

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences

Département de Chimie

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie physique des polymères

REVÊTEMENT DU SILICIUM POREUX PAR LA POLYANILINE POUR LA
STABILISATION DE LA PHOTOLUMINESCENCE

Par

Nawel CHIBOUB

devant le jury composé de:

Mr. Ferdjani Kais	Professeur, U.S.D, Blida	Président
Mr. Khélifa Abdellah	Professeur, U.S.D, Blida	Examineur
Mme. Djebbar Safia	Professeure, U.S.T.H.B, Alger	Examinatrice
Mr. Keffous Aissa	Directeur de recherche, U.D.T.S, Alger	Examineur
Mr. Gabouze Nouredine	Directeur de recherche, U.D.T.S, Alger	Co-directeur
Mr. Moulay Saâd	Professeur, U.S.D.B, de Blida	Directeur

Soutenue le 19 Décembre 2012

RÉSUMÉ

Dans ce travail, nous avons modifié le silicium poreux par la polyaniline dans le but de stabiliser sa photoluminescence. Le silicium poreux a été réalisé par anodisation électrochimique dans une solution contenant de l'acide fluorhydrique. Dans un premier temps, la PANi a été synthétisée par polymérisation oxydative à basse température, par la suite elle a été déposée sur le silicium poreux par différentes techniques de dépôt. Ces dernières ont été utilisées pour différents solvants de polymère à savoir le *m*-crésol, l'acide sulfurique et l'acide nitrique de différentes concentrations. Des dépôts homogènes ont été obtenus en utilisant l'acide nitrique. Par ailleurs, la polyaniline a été greffée sur le SiP hydrogéné et le SiP oxydé, en utilisant des procédés à plusieurs étapes. Sur le SiP hydrogéné, des monocouches organiques à terminaison acide ont été greffées en premier, par la suite une activation de ces groupements a été effectuée et enfin la fixation du monomère a été réalisée via une réaction d'amidation. La polymérisation a été effectuée par deux méthodes, chimique et électrochimique dans un milieu acide. Les analyses IR montrent que la polymérisation n'a pas eu lieu par voie chimique contrairement à la voie électrochimique.

La modification sur le SiP oxydé a été effectuée en premier lieu, par le greffage d'un organosilane (silanisation) ayant des atomes de brome en terminaison, ensuite l'accrochage de l'aniline a été effectuée par une simple réaction de substitution et ce, à différentes températures et différents temps. La polymérisation a été effectuée par voie chimique et électrochimique et a été confirmée par l'analyse XPS. Notons que La voie électrochimique mène aussi au greffage covalent du polymère.

La photoluminescence de composites ainsi élaborés a été étudiée en fonction des molécules greffées, une étude dans le temps et dans des milieux agressifs a été effectuée également. Nous avons constaté que la position et l'intensité de la bande de luminescence dépend clairement des conditions de surface. De plus, les structures hybrides réalisées par greffage présentent une bonne stabilité dans des milieux hostiles, il en résulte des structures au silicium poreux possédant des propriétés photoluminescentes qui ne s'atténuent pas dans le temps.

ملخص

في هذا العمل، أضيفت طبقة ماثرة متعدد الأنيلين للسيليسيوم المسامي من أجل تثبيت تألقه الضوئي الفتوني. أنجز السيليسيوم المسامي عن طريق العلاج الكهروكيميائي في محلول حمض الفلوريك. لقد تم تركيب متعدد الأنيلين بطريقة كيميائية بإستعمال عنصر مؤكسد عند درجة حرارة منخفضة.

من جهة، وضعت طبقة متعدد الأنيلين فوق السيليسيوم المسامي بإستعمال عدة طرق فيزيائية وبإستعمال عدة محاليل مذيية بتركيزات مختلفة، نذكر منها منا كريسول، حمض الكبريت و حمض النتريك. لقد حصلنا على طبقات متجانسة حين استعملنا حمض النتريك مقارنة بالمحاليل الأخرى. من جهة أخرى، تم زرع متعدد الأنيلين في السيليسيوم المسامي عن طريق الزرع التكافئي. حيث تم ذلك فوق السيليسيوم المسامي الهيدروجيني و السيليسيوم المسامي المؤكسد. لقد زرنا أولاً، جزيء بارافيلان ديامين فوق السيليسيوم المسامي الهيدروجيني، وجزيء الأنيلين فوق السيليسيوم المسامي المؤكسد، وفقاً لعملية متعددة المراحل. ثم أجرينا البلمرة بطرق علاج كيميائية وكهروكيميائية، ثم قمنا بوصف المواد المركبة المتحصل عليها بإستعمال عدة تقنيات. أخيراً أجرينا قياسات التألق الضوئي الفتوني للمواد وفقاً للجزيئات المزروعة تكافئياً، في هذا الإطار، أنجزنا كذلك دراسة عن التألق الضوئي الفتوني للمواد خلال مدة زمنية معينة وخلال تعرضهم لأوساط عدوانية.

Abstract:

We report herein on the preparation of polyaniline (PANi)/porous silicon hybrid material. High surface area porous silicon (PSi) substrates were obtained by electrochemical etching of crystalline silicon in HF-based solutions. Aniline-terminated PSi surface was obtained using two chemical grafting strategies: from the H-terminated PSi surface, in a three-steps procedure. First, the undecylenic acid was grafted onto the H-terminated PSi surface by the thermal hydrosilylation. After that, a subsequent chemical conversion of the acid function to NHS ester was achieved by a simple chemical route using N-hydroxysuccinimide (NHS) in the presence of N-ethyl-N'-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride (EDC). Finally, the *p*-phenylene diamine was then coupled to the NHS activated surface through amide bond formation. The resulting surfaces and the course of the reaction leading to aniline terminated porous silicon surface. Finally the polymerization was performed by both chemical and electrochemical methods. The composition, morphology and other physical properties of the resulting PANi/PSi hybrid structure were examined by different characterization methods. The IR analysis showed that the polymerization was carried out only by electrochemical method. The second strategy was done using the oxidized PSi surface also in three-steps procedure, the oxidized surface was obtained by UV/ozone and then reacted with 3-bromopropyltrichlorosilane under an inert atmosphere to yield a brominated PSi surface. Aniline-terminated PSi surface was formed by chemical reaction of the brominated PSi layer with aniline molecules at different temperatures. Finally, the polymerization was performed by chemical method via an oxidative polymerization and electrochemical method. The grafted polyaniline was confirmed by XPS analysis. The photoluminescence measurements of the PANi/PSi hybrid thus performed by both strategies was carried out as a function of time and in hostile environment. We note that the position and the intensity of PL bands depended on the surface state. In addition, the PL of PANi/PSi hybrid structures show that the luminescence is still stable over the time.

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord, notre vénéré Allah, Le tout Puissant, à qui nous devons le tout.

Ce travail de thèse a vu le jour grâce à la collaboration des laboratoires de chimie-physique moléculaire et macromoléculaire de l'université de Blida (USDB), de celui des couches minces et applications de l'Unité de Développement de la Technologie du Silicium (UDTS), du groupe bio-interfaces de l'institut interdisciplinaire (IRI) de Lille (France) ainsi que le laboratoire de Physique de la Matière Condensée (PMC) de l'école polytechnique de Palaiseau(France).

Dans ce contexte je remercie énormément mon directeur de thèse, Mr Saad MOULAY, professeur à l'USDB pour son encadrement dans d'excellentes conditions tout au long de mon travail, pour son soutien, sa patience, sa disponibilité sans oublier ses qualités humaines.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon co-directeur de thèse, Noureddine GABOUZE directeur de recherches à l'UDTS pour la formation scientifique et technique. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus sincère gratitude qu'il m'est particulièrement difficile de condenser en quelques lignes... Je le remercie pour son soutien continu et pour m'avoir mise en avant.

Je suis très sensible à l'honneur que me font les membres du jury en acceptant de juger ce travail. Je remercie vivement Mr Kais FERJANI Professeur à l'USDB d'accepter de présider le jury.

Mes remerciements vont également à Madame Safia DJEBBAR Professeure à l'USTHB, Mr Abdellah KHELIFA Professeur à l'USDB et Mr Aissa KEFFOUS Directeur de recherches à l'UDTS pour l'intérêt porté à ce travail en prenant part au jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement Rabah BOUKHERROUB Directeur de recherche à l'IRI, qui a participé activement à la réalisation de ce travail et a initié véritablement l'esprit de ce projet. Mes remerciements vont également à Mme Sabine SZUNERITS pour l'aide qu'elle m'a apporté et toute l'équipe du groupe bio-interfaces.

Je tiens à remercier l'équipe PMC de Palaiseau, particulièrement, Mr François OZANAM, Directeur du laboratoire, qui a mis à ma disposition tous les moyens nécessaires, les mesures de photoluminescence ne pouvaient être effectuées sans l'aide précieuse de Mr Ionel SOLOMON qui m'a initié à utiliser son dispositif, qu'il trouve ici mes sincères remerciements. Ma gratitude va aux membres du groupe « électrochimie et couches minces » du laboratoire PMC, Mr Jean-Noël Chazalviel, pour sa disponibilité et sa gentillesse, Mme Anne-Chantal GOUGET-LAEMMEL, Mme Anne MORAILLON et Larbi TOUAHIR pour leur aide.

Que Mr Messaoud BOUMAOUR, Directeur de l'Unité de Développement de la Technologie du Silicium (UDTS), trouve ici toute ma reconnaissance pour m'avoir facilité les tâches afin d'avoir mes stages scientifiques dans le cadre du projet CMEP.

Je tiens à signaler que la première partie de ce travail ne pouvait être réalisée sans l'aide précieuse de Melle Nacéra NAAR et Mr Saad LAMOURI de l'école militaire de Bordj el Bahri, qui m'ont fait connaître le monde de la polyaniline, qu'ils trouvent ici l'expression de ma plus sincère gratitude.

Mes vifs remerciements vont à mon équipe, et tout particulièrement à notre chef Sabrina SAM pour son aide précieuse, pour les discussions fructueuses, ainsi que pour sa gentillesse et sa disponibilité. Je remercie tendrement Karima BELDJILALI,

Samia BELHOUSSE, Fatma-zohra TIGHILT, BOURENANE Karima et Lasmi Kahina qui m'ont souvent soutenues et encouragée on créant une bonne ambiance de travail.

Je remercie Mme Yasmine BELAROUSSI et Mr Amar MANSERI pour Les analyses au Microscope électronique à balayage. Et Mr Youcef BELKACEM pour les analyses au SIMS.

Les membres de l'équipe CMA 11 Nihad FORTAS, Malika BEROUAKEN, Chafia YADDADENE, Katia CHEBOUT, Hocine CHERAGA et les membres de l'équipe CMA 13, Yahia OUADAH, Lamia TALBI, Assia BOUKEZZATA, Hamid MENARI et les doctorantes, particulièrement Nabila ZOUADI, Souad OUIR, Hanane Lachenani et Nadjet BENZEKKOUR, sont a remercier pour avoir toujours su créer une bonne ambiance au travail.

J'en arrive à mes collègues de travail. Je souhaite remercier toutes les personnes qui sont intervenues de manière directe ou non pendant ce travail et plus particulièrement, Mouna Hécini, Samia TEBBAL, Asma BOUEZTINE, Baya PALAHOUANE, Hanane MOUDIR, Fethi MOUSSA et Ali SAIBI.

Je remercie chaleureusement mes collègues du laboratoire de chimie-physique moléculaire et macromoléculaire du département de chimie, particulièrement Hafidha, Zakia, Sounila, Ibtissem, Fethia, Hassiba, Meriem, Nadia et Houda

Enfin, je terminerai en remerciant mes proches: mes parents, ma famille, ma belle famille, mes amies Fella, Fatouma, pour leur soutien et leur affection, et tout particulièrement mon mari pour tout ce qu'il m'a apporte au quotidien.

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE ET CONTEXTE 5

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. SEMICONDUCTEURS ET SILICIUM POREUX 8

1.1. Semiconducteurs 9

1.2. Formation du Silicium poreux 11

1.3. Caractéristiques du silicium poreux 14

1.4. Paramètres influençant la formation de silicium poreux 16

1.5. Applications 18

2. POLYMERES CONDUCTEURS ET POLYANILINE 20

2.1. Polymères conducteurs 21

2.2. La Polyaniline 25

2.3. Applications 30

3. FONCTIONNALISATION DU SILICIUM ET SILICIUM POREUX 34

3.1. Méthodes de dépôt sur silicium et silicium poreux 35

3.2. Les méthodes de greffages covalents de groupements organiques sur la surface de silicium et silicium poreux 41

4. PHOTOLUMINESCENCE 46

4.1. Rappels théoriques 47

4.2. Particularités du silicium poreux 48

4.3. Modèles de luminescence 50

ETUDE EXPERIMENTALE

1. FORMATION DU SILICIUM POREUX 54

1.1. Formation du silicium poreux	55
1.2. Caractérisation du silicium poreux	56
1.3. Conclusion	58
2. SYNTHÈSE DE LA POLYANILINE ET DÉPÔT SUR SILICIUM POREUX	59
2.1 Synthèse de la polyaniline	60
2.2 Caractérisation de la polyaniline	65
2.3 Dépôt de la polyaniline sur silicium poreux	71
2.4 Conclusion	91
3. GREFFAGE DE LA POLYANILINE SUR SILICIUM POREUX	92
3.1. Greffage du <i>p</i> -phénylène diamine sur silicium poreux hydrogéné	93
3.2. Polymérisation	113
3.3. Conclusion	124
3.4. Greffage de l'aniline sur silicium poreux oxydé	125
3.5. Polymérisation	137
3.6. Conclusion	151
4. PHOTOLUMINESCENCE DU SILICIUM POREUX MODIFIÉ PAR LA POLYANILINE	152
4.1. Photoluminescence du silicium poreux	153
4.2. Photoluminescence du silicium poreux modifié	154
4.3. Conclusion	174
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	175
APPENDICES	
A. Liste des symboles	178
B. Techniques de caractérisation	179
REFERENCES	192

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure 1.1	Diagramme de bandes pour le silicium de type p .	10
Figure 1.2	Diagramme de bandes pour le silicium de type n .	11
Figure 1.3	Caractéristique I-V du système Si / HF.	12
Figure 1.4	Représentations planes du silicium définissant les étapes de formation du silicium poreux (SiP).	13
Figure 1.5	Epaisseur de la couche poreuse en fonction du temps d'anodisation la densité de courant [24].	15
Figure 1.6	Observation par microscope électronique à balayage d'une couche formée sur substrat fortement dopé p^+ .	15
Figure 1.7	Photo des capteurs optiques réalisés à partir du silicium poreux.	19
Figure 2.1	Diagramme des orbitales moléculaires (p) du polyacétylène et de ses composés modèles.	21
Figure 2.2	Echelle de conductivité des matériaux. Comparaison des PCI avec des matériaux inorganiques.	22
Figure 2.3	Processus du dopage chimique réversible.	23
Figure 2.4	Formation d'un polaron (b) puis d'un bipolaron (c) par dopage de type p du polythiophène depuis l'état neutre (a) [42].	25
Figure 2.5	Structures chimiques des différentes formes de la polyaniline.	28
Figure 2.6	Processus de dopage protonique de la polyaniline émeraude base.	29
Figure 2.7	Spectre d'électroluminescence (EL) d'ITO/PANi à base d'unediode Cd/Mg/Ag à 6 V et un spectre de photoluminescence (PL) à base de nanocristauxde CdTe dans une solution aqueuse [104].	32
Figure 3.1	Schéma d'un système électrochimique à trois électrodes.	36
Figure 3.2	Electrosynthèse pententiostatique du poly[4,4'-bis(méthylbutylthio)-2-2'-bithiophène pour différents potentiels appliqués [126].	37
Figure 3.3	Electrosynthèsegalvanostatique du poly (N-méthylaniline)sur une électrode de fer pour trois densités de courant différentes [129].	38
Figure 3.4	Voltamogramme classique d'une électropolymérisation d'un ECP [130].	39
Figure 3.5	Préparation des monocouches auto-assemblées (SAM) sur silicium et silicium poreux.	41

Figure 3.6	Le mécanisme radicalaire proposé par CHIDSEY pour la réaction d'hydrosilylation des alcènes [144].	44
Figure 4.1	Processus de photoluminescence.	46
Figure 4.2	Schéma montrant les différentes transitions électroniques dans les bandes.	47
Figure 4.3	Spectres de photoluminescence d'un échantillon de silicium poreux de type p ($10-15 \Omega \cdot \text{cm}$) de porosité initiale de 70 %, qui a séjourné dans une solution aqueuse de HF (40%) durant 1, 2 et 6 heures [1].	48

ETUDE EXPERIMENTALE

Figure 1.1	Montage à deux électrodes.	54
Figure 1.2	Schéma de la cellule utilisée pour la formation du silicium poreux.	55
Figure 1.3	Spectres FTIR du Si poreux. $1-10 \Omega \cdot \text{cm}$, $J = 20 \text{ mAcm}^{-2}$, $t = 5 \text{ min}$ (a), $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$, $J = 80 \text{ mAcm}^{-2}$, $t = 30 \text{ s}$ (b).	56
Figure 1.4	Vues en surface et en clivage au MEB des surfaces poreuses (a), (b) Si (100), $\rho = 5-10 \Omega \cdot \text{cm}$. (a'), (b') Si (100), $\rho = 0.07-0.1 \Omega \cdot \text{cm}$.	56
Figure 2.1	Montage de synthèse de la PANi.	59
Figure 2.2	Schéma du protocole de la préparation PANi-EB.	60
Figure 2.3	Formation d'un cation radical de l'aniline.	61
Figure 2.4	Couplage de deux cations radicaux.	61
Figure 2.5	Couplage d'un cation radical avec une molécule neutre.	61
Figure 2.6	Propagation de la chaîne de la polyaniline.	62
Figure 2.7	Oxydation de la forme leucoéméraldine base à la forme Pernigraniline.	62
Figure 2.8	Propagation de la chaîne de polyaniline.	62
Figure 2.9	Protonation de la forme éméraldine base.	63
Figure 2.10	Mécanisme de la polyaniline par polymérisation oxydative.	63
Figure 2.11	Spectres FTIR de la polyaniline éméraldine base.	65
Figure 2.12	Spectres UV de la polyaniline éméraldine base.	65
Figure 2.13	Spectre IR de la PANi dopée avec H_2SO_4 .	67
Figure 2.14	Spectre IR de la PANi dopée avec HCl.	68
Figure 2.15	Spectre IR de la PANi dopée avec ATFA .	69
Figure 2.16	Spectres UV-Vis de la PANi-HCl, PANi-ATFA et PANi- H_2SO_4 .	70

Figure 2.17	Schéma du principe d'un dépôt de polymère à la tournette	73
Figure 2.18	Vue en surface au MEB du dépôt de PANi (1 %) sur SiP.	74
Figure 2.19	Vue en surface et en coupe transversale au MEB d'un agrégat de PANi (1 %) déposé sur SiP.	74
Figure 2.20	Spectres FTIR des échantillons SiP/PANi en utilisant le <i>m</i> -crésol. SiP (a), SiP/PANi (0.5 %) (b), SiP/PANi (1 %) (c).	75
Figure 2.21	Spectres EDS des surfaces de silicium poreux sans et avec dépôt pour une solution de polymère de concentration de 1 %.	76
Figure 2.22	Vue en surface au MEB du dépôt de PANi sur SiP C ₁ (0,5 %), (b) C ₂ (1 %).	77
Figure 2.23	Vue en surface au MEB du dépôt à la tournette de PANi sur SiP.	80
Figure 2.24	Vue en surface et en coupe transversale au MEB du dépôt de PANi sur SiP. (a) C ₁ (0,05 %), (b) C ₂ (0,2 %).	78
Figure 2.25	Spectres FTIR des échantillons Si/SiP/PANi. C ₁ (0,05 %), (b) Concentration C ₂ (0,2 %).	78
Figure 2.26	Spectres EDS des surfaces de silicium poreux sans et avec dépôt pour une solution de polymère de concentration de 0,2 %.	79
Figure 2.27	Vue en surface de dépôt de PANi sur SiP. (a) C ₁ (0,05 %). (b) C ₂ (0,2 %).	80
Figure 2.28	Spectres EDS de Si/ SP/PANi. (a) Concentration (0,05 %), concentration (0,2 %).	80
Figure 2.29	Spectres IR des échantillons Si/SiP/PANi-H ₂ SO ₄ . C ₁ (0,05 %), (b) C ₂ (0,2 %)	81
Figure 2.30	Vue en surface de dépôt de PANi sur silicium poreux. (a) C ₁ (0,05 %). (b) C ₂ (0,2 %).	82
Figure 2.31	Spectres EDS de SP/PANi. (a) C ₁ (0,05 %). (b) C ₂ (0,2 %)	82
Figure 2.32	Spectres IR du SiP-PAN-H ₂ SO ₄ C ₂ (0,2 %)	83
Figure 2.33	Vue en surface et en coupe transversale au MEB des dépôts de PANi-EB sur SiP. (a) C ₁ (0,5 %). (b) C ₂ (1 %).	84
Figure 2.34	Vue en surface et en coupe transversale au MEB des dépôts de PANi-H ₂ SO ₄ sur SiP. (a) C ₁ (0,5 %). (b) C ₂ (1 %). (c) C ₃ (2 %).	85
Figure 2.35	Spectre IR de SP/PANi- H ₂ SO ₄ .	86
Figure 2.36	Vue en surface et en coupe transversale au MEB des dépôts de PANi-HCl sur SiP. (a) C ₁ (0,5 %). C ₂ (1 %), (c) C ₃ (2 %).	87
Figure 2.37	Spectre IR du SiP/PANi-HCl	87
Figure 2.38	Vue en surface au MEB du dépôt de PANi-ATFA (1%) sur SiP	88

Figure 2.39	Spectre IR de SP/PANi-ES (dopée par ATFA)	89
Figure 3.1	Schéma représentant les différentes étapes menant au greffage du monomère.	92
Figure 3.2	Montage du greffage de l'acide undécylénique par voie thermique. 1- Bouteille de gaz (Ar ou N ₂), 2- Schlenk, 3- plaque chauffante, 4- bloc en aluminium, 5- manomètre.	93
Figure 3.3	Surface de silicium modifiée par un acide. (a) Avant le rinçage. (b) Après le rinçage avec l'acide acétique.	94
Figure 3.4	XPS haute résolution de SiP modifié par l'acide undécylénique par trois méthodes. (a) micro-ondes, (b) greffage thermique, (c) greffage photochimique.	95
Figure 3.5	Spectres FTIR du SiP. (a) Avant le greffage. (b) Après le greffage de l'acide undécylénique.	98
Figure 3.6	Spectres FTIR du SiP fabriqué à partir du Si moyennement dopé. (a) Avant le greffage (b) Après le greffage de l'acide undécylénique.	99
Figure 3.7	Spectres FTIR du SiP formé à partir du Si fortement dopé. (a) Avant le greffage. (b) Après le greffage de l'acide undécylénique.	100
Figure 3.8	Spectre XPS à haute résolution dans la zone C1s d'une surface de SiP après greffage d'acide undécylénique.	101
Figure 3.9	Les différents types d'atomes de carbone détectés par XPS pour une surface de SiP.	101
Figure 3.10	Mécanisme réactionnel de l'activation de l'acide par le procédé NHS/EDC.	103
Figure 3.11	Spectre IR du SiP après activation dans EDC et NHS (0,2 M, 0,4 M).	105
Figure 3.12	Spectre IR du SiP après activation dans EDC (5 mM) et NHS (5 mM).	105
Figure 3.13	Spectre IR du SiP après activation dans EDC (5 mM) et NHS (5 mM).	106
Figure 3.14	Spectre XPS à haute résolution dans la zone C1s d'une surface de silicium poreux après activation des terminaisons acides dans 5mM EDC/5mM NHS.	107
Figure 3.15	Les différents types d'atomes de carbone détectés par XPS pour une surface de SiP modifiée par l'ester de succinimidyle.	107
Figure 3.16	Mécanisme de fixation du <i>p</i> -phénylène diamine.	108
Figure 3.17	Spectre IR du SiP après fixation du <i>p</i> -phénylènediamine sur SiP formé à partir du Si moyennement dopé.	109

Figure 3.18	Spectre IR du SiP après accrochage du <i>p</i> -phénylène diamine sur SiP formé à partir du Si fortement dopé.	110
Figure 3.19	Spectre XPS à haute résolution dans la zone C1s d'une surface de SiP après accrochage du PDA.	111
Figure 3.20	Les différents types d'atomes de carbone (noir) et d'azote (bleu) détectés par XPS pour une surface de SiP modifiée par le <i>p</i> -PDA.	111
Figure 3.21	Spectre XPS à haute résolution dans la zone N1s d'une surface de SiP après accrochage du <i>p</i> -PDA	112
Figure 3.22	Montage de la polymérisation de l'aniline	113
Figure 3.23	Spectre IR du SiP après accrochage du <i>p</i> -phénylène diamine sur SiP (formé à partir du Si moyennement dopé). Avant la polymérisation (a), après la polymérisation dans HCl (1 M), Ani (0,5 M), APS (0,575 M) (b).	114
Figure 3.24	Spectre IR du SiP après accrochage du <i>p</i> -PDA sur SiP (formé à partir du Si fortement dopé). Avant la polymérisation (a), après la polymérisation dans HCl (1 M), Ani (0,5 M), APS (0,5 M) (b).	114
Figure 3.25	Spectre XPS à haute résolution dans la zone N1s d'une surface de SiP après polymérisation dans HCl (1 M), Ani (0,5 M), APS (0,5 M).	115
Figure 3.26	Les différents types d'atomes d'azote (N1s) (bleu) et de carbone (C1s) (rouge) détectés par XPS pour une surface de SiP modifiée par la polyaniline.	115
Figure 3.27	Spectre XPS à haute résolution dans la zone C1s d'une surface de SiP après polymérisation dans HCl (1 M), Ani (0,5 M), APS (0,5 M).	116
Figure 3.28	Schéma représentatif du montage de la polymérisation par voie électrochimique.	117
Figure 3.29	Voltamogramme à 0.03 V/s du SiP non modifié, 5 cycles dans une solution H ₂ SO ₄ (1 M), 0,5 M (Ani).	119
Figure 3.30	Photo en surface au MEB, du SiP après électropolymérisation à 0,03 V/s, 5 cycles dans une solution H ₂ SO ₄ (1 M), Ani (0,5 M).	119
Figure 3.31	Voltamogramme à 0.03V/s du SiP modifié par le PDA, 4 cycles dans une solution H ₂ SO ₄ (1M), 0,05 M (Ani).	120
Figure 3.32	Voltamogramme à 0.03V/s du SiP modifié par le PDA, 5 cycles dans une solution H ₂ SO ₄ (1 M), Ani(0,5M).	121
Figure 3.33	Mécanisme de la propagation de la polyaniline au cours de l'électropolymérisation.	122

Figure 3.34	Spectre IR du SiP modifié Avant (a) et après (b) l'électropolymérisation dans à 0,03 V/s, 5 cycles dans une solution H ₂ SO ₄ (1 M), 0,5 M (Ani).	123
Figure 3.35	Photo en surface au MEB, du SiP (a)et du SiP modifié après électropolymérisationà 0,03 V/s, 5 cycles dans une solution H ₂ SO ₄ (1 M),0,5 M (Ani) (b).	123
Figure 3.36	Schéma montrant les différentes étapes pour le greffage de l'aniline.	124
Figure 3.37	Spectre IR de SiP. (a) Fraichement préparé. (b) Oxydé par UV/O ₃ .	125
Figure 3.38	Spectres IR du Si poreux oxydé modifié par le 3-bromopropyltrichlorosilane. (a) Après 4 heures de réaction. (b) Après 24 heures de réaction. (c) Après 5 jours de réaction.	127
Figure 3.39	Spectres IR du Si poreux oxydé modifié par le 3-bromopropyltrichlorosilane dans la région 600-500 cm ⁻¹ . (a) Après 4 heures de réaction. (b) Après 24 heures de réaction.(c) Après 5 jours de réaction.	128
Figure 3.40	Spectre EDS du Si poreux oxydé modifié par le 3-bromopropyltrichlorosilane.	128
Figure 3.41	Spectre IR du Si poreux oxydé modifié par l'aniline. (a) Après 24 h de réaction. (b) Après 36 h de réaction. (c) Après 48 h de réaction.(d) Après 5 jours de réaction.	130
Figure 3.42	Variation de l'aire sous les bandes 1500cm ⁻¹ et 1600 cm ⁻¹ en fonction du temps.	130
Figure 3.43	Spectres IR du SiP oxydé modifié par l'aniline à différents temps. t = 1 h (a), t = 4 h (b), t = 7 h (c), t = 24 h (d).	131
Figure 3.44	Variation de l'aire sous les bandes 1500cm ⁻¹ et 1600 cm ⁻¹ en fonction du temps.	132
Figure 3.45	Spectres IR du Si poreux oxydé modifié par l'aniline à différents temps. t = 1 h (a), t = 4 h (b), t = 7 h (c),t = 24 h (d).	132
Figure 3.46	Variation de l'aire sous les bandes 1500 et 1600 cm ⁻¹ en fonction du temps.	133
Figure 3.47	Spectre IR du Si poreux oxydé modifié par l'aniline(T=100 °C).	133
Figure 3.48	Spectres IR (3800-2800 cm ⁻¹ et 1000-500 cm ⁻¹ du Si poreux oxydé modifié par le 3-Bromopropyltrichlorosilaneet l'aniline.	134
Figure 3.49	Mesures d'angle de contact. (a) Après l'oxydation du silicium poreux.(b) Après le greffage du 3-bromopropyltrichlorosilane.(c) Après le greffage de l'aniline.	135
Figure 3.50	Vue en surface au MEB. (a) Si poreux oxydé. (b) Si poreux oxydé modifié par le 3-bromopropyltrichlorosilane.(c) Si poreux oxydé modifié par l'aniline.	136

