

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université M'Hamed Bougarra Boumerdes

Faculté des Sciences de l'Ingénieur



Département de Génie des procédés



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme De Master en Génie des polymères

OPTION : génie des polymères

Thème

Optimisation de la sensibilisation des capteurs a base polypyrrole

Présenté par :

Laifaoui sofia

Soutenu le : 10/07/2018 devant le jury suivant :

Président :

- Dr. BELOUL

Maitre de conférences B à l'UMBB

Examinatrice:

- Dr. H. Boussak

Maitre de conférences B à l'UMBB

Promotrices :

- Mme. F-Z. TEBIZI TIGHILT
- Mme L.Timhadjelt

Attachée de recherches à CRTSE

Maitre de conférences B à l'UMBB

Promotion 2017/2018

Remerciements

L'élaboration de ce travail a été réalisée au sein de l'équipe Fonctionnalisation de Surfaces pour l'Energie (FSE-CMSI3) au Centre de Recherche de la Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE).

Je tiens remercier donc Melle S. SAM, directeur de Recherche et chef de l'Equipe - FSE-CMSI3 de m'avoir accueilli dans son équipe et de m'avoir consacré tous les conditions convenable afin de réaliser ce travail.

En premier lieu, je tiens à exprimer ma gratitude à ma directrice de mémoire Dr. F-Z. TEBIZI, Maitre de recherches A au CRTSE, pour ses conseils, sa patience et son engagement pour l'accomplissement de ce travail.

Je remercie vivement Mme L.Timhadjelt, Maitre de conférences B à l'UMBB, d'avoir accepté de me diriger dans ce travail ainsi que pour son aide et ses précieux conseils.

Je suis très sensible à l'honneur que me font les membres du jury en acceptant de juger ce travail. Je remercie vivement Dr. BELOUL, Maitre de conférences B à l'UMBB M'Ahmed Bouguerra, d'accepter de présider le jury.

Mes plus sincères remerciements vont également au Dr. H. Boussak, Maitre de conférences B à l'UMBB M'Ahmed Bouguerra Boumerdes, d'avoir accepté de participer à ce jury. Qu'elle trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je tiens à remercier Mme. S. BELHOUSSE, Maitre de recherches A au CRTSE pour son énergie, sa sympathie et ses conseils pendant toute la durée de mon séjour.

Je souhaite également remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail ainsi qu'à tout le personnel du CRTSE pour leurs conseils. Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à tous les professeurs qui m'ont enseigné et qui par leurs compétences m'ont soutenu dans la poursuite de mes études.

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

La dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents :

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Mes frères et sœurs qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

Mes camarades de classe est à toutes mais copines sans exception.

Mes professeurs qui doivent voir dans ce travail la fierté d'un savoir bien acquis.

Liste des figures

Figure I-1 : Les deux classes des hybrides de classe I et II.....	3
Figure I-2 : Structure d'un capteur.....	5
Figure I-3: le dopage de type p.....	6
Figure I-4: la structure du silicium monocristallin.....	7
Figure I-5: Représentation de la structure du silicium meso-poreux (\emptyset des pores ~ 10 à 100nm)	8
Figure I-6: Modèle du mécanisme de porosification du silicium proposé par [LEH91].....	9
Figure I-7: Schéma d'un pore au cours de la porosification avec la présence de la zone de charge d'espace (ZCE) qui assure la passivation des flancs des pores, et la concentration des trous au fond du pore qui, entraînent la gravure du silicium au fond du pore.....	10
Figure I-8 : Modèle du mécanisme de porosification du silicium proposé par [LEH91]....	11
Figure I-9 : de mécanisme de conductivité.....	12
Figure I-10 : Le dopage des polymères conducteur.....	13
Figure I-11 : Structure du pyrrole.....	13
Figure I-12 : Structure du polypyrrole.....	14
Figure I-13 : mécanisme de polymérisation du pyrrole par voie électrochimique.....	16
Figure I-14: Allure du voltammogramme cyclique d'un système rapide en régime de diffusion pure (Red seul présent en solution).....	17
Figure II-1 : Cellule d'anodisation simple	19
Figure II-2 : Potentiostat utilisé.....	20
Figure II-3: Mélange Indium-Gallium (In-Ga).....	21
Figure II-4 : silicium poreux.....	22
Figure II-5 : Le montage de la cellule.....	22
Figure II-6 : L'angle de contact.....	23
Figure II-7 : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.....	24
Figure II-8: Microscope électronique à balayage.....	25
Figure II-9 : Structure utilisée pour la détection.....	25
Figure II-10 : Le montage de la détection du CO_2	26
Figure III-1 : photos de silicium avant et après anodisation électrochimique.....	27
Figure III-2 : Images MEB du silicium mésoporeux. Vue en surface.....	28
Figure III-3 : Spectre FTIR en transmission de la couche de silicium mésoporeux.....	29

Figure III-4 : Photographie d'une goutte d'eau déposée à la surface du SiP.....	30
Figure III-5 : Observation au MEB d'une surface du SiP oxydé.....	30
Figure III-6 : Spectre FTIR du silicium poreux oxydé.....	31
Figure III-7 : Photographie d'une goutte d'eau déposée à la surface du SiP oxydé.....	32
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 oxydé, à $v = 100mV/s$	33
Figure III-9: Electropolymérisation du PPy par des balayages répétitifs (9cycles) sur du silicium mésoporeux oxydé, dans l'acétonitrile, à $v = 50mV/s$	34
Figure III-10 : Courbes de greffage du PPy sur le SiP oxydé à différentes vitesses de balayage.....	35
Figure III-11.a : Observation au MEB d'une structure hybride silicium mésoporeux oxydé / polypyrrole obtenu par le dépôt de trois cyclovoltammétre.....	35
Figure III-11.b : Observation au MEB de la coupe transversale structure hybride silicium mésoporeux oxydé / polypyrrole obtenu par le dépôt de trois cyclovoltammétre.....	36
Figure III-12: Observation au MEB d'une structure hybride silicium mésoporeux oxydé / polypyrrole obtenu par le dépôt de cinq cyclovoltammétre.....	36
Figure III-13: Photographie d'une goutte d'eau déposée à la surface des structures hybrides SiP oxydé / polypyrrole.....	37
Figure III-14: Spectre FTIR du SiP oxydé après greffage du polypyrrole dans la région (2800-3000 cm^{-1}).....	38
Figure III-15: Spectre FTIR du SiP oxydé après greffage du polypyrrole dans la région (700-1700 cm^{-1}).....	39
Figure III-16 : Caractérisation I(V) de la structure SiPoxydé /PPy (4cycles).....	41
Figure III-17 : Caractérisation I(V) de la structure SiPoxydé /PPy (3cycles).....	42
Figure III-18 : Caractérisation I(V) de la structure SiPoxydé /PPy(5cycles).....	42
Figure III-19 : Caractérisation I(V) de la structure SiPoxydé /PPy (9cycles)	43

Liste des tableaux

Tableau II-1 : Liste des produits utilisés.....	18
Tableau III-1 : Liaisons chimiques visibles en infrarouge dans la gamme de longueur d'onde 990-1480 cm ⁻¹	39

Liste des abréviations

Si-F :	liaison silicium Acide fluorhydrique
H₂O :	L'eau
C₄H₅N :	Pyrrole
C-C :	liaison covalente carbone carbone
PC :	Polymère conducteur
PPy :	Polypyrrole
NH₃ :	Ammonium.
NO₂ :	Nitrogen dioxide
I₂ :	Diode
H₂S :	Hydrogène sulfide
Si :	Silicium
CO₂ :	Dioxydes decarbone
SiP :	Silicium poreux
FTIR :	Fourier transform infrared spectroscopy
Ga :	Gallium
CV :	Voltametrie cyclique
MEB :	Microscope électronique à balayage
IN :	Indium
MEB :	Microscopie électronique de balayage

Sommaire

Remerciement	i
Liste des figures	ii
Liste des tableaux.....	iv
Liste des abréviations.....	vi
Introduction général.....	1

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Les matériaux hybride.....	3
I.1.1. Classement des matériaux hybrides.....	3
I.1.2. Propriétés des hybrides.....	4
I.1.3. Applications.....	4
I.2. capteur.....	4
I.2.1. Structure d'un capteur.....	4
I.2.2. la performance d'un capteur.....	5
I.2.3. Principales familles des capteurs et leurs utilisations.....	5
I.2.4. Capteur au silicium poreux	5
I.3. Les semi-conducteurs.....	6
I.3.1. Dopage des semi-conducteurs.....	6
I.4. Silicium.....	7
I.4.1. Silicium monocristallin.....	7
I.4.2. Le silicium peureux.....	7
I.4.3. L'obtention du silicium poreux.....	8
I.4.4. Le silicium mésoporeux.....	8
I.4.5. Le mécanisme de formation.....	8
I.4.6. Influence des paramètres électrochimiques sur la formation du sip.....	10
I.5. Les polymères conducteurs et leurs propriétés.....	11
I.5.1. Les mécanismes de conductivité électrique.....	12
I.5.2. Le dopage des polymères conducteur.....	12
I.5.3. Le Pyrrole.....	13
I.5.4. Le polypyrrole.....	14

I.5.4.1. Structure du polypyrrole.....	14
I.5.4.2. Méthodes de synthèse.....	14
I.5.4.2.1. Synthèse électrochimique	15
I.5.4.3. Mécanisme de polymérisation du pyrrole par vois électrochimique.....	15
I.5.5 Capteurs à base de polymères conducteurs	16
I.5.5.1. Procédé d'élaboration.....	16

CHAPITRE II : METHODOLOGIE EXPERIMENTAL

II.1. Produits utilisés.....	18
II.2. Préparation du substrat	18
II .3. Anodisation électrochimique.....	19
II.3.1. 1 Dispositif de réalisation.....	19
II.3.2. Mode opératoire	21
II.4. Modification de la surface du SiP.....	22
II .4.1. Greffage et électropolymérisation du pyrrole sur le SiP oxydé.....	22
II.5. Caractérisations.....	23
II .5.1. L'angle de contact.....	23
II.5.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	23
II.5.3. Microscope électronique à balayage.....	24
II.6. Caractérisations électriques du capteur.....	25

CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Caractérisation du silicium mésoporeux	27
III.1.1. Caractérisation par MEB.....	27
III.1.2. Caractérisation par spectroscopie FT-IR.....	28
III.1.3. Caractérisation par angle de contact (phénomène de mouillabilité).....	29
III.2. Caractérisation du silicium mésoporeux oxydé.....	30
III.2.1. Caractérisation par MEB.....	30
III.2.2. Caractérisation par spectroscopie FT-IR.....	31
III.2.3. Caractérisation par angle de contact.....	31
III.3. Fonctionnalisation des structures hybrides.....	32
III.3.1. Etude électrochimique.....	32

III.3.2. Electropolymérisation du pyrrole sur du silicium mésoporeux oxydé.....	32
III.3.2.1. Influence de la vitesse de balayage sur l'électropolymérisation du polypyrrole sur SiP oxydé.....	34
III.3.2.2. Caractérisation par MEB.....	35
III.3.2.3. Caractérisation par mesure d'angle de contact	37
III.3.2.4. Caractérisation par spectroscopie FTIR.....	37
III.4. Application des structures hybrides SiP oxydé/PPy comme capteurs de gaz.....	40
III.4.1. Caractérisations électriques des structures SiP oxydé/PPy	40
Conclusion	44
Références bibliographiques.....	45

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La détection de gaz nocifs et/ou inflammables devient très importante à la fois d'un point de vue domestique et industriel si l'on considère la croissance de la pollution atmosphérique ces dernières années. Les polluants atmosphériques tels que: CO, NO₂, O₃ et CO₂ ont des effets sur la santé humaine et animale [1] Ces polluants se déplacent sur des centaines de kilomètres à partir de leur source d'émission ayant pour conséquences la formation de pluies acides, ainsi que la pollution photochimique et par conséquent un impact global sur l'environnement : l'effet de serre, qui est corrélé avec le réchauffement global de la Terre, et la destruction de la couche d'ozone, laquelle nous protège des rayons solaires UV.

Pour la sécurité humaine et animale ainsi que la protection de l'environnement, il est nécessaire de contrôler l'émission de tels gaz polluants de manière à ne pas excéder une certaine concentration autorisée dans l'atmosphère [2]. Pour remplacer les systèmes lents, chers et lourds utilisés pour détecter les gaz de pollution atmosphérique, différentes sortes de capteurs ont été développés, comme les capteurs électrochimiques [3], les capteurs à ondes acoustiques de surface (SAW) [4] et les capteurs à oxydes métalliques (MOS) [5], etc..... Ces derniers sont principalement utilisés pour leur simplicité, leurs petites dimensions, leurs bonnes performances et leur petit prix. Malheureusement, ils présentent l'inconvénient d'avoir une sensibilité croisée avec d'autres gaz que le gaz cible, et de plus ils fonctionnent à température élevée. Pour pallier à ces problèmes, nous avons procédé à l'élaboration d'une nouvelle génération de capteurs à base de structures hybrides composés de partie organique et non organique.

Dans ce cadre, les capteurs à base de semi-conducteurs et de polymères conducteurs (PC) présentent des potentialités importantes et prennent une place grandissante dans le marché des capteurs de polluants [6]. Contrairement aux contacts métal/semi-conducteur conventionnels, les propriétés des nano-composés à base de polymères peuvent être contrôlées à travers le choix du polymère [7-9].

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

A cet effet, une variété d'hétérojonctions polymère/semi-conducteur a été étudiée par plusieurs groupes de recherches. Le polypyrrole, a bénéficié d'une attention particulière à cause de ses propriétés physico-chimiques, sa conductivité électrique importante et sa bonne stabilité [10-11].

Le plan de ce travail de thèse s'articule de la manière suivante :

- Le premier chapitre est une étude bibliographique qui introduit dans un premier temps un rappel succinct des notions de base sur les polymères organiques, le silicium poreux (SiP) puis nous présenterons un état de l'art des différents procédés de greffage et /ou de dépôt connus sur la synthèse de nanomatériaux hybrides à base de polymères et des semi-conducteurs.
- Le second chapitre est consacré aux conditions opératoires utilisées pour l'électropolymérisation du Polypyrrole (PPy) sur le silicium poreux.
- Le troisième chapitre et dernier chapitre englobe les principaux résultats des différents dépôts de couches polymériques déposées. En effet, plusieurs techniques de caractérisations telles que la spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR), Caractérisation par Angle de Contact, Microscope électronique à balayage (MEB) ainsi que des caractérisations électrochimiques ont été utilisées.

De plus ce chapitre est dédié à l'étude de la réponse des capteurs élaborés au contact du dioxyde de carbone en variant l'épaisseur de la couche sensible.

CHAPITRE I :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. les matériaux hybrides

Un matériau hybride est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. La nature hybride de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés intermédiaires entre l'inorganique et l'organique mais également des comportements nouveaux.

L'intérêt de ces matériaux réside dans la combinaison des propriétés apportées, d'une part, par la couche polymérique dans notre cas (propriétés mécaniques, facilité de mise en œuvre...) et d'autre part, par celles du matériau inorganique (dureté, couleur).

Néanmoins, l'association de ces matériaux ne permet pas une bonne adhésion des deux couches. Pour dépasser ces inconvénients, des efforts constants sont menés depuis un peu plus d'une dizaine d'année pour lier de manière covalente des matériaux inorganiques (semi-conducteurs) et des matériaux organiques (polymères) [12].

Cette association covalente permet une excellente synergie des propriétés de ces différents matériaux, associant par exemple les propriétés optiques, thermiques et/ou électriques des semi-conducteurs et les propriétés physico-chimiques des polymères, tout en minimisant les problèmes d'adhérence et de compatibilité. [12].

I.1.1. Classement des matériaux hybrides

- **Les hybrides de classe I :** sont des matériaux dans lesquels les interactions organique/inorganique sont faibles (de type Van derWaals, ou électrostatiques)

- **Les hybrides de classe II :** sont des matériaux dans lesquels les interactions organique/ inorganique sont fortes (de type covalentes, ou iono-covalentes) [12].

