireflet [27] ou comme couches sacrificielles comme le proposent Bergmann [28] ou Tayanaka [29].

Le silicium poreux trouve également des applications dans le domaine des microcapteurs, soit comme couche au sein de capteurs chimiques ou biochimiques [30,31] ou encore comme élément constitutif de capteurs de température [32].

### **I.3.4.3 Formation du silicium poreux**

Comme nous l'avons mentionné plus haut, les propriétés optiques particulières du silicium poreux (SiP) ont été rapportées pour la première fois par Canham en 1990 [33], bien que ce

matériau ait été élaboré et décrit 34 ans plutôt par Uhlir [16]. La nature poreuse de ce matériau est annoncée par Turner [17] puis confirmée par les travaux de Watanabe et al [32]. Le silicium poreux schématisé d'après Vial et al. [34] se présente sous forme de filaments de silicium cristallin de section manométrique entourés de pores au travers d'une couche d'oxyde de silicium SiO<sub>2</sub> (silice).

Une quantité énorme de travaux a été consacrée durant cette décennie tant à l'élaboration qu'aux caractéristiques les plus diverses et complexes de ce matériau. Une synthèse a été faite dans l'article de revue de Cullis, Canham et Calcott [35].

Il y a trois grandes méthodes d'élaboration du silicium poreux : Structuration surfacique par plasma pour la voie dite « sèche », la dissolution chimique ou « stain-etching » et l'anodisation électrochimique par la voie dite « humide ».

On se penchera sur la méthode d'anodisation électrochimique, méthode utilisée pour l'élaboration de notre silicium poreux.

L'anodisation électrochimique consiste à faire varier un paramètre électrique au sein d'un système silicium/électrolyte. On peut travailler soit à tension constante et courant variable; soit à courant constant et tension variable [36].

#### **I.3.4.4. Anodisation électrochimique du silicium**

L'anodisation électrochimique du silicium poreux en milieu acide HF conduit, selon les conditions de densité de courant et de concentration en acide, soit à la dissolution homogène du silicium (on parle alors d'électropolissage) soit à une dissolution localisée entraînant la formation des pores au sein du matériau.

La surface d'une électrode de travail en silicium massif sous polarisation anodique en milieu fluoré se dissout partiellement sous certaines conditions. Le résultat est la formation du matériau poreux : le silicium poreux formé de silicium dont le caractère cristallin est maintenu et d'un pourcentage élevé d'air.

Le silicium poreux est donc obtenu par attaque électrochimique (anodisation) de la surface d'une plaquette de silicium par une solution comprenant principalement de l'acide fluorhydrique HF. Le type d'électrolyte employé a une certaine influence sur les propriétés structurales du silicium poreux. Barla et al. [37] ont montré que l'éthanol ajouté à la solution aqueuse d'acide fluorhydrique, s'infiltre plus dans les pores, assurant une homogénéité et uniformité des couches de silicium poreux en profondeur. L'électrolyte (solution aqueuse concentrée d'acide fluorhydrique) induit la formation de silicium nanoporeux (taille des pores inférieure à 2 nm) [32,33], alors que des solutions aqueuses diluées à base d'éthanol et

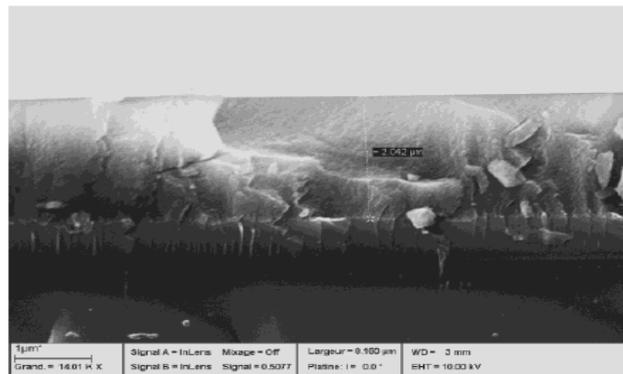
d'acide fluorhydrique privilégient la formation d'une structure mésoporeuse (taille des pores entre 2 à 50 nm).

La composition de l'électrolyte est un paramètre important. L'électrolyte est composé d'acide fluorhydrique, d'eau et d'éthanol. La concentration en HF est variable. L'éthanol joue le rôle de surfactant : il permet d'augmenter la mouillabilité de la solution vis-à-vis du silicium, favorisant ainsi la pénétration des ions fluors F- jusqu'au fond des pores. Il permet également de limiter l'accumulation des bulles d'hydrogène formées lors de la réaction d'anodisation. Ainsi l'éthanol autorise la gravure en profondeur et par suite une plus grande homogénéité des couches de silicium [38].

La circulation d'un courant anodique élevé aura pour effet par réaction chimique et électrochimique de dissoudre uniformément en surface le matériau.

#### **I.3.4.5. Morphologie du silicium poreux**

Il existe plusieurs types de silicium poreux (Figure I-7) qui dépendent principalement de la taille ainsi que de la forme des pores créés ainsi que du type et du niveau de dopage du substrat utilisé lors de l'anodisation.



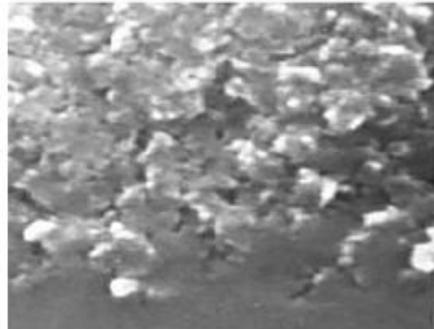
*Figure I- 7: Microscopie d'une coupe transversale du SiP d'un échantillon de Si [39].*

On distingue trois types de silicium poreux, selon la dimension des pores obtenus [39].

#### **Le silicium nanoporeux :**

Le silicium nanoporeux (figure I-8) est obtenu à partir de substrat de silicium de type p faiblement dopé ou également à partir de type n faiblement dopé et éclairé [40] afin de favoriser la création de paires électron-trou dont les trous activeront la gravure qui a lieu sans difficultés et la taille des pores obtenus devient de plus en plus petite au cours de l'opération jusqu'à atteindre 1 à 3 nm [41].

Les couches de nanoporeux peuvent être assimilées à un arrangement aléatoire de nano cristallites de silicium quasi-sphériques de rayon 1 à 3 nm séparés par des pores de même taille.



*Figure I- 8 : Image MEB du silicium nanoporeux [42].*

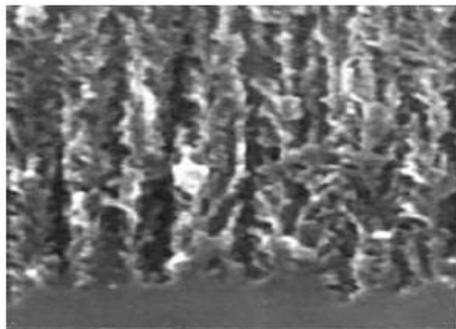
#### Le silicium mésoporeux :

Il est obtenu à partir de silicium de type p+ ou n+ fortement dopé.

La gravure s'effectue sans problèmes du fait de la forte concentration de porteurs dans le matériau.

Les couches de silicium mésoporeux (Figure I-9) sont constituées de longs pores parcourant perpendiculairement la surface du wafer associé à des branches.

Le diamètre des pores est compris entre 10 et 100nm [43].



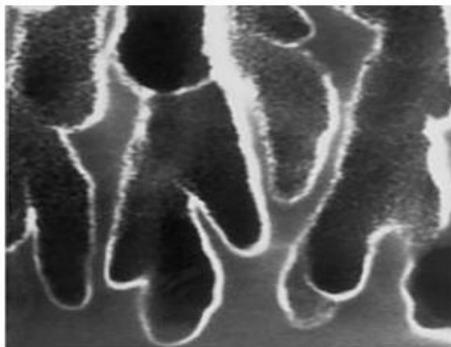
*Figure I- 9 : Image MEB du silicium mésoporeux [44].*

#### Le silicium macroporeux :

Le silicium macroporeux (Figure I-10) est obtenu à partir de silicium de type n faiblement dopé placé dans l'obscurité.

En ajustant la densité de courant, des pores se forment à partir de concavités et d'irrégularités de la surface en suivant les lignes de courant qui sont perpendiculaires à la surface.

La taille des pores varie entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$ , la structure finale est de type colonnaire associée à des branches.



*Figure I- 10 : Image MEB du silicium macroporeux [45]*

## **I.4. Polymères conjugués**

### **I.4.1.Introduction aux polymères conjugués**

Vers la fin des années 1970, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa, lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000, ont montré qu'après certaines modifications, un plastique peut devenir conducteur de l'électricité, c'est-à-dire un « métal synthétique ».

Pour ce faire, le polymère doit être conjugué, c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples ; de plus il doit être « dopé », ce qui consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à en ajouter (par réduction). Ces « trous » ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer le long de la chaîne polymère qui devient ainsi conductrice d'électricité [46,47].

Aussi, de nouveaux domaines d'applications sont apparus, comme la possibilité d'utiliser les oligomères ou polymères conjugués dans leur état non-dopé (semi-conducteur) comme couche active au sein de dispositifs pour l'électronique organique. (diodes électroluminescentes, transistors à effet de champ, lasers pompés électriquement ou encore cellules photovoltaïques)

Les polymères conducteurs sont composés de chaînes carbonées le long desquelles il y a une alternance de liaisons simples et de doubles liaisons. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau  $\pi$  délocalisé, responsable de la conductivité électrique, les principales classes de polymères conducteurs organiques sont les polyacétylènes, les polypyrroles, les polythiophènes, les polyanilines et les polyvinyles de para-phénylène (figure I-11).

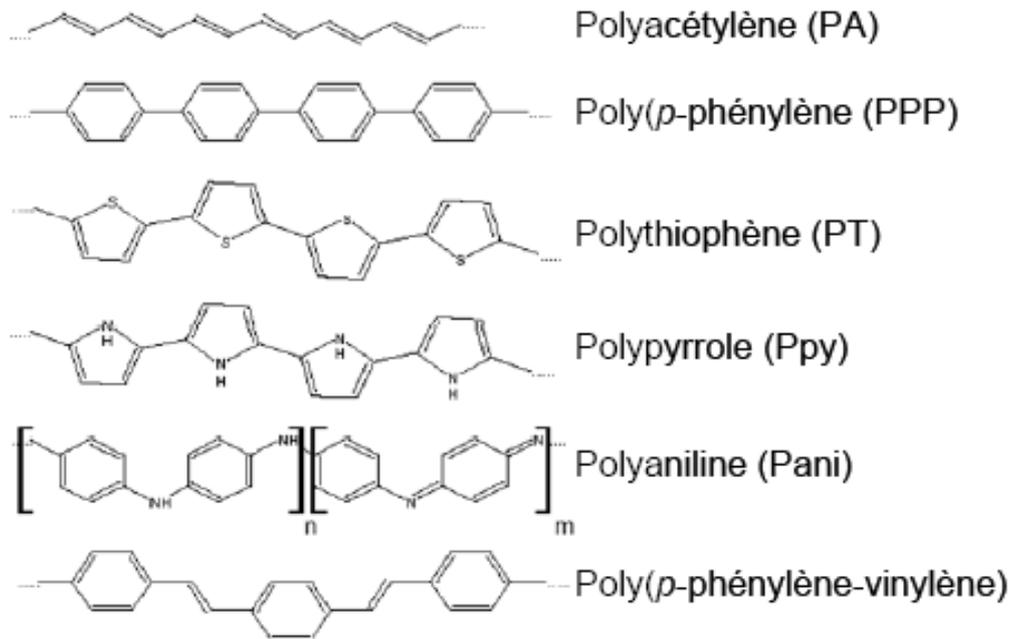


Figure I- 11: Structures des polymères conducteurs les plus utilisés

Les bonnes propriétés mécaniques et une forte résistance aux acides et bases leur ouvrent divers domaines d'application. Dans les capteurs par exemple, ils peuvent servir à immobiliser d'autres molécules, voire détecter la présence de certains ions [48]. Dans cette classification, les polymères conducteurs non dopés sont des semi-conducteurs à grand gap ou des isolants comme le montre la figure I-12. Des modifications chimiques de la structure du polymère permettent de moduler la valeur du gap ainsi que la position des bandes grâce à l'ajout de charges. Ce processus chimique qui, par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, est appelé dopage, permet d'obtenir de fortes conductivités, comparables dans certains cas à celles de métaux [49].

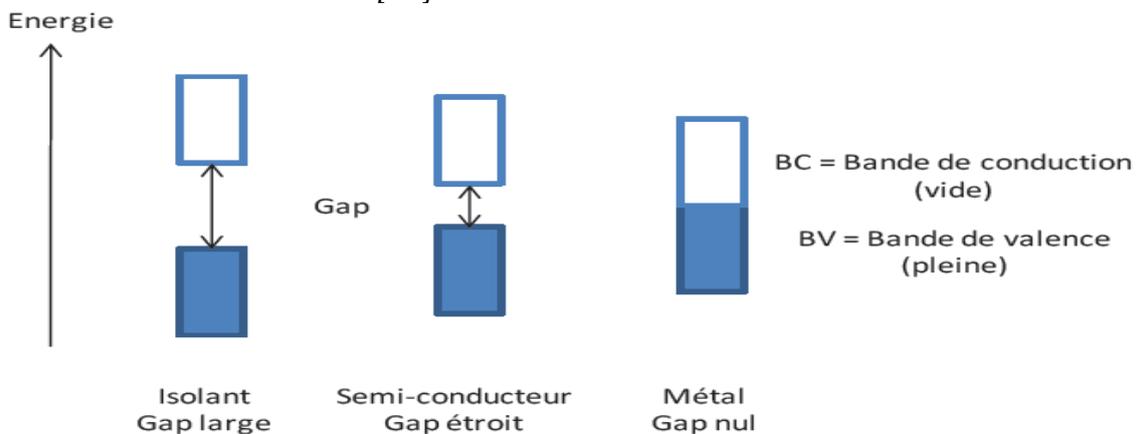


Figure I- 12 : Evolution du gap en fonction du type de matériau

### I.4.2. Dopage des polymères PI-conjugués

Le dopage chimique consiste :

D'une part, à extraire des électrons de la chaîne polymère (par oxydation) ou à injecter des électrons dans la chaîne polymère (par réduction)

D'autre part, à introduire au voisinage de celle-ci des contre-ions, appelés dopants, de façon à assurer l'électro-neutralité.

Suivant la nature chimique du monomère (thiophène, aniline, pyrrole...) et le mode de synthèse choisi, il sera possible d'obtenir le polymère soit directement sous sa forme conductrice (dopée), soit sous sa forme neutre (non-dopée).

Le dopage chimique contrairement au dopage des semi-conducteurs inorganiques est un processus réversible (figure I-13).

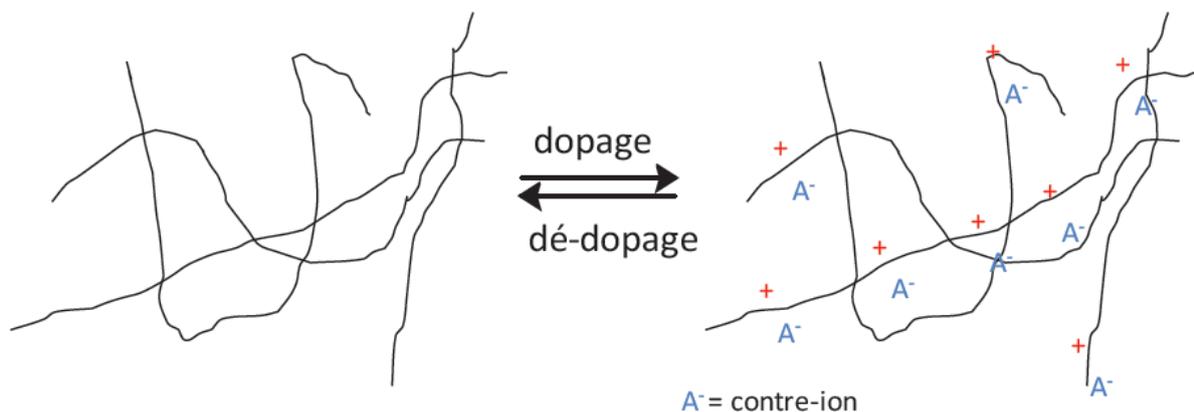


Figure I- 13 : Effet du dopage réversible sur un polymère.

L'introduction d'une charge sur la chaîne macromoléculaire provoque une déformation locale et crée un état localisé dans la bande interdite (le gap) que l'on appelle un défaut de charge localisé. Il en existe 3 types différents :

Le soliton est caractéristique des systèmes dégénérés et peut être vu comme un défaut séparant deux formes de résonance énergétiquement équivalentes du polymère conjugué, un soliton chargé possède un spin nul alors qu'un soliton neutre possède un spin  $s=1/2$ .

Le polaron possède un spin  $s=1/2$  et peut être vu comme une paire soliton-anti soliton,

Le bipolaron ne possède pas de spin. Il est créé lorsqu'on introduit une deuxième charge dans le polymère.

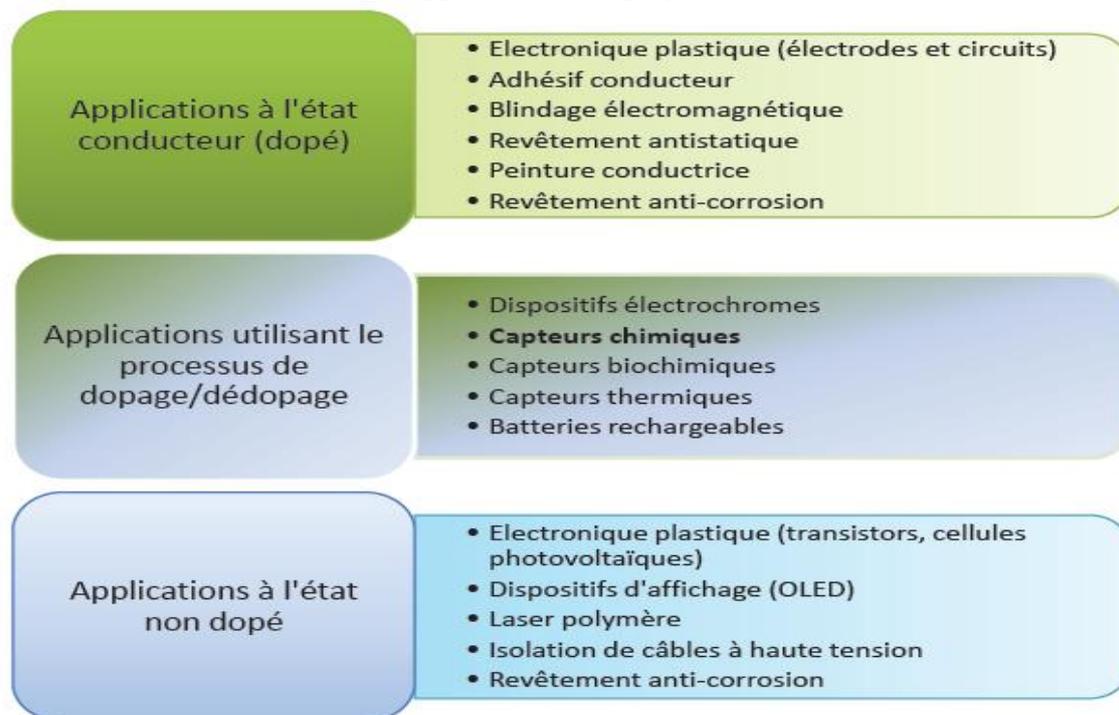
Ces particules, ou porteurs de charges, sont responsables de la conduction électrique des polymères conducteurs.