Figure 3.51	Spectres IR du SiP modifié. (a) Par l'aniline(T=60°C, t= 24h). (b) Par la PANi après le rinçage.	137
Figure 3.52	Vue en surface par microscopie électronique à balayage.SiP modifié par l'aniline (T=60°C, t= 24h). (b) SiP modifié par la PANi.	138
Figure 3.53	Spectres IR du SiP modifié. (a) Par l'aniline (T=80°C, t= 7h). (b) Par la PANi après le rinçage.	138
Figure 3.54	Spectres IR du SiP modifié. (a) Par l'aniline, (T=80°C, t= 24h). (b) Par la PANi.	139
Figure 3.55	Vue en surface par microscopie électronique à balayage. (a) SiP modifié par la PANi avant le rinçage. (b) SiP modifié par la PANi après le rinçage.	140
Figure 3.56	Mesures d'angle de contact sur SiP modifié. (a) Par l'aniline. (b) Par la PANi avant le rinçage. (c) Par la PANi après le rinçage.	140
Figure 3.57	Spectre XPS global du SiP modifié par la PANi.	141
Figure 3.58	Spectre XPS à haute résolution dans la zone N1s d'une surface de silicium poreux après polymérisation dans HCl (1M), Ani (0,5M), APS (0,575M).	141
Figure 3.59	Les différents types d'atomes d'azote (N1s) (bleu) et de carbone (C1s)(rouge) détectés par XPS pour une surface de SiP modifiée par la PANi.	142
Figure 3.60	Spectre XPS à haute résolution dans la zone N1s d'une surface de silicium poreux après polymérisation dans HCl (1 M), Ani (0,5 M), APS (0,575 M).	142
Figure 3.61	Spectres UV-Vis du SiP modifié. (a) SiP oxydé. (b) SiP modifié par l'aniline. (c) SiP modifié par la PANiHCl (1 M), Ani (0,5 M), APS (0,575 M).	143
Figure 3.62	Le profil de profondeur par SIMS dans la couche de SiP modifiée par la PANi.	144
Figure 3.63	Schéma représentatif d'un pore.	144
Figure 3.64	Voltamogramme à 0,03 V/s du SiP oxydé, 4 cycles dans une solution H ₂ SO ₄ (1 M), 0,5 M (Ani).	145
Figure 3.65	Photo MEB en surface, du SiP oxydé après électropolymérisation à 0.03 V/s, 4 cycles dans une solution H ₂ SO ₄ (1 M), 0,5 M (Ani).	146
Figure 3.66	Photo MEB en surface, du SiP modifié par l'aniline (T° ambiante, t =3h) après électropolymérisation à 0,03 V/s, 5 cycles dans une solution H ₂ SO ₄ (1 M), 0,5 M (Ani).	146
Figure 3.67	Voltamogramme à 0,03 V/s du SiP modifié, 1 cycle dans une solution H ₂ SO ₄ (1 M), 0,5 M (Ani).	147
Figure 3.68	Spectres IR du SiP modifié par l'aniline. (a) Avant polymérisation. (b) Après polymérisation dans (Ani (0,5 M), H ₂ SO ₄ (1 M)).	147

Figure 3.69	Image MEB du SiP modifié après polymérisation dans Ani (0,5 M), H ₂ SO ₄ (1 M).	148
Figure 3.70	Voltamogramme à 0.03 V/s du SiP modifié par l'aniline, 7 cycles dans une solution H ₂ SO ₄ (1 M), 0,5 M (Ani).	149
Figure 3.71	Photo MEB en surface, du SiP modifié par l'aniline après électropolymérisation à 0,03 V/s, 5 cycles dans une solution H ₂ SO ₄ (1 M), 0,5 M (Ani).	149
Figure 3.72	Mécanisme de la propagation de la polyaniline au cours de l'électropolymérisation.	150
Figure 4.1	Spectre PL du SiP (J=80mA/cm ² , t=30s, HF/EtOH 50/50% en vol).	153
Figure 4.2	Spectre PL du SiP (J=20 mA/cm ² , t=10 min, HF/H ₂ O/EtOH (25 :45 :30 % en vol).	154
Figure 4.3	Spectre PL du SiP (J=20 mA/cm ² , t=5 min, HF/EtOH (50/50 % en vol).	154
Figure 4.4	Spectres PL. (a) SiP fraîchement préparé.(b) SiP/PANi-HCl (0.5%). (c) SiP/PANi-HCl (1%). (d) SiP/PANi-HCl (2%).	155
Figure 4.5	Spectres PL. (a) SiP fraîchement préparé.(b) SiP/PANi-ATFA (0.5 %). (c) SiP/PANi-HCl (1 %).	156
Figure 4.6	Spectres IR. (a) SiP fraîchement préparé. (b) SiP modifié par l'acide undécylénique. (c) SiP après l'activation de l'acide. (d) SiP après l'accrochage du <i>p</i> -PDA.	157
Figure 4.7	Spectres PL. SiP fraîchement préparé (a). SiP modifié par l'acide undécylénique (b). SiP après l'activation de l'acide (c). SiP après l'accrochage du <i>p</i> -PDA (d).	157
Figure 4.8	Spectres PL de SiP après l'accrochage du <i>p</i> -PDA (a), SiP après électropolymérisation (Voltamogramme à 0.03V/s, 5 cycles dans une solution H ₂ SO ₄ (1 M), 0,5 M (Ani) (b).	158
Figure 4.9	Spectres IR de : SiP fraîchement préparé (a). SiP oxydé (b). SiP après le greffage du 3-brompropyltrichlorosilane (c). SiP après l'accrochage de l'aniline (d).	159
Figure 4.10	Spectres PL de (a) SiP oxydé. (b) SiP modifié par l'organosilane.(c) SiP après l'accrochage de l'Ani.	160
Figure 4.11	Spectres PL de : (a) SiP oxydé après le greffage du 3-brompropyltrichlorosilane. (b) SiP après l'accrochage de l'aniline (T=80°C, t=1h). (c) SiP après l'accrochage de l'aniline (T=80°C, t=4h). (d) SiP après l'accrochage de l'aniline (T=80°C, t=7h).	160
Figure 4.12	Spectres IR du SiP modifié.(a) SiP oxydé après le greffage du 3-brompropyltrichlorosilane. (b) SiP après l'accrochage de l'aniline (T=80°C, t=1h). (c) SiP après l'accrochage de l'aniline (T=80°C, t=4h). (d) SiP après l'accrochage de l'aniline (T=80°C, t=7h).	161

Figure 4.13	Spectre PL du SiP modifié par la PANi.	161
Figure 4.14	Spectres PL du SiP modifié. (a) Par l'aniline. (b) Par la PANi.	162
Figure 4.15	Spectres PL du SiP oxydé.(a) SiP oxydé fraîchement préparé. (b) SiP oxydé après un an de stockage.	162
Figure 4.16	Spectres PL du SiP modifié par la PANi, A et B. (a) SiP modifié par la PANi fraîchement préparé.(b) SiP modifié par la PANi après un an de stockage.	163
Figure 4.17	Spectre PL du SiP modifié par la PANi.	163
Figure 4.18	Spectres PL du SiP modifié par la PANi, A et B. (a) SiP modifié par la PANi fraîchement préparé. (b) SiP modifié par la PANi après un an de stockage.	164
Figure 4.19	Spectres IR du SiP modifié par la PANi. (a) Fraîchement préparé. (b) Après un an de stockage.	164
Figure 4.20	Spectres PL du SiP modifié par la PANi. A. SiP modifié par la PANi avant et après l'immersion dans le NMP. B. SiP modifié par la PANi avant et après l'immersion dans le KOH.	165
Figure 4.21	Spectres IR du SiP modifié par la PANi.A. SiP modifié par la PANi avant et après l'immersion dans le NMP. B. SiP modifié par la PANi avant et après l'immersion dans le KOH.	166
Figure 4.22	Photos MEB du composite SiP/PANI-HCl (2%).	167
Figure 4.23	Spectre PL du SiP modifié par la PANi obtenu par excitation à 325nm.	171
Figure 4.24	Spectres IR du SiP modifié par la PANi.(a) SiP modifié par la PANi avant immersion dans le KOH. (b) SiP modifié par la PANi après et immersion dans KOH.	173
Figure 4.25	Mécanisme d'interaction de la PANi avec le KOH [309].	173

LISTE DES TABLEAUX

ETUDE EXPERIMENTALE

Tableau 2.1	Calcul du taux d'oxydation.	66
Tableau 2.2	Les différentes bandes d'absorption pour la PANi dopée aux acides.	70
Tableau 2.3	Test de solubilité du polymère dans les différents solvants à température ambiante.	72
Tableau 2.4	Attribution des bandes des spectres IR présentés sur la figure 2.20.	75
Tableau 2.5	Attribution des bandes des spectres IR présentés sur la figure 2.25.	79
Tableau 2.6	Attribution des bandes IR de la PANi-EB déposée sur SiP.	84

Tableau 2.7	Attribution des bandes du spectre IR présenté sur la figure 2.35.	86
Tableau 2.8	Attribution des bandes du spectre IR présenté sur la figure 2.37.	88
Tableau 2.9	Attribution des bandes du spectre IR présenté sur la figure 2.40.	89
Tableau 3.1	Analyse quantitative du C(1s) et de O(1s).	96
Tableau 3.2	Composition de la surface de SiP modifié par la p-PDA et après polymérisation.	117
Tableau 4.1	Rapports (A/A_0) des aires sous les bandes FTIR, avant et après immersion de SiP modifié par la PANi dans NMP and KOH à 80°C pendant 45 min .	166

INTRODUCTION GENERALE ET CONTEXTE

L'élaboration et la caractérisation de matériaux à l'échelle nanoscopique suscitent, à l'heure actuelle, un intérêt considérable en raison des propriétés nouvelles qu'ils peuvent présenter et les nombreuses applications technologiques potentielles qui en découlent. Parmi ces nanomatériaux, le silicium poreux (SiP) présente une matrice idéale pour les matériaux émetteurs de la lumière. Sa grande surface spécifique et ses propriétés optiques intrinsèques ont également été utilisées pour le développement de détecteurs optiques, chimiques et biologiques.

L'étude du SiP a connu un regain d'intérêt spectaculaire depuis la découverte, en 1990, de la possibilité pour ce matériau d'émettre efficacement de la lumière visible à température ambiante [1]. Cette découverte a relancé l'ensemble des recherches sur ce matériau pourtant connu depuis plus de 40 ans [2,3]. Cette propriété fondamentale confère au silicium poreux des applications potentielles qui peuvent contribuer au développement de la technologie optoélectronique à base de silicium. Pour réaliser des dispositifs photoniques avec les propriétés désirées à savoir, l'efficacité et la stabilité, le matériau à base de silicium poreux se trouve heurté à des problèmes spécifiques: la grande surface interne du SiP le rend très réactif et des changements chimiques altèrent la surface au contact de l'air, par conséquent, il s'oxyde facilement. De plus, La surface du silicium hydrogéné est assez réactive pour permettre un large répertoire de techniques de fonctionnalisation chimique humide. Les terminaisons de surface peuvent avoir des effets dramatiques sur la stabilité et les caractéristiques d'émission du SiP Pour cela la modification de la surface du silicium par des espèces organiques est devenue un sujet de très haut intérêt pendant la dernière décennie. Etant donné que les monocouches liées à la surface du silicium à travers les liaisons Si-C se sont avérées « bonnes protectrices » de la surface du silicium de l'oxydation et de certains environnements, on se propose de réaliser la protection par des polymères. Le silicium poreux protégé de cette manière pourrait trouver une stabilité pour des applications commerciales dans le domaine de l'optoélectronique et de tels matériaux peuvent servir de composants actifs dans

des diodes (électro-photo) luminescentes pour l'affichage ou dans des dispositifs comme les lasers.

La modification du silicium poreux peut se faire, soit par dépôt ou par greffage de couches organiques. Les principales méthodes de dépôt de films organiques sur le silicium sont à ce jour le spin coating, l'évaporation, la chimisorption ou le dépôt par impression ou bien par voie électrochimique. Alors que les principales méthodes de greffage sont l'hydrosilylation et la silanisation qui mènent généralement à la formation de monocouches auto-assemblées (SAM, self-assembled monolayers). En effet, les premiers travaux sur les monocouches auto-assemblées consistaient principalement au développement de divers SAM sans les groupements fonctionnels en terminaison. Peu de recherches ont été menées sur des SAM avec des groupements fonctionnels terminaux pour une polymérisation ultérieure. Récemment, les SAM fonctionnalisés ont suscité une attention considérable comme système versatile pour détection et autres applications analytiques [4-7]. La flexibilité des groupements fonctionnels terminaux des molécules organiques a permis le contrôle des propriétés physiques ou chimiques de la surface.

Par ailleurs, les silanes tels que les alkylchlorosilanes, alkylalkoxysilanes et alkylaminosilanes greffés sur des surfaces hydroxylées de SiO_2/Si sont des systèmes importants pour de nombreuses applications technologiques car le verre et le silicium sont les matériaux les plus communément utilisés comme matériaux inorganiques optiques et électriques. Par ailleurs, les substrats tels que l'oxyde de silicium [8-12], l'oxyde d'aluminium [13], le verre [12], le séléniure de zinc [12,13], et l'oxyde de germanium [12], ont été modifiés avec succès par les SAM.

La fonctionnalisation du silicium poreux par des espèces organiques, plus particulièrement les polymères conducteurs, est devenue un sujet très intéressant ces dernières années [14]. Dans notre travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la polyaniline (PANi).

La PANi comparée aux autres polymères conducteurs intrinsèques est stable thermiquement. Dans certains cas, cette stabilité est comparable à celle du poly (éthylènedioxythiophène) dopé (PEDOT) [15,16]. Du point de vue économique, la PANi est peu coûteuse par rapport à d'autres polymères intrinsèques (ICPs), de

plus, sa synthèse est très simple et certaines propriétés peuvent être facilement modulées telles que la conductivité [17].

Peu de travaux portant sur la réalisation de composites à base de SiP et la PANi ont été réalisés, ces travaux ont utilisé uniquement la méthode électrochimique sur des surfaces non modifiés [18,19].

Ce manuscrit est composé de deux parties.

La première partie comprenant 4 chapitres est une synthèse bibliographique sur les principales propriétés des matériaux utilisés à savoir le silicium poreux (SiP) comme semiconducteur inorganique et la polyaniline (PANi) comme semiconducteur organique présentés dans le 1^{er} et le 2^{ème} chapitre respectivement. Le troisième chapitre présente l'état de l'art pour les principales méthodes de préparation de couches organiques liées de façon covalente à une surface de silicium poreux hydrogénée via les liaisons Si-C (greffage chimique, greffage photochimique et greffage électrochimique) et également à une surface de silicium poreux oxydé via les liaisons Si-O-Si (silanisation). Et nous terminons par un quatrième chapitre dans lequel des rappels théoriques sur la propriété de photoluminescence du silicium poreux sont exposés.

La deuxième partie est la partie expérimentale. Elle comprend quatre chapitres dont le premier décrit la méthode de fabrication du silicium poreux. Le deuxième chapitre présente la méthode de synthèse de la polyaniline et par la suite le dépôt de cette dernière sur le silicium poreux par trois techniques de dépôt à savoir : le dépôt par étalement, par immersion et dépôt à la tournette, cette étude a été effectuée dans différents solvants.

Dans le troisième chapitre, nous détaillons la procédure de greffage de la polyaniline sur silicium poreux hydrogéné et sur silicium poreux oxydé, en greffant en premier le monomère suivant une procédure à plusieurs étapes suivi d'une polymérisation chimique et électrochimique.

Le quatrième chapitre consiste à étudier la photoluminescence des composites ainsi réalisés, dans le temps, en fonction des molécules greffées et dans des milieux hostiles suivi d'une discussion des résultats. A la fin nous terminons par une conclusion générale.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1

SEMI-CONDUCTEURS ET SILICIUM POREUX

La science des matériaux comporte un certain nombre de domaines prioritaires; il s'agit des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs. Un intérêt tout à fait particulier est porté aux semi-conducteurs, à cause de leurs utilisations dans certaines industries telles que l'industrie micro et optoélectronique et l'industrie photovoltaïque.

Le silicium est classé comme matériau modèle par excellence. Sa chimie est beaucoup plus simple que celle des composés binaires ou ternaires. Par ailleurs, il est utilisé comme convertisseur d'énergie solaire en énergie électrique. La découverte de la luminescence du silicium sous sa forme poreuse a suscité un grand intérêt et a fait l'objet de plusieurs investigations. En effet, le silicium poreux (**SiP**) a été découvert en 1956, lors d'une anodisation du silicium monocristallin en présence d'un électrolyte contenant de l'acide fluorhydrique (HF). Contrairement au silicium massif, le poreux émet de la lumière visible soit lorsqu'il est traversé par un courant électrique (électroluminescence), soit sous l'influence d'un éclairage U.V (photoluminescence), ce qui a permis d'étendre ses applications dans le domaine de l'optoélectronique. La grande surface spécifique de la couche du silicium poreux (SP) et ses propriétés optiques intrinsèques ont également été utilisées pour le développement des détecteurs optiques, chimiques et biocapteurs.

Dans ce chapitre, nous commençons par donner quelques notions de base sur les semiconducteurs. Par la suite, nous présentons les mécanismes régissant la formation du silicium poreux ainsi que ses caractéristiques et nous terminons par ses différentes applications.

1.1. Semiconducteur

1.1.1. Définition

Le semi-conducteur est un corps solide dont la conductivité électrique est comprise entre celle des métaux (conducteurs) et celle des isolants. La conductivité change en modifiant certains paramètres physiques comme la température ou en introduisant au sein de ces corps de petites quantités d'autres atomes (des impuretés qui leurs confèrent des propriétés extrinsèques) ou en les irradiant.

1.1. 2. Bandes d'énergie dans un semiconducteur

Les semi-conducteurs sont utilisés sous forme de mono ou polycristaux composés d'atomes, très proches les uns des autres et régulièrement espacés. Le but de la théorie des bandes est de donner une description du comportement de la population totale des électrons du monocristal, considéré comme parfait et infini dans toutes les directions.

Les diagrammes de bandes sont définis comme suit :

- ❖ *La bande de valence* (E_v) est la bande dans laquelle se trouvent les électrons de la couche périphérique des atomes (électrons qui participent aux liaisons de valence du solide)
- ❖ *La bande de conduction* (E_c) est la bande qui se situe au-dessus de la bande de valence dans laquelle se trouvent les électrons qui participent à la conduction électrique
- ❖ *La bande interdite* (E_g) est la bande qui sépare la bande de valence et la bande de conduction, elle est habituellement de l'ordre de quelques électron-volts (dans le cas du silicium elle vaut $\sim 1,12$ eV).

Le niveau de Fermi (E_F) d'un système représente la variation d'énergie libre de ce dernier pour une variation du nombre de porteurs. Dans le cas d'un semiconducteur, plus on va doper le système en apportant des électrons pour la conduction (dopé N) plus on va augmenter le niveau de Fermi. Au contraire, plus on va doper le système en apportant des trous pour la conduction (dopage P), plus on va abaisser le niveau de Fermi.

Pour les métaux, le gap est inexistant et les électrons libres peuvent participer à la conduction. Pour les isolants, le gap est très grand et la conduction est quasiment impossible.

On distingue deux types de semi-conducteur selon la disposition de la bande de valence par rapport à celle de conduction:

- Semi-conducteur à gap indirect est dans lequel le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des k (vecteur de propagation de l'électron), comme le Si, Ge, et les composés binaires comme AlP, AlAs, AlSb .
- Semi-conducteur à gap direct est dans lequel le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point de l'espace des k . Le prototype en est le composé binaire GaAs.

1.1. 3. Semiconducteur intrinsèque

Lorsque le semi-conducteur est pur, il est qualifié d'intrinsèque. C'est un matériau contenant un nombre égal d'électrons libres et de trous.

1.1. 4. Semiconducteur extrinsèque

A l'état pur, un semi-conducteur présente une grande résistivité, qui diminue avec le dopage par des impuretés.

- a) Dopage de type p : Un atome inséré dans le réseau cristallin du semi-conducteur et qui possède un électron de moins que celui-ci est une impureté de type accepteur, tel que le bore. On associe un niveau noté donneur E_a dans la bande interdite près de la bande de valence, le niveau de Fermi serait proche de la bande de valence dans ce cas (Figure 1.1).

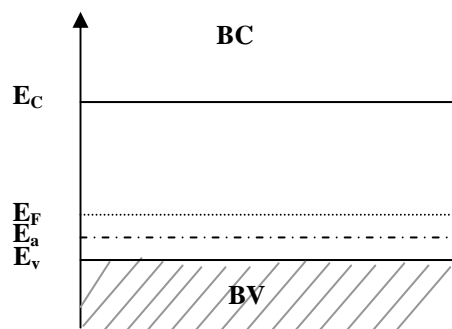


Figure 1.1: Diagramme de bandes pour le silicium de type p

Lorsque la température augmente, la concentration des trous croît jusqu'à la saturation du niveau et cette concentration demeure constante. Elle est égale à la concentration des atomes accepteurs $p = N_A \text{ (cm}^{-3}\text{)}$. Les éléments accepteurs

sont le bore (B), le gallium (Ga), l'aluminium (Al) et l'indium (In), (ayant trois électrons sur la couche de valence).

b) Dopage de type n: Lorsqu'on introduit dans un matériau semi-conducteur des impuretés qui lui apportent des électrons libres, le semi-conducteur est de type *n*. L'impureté est de type donneur. Dans le diagramme des bandes (Figure 1.2), on associe un niveau noté donneur E_d dans la bande interdite près de la bande de conduction, le niveau de Fermi est proche de la bande de conduction dans ce cas.

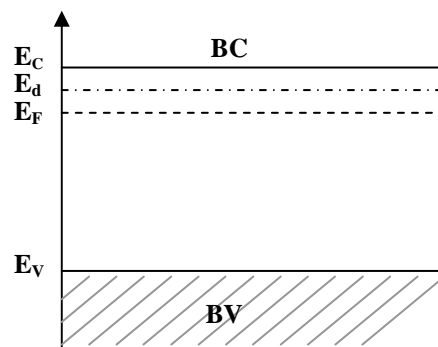


Figure 1.2: Diagramme de bandes pour le silicium de type *n*

Lorsque le niveau E_d cède tous ses électrons à celui des atomes d'impureté on a alors $n = N_d$ (cm^{-3}), les éléments donneurs sont le phosphore (P), l'antimoine (Sb) et l'arsenic (As) (ayant cinq électrons sur la couche de valence).

1.2. Formation du Silicium poreux

1.2.1. Historique

Le silicium est le matériau semiconducteur de base qui intervient dans plus de 95% des applications de la microélectronique.

On a pu étendre ses applications dans le domaine de l'optoélectronique sous une forme particulière « le silicium poreux SiP », étant donné qu'il émet efficacement de la lumière visible à température ambiante [1]. Au milieu du XX^{ème} siècle, deux scientifiques américains [2,3] ont noté la présence d'un film qui couvrait le silicium monocristallin après le processus électrochimique de lissage (électropolissage) en milieu fluorhydrique. Cependant, ils constatèrent que, pour des conditions opératoires données (température, concentration de l'acide fluorhydrique HF) une certaine densité de courant critique (J_c) doit être atteinte pour que l'électropolissage puisse avoir lieu. En dessous de cette valeur de densité de courant, ils observèrent la formation d'un film anodique épais de couleur brune.

TURNER [3] fut le premier à émettre l'hypothèse de son caractère poreux et ce n'est qu'en 1965 qu'on a su que ce film était effectivement poreux grâce aux travaux de MEMMING et SCHWANDT des laboratoires de physique de Hambourg [20]. Il faut cependant attendre 1972 et les études de TEUNISSEN [21] pour connaître la véritable nature de cette couche.

La couleur de la couche de silicium poreux résulte, quant à elle, de la différence d'indice entre la partie poreuse et le substrat. Cependant et malgré cet intérêt, les mécanismes de formation et les principales propriétés du silicium poreux sont toujours à discuter.

1.2.2. Mécanismes réactionnels

1.2.2.1. Domaine de formation du silicium poreux

La caractéristique I-V présente en général trois différentes régions (Figure 1.3).

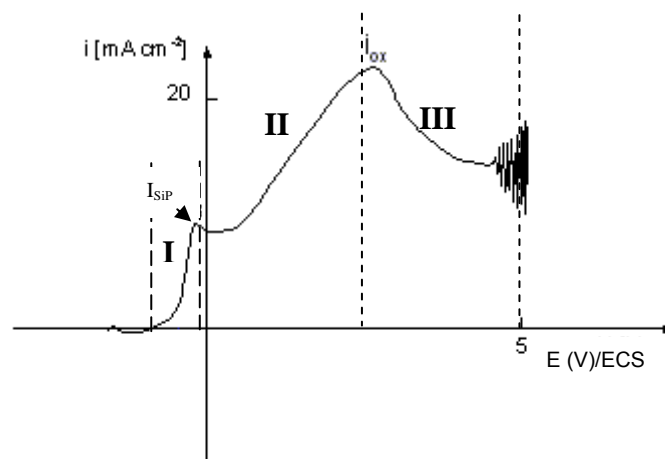


Figure 1.3: Caractéristique I-V du système Si / HF

La première région $I < I_{SiP}$ est associée à la formation du poreux dont les étapes sont les suivantes: Avant l'électrolyse, le cristal de silicium présente des liaisons pendantes, qui à l'état naturel sont saturées par de l'oxygène (oxyde natif). Dans une solution de HF, cet oxyde est attaqué et les liaisons pendantes sont saturées par les ions H^+ de la solution. En effet, comme l'étape de fixation du fluor est très lente, et l'étape de dissolution avec réhydrogénation de la surface très rapide, si on fait une analyse de la surface à un instant donné, on trouve que la quasi totalité des atomes de surface sont dans l'état hydrogéné (Figure 1.4 a).

Lors de l'électrolyse, on observe la substitution en certains endroits (sites préférentiels) d'atomes d'hydrogène par des atomes de fluor (Figure 1.4 b). Puis, une fois que cette étape est franchie, les liaisons arrières de l'atome de silicium

fluoré vont se trouver polarisées, et pourront être attaquées rapidement par HF. A cause de la polarisation de la liaison, le groupement positif fixe le fluor (il se forme du tétrafluorosilane (Figure 1.4 c) qui, en présence de HF, forme le complexe $H_2SiF_6^{-2}$ et la partie restant solidaire au cristal (négative) fixe l'hydrogène. En parallèle avec les phénomènes de corrosion, cette réaction va continuer au niveau des piqûres qui viennent de se former. Des pores vont donc s'allonger.

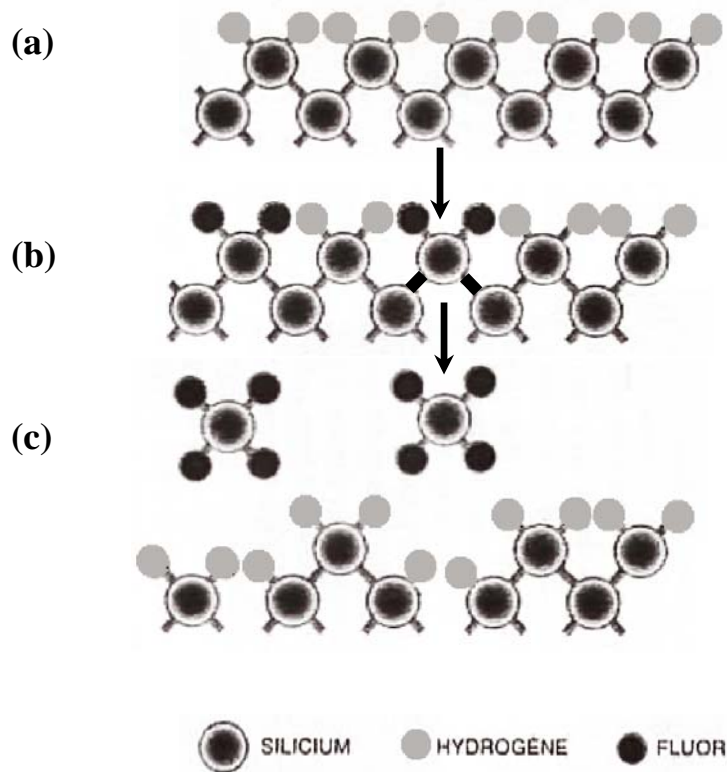


Figure 1.4: Représentations planes du silicium définissant les étapes de formation du silicium poreux (SiP).

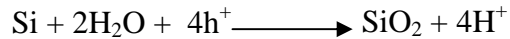
1.2.2.2. Domaine d'électropolissage

Lorsqu'on passe du premier régime de dissolution au deuxième séparé par I_{PS} (Figure 1.3) qui se présente par un palier, la surface n'est plus couverte d'hydrogène mais d'une couche d'hydroxydes (les groupes Si-OH), dans le troisième régime de dissolution (séparé du deuxième par I_{ox}), ces hydroxydes laissent place à un véritable oxyde groupements siloxannes (Si-O-Si).

La deuxième région correspond à une zone de transition dont on peut avoir une porosité très intense et un début de polissage de la surface du substrat.

1.2.2.3. Domaine d'oxydation du silicium

L'oxydation du silicium est attribuée au deuxième pic à $I = I_{ox}$. La réaction appropriée fait intervenir quatre trous (h^+) selon cette réaction:



Cependant, la valence effective de dissolution, Z_i définie comme étant le nombre de charges électroniques qui passent à travers le circuit extérieur par atome de silicium dissout est égale à environ quatre. Un processus à quatre trous est évoqué [1,20]. L'interface est alors constituée d'une couche d'oxydes en contact avec le silicium et une couche d'hydroxydes en contact avec la solution. L'épaisseur de cette double couche augmente d'une manière monotone avec le potentiel. Elle est de l'ordre de 100 Å à 5 V/ECS. L'oxyde est dissout aussi rapidement que l'acide fluorhydrique arrive à la surface. La vitesse de dissolution du silicium est en partie contrôlée par la vitesse de dissolution de l'oxyde.

1.2.2.4. Régime d'oscillations

Dans la troisième région, à des potentiels positifs au delà du second pic (Figure 1.3), il apparaît des oscillations de courant. Dans la littérature, ce phénomène est mentionné à plusieurs reprises. GERISCHER [6] a suggéré que la présence des oscillations peut être causée par une corrélation non linéaire existant entre la formation et la dissolution de l'oxyde. CHAZALVIEL et OZANAM [22] font une corrélation entre les oscillations du courant et les variations de l'épaisseur et de la concentration d'un défaut de l'oxyde qui oscilleraient selon une période déterminée par la durée du transport de ce défaut depuis l'intérieur de la couche d'oxyde vers la surface extérieure. FÖLL *et al* [23] expliquent plutôt ces oscillations par le modèle de CBM (current burst model), cependant l'augmentation et la diminution du courant traduisent les processus chimiques qui se font à la surface de l'électrode, c'est-à-dire, la dissolution et la formation de l'oxyde au cours du temps.

1.3. Caractéristiques du silicium poreux

Une description complète du silicium poreux demande une connaissance de certaines caractéristiques telles que la porosité, la texture ou bien la taille des pores. Ces dernières sont principalement liées à plusieurs paramètres :

- La nature et le niveau du dopage du semi-conducteur
- Le temps d'anodisation

- La température
- La densité du courant appliquée
- La concentration en acide fluorhydrique

1.3.1. Porosité et épaisseur de la couche

1.3.1.1. Porosité

On définit la porosité par le pourcentage du vide dans un volume unitaire du silicium poreux. Sa détermination peut être effectuée simplement par mesure gravimétrique. On pèse l'échantillon avant anodisation (masse m_1) et juste après la formation de la couche (m_2), et après dissolution complète de celle-ci dans la soude (masse m_3). La porosité notée η , est alors donnée par la relation suivante :

$$\eta = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_3)} \times 100$$

1.3.1.2. Epaisseur de la couche poreuse

L'épaisseur de la couche poreuse croît linéairement avec le temps d'anodisation (Figure 1.5) et peut être déterminée par observation au microscope électronique à balayage (Figure 1.6).

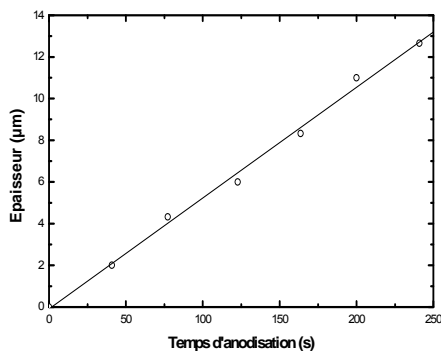


Figure 1.5: Epaisseur de la couche poreuse en fonction du temps d'anodisation [24].