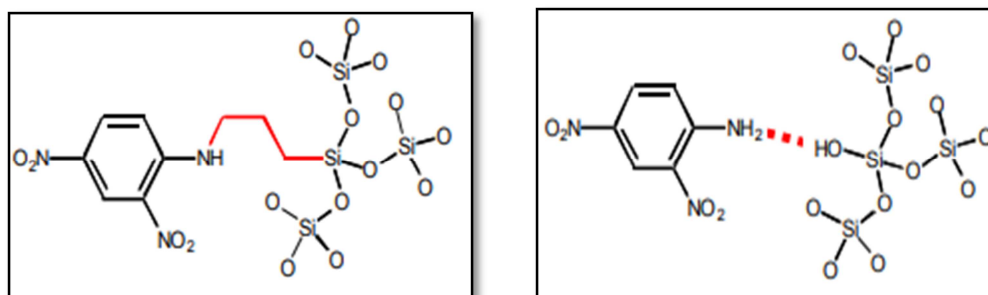


Figure I-1 : Les deux classes des hybrides de classe I et II [12].

I.1.2. Propriétés des hybrides

De nombreux travaux existent dans la littérature sur les propriétés mécaniques des matériaux hybrides [13]. Ils concernent le plus souvent les matériaux sous forme de revêtements et la caractérisation s'arrête généralement à la mesure de la dureté et du module élastique, les propriétés physico-chimiques étudiées en général sont la tenue mécanique, la stabilité thermique, la densité et la perméabilité du matériau [14].

I.1.3.Applications

Les matériaux hybrides sont en émergence dans le domaine de l'énergie sous forme de Composants pour batteries flexibles, cellules photovoltaïques hybrides, membranes pour piles à combustibles (référence). Les sciences environnementales ont déjà été impactées par les matériaux hybrides au travers des domaines comme ceux concernant la catalyse et biocatalyse, les membranes sélectives et multifonctionnelles, les capteurs et biocapteurs [15].

I.2.Capteur

Un capteur est un organe de prélèvement d'informations qui transforme une grandeur physique (température, pression, concentration....) en une grandeur normée, généralement électrique, optique et/ou électrochimique, qui peut être interprétée par un dispositif de contrôle commande [16].

I.2.1.Structure d'un capteur

Les capteurs sont composés de deux parties essentielles :

❖ **La couche sensible :** Le développement de nouvelles couches sensibles pour l'élaboration des capteurs chimiques a été un sujet de recherche dans plusieurs travaux menés jusqu'à présent. Le choix de la couche sensible est la base du fonctionnement de ces capteurs du fait qu'elle est choisie pour entrer en réaction spécifique avec l'analyte ; ce qui assure une bonne sensibilité et une bonne sélectivité. Pour cela plusieurs dépôt ont été développés dans lesquels le choix du matériau utilisé comme couche sensible se fait selon le type des molécules à détecter. Parmi les matériaux utilisés nous avons des oxydes métalliques, des enzymes et des polymères conducteurs [17].

❖ **Les transducteurs :** Le transducteur représente l'élément physique du capteur. Il sert à exploiter la modification chimique issue d'une interaction entre un analyte et la couche sensible du capteur pour la transformer en un signal. Suivant le type de la modification chimique, on choisira le type du transducteur approprié pour exploiter au mieux l'effet créé par la couche sensible en présence du polluions à détecter [17]

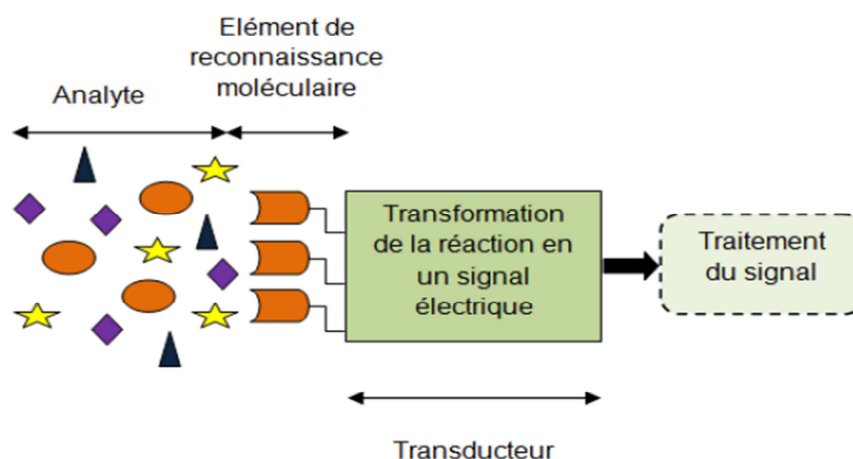


Figure I-2 : Structure d'un capteur [17].

I.2.2. la performance d'un capteur

Les auteurs définissent souvent les performances d'un capteur de gaz par la règle des «6S» mais les plus importants c'est la règle des «3S» (sensibilité stabilité sélectivité).

I.2.3.Principales familles des capteurs et leurs utilisations :

Nous pouvons trouver dans la littérature plusieurs types de capteurs tel que les capteurs électrochimiques, les capteurs à base d'oxydes métalliques de type résistif, les capteurs catalytiques, les capteurs piézoélectriques et les capteurs à base de silicium poreux [18].

I.2.4. Capteur au silicium poreux :

Due à la grande particularité de la surface du SiP, ce dernier est le candidat potentiel pour la détection, plusieurs structures à base de silicium ont été proposées comme capteurs de gaz ou capteur chimique. Généralement, les propriétés de détection du SiP observées, sont les changements de la capacité électrique et la conductance en présence du gaz. Ce matériau est également un candidat potentiel pour détecter l'humidité [19]. La grande sensibilité de la couche poreuse est montrée encore pour les vapeurs organiques [20].

Les propriétés du SiP varient selon la taille des pores, le pourcentage de la porosité et l'épaisseur de la couche poreuse, pour chaque cas nous obtenons des réponses électriques et chimiques différentes [21].

I.3. Les semi-conducteurs

Le semi-conducteur est un corps cristallin dont les propriétés de conductibilité électrique sont intermédiaires entre celle des métaux et celle des isolants.

Les semi-conducteurs seraient isolants à une température de zéro kelvin (zéro absolu), contrairement à un métal. Ils sont largement utilisés en électronique pour réaliser des composants tels que des diodes, des transistors, des circuits intégrés ainsi que des lasers à semi-conducteur [22].

I.3.1. Dopage des semi-conducteurs

Lorsque le semi-conducteur est très pur, il est dit intrinsèque et présente une grande résistivité.

Dans un semi-conducteur intrinsèque, les porteurs de charge ne sont créés que par des défauts cristallins ou par excitation thermique. Le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence.

Le dopage consiste à implanter des atomes correctement sélectionnés (nommés impuretés) à l'intérieur d'un semi-conducteur intrinsèque afin d'en contrôler les propriétés électriques.

Le matériau ainsi obtenu est dit extrinsèque. Plus la concentration en impuretés est grande plus le matériau devient conducteur [23].

- Il y a deux types de dopage type p et n

❖ Le dopage de type p

Dans un semi-conducteur de la colonne IV (Si), on introduit une impureté de la III colonne (Bore : B). Cet atome trivalent ne possède que 3 électrons périphériques. Il existe une liaison insatisfaite, localisée sur l'atome introduit, uniquement aux très basses températures [24].

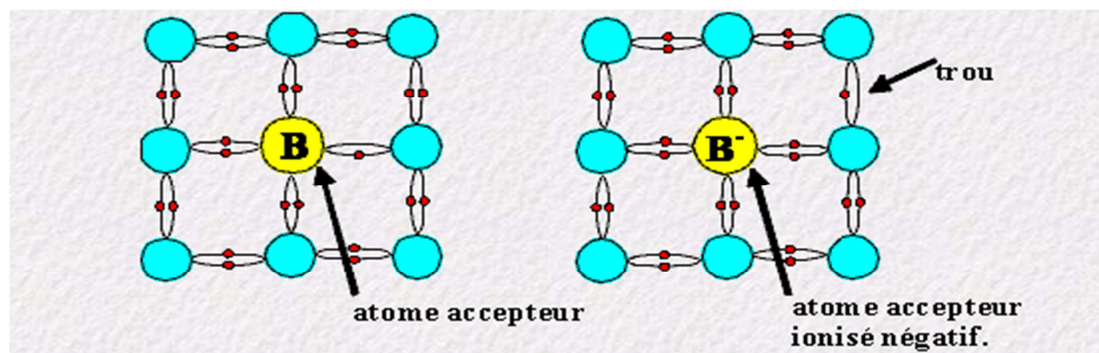


Figure I-3 : le dopage de type p[24].

A la température ambiante, l'énergie thermique est suffisante pour transférer un électron d'un atome de silicium voisin et le fixer sur l'atome de Bore. L'atome d'impureté qui était neutre devient une charge négative fixe [24].

I.4.Silicium

Le silicium est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Si et de numéro atomique 14. C'est l'élément le plus abondant sur la Terre après l'oxygène (27,6%), il n'existe pas à l'état libre mais sous forme de composés (sous forme de dioxyde) [25].

I.4.1.Silicium monocristallin

Désigne un matériau dont les atomes sont structurés de façon ordonnée et qui est utilisé dans la fabrication de cellules PV [26].

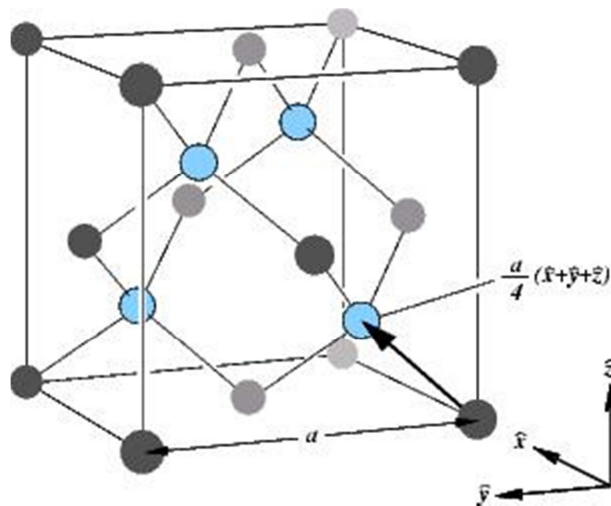


Figure I-4 : la structure du silicium monocristallin [26].

I.4.2.Le silicium poreux

Le silicium poreux est une forme nanostructurée du silicium monocristallin. Il présente une grande surface spécifique qui varie entre 200 et 600 m². Cm⁻³ ainsi que d'une porosité allant de 15 à 95% ce qui fait de ce dernier un candidat potentiel pour détection les polluants.

Sa morphologie est spongieuse, elle est usuellement classifiée en trois catégories suivant la taille des pores de silicium qui la composent, dont la taille peut aller de quelques nanomètres à quelques micromètres. On parlera de silicium [27].

- nano-poreux : taille des pores entre 1 et 10 nm
- méso-poreux : taille des pores entre 10 et 100 nm

- macro-poreux : taille des pores entre 100 nm et 1 μ [28].

I.4.3.L'obtention du silicium poreux

En principe, la porosification du silicium peut se faire par différentes voies de gravure plus ou moins efficaces

Aucune de ces méthodes ne permettent l'obtention de substrat épais ($>10 \mu\text{m}$) de silicium poreux. Sur ce point, c'est la méthode de porosification par anodisation électrochimique du silicium qui s'avère la plus efficace. C'est d'ailleurs l'une des raisons, outre la simplicité de sa mise en œuvre, qui en fait. De plus, comme nous allons le voir par la suite dans la partie expérimentale, la modulation des paramètres de cette anodisation permet d'obtenir aisément une grande variété de silicium poreux, aussi bien en termes d'épaisseur, de morphologie ou encore de porosité, et cela avec une relativement bonne reproductibilité [29].

I.4.4.Le silicium mésoporeux

Le silicium mésoporeux Il est obtenu à partir de silicium de type p+ ou n+ fortement dopé. La gravure s'effectue sans problème du fait de la forte concentration de porteurs dans le matériau. Les couches de silicium misoporeux sont constituées de longs pores parcourant perpendiculairement la surface du wafer associés à des branches. Le diamètre type de ces pores est compris entre 10 et 100 nm [30].

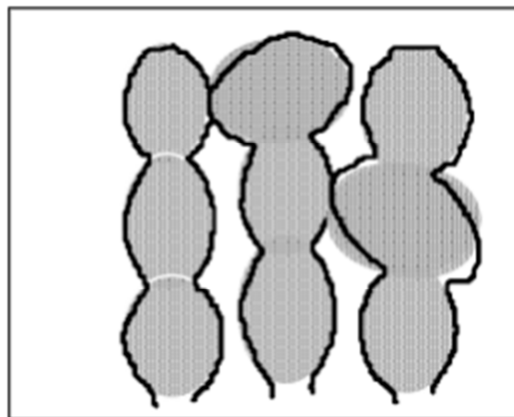


Figure I-5 : Représentation de la structure du silicium méso-poreux (\emptyset des pores ~ 10 à 100nm) [31].

I.4.5.Le mécanisme de formation

La porosification du silicium résulte d'une gravure électrochimique partielle d'un substrat de silicium monocristallin dans une solution d'acide fluorhydrique. On parle

usuellement d'anodisation électrochimique du silicium car, dans ce procédé, le silicium va jouer le rôle de l'anode face à une cathode réalisée la plupart du temps en or ou en platine pour résister à l'attaque de l'acide [33].

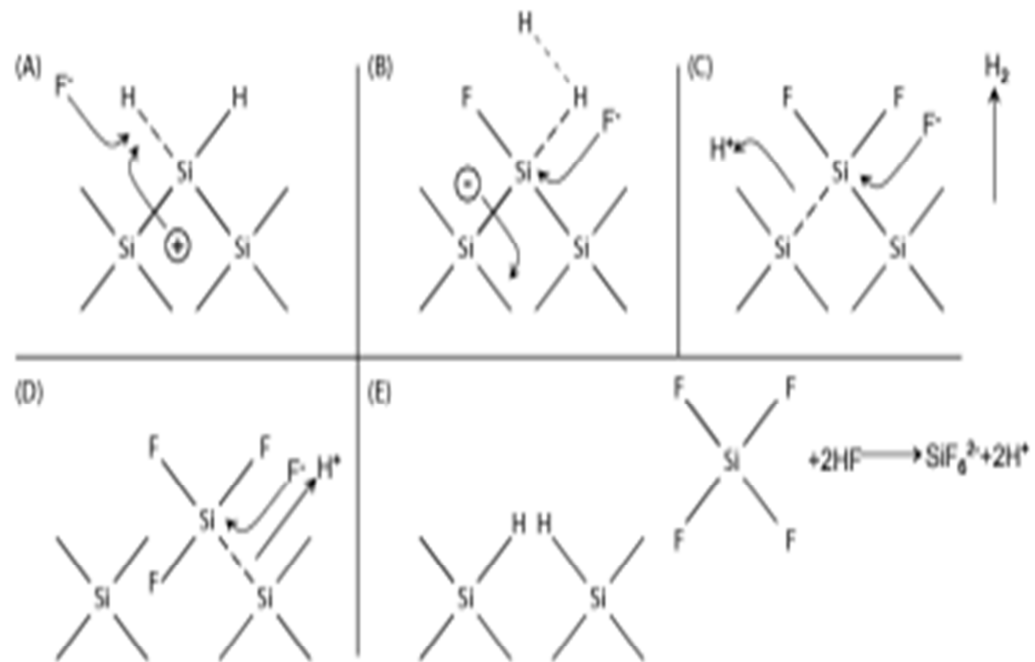


Figure I-6 : *Modèle du mécanisme de porosification du silicium proposé par [LEH91] Plusieurs explications possibles du mécanisme de formation du silicium poreux ont été avancées au cours du temps [32].*

Étape A : Le départ de la réaction se fait à partir de la surface hydrogénée du silicium face à la solution riche en ions H^+ et F^- . L'application d'un champ électrique amène un trou électronique à venir polariser l'une des deux liaisons $Si-H$ de surface. Cette polarisation affaiblie la liaison $Si-H$ au profit de la formation d'une liaison $Si-F$ dont l'énergie de liaison est plus forte.