### **I.4.3. Application des polymères conducteurs**

Les applications commerciales sont le plus souvent basées sur les avantages de mise en œuvre et de réduction des coûts de fabrications qu'apportent les polymères conducteurs vis-à-vis des matériaux inorganiques [50].

Une synthèse des principales applications est présentée dans le tableau I-4 :

Tableau I- 3 : Applications des polymères conducteurs



### **I.4.4. Techniques de greffage et synthèse**

Les méthodes les plus utilisées sont :

Spin coating (Dépôt par tournette) : Il s'effectue grâce à une goutte de la solution organique déposée sur un échantillon inorganique qui repose sur un plateau tournant à grande vitesse. Cette technique est simple et est principalement utilisée pour le dépôt de polymères et autres petites molécules.

Dip coating (Dépôt par immersion) : Cette méthode consiste à immerger l'échantillon solide inorganique dans une solution organique, le solvant est alors évaporé.

Spreading method (Dépôt par étalement) : Une goutte de solution organique est déposée sur un échantillon solide inorganique puis le tout est mis au four afin d'évaporer toute trace de solvant.

Dépôt par évaporation sous vide : C'est la méthode la plus adaptée au dépôt de petites molécules, elle permet de contrôler l'épaisseur du film, mais elle nécessite une mise au point difficile afin d'obtenir de bonnes performances.

Dépôt par la Technique de Langmuir-Blodgett (LB) : Le principe de cette méthode est basé sur le fait qu'une goutte d'huile, étant une molécule amphiphile (donc possédant une extrémité hydrophile et une autre hydrophobe) une fois déposée sur une surface statique d'eau, s'étale jusqu'à former un film monomoléculaire.

Ce film, moyennant quelques précautions, pourra être récupéré sur une surface propre et présenter des propriétés tout à fait remarquables telles que la mobilité. Toutefois, cette technique s'avère très contraignante car elle n'est applicable que pour les molécules amphiphiles et nécessite donc de modifier la structure des matériaux classiquement utilisés.

Dépôt/Greffage par réaction chimique : Les conditions de la réaction chimique sont déterminées par les propriétés de la matière organique. Si la réaction s'effectue directement sur la surface inorganique, on parlera de dépôt, mais si la surface est préalablement traitée afin d'obtenir des liaisons covalentes, on parlera alors de greffage.

Dépôt/Greffage par méthode électrochimique (électrodéposition) : Il consiste à déposer une fine couche de matière organique sur le solide inorganique. Cette méthode est conçue surtout pour les polymères semi-conducteurs ou conducteurs.

De même que pour la méthode chimique, si l'électrodéposition est directe, on parlera de dépôt, par contre si la surface inorganique est traitée, on parlera de greffage.

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés par voie électrochimique et chimique suivant l'application du matériau [51,52].

La première méthode est plus intéressante pour l'obtention de films de bonne qualité [53] dans cette étude, nous développerons la voie électrochimique puisque nous visons à créer une structure stable.

### **I.4.5. Polypyrrole**

Le pyrrole (figure I-14) est un composé cyclique constitué de quatre atomes de carbone et d'un atome d'azote ( $C_4H_5N$ ). Il a été utilisé durant nos manipulations afin de former la couche sensible responsable de capter l'espèce désirée.

C'est un polymère conducteur dont la conductivité peut être variée selon plusieurs ordres de magnitude. Il est issu de la polymérisation du monomère « pyrrole » formant plusieurs motifs et liés par des liaisons C-C [54].

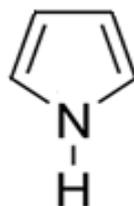


Figure I- 14 : Structure du pyrrole

Dans cet état neutre, le polymère n'est pas conducteur, mais il le devient après oxydation, la charge associée à l'état oxydé est délocalisée sur plusieurs molécules de pyrrole et peut former un radical cation (polaron) ou un bipolaron.

Le premier polypyrrole fut synthétisé en 1916 par oxydation chimique du pyrrole [55] et en 1968 par Dall'Olio et al par voie électrochimique [56].

#### **I.4.5.a Structure du polypyrrole**

Le couplage des pyrroles le plus favorable énergétiquement est celui où les monomères sont liés au niveau des positions 2 et 5 sur le composé cyclique [57].

Les chaînes obtenues sont sous la forme d'un enchainement tête à queue comme le montre la figure I-15 :

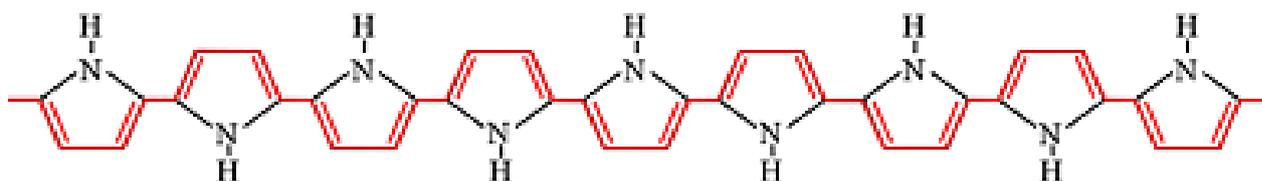


Figure I- 15 : Structure du polypyrrole [58]

#### **I.4.5.b Principales applications du polypyrrole**

Les structures obtenues à base de PPy sont relativement stables à l'air ambiant et possèdent une bonne conductivité [59]. Les domaines d'utilisation de ce polymère sont extrêmement

vastes, grâce à la grande variété de caractéristiques qu'il est possible d'obtenir depuis ses systèmes : Textiles conducteurs, capteurs de gaz (CO<sub>2</sub> NO<sub>2</sub> H<sub>2</sub>S COV) [60-62], accumulateurs électrochimiques, détecteurs d'ions, capteurs bioélectrochimiques ainsi que la protection contre la corrosion [63].

### **I.4.5.c Synthèse de polypyrrole**

Elle peut être réalisée par voie chimique ou électrochimique.

La méthode chimique conduit à l'obtention d'un polymère sous forme de poudre peu conductrice et peu soluble. La polymérisation électrochimique quant à elle produit des films d'épaisseurs variables avec une meilleure conductivité.

#### Synthèse chimique :

Le plus souvent, une poudre noire est obtenue [64]. La synthèse consiste en une polymérisation du pyrrole en solution dans un solvant tel que l'eau, le benzène, l'acide sulfonique [65] ou l'éthanol [66] en y ajoutant un agent oxydant tel que le persulfate d'ammonium ou le Cu<sup>2+</sup>.

Si le milieu est assez oxydant [67,68], le pyrrole perd les protons situés en position  $\alpha$  et se lie à cet emplacement.

Il existe plusieurs mécanismes de polymérisation du pyrrole [69].

#### Synthèse électrochimique :

C'est la méthode la plus utilisée afin d'obtenir des films minces et uniformes.

La solution électrolyte est composée du monomère plongeant dans un solvant ainsi qu'un sel servant d'électrolyte support. La solution est placée dans la cellule électrochimique en présence du substrat ainsi que des électrodes : de travail (qui oxyde le polymère), de référence (pour contrôler le potentiel) ainsi que de la contre électrode. Un courant est ensuite appliqué sur la cellule, son intensité et sa nature dépendent des caractéristiques du film voulu [70], la couche s'épaissit selon la technique utilisée ainsi que la longueur du processus, l'électropolymérisation anodique offre les meilleurs avantages tels que le greffage direct du polypyrrole sur le substrat.

L'obtention d'un film possédant une meilleure conductivité électrique ainsi que la possibilité de contrôler ses propriétés fait en sorte que la méthode électrochimique est la méthode la plus utilisée pour la synthèse du polypyrrole [70].

**I.4.5.d : Mécanisme de polymérisation**

Comme l'illustre la figure I-16, le pyrrole s'oxyde afin de former un cation radical qui réagira à son tour avec un second cation radical, ceci formant un dimère (élimination de deux protons).

Ce dimère s'oxydera à son tour et réagira avec les autres radicaux, formant des oligomères puis des polymères à partir de 100 à 1000 unités de pyrrole.

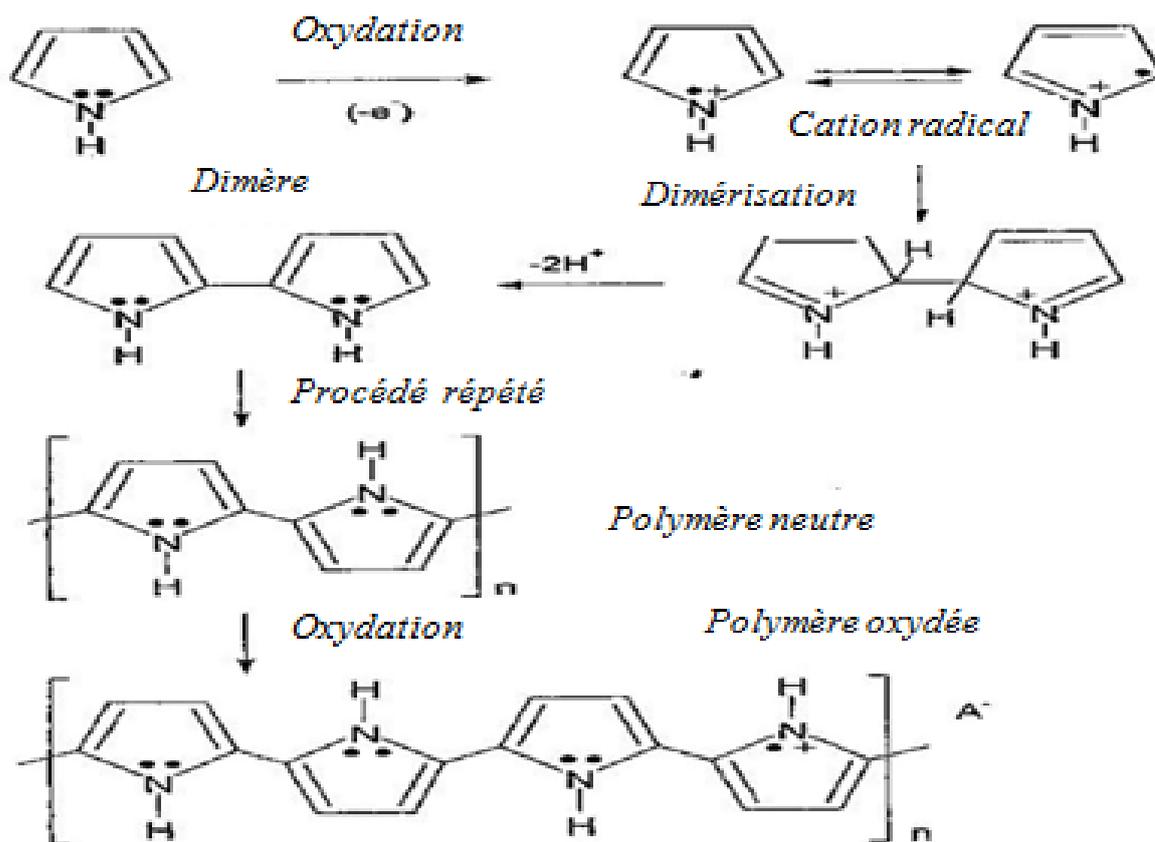


Figure I- 16 : Réaction de polymérisation du pyrrole.

# **MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE**

## **CHAPITRE II : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE**

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

### **II.1.Produits utilisés**

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

*Tableau II- 1 : Produits chimiques utilisés*

Produit	Pureté	Fabriquant
Trichloroéthanol	99%	Fisher Chemicals
Acétone	99.9%	Fisher Chemicals
Ethanol	99.8%	Riedel-de Haen
Acide fluorhydrique	40%	Riedel-de Haen
Pyrrrole	98%	Aldrich
Acétonitrile	99.5%	Merk KGaA
Tetrabutyl-ammonium tetrafluoroborate (C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> BF <sub>4</sub> N)	99%	Aldrich
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	99%	Aldrich
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	99%	Aldrich

## **II.2. Préparation du substrat**

### **II.2.1 Préparation et purification des échantillons**

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

Epaisseur : 355-405  $\mu\text{m}$

Conductivité (résistivité) : 0,06-0,08  $\Omega$ .

Orientation : (100)

Dopage : Type p (dopé au bore).

Elles ont été obtenues par une croissance cristalline de Czochralski (CZ) et possèdent deux faces polies. Après les avoir découpées en échantillons carrés d'environ 1,5  $\text{cm}^2$  de surface grâce à un stylo diamanté, plusieurs opérations de purification ont été mises en œuvre.

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

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

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

### **II.2.2. Formation du SiP :**

Afin d'améliorer les caractéristiques électriques du silicium utilisé, nous avons opté pour une méthode électrochimique afin de modifier sa surface en silicium mésoporeux (SiP). Il est à noter que le SiP est le plus souvent utilisé dans la détection de polluants [71]. Pour ce faire, une solution d'attaque à base d'acide fluorhydrique et d'éthanol a été utilisée en concomitance avec le potentiostat.

### Les paramètres de fabrication :

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

Ces conditions sont :

- Le rapport de concentration HF/Ethanol
- La densité de courant
- Le type du wafer
- La résistivité du silicium
- L'orientation cristalline
- Le temps d'anodisation

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

La porosité et la taille des cristallites des couches représentent les paramètres les plus pertinents pour caractériser le silicium poreux [72].

## **II.2.3 Anodisation électrochimique**

### **II.2.3.1 Dispositif de réalisation**

#### Cellule d'électrolyse

La cellule utilisée dans nos travaux est représentée dans le schéma donné en figure II-1.

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

Sa conception lui permet de contenir le substrat en silicium de façon horizontale en le plaçant au fond de la cellule au-dessus d'une plaque de cuivre grâce à laquelle le contact électrique est pris.

La solution d'attaque consiste en un mélange HF/éthanol (1V/1V).

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

La cathode utilisée est une électrode en platine (inattaquable par l'acide fluorhydrique) qui est plongée dans la solution d'attaque au-dessus de la cellule. Une électrode au calomel

saturée (Ag/AgCl) est aussi utilisée comme électrode de référence durant les travaux d'électro greffage.

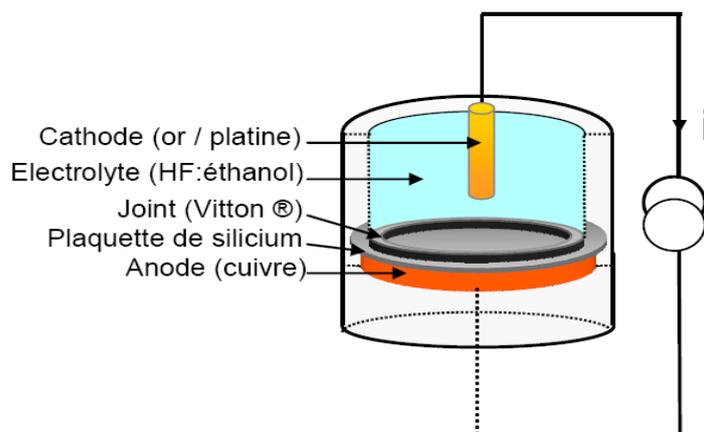
L'établissement d'un courant entre les deux électrodes (platine en tant que cathode et le silicium en tant qu'électrode de travail ou anode) déclenche le processus d'anodisation.

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

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

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

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

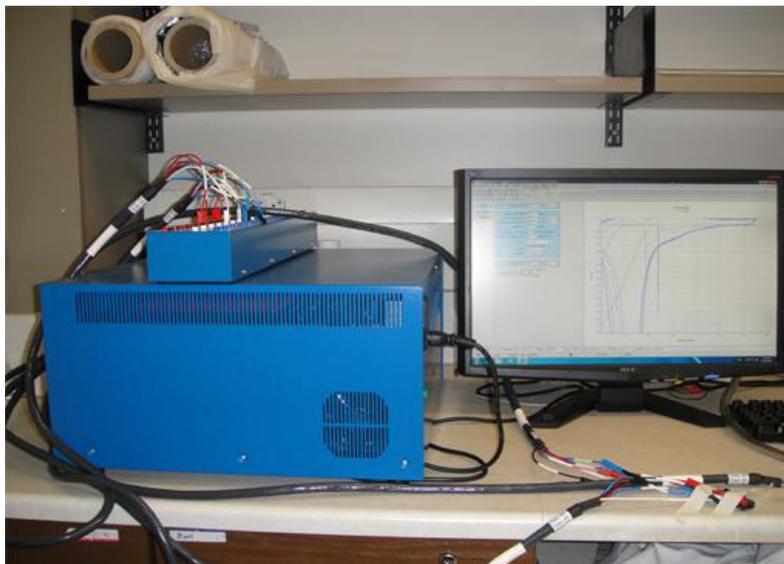


*Figure II- 1 : Schéma représentatif de la cellule électrochimique utilisée*

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

### Potentiostat VMP3

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



*Figure II- 2 :Potentionstat/Galvanostat VMP3*

#### **II.2.3.2. Mode opératoire**

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

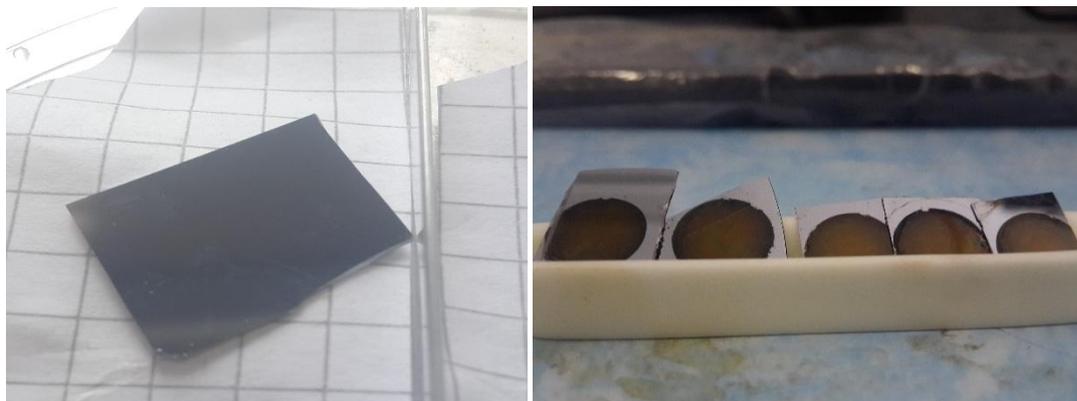
Après avoir soigneusement nettoyé les échantillons (Figure II-3), la surface arrière est grattée au mélange eutectique indium-gallium (In-Ga) et enduite de laque d'argent afin de favoriser le contact électrique avec la plaque en cuivre et donc améliorer notre électrode de travail.