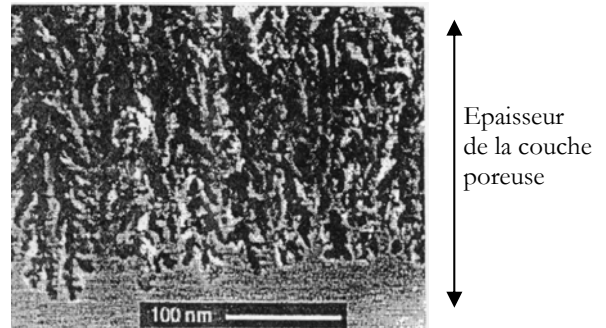


Figure 1.6: Observation par microscope électronique à balayage d'une couche formée sur substrat fortement dopé p^+ .

1.3.2. Taille des pores

L'attaque électrochimique du Si dans des électrolytes convenablement choisis va produire des pores de différentes tailles et formes [25]. On distingue trois différents types du silicium poreux selon le diamètre des pores.

Silicium nanoporeux : $\phi < 5$ nm.

Silicium mésoporeux : ϕ est compris entre 10 et 50 nm.

Silicium macroporeux : ϕ est supérieure à 100 nm.

1.3.2.1. Silicium nanoporeux

Les nanopores avec des dimensions de l'ordre des nanomètres, sont obtenus sur des substrats de silicium moyennement dopés de type n ou p dans des électrolytes aqueux contenant de l'acide fluorhydrique à des densités de courant au dessus de J_{crit} . Il a été montré également que les nanopores peuvent aussi se former sur des substrats de Si de type n faiblement dopé et éclairé.

Cette catégorie de pores a attiré l'attention de nombreux chercheurs depuis que CANHAM [1], LEHMANN et GÖSELE [26] ont découvert l'origine de la luminescence de ce matériau. CANHAM a démontré que la couche poreuse présente une forte photoluminescence et ce sont LEHMANN et CÖSELE qui l'ont expliqué par un modèle de quantum.

1.3.2.2. Silicium mésoporeux

Il est obtenu à partir du silicium de type p^+ ou n^+ (fortement dopé). L'attaque s'effectue facilement du fait de la forte concentration des porteurs dans le matériau. La formation des mésopores est due à la déplétion des porteurs de charges dans la région de la charge d'espace [27].

1.3.2.3. Silicium macroporeux

Le silicium macroporeux sur le Si- n éclairé par la face arrière fut découvert par LEHMANN et FÖLL en 1990 [28], et celui sur le Si- p par PROPST et KOHL en 1994 [29]. Le premier a été réalisé dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique tandis que le deuxième dans un électrolyte non aqueux contenant toujours du HF.

1.4. Paramètres influençant la formation de silicium poreux

1.4.1. Nature du substrat

Le type de substrat utilisé (type de dopage n ou p), le niveau de dopage (résistivité), et l'orientation cristalline (111), (100),..., déterminent principalement la morphologie et la géométrie des pores formés [30].

Les nanopores sont obtenus avec des substrats de silicium moyennement dopés de type p . Leur morphologie est spongieuse, homogène et isotrope, avec des cavités quasi-sphériques et interconnectées entre elles.

Les mésopores sont obtenus avec des substrats de type n ou p fortement dopés (n^+ , p^+). L'attaque s'effectue facilement du fait de la forte concentration des porteurs dans le matériau. Les pores obtenus sont des canaux orientés dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon et présentent de multiples

ramifications annexes [28]. Les macropores sont formés à partir de substrats de type n ou p faiblement dopé [28]. PROPST et KOHL [29] ont montré la possibilité de former des macropores à partir de substrats de type p dans un électrolyte non aqueux contenant du HF. WEHRSPORN [30] et LEHMANN [31] ont par la suite montré qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser un solvant organique pour avoir des macropores sur du silicium de type p .

Pour les deux types n et p , il est montré que l'attaque est anisotropique; les macropores se propagent dans deux orientations privilégiées qui sont: $\langle 100 \rangle$ et $\langle 113 \rangle$. FÖLL [32] constata que l'attaque est plus lente dans le plan (111) que dans le plan (100) par conséquent, les pores se propagent davantage dans la direction (100).

1.4.2. Densité de courant

La densité de courant d'anodisation est un paramètre essentiel pour le contrôle des propriétés du silicium poreux obtenu. Pour une concentration de HF donnée, le diamètre des pores, la porosité et la vitesse de gravure augmentent avec la densité de courant [27].

1.4.3. Composition de l'électrolyte

L'acide fluorhydrique qui compose l'électrolyte est initialement en dilution dans l'eau à hauteur de 40-50 %.

Comme le silicium propre est un matériau hydrophobe, l'adjonction d'un agent mouillant est indispensable pour favoriser la pénétration de l'électrolyte dans les pores initiés. L'éthanol est le plus couramment utilisé car il mouille parfaitement la surface du silicium.

De plus, la diminution de la tension superficielle du liquide due à la présence de l'éthanol, va permettre aux bulles d'hydrogène formées lors de l'anodisation électrochimique de quitter plus facilement la surface assurant une meilleure homogénéité de l'attaque. Pour une même densité de courant, la porosité décroît lorsque la proportion de HF dans l'électrolyte augmente.

1.4.4. Temps d'anodisation

Le temps d'anodisation influe sur l'épaisseur de la couche poreuse. Cette dernière augmente linéairement avec le temps d'anodisation. En effet, l'épaisseur de la couche formée au cours d'une anodisation en mode galvanostatique (courant constant) est proportionnelle à la quantité de charge échangée, et par conséquent à la durée du temps d'anodisation.

1.4.5. Eclairage

La formation de silicium poreux à partir de silicium de type n faiblement dopé n'est possible que sous éclairage. En effet, la concentration en trous est trop faible pour donner lieu aux réactions électrochimiques nécessaires pour la réalisation du silicium poreux. Il faut donc introduire des trous par photogénération. L'éclairage peut être fait en illuminant la face avant du substrat, du côté de l'électrolyte, ou la face arrière [33]. Dans le cas de substrats de type n fortement dégénérés (n^+), la porosification est possible sans éclairage. L'oxydation d'un atome à la surface a lieu par injection d'électrons dans la bande de conduction. Ce transfert a lieu par effet tunnel et il est rendu possible par la très faible largeur de la zone de charge d'espace du matériau très fortement dopé. En éclairant le silicium de type n faiblement dopé, le caractère anisotrope de la gravure est affecté. Une couche de faible épaisseur de silicium nanoporeux est formée en surface. Au-delà de quelques centaines de nanomètres, des macropores se forment.

1.5. Applications

De part ses multiples propriétés, le silicium poreux permet de nombreuses applications dans différents domaines:

1.5.1. Porosité et épaisseur variables

A cause de l'arrangement périodique des pores (macrocolonnes), il est possible de moduler l'indice des couches du silicium poreux et donc de réaliser :

- ◆ Des couches antireflet.
- ◆ Des guides d'onde: en utilisant des multicouches de Si- p avec des porosités alternées.
- ◆ Des miroirs de Bragg: un réflecteur de Bragg est un milieu constitué d'un empilement périodique de couches diélectriques d'épaisseur de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière.

De telles structures présentent des propriétés optiques remarquables: forte sélectivité en longueur d'onde et pouvoir réflecteur quasiment de 100% sur un large domaine spectral.

1.5.2. Grande surface spécifique

La grande réactivité du matériau, due à l'importante surface spécifique de contact, lui permet d'être très sensible aux espèces environnantes et pour fabriquer des capteurs très sensibles, [34] capteurs de gaz et capteurs optiques (Figure 1.7).

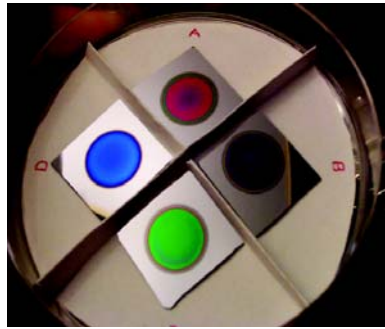


Figure 1.7: Photo des capteurs optiques réalisés à partir du silicium poreux.

5.3. Biocompatibilité

Des expériences récentes ont montré que le Si poreux n'était pas rejeté dans le cas d'une implantation dans de la chair animale, ceci permet donc d'envisager l'encapsulation de dispositifs intelligents destinés à être insérés dans le corps humain [34].

CHAPITRE 2

POLYMERES CONDUCTEURS ET POLYANILINE

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

La découverte en 1977 [35] du premier polymère conducteur intrinsèque (PCI), le polyacétylène, a élargi les domaines d'applications des polymères en leur ouvrant les portes de la conduction électrique jusque-là réservée aux métaux et aux matériaux semi-conducteurs. Les nouveaux développements sont, par exemple, la réalisation de batteries légères, de capteurs, de blindages électromagnétiques, de composants électroniques ou encore d'écrans couleurs souples. Les polymères organiques conducteurs constituent une nouvelle classe de « métaux synthétiques » qui peuvent, pour certains, combiner les propriétés chimiques et physiques des polymères avec les propriétés de conduction des métaux et semi-conducteurs. Toutefois, jusqu'à maintenant, les inconvénients majeurs résidaient dans les difficultés de mise en œuvre et dans leur modeste stabilité à l'environnement. En 1986, M^{AC}DIARMID *et al* [36] ont montré que, parmi les PCI, la polyaniline (PANi) présente une stabilité à l'air acceptable. Il est aussi le seul PCI pouvant présenter soit un dopage protonique le rendant sensible aux variations du pH [37], soit électrochimique. De plus, ce PCI est bon marché, devenant ainsi le premier polymère conducteur commercialement disponible. Dès 1992, des applications impliquant la PANi sont en cours de l'étude et de mise au point dans divers laboratoires et industries.

Dans ce chapitre nous présentons un aperçu sur les polymères conducteurs, leur structure électronique et leur dopage, puis un second volet est ensuite consacré sur la polyaniline comme un cas particulier des polymères conducteurs, et nous terminons ce chapitre par citer les différentes applications des polymères conducteurs, en particulier la polyaniline.

2.1. Polymères conducteurs

a- Structure électronique avant dopage

La structure électronique des polymères π -conjugués peut être décrite par une structure de bande [38]. Pour expliquer cette structure de bande, on part du polyacétylène, le cas le plus simple comme illustré sur la figure 2.1. Pour la molécule d'éthylène, l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) et l'inoccupée de plus basse énergie (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sont respectivement les orbitales liantes π et anti-liantes π^* . L'ajout de motifs conduit à une augmentation du nombre d'orbitales moléculaires de type π ainsi qu'à une diminution de la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO due à un plus fort recouvrement orbitalaire. Quand le nombre de motifs est élevé, les niveaux liants et anti-liants discrets sont de moins en moins discernables et le système peut être décrit par deux bandes énergétiques séparées par une bande interdite ou gap énergétique: la bande issue de la HOMO est appelée Bande de Valence (BV) et celle issue de la LUMO, Bande de Conduction (BC). Dans le cas de l'éthylène la longueur de la conjugaison est minimale avec un écart important entre les niveaux π et π^* . En augmentant la longueur de conjugaison, l'écart entre les niveaux diminue et lorsque la longueur de la chaîne devient grande (limite de la chaîne infinie comme dans le cas du polyacétylène [38], il devient impossible de distinguer les niveaux d'énergie, les orbitales moléculaires sont si proches les unes des autres qu'elles deviennent indiscernables et qu'elles constituent des bandes d'énergies permises.

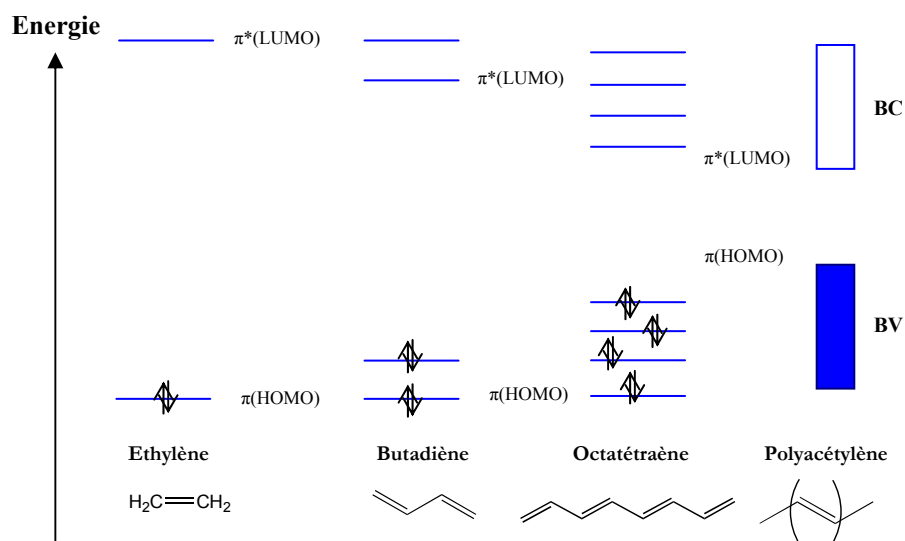


Figure 2.1 : Diagramme des orbitales moléculaires (p) du polyacétylène et de ses composés modèles.

Le principe des bandes est identique pour les autres polymères π -conjugués même si la difficulté à les déterminer précisément s'accroît avec la complexité de l'architecture de la chaîne macromoléculaire π -conjuguée considérée. Le modèle de la théorie des bandes permet de distinguer les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants par la largeur de leur gap. En effet, les isolants possèdent un gap large qui ne permet pas le passage des électrons, les semiconducteurs ont un gap faible qui permet un saut de la BV à la BC par simple excitation thermique des électrons, tandis que les métaux n'ont pas de gap et les deux bandes peuvent être partiellement remplies. Dans cette classification, les polymères conducteurs non dopés sont des semiconducteurs à grand gap ou des isolants. 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 des métaux (Figure 2.2).

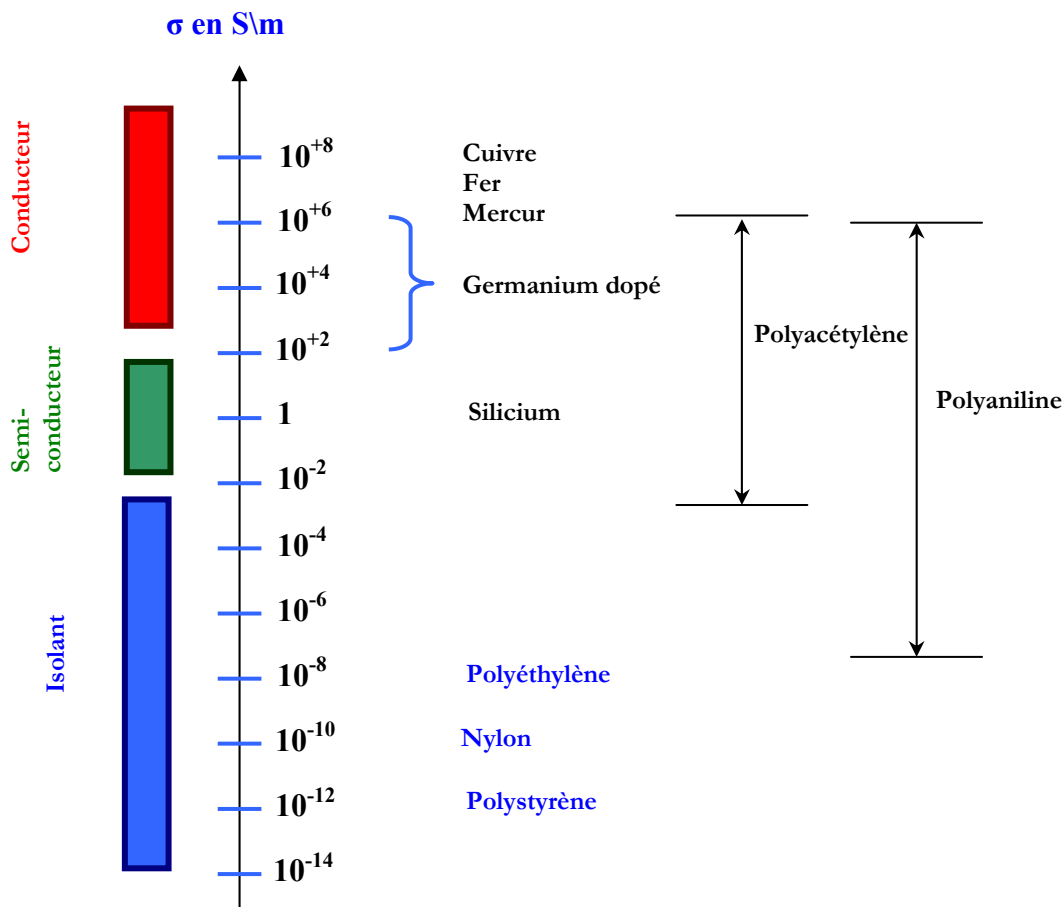


Figure 2.2: Echelle de conductivité des matériaux. Comparaison des PCI avec des matériaux inorganiques.

b) Dopage des polymères π -conjugués et mode de conduction

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

Le polymère est donc un polyélectrolyte (chaîne polymère contenant une densité de charges positives ou négatives importante) entouré de contre-ions rendant l'ensemble électriquement neutre.

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 2.3).

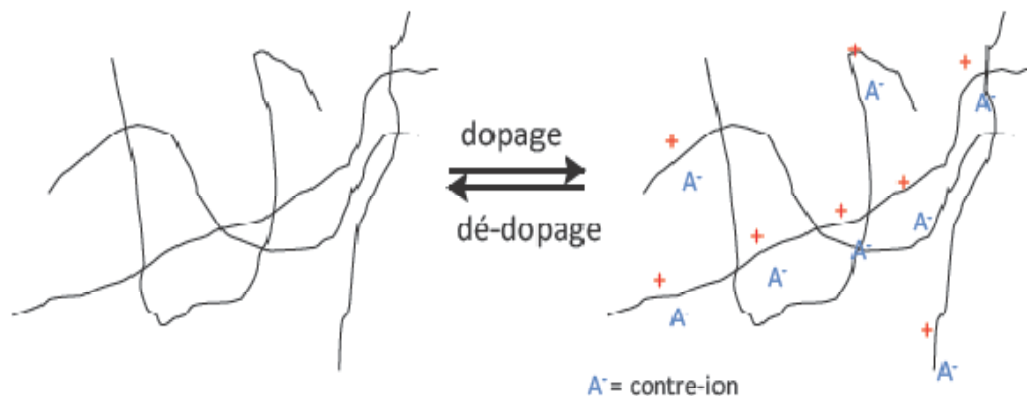


Figure 2.3 : Processus du dopage chimique réversible.

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

- le soliton
- le polaron
- le bipolaron

Le soliton est caractéristique des systèmes dégénérés (polyacétylène) et peut être vu comme un défaut séparant deux formes de résonance énergétiquement

équivalentes du polymère conjugué. Un soliton chargé possède une charge $\pm e$ et un spin nul alors qu'un soliton neutre possède un spin $s = \frac{1}{2}$. Pour un taux de dopage important, les solitons peuvent former une bande de solitons. Dans ces systèmes, ce sont les solitons chargés qui assurent le transport électronique.

Le polaron possède un spin $s = \frac{1}{2}$ et une charge et peut être vu comme une paire soliton – anti-soliton qui encadre un domaine minoritaire (énergie plus élevée) dans une matrice majoritaire (énergie plus basse). Il s'étend sur quelques liaisons C-C (environ 4).

L'existence des polarons peut être mise en évidence par des expériences de résonance paramagnétique électronique (RPE) [39] et par des mesures optiques [40,41].

Le bipolaron possède une charge double mais pas de spin. Il est créé lorsqu'on introduit une deuxième charge dans la chaîne et que cette charge n'aboutit pas à la création d'un deuxième polaron.

Dans le cas des polymères hétérocycliques, l'état électronique fondamental n'est pas dégénéré et la formation de solitons n'est pas possible car des segments de topologies différentes mais d'énergies égales ne peuvent coexister. Par exemple lors du dopage de type p du polythiophène (Figure 2.4), le retrait d'un électron conduit à la formation d'un radical cation délocalisé sur plusieurs motifs, appelé *polaron* qui est une particule paramagnétique (spin $\frac{1}{2}$). La déformation locale de la chaîne créée par ce porteur de charge se manifeste par la formation d'unités de type quinonique. Quand deux polarons coexistent, ils peuvent interagir en tant que radical cations, ou se recombiner en un dication diamagnétique appelé *bipolaron* (spin nul). Ces polarons et bipolarons se manifestent également par l'apparition dans la bande interdite d'états discrets voire à plus forte concentration de bandes polaroniques ou bipolaroniques.

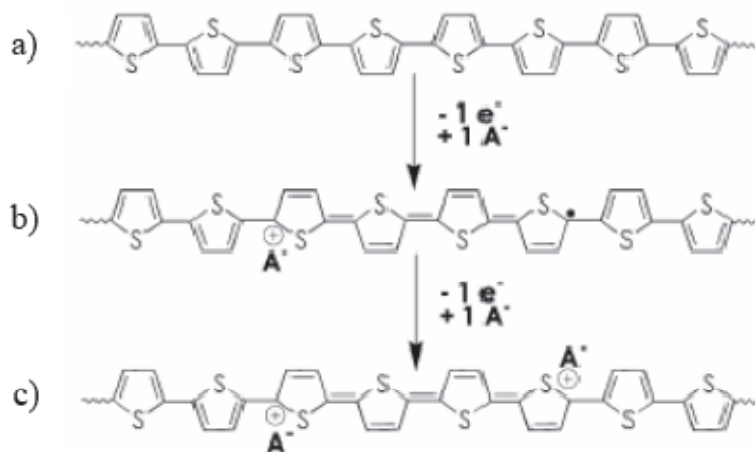


Figure 2.4: Formation d'un polaron (b) puis d'un bipolaron (c) par dopage de type p du polythiophène depuis l'état neutre (a) [42].

Ces porteurs de charges peuvent être mis en évidence par des méthodes spectroscopiques (dans l'UV-visible et le proche IR) qui permettent de sonder les différents états d'énergie ainsi que par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) qui permet de détecter les particules de spin non nul [43,44].

2.2. La Polyaniline

2.2.1 Historique

Les premiers travaux sur la polyaniline (PANi) de Runge datent des années 1830 [45]. Quelques années plus tard, FRITZSCHE a entrepris les premières tentatives d'analyse de ces produits appelés aussi « noir d'aniline » [46].

Par ailleurs, en 1862 LETHEBY synthétisa pour la première fois la polyaniline par oxydation électrochimique de l'aniline dans une solution aqueuse acidifiée, ce qui donna lieu à la formation d'une poudre verte très foncée [47].

Evidemment, le produit synthétisé à cette époque ne fut pas reconnu comme une macromolécule mais on l'utilisa comme colorant. GREEN et WOADHEAD prouvèrent, dès 1910, les différents degrés d'oxydation de la polyaniline, alors considérée comme un octamère et déterminèrent la terminologie actuelle de la PANi et de ses différents états d'oxydation [48].

Mais l'élan sur les études de la PANi a été donné par la découverte en 1974 de la synthèse du polyacétylène et de son dopage en 1977. En effet, après ces découvertes, l'ensemble des polymères conducteurs dont la PANi, grâce à leurs nombreuses applications potentielles, font l'objet de nombreuses recherches.

Depuis 1985 avec les travaux de M^{AC}DIARMID *et al.* [49], la PANi est apparue comme un matériau prometteur grâce à ses propriétés spécifiques. En effet, en comparaison avec les autres polymères conducteurs, elle apparaît comme un matériau stable vis-à-vis de l'environnement extérieur [50] tout en ayant une conductivité élevée et contrôlable [51].

En 1992, CAO *et al.* trouvèrent que le contre-ion de l'acide utilisé pour doper la PANi permet d'obtenir un polymère électro-conducteur et soluble dans plusieurs solvants organiques, ce qui permit d'alimenter les recherches sur la PANi jusqu'à nos jours [52].

A l'aube du XXI^{ème} siècle, il y a toujours un intérêt marqué pour la PANi et les 7500 publications en 1999 sur ce polymère en témoignent. Parmi les polymères conducteurs connus, la PANi demeure le polymère le plus intéressant en raison de son faible coût de production de son comportement électrochimique particulier et de sa bonne stabilité chimique et thermique.

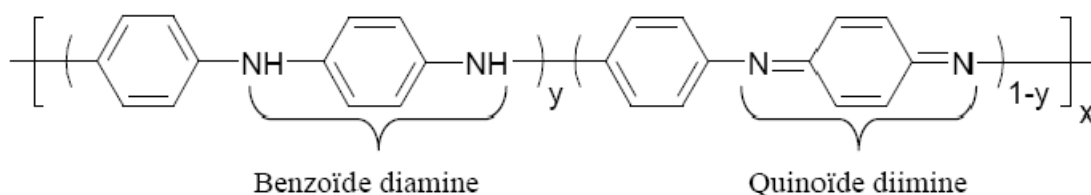
Au cours du développement de la PANi, l'intérêt porté à ce polymère a vu plusieurs grandes étapes:

- ✓ Un intérêt initial dû à ses propriétés spécifiques et ses applications potentielles importantes
- ✓ Un déclin d'intérêt dû à ses faibles propriétés mécaniques (matériau infusible et insoluble).

Un regain d'intérêt grâce à la découverte de nouveaux procédés de synthèse amenant les propriétés mécaniques nécessaires au polymère pour sa mise en oeuvre.

2.2.2. Les différentes formes de polyaniline en fonction de son état d'oxydation

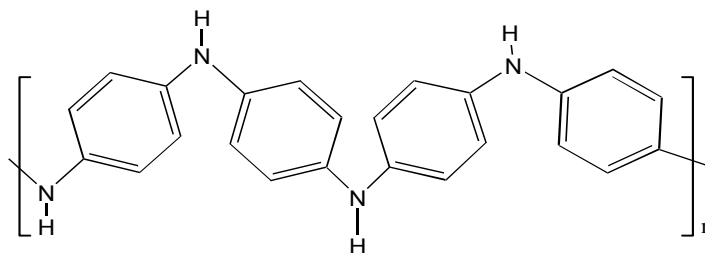
La structure de la polyaniline synthétisée par voie chimique ou électrochimique en fonction de son état d'oxydation peut être décrite par la formule suivante [53]:



A l'état neutre, la polyaniline se distingue des autres polymères conducteurs puisqu'il peut exister sous trois formes distinctes selon son degré d'oxydation y (Figure 2.5). Les différents états d'oxydation du PANi sont directement reliés à la présence des atomes d'azote sur la chaîne principale, ils jouent aussi un rôle fondamental dans le processus de dopage et sont ainsi responsables des différentes propriétés physico-chimiques associés à la polyaniline.

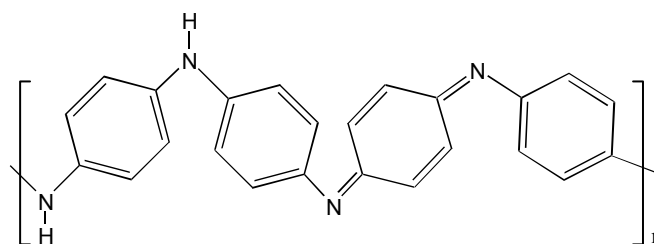
Les trois formes principales sont :

- ❖ la leuco-éméraldine base LEB ($y = 1$): forme totalement réduite (solide blanc qui s'oxyde à l'air).
- ❖ l'éméraldine base EB ($y = 0,5$): forme semi-oxydée (solide bleu qui est stable dans les conditions ambiantes).
- ❖ la pernigraniline base PB ($y = 0$): forme totalement oxydée (solide rouge).



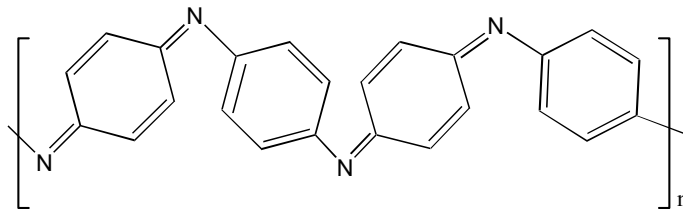
Leuco éméraldine base : forme totalement réduite

PANi-LEB



Eméraldine base : forme partiellement oxydée

PANi-EB



Pernigraniline base : forme totalement oxydée
PANi-PNGB

Figure 2.5: Structures chimiques des différentes formes de la polyaniline.

En effet, les formes totalement réduite (leucoéméraldine) et totalement oxydée (pernigraniline) sont instables dans l'air. La leuco éméraldine est un puissant agent réducteur qui réagit facilement avec l'oxygène de l'air pour donner l'éméraldine [50,54] et la pernigraniline subit de son côté une dégradation hydrolytique via la scission de chaînes [55,56]. La forme semi-oxydée (éméraldine) est stable dans l'air et peut être conservée sans altérations chimiques. L'éméraldine est la forme de polyaniline la plus étudiée. Bien que chacune de ces trois formes non conductrices du PANi soient bien connues dans la littérature [57,58], c'est la PANi éméraldine base qui suscite le plus grand intérêt. Cette forme est semiconductrice avec un gap de l'ordre de 1,4 eV. En effet, c'est à partir du PANi-EB qu'il est possible de doper le polymère et d'obtenir un polymère électro-conducteur.

La plus grande particularité de ce polymère est qu'il peut être également dopé par réaction avec un acide de Lewis [59-63] ou par simple protonation de la forme éméraldine base par un acide de Brønsted [64]. Dans ce dernier cas, le dopage acido-basique (Figure 2.6) consiste en la protonation des atomes d'azote des sites imines. En effet, les pKa de 2,5 et 5,5 correspondent respectivement aux motifs benzène diamine et quinone diimine, favorisent la protonation des sites imines [65]. Le dopage acido-basique de la PANi s'effectue sans modification du nombre d'électrons π ni de l'état d'oxydation de la chaîne, seules les orbitales de ces électrons sont modifiées. Le sel d'éméraldine ainsi obtenu est le même que dans le cas du dopage redox. Le dopage protonique de type p offre la possibilité de doper et dé-doper la PANi.