Étape B : nouvelle liaison $Si-F$ à un effet polarisant sur la seconde liaison SiH restante qui cède de la même façon au profit d'une nouvelle liaison $Si-F$.

- Cette partie de la réaction provoque deux libérations :
 - L'une d'un électron attiré dans le substrat par la polarisation ambiante
 - l'autre d'une molécule de dihydrogène gazeux dans la solution de HF.

Étapes C et D Les deux liaisons $Si-Si$ sont à présent déstabilisées par la polarisation due aux deux nouvelles liaisons $Si-F$, ce qui entraîne leur attaque par le HF et H_2O . Nous

avons donc à ce stade la formation d'une molécule de SiF_4 et chacune des ruptures des liaisons Si-Si va libérer un ion H^+ qui va se lier avec la liaison pendante de l'atome de Si.

Étape E : La molécule de SiF_4 est ensuite stabilisée sous forme d'un anion de SiF_6^{2-} par l' HF . Cette description justifie l'apparition d'une lacune topographique qui va entraîner une nouvelle répartition du champ électrique localement sous la surface de sorte que les trous électroniques vont préférentiellement se déplacer à proximité de ces irrégularités créées. Ainsi le mécanisme que nous venons de décrire va avoir tendance à se produire à nouveau au même endroit et à ainsi amplifier l'irrégularité topographique qui va à terme déboucher sur la formation d'un pore. Cette passivation des flancs des pores se justifie par la formation d'une zone de charge d'espace et partant, d'une concentration des trous plus importante au fond des inhomogénéités amorcées Figure I-6.

Le silicium poreux : caractéristiques et élaboration du matériau ou la densité de courant, sur la porosité, la profondeur et la morphologie du silicium poreux que l'on va réaliser [32].

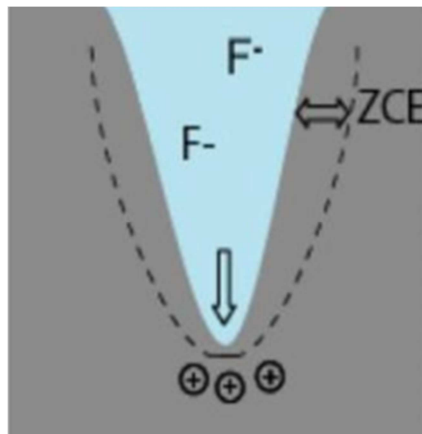


Figure I-7 : Schéma d'un pore au cours de la porosification avec la présence de la zone de charge d'espace (ZCE) qui assure la passivation des flancs des pores, et la concentration des trous au fond du pore qui, entraînent la gravure du silicium au fond du pore [32].

I.4.6. Influence des paramètres électrochimiques sur la formation du sip

Comme toute réaction électrochimique, l'anodisation du silicium va dépendre principalement des deux paramètres constitutifs de la réaction : la densité de courant appliquée et la composition de l'électrolyte [27].

- La densité de courant

- La composition de l'électrolyte
- La nature du substrat

I.5. Les polymères conducteurs et leurs propriétés

L'étude des premiers polymères conducteurs débuta en 1977 avec les travaux de Heeger, MacDiarmid et Shirakawa. En traitant le polyacétylène avec des vapeurs d'iode, ces chercheurs remarquèrent une hausse considérable de la conductivité électronique du matériau allant jusqu'à 105 S/Cm [33]. Dès lors, toute une gamme de polymères conducteurs furent synthétisés parmi ceux-ci on note les polyacétylènes les poly(paraphénylènes) les polthiophène, les polypyrroles ainsi que les polyanilines maintenant ces polymères sont très étudiés, autant dans les laboratoires académiques qu'industriels, afin de mettre au point les matériaux les plus performants. Mentionnons que Heeger, MacDiarmid et Shirakawa ont reçu le prestigieux prix Nobel 2000 de chimie pour leurs travaux. La principale caractéristique de ces « métaux synthétiques » est la présence d'un système π -conjugué sur leur chaîne principale. La présence de liaisons doubles et de liaisons simples alternées, en plus de nombreuses interactions inter-chaînes, induit une grande rigidité au sein de ces matériaux, rendant leur caractérisation difficile [35].

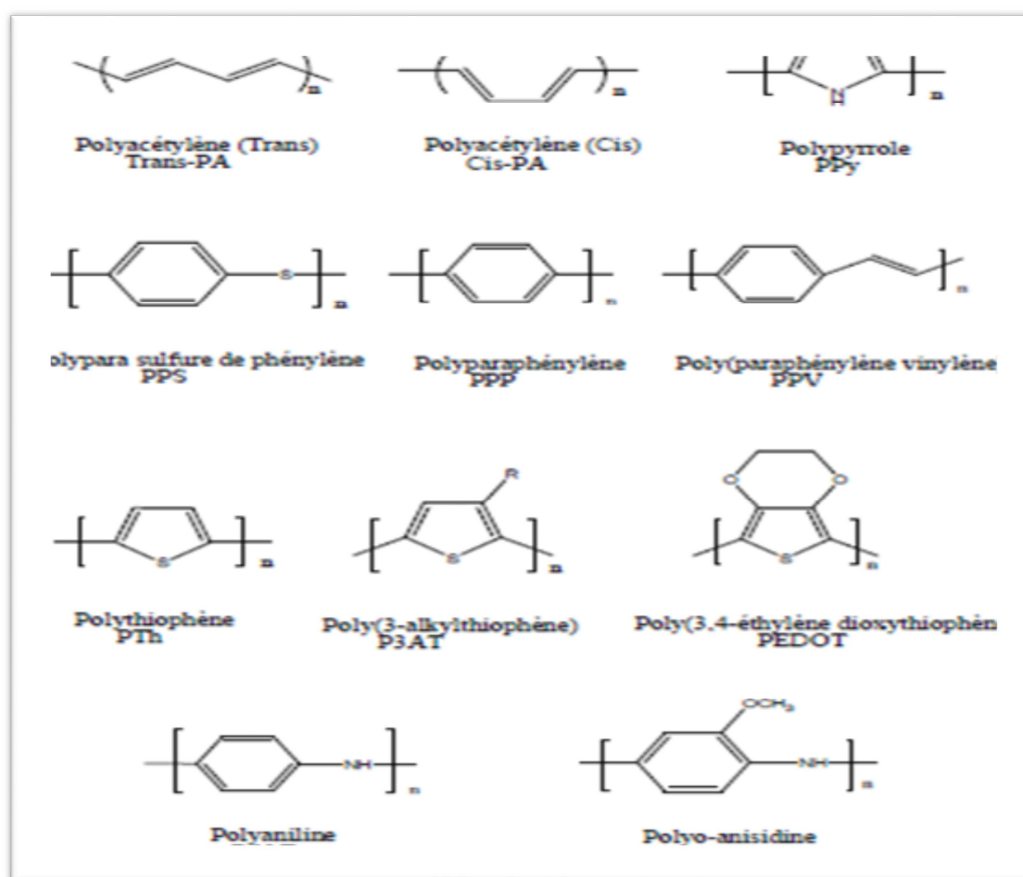


Figure I-8 : Structure chimique de certains polymères conducteurs [35].

I.5.1. Les mécanismes de conductivité électrique

Les propriétés électriques des matériaux sont déterminées par leur structure électronique. La théorie qui permet d'expliquer la structure électronique d'un matériau est la théorie des bandes Figure I-9 [36].

➤ Dans le cas d'un isolant, la bande interdite est très large ($E_g > 3\text{eV}$) rendant impossible le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction.

➤ Dans un semi-conducteur, les électrons peuvent se déplacer lorsqu'on applique un champ puisque les bandes de valence et de conduction ne se pas complètement pleines ou complètement vides.

➤ En effet, la bande interdite est étroite ($0.5\text{eV} < E_g < 3.0\text{eV}$) et un certain nombre d'électrons sont promus dans la bande de conduction. Finalement, la conductivité électrique très élevée des métaux s'explique par l'absence de la bande interdite. Ainsi, les bandes de valence et de conduction ne forment qu'une seule bande, où les électrons peuvent circuler librement lors de l'application d'un champ électrique.

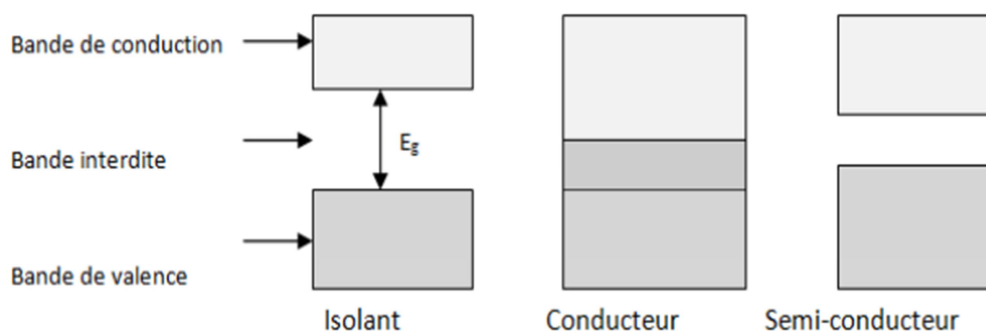


Figure I-9 : de mécanisme de conductivité [37].

I.5.2. Le dopage des polymères conducteur

A l'état neutre, les polymères qui possèdent un système de liaison doubles conjuguées

sont des isolants. Pour que ces matériaux deviennent de bons conducteurs électriques, ils doivent d'abord subir un changement de leur état d'oxydation Appelé dopage [38]. Il existe principalement deux types de dopage :

❖ Le dopage de type « p », caractérisé comme étant une oxydation, Lors d'un dopage de type « p », il y a formation de ou deux radicaux cations par unité tétramère, respectivement appelées polaron positif et bipolaron positif. Dans un dopage de

❖ dopage de type « n », caractérisé comme étant une réduction type « n », il y a formation de un ou deux anions par unité tétramère, appelés respectivement polaron négatif et bipolaron négatif. La formation d'un polaron ou d'un bipolaron dépend du degré de dopage du matériau.

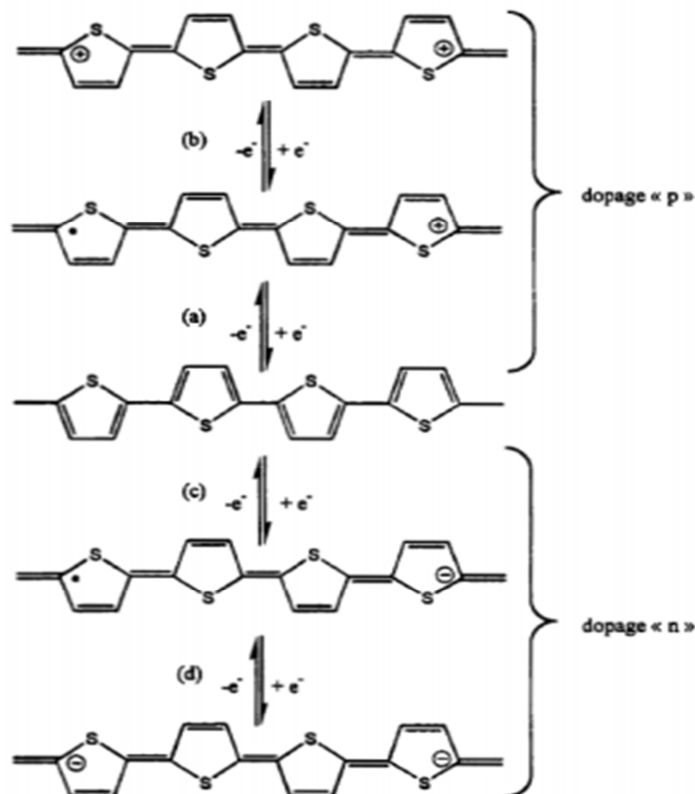


Figure I-10 : Le dopage des polymères conducteur [39].

I.5.3.Le Pyrrole

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

Il fut découvert par Runge dans les huiles empyreumatiques issues de la Distillation sèche des os. On peut aussi l'extraire de l'huile animale de, Dippel. Le polypyrrole est constitué de motifs pyrrole liés par des liaisons C-C [40].

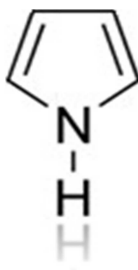


Figure I-11: Structure du pyrrole [41].

I.5.4. Le polypyrrole

Le premier polypyrrole a été synthétisé en 1916 par oxydation chimique du pyrrole, il a fallu attendre 1968, pour que DALL'OLIO et COLL, réalisent la première polymérisation du pyrrole par voie électrochimique en milieu sulfurique. Ils obtiennent le polypyrrole sous forme d'un dépôt noir soluble et poudreux sur une électrode de platine [42].

La conductivité de ce polymère est de 8S/cm. Dès 1979, les propriétés électriques de ces polymères suscitent de nombreuses recherches. DIAZ et COLL, préparent les premiers films auto-supportés, facilement détachable de l'électrode, stable à l'air, ayant une conductivité de 100S/cm [43].

I.5.4.1. Structure du polypyrrole:

La position de couplage favorable la plus énergétique entre les monomères est au niveau des positions 2 et 5 sur le composé cyclique du pyrrole aboutissant à des chaînes droites et plates, liées selon l'enchaînement tête à queue comme indiqué sur la [44].

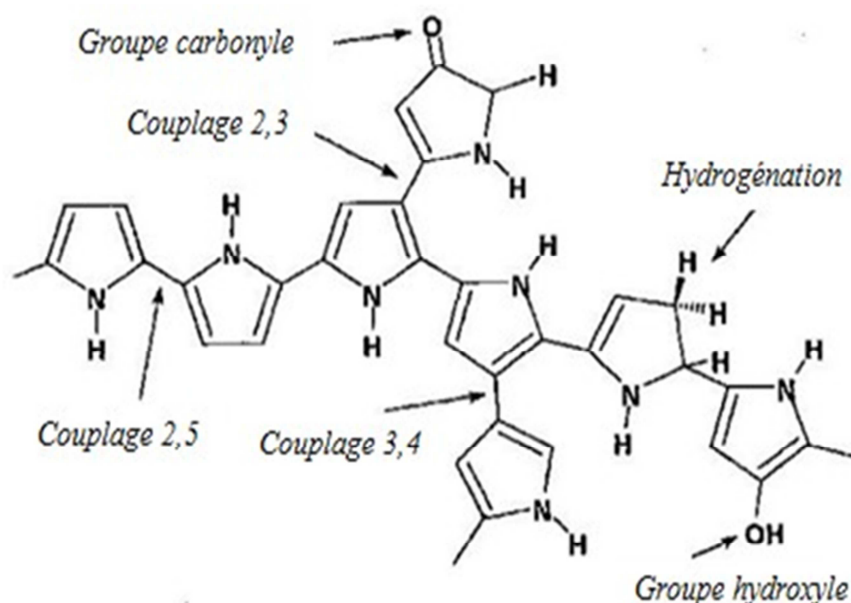


Figure I-12: Structure du polypyrrole [45].

I.5.4.2. Méthodes de synthèse

La synthèse du polypyrrole peut être réalisée chimiquement ou électrochimiquement. La synthèse chimique conduit fréquemment à l'obtention d'un polymère poudreux peu conducteur et peu soluble, En revanche, la polymérisation électrochimique qui permet

d'obtenir des films d'épaisseur variable (quelque dizaines de nanomètre à quelque millimètre) [46].