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

Un courant de densité  $J=10 \text{ mA/cm}^{-3}$  est alors appliqué pendant 30 secondes sachant que la surface active est de  $0,5 \text{ cm}^2$  suivant une chronovoltammetrie cyclique.

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

La face arrière, précédemment enduite d'indium-galium ainsi que de laque d'argent est alors rincée avec de l'acétone de l'eau DI, puis séchée à l'azote. (figure II-3 droite)



*Figure II- 3 : Echantillons de silicium nettoyé puis oxydé*

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

#### **II.3.1. Electrodeposition du pyrrole sur le SiP**

En se basant sur les travaux de Sharma et al. [73], les échantillons humides sont placés au fond de la cellule afin d'éviter tout dommage au niveau des couches poreuses ainsi que d'assurer une croissance à l'intérieur des pores profonds.

La surface active laissée par la cellule (figure II-4) est de  $0,5 \text{ cm}^2$ , les potentiels utilisés ont pour référence une électrode au calomel saturée (Ag/AgCl 0,001M).

Le potentiostat est réglé sur le mode voltammétrie cyclique et une solution à base de pyrrole à 0,05M avec 0,1 M de tetrabutyle-ammonium tetrafluoroborate TBATFB et de l'acétonitrile est utilisée comme solvant pour la fonctionnalisation.

Lors des nombreuses expériences de greffage, il a été remarqué que l'ajout de différentes quantités d'eau à la solution de greffage permet de contrôler la taille ainsi que la forme du pic d'oxydation obtenue lors de la réaction électrochimique, Ces résultats sont conformes à ceux de Tiertje-Girault et al. [74] concernant la forme des diagrammes voltammétriques qui sont très similaires et aussi à ceux de Zhou et al. [75] qui ont confirmé que la proportion d'eau de 1% dans une solution d'acétonitrile permet à une électropolymérisation optimale du pyrrole.

Après plusieurs expériences, il a été remarqué que l'opération menait vers une électrodeposition et non un greffage du polypyrrole sur la surface du substrat, ceci réduisant fortement la durée de vie de la structure hybride « polypyrrole/SiP ».

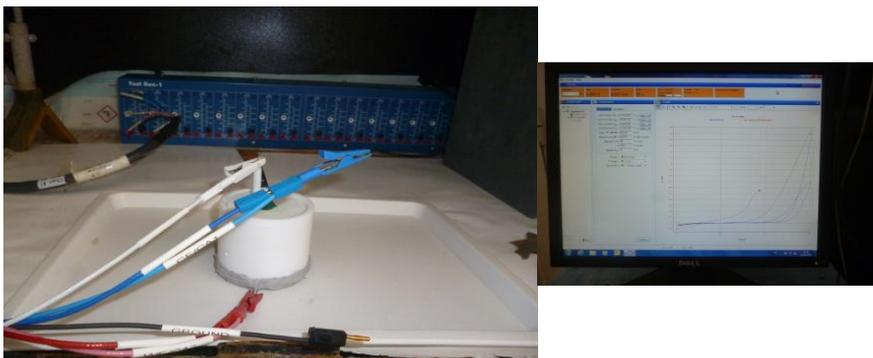


Figure II- 4 : Cellule d'anodisation utilisée.

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

Afin de résoudre à ce problème, la méthode d'oxydation thermique du silicium poreux a été utilisée afin d'améliorer l'adhérence du PPy, ainsi que la stabilité de la structure hybride obtenue, donc sa durée de vie [76].

Le silicium mésoporeux a été placé dans un four à 200°C pendant 48h afin de procéder à son oxydation. Une fois la structure stabilisée, les mêmes étapes de greffage ont été effectuées (figure II-5).

Un potentiostat VMP3 multicanal a été utilisé pour toutes les expériences électrochimiques durant ces travaux.



Figure II- 5 : Echantillon de SiP oxydé après greffage de PPy.

## **II.4. Méthodes de caractérisation morphologique du silicium poreux**

### **II.4.1. Microscope électronique à balayage (MEB)**

Cette technique aussi appelée SEM pour Scanning Electron Microscopy est utilisée principalement pour observer la morphologie du macroporeux qui présente un relief compatible avec la résolution spatiale du MEB (pores de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ ) [77,78]. Elle permet aussi de donner des renseignements sur l'échantillon relatifs à la répartition des constituants ainsi que des informations cristallographiques et compositionnelles [79].

Les images MEB de notre travail ont été collectées sur un microscope électronique PHILIPS 505 équipé de l'analyseur EDX (spectroscopie d'analyse élémentaire) qui permet d'identifier les éléments présents en surface (figure II.6).



*Figure II- 6 : Microscope électronique à balayage*

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

Cette méthode de caractérisation fournit des informations sur les impuretés, les porteurs de charges libres, la porosité, l'épaisseur des couches et la qualité des interfaces. [80]

C'est l'une des techniques les plus répandues dans l'identification et l'analyse des polymères et éventuellement leur dépôt sur les semi-conducteurs [81].

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

Durant nos caractérisations, un appareil de marque Thermo-Nicolet model Nexus 670 a été utilisé. Les mesures sont effectuées en mode de transmission dans la région du moyen infrarouge 4000-900  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  et 32 balayages dans le but de confirmer le greffage du polypyrrole sur la surface du silicium mésoporeux réalisé par la

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

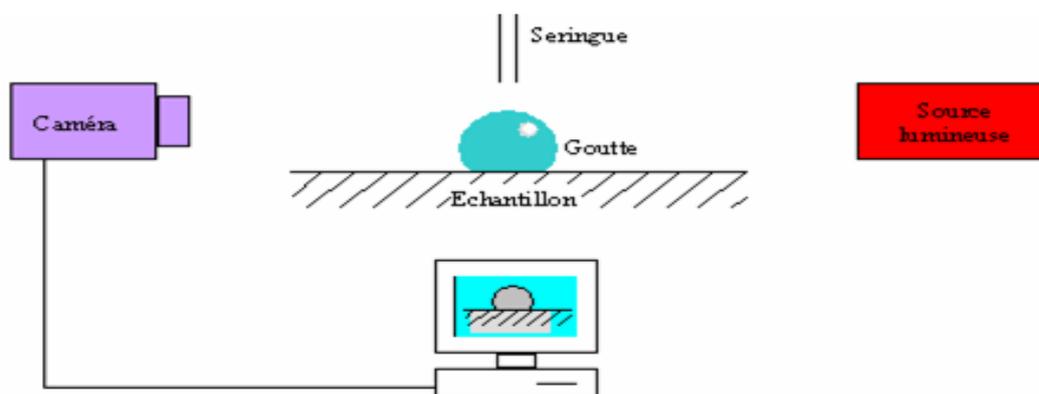
### **II.4.3. Angle de contact**

La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité et en déduire une estimation du greffage.

Cette mesure permet donc de confirmer la modification de surface, une mesure d'angle de contact fut effectuée après chaque étape de l'élaboration de la structure, Le principe est illustré dans la figure II-7.

L'angle de contact a été mesuré en utilisant 1  $\mu\text{L}$  d'eau DI et un système de géométrie contrôlé (DIGIDROP), la marge d'erreur est estimée à 2°.

Les mesures ont été réalisées sur plusieurs parties de la surface afin de s'affranchir des problèmes de reproductibilité.



*Figure II- 7 : Principe de la mesure de l'angle de contact*

# **RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

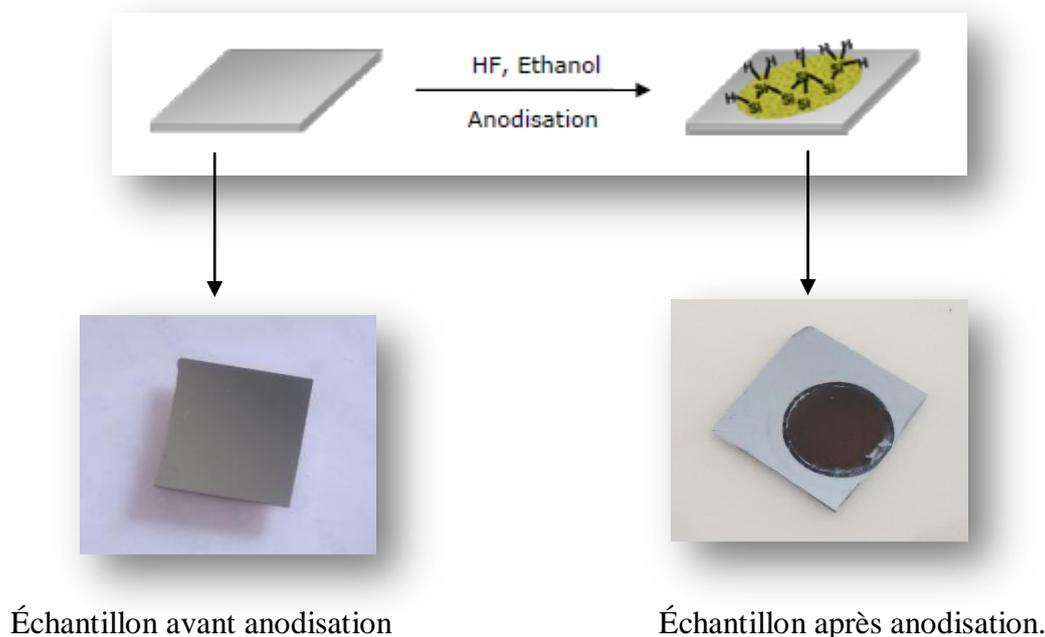
## **CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

Dans ce chapitre, nous allons étudier dans un premier temps l'état de surface du silicium mésoporeux sur lequel le polypyrrole sera déposé. Puis, nous étudierons le comportement électrochimique du monomère dans un milieu ne contenant que de l'acétonitrile.

Ensuite, nous caractériserons les structures hybrides élaborées par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la morphologie par microscope électronique à balayage et la mesure par angle de contact. Finalement, des résultats préliminaires de la détection des dérivés phénoliques par les dispositifs fabriqués seront présentés.

### **III.1. Caractérisation du silicium mésoporeux**

L'échantillon du silicium récupéré après anodisation a changé de couleur dans la zone attaquée par HF comme il apparaît sur la figure III-1. De plus, les couches de silicium mésoporeux obtenues sont très stables et résistent bien aux différents traitements subis au cours des procédés de fonctionnalisation.

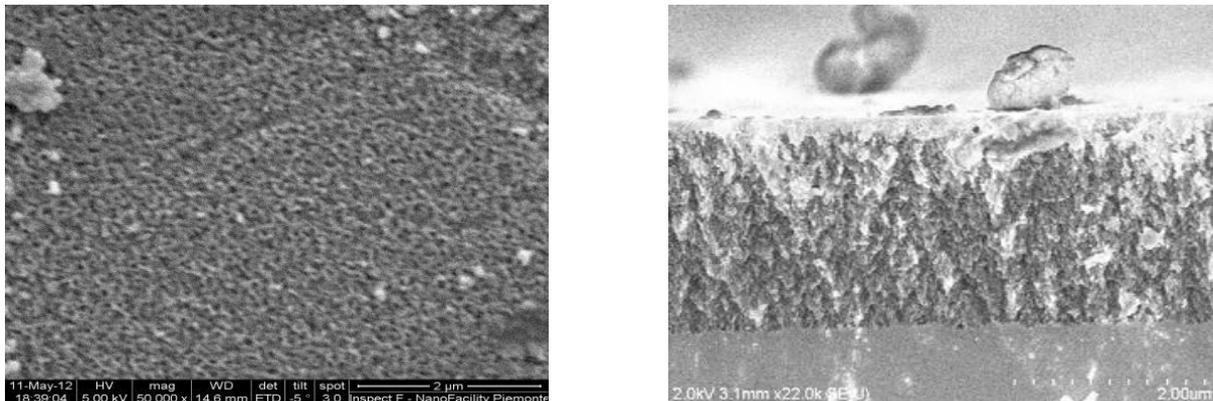


*Figure III- 1: Schéma de formation du silicium poreux par anodisation électrochimique.*

### **III.1.1. Caractérisation par MEB**

Afin d'approfondir l'étude des morphologies des surfaces réalisées, une caractérisation par MEB a été menée sur les différentes structures hybrides. L'observation au microscope électronique à balayage montre que l'attaque du silicium de type p<sup>+</sup> par une solution contenant un mélange d'HF et d'éthanol en proportions égales en appliquant une densité de courant de 80mA /cm<sup>2</sup> conduit à la formation du silicium mésoporeux.

La vue en surface (Figure III-2 gauche) montre des pores distribués de façon homogène sur toute la surface de l'échantillon. La dimension moyenne des pores est de l'ordre de 10-15 nm. La vue latérale de l'échantillon après clivage (Figure III-2 droite) révèle des mésopores ramifiés et interconnectés. La couche poreuse est uniforme avec une épaisseur d'environ 2,5 µm.



*Figure III- 2 : Images MEB du silicium mésoporeux. Vue en surface (gauche) et Vue en section (droite).*

### **III.1.2. Caractérisation par spectroscopie FT-IR**

Etant donné l'importance du niveau de dopage du substrat de silicium utilisé, le domaine du spectre IR enregistré (figure III-3) est limité à un intervalle entre 4000 et 900 cm<sup>-1</sup> à cause de la forte absorbance des porteurs libres aux faibles énergies. Les bandes caractéristiques correspondant aux molécules à greffer apparaissant au-delà de 900 cm<sup>-1</sup>, cet intervalle est largement suffisant.

De ce fait, le triplet caractéristique du mode de vibration d'élongation des liaisons hydrures est observable vers 2088 cm<sup>-1</sup> (Si-H), 2115 cm<sup>-1</sup> (Si-H<sub>2</sub>) et 2138 cm<sup>-1</sup> (Si-H<sub>3</sub>) [82-85].

De plus, Les bandes correspondant aux modes de vibration de déformation des liaisons Si-H<sub>2</sub> sont enregistrées vers 910 cm<sup>-1</sup> (mode de cisaillement). Le spectre du silicium non traité (figure III-3) présente un pic intense aux environs de 1100 cm<sup>-1</sup> qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison Si-O, l'oxygène est présent dans les sites interstitiels du réseau cristallin du silicium [86].

L'homogénéité de la couche poreuse est confirmée par la présence des oscillations périodiques.

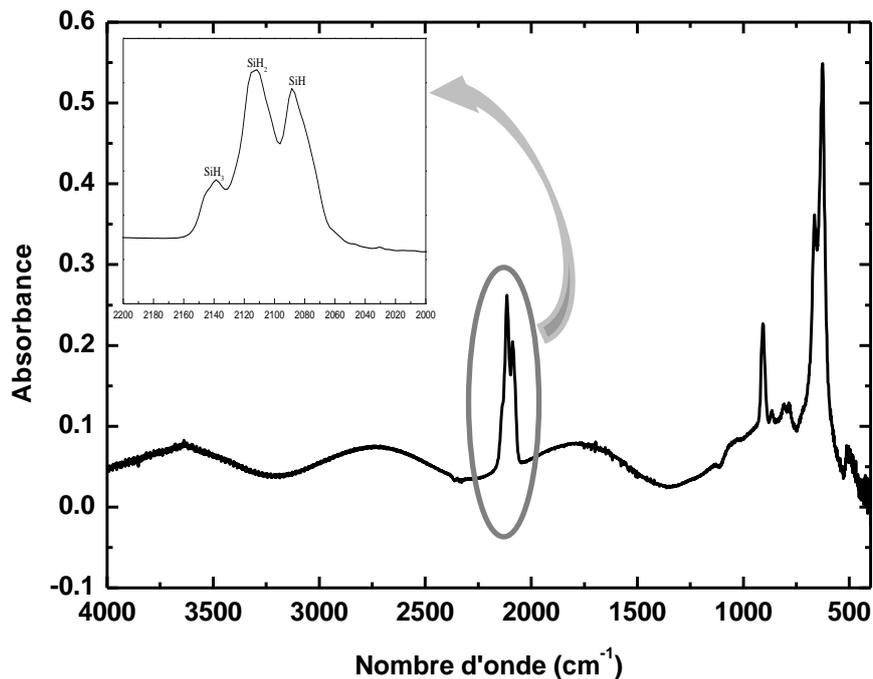


Figure III- 3 : Spectre FTIR en transmission de la couche de silicium mésoporeux.

### **III.1.3. Caractérisation par angle de contact**

Afin d'étudier les propriétés physico-chimiques du silicium mésoporeux avant et après greffage du polypyrrole, nous avons mené des mesures de mouillabilité établies par la technique de la goutte déposée. Lorsque l'on dépose une goutte sur une surface, elle peut, selon les cas, s'étaler ou au contraire ne pas mouiller la surface. On peut quantifier ce phénomène en mesurant l'angle de mouillage de la goutte sur la surface. La modification de la surface modifie les propriétés de mouillage. Par exemple une surface très rugueuse peut devenir complètement hydrophobe. Dans le cas de l'eau, si l'angle  $\theta$  est supérieur à 90° on parle de surface hydrophobe sinon une surface hydrophile.

L'angle de contact du silicium mésoporeux illustré par cette méthode est de  $122^\circ$ . Ceci montre que la surface de SiP obtenue est totalement recouverte de liaisons hydrures ( $\text{SiH}_x$ ) hydrophobes et elle est exempte de toute oxydation de surface (Figure III-4).