Éméraldine base : état isolant

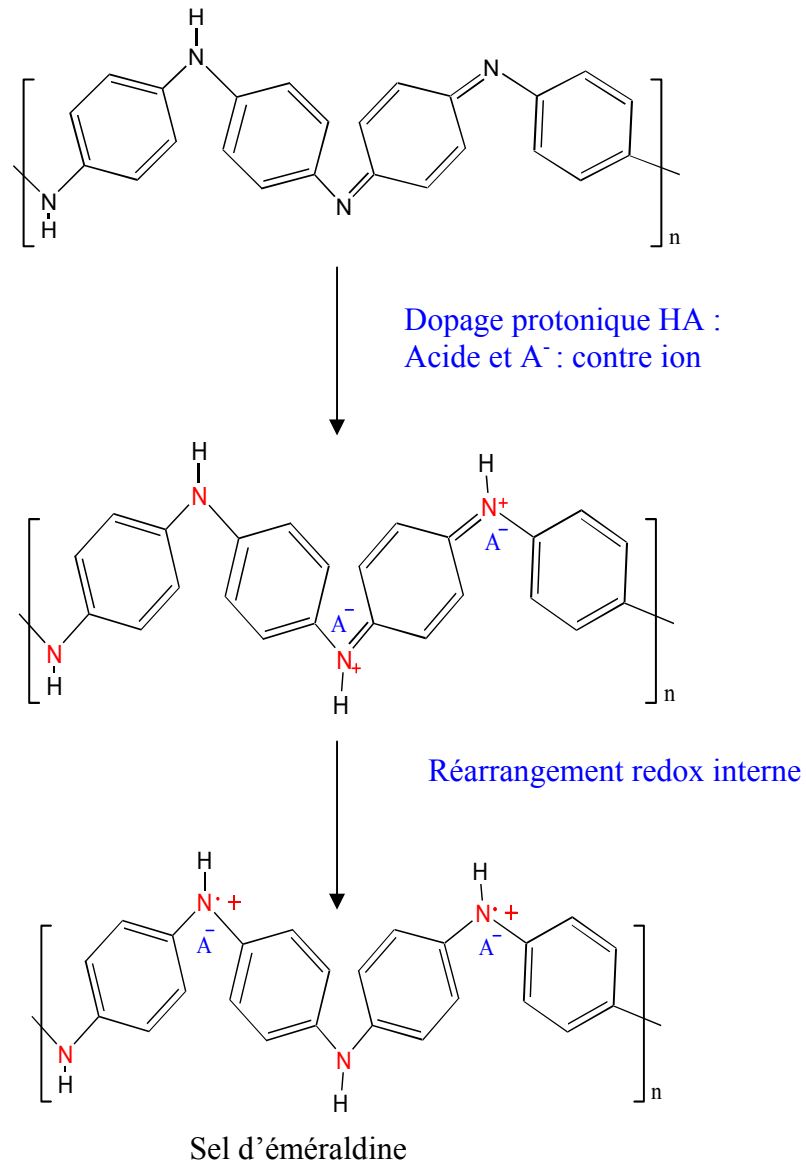


Figure 2.6: Processus de dopage protonique de la polyaniline éméraldine base.

2.2.3. Les différentes méthodes de synthèse de la polyaniline

La polyaniline est synthétisée par oxydation du monomère, l'aniline. Dans la majorité des cas, l'oxydation se fait par voie chimique ou électrochimique. Il existe aussi d'autres méthodes de synthèse en solution de la polyaniline comme :

- La polymérisation par émulsion inverse [66],
- La polymérisation autocatalytique [67],
- La polymérisation enzymatique [68],
- La polymérisation photochimique [69].

2.2.3.1. La synthèse par voie chimique

La polymérisation chimique est la principale méthode commerciale de production des polyanilines. Elle nécessite la mise en présence du monomère, l'aniline, et d'un oxydant dans un milieu acide organique ou aqueux. La synthèse la plus commune est menée entre 0 et 2°C à des pH variant entre 0 et 2 en utilisant une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) à 1M, un rapport molaire oxydant/monomère (persulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈)/aniline) inférieur ou égal à 1,15 [46] et un temps de polymérisation d'une à deux heures.

2.2.3.2. La synthèse par voie électrochimique

Les premiers articles traitant de l'électropolymérisation de l'aniline réalisée avec succès ont été publiés au début des années soixante [70]. Les méthodes électrochimiques généralement employées pour la polymérisation de l'aniline sont

- La méthode à courant constant ou galvanostatique,
- La méthode à potentiel constant ou potentiostatique,
- La méthode potentiodynamique où le courant et le potentiel varient dans le temps. Elles permettent un contrôle précis de la réaction et donc des propriétés du polymère obtenu. Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques en milieu acide.

2.3. Applications

La PANi est un des polymères conducteurs qui offre le plus de potentialité pour les applications industrielles [71]. Il y a plusieurs domaines importants où la PANi a prouvé son pouvoir d'utilisation comme par exemple :

2.3.2. Batteries

Bien que la PANi puisse autant servir de cathode (leucoéméraldine) que d'anode (pernigraniline) d'un système électrochimique rechargeable, elle a été étudiée surtout comme une cathode. Une batterie rechargeable a été construite par MAcDIARMID et d'autres, en employant la PANi-EB comme cathode [72].

2.3.3. Capteur analytique

Un capteur est un dispositif qui est sensible à une grandeur physique ou chimique extérieure, qui donne une réponse mesurable sous diverses formes soit électrique, magnétique, optique ou électrochimique. Par exemple, BAI *et al.* [73] ont fabriqué un dispositif capteur de l'ammoniaque à base de PANI de grande sensibilité et une limite de détection remarquablement basse. Dans la littérature on trouve de nombreux exemples où la PANi est utilisée dans des composites

avec différents composés organiques et inorganiques pour obtenir des capteurs de dioxyde de carbone [74], monoxyde de carbone [75], chlore [76], ozone [77], composés organiques volatils [78], gaz toxiques [79] gaz de pétrole liquéfié [80], eau oxygénée [81], humidité [82], ion mercurique [83], pH [84], espèces bioactives [85].

2.3.4. Domaine de l'optique

Comme la PANi présente aussi des réponses d'amplitude suffisante à un champ électromagnétique dans le régime optique, on peut envisager de l'utiliser dans des dispositifs de stockage de l'information et pour des utilisations basées sur des propriétés d'optique non linéaire (NLO) [86-90]. Les changements photo-induits dans différentes formes de la PANi sont d'une très grande longévité en raison de la rotation des cycles de benzène.

La PANi a aussi montré de bonnes propriétés optiques non linéaires (NLO) qui pourraient être encore améliorées par des améliorations de sa régularité structurale [88-90].

2.3.5. Conducteur électronique

La PANi dopée pouvant devenir un bon conducteur électrique par conséquent, de nombreuses utilisations sont envisageables. Un exemple intéressant est celui de fibres textiles intégrées dans des tissus « intelligents » chargés de contrôler l'état physiologique de sportifs et de militaires portant ces textiles. Ici, le mot intelligent recouvre le pouvoir de réagir à différents environnements et un contrôle thermique du textile. BOWMAN et MATTES ont préparé des fibres textiles fortement conductrices par le filage humide de hautes masses molaires de PANi [91].

2.3.6. Élément de mémoire

La PANi peut être convertie d'un polymère fortement conducteur à un polymère isolant par dédopage. Cette propriété est utile pour la fabrication des dispositifs de mémoire et on peut citer l'exemple d'un dispositif formé à partir de nanofibres de la PANi [92].

2.3.7. Muscles artificiels

Le dopage et le dédopage électrochimique de la PANi peuvent induire des mouvements mécaniques des films auto-supportés de ce polymère. Cette propriété peut être exploitée pour la mise au point de muscles artificiels [93,94].

2.3.8. Dispositifs électrochromes

La PANi a été employée avec succès dans la fabrication de fenêtres électrochromes [95-98]. Les processus d'oxydo-réduction, l'activité électrochimique de la PANi dans la gamme de potentiel appliqué de ± 1 V surviennent de manière concomitante à des changements du spectre d'absorption optique du matériau dans la gamme du visible (400-800 nm).

2.3.9. Diodes

Comme on l'a signalé plus haut, la PANi peut être considérée aussi comme un semi-conducteur de type p . A ce titre, elle peut entrer dans la composition d'une hétérojonction $p-n$ [99]. De telles hétérojonctions $p-n$ à base de PANi associée à un semiconducteur de type n , ont été incluses dans des dispositifs de type cellules photovoltaïques [100] ou de diodes électroluminescentes [101-103]. Une diode électroluminescente organique (OLED) a été fabriquée, en utilisant l'émeraldine base (EB) comme couche d'émission, l'ITO (l'oxyde d'étain indium) comme injecteur de trous et une couche d'aluminium (ou de magnésium) comme injecteur d'électrons. La lumière émise couvrant la gamme complète de lumière visible (380-750 nm) [102]. GAPONIK *et al.* [104] ont utilisé des films hybrides à base de nanocristaux de Tellure de cadmium (CdTe) et la PANi qui peuvent fonctionner à des valeurs de tension plus basses $\sim 2,5$ V pour un dispositif avec une cathode de Mg et une anode à base d'ITO. Dans ce cas, la couleur de la lumière émise dépend de la taille des nanocristaux (Figure 2.7).

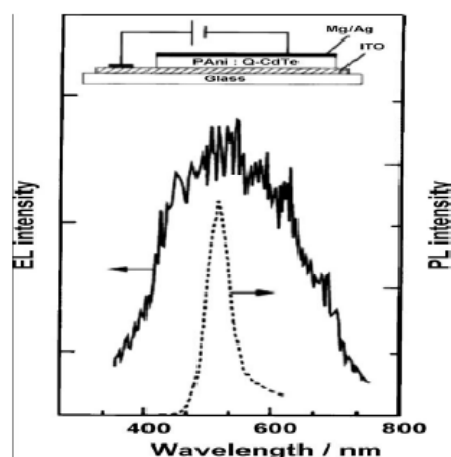


Figure 2.7: Spectre d'électroluminescence (EL) d'ITO/PANi : à base d'une diode Cd/Mg/Ag à 6 V et un spectre de photoluminescence (PL) à base de nanocristaux de CdTe dans une solution aqueuse [104].

CHAPITRE 3

FONCTIONNALISATION DU SILICIUM ET SILICIUM POREUX

Les réactions chimiques au niveau des surfaces organiques ou polymères ont une importance capitale pour un large domaine d'applications. Pour cela, le choix des méthodes de fonctionnalisation des surfaces est crucial. En effet, la fonctionnalisation chimique et biologique de la grande surface spécifique du silicium poreux offre d'une part une passivation de la surface et une photoluminescence stable du silicium poreux [105] et d'autre part, des perspectives intéressantes telles que les bio(capteurs) [106,107].

Une présentation des différentes méthodes de dépôt et de greffage sur silicium et silicium poreux fraîchement anodisé nous permettra d'introduire nos choix en termes de dépôt et de fonctionnalisation de surface.

Dans ce chapitre, nous présentons un état de l'art des diverses méthodes développées d'une part, pour le dépôt de couches minces de semiconducteurs, oxydes, polymères sur silicium et silicium poreux. D'autre part pour le greffage covalent de monocouches organiques à la surface de silicium et du silicium poreux. Parmi les deux grandes familles de fonctionnalisation utilisées dans ce travail qui sont l'hydrosilylation et la silanisation, la deuxième est une méthode de greffage sur silicium oxydé.

3.1. Méthodes de dépôt sur silicium et silicium poreux

3.1.1. Etat de l'art

Au cours de la dernière décennie, plusieurs travaux ont été menés afin d'introduire diverses substances dans le silicium poreux. Une fois dans le pore, le matériau ainsi introduit peut modifier les propriétés électro(optique) de la couche poreuse. En effet, l'objectif dans la réalisation de ces nanocomposites est de garder une émission de lumière stable pour une longue durée de temps, ou pour former des couches et des structures avec une nouvelle photoluminescence et de nouvelles propriétés de détection et aussi pour réaliser des contacts électriques pour améliorer l'électroluminescence du silicium poreux.

Afin de réaliser des composites à base de silicium poreux, plusieurs méthodes ont été évoquées dans la littérature. Nous présentons dans ce paragraphe les procédés les plus utilisés.

3.1.2. Structures nanocomposites obtenues par des procédés secs

Ce sont plutôt des méthodes physiques, comme le dépôt par évaporation chimique (CVD) et les techniques qui en dérivent. Ces techniques sont bien contrôlées. Par contre, l'incorporation du matériau à l'intérieur du pore semble difficile par cette méthode et seulement quelques travaux ont été trouvés dans la littérature, comme l'imprégnation des amas de germanium dans le silicium poreux par évaporation et condensation de gaz inerte [108,109]. La taille moyenne de ces amas était de 5 nm; en effet, ces amas étaient assez petits pour rentrer dans les pores mais aucune indication sur la pénétration de ces derniers n'a été mentionnée. Une autre tentative a bien réussi, il s'agit de l'incorporation du Ge par évaporation chimique sous vide [110], malheureusement ces procédés mènent à une extinction totale de la luminescence du silicium poreux.

3.1.3. Nanocomposites obtenues par des procédés humides

Les méthodes les plus connues sont: le dépôt par étalement, le dépôt à la tournette et le dépôt par immersion, le plus simple procédé est d'immerger l'échantillon de silicium poreux dans une solution contenant les espèces à imprégner, après avoir eu le temps de contact, une évaporation de la solution est effectuée après. Ces méthodes ont été utilisées pour l'incorporation des métaux [111] et des polymères [112-114].

Egalement pour cette méthode, aucune indication sur la pénétration des espèces déposées n'a été indiquée. Par ailleurs, des molécules biologiques ont été

adsorbées sur la surface du silicium poreux par immersion pour la réalisation des biocapteur [115]. D'autre part, des nanoparticules de CdSe [116] ont été aussi introduits dans les pores par un procédé liquide-gaz. Il y a aussi la technique « Sol-gel » qui a été utilisée pour l'imprégnation du SnO₂ dans les pores du silicium poreux [117].

3.1.4. Nanocomposites obtenues par les procédés électrochimiques

Plusieurs travaux ont été réalisés concernant l'incorporation des différents matériaux comme les métaux [118], les polymères [119] et les semiconducteurs [120] dans les pores par la méthode électrochimique.

Dans ce paragraphe, nous donnons quelques rappels théoriques généraux concernant la polymérisation par voie électrochimique.

3.1.4.1. Généralités

L'électropolymérisation est une technique d'élaboration assez efficace, qui présente l'avantage d'être simple et bien adaptée pour réaliser des films de polymère. L'électrochimie est donc un outil tout à fait adaptée pour fonctionnaliser des matériaux nanométriques, comme par exemple les nanotubes de carbone (CNTs) [121]. Cependant, elle peut s'avérer être complexe du fait de la multitude de paramètres entrant en jeu lors de la fabrication d'un matériau [122]. Parmi les différents paramètres, il faut dans un premier temps déterminer les matériels de base : le solvant, l'électrolyte, la concentration du monomère ou encore l'électrode de travail. Le dispositif classique d'électrochimie consiste en un système à 3 électrodes dont l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre électrode. L'ensemble du dispositif électrochimique est géré à l'aide d'un potentiostat (Figure 3.1).

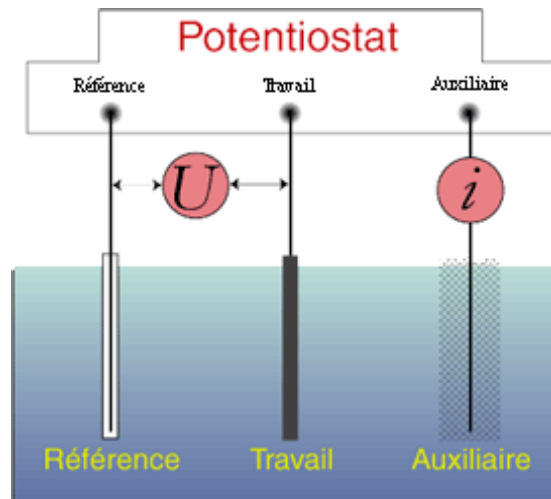


Figure 3.1: Schéma d'un système électrochimique à trois électrodes

3.1.4.2. Transport de matière

La réaction électrochimique, autrement dit le transfert d'électrons se fait au niveau de l'interface électrode/électrolyte. Le déplacement des espèces électroactives dans cette zone s'effectue principalement suivant trois modes : convection, diffusion et migration [123].

La convection correspond à la situation où le mouvement du fluide constitué par l'électrolyte est naturel (dû à des gradients de densité, de température,...) ou forcé (mouvement imposé sous forme d'agitation mécanique par exemple). La diffusion est caractérisée par un mouvement des espèces électroactives sous l'action d'un gradient de potentiel chimique.

Finalement, la migration consiste en un mouvement des espèces sous l'action d'un champ électrique pouvant exister au niveau de l'interface électrode/électrolyte.

3.1.4.4. Les principales techniques électrochimiques

Globalement, une polymérisation électrochimique peut être contrôlée de deux manières : soit en courant, soit en potentiel. Ces dernières sont encore réparties en deux groupes où :

- le courant ou bien le potentiel sont constants ;
- le courant ou le potentiel varie au cours du temps.

Les systèmes ayant recouru à un contrôle du potentiel sont basés sur le principe de détermination du potentiel auquel le monomère sera oxydé et réagira. Alors que les systèmes faisant intervenir un contrôle du courant impliquent la production

ordonnée de réactions, à savoir des potentiels les plus faibles vers les potentiels élevés.

a) Polymérisation potentiostatique

Le principe de cette technique électrochimique consiste à fixer le potentiel appliqué à l'électrode de travail et mesurer les variations du courant au cours du temps (Figure 3.2). Naturellement, il convient de fixer ce potentiel à celui de l'oxydation du monomère utilisé. Ceci génère alors des espèces oxydées de monomères qui pourront être couplées à la surface de l'électrode de travail. Lorsque la masse moléculaire du polymère devient suffisamment importante pour perturber la solubilité, le polymère précipite à la surface de l'électrode. La chromatographie en phase liquide est une technique qui permet de quantifier le nombre de monomères présent dans le polymère [124,125]. Un temps de polymérisation trop long peut cependant conduire à la formation de brins de polymères ou d'oligomères dans la solution (hors de l'électrode), ce qui modifie la couleur de la solution. Il est important de ne pas dépasser le potentiel d'oxydation du monomère car cela entraînerait une sur-oxydation qui dégraderait le polymère.

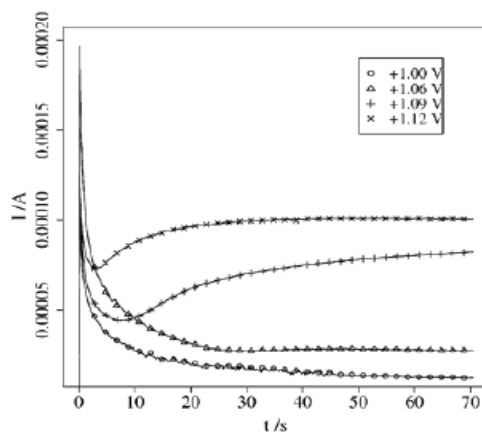


Figure 3.2: Electrosynthèse potentiostatique du poly [4,4'-bis(méthylbutylthio)-2-2'-bithiophène] pour différents potentiels appliqués [126].

Contrairement à une polymérisation chimique, cette technique électrochimique n'est pas limitée par la concentration du monomère, car celle-ci est constamment régulée au voisinage de l'électrode. L'obtention d'une couche conductrice de polymère ne nécessite donc pas sa réoxydation [127]. La réaction s'arrête en l'absence de monomère ou bien lorsque le film atteint une certaine épaisseur.

Dans ce cas, l'épaisseur critique du polymère implique une chute de potentiel à la surface de l'électrode qui va interrompre l'oxydation du monomère.

Pour préparer des hybrides CNT-Ppy, nous avons eu recours de manière significative à la chronocoulométrie [128], qui consiste à contrôler la charge (Coulomb) au cours du temps.

b) Polymérisation galvanostatique

Ce procédé consiste à appliquer un courant constant au dispositif électrochimique, ce qui revient à forcer l'oxydation et la polymérisation au niveau de l'électrode de travail (Figure 3.3).

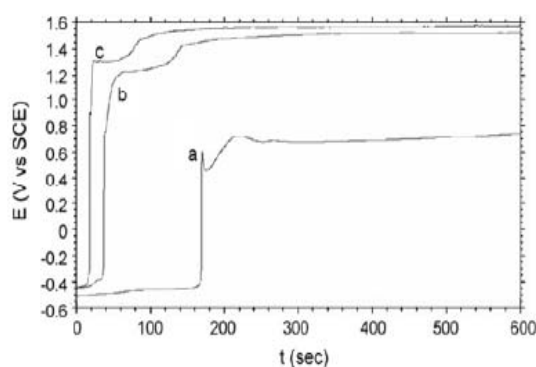


Figure 3.3: Electrosynthèse galvanostatique du poly (N-méthylaniline) sur une électrode de fer pour trois densités de courant différentes [129].

Un avantage notable de la polymérisation galvanostatique est la relation directe entre le temps d'électrosynthèse et l'épaisseur du polymère à la surface de l'électrode. En effet, si on néglige les phénomènes aux interfaces et les pertes de courants dans la cellule, l'application d'un courant constant produit une augmentation linéaire de la charge au cours du temps. Un autre avantage de ce type de polymérisation est la flexibilité du potentiel au cours du temps pour s'adapter aux changements de concentrations de la solution ou à la passivité de l'électrode. Ainsi, contrairement à la polymérisation potentiostatique, la chute de potentiel au niveau de l'électrode (dans le cas de films d'épaisseurs importantes) est régulée par la galvanométrie afin d'atteindre la densité de courant imposée. La polymérisation galvanostatique est donc plus adaptée que la potentiostatique pour la préparation de films épais et tout particulièrement avec des matériaux de conductivités faibles.

c) Polymérisation potentiodynamique (Voltammétrie cyclique)

C'est la technique la plus utilisée en électrochimie car elle possède la particularité de pouvoir à la fois élaborer un matériau et ensuite de le caractériser [121,128]. La voltammétrie cyclique (CV) mesure le potentiel d'oxydation et de réduction d'un monomère ou d'un polymère par rapport à une électrode de référence. En général, les petites molécules sont identifiables par un, voire deux pics d'oxydation et de réduction, alors que les polymères eux sont caractérisés par des bandes larges d'oxydation et de réduction. Au cours de la polymérisation, l'oxydation est suivie d'un couplage chimique plutôt qu'une réduction. Par conséquent, chaque pic d'oxydation n'est pas systématiquement couplé à un pic de réduction. Cependant, le polymère déposé à la surface de l'électrode peut être réduit et oxydé de manière réversible. Le voltamogramme complexe correspondant à la polymérisation montre donc des pics larges d'oxydation du monomère, mais également des pics correspondant à l'oxydation et réduction du polymère (voir figure 3.4).

Lors de la réaction électrochimique, le polymère s'accumule à la surface de l'électrode et les amplitudes des courants correspondants à l'oxydation et à la réduction augmentent. C'est pourquoi, lorsque le voltamogramme contient plusieurs cycles, une augmentation de l'amplitude du courant pour chaque cycle suffit à mettre en évidence la polymérisation.

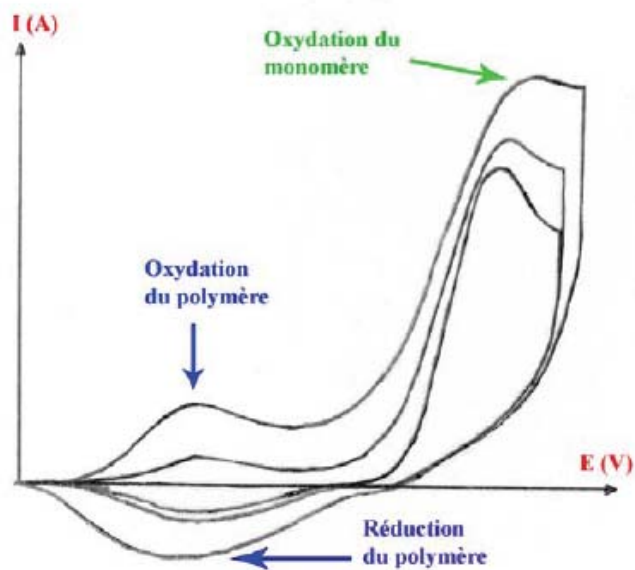
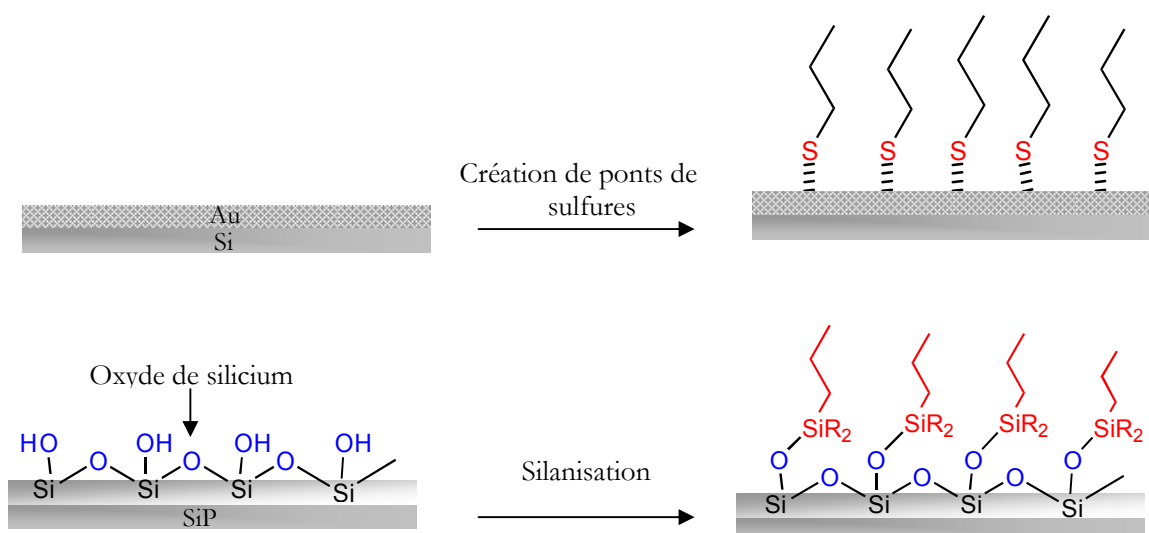


Figure 3.4: Voltamogramme classique d'une électropolymérisation d'un ECP [130].

La différence la plus notable entre une polymérisation potentiodynamique et celle à courant, ou potentiel constants est l'oxydation et la réduction périodique du polymère. Un effet favorable ou non de la réduction sur le degré de polymérisation est encore sujet à discussion. Mais lorsque le film est sur-oxydé, il devient résistif et mène à la passivité de l'électrode. Lors d'une étude avec un monomère inconnu, il est nécessaire de suivre un protocole expérimental précis afin de choisir les paramètres adéquats de la voltammétrie cyclique [127]. Ceci concerne par exemple la détermination de la vitesse de balayage (SR): pour une électrode de petite surface, il est convenable d'appliquer une SR de 100 mV/s, alors que pour une plus grande électrode, il faut prendre une vitesse moins élevée. Un autre paramètre important à déterminer est le potentiel d'oxydation du monomère. Celui-ci peut être mis en évidence par des balayages successifs jusqu'à ce qu'un pic d'amplitude élevée apparaisse sur le voltamogramme.

3.2. Les méthodes de greffages covalents de groupements organiques sur la surface de silicium et silicium poreux

La fabrication de monocouches auto-assemblées (SAM pour self-assembled monolayer) sur silicium permet la manipulation de la surface au niveau moléculaire et ainsi la création de nouvelles fonctionnalités. La majorité des monocouches existantes sur silicium sont obtenues selon trois types de réactions comme illustrées sur la figure 3.5.



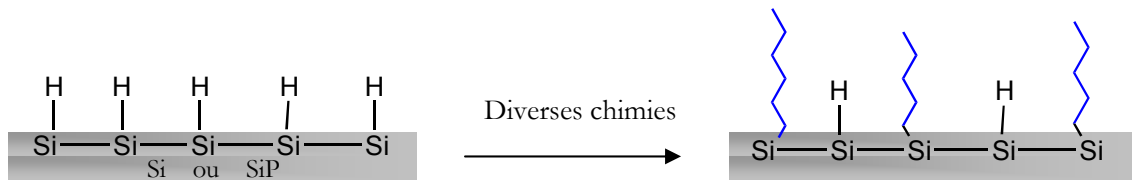


Figure 3.5: Préparation des monocouches auto-assemblées (SAM) sur silicium et silicium poreux.

3.2.1. Création de ponts de sulfure

Dans la littérature, plusieurs stratégies ont été proposées pour immobiliser des molécules chimiques et biologiques sur différents substrats notamment des surfaces d'or [131] via le greffage d'organothiols sur une couche d'or déposée sur silicium.

Cette prédominance s'explique par la simplicité, la fiabilité et le faible coût de ces réactions qui ont été développées et perfectionnées depuis longtemps dans le domaine de la chimie de surface.

3.2.2. Silanisation

Le greffage d'organosilane sur oxyde de silicium : la silanisation du silicium poreux oxydé a également déjà fait l'objet de plusieurs publications [132 ,133].

En effet, l'oxydation du silicium poreux est considérée comme une étape clef pour la fonctionnalisation du silicium et silicium poreux . La stabilité des couches poreuses oxydées en présence d'un milieu aqueux est meilleure que celle des couches non oxydées car ces dernières sont oxydées spontanément et de manière non contrôlée.

Les différentes méthodes d'oxydation du silicium poreux

L'importante surface spécifique du silicium poreux lui confère une forte réactivité chimique dont la principale conséquence est son oxydation spontanée au bout de quelques heures de stockage dans des conditions ambiantes [134]. Cette propriété est explorée pour la première fois par IMAI qui procède à l'oxydation thermique complète du silicium poreux pour la réalisation des couches diélectriques isolantes utilisées pour le procédé FIPOS (Full isolation by porous oxidized Silicon) [135]. Différentes méthodes sont disponibles pour l'oxydation du silicium poreux. En général, une oxydation par voie chimique est utilisée dans les travaux issus du domaine de la chimie (ex. gaz bromure d'hydrogène [136], solution d'acide nitrique [137]).

L'utilisation d'ozone en combinaison avec une lumière UV (dans un nettoyeur UV-Ozone) est également une méthode exploitée pour l'oxydation du silicium poreux. **[138]**. L'oxydation thermique classique et RTO (rapid thermal oxydation), pouvant s'insérer facilement dans les étapes technologiques de fabrication d'un microsysteme, sont plus largement utilisées dans le domaine des micro et nanotechnologie. **[139-141]**.

3.2.3. Diverses chimies

Depuis quelques années, une panoplie de réactions en phase liquide ont été développées, utilisant la surface hydruire de Si et de SiP comme support chimique à travers lequel des groupements organiques ont été greffés de manière covalente **[142,143]**. La plus connue de ces réactions est l'hydrosilylation (inspirée de la chimie des silanes moléculaires **[143]** qui consiste en l'insertion d'une liaison insaturée carbone-carbone (C=C) dans la liaison silicium-hydrogène (Si-H). Par la suite, d'autres méthodes (électrochimiques et autres) ont été développées.

3.2.3.1. Hydrosilylation en présence d'un initiateur

C'est l'équipe de CHIDSEY qui a réalisé pour la première fois en 1993, un greffage covalent d'une monocouche organique par réaction d'hydrosilylation entre un alcène et une surface de silicium hydrogénée en présence d'un initiateur radicalaire le peroxyde de diacycle ($[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}]_2$), à 100°C pendant 1 h **[144]**.

Un mécanisme radicalaire a été proposé pour cette réaction. Il consiste à utiliser les radicaux provenant du clivage homolytique de la liaison oxygène-oxygène du peroxyde.

3.2.3.2. Hydrosilylation thermique

En poursuivant leurs travaux, CHIDSEY et son équipe ont montré que la réaction d'hydrosilylation peut avoir lieu sans initiateur **[145]**. La réaction serait alors initiée par une rupture homolytique de la liaison Si-H sous l'effet du chauffage ($>150^\circ\text{C}$), créant ainsi un radical silyle à la surface (Figure 3.6). Ce radical réagirait ensuite avec l'alcène pour former la liaison Si-C. Ce mécanisme radicalaire est schématisé sur la figure 3.6. Différentes molécules ont pu être greffées par hydrosilylation thermique sur les surfaces de silicium **[146,147]** et SiP **[148-150]**. Les surfaces greffées seraient très denses et présenteraient une très bonne stabilité chimique.