I.5.4.2.1.Synthèse électrochimique

Parmi les méthodes de synthèse du polypyrrole la procédure d'oxydation électrochimique est la plus utilisée pour former un film mince uniforme.

En effet, ce mode de synthèse permet de contrôler la cinétique de la polymérisation, la morphologie et l'épaisseur du polymère. L'électropolymérisation est généralement effectuée à potentiel constant (polymérisation par chronoampérométrie), à intensité constante (polymérisation galvanostatique ou chronopotentiométrique) ou par cyclage voltampérométrique [47].

La solution électrolyte utilisée contient simplement le monomère et un sel ou un acide servant d'électrolyte support la couche mince croit à la surface de l'électrode dans son état conducteur.

Pour notre application, l'électropolymérisation est assez efficace à cause :

- ❖ D'absence de catalyseur (méthode propre),
- ❖ Du greffage direct du polypyrrole sur un substrat,
- ❖ Du contrôle de l'épaisseur par le contrôle de la quantité d'élécité utilisée

pour la synthèse

I.5.4.3.Mécanisme de polymérisation du pyrrole par vois électrochimique

La formation du polypyrrole il s'agit d'une oxydation des unités de monomères, le premier stade de la polymérisation consiste à oxyder le monomère en un radical cation avec départ d'un doublet électronique de l'azote.

La seconde étape consiste à former un dimère par couplage de deux radicaux cations et la réaction se poursuit par une déportation du dimère, qui permet sa réaromatation.

Le dimère, qui s'oxyde facilement que le monomère, se présente sous forme radicalaire et subit un nouveau couplage [48].

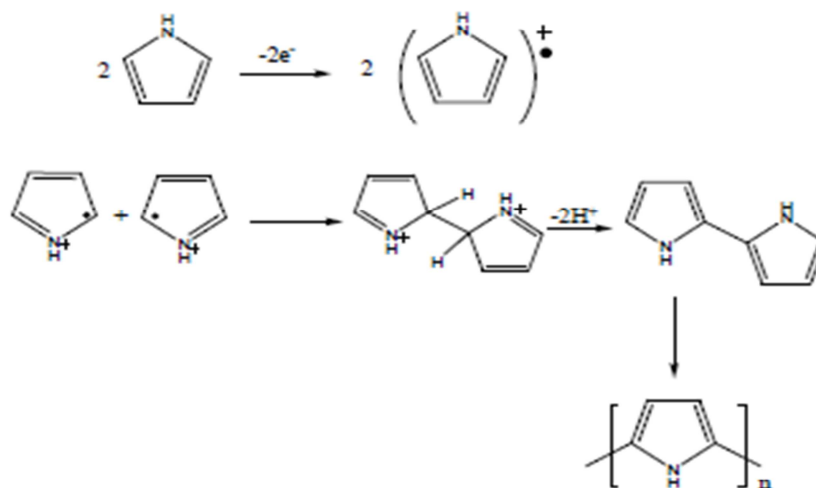


Figure I-13 : mécanisme de polymérisation du pyrrole par voie électrochimique[49].

I.5.5 Capteurs à base de polymères conducteurs :

Depuis, des recherches intensives sont menées afin de développer le potentiel important de ces matériaux polymères dans ce domaine. Les propriétés physiques des PC dépendent fortement de leurs niveaux de dopage qui peut varier par une réaction chimique au contact d'un gaz ou espèce chimique. Le niveau de dopage peut être altéré par le transfert d'électron du PC vers l'espèce chimique ou l'inverse. Ce transfert peut causer des changements dans la résistance et la fonction de travail du capteur (PC). La fonction de travail est définie comme étant l'énergie minimale pour déplacer un électron d'un niveau d'énergie plein à un niveau d'énergie supérieur vide. Ceci se produit avec les films de polyaniline PANi le polythiophène PTh et dans certain cas avec le polypyrrole PPy exposés aux gaz NH_3 , NO_2 , I_2 et H_2S et d'autres gaz redox [50].

I.5.5.1.Procédé d'élaboration

Pour les procédés d'élaboration des matériaux hybrides on retrouve différentes techniques de dépôt ou de greffage.

La réaction s'effectue directement sur la surface inorganique on parlera de dépôt mais si la surface inorganique est préalablement traitée afin d'obtenir une surface capable de réagir avec la partie organique et de créer des liaisons covalentes, alors on parlera de greffage.

❖ **Dépôt/greffage par réaction chimique :** La réaction chimique doit s'effectuer sous des conditions bien précises, elles sont déterminées par les propriétés de la matière organique [50].

❖ **Dépôt/greffage par méthode électrochimique (électrodéposition) :** C'est un procédé électrochimique qui consiste à déposer une fine couche de la matière organique sur le solide inorganique, cette méthode est conçue surtout pour les polymères semi-conducteurs ou conducteurs [50].

Plusieurs modes sont possibles pour les dépôts électrochimiques parmi ces méthodes :

a. Voltammétrie cyclique

La Voltammétrie cyclique consiste à effectuer un balayage aller-retour complet du potentiel appliqué. L'allure de la variation du courant au cours du temps et celle du voltammogramme cyclique sont donnés par la Figure I-13.

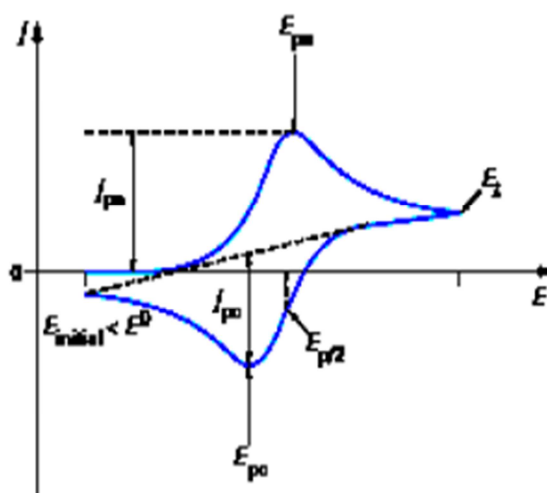


Figure I-14 : Allure du voltammogramme cyclique d'un système rapide en Régime de diffusion pure (Red seul présent en solution) [51-52].

L'analyse de ces voltammogrammes en fonction des potentiels de pics (hauteurs et espacements), des courants en fonction du temps et de la vitesse de balayage, nous permettrons ainsi de distinguer les différents systèmes (lent, rapide, quasi-rapide).

Il existe aussi d'autres méthodes telles que le dépôt par tournette (spincoating), le dépôt par immersion (dipcoating) et le dépôt par étalement (spreadingmethod) [50].

CHAPITRE II :
METHODOLOGIE EXPERIMENTAL

CHAPITRE II : METHODOLOGIE EXPERIMENTAL

Nous allons expliquer dans ce chapitre la procédure d'élaboration de la structure SiP oxydé/PPy et les différentes méthodes d'analyses et produit utilisées.

II.1.Produits utilisés

Produit	Pureté	Fabriquant
Trichloréthylène	99%	Biochem
Acétone	99,9%	Sigma_aldrich
Ethanol	99,8%	Sigma_aldrich
Acide fluorhydrique (HF)	10%, 40%	Sigma_aldrich
Pyrrole	98%	Aldrich
Acétonitrile	99,5%	Sigma_aldrich
Tetrabutyl-ammonium tetrafluoroborate(C ₁₆ H ₃₆ BF ₄ N)	99%	Aldrich
Gaz CO ₂	Linde

Tableau II-1 : Liste des produits utilisés.

II.2.Préparation du substrat:

Dégraissage des échantillons:

Substrats de silicium monocristallin utilisés sont d'une épaisseur de 355-405µm, obtenus par une croissance cristalline de Czochralski (CZ), d'orientation (1 0 0), de type P (dopé au bore), d'une résistivité comprise entre 1 et 10 Ω.cm et dont la résistivité de 0.01-0.10.

Il est fondamental de disposer d'une surface chimiquement propre, les propriétés électriques et la stabilité du silicium sont considérablement affectées par les contaminants introduits lors des différentes étapes de formation. Pour ce faire nous suivrons le protocole de dégraissage ci-dessous (l'ordre est important) afin d'éliminer

certaines impuretés et couches d'oxydes présentes en surfaces des échantillons découpés à l'aide d'un stylo diamanté le but d'avoir un carré de 1 cm².

1. Trichloréthylène chauffé à 40 °C pendant 15min
2. Acétone chauffée à 40 °C pendant 5min.
3. Rinçage abondant à l'eau dés-ionisée (DI).
4. Séchage à l'azote.
5. Immersion des échantillons dans de l'acide fluorhydrique 10% pendant 1 minute pour éliminer l'oxydant.
6. Rinçage à l'eau DI et séchage à l'azote.

II .3.Anodisation électrochimique :

II.3.1.1 Dispositif de réalisation :

- **Cellule d'électrolyse:**

L'anodisation des échantillons de silicium a été réalisée dans une cuve circulaire en Téflon® représentée dans la Figure II-1, elle résiste aux attaques de l'acide fluorhydrique concentré. Elle est conçue pour pouvoir contenir un substrat de silicium cristallin en position horizontale. L'étanchéité au niveau du substrat est garantie par un joint qui délimite une surface utile de 0,5 cm². Dans cette configuration, le substrat de silicium constitue l'anode. La cathode est une électrode en platine inattaquable par l'HF.

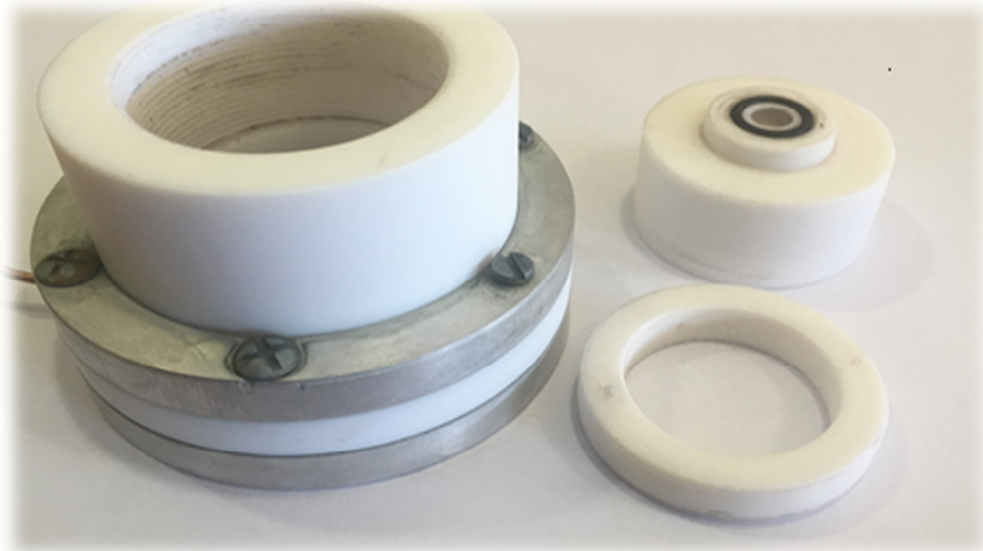


Figure II-1 : *Cellule d'anodisation simple.*

- **L'électrode de travail:**

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

- **L'électrode de référence:**

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

- **La contre-électrode:**

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

- **Potentiostat:**

La cellule électrochimique est reliée à un potentiostat EG&G Princeton Applied. Research modèle VMP3 s/n : 615. En faisant varier le courant et le temps d'anodisation, on obtient différentes porosités et épaisseurs de la couche poreuse, le schéma ci-dessous représente le montage effectué :

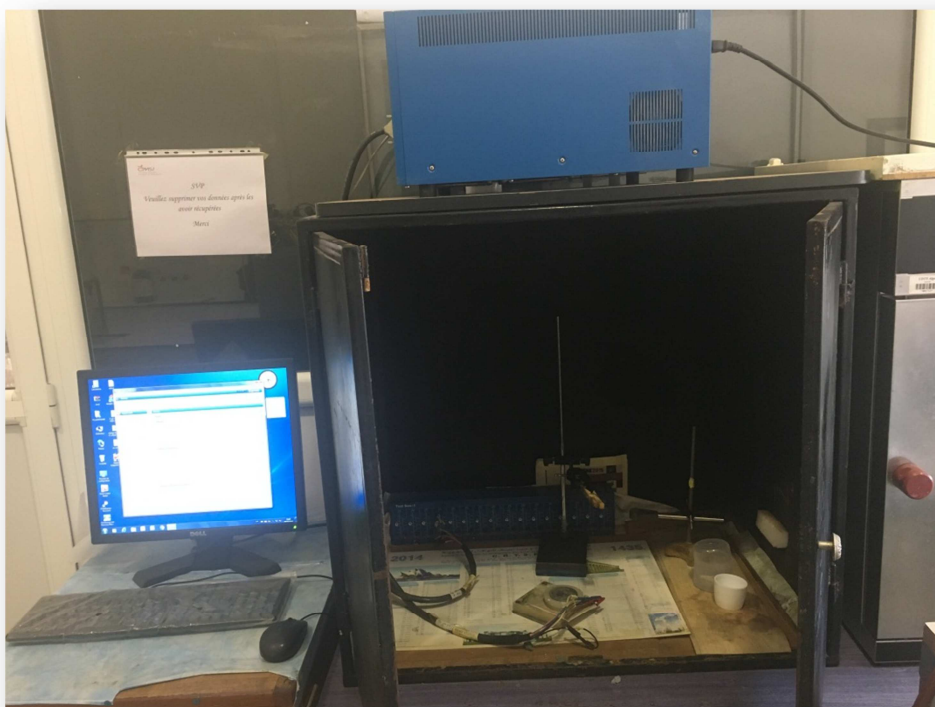


Figure II-2 : Potentiostat utilisé

II.3.2.Mode opératoire :

Les échantillons de silicium poreux sont obtenus par voie électrochimique dans l'obscurité en mettant en contact un substrat de silicium cristallin avec un électrolyte composé d'un mélange 1vl d'acide fluorhydrique HF (40%,Sigma_aldrich) et 1vl d'éthanol L'échantillon est ensuite monté sur la base anodique d'une cellule électrochimique circulaire en Téflon® à trois électrodes. Un contact arrière doit être réalisé au préalable, en déposant Un mélange eutectique Indium-Gallium (In-Ga) ainsi que de la laque d'argent pour assurer un bon contact électrique.

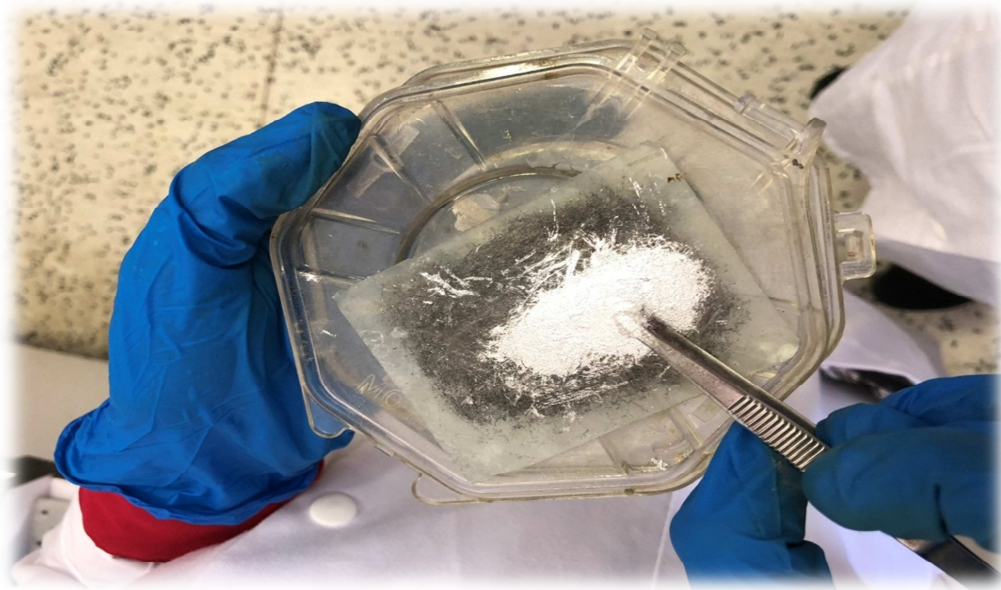


Figure II-3: *Mélange Indium-Gallium (In-Ga).*

On relie la cellule d'électrolyse au potentiostat pour appliquer une densité de courant $J= 40\text{mA}/\text{cm}^2$ pendant 45 seconde sachant que la surface projetée est de 0.5 cm^2 .