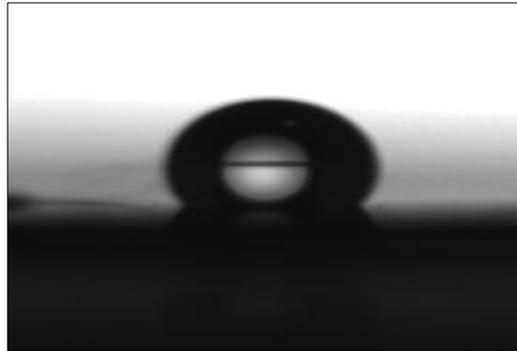


Figure III- 4 : Photographie d'une goutte d'eau déposée à la surface du SiP.

## **III.2. Caractérisation du silicium mésoporeux oxydé**

### **III.2.1. Caractérisation par MEB**

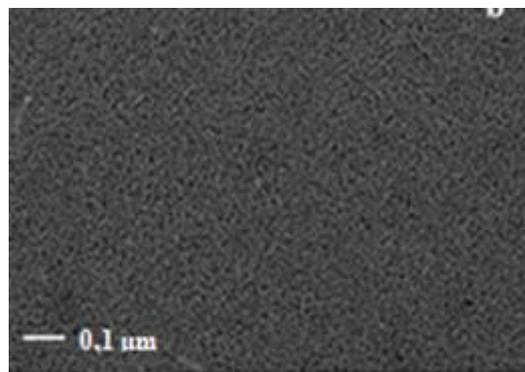


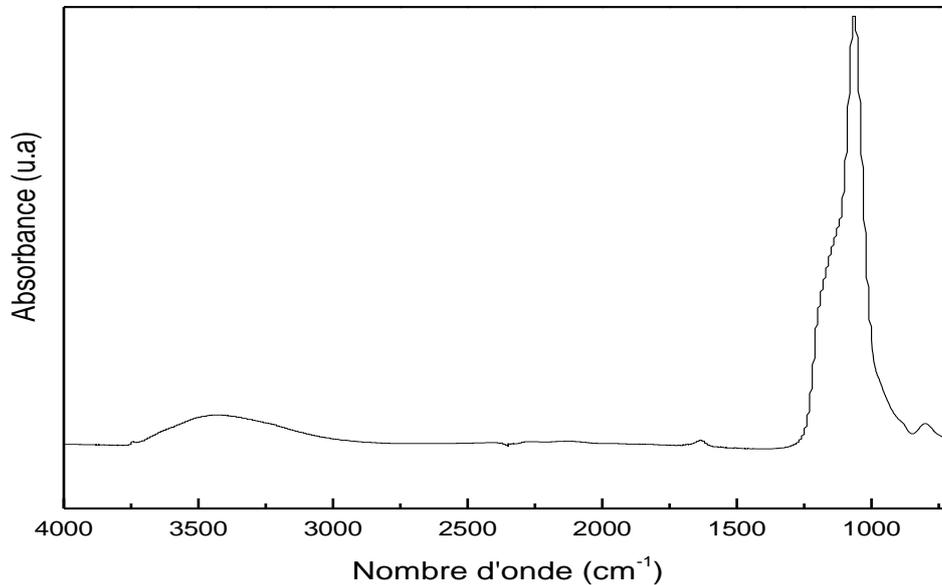
Figure III- 5 : Observation au MEB d'une surface du SiP oxydé.

La figure III-5 a été obtenue à partir d'un échantillon de silicium poreux thermiquement oxydé pour stabiliser sa surface.

La vue obtenue est une vue de la surface de l'échantillon, on remarque que les mésopores sont toujours aussi distincts.

### **III.2.2. Caractérisation par spectroscopie FT-IR**

Après une oxydation thermique permettant l'élimination de toute trace d'espèces organiques et afin de stabiliser la couche poreuse, nous avons effectué une analyse infrarouge sur l'échantillon obtenu. Le spectre enregistré est représenté sur la figure (III-6).



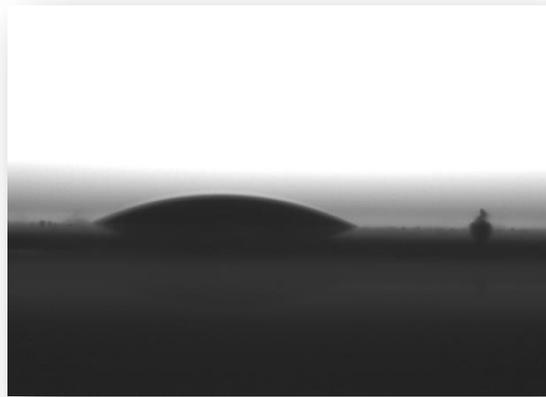
*Figure III- 6 : Spectre FTIR du silicium poreux oxydé.*

Nous observons l'atténuation des pics due aux vibrations des liaisons Si-H<sub>x</sub> et l'apparition d'une large bande entre 2940 et 3670cm<sup>-1</sup> attribuable à la vibration d'élongation des liaisons O-H et SiO-H.

Une bande de vibration importante de la liaison Si-O contenant la vibration d'élongation du mode symétrique et antisymétrique de la liaison Si-O-Si est visible à 1073cm<sup>-1</sup> et 1169cm<sup>-1</sup> respectivement et la vibration d'élongation de SiO<sub>2</sub> à 1069 cm<sup>-1</sup> [87].

### **III.2.3. Caractérisation par angle de contact**

Après l'oxydation de la surface du SiP, nous constatons une diminution de la valeur de l'angle de contact de 16° (Figure III-7) par rapport à celle obtenue pour le SiP fraîchement préparé (122°).



*Figure III- 7 : Photographie d'une goutte d'eau déposée à la surface du SiP oxydé.*

### **III.3. Fonctionnalisation des structures hybrides**

La modification de surfaces par greffage de polymères conducteurs est une étape très importante. La structure moléculaire de la surface après greffage, l'homogénéité de la couche, la densité de surface, la stabilité des liaisons et la reproductibilité des procédés sont autant de paramètres qui déterminent la performance des applications ultérieures de ces surfaces modifiées.

Le dépôt du polypyrrole sur le silicium mésoporeux a été effectué par voltammétrie cyclique, considérée comme une voie alternative pour créer un lien d'interface fort entre le silicium poreux et le polymère.

La modification de la surface d'une électrode par le dépôt d'un polymère contenant une espèce électroactive peut être réalisée selon deux procédures :

- A partir d'un polymère préformé portant sur son squelette l'espèce électroactive. Le dépôt est obtenu par immersion de l'électrode dans un solvant solubilisant le polymère électroactif ou par évaporation sur l'électrode d'une goutte de cette solution. Les polymères utilisés dans cette procédure sont pour la plupart non conducteurs électroniques.
- A partir de la polymérisation (utilisée dans nos travaux), directement sur l'électrode, d'un monomère polymérisable substitué par des groupes électroactifs.

Il est à savoir que la procédure la plus appropriée et la plus couramment utilisée maintenant, est la polymérisation électrochimique (appelée aussi Electropolymérisation).

### III.3.1. Electropolymérisation du pyrrole sur du silicium mésoporeux

Nous aborderons dans les paragraphes suivants, l'étude électrochimique réalisée sur les électrodes du silicium mésoporeux élaborées selon la démarche opératoire adoptée et exposée dans les chapitres précédents. Dans ce travail, la voltammétrie cyclique a été une technique choisie pour greffer le polypyrrole à la surface du SiP.

La nature du solvant et celle du sel utilisés possède une influence considérable sur la structure et les propriétés du polymère déposé. Ainsi, le polypyrrole et ses dérivés obtenus en milieu acétonitrile possèdent de meilleures propriétés mécaniques et s'avèrent plus adhérents. Aussi, la stabilité de ce polymère conducteur est due aux effets de stabilisation par les charges positives de l'azote [88].

La figure III-8 montre la courbe d'électropolymérisation par voltammétrie cyclique du pyrrole à 0,01 M dans une solution d'acétonitrile (0,1% d'eau) contenant 0,1 M de tetrabutyl-ammonium tetrafluoroborate ( $C_{16}H_{36}BF_4N$ ) sur la surface du SiP enregistrée dans une gamme de potentiel allant de -2 à +3 V (Vs ECS) et à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Nous observons l'apparition de deux épaulements localisés à 0,63 et 1,9 V correspondant à la formation d'un radical cation et du dication lors de l'oxydation du monomère pyrrole.

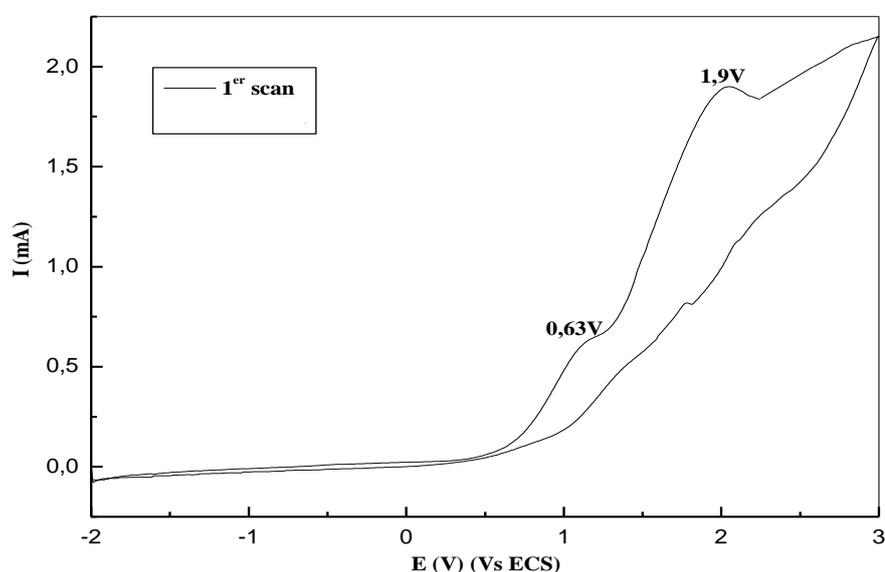


Figure III- 8 : Courbe de voltammétrie cyclique du pyrrole 0,01M et 0,1M en  $C_{16}H_{36}BF_4N$  dans l'acétonitrile sur le silicium mésoporeux, à  $v = 50mV/s$ .

La figure III-9 illustre le phénomène d'oxydation du monomère qui se déroule à la surface du SiP. L'oxydation d'un motif pyrrole conduit à la formation d'un cation qui, par réaction avec

un autre radical ou un monomère, donne le dimère correspondant après la perte de deux protons. Ainsi, la réaction continue jusqu'à l'obtention d'une longue chaîne polymérique à la surface du silicium mésoporeux.

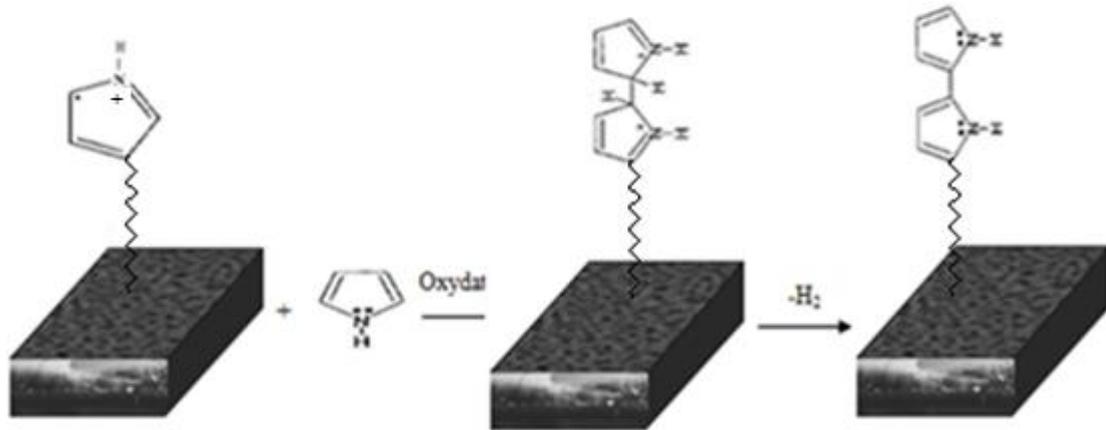


Figure III- 9 : Mécanisme de polymérisation du polypyrrole sur le SiP [89].

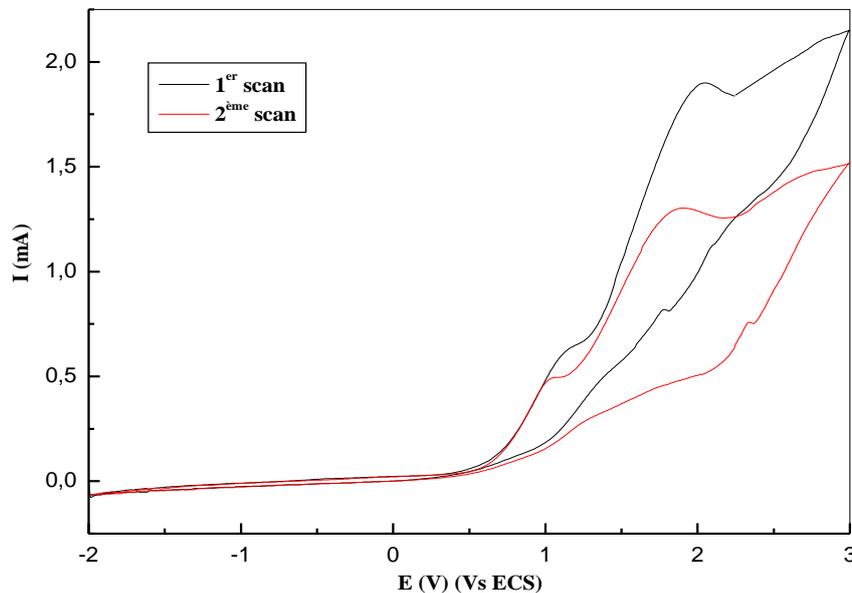


Figure III- 10 : Les deux premiers voltammogrammes cycliques du pyrrole 0,1M sur du SiP à une vitesse de balayage de 50mV/s.

Dans la figure III-10, les balayages montrent bien l'évolution de la polymérisation sur la surface du SiP. En effet, dans la région de l'oxydation du pyrrole, on observe une diminution

du pic en fonction du nombre de balayages, ce qui signifie que le pyrrole a été consommé pour la croissance en surface de la chaîne polymérique.

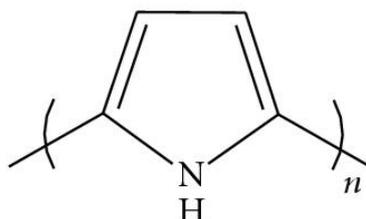
Etant donné que le nombre de cycles de l'électropolymérisation détermine l'épaisseur de la couche du polypyrrole, nous avons préféré arrêter le balayage à deux cycles pour éviter que la couche du polypyrrole ne se détache. En effet, lors des précédentes manipulations nous avons constaté que la couche du PPy n'est plus stable sur le silicium poreux à partir de trois balayages.

Un comportement similaire a été obtenu lors du dépôt du polypyrrole par voie électrochimique sur le silicium nanoporeux. La valeur de son pic d'oxydation est égale à 1,3V qui est plus faible que la valeur du pic d'oxydation du pyrrole (1,9V) déposé sur des interfaces du SiP. Ceci est dû aux changements des propriétés de l'interface et nous amène à conclure que l'électrodéposition dépend fortement de la nature du substrat utilisé [89].

### **III.3.1.1 Caractérisation par spectroscopie FT-IR de la structure SiP/PPy**

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

Le polypyrrole de formule chimique  $(C_4H_5N)_n$  est constitué d'un système conjugué et de l'azote, possédant un doublet capable de former des liaisons homogènes avec des groupements antagonistes (Figure III-11).



*Figure III- 11 : Schéma de la structure du polypyrrole.*

Le polypyrrole est caractérisé par plusieurs bandes présentées ci-dessous : [90-94]

Trois bandes attribuées aux vibrations de déformation hors du plan des groupements =C-H aromatiques sont localisés à  $760\text{ cm}^{-1}$ ,  $700\text{ cm}^{-1}$  et  $540\text{ cm}^{-1}$ .

- Une bande correspondant aux vibrations de déformation dans le plan de la liaison N-H située à  $1035\text{ cm}^{-1}$  et  $759\text{ cm}^{-1}$ .
- Une vibration d'élongation asymétrique des liaisons C-O-C située à  $1099\text{ cm}^{-1}$ .

- Une bande correspondante à la vibration d'élongation de la liaison C=N localisée à  $1180\text{ cm}^{-1}$ .
- Des faibles pics correspondants aux vibrations d'élongation et de déformation confondues de la liaison C-N situés à  $1310$  et  $1223\text{ cm}^{-1}$ .
- Des bandes attribuées aux vibrations d'élongation C-C dans le cycle du pyrrole localisées à  $1280\text{ cm}^{-1}$  et  $1370\text{ cm}^{-1}$
- Quatre bandes caractéristiques des vibrations des groupements C=C sont situés à  $1636\text{ cm}^{-1}$ ,  $1583\text{ cm}^{-1}$ ,  $1490\text{ cm}^{-1}$  et  $1450\text{ cm}^{-1}$ .
- Une bande relative aux vibrations d'élongation des liaisons C-C située à  $1440\text{ cm}^{-1}$ .
- Des pics attribués aux vibrations d'élongations des liaisons C-H sont localisés à  $2870\text{ cm}^{-1}$  et  $2965\text{ cm}^{-1}$ .

Le spectre infrarouge d'une surface de silicium poreux modifié par le polypyrrole dans la région ( $800\text{-}1800\text{cm}^{-1}$ ) est représenté sur la figure III-12. En le comparant au spectre du silicium poreux avant fonctionnalisation nous pouvons voir que de nouvelles bandes apparaissent sur le spectre de la surface greffée.