3.2.3.3. Hydrosilylation photochimique

L'hydrosilylation peut également être obtenue par un procédé photochimique. En effet, l'irradiation de la liaison Si-H par des UV engendrerait un clivage homolytique de la liaison initiant ainsi l'hydrosilylation d'un composé insaturé. Le groupe de CHIDSEY a montré que l'irradiation UV (185 et 253,7 nm) d'une surface de silicium hydrogénée pendant 2 h à température ambiante, en présence d'alcènes aliphatiques permet le greffage de chaînes alkyles [151]. Le mécanisme proposé est semblable à celui décrit précédemment. Par ailleurs, STEWART *et al.* [152] et SUN *et al.* [153] ont montré qu'une simple source de lumière blanche ($\lambda > 400$ nm) à température ambiante suffit pour l'hydrosilylation des alcènes et des alcynes à la surface hydrogénée de SiP photoluminescent en quelques minutes. Dans ce cas, le mécanisme n'est pas radicalaire car la lumière blanche n'est pas assez énergétique pour prétendre au clivage homolytique de la liaison Si-H. Les auteurs ont montré que la lumière favorise la formation d'un trou sur la surface qui pourrait réagir avec la liaison nucléophile de l'alcène pour former un β -carbocation qui réagirait ensuite avec un hydrure adjacent.

3.2.3.4. Hydrosilylation induite par micro-ondes

L'utilisation de l'activation par micro-ondes est motivée par le grand impact des récents travaux sur de la synthèse organique assistée par micro-ondes sur la réduction des temps de réaction, l'augmentation du rendement et la spécificité. BOUKHERROUB *et al.* [154] ont développé une méthode de fonctionnalisation de la surface de silicium poreux avec un alcène fonctionnel sous irradiation micro-ondes pour former une monocouche organique attachée de manière covalente à la surface à travers la liaison Si-C. Ils ont montré que l'utilisation de micro-ondes comme source d'énergie mène à l'augmentation significative de la vitesse de la réaction d'hydrosilylation et de la compacité de la couche organique.

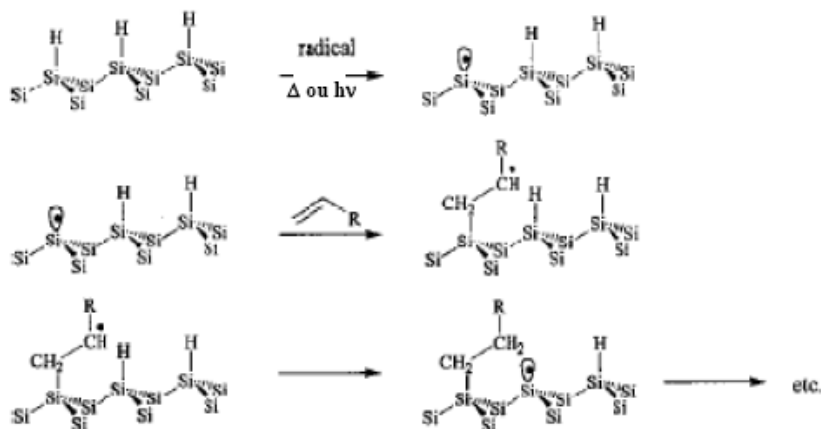


Figure 3.6: Le mécanisme radicalaire proposé par CHIDSEY pour la réaction d'hydrosilylation des alcènes [144].

3.2.3.5. Hydrosilylation catalysée par des acides de Lewis

D'autres réactions d'hydrosilylation non radicalaires ont été développées. Ces réactions sont catalysées par des acides de Lewis ou des métaux de transition. BURIAK *et al.* ont été les premiers à préparer des monocouches organiques par hydrosilylation de surfaces de SiP hydrogénées avec des alcènes, en présence de EtAlCl₂ comme catalyseur, à température ambiante [155,156]. Par la suite, BOUKHERROUB *et al.* ont appliqué cette méthode aux surfaces de silicium hydrogénées atomiquement planes Si(111)-H [157].

3.2.3.6. Réaction avec un organomagnésien ou un organolithien

Des méthodes, autres que l'hydrosilylation, ont été mises au point pour le greffage covalent de couches organiques à la surface du silicium. BANSAL *et al.* ont utilisé des réactifs de Grignard pour modifier une surface de silicium préalablement halogénée [158]. La surface de silicium hydrogénée est exposée au PCl₅ pendant 1h à 100 °C. La surface chlorée obtenue réagit ensuite avec des composés R-Li ou RMgX pour former la surface alkyle Si(111)-R.

3.2.3.7. Greffage électrochimique

Des méthodes électrochimiques ont été également mises en oeuvre. Parmi ces méthodes, le greffage par des réactifs de Grignard (l'équipe de CHAZALVIEL) [159,160], le greffage par réduction cathodique des sels de diazonium (ALLONGUE *et al.*) [161], le greffage par oxydation ou réduction d'alcynes (l'équipe de BURIAK) [162] et le greffage par réduction d'halogénoalcane (l'équipe de SAILOR) [163].

CHAPITRE 4

PHOTOLUMINESCENCE

La photoluminescence est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Son principe de fonctionnement est simple. On excite les électrons de la substance étudiée à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'on détecte la lumière émise par cette dernière. En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. La photoluminescence est un domaine qui a connu beaucoup d'expansion et de raffinement depuis 1970. Outre la photoluminescence, qui résulte d'une excitation lumineuse, il existe plusieurs autres formes de luminescence utilisant d'autres sources d'excitation. L'électroluminescence est la lumière émise par un corps traversé par un courant électrique. La catholuminescence résulte du bombardement par un faisceau d'électrons. La triboluminescence est due à une excitation mécanique alors que la chimiluminescence fait suite à une réaction chimique (exp: la mouche à feu...). Par ailleurs, l'étude du SiP a connu un regain d'intérêt spectaculaire depuis la découverte, en 1990, de la possibilité de ce matériau d'émettre efficacement de la lumière visible à température ambiante. Depuis, plusieurs travaux ont été réalisés afin d'expliquer l'origine de cette luminescence. Dans ce chapitre, nous présentons quelques rappels théoriques sur la photoluminescence et son principe. Par la suite, nous expliquons en particulier l'origine de la luminescence du silicium poreux à travers des modèles cités dans la littérature.

4.1. Rappels théoriques

La luminescence est une émission de lumière, et donc une émission de photon.

4.1.1. Emission de la radiation

4.1.1.1. La transition bande à bande

La transition bande à bande, en photoluminescence, apparaît progressivement lorsque la température de l'échantillon dépasse celle associée à l'énergie d'activation des impuretés. A température de 300 K cette transition, lorsque visible, domine généralement le spectre de luminescence. La figure ci-dessous présente le processus de photoluminescence.

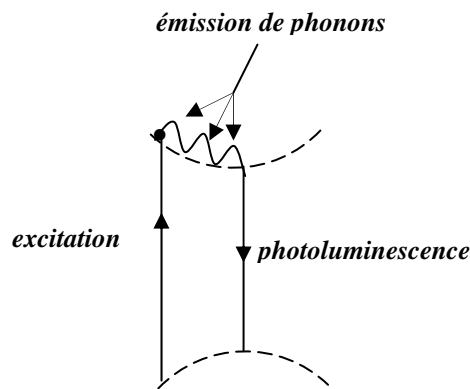


Figure 4.1: Processus de photoluminescence.

Lors de l'excitation, un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction. Il redescend rapidement au bas de celle-ci en émettant des phonons (chaleur), puis il émet un photon en retournant à la bande de valence. L'émission de phonons est un processus extrêmement rapide de l'ordre de la picoseconde. Par contre, l'émission d'un photon peut prendre de 10^{-9} seconde à plusieurs secondes. Les matériaux phosphorescents sont ceux dont le temps d'émission est plus long ou de l'ordre de la milliseconde. Les autres matériaux sont dits simplement « luminescents ».

4.1.1.2. Les transitions donneur-bande de valence et bande de conduction-accepteur

Une première transition (Figure 4.2 a) consiste en un électron qui quitte un niveau donneur pour aller vers la bande de valence. L'énergie de cette transition est donnée par (1):

$$E = E_{gap} - E_D \dots\dots\dots(1)$$

On peut aussi observer une transition où un électron quitte la bande de conduction pour se retrouver sur un niveau accepteur (Figure 4.2 b). Dans ce cas, l'énergie de la transition est donnée par (2) :

$$E = E_{gap} - E_A \dots \dots \dots (2)$$

On sait que les énergies E_D et E_A diffèrent selon la nature chimique de l'impureté. C'est ce qui permet aux expériences de photoluminescence de confirmer la présence d'un type spécifique d'impureté dans un matériau.

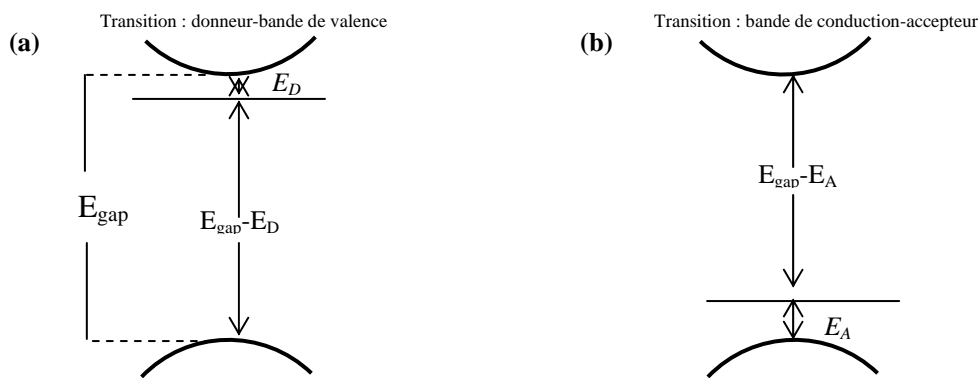


Figure 4.2: Schéma montrant les différentes transitions électroniques dans les bandes.

4.2. Particularités du silicium poreux

La découverte de la photoluminescence du SiP à température ambiante par Canham en 1990 [1], a déclenché l'intérêt que l'on connaît pour le silicium poreux. L'utilisation du silicium en optoélectronique semblait impensable jusqu'à cette date. La figure 4.3 montre les premiers spectres de luminescence observés sur du silicium poreux. Cette émission observable à l'oeil nu et à température ambiante, présente une largeur spectrale importante de 0,3 eV centrée dans le rouge obtenue par dissolution électrochimique d'un substrat de type p suivie d'une dissolution chimique en milieu HF pendant 1, 2 et 6 heures.

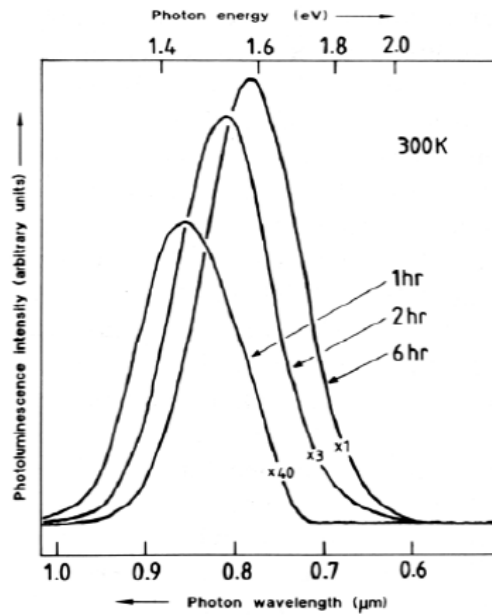


Figure 4.3: Spectres de photoluminescence d'un échantillon de silicium poreux de type $p(10-15 \Omega.cm)$ de porosité initiale de 70 %, qui a séjourné dans une solution aqueuse de HF (40%) durant 1, 2 et 6 heures [1].

Les mécanismes de photoluminescence sont encore à ce jour, soumis à débat mais ce qui est sûr c'est que la taille des particules est fondamentale soit pour provoquer des effets de confinement quantique dans les nanoparticules, soit à cause des immenses surfaces spécifiques mises en jeu.

De nombreux travaux ont montré l'existence de pics de luminescence à des longueurs d'ondes variables qui vont de l'infrarouge à l'ultraviolet [163,164]. L'émission provient de plusieurs bandes distinctes dont les origines sont différentes.

Trois groupes principaux sont à distinguer: la luminescence bleue, rouge et infrarouge. La première bande, la plus connue dans la littérature, est la bande rouge. Elle se trouve dans la région spectrale 1,4 - 2,2 eV et se caractérise par un long temps de vie de la luminescence, entre microsecondes et millisecondes.

La luminescence bleue a été observée pour la première fois sur des échantillons « vieillis » entre 1,8 et 2,8 eV [165]. Le temps de vie de la luminescence dans cette bande est très court, de l'ordre de la nanoseconde. Elle est attribuée, selon les auteurs à la présence d'oxyde à la surface du silicium poreux, en tenant compte des états d'interface de l'oxyde lui-même. La luminescence infrarouge a été mesurée pour la première fois par FAUCHET [166]. Son intensité augmente après

un traitement thermique sous ultraviolet. La surface des cristallites est couverte de liaisons pendantes qui seraient à l'origine de la bande infrarouge.

4.3. Modèles de luminescence

L'étude fondamentale des mécanismes de luminescence du silicium poreux a fait l'objet d'un grand volume d'études expérimentales et théoriques. Plusieurs modèles ont été proposés que nous allons présenter d'une manière succincte.

Nous essaierons d'éclaircir et d'apporter une petite contribution à la compréhension de certains des mécanismes par rapport principalement aux résultats expérimentaux obtenus. Ainsi, la compréhension du mécanisme de luminescence peut désigner les solutions pour les optimiser d'une part. Et, d'autre part, cette étude a aussi été faite dans la perspective d'une application technologique. Parmi les applications technologiques envisagées et fortement étudiées par la communauté scientifique internationale, il y a l'émission électroluminescente [167-169], la modulation de la luminescence par un champ électrique [170] et la possibilité d'une émission stimulée efficace [171,172].

De nombreux travaux ont été entrepris dans le but d'identifier les mécanismes responsables de cette luminescence dans le domaine des longueurs d'ondes visibles suite au nombre grandissant de théories et de modèles proposés sur son origine.

Différentes interprétations ont été proposées à ce jour pour expliquer la photoluminescence du silicium poreux telles que le confinement quantique d'excitons [173] la luminescence d'espèces chimiques comme les siloxanes [174,175] et les états interfaciaux ou les défauts [176].

4.3.1. Modèle du confinement quantique

Ce modèle a été proposé pour la première fois par CANHAM en 1990 [1] pour expliquer la PL visible du SiP et en 1993 CALCOTT *et al.* [173] a fourni la première évidence expérimentale en sa faveur. Le modèle est basé sur le principe suivant : Lorsque la taille des structures devient suffisamment petite, on peut considérer que les particules sont piégées à l'intérieur d'un puit de potentiel avec des barrières élevées. Ceci se produit lorsque la taille des structures est de l'ordre de grandeur de la période de la fonction d'onde des particules piégées. Dans notre cas, la particule est un exciton (paire électron-trou) confiné dans une structure de Si ayant des dimensions inférieures au rayon de Bohr de l'exciton. La conséquence du modèle est l'augmentation de l'énergie de l'exciton lorsque la

taille des particules diminue. Le calcul de la variation de l'énergie de confinement en fonction de la taille des cristallites est approximée par une loi : $\Delta E \sim d^{-v}$. Où d est le diamètre de la particule et v varie de 1,39 à 2 selon le modèle utilisé [176]; $v = 2$ pour des cristallites délimitées par des barrières de potentiel infinies, $v = 1,64$ pour des barrières d'oxyde dans le cadre d'un calcul de masse effective ou $v = 1,39$ pour une passivation par l'hydrogène pour le calcul du gap des cristallites en fonction de leur taille par la méthode LCAO (combinaisons linéaires d'orbitales atomiques) [178].

Cependant, certaines expériences sont contradictoires avec une explication en termes de confinement quantique. Il s'agit des mesures de photoluminescence effectuées à haute pression [179]. Les auteurs ont suivi l'évolution de la PL, du spectre Raman et du spectre de diffusion X lorsque la pression est augmentée jusqu'à 15,5 Gpa. La PL n'a pas été modifiée alors que les spectres X et Raman montrent que la structure cristalline n'est plus la même et que la structure de bande a été modifiée. La PL aurait dû changer dans le cadre d'une explication en termes de confinement quantique.

4.3.2. Les modèles de surface

Ces modèles considèrent l'énorme surface développée du silicium poreux à l'origine de la luminescence, soit par l'intermédiaire d'états de surface, soit par l'intermédiaire de molécules luminescentes présentes à la surface pour expliquer les limites du modèle du confinement quantique.

4.3.2.1. Les modèles moléculaires

Ces modèles attribuent la PL à des molécules spécifiques existant sur la surface du squelette poreux. Le rendement de luminescence dépend en conséquence plus de l'aire de la surface interne que des dimensions et de la morphologie du squelette cristallin. Les molécules considérées sont soit des composés hydrides [174], soit une classe particulière parmi les composés Si-O-H, le siloxène [175]. Les modèles moléculaires ont été fortement discrédités à la suite de l'étude des échantillons de silicium poreux fortement oxydés (ne contenant aucune liaison hydruure) ainsi que des échantillons conservés dans une solution HF (ne contenant aucune espèce oxygénée). Ces échantillons présentaient une luminescence rouge importante.

4.3.2.2. Les modèles des états de surface

Dans ces modèles, la PL provient des états de surface radiatifs. Pour certains, ils sont dus à l'existence de défauts dans le SiO₂ [180,181]. En effet, le gap du SiO₂ étant de l'ordre de 9eV, on peut considérer de façon raisonnable l'existence de niveaux d'énergie à l'intérieur du gap. Il a été montré que certains défauts pouvaient aboutir à une luminescence centrée aux alentours de (1,7-1,8eV), ce qui est en général le cas pour le silicium poreux [182].

Pour d'autres [183,184] l'émission luminescente se fait à travers des défauts électroniques qui forment des états à l'interface des nanocristallites et la matrice environnante. Le modèle suppose que les recombinaisons radiatives s'effectuent à travers des états de défauts liés aux nanocristaux et non à travers les défauts de la matrice de SiO₂. L'absorption optique se fait donc à l'intérieur des nc-Si et les excitons formés vont migrer vers la couche d'interface nc-Si/SiO₂ par un processus thermique et la recombinaison radiative aura lieu dans cet état localisé. Si la taille du nanocristal est supérieure à un certain rayon critique, l'exciton restera dans le nanocristal où s'effectuera la recombinaison.

Si par contre la taille du nc-Si est inférieure à ce rayon critique, l'exciton sera confiné dans la région d'interface et la recombinaison se fera avec une énergie inférieure au gap du nc-Si. En comparant les résultats de PL dans la littérature, il apparaît que pour des tailles de cristallites supérieures à 3 nm, l'évolution de la spectroscopie de la PL suit bien la loi du modèle du confinement quantique. Par contre, au dessous de 3nm, les comportements divergent selon les auteurs. Un modèle plus récent a essayé de concilier les deux modèles les plus acceptés à savoir celui du confinement quantique avec celui des états d'interface et a été proposé par WOLKIN *et al.* et par d'autres auteurs [185-187].

Selon leur analyse, si la passivation de la surface se fait avec de l'hydrogène, la recombinaison radiative se fera via les excitons libres à l'intérieur des nanocristaux et l'énergie de la PL correspond au gap excitonique. Le modèle du confinement quantique explique convenablement ce cas.

Si par contre, la passivation des cristallites se fait avec de l'oxygène, la recombinaison radiative se fera dans des états localisés à la surface provoqués par les liaisons Si=O. dans ce cas on fait appel au modèle des états d'interface pour expliquer la luminescence. D'après WOLKIN [185], lorsque le diamètre des nc-Si passivés avec de l'hydrogène et de l'oxygène est supérieur à 3 nm, le mécanisme d'émission est associé à la recombinaison des excitons libres dans les

nc-Si, puisque l'état de surface Si=O n'est pas stabilisé et l'énergie de la PL suit la variation de la taille. Si le diamètre est compris entre 1,5 et 3 nm, l'état électronique Si=O est stable et un électron libre piégé par cette liaison peut se recombiner avec un trou de la bande de valence. Par ailleurs, si la taille est inférieure à 1,5 nm, l'électron et le trou seront piégés par la liaison Si=O formant un exciton piégé et la PL devient insensible aux variations de taille des nc-Si.

ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 1

FORMATION DU SILICIUM POREUX

La qualité et la reproductibilité des mesures de caractérisation effectuées sur l'échantillon de silicium dépendent fortement de l'état de surface. Il est donc fondamental de disposer d'une surface chimiquement propre. Les propriétés électriques et la stabilité des matériaux semi-conducteurs sont considérablement affectées par les contaminants introduits lors de multiples étapes intervenant dans le processus de fabrication des substrats. Dans ce chapitre, nous présentons la procédure de nettoyage des plaquettes de silicium ainsi que celle de la formation du silicium poreux.

1.1. Formation du silicium poreux

Nous avons utilisé deux sortes de silicium de type p , d'orientation (100) et de différentes résistivités et d'épaisseur.

- $\rho = 1-10 \Omega.cm$, doublement poli, épaisseur: 400 μm
- $\rho = 0,07-0,1 \Omega.cm$, doublement poli, épaisseur: 500 μm

1.1.1. Nettoyage

Nous avons procédé à des opérations de nettoyage afin d'éliminer les impuretés, cette étape consiste en un dégraissage dont le processus est décrit ci-dessous. L'ordre dans lequel sont énumérés les solvants est très important:

- Acétone sous ultrasons pendant cinq minutes
- Isopropanol sous ultrasons pendant cinq minutes
- Eau dé-ionisée (EDI)
- Solution piranha pendant 20 min. Cette étape élimine tout contaminant organique.
- Séchage à l'azote

1.1.2. Désoxydation

Afin d'éliminer l'oxyde natif, nous trempions les échantillons dans HF (50%) pendant 1 min avant chaque anodisation.

1.1.3. Anodisation

Le silicium poreux a été réalisé par anodisation électrochimique dans une solution contenant de l'acide fluorhydrique (1:1,V:V) HF/EtOH. A l'aide d'un montage à deux électrodes (Figure 1.1). La cellule utilisée pour la formation du silicium poreux est présentée sur la figure 1.2.

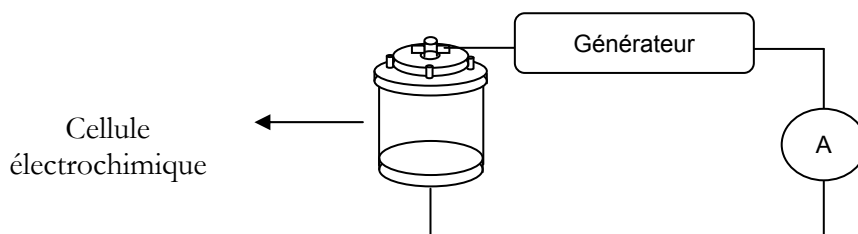


Figure 1.1 : Montage à deux électrodes.

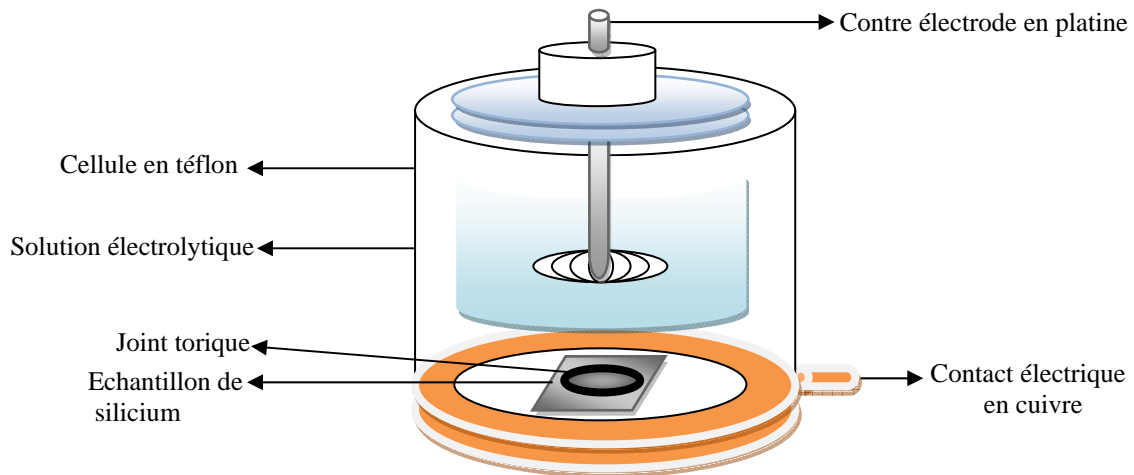


Figure 1.2 : Schéma de la cellule utilisée pour la formation du silicium poreux.

Les conditions d'anodisation pour les échantillons de silicium sont :

- $\rho = 1-10 \Omega \cdot \text{cm}$, ($J = 20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $t = 5 \text{ min}$).
- $\rho = 0,07-0,1 \Omega \cdot \text{cm}$, ($J = 80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $t = 30 \text{ s}$).

Après la formation des pores, l'échantillon est rincé à l'eau dé-ionisée et séché avec un flux d'azote.

1.2. Caractérisation du silicium poreux

1.2.1. Caractérisation par infrarouge (FTIR)

Les spectres IR du silicium poreux présentés sur la figure 1.3 présentent généralement quatre bandes vers 665 cm^{-1} , et 912 cm^{-1} attribuées aux vibrations de déformation des liaisons SiH_2 (mode de torsion et en mode de cisaillement respectivement) [188]. Le signal intense vers 628 cm^{-1} est attribué aux vibrations des liaisons Si-H (mode de balancement) [189]. Enfin, un triplet autour de 2090 , 2110 et 2140 cm^{-1} attribué aux vibrations d'élongation des liaisons SiH , SiH_2 et SiH_3 respectivement [190,191]. Le mode de déformation du groupement SiH_3 apparaît vers 860 cm^{-1} [192]. Aucune oxydation de surface n'a été détectée. Ceci est confirmé par l'absence de la bande vers $1000-1200 \text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations d'élongation de Si-O-Si [193].

Par ailleurs, les oscillations sinusoïdales de la ligne de base sont dues aux interférences dans la couche mince de silicium poreux de faible indice optique

[194]. L'observation de telles oscillations révèle l'homogénéité de la couche poreuse obtenue [195].

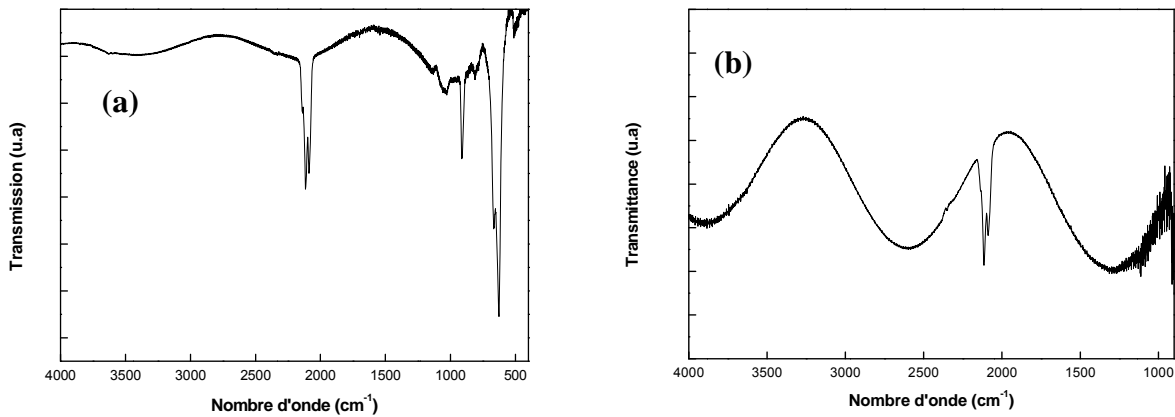


Figure 1.3 : Spectres FTIR du Si poreux.
 (a) 1-10 Ωcm , $J = 20 \text{ mAcm}^{-2}$, $t = 5 \text{ min}$
 (b) 0,1 Ωcm , $J = 80 \text{ mAcm}^{-2}$, $t = 30 \text{ s}$.

1.2.2. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

Les échantillons de silicium poreux ont été caractérisés par le microscope Zeiss ultra 55. Les photos MEB révèlent la formation d'une couche poreuse de taille approximative de 10-15 nm et de 5-10 nm et d'une épaisseur de 2,5 μm et 2,9 μm pour les deux substrats fortement dopé et faiblement dopé respectivement (Figure 1.4).

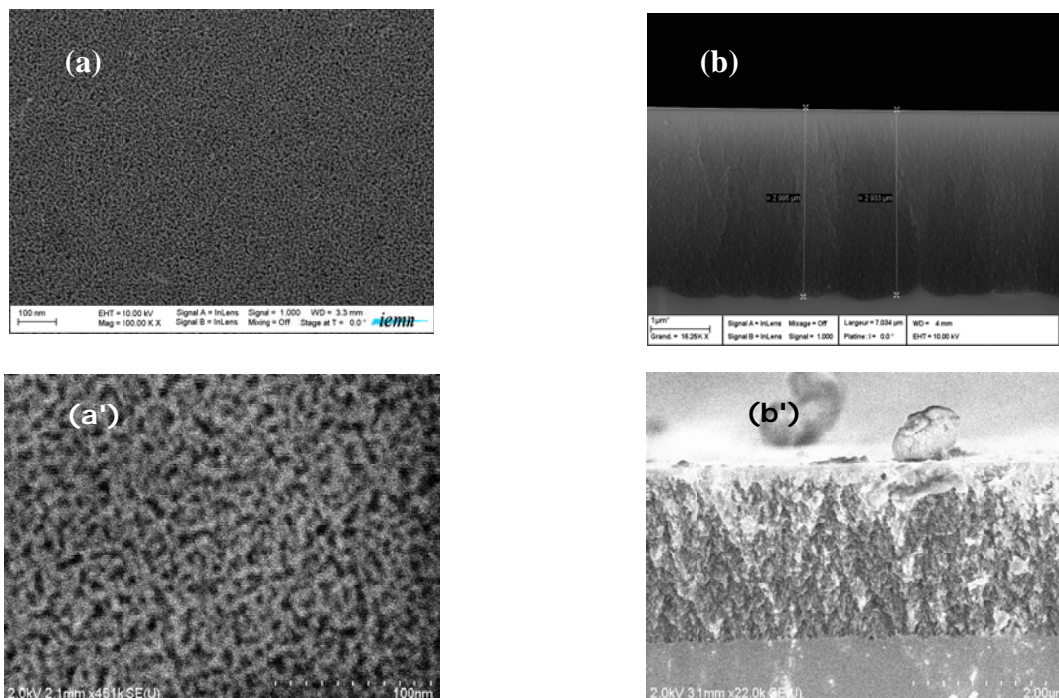


Figure 1.4: Vues en surface et en clivage au MEB des surfaces poreuses
 (a), (b) Si (100), $\rho = 1-10 \Omega\text{.cm}$.
 (a'), (b') Si (100), $\rho = 0.07-0.1 \Omega\text{.cm}$.