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

La face arrière de l'échantillon est rincée avec de l'acétone et ensuite avec de l'eau DI et finalement séchée à l'azote afin d'éliminer toute impureté.

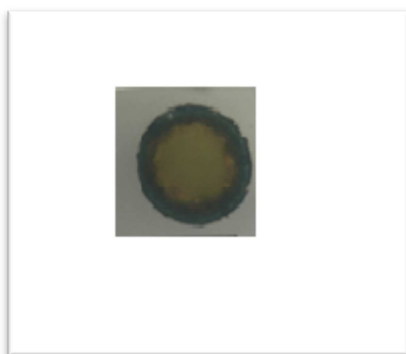


Figure II-4 : *Silicium poreux.*

II.4.Modification de la surface du SiP:

II .4.1.Greffage et électropolymérisation du pyrrole sur le SiP oxydé:

Afin de stabiliser la couche poreuse des échantillons, nous avons effectué l'oxydation thermique dans un four à 200°C pendant 48 heures

Dans cette partie on à réaliser l'électropolymérisation du pyrrole sur le silicium poreux oxydé par la méthode de voltammétrie cyclique à des conditions déterminées

L'expérience électrochimique à été réalisé avec le potentiostat précédent qui est illustré dans la Figure II-3.

L'échantillon est monté sur la même cellule électrochimique présentée dans la Figure II-1.

Afin de réaliser cette polymérisation électrochimique on aura besoin aussi de préparer une solution avec des concentrations de (0,01M de pyrrole +0,1M d'un sel porteur +25ml en volume de solvant acétonitrile).



Figure II-5 : *Le montage de la cellule.*

II.5. Caractérisations :

Durant notre travaille nous avons effectués des caractérisations afin de confirmer chaque étapes de notre travail.

II .5.1.L'angle de contact :

On désigne sous le terme d'angle de contact (encore nommé angle de mouillage ou angle de raccordement) l'angle que forme une goutte de liquide posée sur la surface d'un solide et la surface de ce dernier.

L'ouverture de l'angle de contact entre le liquide et le solide dépend de l'interaction entre les matières au niveau de la surface de contact plus cette interaction est faible, plus l'angle de contact est grand.

En mesurant l'angle de contact on peut déterminer certaines propriétés de la surface comme par exemple l'énergie superficielle.

Plus l'angle de contact est grand, plus le mouillage du solide est difficile et plus l'adhérence de corps étrangers est faible [53].

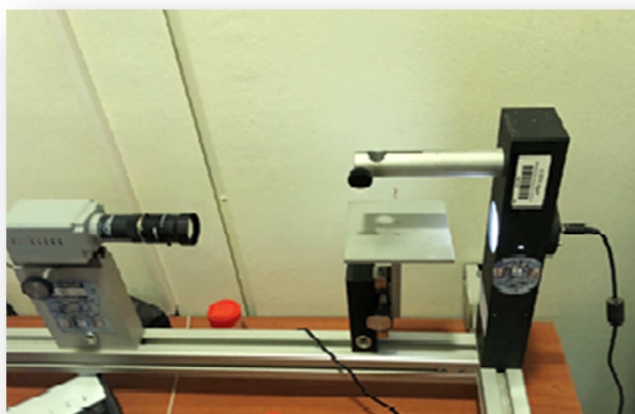


Figure II-6 :*L'angle de contact*

II.5.2.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier:

La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur les ondes infrarouge .Ces ondes vont de 12800 cm^{-1} à 10 cm^{-1} et sont divisées en trois groupes : le proche infrarouge, le moyen infrarouge qui s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} (2,5 μm à 25).

Quand une onde infrarouge est envoyée sur une molécule, cette dernier absorbe une partie de l'onde qui correspond aux liaisons présente dans la molécule.

L'absorption du rayonnement infrarouge ne peut avoir lieu que si longueur d'onde correspond à l'énergie associée à un mode particulier à un mode de vibration de la molécule l'instrument a besoin d'un spectre

De longueur d'onde entre 4000 cm à 400 cm car c'est dans ce domaine que la majorité des composés organique produise un spectre d'absorption unique.

Le FTIR peut donc être considérée davantage comme une machine qui donne une idée des composants organique d'un échantillon, mais qui ne peut pas déterminer à lui seul la constitution exacte de celui-ci [54].



Figure II-7 : *Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.*

II.5.3. Microscope électronique à balayage:

Le microscope électronique à balayage (MEB en français ou SEM en anglais SCANNING ELECTRON MICROSCOPE) est un instrument scientifique permettant de réaliser des images de la surface d'objet en 3 dimensions avec une très haute résolution de l'ordre du nanomètre (milliardième de mètre).

La résolution d'un instrument est défini par la taille minimal détectable par l'œil humain sur l'image produite par cet instrument.

Ceci signifie qu'une image produite par un MEB permet de différencier distinctement 2 points séparés de moins d'un nanomètre [55].

Les images MEB de notre travail ont été collectées sur un microscope électronique

PHILIPS 505



Figure II-8: *Microscope électronique à balayage.*

II.6. Caractérisations électriques du capteur :

La Figure II-10 représente un capteur réalisé par greffage du PPy sur un substrat de silicium poreux oxydé. Cette structure a été élaborée dans le but d'effectuer les manipulations de détection du dioxyde de carbone



Figure II-9 : *Structure utilisée pour la détection.*

Les caractérisations électriques courants-tension $I(V)$ ont été mesurées de 0 à 4V, dans le vide et en présence du (CO_2). La cloche d'injection du gaz est contrôlée par un potentiostat VMP3 piloté par un ordinateur avec un logiciel Lab-View qui trace directement les courbes. Pour effectuer ces mesures nous avons procédé au montage du dispositif illustré dans la Figure II-10.



Figure II-10 : *Le montage de la détection du CO_2 .*

CHAPITRE III :
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 oxydé. Puis, nous étudierons le greffage du polypyrrole déposé par voie électrochimique.

Ensuite, nous caractériserons les structures hybrides élaborées par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la morphologie par microscope électronique à balayage, par SIMS et la mesure par angle de contact. Finalement, des résultats préliminaires de la détection du CO₂ par les dispositifs élaborés seront présentés en fonction de l'épaisseur.

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 homogènes, stables et résistent bien au cours des procédés de fonctionnalisation.

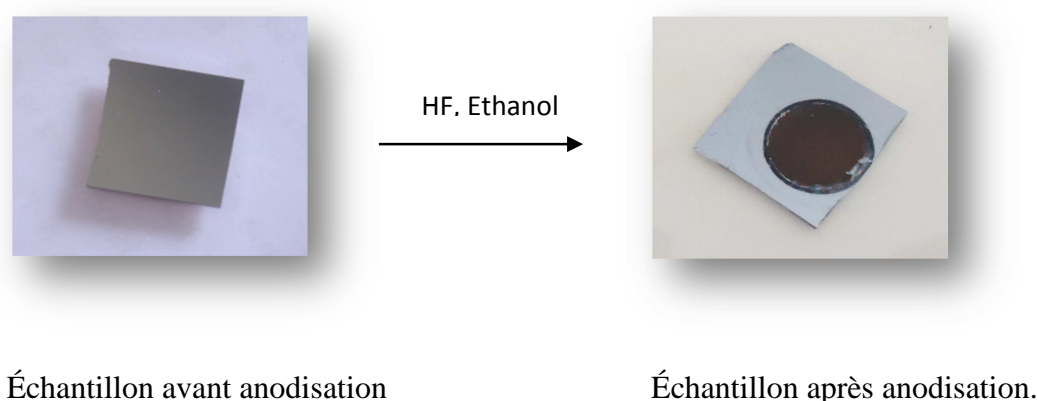


Figure III-1 : *photos de silicium avant et après anodisation électrochimique.*

III.1.1.Caractérisation par MEB

Afin d'étudier les morphologies des surfaces traitées, une caractérisation par MEB a été menée sur les différentes surfaces. L'observation au microscope électronique à balayage montre que l'attaque du silicium de type p⁺ par une solution contenant un mélange d'HF et d'éthanol en proportions égales 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.

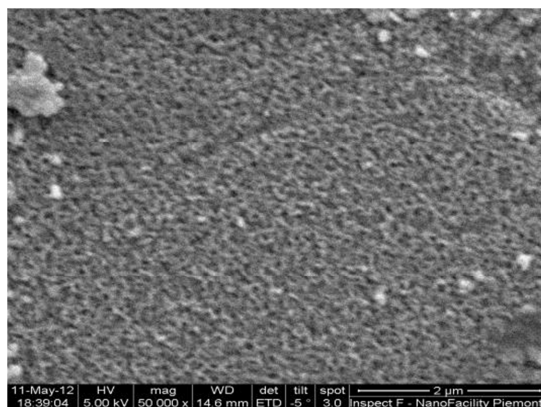


Figure III-2 : Images MEB du silicium mésoporeux. Vue en surface.

III.1.2. Caractérisation par spectroscopie FT-IR

La spectroscopie FT-IR est largement utilisée dans l'étude et la caractérisation des matériaux. Elle permet de déterminer certains modes de vibration des liaisons chimiques, se basant sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par un matériau. L'analyse des spectres est délicate et consiste à retrouver les nombres d'onde, cela permet d'identifier les molécules présentes sur la surface de l'échantillon analysé.

La Figure III-3 illustre le spectre FT-IR globale du silicium mésoporeux obtenu après attaque électrochimique.

Nous observons clairement, la présence d'un triplé caractéristique du mode de vibration d'élongation des liaisons hydrures à 2088 cm^{-1} (Si-H), 2115 cm^{-1} (Si-H₂) et 2138 cm^{-1} (Si-H₃) [56].

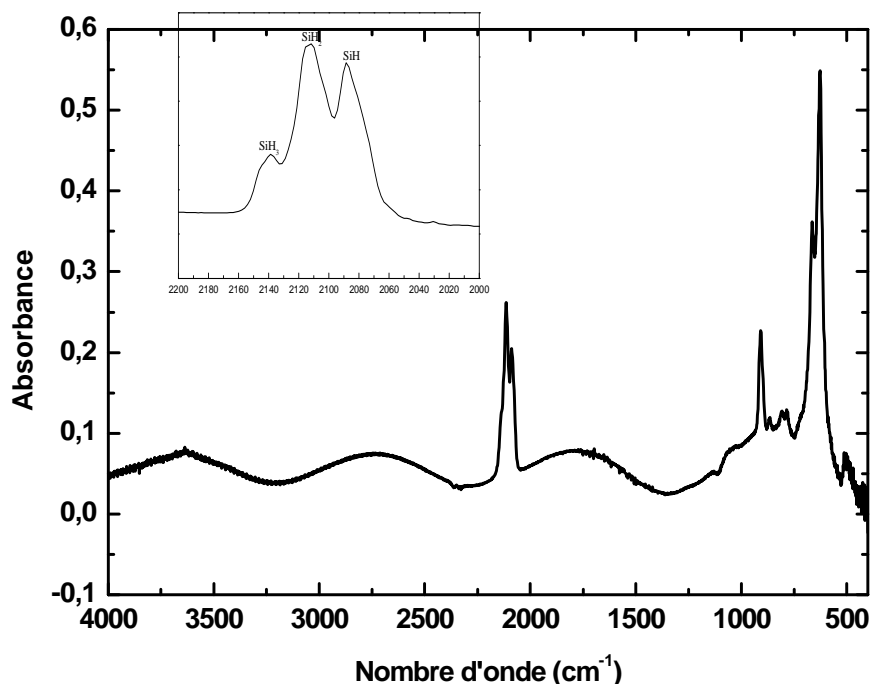


Figure III-3 : *Spectre FTIR en transmission de la couche de silicium mésoporeux.*

De plus, Les bandes correspondant aux modes de vibration de déformation des liaisons Si-H₂ sont enregistrées vers 910 cm⁻¹(mode de cisaillement). Le spectre Figure III-3 présente un pic intense aux environs de 1100 cm⁻¹ 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. Ceci est dû aussi à l'oxydation du silicium poreux à l'air libre.

Nous constatons aussi la présence des oscillations périodiques caractéristiques de l'homogénéité de la couche poreuse [57].

III.1.3. Caractérisation par angle de contact (phénomène de mouillabilité)

La mouillabilité caractérise la facilité avec laquelle une goutte de liquide s'étale sur une surface solide. C'est un paramètre fondamental dans un grand nombre d'applications industrielles comme l'automobile, les textiles, les peintures et les adhésifs. La mouillabilité est caractérisée par l'angle de contact (θ) du liquide sur le solide.

Ainsi, la goutte déposée peut 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 θ est supérieur à 90° on parle de surface hydrophobe sinon une surface hydrophile [58].

La première mesure en utilisant cette technique a été réalisée sur une surface du silicium mésoporeux fraîchement préparée. Le résultat obtenu Figure III-4, montre que la valeur de l'angle de contact est égale à 122° cette valeur étant supérieure à 90° , confirme l'hydrophobicité de ce matériau. Ceci montre que la surface de Si-H obtenue est totalement recouverte de liaisons hydrures (Si-Hx) hydrophobes.

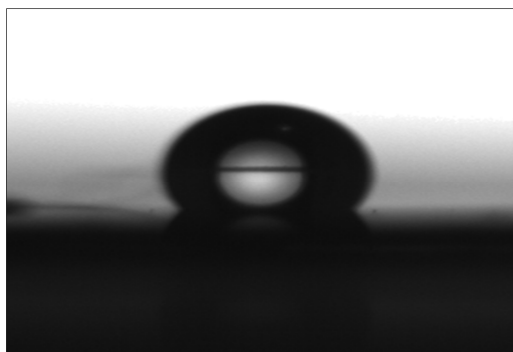


Figure III-4 : Photographie d'une goutte d'eau déposée à la surface du SiP.

III.2. Caractérisation du silicium mésoporeux oxydé

III.2.1. Caractérisation par MEB

La morphologie d'un échantillon de silicium mésoporeux thermiquement oxydé est illustrée dans la Figure III-5. Cette oxydation, nous permet d'obtenir une surface stable et nous permet d'obtenir une bonne adhérence de la couche sensible (le polymère).

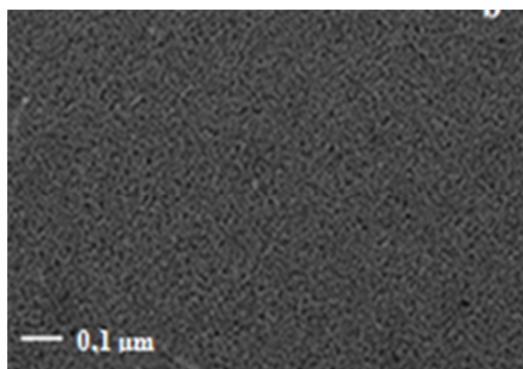


Figure III- 5 : Observation au MEB d'une surface du SiP oxydé.

La vue obtenue est une vue de la surface de l'échantillon, on remarque que les mésopores gardent leur uniformité et reste toujours aussi distincts.

II.2.2. Caractérisation par spectroscopie FT-IR

Après une oxydation thermique permettant la stabiliser la couche poreuse, nous avons effectué une analyse infrarouge sur l'échantillon obtenu, a. Le spectre enregistré est représenté sur la Figure III-6.