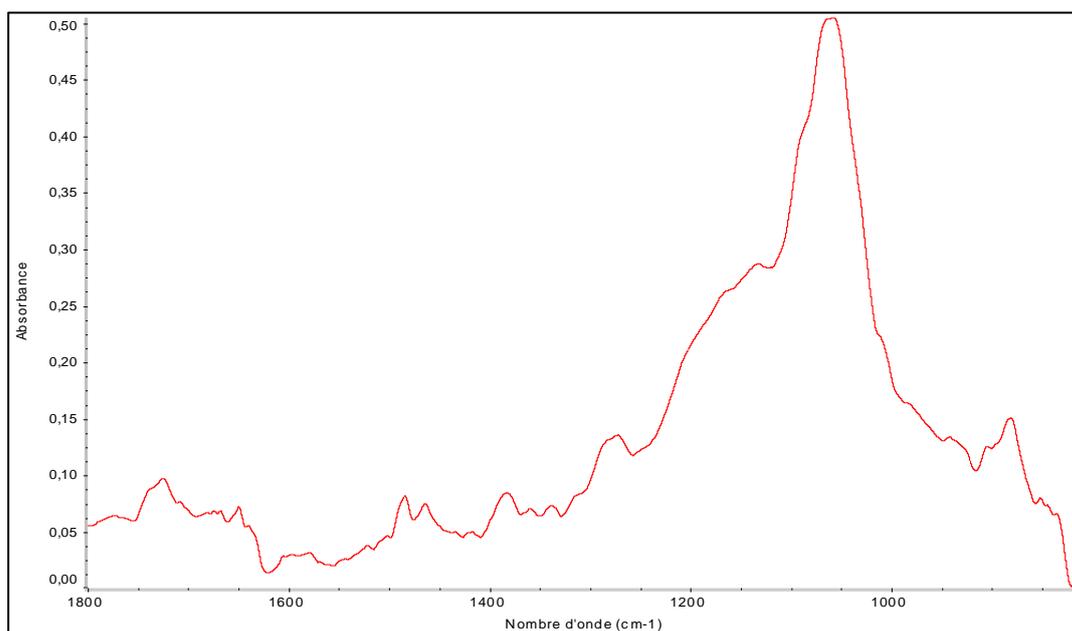


Figure III- 12 : Spectre FTIR après greffage du polypyrrole sur le silicium mésoporeux [800-1800]

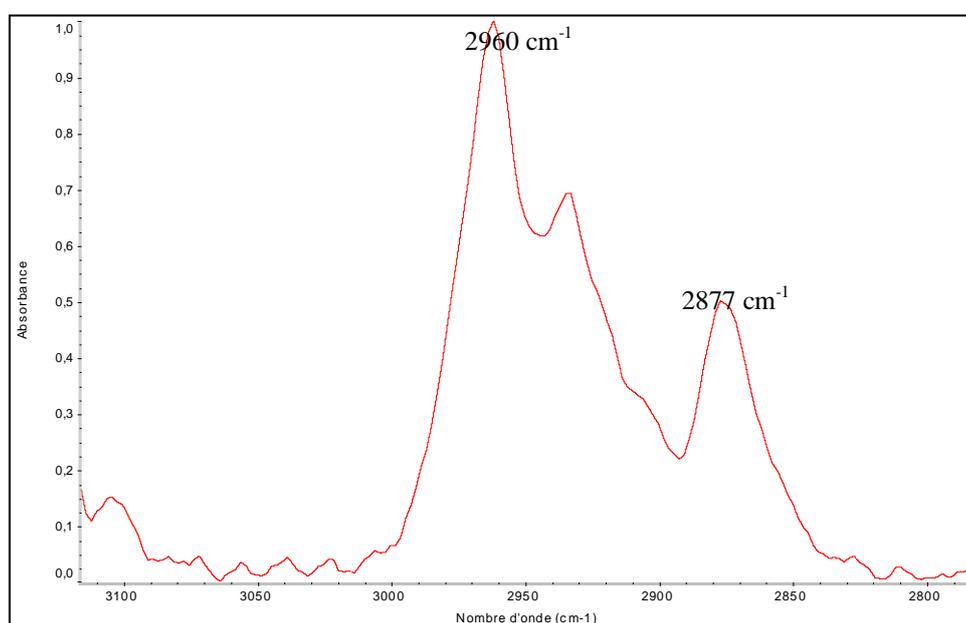
Nous observons l'apparition des bandes caractéristiques du polypyrrole. Elles apparaissent vers les faibles énergies, comprenant les modes de vibration d'élongation des liaisons C-C dans le cycle du pyrrole vers  $1280\text{ cm}^{-1}$  et  $1370\text{ cm}^{-1}$ [95], le mode vibrations de déformation

dans le plan de la liaison N-H vers  $1035\text{cm}^{-1}$  et  $759\text{cm}^{-1}$  et le mode de Vibration d'élongation de la liaison C=N à  $1180\text{cm}^{-1}$  [96].

D'autres bandes sont à signaler telles que celles situées à  $1636\text{cm}^{-1}$ ,  $1540\text{cm}^{-1}$ ,  $1491\text{cm}^{-1}$  et  $1456\text{cm}^{-1}$  qui sont attribuées aux principales vibrations du cycle du pyrrole [97]. Il y a aussi l'apparition d'un pic localisé à  $1480\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de déformation « mode cisaillement » de la liaison  $\text{CH}_2$ .

Deux autres pics apparaissent à  $1310\text{cm}^{-1}$ ,  $1223\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation et de déformation confondues de la liaison C-N [96].

Le spectre FTIR correspondant à la Figure III-13 montre l'apparition d'un triplet situé dans la région ( $2800 - 3110\text{cm}^{-1}$ ) obtenu après greffage du polypyrrole sur le silicium poreux.



*Figure III- 13 : Spectre FTIR après greffage du polypyrrole sur le silicium mésoporeux [2800-3100]*

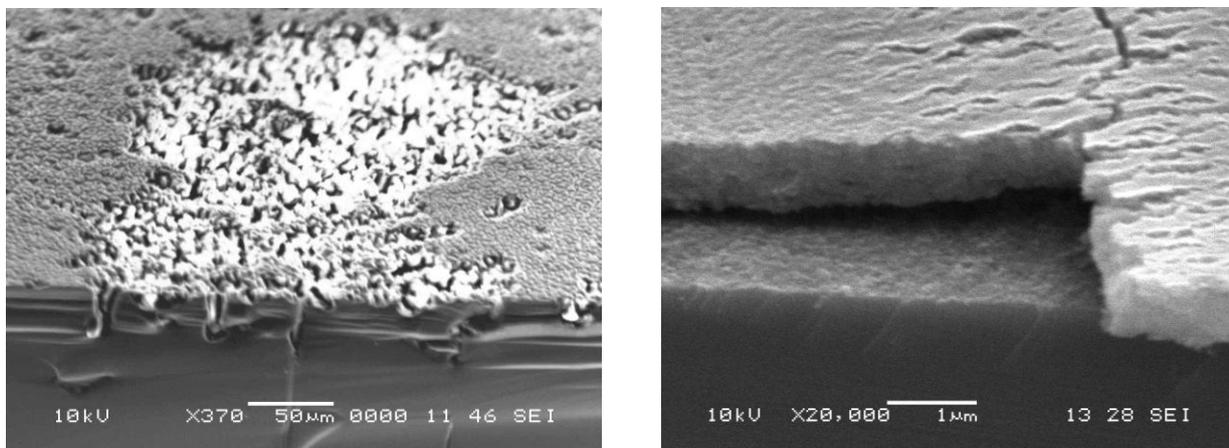
Nous distinguons sur le spectre du silicium poreux après dépôt du polypyrrole l'apparition de trois nouveaux pics relatifs aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison C-H des groupements  $\text{CH}_2$ , localisés à  $2960\text{cm}^{-1}$ ,  $2940\text{cm}^{-1}$  et à  $2877\text{cm}^{-1}$ . Ceci confirme la présence des groupements alkyles du polymère sur la surface de notre substrat.

La position de ces bandes est pratiquement la même que celle rapportée par Harraz et al pour l'Electropolymérisation du polypyrrole sur le silicium poreux [98].

### **III.3.1.2. Caractérisation par MEB de la structure SiP/PPy**

La surface de la SiP/PPy présentée sur la figure III-14 est caractérisée par l'obtention d'un dépôt de film polymérique épais non uniforme. Un dépôt pareil a été obtenu lors de l'électropolymérisation du pyrrole sur du silicium nanoporeux et qui peut être expliqué par le fait que la polymérisation passe par plusieurs étapes commençant par la nucléation du PPy au fond des pores suivie d'une croissance à l'intérieur des pores et enfin une polymérisation sur la partie supérieure de la surface du silicium poreux donnant la morphologie observée.

De plus, nous notons également la non adhérence de notre film de PPy sur le substrat. Ceci confirme le fait que la structure obtenue est en fait un dépôt et non pas un greffage covalent.



*Figure III- 14 : Observation au MEB de la surface de la structure SiP/PPy à différentes résolutions.*

Des chercheurs ont été confrontés à ce problème d'adhérence lors de l'étude des dépôts du polypyrrole sur différents substrats. A cet effet, plusieurs méthodes ont été proposées pour se débarrasser de ce problème [99, 100].

Ainsi, nous avons effectué une oxydation thermique sur la surface du SiP pour palier à la faible adhérence de notre polymère. Les résultats sont présentés dans ce qui suit.

### **III.3.2. Electropolymérisation du pyrrole sur du silicium mésoporeux oxydé**

Afin de stabiliser la couche poreuse et dans le but d'avoir un greffage chimique stable, nous avons choisi d'oxyder l'interface du silicium mésoporeux.

Etant donné le fait que l'électropolymérisation du monomère s'effectue par oxydation anodique, le domaine d'étude choisi est situé dans la zone (-2,2V) [101].

La courbe de voltammétrie cyclique du monomère à 0,01M et 0,1M en  $C_{16}H_{36}BF_4N$  dans l'acétonitrile sur le SiP oxydé, enregistrée dans une gamme de potentiel allant de  $-2$  V à 2V/ECS, à une vitesse de balayage de 0,05V/s est représentée dans la Figure (III-15)

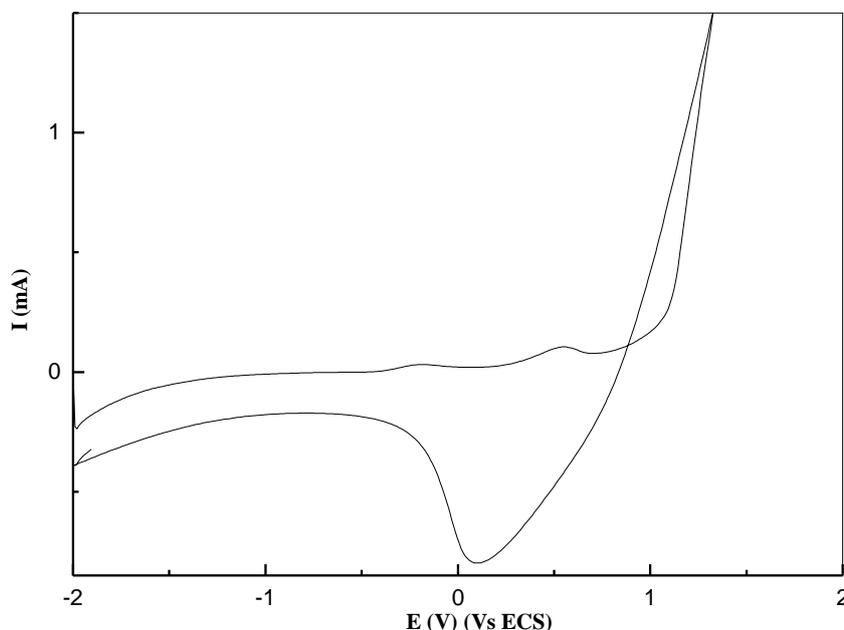


Figure III- 15 : Courbe de voltammétrie cyclique du pyrrole 0,01M et 0,1M de  $C_{16}H_{36}BF_4N$  dans l'acétonitrile sur le silicium mésoporeux oxydé, à  $v = 50mV/s$ .

On observe lors du premier balayage un épaulement au voisinage de 0,5 V, correspondant à l'oxydation du monomère en son radical cation qui conduit à la formation d'une couche de polypyrrole.

Par contre, au balayage retour, on constate un épaulement situé à 0,1 V/Vs(ECS) relatif à la réduction du polymère formé au cours de la réaction de polymérisation.

Au cours de l'enregistrement successif des cyclovoltammogrammes comme il est présenté dans la figure III-16, le potentiel du pic d'oxydation du polymère apparaît vers des valeurs plus positives et celui du pic de réduction vers des valeurs plus négatives. Le déplacement de ce potentiel est accompagné d'une augmentation de l'intensité du courant du pic d'oxydation et de réduction du système redox confirmant le dépôt d'un film de polypyrrole à la surface du silicium mésoporeux oxydé.

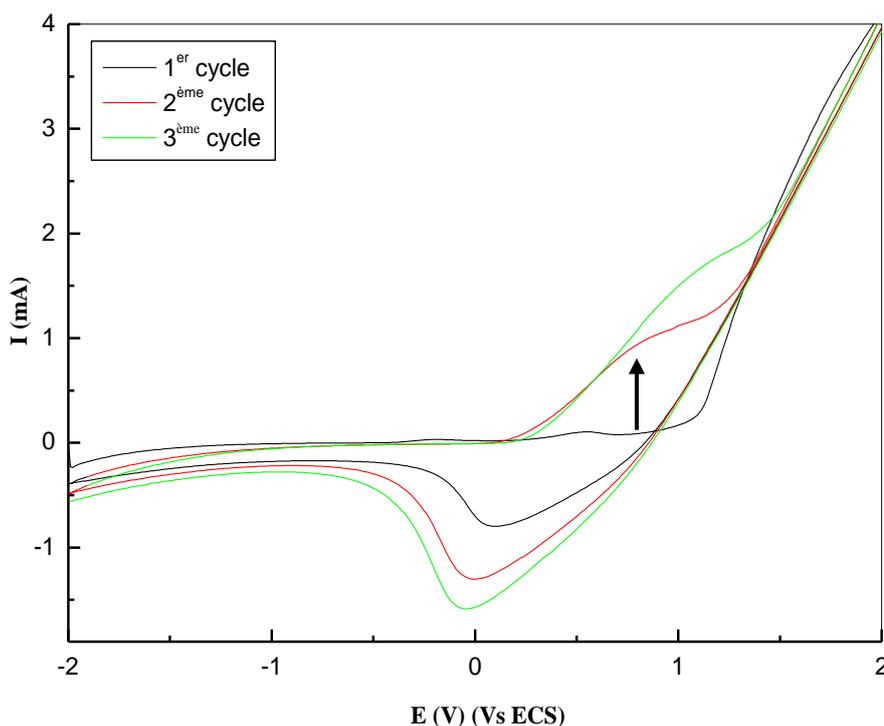


Figure III- 16 : Electropolymérisation du PPy par des balayages répétitifs sur du silicium mésoporeux oxydé, dans l'acétonitrile, à  $v = 50\text{mV/s}$ .

### III.3.2.1. Caractérisation électrochimique de la structure SiP oxydé/PPy

Le comportement électrochimique du film polypyrrole électrodéposé sur la surface du silicium mésoporeux oxydé par voltammétrie cyclique après rinçage par le solvant a été étudié dans une solution acétonitrile et 0,1M en TBATFB en absence de monomère à une vitesse de balayage de 50mV/s.

La figure III-17 illustre la caractérisation électrochimique du PPy dans une solution acétonitrile/ TBATFB 0.1M sur le SiP oxydé à une vitesse de balayage de 50mV/s, 6 scans.

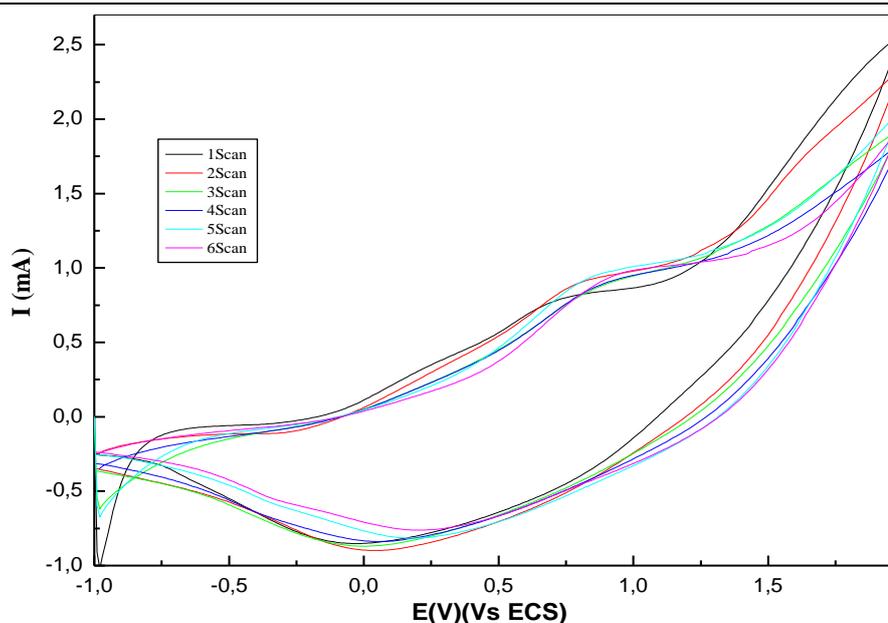


Figure III- 17: Caractérisation électrochimique du PPy dans une solution acétonitrile/ TBATFB 0,1M sur silicium méso poreux oxydé à une vitesse de balayage de 50mV/s, 6 scans.

Les voltammogrammes montrent essentiellement la présence d'un seul système redox bien défini avec des potentiels de pics anodique et cathodique, respectivement à 0,90V et 0,14V vs (ECS). Ceci est relatif à l'oxydo-réduction du polypyrrole électrodéposé. Nous pouvons conclure que lors de l'électropolymérisation tous les sites réactifs (monomères) ont réagi et aucune trace de monomère n'a été détectée à l'interface des structures hybrides.

### **III.3.2.2. Influence de la vitesse de balayage sur l'électropolymérisation du polypyrrole sur SiP oxydé**

L'influence de la vitesse de balayage des potentiels imposés au cours de la mesure électrochimique sur l'intensité d'oxydation du monomère apporte des informations sur les phénomènes impliqués lors du dépôt du polypyrrole sur l'électrode de travail (le silicium mésoporeux oxydé). Le fait de travailler à des vitesses de balayage en tension différentes permet d'amplifier ou d'atténuer certains pics de courants.

Pour voir l'influence de la vitesse de balayage sur l'électrodéposition du polypyrrole sur le SiP oxydé, nous avons réalisé une étude par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage, à savoir: 10, 30, 50 et 100 mV/s.

Les courbes de CV obtenues sont présentées dans la figure III-18. L'ensemble des courbes illustrées est caractérisé par des pics d'oxydation du pyrrole. Nous constatons une augmentation de l'intensité du courant avec l'augmentation de la vitesse de balayage.