1.3. Conclusion

Dans cette partie de travail, le silicium poreux a été réalisé par anodisation électrochimique dans une solution contenant l'acide fluorhydrique en faisant varier deux paramètres, la résistivité du substrat et la densité du courant. Le silicium poreux ainsi obtenu est mésoporeux pour le fortement dopé et microporeux pour le faiblement dopé avec une taille de pore de 10-15 nm et de 5-10 nm respectivement. L'épaisseur des couches est de l'ordre de 2,5-3 μm . Les couches obtenues sont homogènes. Les mesures de photoluminescence se sont basées sur ces deux types de silicium poreux.

CHAPITRE 2

SYNTHÈSE DE LA POLYANILINE ET DÉPÔT SUR SILICIUM POREUX

Les polymères conducteurs sont des matériaux qui contiennent un système conjugué π prolongé provoquant leurs propriétés optoélectroniques uniques. Les polymères conducteurs les plus connus sont : le polythiophène, la polyaniline et le polypyrrole. Par ailleurs, la structure poreuse ouverte du silicium poreux et la grande surface spécifique ont motivé les chercheurs à introduire différents matériaux dans les pores, formant ainsi des structures composites dédiées pour différentes applications, basées sur les propriétés de luminescence des nanostructures obtenues. Dans ce chapitre, nous avons essayé de réaliser des composites en déposant la polyaniline sur SiP.

Les procédés de synthèse et de dopage de la polyaniline ainsi que les méthodes de dépôt sont présentés dans ce chapitre. Les produits de synthèse et les composites réalisés à base de SiP ont été caractérisés par : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectrométrie UV-vis proche infrarouge, la microscopie électronique à balayage (MEB), et la microanalyse à dispersion d'énergie (EDS).

2.1. Synthèse de la polyaniline

2.1.1. Préparation de l'éméraldine sel (PANi-ES)

L'éméraldine sel est synthétisé par oxydation chimique de l'aniline à l'aide du montage ci-dessous, en employant le persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ comme agent oxydant et l'acide chlorhydrique comme agent dopant, les conditions opératoires sont prises après avoir été optimisées [196] en vue d'avoir un dopage maximal, des chaînes moléculaires longues et d'éviter au maximum les défauts d'enchaînement. En conséquence, nous avons travaillé à une température de -10°C , en présence d'un excès d'acide [197] et avec des rapports molaires suivants: [persulfate d'ammonium] / [aniline] = 1,15, [dopant]= 1,2 M.

Le précipité est récupéré par filtration sous vide, lavé par l'eau distillée et l'acétone puis séché dans l'étuve pendant trois jours.

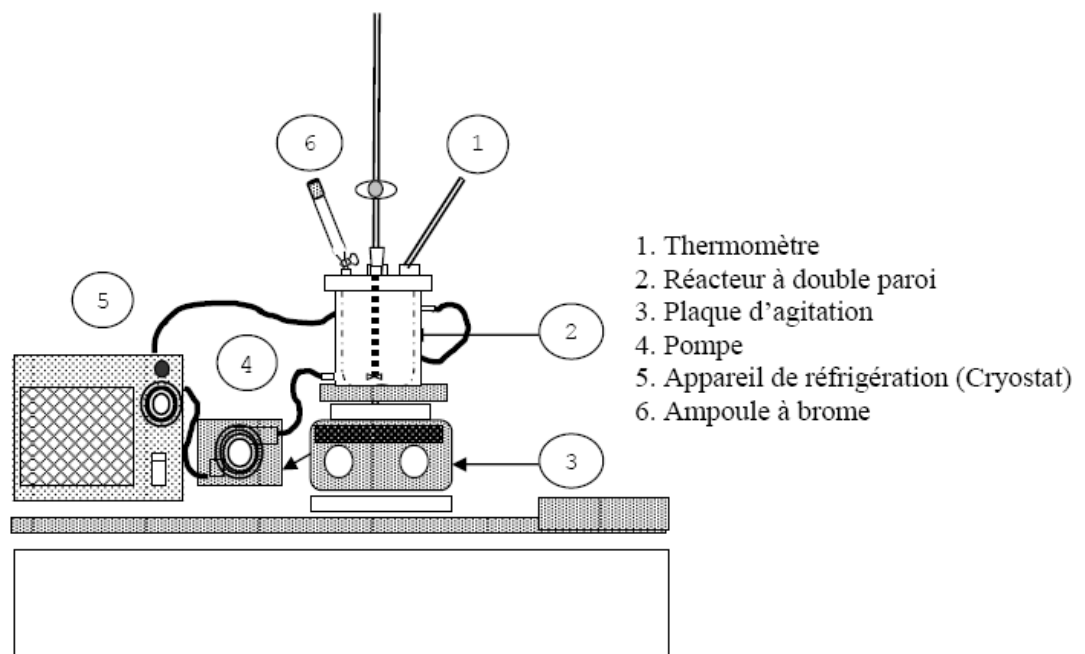


Figure 2.1 : Montage de synthèse de la PANi.

2.1.2. Préparation de l'éméraldine base

Le dopage chimique de la polyaniline est réversible par réduction chimique. La déprotonation est assurée selon le procédé suivant:

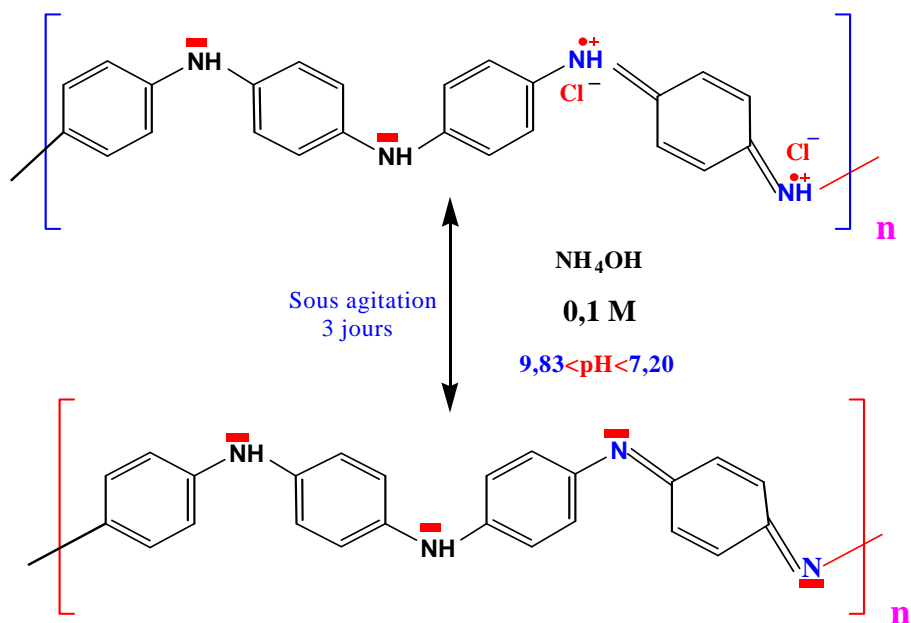


Figure 2.2 : Schéma du protocole de la préparation PANi-EB.

La PANi-HCl est dédopée (déprotonée) avec 5 litres d'une solution ammoniacale diluée (0,1 M), sous agitation pendant 3 jours et à température ambiante, et à deux reprises jusqu'à l'obtention d'une valeur de $\text{pH} = 7,3$ (Figure 2.2). La PANi-EB est récupérée par une simple filtration, lavée avec 3 litres d'une solution ammoniacale (0,1 M), à l'eau distillée et à l'acétone. A la fin, la poudre est séchée à l'étuve pendant 4 jours à 60°C .

Le dopage a été effectué dans des solutions contenant le dopant (l'acide) solubilisé dans un solvant approprié. Il s'agit du THF pour l'acide trifluoroacétique (ATFA) et de l'eau pour les acides inorganiques.

2.1.3. Mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline

On décrit d'abord le mécanisme de dopage à partir de l'éméraldine base. Le mécanisme de polymérisation oxydative à partir de l'aniline a été étudié par plusieurs auteurs [198,199]. La polymérisation de l'aniline est amorcée par oxydation de l'aniline protonée à un cation radical. Ce cation radical peut exister sous plusieurs formes de résonances (Figure 2.3).

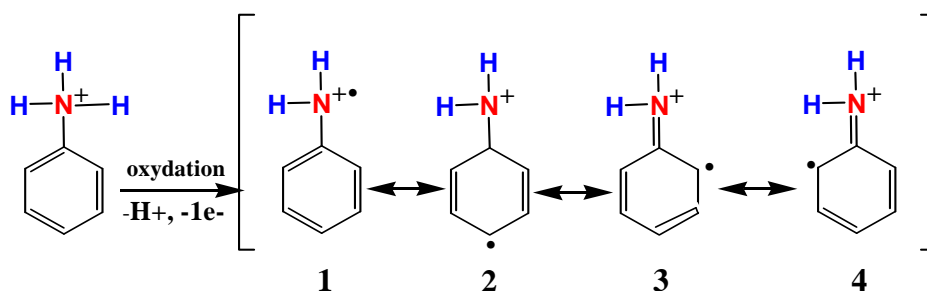


Figure 2.3: Formation d'un cation radical de l'aniline.

Dans l'étape prochaine, l'accouplement de deux mécanismes est proposé. La substitution électrophile du cation radical formé à la molécule neutre de l'aniline.

- Dimérisation des deux radicaux cations

Dans l'étape de propagation, deux mécanismes de couplage sont proposés. D'après la littérature [200], le mécanisme qui se base sur un couplage d'un cation radical (Figure 2.3 forme 1) avec une autre forme de résonance d'aniline (forme 2 ; Figure 2.3) et ce dernier est le plus probable. Ce mécanisme amène à la formation d'un dimère stable (Figure 2.4) qui va être oxydé par la suite.

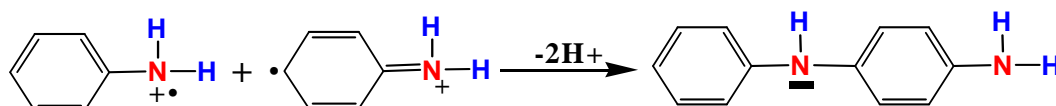


Figure 2.4 : Couplage de deux cationsradicaux.

Le deuxième mécanisme est basé sur la substitution électrophile de couplage d'une forme mésomère d'un cation radical avec une molécule d'aniline neutre (Figure 2.5).

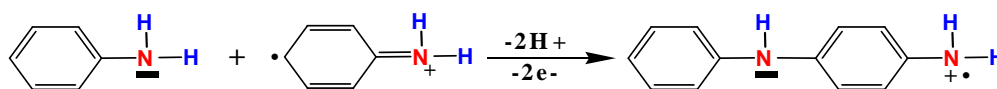


Figure 2.5: Couplage d'un cation radical avec une molécule neutre.

Dans la discussion de la propagation suivante, c'est le couplage d'un dimère à l'état du cation radical avec un motif cation radical ou avec un autre dimère à l'état

cation radical (Figure 2.6). A la fin de la réaction de propagation, on se retrouve avec une chaîne de polyaniline à l'état oxydé (leucoéméraldine).

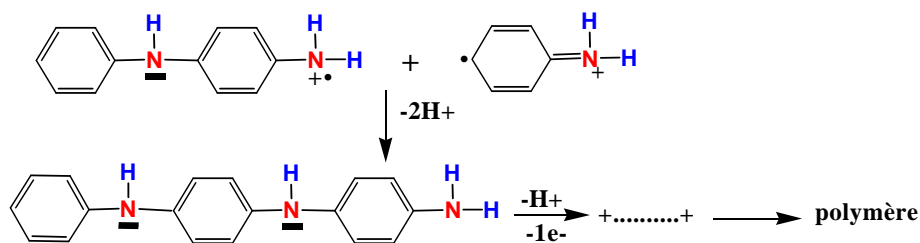


Figure 2.6 : Propagation de la chaîne de la polyaniline.

La chaîne de polymère obtenu par l'intermédiaire de l'accouplement décrit est formellement dans l'état le plus réduit (forme de leuco-éméraldine). En réalité, pendant l'étape de propagation, la réaction subit une oxydation allant jusqu'à la forme pernigraniline, comme schématiquement représenté (Figure 2.7). L'excès d'aniline peut réduire la forme pernigraniline à la forme éméraldine en créant en même temps des radicaux, cations d'aniline qui peuvent amorcer la croissance des nouvelles chaînes [201] (Figure 2.8).

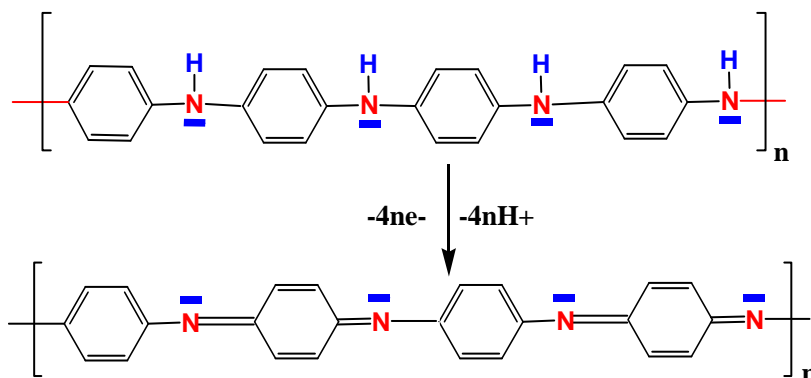


Figure 2.7 : Oxydation de la forme leucoéméraldine base à la forme pernigraniline.

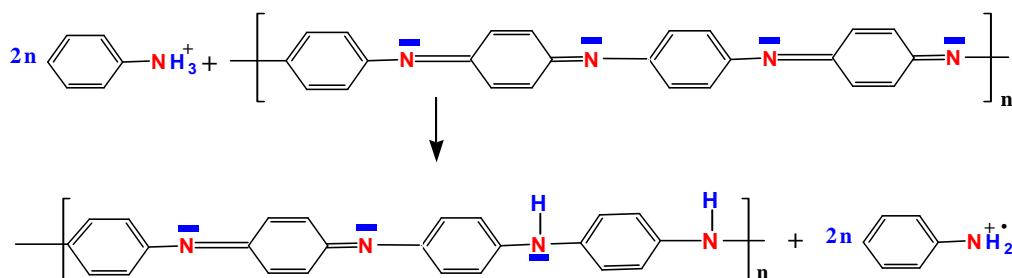


Figure 2.8 : Propagation de la chaîne de polyaniline.

Le polymère est sous forme d'éméraldine base. En réalité, dans le milieu de réaction fortement acide, c'est la protonation de l'azote de l'imine qui aura lieu (Figure 2.9).

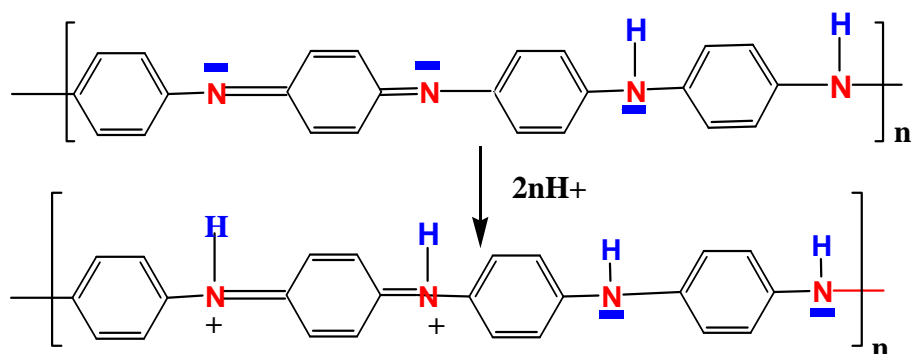


Figure 2.9: Protonation de la forme éméraldine base.

Un autre mécanisme propose toutes les étapes de réaction et confirme que le dopage s'effectue après formation de la forme éméraldine base (Figure 2.10).

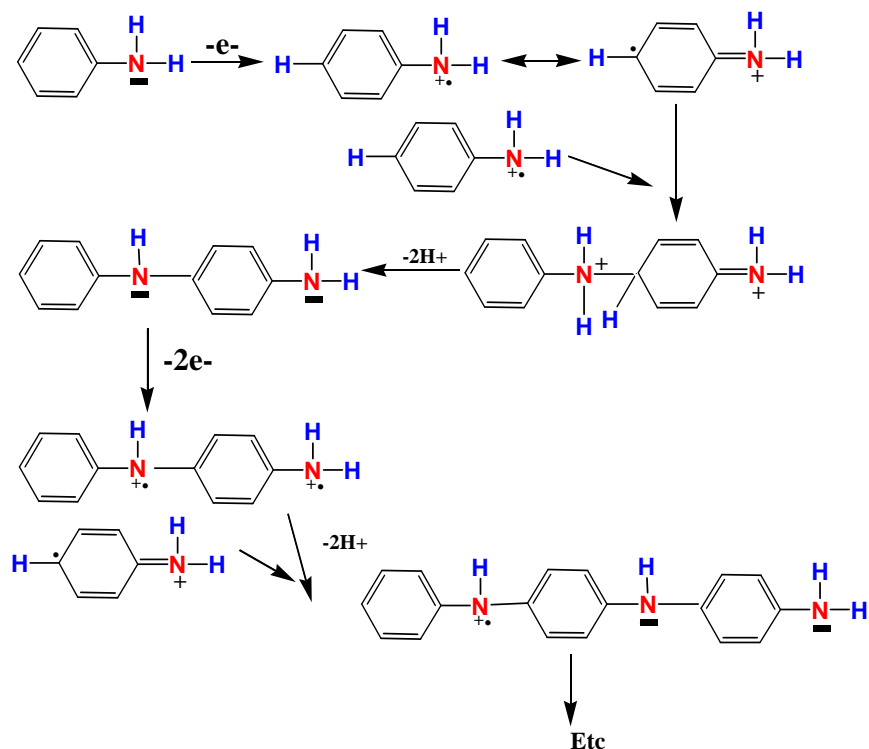


Figure 2.10: Mécanisme de la polyaniline par polymérisation oxydative.

TZOU et GREGORY [202] ont par ailleurs montré que la synthèse de l'éméraldine n'empêche pas l'apparition de défauts d'enchaînement menant à la formation de produits secondaires: (i) couplages tête-tête ou tête-queue, menant respectivement à des séquences diphénylhydrazine ou benzidine; (ii) substitution non pas en *para*, mais en *ortho* ou en *méta*, menant à des ramifications ou à des réticulations.

2.2 Caractérisation de la polyaniline

2.2.1. Polyaniline éméraldine base

2.2.1.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

L'analyse infrarouge effectuée sur une pastille KBr (1mg dans 140 mg KBr) présente les bandes d'absorption dues à la vibration de groupements caractéristiques de la polyaniline sous la forme éméraldine base (Figure 2.11).

Les bandes vers 3100 et 3650 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons N-H, et les liaisons OH liés aux molécules d'eau absorbées par le polymère.

La bande vers 2900-3000 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons CH. Les bandes situées vers 1495 et 1587 cm^{-1} sont respectivement associées aux vibrations du groupement benzène diamine (N-B-N) et au groupement quinone diimine (N=Q=N) [203].

Ces deux bandes sont très importantes puisqu'elles permettent d'obtenir des informations qualitatives sur le degré d'oxydation de la polyaniline.

Des bandes de moindre importance à 1315 et 1116 cm^{-1} sont dues à des vibrations de la liaison C-N dans des regroupements particuliers des systèmes benzénoïde et quinoïde [204,205]. La bande vers 810 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation des liaisons C-H du benzène 1,4 disubstitué.

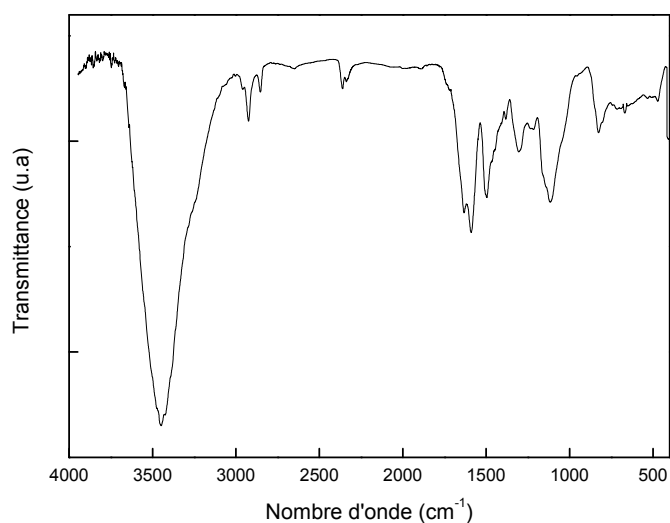


Figure 2.11 : Spectres FTIR de la polyaniline émeraïne base.

2.2.1.2. Caractérisation par spectrométrie UV-visible

L'analyse UV-VIS-PIR effectuée sur la PANi-EB montre la présence de deux maxima d'absorption (Figure 2.12).

Le premier est situé dans l'ultraviolet à 316 nm correspondant à la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ de la forme benzoïde [206-208].

Le deuxième à 614 nm est attribué à la transition $n \rightarrow \pi^*$ de la forme quinoïde du polymère [207,208].

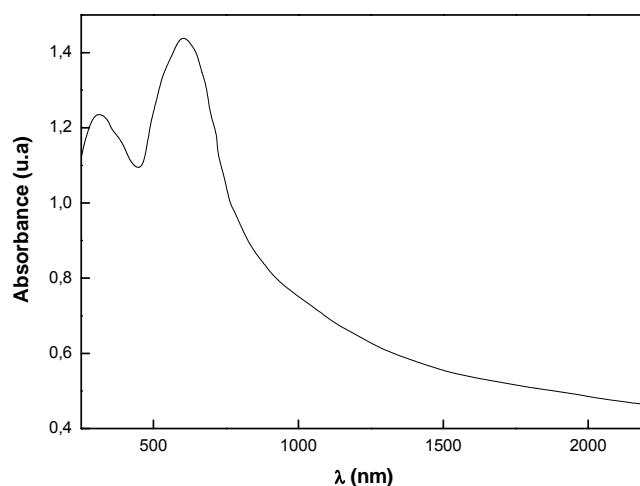


Figure 2.12 : Spectres UV de la polyaniline émeraïne base.

Calcul du taux d'oxydation (Y)

Le taux d'oxydation de la PANi a été estimé en calculant le rapport d'intensité des maxima d'absorption situés à 614 et à 316 nm (I_Q / I_B) dans chaque analyse UV-VIS-PIR. Le rapport du quinoïde et des unités benzoïques (c.-à.-d. C=N/C-N) est calculé sur la base de l'équation suivante [209].

$$\frac{I_{N=Q=N}}{I_{N-Q-NH}} = R = \frac{1-Y}{Y} \dots\dots\dots(1)$$

A partir de la figure 2.12, nous pouvons calculer le taux d'oxydation Y de la PANi-EB les résultats obtenus sont présentés sur le tableau suivant:

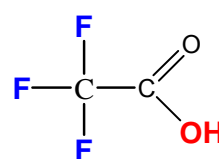
Tableau 2.1 : Calcul du taux d'oxydation

	I_Q	I_B	R	Y (%)
PANi-EB	1,45	1,24	1,17	46

2.2.2. Polyaniline dopée

Dans notre travail nous avons utilisé plusieurs dopants à savoir :

- 1- Acide chlorhydrique **HCl**
- 2- Acide sulfurique **H₂SO₄**
- 3- Acide Trifluoroacétique (ATFA) **C₂F₃O₂H**



Les synthèses de dopage sont effectuées à partir de l'aniline, en effectuant une polymérisation oxydative en présence du dopant ou à partir de l'éméraldine base. Toutes les synthèses de dopage réalisées à basse température (0°C); elles sont réalisées dans un réacteur en verre à double paroi, muni d'un système de refroidissement composé d'un cryostat où la diminution de température est assurée par la circulation d'un fluide cryogénique (méthanol pur).

2.2.2.1. Caractérisation par infrarouge (FTIR)

L'analyse infrarouge effectuée sur une pastille KBr (1mg dans 140 mg KBr) présente les bandes d'absorption dues aux vibrations des groupements caractéristiques de la polyaniline sous la forme émeraude sel (Figure 2.13).

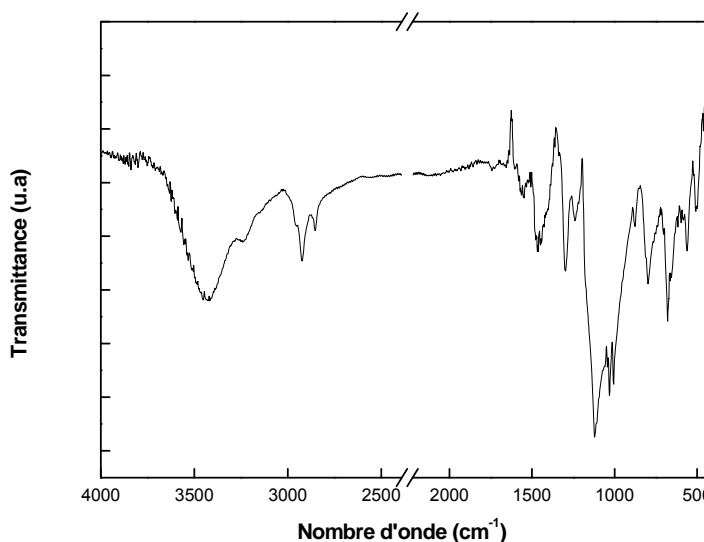


Figure 2.13 : Spectre IR de la PANi dopée avec H₂SO₄.

La bande vers 500 cm⁻¹ est associée aux vibrations de déformation des liaisons C-H du noyau benzénique.

Les bandes vers 675 et 795 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations d'élongation des C-H monosubstitué du noyau benzénique.

Les bandes vers 873-1140 cm⁻¹ (bande large) sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons B-N=Q et B-NH-B, respectivement.

La bande vers 1004 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de déformation du noyau benzénique.

La bande située entre 1000-1030 cm⁻¹ est associée à la vibration de la liaison S=O.

La bande faible vers 1244 cm⁻¹ est associée à la présence des groupements sulfonates (SO₃⁻).

La bande vers 1239 cm⁻¹ est associée aux vibrations de déformation des liaisons C-N et C-H, La bande 1302 cm⁻¹ est associée aux vibrations de déformation des liaisons C-H.

Des bandes à 1310 et 1160 cm⁻¹ sont dues à des vibrations de la liaison C-N des groupements particuliers des systèmes benzoïdes et quinoïde. Enfin l'existence

d'une bande vers 810 cm^{-1} correspond à la déformation de C-H et le benzène 1,4 disubstitué.

La bande vers 1495 cm^{-1} est attribuée au groupement benzène diamine (N-benzène-N), la bande vers 1585 cm^{-1} est attribuée au groupement quinone diamine (N=Q=N).

Les deux faibles bandes à $1657\text{-}1736\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations d'élongation des amines protonées $\text{C}=\text{NH}^+$ [210,211], confirmant ainsi la protonation des atomes d'azote.

La bande vers 3400 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de la liaison N-H et la bande à 2930 cm^{-1} dans le cas d'éméraldine sel est associée à l'élongation de la liaison C-H.

D'autre part, nous avons caractérisé d'autres échantillons de polyaniline dopée élaborée au laboratoire.

En dopant notre polymère avec l'acide chlorhydrique HCl, nous observons la présence des mêmes bandes sauf les bandes caractéristiques des liaisons S=O (Figure 2.14).

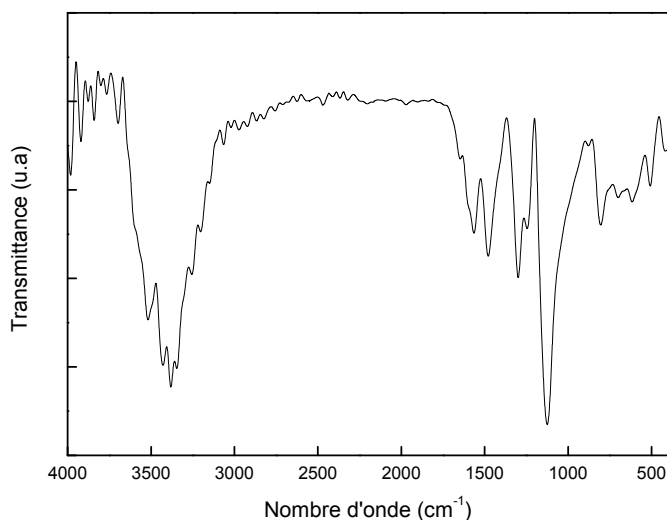


Figure 2.14 : Spectre IR de la PANi dopée avec HCl.

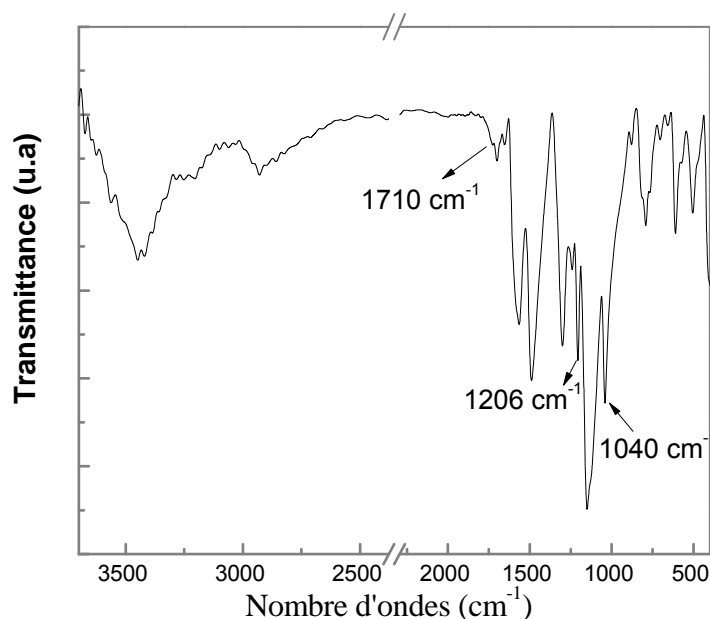


Figure 2.15: Spectre IR de la PANi dopée avec ATFA.

Le dopage par ATFA est confirmé par l'apparition d'une large bande vers 1120 cm^{-1} qui certifie la délocalisation des $e^- \pi$ dans la structure du polymère. Des bandes vers 1035 et 1710 cm^{-1} sont dues aux vibrations des liaisons C-O et C=O de la fonction carboxylate (Figure 2.15).

2.2.2.2. Caractérisation par spectrométrie UV-visible

Lorsqu'on traite la PANi-EB avec un acide capable de protoner les sites imines du polymère, il y a une formation de polarons positifs sur la structure suite à un réarrangement électronique au sein du matériau. Cette transformation électronique est accompagnée d'un changement caractéristique du spectre UV-Vis-PIR. Ainsi plusieurs facteurs peuvent influencer la position des maxima d'absorption. Parmi ceux-ci, on note principalement le type de molécule utilisé pour la protonation du polymère. La figure 2.16 montre l'apparition de nouvelles bandes, ces dernières sont caractéristiques de la polyaniline protonée.