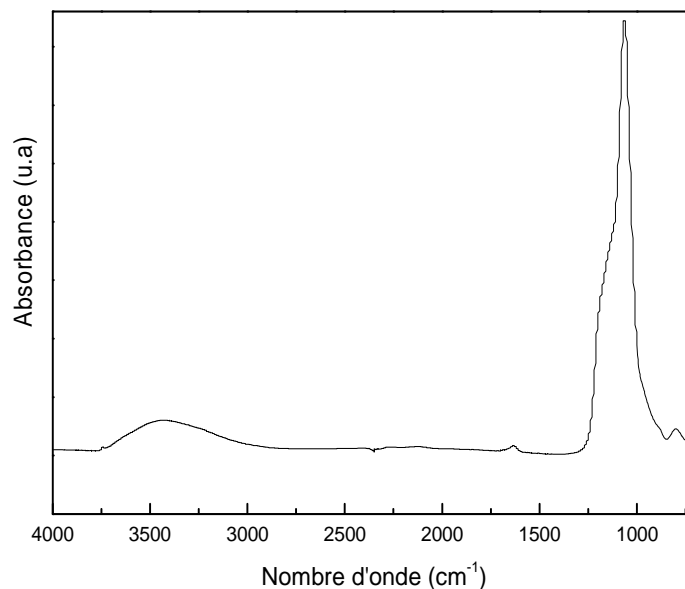


Figure III- 6 : *Spectre FTIR du silicium poreux oxydé.*

Sur ce spectre, il est très clair que les pics due aux vibrations des liaisons Si-H_x disparaissent et laisse apparaitre une large bande entre 2940 et 3670cm⁻¹ attribuable à la vibration d'élongation des liaisons O-H et SiO-H.

Une autre bande de vibration importante de la liaison Si-O contenant la vibration d'élongation dumode symétrique et antisymétrique de la liaison Si-O-Si est visible à 1073cm⁻¹ et 1169cm⁻¹ respectivement et la vibration d'élongation de SiO₂ à 1069 cm⁻¹. Toutes ces bandes sont bien caractéristiques de l'oxydation du silicium mésoporeux.

III.2.3. Caractérisation par angle de contact

Afin de compléter nos caractérisations sur les surfaces oxydées, nous avons mené des mesures d'angle de contact

Après l'oxydation de la surface du SiP, nous constatons une diminution de la valeur de l'angle de contact de 18° Figure III-7 par rapport à celle obtenue pour le SiP fraîchement préparé (122°). Ceci lui confère un caractère hydrophile ce qui peut être favorable pour réagir avec le milieu extérieur.

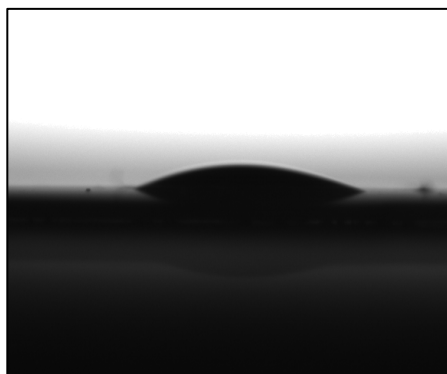


Figure III- 7 : Photographie d'une goutte d'eau déposée à la surface du SiP oxydé.

III.3. Fonctionnalisation des structures hybrides

La fonctionnalisation des surfaces de semi-conducteurs 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, l'épaisseur de la couche, la stabilité des liaisons et la reproductibilité des procédés sont autant de paramètres qui déterminent la performance du capteur.

III.3.1. Etude électrochimique

Le dépôt du polypyrrole sur le silicium mésoporeux a été effectué par voltammétrie cyclique en faisant varier le nombre de cycle afin de varier l'épaisseur du polymère. La méthode électrochimique a été utilisée comme la meilleure méthode de dépôt pour créer un lien covalent entre le silicium mésoporeux et le polypyrrole.

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

Etant donné le fait que l'électropolymérisation du monomère s'effectue par oxydation anodique, le domaine d'étude choisi est situé dans la zone (-1,2V).

Le potentiel est balayé entre deux limites avec une vitesse de balayage de l'ordre de la dizaine de mV.s⁻¹. Cette vitesse est faible car on doit être proche de l'équilibre thermodynamique. Elle permet de déterminer le potentiel d'oxydation du monomère et de former des films très homogènes.

La courbe de voltammétrie cyclique est enregistrée dans une solution 0,01M de pyrrole et 0,1M en C₁₆H₃₆BF₄N sur le SiP oxydé, dans une gamme de potentiel allant de -1 à 2V(Ag/AgCl), à une vitesse de balayage de 100mV/s est représentée dans la Figure III-8

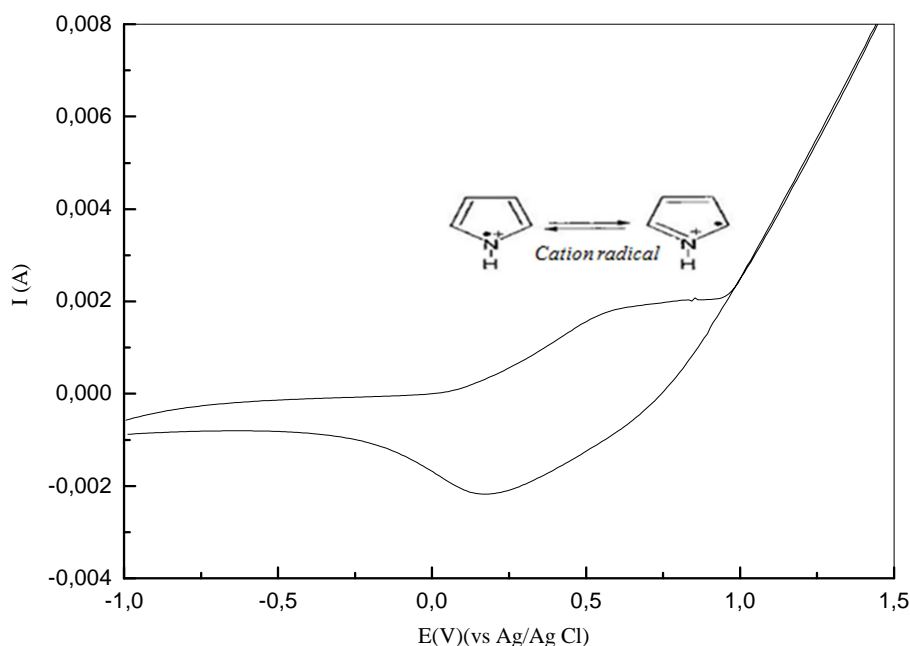


Figure III- 8 : Courbe de voltammétrie cyclique du pyrrole 0,01M et 0,1M en $C_{16}H_{36}BF_4N$ dans l'acétonitrile sur le silicium mésoporeux oxydé, à $v = 100mV/s$.

Dès le 1^{er} cycle de balayage un changement de couleur de la surface du silicium mésoporeux oxydé ; une couleur grise (bleu nuit) est observée.

Ainsi, comme le montre la courbe, nous constatons lors du balayage de potentiel positif un pic anodique à 0,6V vs (Ag/AgCl), qui est caractéristique de l'oxydation du monomère en son radical cation qui conduit à la formation d'une couche de polypyrrole.

Par contre, lors du balayage retour, nous constatons un épaulement situé à 0,18 V/Vs(Ag/Ag Cl) relatif à la réduction du polymère formé .

Au cours de l'enregistrement successif des voltammétrie cyclique (9 cycles) 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 et la croissance du polypyrrole à la surface du silicium mésoporeux oxydé.

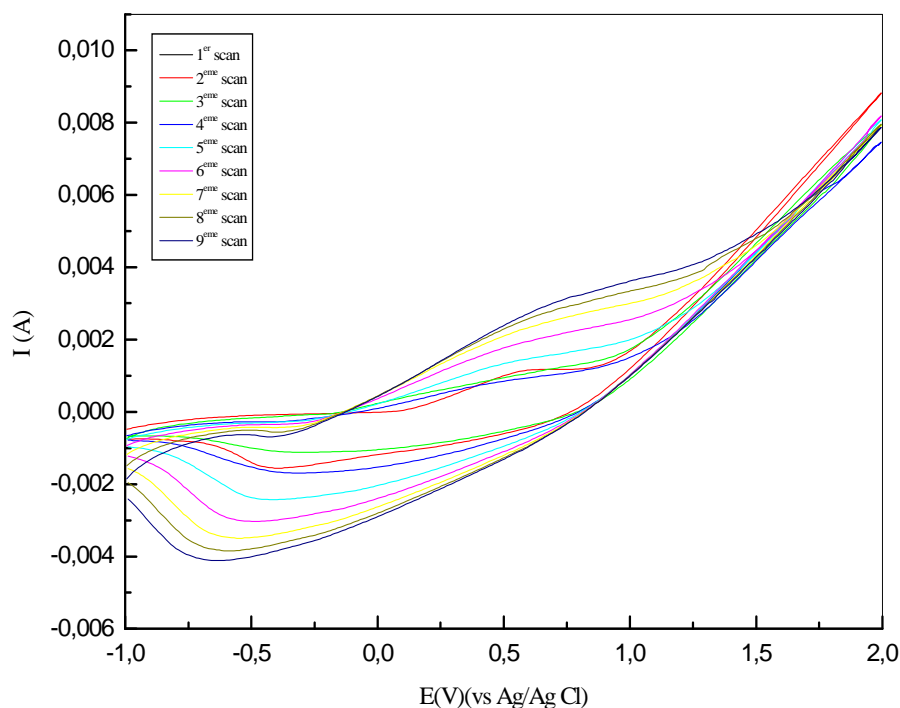


Figure III-9 : *Electropolymérisation du PPy par des balayages répétitifs (9cycles) sur du silicium mésoporeux oxydé, dans l'acétonitrile, à $v = 50\text{mV/s}$.*

III.3.2.1. 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, 20, 50 et 100 mV/s.

Les courbes de CV obtenues sont présentées dans la Figure III-10. 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.

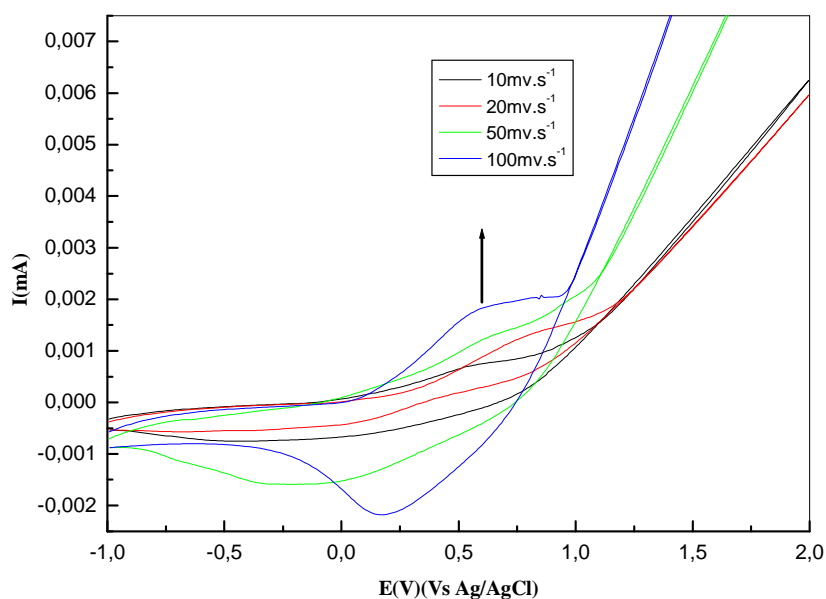


Figure III-10 : Courbes de greffage du PPy sur le SiP oxydé à différentes vitesses de balayage.

III.3.2.2. Caractérisation par MEB

La Figure III-1.a présente la morphologie de la surface d'une structure hybride silicium mésoporeux oxydé / polypyrrole obtenu par le dépôt de trois cyclovoltammètre.

Sur cette image, le dépôt révèle un aspect régulier avec la formation de bouquets sous forme de «choux fleurs» typique à celles obtenues dans des études préalables [58].

Dans les travaux de Fakhry et Co, des morphologies similaires ont été observées lors de la synthèse électrochimique du polypyrrole pour la réalisation de biocapteurs [58].

Un grossissement supérieur allant jusqu'à $2\mu\text{m}$ Figure III-11.b, montre clairement la croissance du polymère à la surface en formant un amas de petits bouquets.

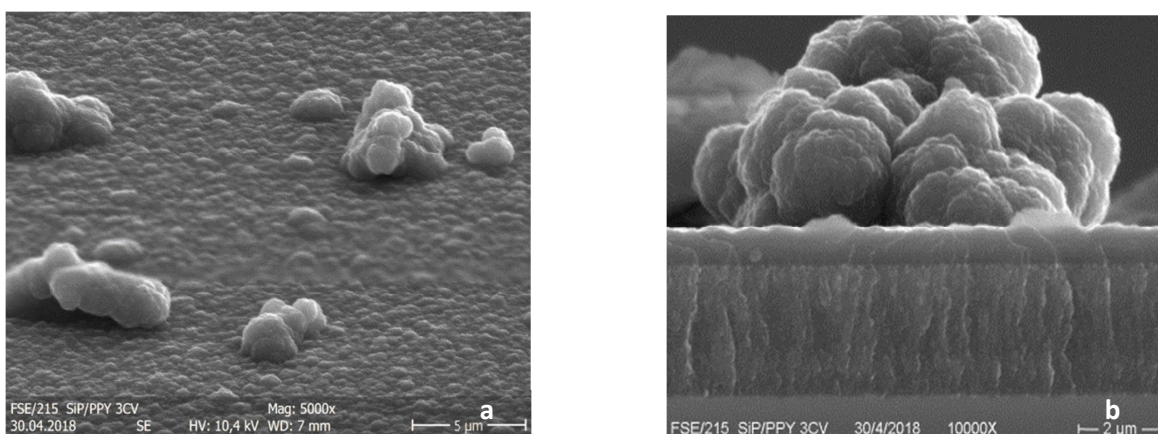


Figure III-11.a : Observation au MEB d'une structure hybride silicium mésoporeux oxydé / polypyrrole obtenu par le dépôt de trois cyclovoltammètre.

- a) La morphologie de la surface.
- b) La morphologie de la surface et une coupe transversale de l'échantillon.

A partir de la coupe transversale du même échantillon Figure III-12, nous pouvons distinguer clairement la couche du PPy déposé à la surface de la couche poreuse. La couche est uniforme avec une épaisseur de $1\mu\text{m}$.

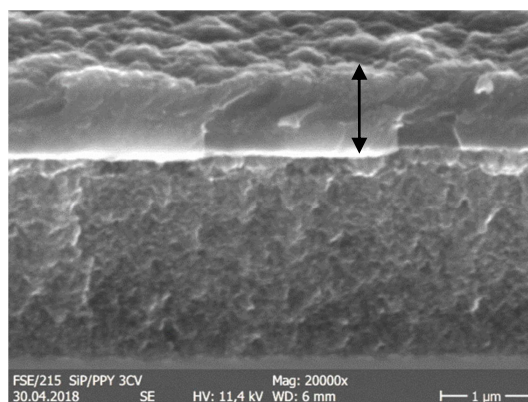


Figure III-11.b : Observation au MEB de la coupe transversale structure hybride silicium mésoporeux oxydé / polypyrrole obtenu par le dépôt de trois cyclovoltammètre.

De la même manière, nous avons procédé à la caractérisation au MEB d'une structure silicium mésoporeux oxydé / polypyrrole obtenu par le dépôt de cinq cyclovoltammètre tel qu'il est montré dans la Figure III-12.

Celle-ci, nous a permis d'observer la présence de plusieurs couches de polypyrrole à la surface qui se termine par des bouquets de fleurs. Le nombre de cycles utilisés lors de l'électrodeposition joue un rôle très important sur l'épaisseur de la couche de polymère déposé.