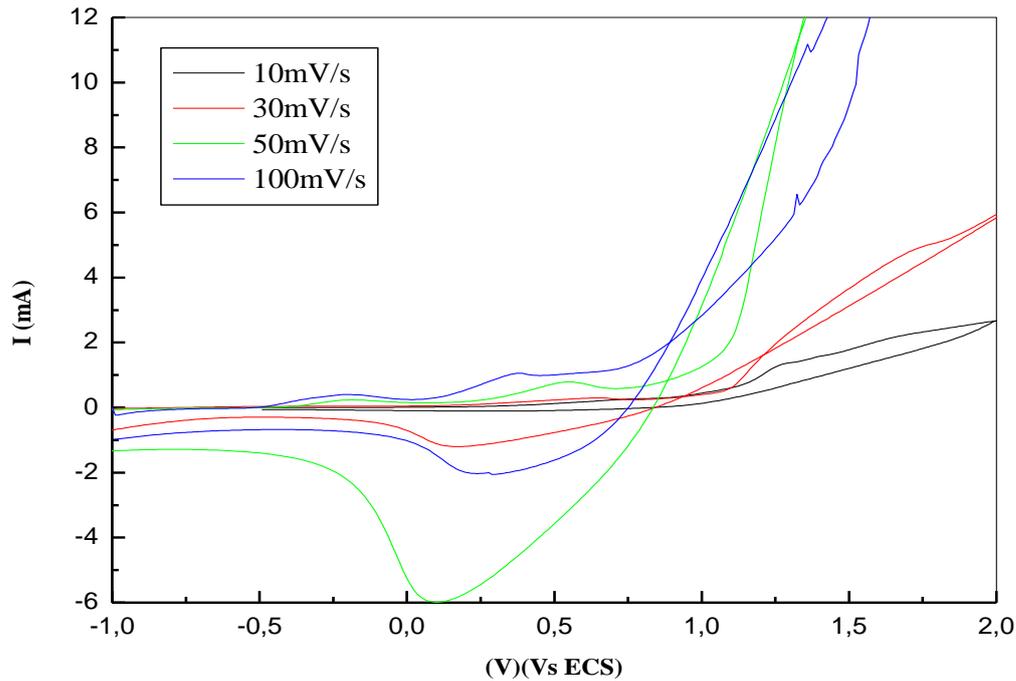


Figure III- 18 : Courbes de greffage du PPy sur le SiP oxydé à différentes vitesses de balayage.

### **III.3.2.3. Caractérisation par MEB de la structure SiP oxydé/PPy**

L'observation des échantillons modifiés au MEB nous a donné des informations quant à la morphologie des films de polypyrrole avec oxydation du silicium mésoporeux. Pour ce faire, les structures sont préalablement rincées à l'acétonitrile pour éliminer toute impureté présente sur la surface. Les photos présentées sur la figure III-19 illustrent la surface du silicium mésoporeux après dépôt du polypyrrole. Tous les films ont une teinte noire ainsi qu'une surface rugueuse en « choux fleurs » typique à celles décrites dans de nombreuses études [102,103].

Les films élaborés sont durs et compacts, la taille des agrégats globulaires est d'une moyenne de 20  $\mu\text{m}$ . Ils sont distribués d'une manière homogène sur toute la surface du silicium mésoporeux.

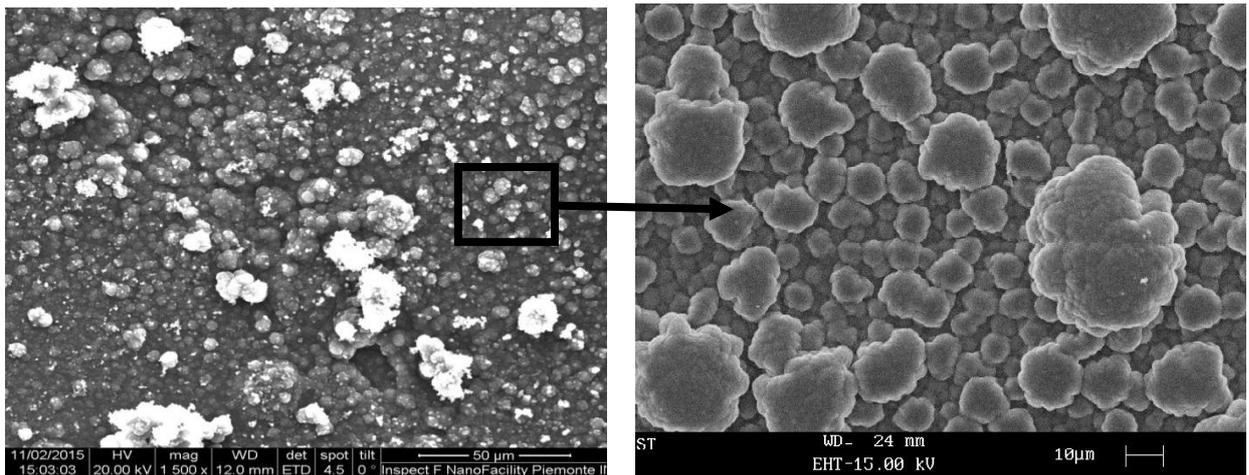


Figure III- 19 : Observation au MEB de la surface de la structure SiP oxydé/PPy.

#### **III.3.2.4. Caractérisation par mesure d'angle de contact de la structure SiP oxydé/PPy**

La figure III-20 présente la photographie de 1µL d'une goutte d'eau déposée à la surface des structures hybrides SiP oxydé / polypyrrole.

Dans ce cas, nous obtenons un angle de contact plus faible qui est de 59°. Ceci indique la présence des chaînes polymériques qui rend la surface plus hydrophile par rapport à celle du mésoporeux. Ce caractère rendra la structure plus réactive et favorisera les interactions avec le milieu extérieur.

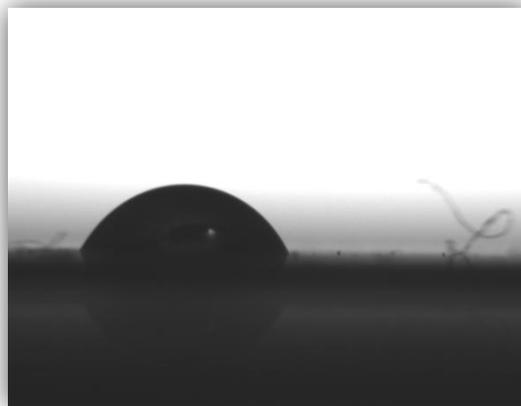


Figure III- 20 : Photographie d'une goutte d'eau déposée à la surface des structures hybrides SiP oxydé / polypyrrole.

#### **III.3.2.5. Caractérisation par spectroscopie FTIR de la structure SiP oxydé/PPy**

Le spectre de la surface du SiP oxydé avec le polypyrrole greffé électrochimiquement est représenté sur la figure III-21.

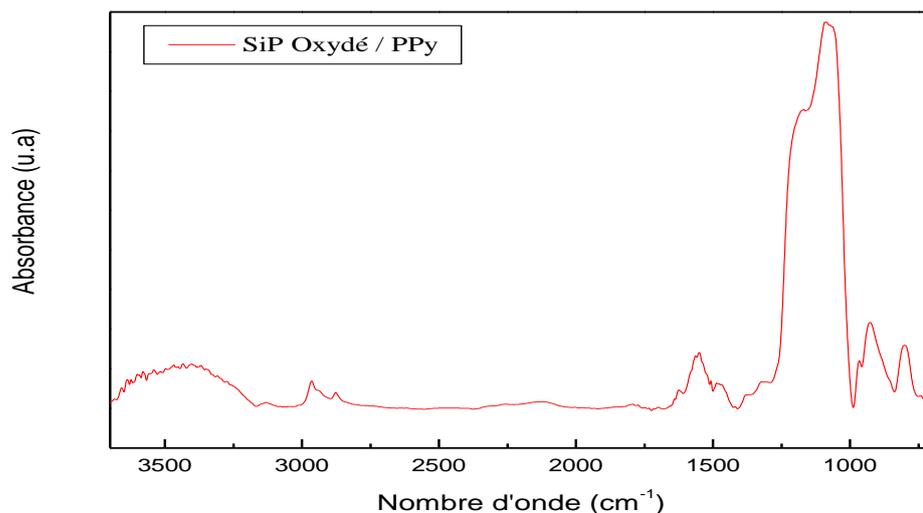


Figure III- 21 : Spectre FTIR du SiP oxydé après greffage du polypyrrole.

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

De plus, un pic apparaît à  $1290\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison  $\text{Si-O-C}$  confirmant ainsi la présence d'une liaison covalente entre le PPy et notre substrat à savoir le silicium poreux oxydé. Ceci est une évidence de l'existence du polypyrrole à la surface de l'échantillon SiP oxydé.

D'autres pics caractéristiques à ce greffage sont cités ci-dessous:

- Le pic à  $1545\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la vibration d'élongation de la liaison  $\text{C}=\text{C}$ .
- Le pic à  $1480\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration de déformation mode cisaillement de  $\text{CH}_2$ .
- Un petit pic autour de  $1623\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration de déformation en mode cisaillement de la liaison  $\text{N-H}$ .
- Les pics des vibrations du cycle aromatique apparaissent autour de  $1630$ ,  $1615$ ,  $1542$ ,  $1496\text{ cm}^{-1}$ .
- Un pic à  $1093$  attribué aux vibrations d'élongation symétriques des liaisons  $\text{C-O-C}$ .
- Quatre bandes caractéristiques des vibrations des groupements  $\text{C}=\text{C}$  à  $1491\text{ cm}^{-1}$ ,  $1555\text{ cm}^{-1}$ ,  $1630\text{ cm}^{-1}$  et  $1452\text{ cm}^{-1}$  [103].
- Un petit pic autour de  $795\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration de déformation mode rotation de la liaison  $\text{N-H}$ .
- Un pic à  $1140\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration d'élongation de la liaison  $\text{C-N}$ .
- Un pic à  $953\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de déformation du cycle aromatique.

### **III.4. Electrodection des dérivés phénoliques**

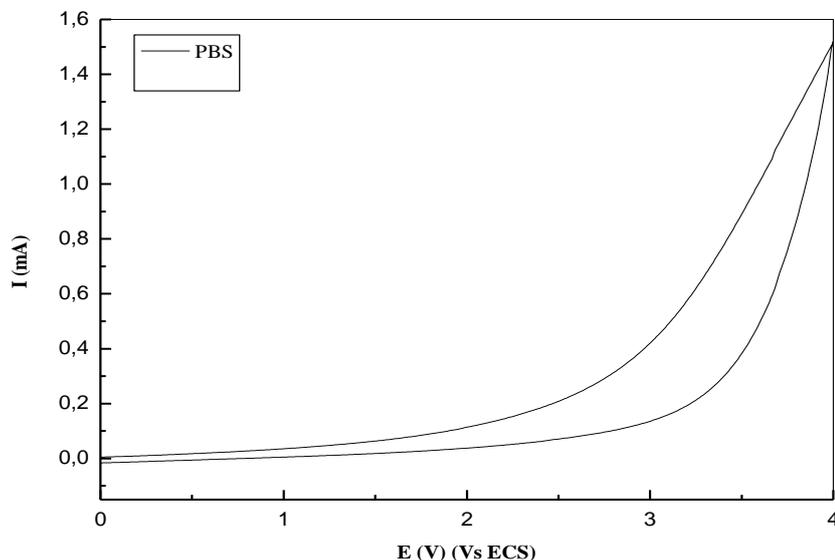
Dans cette partie de notre travail, les surfaces hybrides ont été optimisées pour permettre de suivre la détection des dérivés phénoliques. Notre choix s'est porté sur les interfaces silicium mésoporeux oxydé / polypyrrole.

Nous avons appliqué une cyclovoltammétrie cyclique avec un seul scan. Ceci nous permet l'obtention d'un film mince, homogène et de faible épaisseur. Ces caractéristiques sont très importantes pour l'élaboration des capteurs chimiques [105,106].

#### **III.4.1. Electrodection du phénol par la structure SiP oxydé /polypyrrole**

Avant de procéder à l'étude du comportement électrochimique des surfaces modifiées en présence des composés phénoliques, nous avons réalisé une mesure par voltammétrie cyclique de la structure hybride SiP oxydé/ PPy dans une solution de PBS à pH=6 pour une vitesse de balayage  $V = 50 \text{ mV/s}$ .

Nous constatons à partir du voltammogramme illustré sur la figure III-22 que le tampon PBS est inactif vis-à-vis au polypyrrole ce qui confirme que le PBS ne développe aucune interaction avec le polymère utilisé en tant que couche sensible pour la détection des composés phénoliques.



*Figure III- 22 : Voltammogramme cyclique, de la structure hybride SiP oxydé/ PPY dans une solution de PBS à pH=7.  $v = 50 \text{ mV/s}$*

La figure III-23, représente les voltammogrammes cycliques de l'électrodection du phénol pour une concentration de  $10^{-2} \text{ M}$  en utilisant la structure SiP oxydé/PPy. Les CVgrammes sont enregistrés à température ambiante avec une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV/s}$ .

L'électrodétection a été effectuée dans une solution tampon PBS à pH=7. Cette solution est souvent utilisée pour l'électrodétection ou pour la calibration de capteur électrochimique.

La figure III-24, quant à elle, représente les voltammogrammes cycliques de l'électrodétection du phénol pour une concentration de  $10^{-4}$  M. Aucune réponse n'est remarquée.

Aucune sensibilité n'est observée par les structures SiP oxydé/PPy dans la solution PBS /phénol

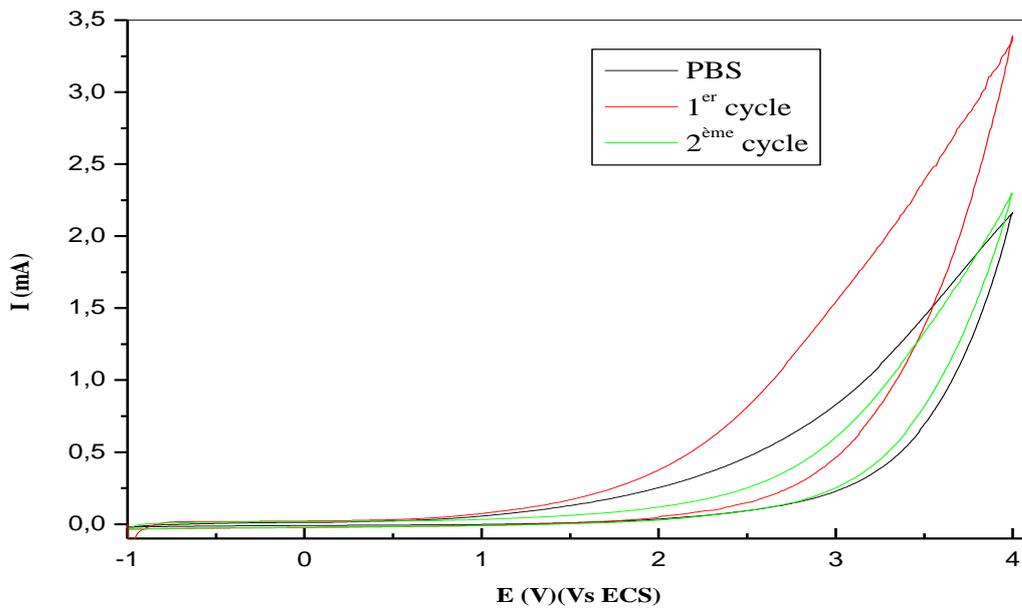


Figure III- 23 : Voltammogrammes cycliques de l'électrodétection du phénol pour une concentration de  $10^{-2}$  M, utilisant la structure SiP oxydé/polypyrrole dans du PBS pour  $V=50\text{mV/s}$

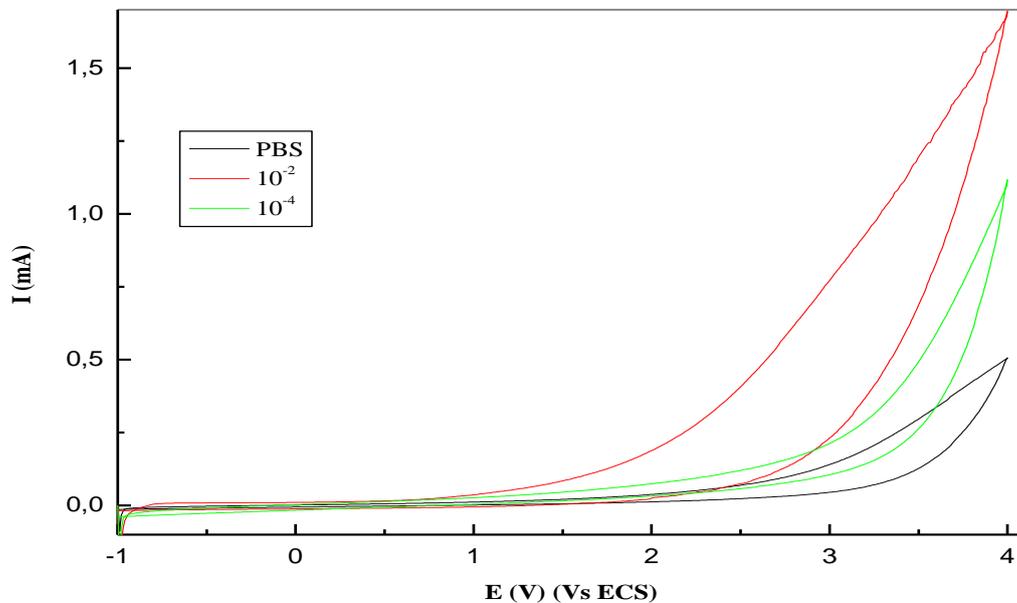
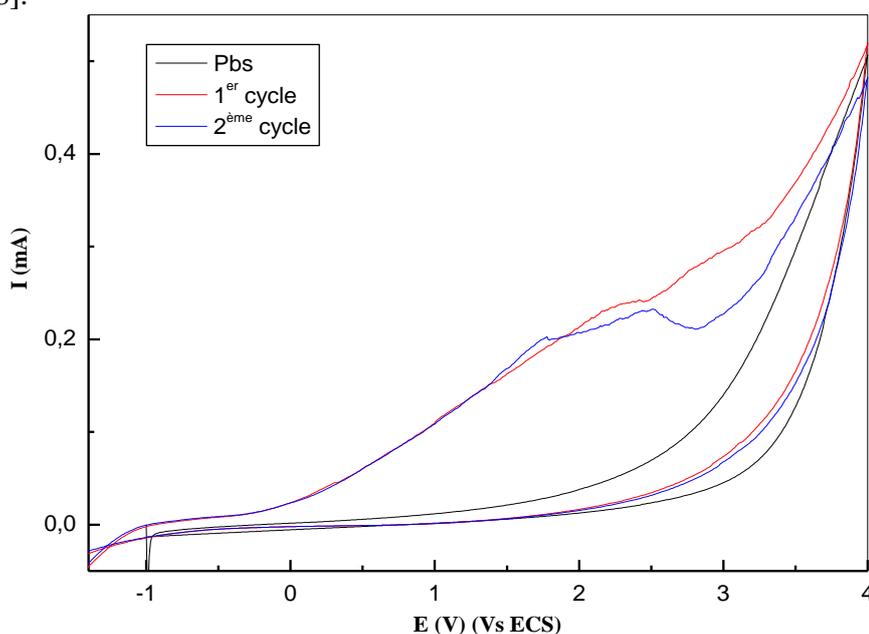


Figure III- 24 : Voltammogrammes cycliques de l'électrodétection du phénol pour une concentration de  $10^{-4}$  M, utilisant la structure SiP oxydé/ polypyrrole dans du PBS pour  $V=50\text{mV/s}$ .