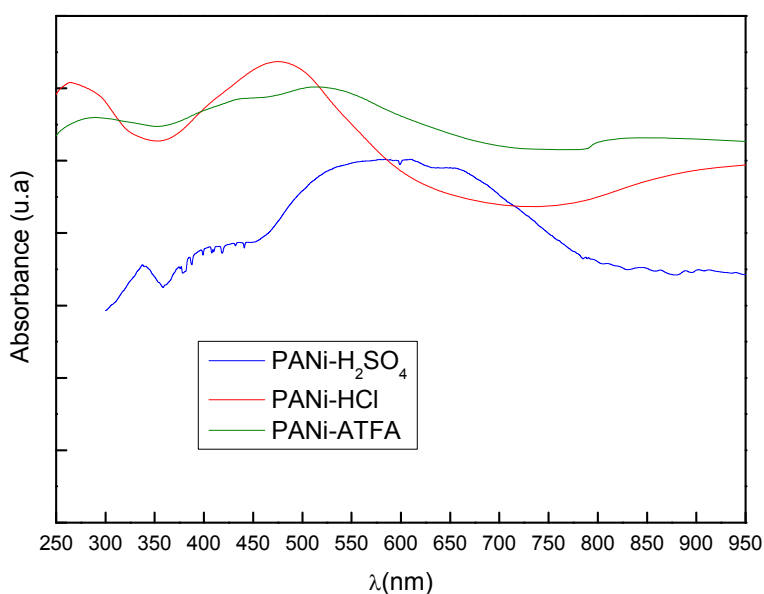


Figure 2.16: Spectres UV-Vis de la PANi-HCl, PANi-ATFA et PANi-H₂SO₄.

Pour la PANi dopée, nous remarquons que la bande d'absorption à 614 nm disparaît complètement, en revanche il y a apparition de nouvelles bandes.

Nous regroupons les différents maxima des bandes des différents dopants dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Les différentes bandes d'absorption pour la PANi dopée aux acides.

Dopant	Longueur d'onde (nm)			
	Bande 1	Bande 2	Bande 3	Bande 4
PANi-HCl	262	479	-	-
PANi-ATFA	290	430	516	846
PANi-H ₂ SO ₄	338		615	

2.3. Dépôt de la polyaniline sur silicium poreux

2.3.1. Préparation du silicium poreux

La formation du silicium poreux est obtenue par attaque électrochimique du silicium massif monocristallin d'orientation (100), de type p et de résistivité de 1-10 Ω.cm dans une solution contenant de l'acide fluorhydrique (HF) et d'éthanol.

Nous avons appliqué une densité de courant de 20 mA cm⁻² pendant 5-20 min. Après formation de la couche poreuse, l'échantillon est immédiatement immergé

dans une solution d'éthanol afin d'éviter tout contact avec l'air et les tensions de surfaces.

2.3.2. Préparation des solutions de polymère

Afin de réaliser le dépôt du polymère sur le silicium poreux, différentes concentrations de la solution polymère allant de 0,05-2 % ont été préparées dans différents solvants (*m*-crésol, acide sulfurique, acide nitrique). Après avoir préparé la solution, il faut laisser au moins 24 heures pour mettre une bonne dissolution du polymère dans le solvant et atteindre l'équilibre thermodynamique.

2.3.3. Choix du solvant

Que ce soit à l'état neutre ou conducteur, la polyaniline est un polymère simple et peu coûteux à produire. La stabilité chimique et thermique du PANi-EB et PANi-ES furent démontrées à maintes reprises dans la littérature [212-215], mais la mise en œuvre de ce polymère demeure difficile en raison de problème d'infusibilité et d'insolubilité.

Comme la plupart des autres polymères conducteurs, la polyaniline possède un système π -conjugué aromatique qui rend sa structure très rigide.

De plus la présence de fortes interactions inter-chaînes accentue la rigidité du système, de sorte que la polyaniline est insoluble dans la plupart des solvants organiques. Il existe seulement quelques solvants capables de solubiliser le polymère, et ce dans de très faibles proportions. Parmi ceux-ci, on note le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) [216], certains solvants aminés [217], ainsi que l'acide sulfurique concentré [218]. Dans les deux premiers cas, le polymère ne peut être dissout que sous la forme émeraaldine base puisqu'il y a déprotonation de la polyaniline ES dans ces solvants plutôt basiques. La solubilité du PANi-EB dans le NMP permet de produire le polymère sous forme de film ou de nanofibre [219] qu'on a pu doper une fois le solvant évaporé. Cependant, on nota la formation d'agrégats gélatineux lorsque les concentrations excèdent 4 à 6% de polyaniline dans ce solvant [220,221].

La polyaniline sous la forme émeraaldine sel, est dissoute seulement dans l'acide sulfurique concentré et l'acide nitrique.

Dans ce travail nous avons choisi les solvants suivants: *m*-crésol, l'acide sulfurique et l'acide nitrique. Après avoir effectué un test de solubilité à température ambiante (Tableau 2.3).

Tableau 2.3 : Test de solubilité du polymère dans les différents solvants à température ambiante.

Solvant	<i>m</i> -crésol	H ₂ SO ₄	HNO ₃
Polymers			
PANi-EB	Non soluble	Non soluble	Soluble
PANi-ES (H ₂ SO ₄)	Peu soluble	Soluble	Soluble
PANi-ES (HCl)	Non soluble	Soluble	Soluble
PANi-ES (TFAA)	Non soluble	Soluble	Soluble

2.3.4. Techniques de dépôt utilisées

2.3.4.1. Dépôt par immersion (dip coating)

Ce processus consiste tout simplement à immerger l'échantillon dans la solution de polymère, suivi d'une évaporation du solvant.

2.3.4.2. Dépôt à la tournette (spin coating)

Dans ce cas, le processus du dépôt s'effectue d'une manière différente, car il se fait en déposant une goutte de la solution polymère d'une certaine concentration (C) sur un échantillon de silicium poreux qui repose sur un plateau qui tourne à une vitesse élevée.

Le principe de cette technique est illustré sur la figure 2.18. Il consiste à déposer une goutte de polymère en solution au centre d'un substrat (figure 2.18(2)), maintenu par aspiration (figure 2.18(1)). La mise en rotation de l'échantillon (figure 2.18 (3)) permet d'étaler le polymère de manière homogène sur toute la surface du substrat (figure 2.18 (4)). Cette phase s'accompagne de l'éjection de l'excédent de solution dans l'enceinte de l'appareil (figure 2.18 (4')). Finalement, l'aspiration est arrêtée, et l'échantillon peut être récupéré (figure 2.18 (5)).

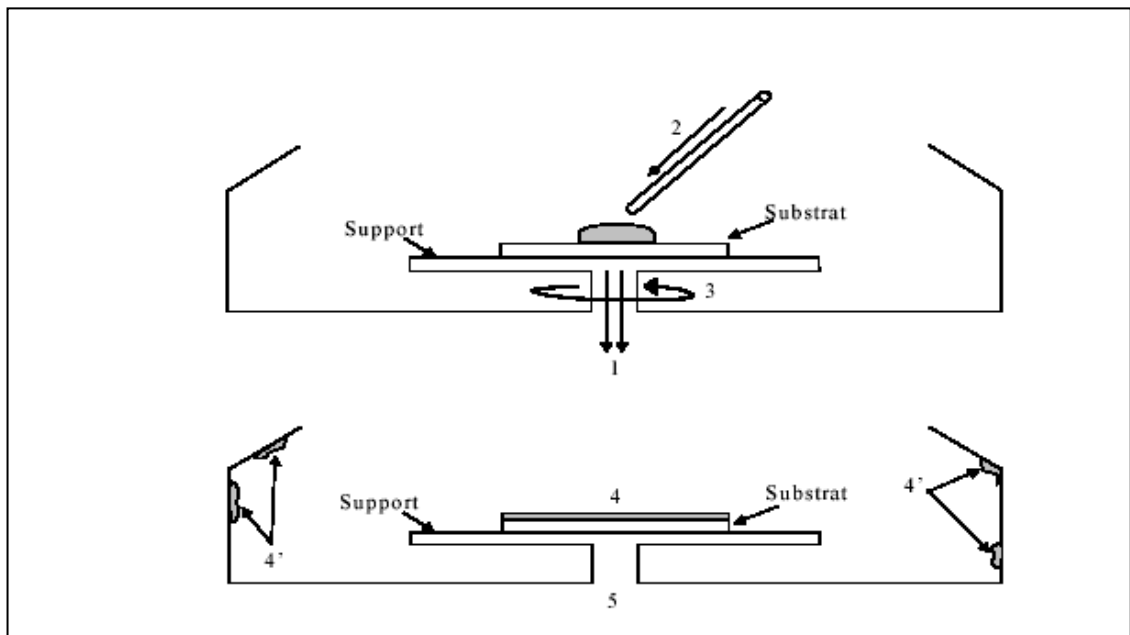


Figure 2.17: Schéma du principe d'un dépôt de polymère à la tournette : 1) maintien du substrat par aspiration, 2) dépôt d'une goutte de polymère en solution à l'aide d'une pipette, 3) mise en rotation, 4) film mince déposé sur le substrat, 4') résidus de polymère, éjectés lors de la rotation, 5) arrêt de l'aspiration et récupération de l'échantillon.

2.3.4.3. Dépôt par étalement (spreading method)

Cette méthode consiste à étaler une quantité de la solution polymère sur l'échantillon du silicium poreux et le mettre au four afin d'éliminer toutes traces de solvant.

2.4. Caractérisation des dépôts

Diverses techniques de caractérisation ont été utilisées pour analyser la surface du silicium après l'attaque par la solution d'acide fluorhydrique et également après le dépôt. On cite, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et la microanalyse à dispersion d'énergie (EDS).

2.4.1. Dépôt de polymère en utilisant le *m*-crésol comme solvant

Pour ce solvant nous avons essayé de déposer la PANi-ES dopée par l'acide sulfurique d'après le tableau 2.3.

2.4.1.1. Dépôt par étalement

La figure 2.18 montre que la partie soluble du polymère se dépose sous forme de film dense sur la surface du SiP.

Remarquons aussi la présence des agrégats gélatineux sur la couche externe, ces derniers semblent fixés sur la surface (Figure 2.19).

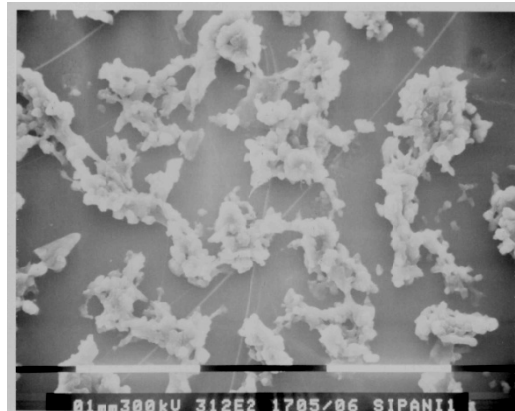


Figure 2.18 : Vue en surface au MEB du dépôt de PANi (1%) sur SiP

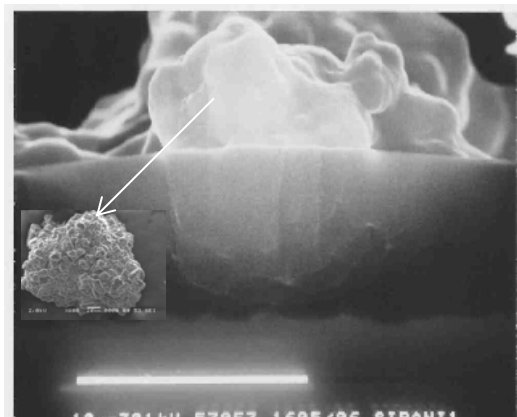


Figure 2.19 : Vue en surface et en coupe transversale au MEB d'un agrégat de PANi (1%) déposé sur SiP.

Par ailleurs, des spectres (FTIR) ont été effectués pour des surfaces de silicium poreux sans et avec dépôt. Ils sont illustrés sur la figure 2.20.

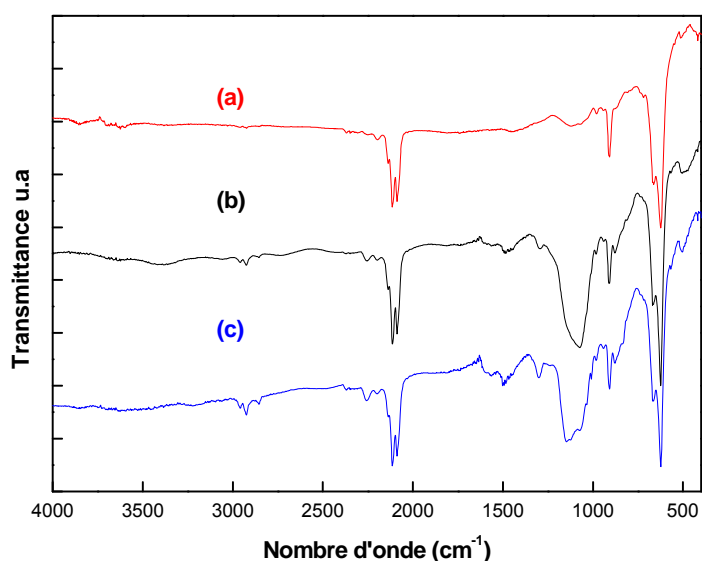


Figure 2.20 : Spectres FTIR des échantillons SiP/PANi en utilisant le *m*-crésol
 (a) SiP
 (b) SiP/PANi (0,5 %)
 (c) SiP/PANi (1 %)

Nous rappelons les principales vibrations caractérisant le silicium poreux:

- Les bandes de vibration d'élongation de la liaison Si-H_x (x = 1, 2, ou 3) apparaissent vers 2090-2110 cm⁻¹.
- Une très faible contribution de O_ySi-H_x à 2140-2250 cm⁻¹.
- Les bandes situées à 620-670 et 912 cm⁻¹ correspondent aux vibrations de déformation des liaisons Si-H (cisaillement) et Si-H₂ (balancement). La bande enregistrée à 912 cm⁻¹ est due au cisaillement de la liaison Si-H₂.

Après le dépôt du polymère l'apparition des bandes caractérisant le polymère est observée. Elles sont groupées dans le tableau suivant.

Tableau 2.4 : Attribution des bandes des spectres IR présentés sur la figure 2.20.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution de bandes	Mode de vibration
3400-3200	N-H (faible bande)	élongation
2800-3000	C-H _x	élongation
2090-2110	Si-H _x	élongation
1568	C=C du cycle quinoïde	élongation
1478	C-C et C-H (du cycle benzénique)	élongation
1300	C-H	élongation
1149	S=O	élongation

1238	C-N élongation C-H	déformation
1000-1200	Si-O-Si	élongation
880-1135	B-N=Q et B-NH-B (bande large)	élongation
1010	déformation du cycle aromatique + CH	déformation
800-879	C-H Monosubstitué du cycle aromatique	élongation
910-612	SiH ₂	déformation

D'autre part et afin de voir la composition de la surface, des spectres EDS ont été effectués. L'analyse élémentaire EDS de ce dépôt à la surface a été effectuée à l'aide d'un spectromètre JEOL JSM-6360LV (CDTA), ce spectre révèle la présence de quatre pics montrant ainsi que la couche observée est effectivement composée de plusieurs éléments (Si, O, C, S et N) correspondant au silicium et au polymère (Figure 2.21). Les pourcentages massiques sont présentés aussi sur la figure 2.21.

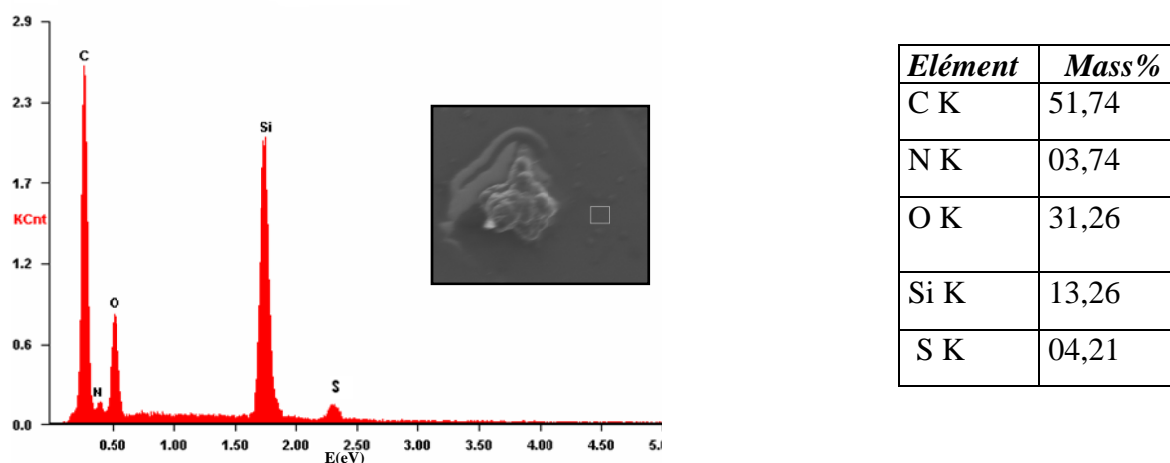


Figure 2.21: Spectres EDS des surfaces de silicium poreux sans et avec dépôt pour une solution de polymère de concentration de 1%.

2.4.1.2. Dépôt par immersion

Cette méthode consiste tout simplement à immerger l'échantillon de silicium poreux dans la solution polymère pendant 24h, suivi d'une évaporation du solvant. La figure 2.22 présente une coupe en surface de deux échantillons de silicium poreux sur lesquels la PANi a été déposée par immersion.

Nous remarquons dans ce cas aussi des agrégats gélatineux sur la couche externe. Le nombre de ces derniers augmente à une concentration élevée du polymère ceci est dû à la faible solubilité du polymère dans ce solvant.

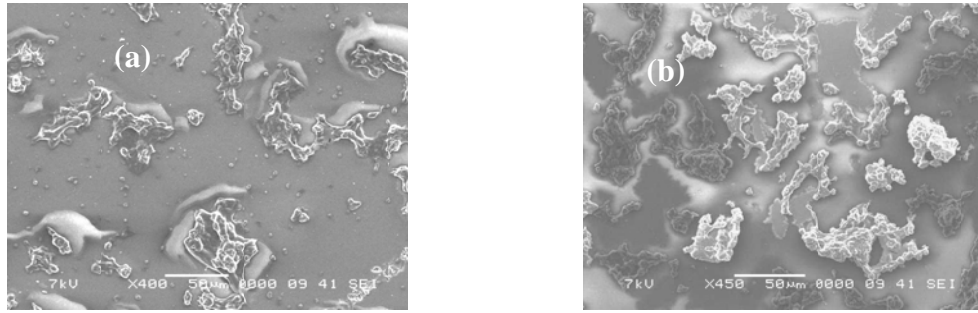


Figure 2.22: Vue en surface au MEB du dépôt de PANi sur SiP
 (a) C₁ (0,5 %)
 (b) C₂ (1 %).

2.4.1.3. Dépôt à la tournette

Cette technique consiste à déposer une goutte de la solution de polymère sur un échantillon de silicium poreux au centre d'un substrat maintenu par aspiration. La mise en rotation (500 trs/min) de l'échantillon permet d'étaler le polymère sur toute la surface du substrat.

Nous remarquons sur la figure 2.23 une couche de silicium poreux craquée sur laquelle un dépôt de PANi non homogène est observé.

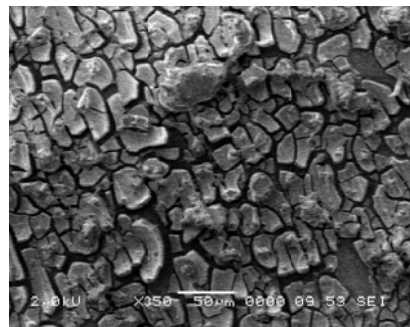


Figure 2.23: Vue en surface au MEB du dépôt à la tournette de PANi sur SiP

Vu la faible solubilité de la PANi-ES dans le *m*-crésol, nous avons essayé d'autres solvants.

2.4.2. Dépôt de PANi en utilisant l'acide sulfurique (H₂SO₄) comme solvant

2.4.2.1. Dépôt par étalement :

Après avoir déposé la PANi sur les échantillons de silicium poreux, une évaporation du solvant est ensuite envisagée dans une étuve à une température de 70°C pendant deux jours. La figure 2.24 présente des échantillons de silicium poreux sur lesquels, une couche de PANi a été déposée. Pour une concentration

faible, le dépôt apparaît sous forme de nanofibres éparpillées sur toute la surface du silicium poreux. En augmentant la concentration du polymère, ces nanofibres se cumulent pour construire à la fin une couche de polymère d'une épaisseur de 1,4 μm .



Figure 2.24: Vue en surface et en coupe transversale au MEB du dépôt de PANi sur SiP (a) C_1 (0,05 %), (b) C_2 (0,2 %).

En outre, les spectres FTIR ont été relevés pour deux différentes concentrations du polymère dans la solution d'acide sulfurique (Figure 2.25). Nous présentons les différentes contributions dans le tableau 2.5.

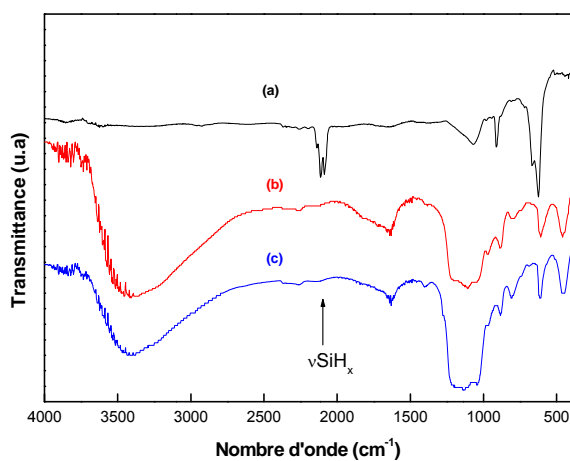


Figure 2.25 : Spectres FTIR des échantillons Si/SiP/PANi (a) SiP, (b) Concentration C_1 (0,05 %), (c) Concentration C_2 (0,2 %).

Tableau 2.5 : Attribution des bandes des spectres IR présentés sur la figure 2.25.

Nombred'onde (cm ⁻¹)	Attribution de bandes	Mode de vibration
3389-3200	N-H et O-H	élongation
1720-1660	C=N ⁺	élongation
2000-2100	Si-H _x	élongation
1568	C=C du cycle quinoïde	élongation
1300	C-H	déformation
1140	S=O	élongation
1238	C-N et C-H	élongation
1000-1200	Si-O-Si	élongation
887-1140	B-N=Q et B-NH-B (bande large)	élongation
1004	cycle aromatique + CH	déformation
800-879	C-H Monosubstitué du cycle aromatique	élongation
612	SiH ₂	déformaion
436	Si-O-Si	élongation asymétrique

En comparant les spectres avant et après le dépôt, nous constatons les points suivants :

Une diminution de l'intensité de la bande attribuée aux vibrations de déformation des liaisons Si-H est observée ainsi que celle de la bande attribuée aux vibrations d'élongation et de déformation des liaisons Si-H.

Par ailleurs les spectres EDS relevé pour une concentration faible de polymère montrent qu'il y a plutôt une oxydation de la surface du SiP (Figure 2.26).

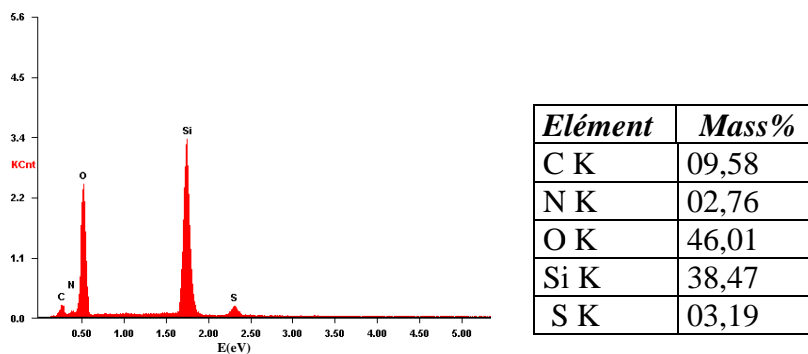


Figure 2.26: Spectres EDS des surfaces de silicium poreux sans et avec dépôt pour une solution de polymère de concentration de 0,2 %.

2.4.2.2. Dépôt par immersion

La figure 2.27 a montre que le dépôt de PANi par immersion se présente sous forme de film transparent, en augmentant la concentration du polymère le dépôt devient sous forme de grains nanométriques sur toute la surface (Figure 2.27 b).

Par ailleurs, les spectres EDS (Figure 2.28) révèlent la présence de cinq composés, le (Si, O, C, S, N), attribués au silicium et au polymère.

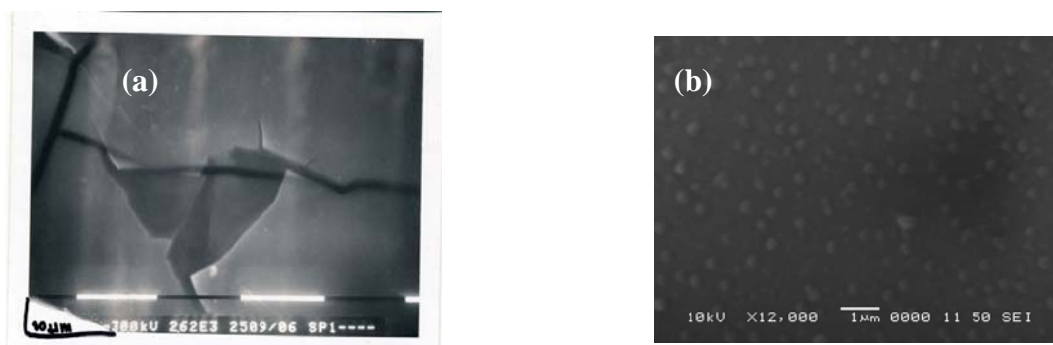
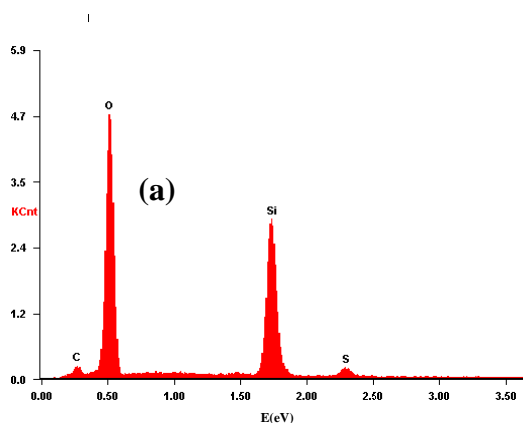
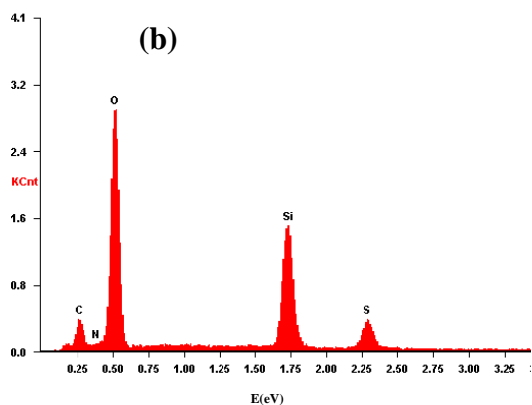


Figure 2.27: Vue en surface de dépôt de PANi sur SiP
(a) C₁ (0,05 %), (b) C₂ (0,2 %).



<i>Elément</i>	<i>Mass%</i>
C K	04,46
O K	55,18
Si K	36,85
S K	03,52



<i>Elément</i>	<i>Mass%</i>
C K	11,59
N K	01,49
O K	50,11
Si K	26,59
S K	10,21

Figure 2.28: Spectres EDS de Si/ SP/PANi
(a) C₁ (0,05 %)
(b) C₂ (0,2 %)

Les spectres IR de ces échantillons dont le dépôt est réalisé par cette technique présentent les mêmes bandes que ceux obtenus par la méthode d'étalement (Figure 2.29).

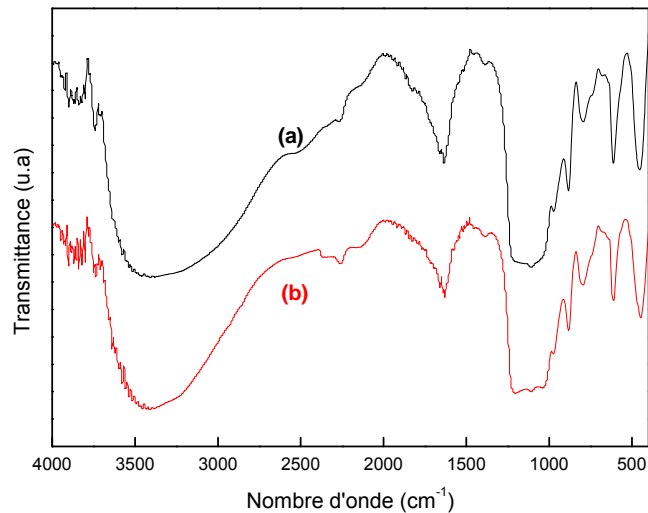


Figure 2.29: Spectres IR des échantillons Si/SiP/PANi-H₂SO₄
(a) C₁ (0,05 %), (b) C₂ (0,2 %)

2.4.2.3. Dépôt à la tournette (Spin coating)

Dans ce cas, le processus du dépôt s'effectue en déposant une goutte de la solution polymère sur un échantillon de SiP qui repose sur un plateau qui tourne à une vitesse élevée. Par la suite l'aspiration est arrêtée, et l'échantillon peut être récupéré. Les échantillons récupérés sont mis dans l'étuve afin d'évaporer le solvant à une température de 70 °C pendant 24 h.

L'épaisseur du film organique obtenu dépend, certes, de l'accélération et de la vitesse de rotation. Mais le paramètre le plus influant est surtout la concentration de la solution de départ.

La figure 2.30 révèle la morphologie du dépôt de PANi sur silicium poreux. La figure 2.30a montre que le dépôt se présente sous forme de fibres comme dans le cas du dépôt par étalement, tandis que la figure 2.30b montre une couche dense qui a commencé à se perforer sous l'effet de la chaleur du faisceau électronique. Notons que le dépôt par cette technique n'est pas homogène sur toute la surface.

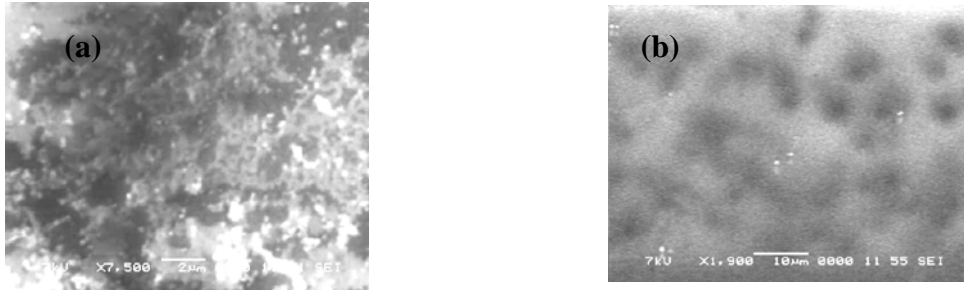
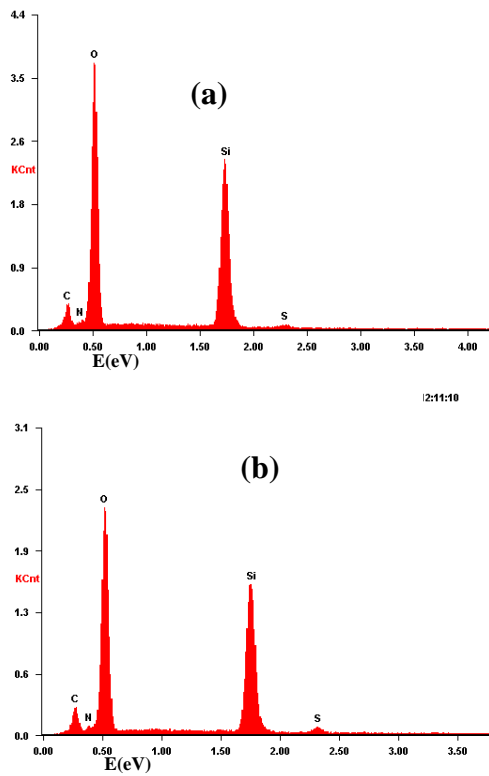


Figure 2.30 : Vue en surface de dépôt de PANi sur silicium poreux
 (a) C₁ (0,05 %)
 (b) C₂ (0,2 %)

Ci-dessous, nous donnons le spectre EDS ainsi que le pourcentage des éléments existants sur la surface du SiP (Figure 2.31 a,b).