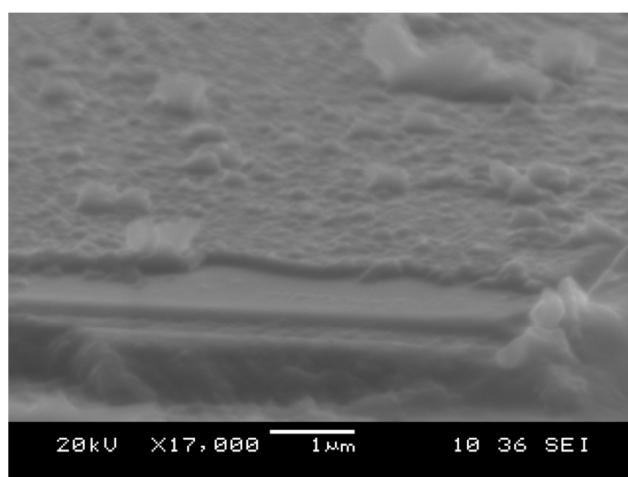


Figure III-12 : Observation au MEB d'une structure hybride silicium mésoporeux oxydé / polypyrrole obtenu par le dépôt de cinq cyclovoltammètre.

III.3.2.3. Caractérisation par mesure d'angle de contact :

Afin d'étudier les propriétés physico-chimiques du silicium mésoporeux avant et après greffage du polypyrrole, nous avons mené des mesures d'angle de contact établies par la technique de la goutte déposée.

La Figure III-13 présente la photographie de 3 μ L 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-13 : Photographie d'une goutte d'eau déposée à la surface des structures hybrides SiP oxydé / polypyrrole.

III.3.2.4. Caractérisation par spectroscopie FTIR

D'après le spectre infrarouge la structure SiP oxydé/polypyrrole greffé électrochimiquement à partir de 4 cycles voltamétriques Figure III-21, différentes liaisons chimiques sont visibles caractéristique du polypyrrole. Les premières regroupées dans la région (2800-3000 cm^{-1}), permettent de conclure sur un éventuel changement de la structure chimique de la surface oxydée.

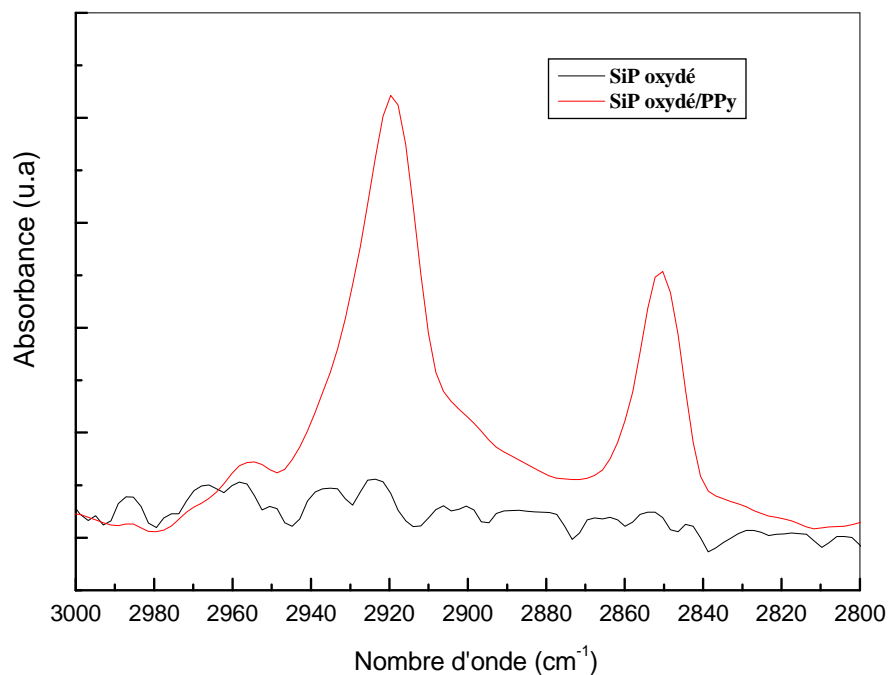


Figure III-14 : *Spectre FTIR du SiP oxydé après greffage du polypyrrole dans la région (2800-3000 cm^{-1}).*

Nous observons, sur le spectre du silicium poreux oxydé après dépôt de polypyrrole l'apparition de deux pics relatifs aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison C-H des groupements CH_2 , localisés à 2920 cm^{-1} et 2877 cm^{-1} [59]. Ceci est une évidence de l'existence du polypyrrole à la surface de l'échantillon SiP oxydé.

La deuxième partie du spectre infrarouge se trouve entre 700 et 1700 cm^{-1} Figure III-14. Cette partie correspond en majorité à l'empreinte du polymère étudié, le polypyrrole. Un bilan des bandes visibles en infrarouge, des liaisons carbonyles, est donné dans le Tableau suivant :

Tableau III-1 : Liaisons chimiques visibles en infrarouge dans la gamme de longueur d'onde 990-1480 cm^{-1}

Longueur d'onde (cm-1)	Vibrations	Environnement
1545	C=C (élongation ν)	Cycle aromatique du PPy
1480	C-H (cisaillement δ)	CH ₂ du PPy
1395	C-H(cisaillement asymétrique δ_{as})	
1365	C-H (cisaillement symétrique δ_s)	
1240-1270	C-H (cisaillement δ)	
990	C-C (cisaillement δ)	C-CH ₂ du PPy

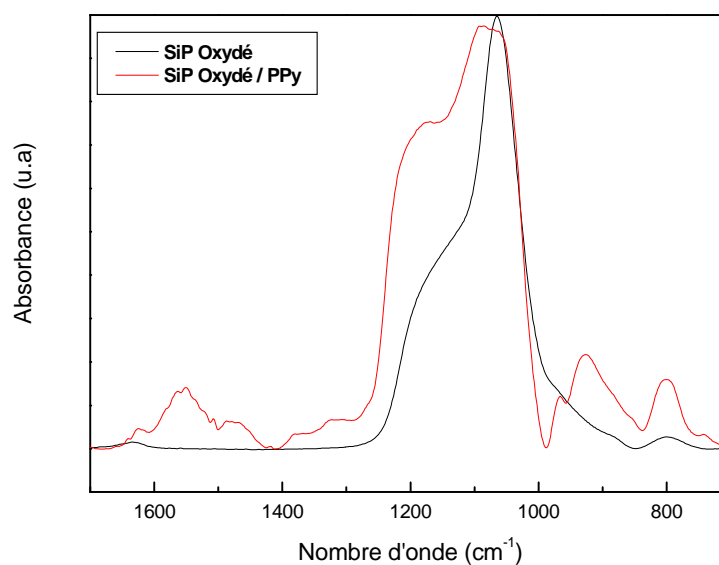


Figure III-15 : Spectre FTIR du SiP oxydé après greffage du polypyrrole dans la région (700-1700 cm^{-1}).

De plus d'autres pics très importants à la modification de la surface sont distingués :

- Un pic apparait à 1290 cm^{-1} caractéristique de la liaison Si-O-C confirmant ainsi la présence d'une liaison covalente entre le PPy et notre substrat à savoir le silicium poreux oxydé.

- Un petit pic autour de 1623 cm^{-1} , correspondant à la vibration de déformation en mode cisaillement de la liaison N-H [60]- Les pics des vibrations du cycle aromatique du polypyrrole apparaissent autour de $1630, 1615, 1542, 1496\text{ cm}^{-1}$.

- Un pic à 1093 attribué aux vibrations d'élongation symétriques des liaisons C-O-C.

- Un petit pic autour de 795 cm^{-1} , correspondant à la vibration de déformation mode rotation de la liaison N-H.

- Un pic à 1140 cm^{-1} , correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C-N.

- Un pic à 968 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation du cycle aromatique.

III.4.Application des structures hybrides SiP oxydé/PPy comme capteurs de gaz:

Dans cette partie du travail, nous allons étudier l'influence de l'épaisseur de la couche sensible (le polypyrrole) sur la détection du gaz (le CO_2).

Le principe de la réaction de gaz sur une structure hybride est basé sur des réactions d'oxydation et de réduction entre les molécules de gaz et la couche sensible du matériau conduisant à la variation de la résistance électrique du matériau.

Plusieurs dépôts ont été réalisés en faisant varier le nombre de cyclovoltammogramme allant de 1, 3, 4, 5 et 9 cycles. .

III.4.1.Caractérisations électriques des structures SiP oxydé/PPy :

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

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

La caractérisation I(V) est la principale caractéristique du capteur. Son allure permet de se renseigner sur l'efficacité de la structure. Ces mesures électriques ont été menées sous différents environnements gazeux sous vide et exposé au CO_2 , afin d'évaluer la réponse des structures SiP oxydé/PPy.

Selon la littérature, il a été montré qu'une couche d'oxyde pourrait augmenter la sensibilité et la stabilité de la structure [61].

La Figure III-16 représente la courbe courant-tension de la structure hybride SiP oxydé/ PPy obtenu durant l'électrodéposition du polypyrrole par cyvoltammétrie pendant 3cycles.

Nous remarquons une augmentation exponentielle instantanée du courant après exposition au gaz. Ce qui confirme la sensibilité du PPy au gaz. De plus, après 30 et 60 secondes d'autres mesures ont été effectuées. Nous distinguons une variation minimale de la courbe ce qui peut être expliqué par la pénétration du gaz dans les chaînes polymériques.

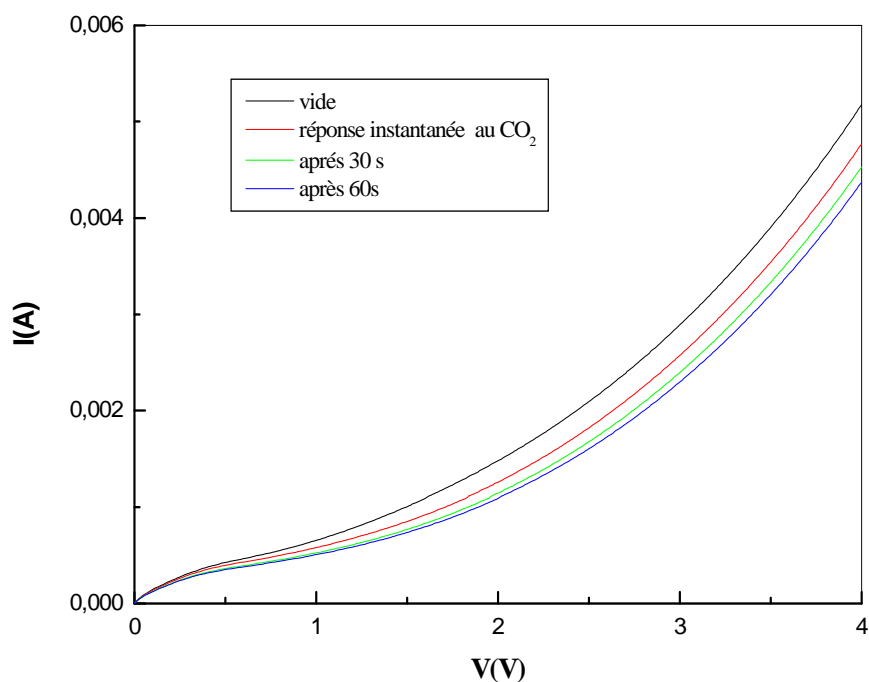


Figure III-16 : Caractérisation $I(V)$ de la structure SiP oxydé/PPy (3cycles)

La Figure III-17 représente la courbe courant-tension de la structure hybride SiP oxydé/ PPy obtenu durant l'électrodéposition du polypyrrole par cyvoltammétrie pendant 4cycles.

Nous observons une grande variation de courant, ceci est due au changement de l'état de surface (adsorption le maximum de gaz CO_2).

Nous pouvons déduire qu'à partir de 60 secondes la réponse du capteur peut atteindre son amplitude maximale lorsqu'il est exposé au gaz.

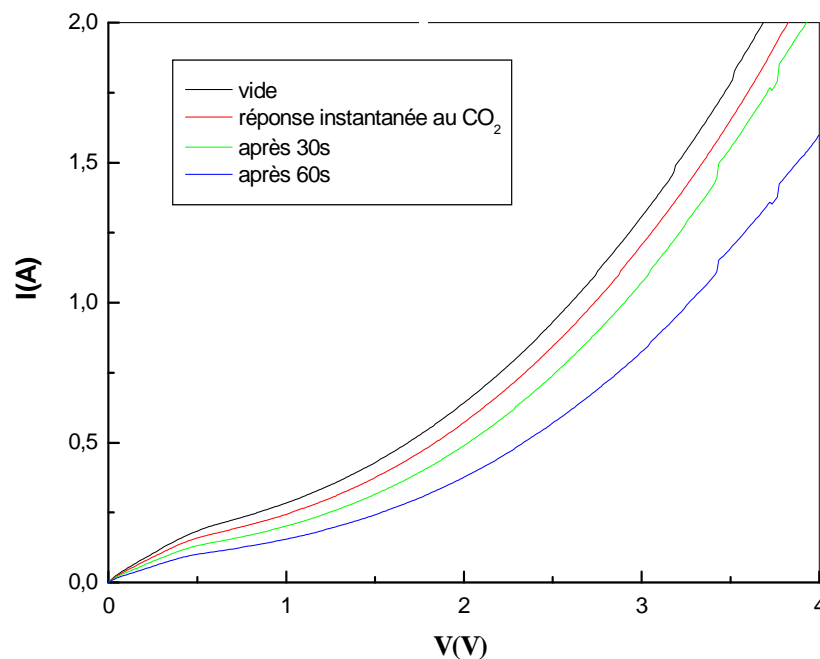


Figure III-17 : Caractérisation $I(V)$ de la structure SiPoxyd/PPy (4cycles)

Dans ce cas, nous pouvons supposer que l'épaisseur de cette couche et 60secondes sont deux conditions favorables pour autoriser le gaz à diffuser à travers le matériau. La surface spécifique de contact entre le gaz et la couche sensible est très largement augmentée. Les effets de surface sont donc majorés ce qui accroît la sensibilité

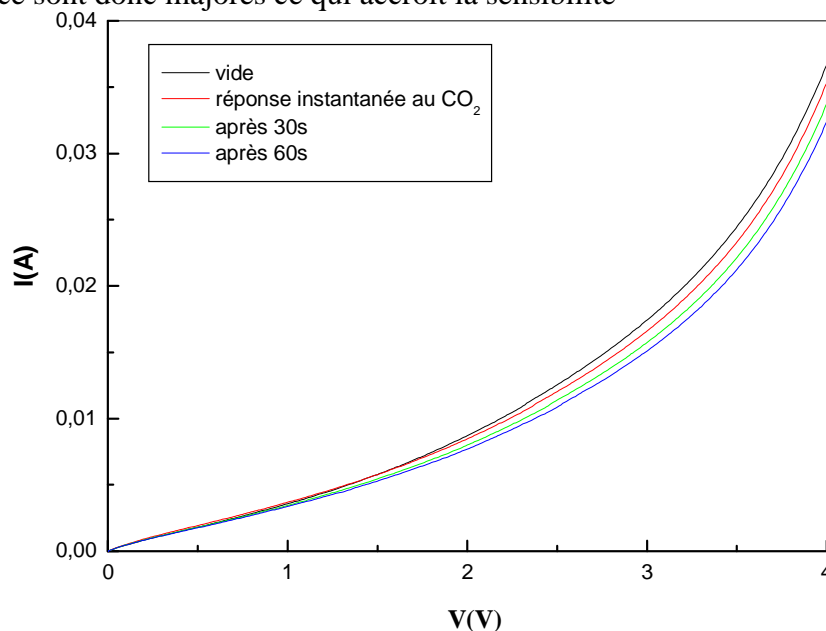


Figure III-18 : Caractérisation $I(V)$ de la structure SiPoxyd/PPy (5cycles)

La Figure III-18 montre la courbe courant-tension de la structure hybride SiP oxydé/PPy obtenu durant l'électrodéposition du polypyrrole par cyvoltammétrie pendant 5 cycles.