### III.4.2. Electrodection du para-nitrophénol par la structure SiP oxydé /polypyrrole

Cependant, notre équipe de recherche, a démontré auparavant la possibilité d'utiliser une couche organique de polypyrrole synthétisée par cyclovoltammétrie cyclique pour la fabrication des capteurs de gaz [94].

De plus, l'électrodection a été réalisée dans une solution PBS à pH=7. Cette solution est souvent utilisée pour l'électrodection ou pour la calibration de capteur électrochimique [107,108].



*Figure III- 25 : Voltammogrammes cycliques de l'électrodection du p-Nph pour une concentration de  $10^{-2}$  M, utilisant la structure SiP oxydé/polypyrrole dans du PBS pour  $V=50\text{mV/s}$ .*

Après ajout du para-nitrophénol, nous remarquons que le comportement voltammétrique est fortement affecté et l'allure de la courbe est modifiée figure III-25. Les voltammogrammes cycliques, pour une concentration de  $10^{-2}\text{M}$  de P-Nph présentent un pic anodique à 1,7V caractéristique de l'oxydation du para-nitrophénol.

Un autre pic apparait à 2.4V qui est probablement dû à l'oxydation du groupement hydroxyle du para-nitrophénol. Il a été démontré par Rosatto et al. [109] que les molécules phénoliques sont principalement oxydées en quinones et /ou en radicaux libres qui sont des espèces électro-actives qui peuvent être réduites électrochimiquement pour retourner à leur forme initiale.

Le groupement nitro ( $\text{NO}_2$ ) est un groupement très électro attracteur. Il rend donc l'oxygène du groupement hydroxyle en position para plus réactif envers le polypyrrole et donc par conséquent la réaction d'oxydation du OH du paranitrophénol rentre en compétition avec la réaction d'oxydation du groupement  $\text{NO}_2$  [109].

De plus, il a été rapporté dans la littérature que l'oxydation du phénol peut avoir lieu après application d'une tension ou sous l'action de très nombreux oxydants :  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{O}_2$  et des enzymes symbolisés par [O]. Elle conduit à la formation de radical phénoxye relativement stable avec un atome d'oxygène simplement lié, mais possédant un électron célibataire (figure III-26) [110,111].

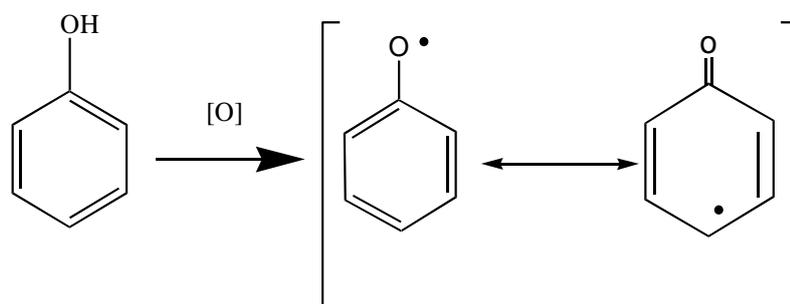


Figure III- 26 : Formation du radical phénoxye.

Nous avons testé une électrodétection du para-nitrophénol pour une concentration plus faible qui est  $10^{-4}\text{M}$  (figure III-27). Nous constatons l'apparition des deux pics d'oxydation. Donc le même phénomène apparait même à des concentrations plus faibles.

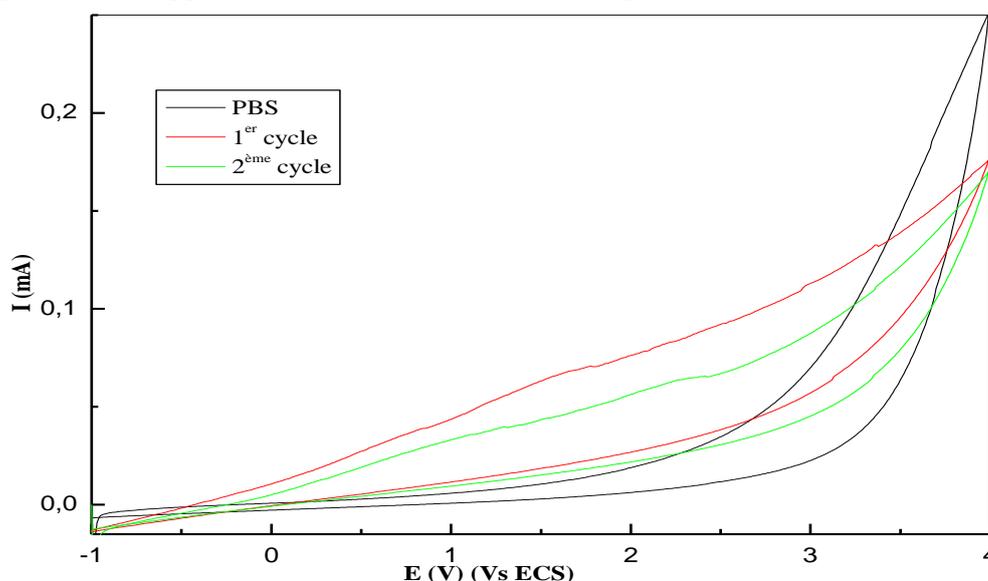


Figure III- 27 : les voltammogrammes cycliques de l'électrodétection du p-Nph pour une concentration de  $10^{-4}\text{M}$ , utilisant la structure SiP oxydé/polypyrrole dans du PBS pour une vitesse  $v=50\text{mV/s}$ .

La figure III-28 présente les réponses voltammétriques de la structures hybrides SiP oxydé/PPy pour différentes concentrations du para-nitrophénol ( $10^{-2}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$  et  $10^{-8}$ M), dans du PBS (pH=7).

Nous constatons que l'intensité du pic d'oxydation augmente avec l'augmentation de la concentration du p-Nph dans la solution. Par ailleurs, aucun pic n'a été détecté pour une concentration de  $10^{-8}$ M. Ainsi, le domaine de détection du para-nitrophénol par la structure hybride SiP oxydé / PPy est déterminé par l'intervalle de concentrations [ $10^{-2}$ - $10^{-6}$ ] M.

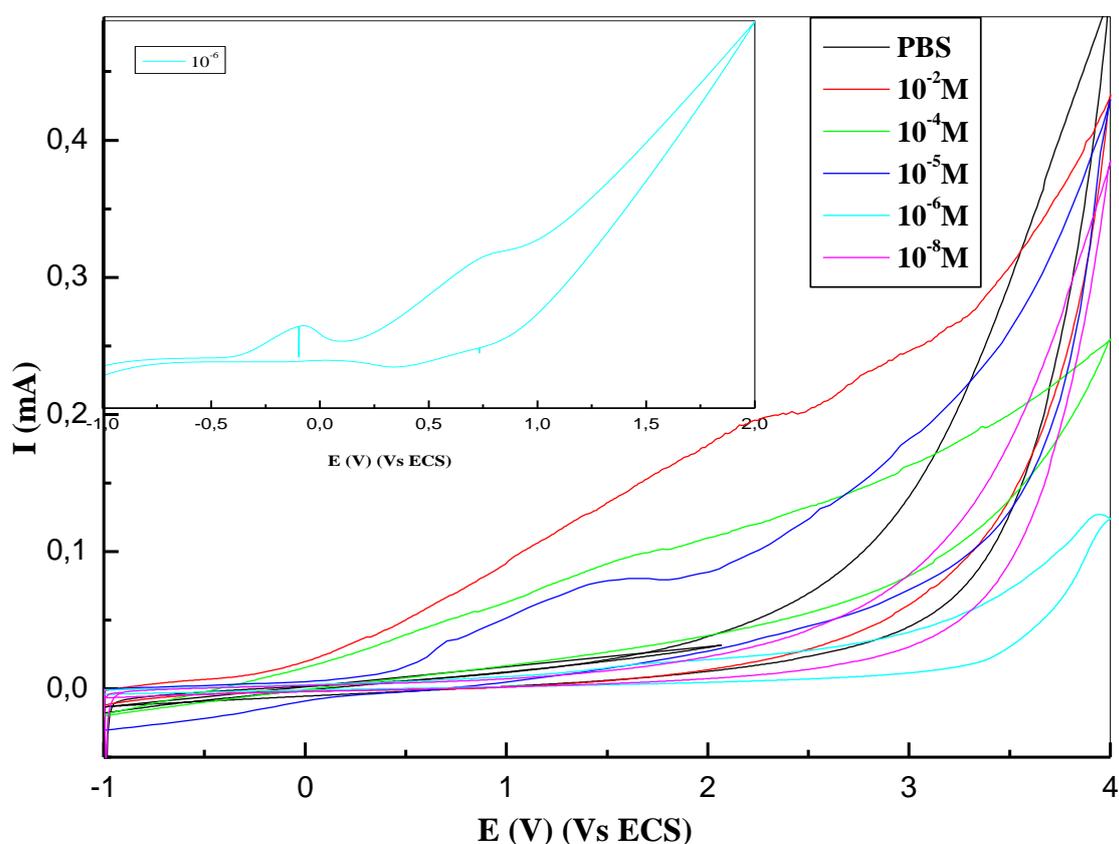


Figure III- 28 : Voltammogrammes cycliques de l'électrodétection du p-Nph pour différentes concentrations ( $10^{-2}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$  et  $10^{-8}$ M), utilisant la structure SiP oxydé/ polypyrrole dans du PBS.

### III.4.3. Courbes de calibration

La courbe de calibration montrée sur la figure III-29 montre que l'intensité du pic d'oxydation augmente de manière linéaire avec la concentration du p-Nph.

On note que la linéarité est obtenue jusqu'à une concentration de  $10^{-6}$ M, ce qui implique une bonne calibration de ce détecteur et qu'il peut être utilisé dans une gamme de concentration allant de  $10^{-2}$  à  $10^{-6}$ M.

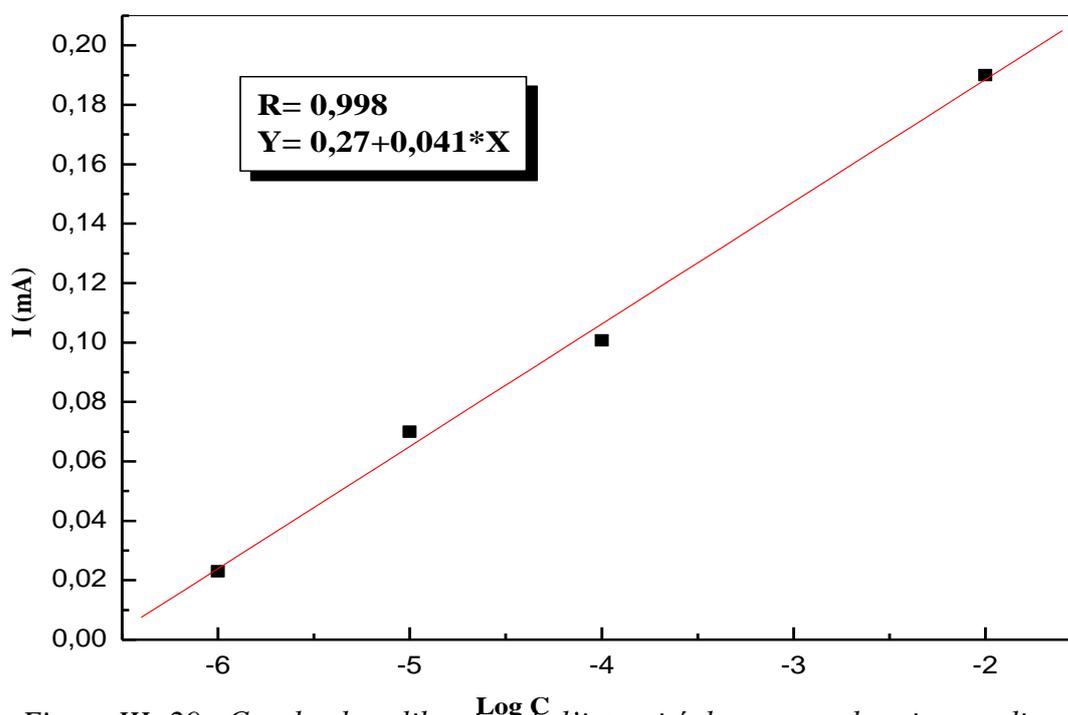


Figure III- 29 : Courbe de calibration de l'intensité de courant des pics anodiques en fonction des concentrations du p-Nph

Le fit des données conduit à une équation linéaire avec un coefficient de régression de 0,998 de forme  $y = 0.27 + 0.041 x$ .

Avec  $x$  : la concentration du p-Np *et*  $y$  : l'intensité du courant d'oxydation du p-Np.

Nous pouvons conclure à partir de ces résultats que les systèmes hybrides SiP oxydé/PPy représentent des capteurs stables et sensibles vis-à-vis du paranitrophénol.

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

## **CONCLUSION GENERALE**

Notre objectif était de réaliser un capteur électrochimique, permettant de détecter des polluants phénoliques dans de l'eau. Au début, nous avons mis au point la fabrication de ces capteurs en utilisant la méthode électrochimique afin de préparer la structure.

Par la suite, nous avons fonctionnalisé le SiP pour la réalisation de ces capteurs chimiques et par conséquent l'obtention de bonnes performances. Le polypyrrole a été déposé sur le SiP et le SiP oxydé en utilisant la voltammétrie cyclique.

Nous avons montré que les caractéristiques de ce semi-conducteur étaient aussi performantes et efficaces à celles des autres capteurs présentés dans la littérature grâce aux expériences de détection et de caractérisation.

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

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

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

Il a été montré que les capteurs à base de structures hybrides SiP oxydé / polypyrrole permettaient la détection directe de dérivés phénoliques. Ces capteurs fonctionnent à des T° ambiante et peuvent être utilisés sur site grâce à leurs miniaturisations et la facilité d'utilisation.

Nous avons également montré que ces capteurs pouvaient déterminer la présence des polluants phénoliques dans des solutions aqueuses avec une gamme de détection allant de  $10^{-2}$  à  $10^{-6}$  M. De plus, les résultats montrent que le capteur à base de SiP oxydé / PPy est plus sensible au para-nitrophénol qu'au phénol.

En perspective, nous envisagerons de diminuer les concentrations du polluant le para-nitrophénol afin de mieux cerner les limites de détection de notre structure vis-à-vis du 4-Np, puis nous testerons la structure avec d'autres polluants phénoliques.

**RÉFÉRENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES**

**Références bibliographiques**

- [1] A. Pichard et al, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, p5, (2005).
- [2] Ribereau-Gayon. Les composés phenoliques des végétaux, Dunod Editeur, (1972), p254.
- [3] Rippen, agency for toxic substances and disease registry, pub health statement phenol, (1989)
- [4] E. Moctezuma, E. Leyva, CA Aquilar, RA. Luna, Photocatalytic degradation of paracetamol intermediates and total reaction mechanism, J Hazard Mater (2012)
- [5] Z. Yongliang, L. Deli, L. Shiwang, X. Shangying, Y.Yongze, X. Li, Kinetics and mechanisms of p-nitrophenol biodegradation by Pseudomonas aeruginosa HS-D38, J envi Sci, 21, 1194-1199, (2009).
- [6] E. Marais, T. Nyokong, Impact of air pollution on human health and agriculture in Africa, J Haz Mat, 152, p293-301, (2008).
- [7] S. Noumeur , Biodegradation du 2,4-dichlorophénol par le microbiote tellurique de la région de Hamla (Batna), Université Mentouri, Constantine, p10, (2008)
- [8] H. Hart , J-M Conia. Introduction à la chimie organique, (2002)
- [9] M. Ehtash Purification des eaux polluées par du phénol dans un petreacteur à disques tournants. INSA de Rouen (2001)
- [10] Fiches de données de sécurité, conformément au règlement (CE), N° 1907/2006, p1-4, (2011).
- [11] Recommandations de biosécurité relatives au traitement et aux méthodes d'inactivation des déchets biologiques contaminés. Section de Biosécurité et Biotechnologie Rue J. Wytsman, 14B-1050 Bruxelles-Belgique, (2006)
- [12] Committee on Prudent Praactises for Handling, Storage, and Disposal of Chemicals in Laboratories, Prudent practices in Laboratory, National Academy Press, Washington DC (1995)
- [13] P.Clechet, N.Jaffrezic-Renault, C.Martelet, les capteurs électrochimiques microniques, Journal de Physique IV, p2, (1994)
- [14] W. Ludurczak Capteur d'humidité en Si poreux pour la fiabilité des Systems in Package, Université de Bordeaux 1, p34 (2008)
- [15] V. Lehmann et U. Gosele, Porous silicon formation : A quantum wire effect, Appl, Phys. Lett, 58, 856, (1991).