Nous observons un faible changement de l'intensité du courant quasi instantanée au contact de la surface SiP oxydé/PPy avec le dioxyde de carbone. En mesurant la $I(v)$ après 30 et 60 secondes, une variation de la courbe est constatée. Toutefois, elle n'est pas très significative pour ces deux temps qui sont essentiellement dû à l'encombrement stérique des sites actifs du polymère.

La Figure III-19 illustre la courbe courant-tension de la structure hybride SiP oxydé/PPy obtenu durant l'électrodéposition du polypyrrole par cyvoltammétrie pendant 9cycles.

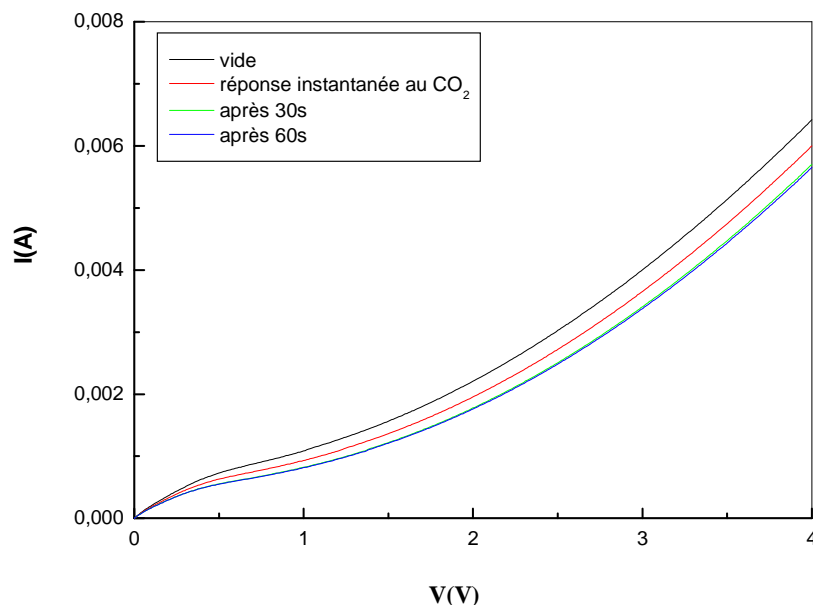


Figure III-19 : Caractérisation $I(V)$ de la structure SiP oxydé/PPy (9cycles)

Dans le cas de cette épaisseur, qui concerne un dépôt du PPy par voltammétrie cyclique (9cycles), un net changement est observé lorsque la structure est exposée au gaz. Au-delà, de 30 secondes aucune variation n'est détectée qui peut être due à la saturation de la couche sensible.

Conclusion

La conclusion

Nous avons abordé, dans le présent mémoire, l'étude de la structure hybride silicium mésoporeux oxydé / polypyrrole (SiP oxydé/ PPy), choisi pour élaborer capteur de polluant atmosphérique.

Lors de ce travail pour la modification de surface, notre choix a été porté sur l'électrodéposition par voltammétrie cyclique du polypyrrole sur du silicium poreux oxydé. Les résultats expérimentaux, ont montré que les performances des capteurs sont liées à la quantité et la qualité du film polymérique déposé à la surface du silicium poreux oxydé qui dépend fortement de la vitesse de balayage et la nature du milieu électrolytique. Les performances de ce capteur ont été évaluées dans une chambre d'exposition disposée dans une enceinte où la température, l'humidité relative et la concentration en gaz sont contrôlées.

Nous avons aussi montré par MEB la bonne adhérence du film de PPy sur le substrat. L'analyse du dépôt par FT-IR et SIMS confirme la présence du polymère.

Les structures hybrides SiP oxydé/PPy réalisées ont été utilisées comme capteurs de CO₂. Les résultats montrent clairement que les structures peuvent être utilisées comme détecteurs de dioxyde de carbone grâce à une bonne sensibilité de l'ordre du ppm et des temps de réponse instantanés.

Ces résultats sont très prometteurs pour un capteur de gaz à base de silicium poreux oxydé et de polypyrrole fonctionnant à température ambiante. Il est à remarquer que la surface sensible du capteur ne fait que quelques millimètres carrés.

Aussi, ce travail a démontré l'influence de l'épaisseur de la couche sensible sur la détection.

A l'issue de ce travail et pour le compléter, il serait intéressant dans le cadre des perspectives d'étudier le problème d'irréversibilité (durée de vie limitée) et les performances au cours du temps.

Référence bibliographique

Références Bibliographiques :

- [1] C. Philippe, Analyse de la pollution atmosphérique aux échelles locale et régionale. Modélisation spatiale et temporelle à l'aide d'une méthode de scénarii épisodiques, Thèse de Doctorat, Physique, Energétique, Université de Rouen (2004).
- [2] M. F. Bergamini, D. P. Santos, M. V. B. Zanoni, Electrochemical behavior and voltammetric determination of pyrazinamide using a poly-histidine modified electrode, *J. f Electroanal. Chem.*, V. 690, 47–52 (2013).
- [3] T. SiZUN, effet de l'humidité sur la réponse à l'ammoniac de capteurs à base de matériaux moléculaires, Thèse de Doctorat, Sciences des Matériaux, Chimie Physique, Université de Bourgogne (2012).
- [4] P. Nicolay, les capteurs à ondes élastiques de surface. Applications pour la mesure des basses pressions et hautes températures, Thèse de Doctorat, Physiques des Microsystèmes, Université Henri Poincaré, Nancy (2007).
- [5] P. Menini, Du capteur de gaz à oxydes métalliques vers les nez électroniques sans fil, Habilitation A Diriger Des Recherches, Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du C.N.R.S., Université Paul Sabatier de Toulouse (2011).
- [6] E. Ngaboyamahina, Synthèse et caractérisation électrochimiques de structures TiO₂ nanotubulaire/polymères conducteurs, Thèse de Doctorat, génie des procédés et technologies avancées, Université Pierre et Marie Curie (2014).
- [7] A.R. Zanganeh, M.K. Amini, Polypyrrole-modified electrodes with induced recognition sites for potentiometric and voltammetric detection of copper (II) ion, *Sensors and Actuators B*, 135, 358–365(2008).
- [8] Y. Tian , Y. Wu , L. Huang, F. Yang, Comparative investigation on electroreduction of Cu(II) using polypyrrole electrode and stainless steel electrode, *J. Appl. Electrochem.*, DOI 10.1007/s10800-009-0013-1(2009).
- [9] F. J. Ramirez-Fernandez, W. J. Salcedo, E. Galeazzo, H. E. M. Peres, P.Hidalgo, N. Peixoto, and J. C. Rubim, Integrated sensors and microsystems for biological and environmental applications, *phys. stat. sol. (c)* 1, N. S2 (2004).
- [10] P. J. Molinoa, G. G. Wallacea, T. W. Hanks, Hydrophobic conducting polymer films from post deposition thiol exposure, *Synthetic Metals* 162, 1464 (2012).
- [11] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie. and Guillaume Sabouraud, The mechanisms of pyrrole electropolymerization, *Chem. Soc. Rev.*, 29, 283, (2000).
- [12] OuahidaBoubekka synthèse et caractérisation de matériaux hybrides organique - inorganique .présente pour obtenir le diplôme de doctorat en sciences en physique le 2011.

- [13] J. Douce, J. P. Boilot, J. Biteau, L. Scodellaro et A. Jimenez, *Thin Solid Films* 466 (2004) 122.
- [14] M. A. Robertson, R. A. Rudkin, D. Parsonage et A. Atkinson, *J. Sol–Gel Sci. Technol.*, 26 (2003) 291.
- [15] Ouissem TRABELSI Etude des matériaux hybrides organique inorganique élaborés par le procédé sol gel pour obtenir le grade de docteur de l'université spécialité : physique chimique des matériaux
- [16] S. Poujouly IUT CACHAN / Module2-Capteurs : Capteurs – présentation
- [17] Boutamine Meriem ETUDE ET CARACTERISATION D'UN CAPTEUR CHIMIQUE A BASE DE COUCHES MINCES Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat 3^{ème} cycle LMD en 2014
- [18] ZANE Fawzi Modification de la surface de semi-conducteurs par le polypyrrole: Application pour la détection de polluants POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
- [19] J. J. Mareš, J. Krištofik and E. Hulicius. Influence of humidity on transport in porous silicon. *Thin Solid Films*, (1995), 255,272.
- [20] K. Watanabe, T. Okada, I. Choe and Y. Sato. Organic vapour sensitivity in a porous silicon device. *Sensors and Actuators*, (1996), 33,194.
- [21] P. G. Han, H. Wong, M. C. Poon, N. Wang. Porous Polycrystalline silicon conductivity sensor. *J. Vacuum Sci. & Technology*, (1991), 4,1832-1835.
- [22] <https://openclassrooms.com> > Cours > *L'électronique de zéro*
- [23] Sabrina SAM Complexes bioinorganiques de silicium poreux fonctionnalisés avec des métaux de transition Présentée pour l'obtention du grade de DOCTORAT en 2011
- [24] www.polytech-lille.fr/new.php
- [25] <https://www.actu-environnement.com>
- [26] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. Edition John Wiley and Sons, New York, (1981).
- [27] MRAHMOUN Ilhem Soutiendra publiquement un mémoire de Magister intitulé Réalisation et caractérisation de Silicium poreux pour des applications optoélectroniques Le 2009.
- [28] CANHAM L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical et chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 57, pp. 1046-1048.

- [29] Mithr., COLLINS S.D. Porous silicon formation mechanisms. J.A.P., 1992, 71, 8, pp. R1-R7
- [30] A. J. Attias. Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques. Techniques de l'ingénieur, E1862,(2002).
- [31] Thönissen M., Berger M.G., Arens-Fischer R., Glück O., Krüger M., Lüth H. Illumination- assisted formation of porous silicon, Thin Solid Films, 1996, Vol 276, 21-24.
- [32] Arnaud PORCHER Ingénieur INSA Toulouse Pour obtenir Le grade de docteur Silicium poreux pour capteurs et MEMS résonants intégrés 2009.
- [33] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Macdiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger. J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1977, 16, 578-580.
- [34] A.J. Heeger, A.G. Macdiarmid, H. Shirakawa. For the discovery and development of conductive polymers. The Nobel Prize in Chemistry, 2000. H. Shirakawa The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture) Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40 (14), 2574-2580. A.G. Macdiarmid "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture) Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40 (14), 2581-2590. A.J. Heeger Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture) Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40 (14), 2591-2611.
- [35] A. J. Attias. Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques. Techniques de l'ingénieur, E1862,(2002).
- [36] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 6^e Ed.; Wiley Inc., New York., (1986).
- [37] Docteur Laurent poupon étude des mécanisme de conductivité électrique dans le dioxyde d'étain polycristaline en relation avec les défauts ponctuels pour en 1998 .
- [38] Ouahida BOUBEKKA Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides « Organique-inorganique » Présentée pour Obtenir le Diplôme de Doctorat En Sciences En Physique Soutenue le 2011
- [39] Mr. BENALI Ahmed pour l'obtention du magister en génie des polymères option génie chimie des polymère thème synthèse et caractérisation du polypyrrole , application comme primaire 2009 .
- [40] B. Wehrle, H. H. Limbach, J. Mortensen, J. Heinz. Study of the structure of polypyrrole. Synthetic Metals, (1990), 38, 293-298.
- [41] M.G. Kanatzidis. Conductive Polymer. Chemical and Engineering News, (1990), 3, 36.
- [42] Olmedo, L., Houquebiee, P. Antec 1997, 952, 1320
- [43] walkar, J. A ; warren, L. F ; Wtucki, E. F. J. Polym. Sci. part A : Polym. Chem. 1988, 26, 1285

- [44] M.G. Kanatzidis. Conductive Polymer. Chemical and Engineering News, (1990), 3,36.
- [45] Y. Osada, D. E. De Rossi. Macromolecular systems. Polymer Sensors and Actuators, (1999), 23,323-343.
- [46] Mémoire de master Présenté par MEGHERBI ,FaridaTAHANOUT Lamia. Structures hybrides pour électrode de détection de polluants organiques, 2015
- [47] Ali Maziz Microactionneurs à base de polymère conducteur électronique : vers l'intégration aux microsystèmes par de nouveaux procédés d'élaboration.
- [48] Yeouna Madaoui pour l'obtention du diplôme de magister option chimie des polymères intitulé synthèses et caractérisation des polymères conducteurs composite polypyrrole / Maghnite
- [49] S .Sdiki, P .Schottland, N. Brodie and G. Sabouraud; chem.L.Soc.Rev.2000,29(5) 283-293
- [50] SAMIA BELHOUSSE Greffage du polythiophène et du poly(3-héxylthiophène) sur la surface du silicium poreux. Application: capteur de gaz. 2009
- [51] Cycle / G. J. Lee, S. H. J. Lee, Crystallization of Oriented Isotactic Polypropylene (iPP) in the Presence of in situ Poly(ethylene terephthalate) (PET) Microfibrils, Appl Poly Sci, 84, 2583,(2002).
- [52] tighilt fatma zohra mémoire de doctorat intitulé synthèse et greffage de polymères sur la semi-conductrice application dans le domaine de l'environnement 2013.
- [53] briteguard.com
- [54] www.archiologie.qc.ca
- [55] la science pour tous. Café-sciences. Org
- [56] O. M. R. Chyan*, J.Wu, J. Ji.Chen, Comparative Studies of Hydrogen Termination on Single-Crystal Silicon Surfaces by FT-IR and Contact-Angle Measurements, Appl. Spectroscopy, V.51, I.12, (1997), 1905-1909
- [57] k.KHALDI ,L'immobilisation d'Acétylcholinestérase sur Silicium/ Silicium poreux fonctionnalisé : Application à la Réalisation de biocapteurs
Ampérométriques pour la détection des substances, thèse de doctorat en physique, (2016), université ABOU-BEKR BELKAID, Tlemcen.
- [58] Anis raouf mehdi Elaboration et caractérisation de structures hybrides pour l'environnement pour un diplôme d'ingénieur d'état en génie de l'environnement en 2015.
- [59] F. A. Harraz. Electrochemical Polymerization of Pyrrole into Nanostructured p-Type Porous Silicon. Journal of The Electrochemical Society, (2006), 153, 349-356. F. A. Harraz.

Electrochemical Polymerisation of Pyrrole into Nanostructured p-Type Porous Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, (2006), 153, 349-356.

[60] M. Rocchia, E. Garrone, F. Geobaldo, L. Boarino, and M. J. Sailor. Sensing CO₂ in a Chemically Modified Porous Silicon Film. *Phys. Stat. Sol.*, (2003), 197, 365– 369).

[61] S. Belhousse, R. Boukherroub, S. Szunerits, N. Gabouze, A. Keffous, S. Sama and A. Benabourab. Electrochemical grafting of poly(3-hexylthiophene) on porous silicon for gas sensing. *Surf. Interface Anal.*, (2010), 42, 1041–1045.

RÉSUMÉ :

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

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

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

Enfin, nous avons mené une série de caractérisations électriques afin d'étudier la réponse des structures réalisées au contact du dioxyde de carbone

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

ABSTRACT:

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

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

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

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

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

ملخص:

هذا العمل هو تطوير جهاز استشعار للغاز مكون من السليكون المسامي ناقلة للكهرباء والذي حصل عليه بالزرع التكافئي والتحقيق حول رده في بيئات مختلفة.

في البداية ، اهتمنا بتشكيل الطبقات المسامية النانومترية عن طريق العلاج الكهروكيميائي في محلول حمض الهيدروفلوريك يليه الزرع الكهروكيميائي للمتعدد البيروول على سطح السليكون المسامي .

خصصت الخطوة التالية لوصف الواجهات المختلفة باستعمال تقنيات مثل الأشعة تحت الحمراء بمحولة فورييه (FT-IR) ، المجهر الإلكتروني (SEM).

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

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