- [16] A. Uhler, Electronics shopping of germanium and silicon, *Bell Syst.Tech.J.*35, 333, (1956).
- [17] D. R. Turner, Electropolishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions, *J. Electrochem Soc.* 105, 402, (1958).
- [18] R. Memming and G. Schwandt, Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions, *Surf. Sci.* 4, 109, (1965).
- [19] M. J. J. Theunissen, Etch channel formation during anodic dissolution of N-type silicon in aqueous acid, *J. Electrochem. Soc.* 119, 351–360, (1972).
- [20] K. Barla, R. Herino, G. Bomchil, Stress in oxidized porous silicon layers, *J. Appl. Phys.*, vol 59, 439-441, (1986).
- [21] N.J. Thomas, J. R. Davis, J. M. Keen, J. G. Castledine, D. Brumhead, I. M. Sturland and J. M. Cole, High performance thin film silicon on-insulator CMOS transistors in porous anodized silicon, *IEEE Electron device lett*, vol 10, 129-131, (1989).
- [22] S. Tsa, Porous silicon techniques for SOI structures, *IEEE Circuits Devices Mag*, Vol 3, 3-7, (1987).
- [23] G. Bomchil, A. Halimaoui and R. Hérino, Porous silicon the material and its application in SOI technologies, *Appl. Surf. Sci*, Vol 41/42, 604-613, (1989).
- [24] L. T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Appl. Phys. Lett.* Vol 57, 1046-1048, (1990).
- [25] J.C. Vial, J. Derrien, (Eds) *Porous Silicon: Science and Technology*, (Berlin, Heidelberg: Springer-verlag, and les Vlis, les éditions de physique, 355p, (1995).
- [26] Q. Chen, J. Zhu, X. G. Li, C. G. Fan, Y. H. Zhang, Photoluminescence in porous silicon obtained by hydrothermal etching, *Phys. Lett. A*, Vol 220, 293-296, (1996).
- [27] S. Strehlke, D. Sarti, A. Krotkus et al. The porous silicon concept applied to multicrystalline silicon solar cells. *Thin solid Film*, pp. 291-295, (1997).
- [28] R. B. Bergmann, T. J. Rinke, T. A. Wagner et al. Thin film solar cells on glass based on the transfer of monocrystalline Si films, Institute of Physical Electronics, University of Stuttgart, *International Journal of Photoenergy* Vol. 1, p82-83, (1999).
- [29] H. Tayanaka, K. Yamauchi, T. Matsushita, Thin film crystalline silicon solar cells obtained by separation of a porous silicon sacrificial layer, *Proc. of 2nd world conference and exhibition on photovoltaic solar energy conclusion*, Vienna, Australia, pp. 1272-1277, (1998).

- [30] R. L. Smith, D. C. Scott, An Integrated sensor for electrochemical measurement, IEEE Trans, Biomed. Ing. Vol. BME-33, n° 2, pp. 83-90, (1989).
- [31] M. J. Sconing, A. Kurowski, M. Thust et al. Capacitive microsensors for biomedical sensing based on porous silicon technology sensors and actuators B, Vol 64, pp. 59-64, (2000).
- [32] S. Perichon, Technologie et propriétés de transport dans les couches épaisses de silicium poreux: applications aux microsystèmes thermiques. Thèse. Lyon, INSA, p 195, (2001).
- [33] L. T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, Appl. Phys. Lett. Vol 57, 1046-1048, (1990).
- [34] J. C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain and R.M. Macfarlane, Mechanism of visible-light emission from electro-oxidized porous silicon, Phys. Rev. B 45 (24), 14171, (1992).
- [35] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott, The structural and luminescence properties of porous silicon, J. Appl. Phys. 82, 909–965, (1997).
- [36] H. Foll, M. Christophersen, J. Carstensen et al. Formation and application of porous silicon. Materials sciences and engineering, Vol. R39, pp. 99-141, (2002).
- [37] K. Barla, R. Herino, G. Bomchil, J. C. Pfister and J. Baruchel, Journal Crystal Growth 68, 721, (1984).
- [38] A. Halimaoui, Influence of wettability on anodic bias induced electroluminescence in porous silicon, Appl. Phys. Lett. Vol. 63, n°9, pp. 1264-1266, (1993).
- [39] S.D Campbell, L.A Jones, E.Nakamichi, F.X Wei, L.D Zajchowski. Spectral and structural features of porous silicon prepared by chemical and electrochemical etching processes, J. Vac. Technol. B 1 Vol 13, 1184-1189, (1995)
- [40] M.Thönissen, M.G Berger, R.Arens-Fischer, I. Glück, Kürger, H.Lüth Illumination-assisted formation of porous silicon, Thin solid Films Vol. 276, 21-24, (1996)
- [41] V.Lehman and U.Gosele Porous silicon formation, a quantum effect, Appl. Phys. Lett, Vol 58, 856-858, (1991)
- [42] S. Quaoizala, Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2003).
- [43] L. T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, Appl. Phys. Lett, (1990), Vol 57, 1046-1048.

- [44] S. Setzu. Réalisation et étude de structures à modulation d'indice optique en silicium, Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier, Grenoble I, (1999).
- [45] V. Lehman, R. Stengl, A. Luigart, On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon, *Mat. Sci. & Eng.*, 69, 11-22, (2000).
- [46] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 578, (1977)
- [47] A. J. Attias, Polymères conjugués et polymères conducteurs électriques, technique de l'ingénieur Réf: E 1862, (2002)
- [48] G. Pinto, A. K Maaroufi. Conducting polymer composites of zinc-filled urea-formaldehyde. *J. Appl. Polym. Science*, 96, 2011-2015, (2005)
- [49] S. Prakash, T. M. Long, John C. Selby, J. S. Moore, and M. A. Shannon, *Anal. Chem.* 79, 1661-1667, (2007).
- [50] M.G. Kanatzidis. Conductive Polymer. *Chemical and Engineering News*, 3, 36, (1990)
- [51] G. Béranger, H. Mazille, Approche scientifique des surfaces. Caractérisation et propriétés, *Techniques de l'ingénieur*, M1425, 1-20, (1983)
- [52] S. Fellah, A. Teyssot, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, J. Vigneron and A. Etcheberry, "Kinetics of Electrochemical Derivatization of the Silicon Surface by Grignards", *Langmuir*, 18, 5851-5860, (2002)
- [53] A. Ramanavičius, A. Ramanavičienė, A. Malinauskas. Electrochemical sensors based on conducting polymers. *Electrochimica Acta*, 51, 6025-6037, (2006).
- [54] B. Wehrle, H. H. Limbach, J. Mortensen, J. Heinz. Study of the structure of polypyrrole. *Synthetic Metals*, 38, 293-298, (1990).
- [55] A. Angel, L. Alessandri, *Gazzetta*, 3 p283, (1916)
- [56] A.D. Dall'Olio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi, *Comptes Rendus de l'Académie des sciences série*, p267-433, (1968)
- [57] M.G. Kanatzidis. Conductive Polymer. *Chemical and Engineering News*, 3, 36, (1990).
- [58] K. F. Schoch and H. E. Saunders, "Conducting polymers," *IEEE Spectrum*, 52-55, (1992)
- [59] A. Kassim, H. N. M. Mahmud, L. M. Yee, N. Hanipah. Electrochemical Preparation and Characterization of Polypyrrole-Polyethylene Glycol Conducting Polymer Composite Films. *The Pacific Journal of Science and Technology*, 7, 2, (2006).
- [60] M. K. Ram, O. Yavuz, M. Aldissi. NO<sub>2</sub> gas sensing based on ordered ultrathin films of conducting polymer and its nanocomposite. *Synth. Met.*, 151, 77-84, (2005).

- [61] . Geng, X. Huang, Y. Zhao, P. Li, S.Wang, S. Zhang, S.Wu. H<sub>2</sub>S sensitivity study of polypyrrole/WO<sub>3</sub> materials. *Solid-State Electron*, 50, 723–726, (2006)
- [62] T. Itoh, J.Wang, I. Matsubara, W. Shin, N. Izu, M. Nishibori, N. Murayama. VOCs sensing properties of layered organic–inorganic hybrid thin films: MoO<sub>3</sub> with various interlayer organic components. *Mater. Lett* , 62, 3021–3023, (2008).
- [63] B. Wessling. Scientific and commercial breakthrough for organic metals. *Synth, Met.*, 85, 1313–1318, (1997)
- [64] A. Angel, L. Alessandri, *Gazzetta*, 3, 290, (1916)
- [65] J. A. Walker, L. F. Warren, E. F. Witucki, New chemically prepared conducting “pyrrole blacks”, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem*, 1285, (1988).
- [66] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, Polypyrrole as a support for electrocatalytic materials, *J. Chem. Soc Chem. Commun* p635, (1979)
- [67] T. Michio T. Kazuyoschi, S. Tokushige Theoretical study of polymerization of pyrrole, *Syntetic Metal*p271,(1989).
- [68] J. Lei, Z. Cai, C. R. Martin, A general template-based method for the preparation of nanomaterials, *Syntetic Metal*, p127, (1992)
- [69] Y. Shen, M. Wan, Heterojunction diodes of soluble conducting polypyrrole with porous silicon, *Syntetic Metals*, p127, (1998)
- [70] Y. Osada, D. E. De Rossi. Macromolecular systems. *Polymer Sensors and Actuators*, 23, 323-343, (1999).
- [71] N. Gabouze, N. Benzekkour, Be. Mahmoudi, S. Belhousse H. Cheraga and N. Ghellai Study and applications of plasma-modified Si and porous Si surfaces, *Applied Surface Science*, 254 3648, (2008).
- [72] Imai K, Unno H. Takaoka H ; Crystalline quality of silicon layer formed by FIPOS technology *J Cryst. Growth*, Vol 63m 547-553, (1983)
- [73] R.K. Sharma, A.C. Rastogi, S. B. Desu, Nano crystalline porous silicon as large-area electrode for electrochemical synthesis of polypyrrole. *Physica B*, 388, 344-349, (2007)
- [74] J. Tietje-Girault, C. Ponce de Leon, F. C. Walsh. Electrochemically deposited polypyrrole films and their characterization. *Surface & coatings technology*, 201, 6025-6034, (2007).

- [75] M. Zhou, J.Heinze. Electropolymerization of pyrrole and electrochemical study of polypyrrole : Evidence for structural diversity of polypyrrole. *J. Phys. Chem B*, 103, 8451-8457, (1999)
- [76] G.Bomchil, R.Hérino and K.Barla, Formation and oxydation of porous silicon on insulator technologies, *MRS-Europse*, 463, (1985)
- [77] V. Lehman And U.Gösele Porous silicon formation: a quantum effect, *Appl, Phys. Lett*, Vol 57, 856-858., (1991).
- [78] H. Föll properties of silicon-electrolyte junctions and their application to silicon characterization , *Appl, Phys, A*, Vol 53, 8-19, (1991)
- [79] G.Beranger, H.Mazille. Approches scientifiques des surfaces : Caractérisation et propriétés. *Techniques de l'ingénieurM 1425*, 1-10, (2005).
- [80] W. Thiess IR spectroscopy of porous silicon in *Porous Silicon : Science and Technology* Vial J. C. and Derrien J. Berlin, Springer –Verlag and Les Ulis, Les Editions de Physique, 189-205, (1995).
- [81] Y. H. Seo, K . S. Nahm, H. I. Jeon, E. K. Suk, Y. H .Lee, H. J. Lee. Light Emitting Mechanism and Pore Size Control of Porous Silcon Layers. *Journal of Korean Physical Society*28, 576-577, (1995)
- [82] S. Sam, Complexes bioinorganiques de silicium poreux fonctionnalisé avec des métaux de transition, thèse de doctorat, Université Sciences et Techniques Houari Boumediene (2010).
- [83] P. Gupta, V. B. Colvin, S. M. George, Hydrogen desorption kinetics from monohydride and dihydride species on silicon surfaces.*Phys. Rev. B.*, Vol. 37, p. 8234, (1988).
- [84] V. A. Burrows, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari, S. B. Christman. Properties of crystalline silicon, *Appl.Phys. Lett.*, Vol. 53, p. 998, (1988).
- [85] R. A. Venkateswara, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, In situ spectroelectrochemical study of the anodic dissolution of silicon by potential-differenec and electromodulated FT-IR spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138,p. 153, (1991).
- [86] A. Liu, M. Oliveira. Electrodeposition of Polypyrrole Films on Aluminum from Tartrate Aqueous Solution.*J. Braz. Chem. Soc*, 18, 143-152., (2007)
- [87] H. Koyama, Y. Matsushita, N. Koshida. Activation of blue emission from oxidized porous silicon by annealing in water vapor. *J. Appl. Phys*, 83, 1776-1778., (1998).

- [88] G. Heywang and F. Jonas, poly(alkynedioxythiophene) New very stable conducting polymers, *Adv. Mater.* 4(2), 116-118, (1992).
- [89] F. Zane, Modification de la surface de semi-conducteurs par le polypyrrole : Application pour la détection de polluants, Thèse d'ingénieur, Ecole nationale polytechnique, (2011)
- [90] F-Z. Tebizi. Dépôt et caractérisation de polymères sur du silicium poreux, Rapport de confirmation, Unité de développement de la Technologie du Silicium, Alger, (2011).
- [91] P. Saville. Polypyrrole Formation and Use. Defence R&D, Technical Memorandum, Canada, (2005).
- [92] J. E. Mark. Polymer Data Handbook. Oxford University Press, Inc. (1999), 1102.
- [93] J. I. Martins, M. Bazzaoui, T. C. Reis, E. A. Bazzaoui, L. Martins. Electrosynthesis of homogeneous and adherent polypyrrole coatings on iron and steel electrodes by using a new electrochemical procedure. *Synthetic Metals*, (2002), 129, 221-228.
- [94] S. Belhousse. Greffage du polythiophène et du poly(3-héxylthiophène) sur la surface du silicium poreux. Application : capteur de gaz. Thèse de magistère, Université des Sciences et Technologies Houari Boumediene, Alger, (2009).]
- [95] J. I. Martins, M. Bazzaoui, T. C. Reis, E. A. Bazzaoui, L. Martins. Electrosynthesis of homogeneous and adherent polypyrrole coatings on iron and steel electrodes by using a new electrochemical procedure. *Synthetic Metals*, 129, 221-228, (2002).
- [96] P. Saville. Polypyrrole Formation and Use. Defence R&D, Technical Memorandum, Canada, (2005).
- [97] C. R. K. Rao, D. C. Trivedi. Tailoring the gold-polypyrrole nanostructures at water-toluene interphase. *Synthetic Metals*, 157, 432-436, (2007).
- [98] F. A. Harraz. Electrochemical Polymerisation of Pyrrole into Nanostructured p-Type Porous Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 153, 349-356, (2006).
- [99] F. Beck, R. Michaelis. Strongly adherent, smooth coatings of polypyrrole oxalate on iron. *J. Coatings Technol*, 64, 59-67., (1992).
- [100] C. A. Ferreira, S. Aeiyaeh, J. J. Aaron, P. C. Lacaze. Electrosynthesis of strongly adherent polypyrrole coatings on iron and mild steel in aqueous media. *Electrochim. Acta*, 41, 1801.(1996).
- [101] H. Benamrani, Application à l'électronique moléculaire de couches minces des matériaux organiques, Thèse de doctorat, Univ. Ferhat Abbas, Sétif (2012)

- [102] S.B. Saidman, J.B. Bessone, electrochemical preparation and characterisation of polypyrrole on aluminium in aqueous solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 521 87–94, (2002).
- [103] I.L. Lehr, S.B. Saidman, Characterisation and corrosion protection properties of polypyrrole electropolymerised onto aluminium in the presence of molybdate and nitrate, *Electrochimica Acta*, 51, 3252, (2006)
- [104] T. Sizun. Effet de l'humidité sur la réponse à l'ammoniac de capteurs conductimétriques à base de matériaux moléculaires. Université de Bourgogne, (2012).
- [105] T.L. Panasyuk, V. M. Mirsky, S.A. Piletsky, O.S. Wolfbeis, Polymers as Receptor Layers in Capacitive Chemical Sensors, *Analytical Chemistry* 71, 4609, (1999).
- [106] L. Elisabeth, Matériaux Mésomorphes à Empreinte Moléculaire pour le Développement d'un Capteur de Pesticides, Thèse de doctorat, Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire, Université de Toulouse, (2008).
- [107] S. Sam, A. C. Gouget-Laemmel, J-N. Chazalviel, F. Ozanam, N. Gabouze. *Applied Surface Science*, 166– 170 ; 269, (2013)
- [108] T. Sedrati, I. Mezaache, Réalisation de nanostructures hybrides Silicium/Polythiophène. Détection de polluant. Mémoire de fin d'études, ENP, (2013).
- [109] S.S. Rosatto, L.T. Kubota, G.de Oliveira Neto, Biosensor for phenol based on the direct electron transfer blocking of peroxidase immobilising on silica-titanium, *Analytica Chimica Acta*, V.390, N. 1, 19, pp. 65-72(8), (1999)
- [110] S. Ito, S. Yamazaki, K. Kano, T. Ikeda, Highly sensitive electrochemical detection of alkaline phosphatase, *Analytica Chimica Acta* 424, 57–63, (2000).
- [111] A Kermad, thèse de doctorat, Étude et réalisation d'un biocapteur à base de silicium structuré (Électro) chimiquement, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, (2014).

## ملخص

هذا العمل هو تطوير أجهزة الاستشعار الكهروكيميائية الهجينة 4 نيتروالفيول متكون من السليكون المسامي و متماثرة 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 البيروول على سطح السليكون المسامي الموظف.

خصصت الخطوة التالية لوصف الواجهات المختلفة باستعمال تقنيات مثل الاشعة تحت الحمراء ، المجهر الإلكتروني SAM بمحولة فوريي (FT-IR) اضافة الى قياس زاوية الاتصال. أخيراً، قمنا بدراسة حساسية من الهياكل الهجينة المصنوعة في وجود الملوثات العضوية المتكونة من 4 نيتروفلونول على مختلف التركيزات التي أدت بنا إلى اكتشاف مجموعة متقدمة من كل أجهزة الاستشعار.

**الكلمات المفتاحية:** الاستشعار الكهروكيميائية، للمتعدد البيروول، الزرع الكهروكيميائي، السليكون المسامي

## Résumé

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

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

L'étape suivante a été consacrée à la caractérisation de la structure à différentes étapes de l'élaboration, ceci en mettant à profit des techniques variées telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que la mesure de l'angle de contact.

Enfin, nous avons étudié la sensibilité des structures hybrides réalisées en présence du paranitroniphénol à différentes concentrations, ceci afin d'évaluer les caractéristiques du capteur.

**Mots clés :** capteur électrochimique, silicium poreux, polymère conducteur, polypyrrole.

## 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 polypyrrole 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 contact angle measuring.

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

**Keywords:** electrochemical sensor, porous silicon, conductive polymer, polypyrrole.