<i>Elément</i>	<i>Mass%</i>
C K	08,59
N K	01,75
O K	52,20
Si K	36,22
S K	01,23

<i>Elément</i>	<i>Mass %</i>
C K	09,83
N K	01,58
O K	50,52
Si K	35,89
S K	02,18

Figure 2.31: Spectres EDS de SiP/PANi .(a) C₁ (0,05%), (b) C₂ (0,2%).

Par ailleurs, le spectre IR relevé pour cette méthode, présente les mêmes bandes caractéristiques (Figure 2.32).

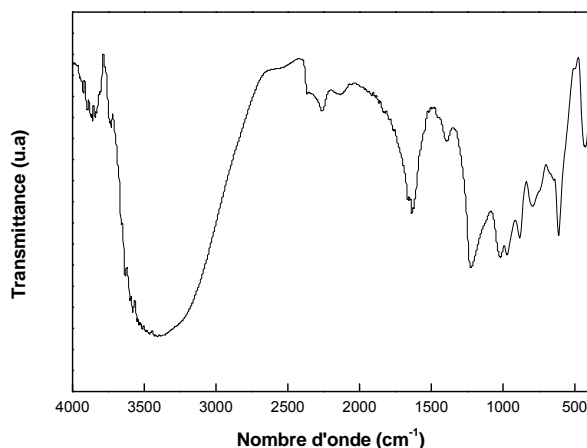


Figure 2.32: Spectres IR du SiP-PANi-H₂SO₄, C₂ (0,2 %).

Nous constatons d'après les spectres FTIR et EDS que l'utilisation de l'acide sulfurique comme solvant entraîne une forte oxydation de la surface du silicium poreux.

2.4.3. Dépôt de PANi en utilisant l'acide nitrique (HNO₃) comme solvant

En raison de la faible viscosité de l'acide nitrique nous avons utilisé une seule méthode pour les différents dopants, c'est le dépôt par étalement suivi d'une évaporation du solvant. Notons que la température d'évaporation est plus faible que celle de l'acide sulfurique.

2.4.3.1. Dépôt de PANi-EB

La figure 2.33 révèle la morphologie du dépôt de PANi-EB sur silicium poreux. Pour une faible concentration du polymère (Figure 2.33 a,a'), le dépôt présente un aspect granulaire et forme un réseau poreux, en augmentant davantage la concentration du polymère, la couche devient plus dense et a une structure fibreuse (Figure 2.33 b,b').

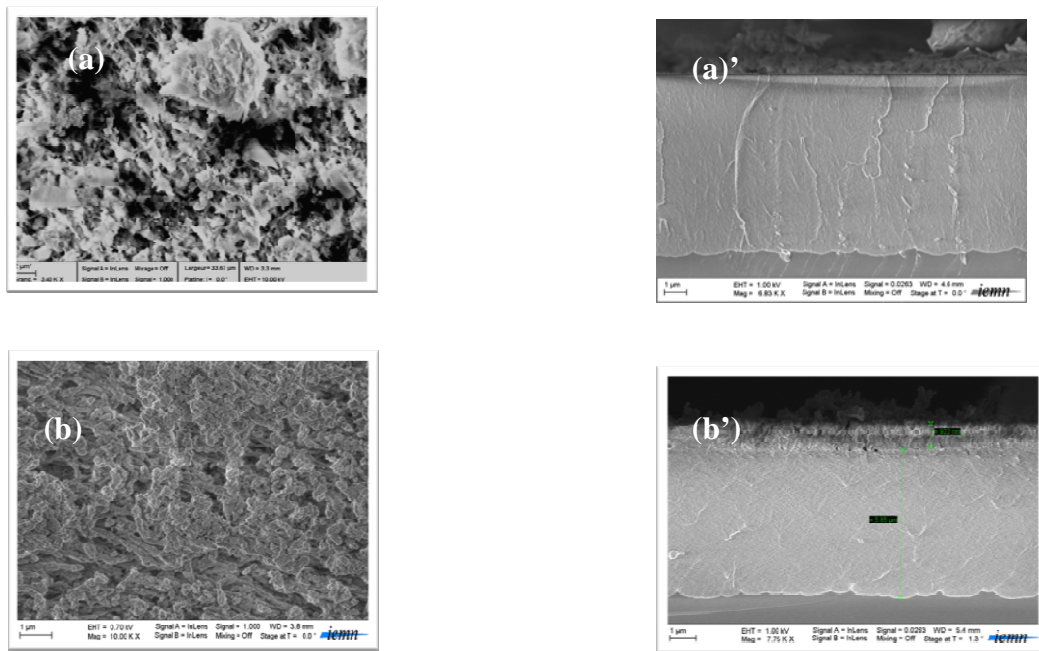


Figure 2.33: Vue en surface et en coupe transversale au MEB des dépôts de PANi-EB sur SiP
 (a) C₁ (0,5 %)

 (b) C₂ (1 %)

Nous donnons les différentes attributions du spectre IR de la PANi-EB déposée sur SiP (Tableau 2.6).

Tableau 2.6 : Attribution des bandes IR de la PANi-EB déposée sur SiP.

Nombred'onde (cm ⁻¹)	Attribution de bandes	Mode de vibration
3500-3200	N-H et O-H	élongation
1568	C=C du cycle quinoïde	élongation
1478	C-C et C-H du cycle benzénique	élongation
1300	C-H	déformation
1238	C-N et C-H	élongation
1000-1200	Si-O-Si	élongation
887-1140	B-N=Q et B-NH-B (bande large)	élongation
1004	cycle aromatique + CH	Déformation
800-879	C-H Monosubstitué du cycle aromatique	élongation
612	SiH ₂	déformaion
436	Si-O-Si	élongation asymétrique

2.4.3.2. Dépôt de PANi-ES dopée par l'acide sulfurique

La figure 2.34 présente les photos MEB du SiP sur lequel nous avons déposé la PANi-ES dopée par H₂SO₄ pour une concentration très faible de polymère, une couche poreuse très fine d'épaisseur de 27 nm est observée (Figure 2.35a'), en augmentant la concentration du polymère la couche devient épaisse et a une forme fibreuse. Pour une concentration plus élevée, nous observons une couche dense sur laquelle des grains de taille de 100 nm sont présents.

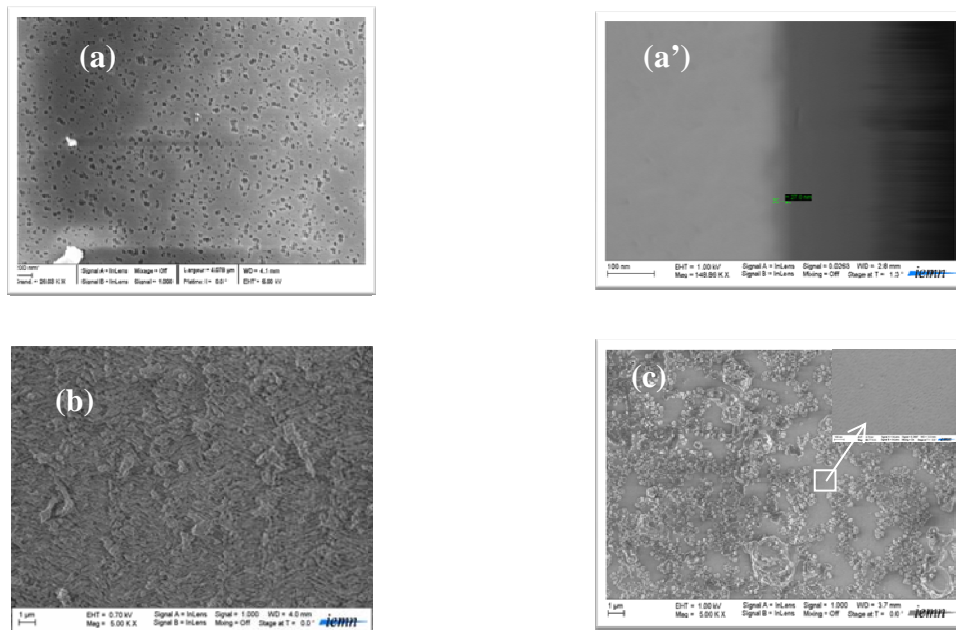


Figure 2.34: Vue en surface et en coupe transversale au MEB des dépôts de PANi-H₂SO₄ sur SiP

- (a) C₁ (0,5 %)
- (b) C₂ (1 %)
- (c) C₃ (2 %)

Par ailleurs le spectre IR (Figure 2.35) révèle la présence des bandes caractérisant le polymère ainsi que le silicium poreux, elles sont regroupées dans le tableau ci-dessous (Tableau 2.7).

En effet, nous constatons la diminution des bandes caractérisant le silicium poreux à savoir les vibrations d'élongation et de déformation du Si-H_x situées à 2000-2100 et 628 et 912 cm⁻¹ respectivement. L'apparition des bandes caractérisant les liaisons Si-O-Si est observée. Les bandes vers 1056, 459 cm⁻¹ et 1171, 797 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques et les vibrations de balancement (d'oscillation) des liaisons Si-O-Si,

respectivement (détaillé dans le troisième chapitre). Les autres attributions de bandes IR sont présentées sur le tableau 2.7.

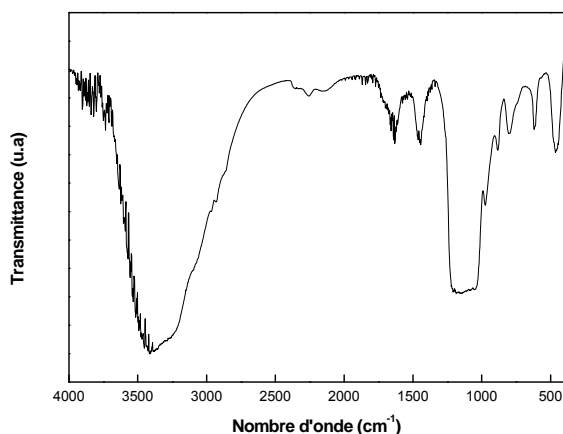


Figure 2.35: Spectre IR de SP/PANi-H₂SO₄

Tableau 2.7: Attribution des bandes du spectre IR présenté sur la figure 2.35.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution de bandes	Mode de vibration
3400-3200	N-H	élongation
2800-3050	C-H	élongation
1728-1660	C=N ⁺	élongation
2000-2100	Si-H _x	élongation
1560	C=C	élongation
1470	C-C élongation du noyau benzénique et C-H	élongation
1266	C-N	déformation
1000-1100	S=O	élongation
1000-1200	Si-O-Si	élongation
887-1140	B-N=Q et B-NH-B (bande large)	élongation
1020	Noyau aromatique + CH	déformation
795; 676	C-H Monosubstitué des noyaux aromatiques	élongation
612	SiH _x	déformation
455	Si-O-Si	élongation asymétrique

2.4.3.3. Dépôt de PANi-ES dopée par l'acide chlorhydrique

La figure 2.36 présente les photos MEB des dépôts de PANi-ES dopé par HCl, une couche poreuse est observée pour les trois concentrations, cette dernière devient de plus en plus dense et épaisse en augmentant la concentration du polymère, notons que cette couche est poreuse.

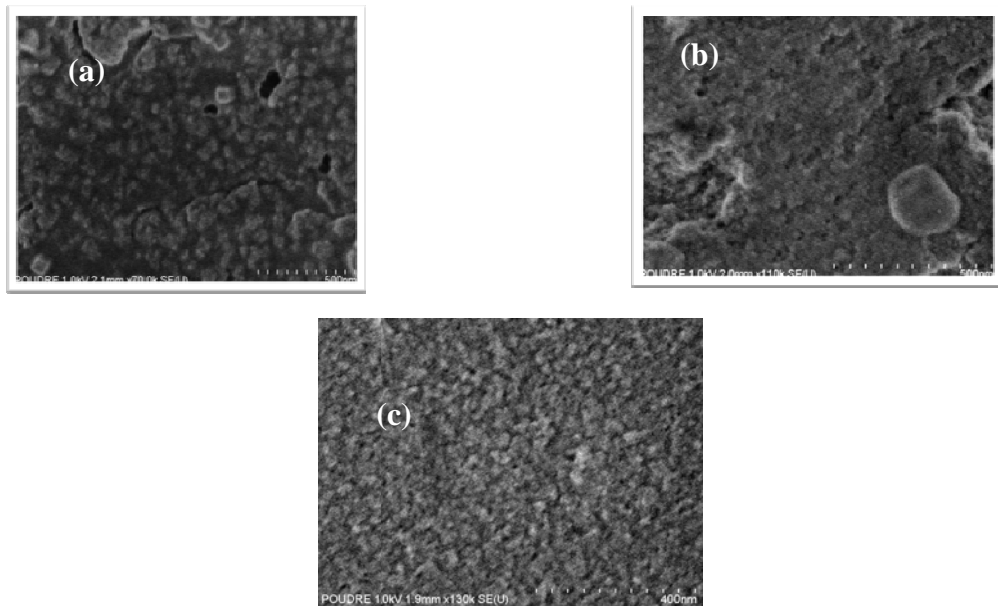


Figure 2.36: Vue en surface et en coupe transversale au MEB des dépôts de PANi-HCl sur SiP
(a) Concentration C_1 (0,5 %)
(b) Concentration C_2 (1 %)
(c) Concentration C_3 (2 %)

Par ailleurs le spectre FTIR (Figure 2.37) révèle la diminution des bandes attribuées aux vibrations d'élongation et de déformation des liaisons SiH_x et l'apparition de nouvelles bandes attribuées dans le Tableau 2.8.

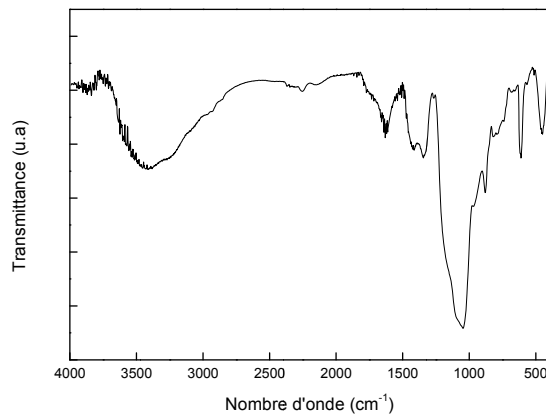


Figure 2.37: Spectre IR du SiP/PANi-HCl

Tableau 2.8: Attribution des bandes du spectre IR présenté sur la figure 2.37.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution de bandes	Mode de vibration
3400-3200	N-H	élongation
3000	C-H	élongation
1700-1660	C=N ⁺	élongation
2000-2100	Si-H _x	élongation
1560	C=C	élongation
1470	C-C du noyau benzénique et C-H	élongation
1300	C-H	déformation
1238	C-N and C-H	déformation
1000-1200	Si-O-Si	élongation
887-1140	B-N=Q et B-NH-B (bande large)	élongation
795; 676	C-H Monosubstitué des noyaux aromatiques	élongation
612	SiH _x	déformation
455	Si-O-Si	élongation asymétrique

2.4.3.4. Dépôt de PANi-ES dopée par l'acide trifluoroacétique (ATFA)

La figure 2.38 présente les photos MEB du dépôt de PANi-ES dopé par ATFA, une couche dense et spongieuse est observée confirmant la présence du polymère.

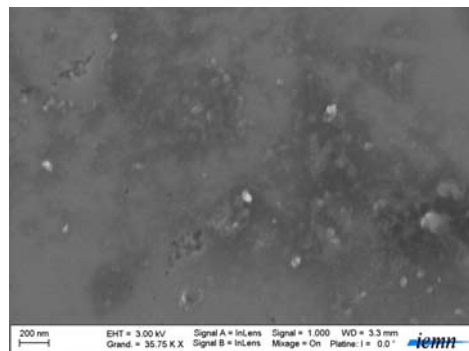


Figure 2.38: Vue en surface au MEB du dépôt de PANi-ATFA (1%) sur SiP.

La figure 2.39 présente le spectre IR du dépôt de PANi dopée avec le ATFA, les différentes attributions des bandes observées sont présentées dans le tableau 2.9.

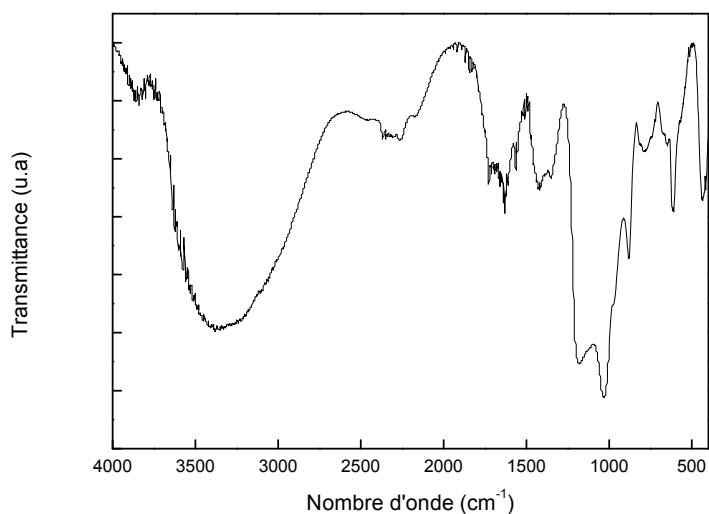


Figure 2.39: Spectre IR de SP/PANi-ES (dopée par ATFA)

Tableau 2.9: Attribution des bandes du spectre IR présenté sur la figure 2.39.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution de bandes	Mode de vibration
3400-3200	N-H	élongation
3000	C-H	élongation
1700-1660	C=N ⁺	élongation
2000-2100	Si-H _x	élongation
1720	C=O acide	élongation
1560	C=C	élongation
1470	C-C élongation du noyau benzénique et C-H	élongation
1300	C-H	déformation
1238	C-N and C-H	déformation
879	B-N=Q et B-NH-B (bande large)	élongation
795; 676	C-H Monosubstitué des noyaux aromatiques	élongation
612	SiH _x	déformation
435	Si-O-Si	élongation asymétrique

2.5. Conclusion

Les conditions expérimentales choisies ont mené à la synthèse chimique par voie oxydative de la forme émeraude base. La PANi-EB synthétisée a constitué un produit de départ, elle a été caractérisée par spectroscopie IR et spectrométrie UV-Vis-PIR. La polyaniline dopée a été synthétisée à partir de la PANi-EB, trois dopants ont été utilisés à savoir: l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide trifluoroacétique acide.

Par la suite la polyaniline a été déposée par trois différentes méthodes, nous avons constaté grâce aux observations au MEB que la morphologie du dépôt dépend du solvant utilisé ainsi que sa concentration et aussi la technique de dépôt. D'une part, l'utilisation du m-crésol comme solvant, mène à la formation d'une couche dense contenant des agrégats, cela est dû à la faible solubilité du polymère dans ce solvant. D'autre part, l'utilisation de l'acide sulfurique entraîne une forte oxydation de la surface de SiP, d'après l'analyse IR et la microanalyse EDS.

Par ailleurs, nous avons vu que le dépôt par étalement mène à la formation des dépôts plus homogènes en comparaison avec les autres techniques. Des couches homogènes ont été obtenues suite à l'utilisation de l'acide nitrique comme solvant en comparaison avec les autres solvants.

Dans le but d'obtenir des couches plus homogènes nous avons eu recours au greffage covalent du polymère.

CHAPITRE 3

GREFFAGE DE LA POLYANILINE SUR SILICIUM POREUX

Selon le type de molécules greffées, différentes méthodes de greffage covalent ont été choisies et développées au cours de cette thèse. Les deux types de fonctionnalisation utilisés dans ce travail sont : l'hydrosilylation qui est une méthode de greffage sur silicium hydrogéné, et la silanisation qui est une méthode de greffage sur silicium oxydé.

Ce chapitre comprend deux principales parties dont la première porte sur la fonctionnalisation du silicium poreux hydrogéné par la polyaniline; la stratégie de greffage du monomère et de sa polymérisation y est présentée. La deuxième partie consiste à présenter les différentes étapes suivies afin de greffer le monomère sur silicium oxydé et sa polymérisation.

3.1. Greffage du monomère sur silicium poreux hydrogéné

Le greffage du monomère sur silicium poreux hydrogéné a été réalisé selon un procédé à plusieurs étapes présenté sur la figure 3.1.

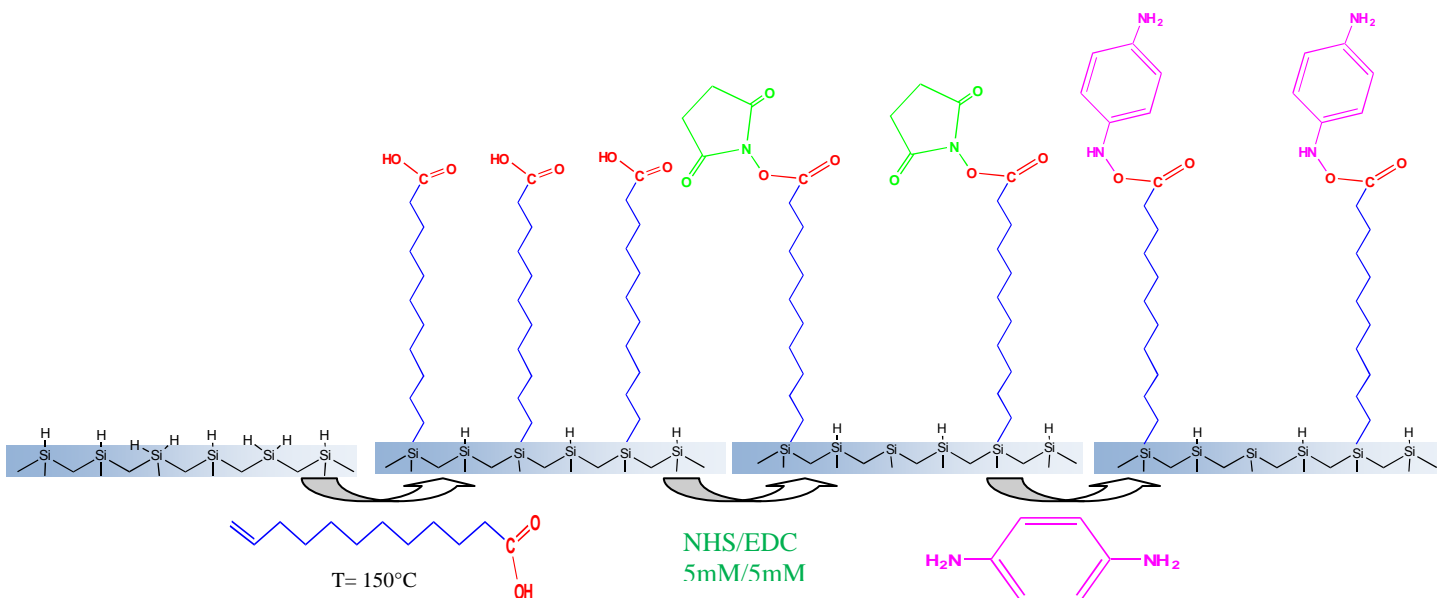


Figure 3.1 : Schéma représentant les différentes étapes menant au greffage du monomère.

Les différentes étapes de fonctionnalisation sont détaillées comme suit:

3.1.1. Greffage de l'acide undécylénique

Le silicium poreux hydrogéné est considéré comme un substrat idéal pour des études de chimie de surface contrôlées. Parmi les différentes possibilités de le fonctionnaliser, l'hydrosilylation est apparue comme une méthode de greffage particulièrement intéressante grâce à la robustesse de la liaison Si-C.

Le silicium poreux a été fabriqué à partir de Si-p moyennement dopé et ce par anodisation dans une solution HF/EtOH 1:1 (par volume) pendant 5 min. Notons que l'échantillon doit être préparé juste avant le greffage afin d'éviter toute oxydation de la surface à l'air.

La modification de la surface du silicium poreux par l'acide undécylénique a été effectuée par trois méthodes :

3.1.1.1. Greffage par voie photochimique

Le greffage a été effectué sous irradiation avec des lampes UV ($\lambda = 312$ nm) pendant trois heures. L'échantillon du silicium poreux est introduit dans un tube de

Schlenk contenant la solution d'acide, cette dernière a été barbotée au préalable avec un gaz inerte (N_2) pendant 20 min, ensuite le tout est mis dans une enceinte comprenant des lampes UV.

3.1.1.2. Greffage aux micro-ondes

Dans ce cas, le greffage a été réalisé dans un four micro-onde de puissance de 400 W à une température de 160°C.

3.1.1.3. Greffage par voie thermique

Le greffage est effectué dans un tube de schlenk mis dans un bloc chauffant en aluminium. Le tout est déposé sur une plaque chauffante (Figure 3.2).

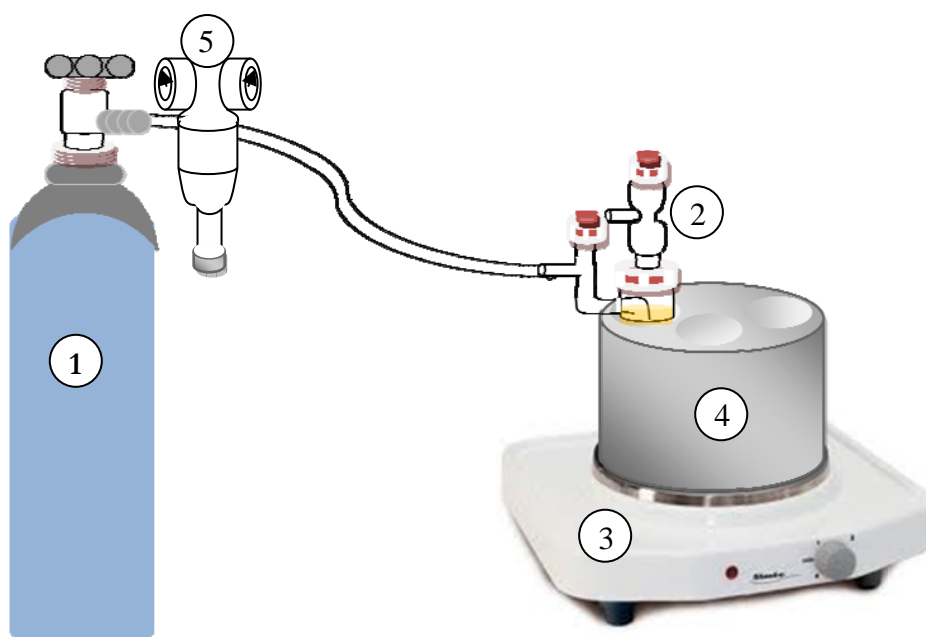


Figure 3.2: Montage du greffage de l'acide undécylénique par voie thermique
1-Bouteille de gaz (Ar ou N_2), 2- Schlenk, 3- plaque chauffante,
4- bloc en aluminium, 5- manodétendeur

Le protocole initialement utilisé pour le greffage des chaînes alkyles à la surface de SiP est le même que celui utilisé pour le Si(111) atomiquement plan [222]. Il consiste à faire barboter la solution sous argon à 100°C pendant 30 min avant d'introduire l'échantillon dans le Schlenk refroidi jusqu'à la température ambiante. Par la suite l'échantillon de SiP est introduit dans le Schlenk à une température de 150 °C pendant 16 heures.

3.1.1.4. Rinçage des échantillons

Le protocole de rinçage est le même pour toutes les méthodes. Lorsque la réaction est terminée, le Schlenk est retiré du bloc d'aluminium ou du réacteur et laissé refroidir à température ambiante sous la hotte.

La surface de SiP fonctionnalisée est retirée de la solution de greffage et rincée deux fois sous barbotage d'argon pendant 30 min, dans l'acide acétique de qualité HPLC à 75°C (bain Marie) [222,223]. L'acide acétique est préalablement dégazé à l'argon avant l'introduction de l'échantillon. La surface rincée est récupérée dans un bécher contenant de l'acide acétique à chaud puis elle est séchée sous un flux d'azote.

L'étape de rinçage dans l'acide acétique est très importante, car il a été observé que des molécules d'acide undécylénique n'ayant pas réagi restent adsorbées à la surface de l'acide greffée par de fortes liaisons hydrogènes, formant ainsi une bicouche en surface (Figure 3.3) [223].

Seul l'acide acétique utilisé à chaud a permis, par substitution, de casser les liaisons hydrogènes, éliminant ainsi les molécules d'acide non greffées [223].

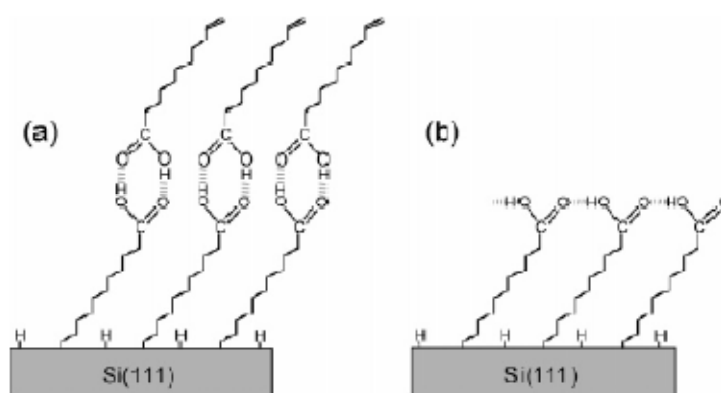


Figure 3.3 : Surface de silicium modifiée par un acide. (a) Avant le rinçage.
(b) Après le rinçage avec l'acide acétique.

3.1.1.5. Caractérisation par XPS

D'autre part, l'analyse XPS (X- ray Photoelectron Spectroscopy) a été effectuée sur des surfaces de silicium greffées par l'acide undécylénique par trois méthodes citées auparavant, nous présentons les spectres XPS haute résolution du carbone ainsi que l'analyse quantitative (Tableau 3.1).

La figure 3.4 présente la zone du carbone C1s du spectre XPS à haute résolution d'une surface de silicium poreux après greffage de l'acide undécylénique. Le

spectre présente un pic principal centré à 285,5 eV et un pic moins important à 290,5 eV. La déconvolution du spectre montre la contribution des différents types de carbones.

La contribution de faible intensité située à 284,4 eV est attribuée à l'atome de carbone lié à l'atome de silicium via la liaison covalente Si-C formée lors du greffage [224].

La contribution la plus importante du spectre située à 285 eV est due au carbone de la liaison C-C dans la chaîne alkyle. Enfin, le pic apparu vers les grandes énergies (290,5 eV) correspond au carbone de la fonction acide $O=C-OH$ [225].

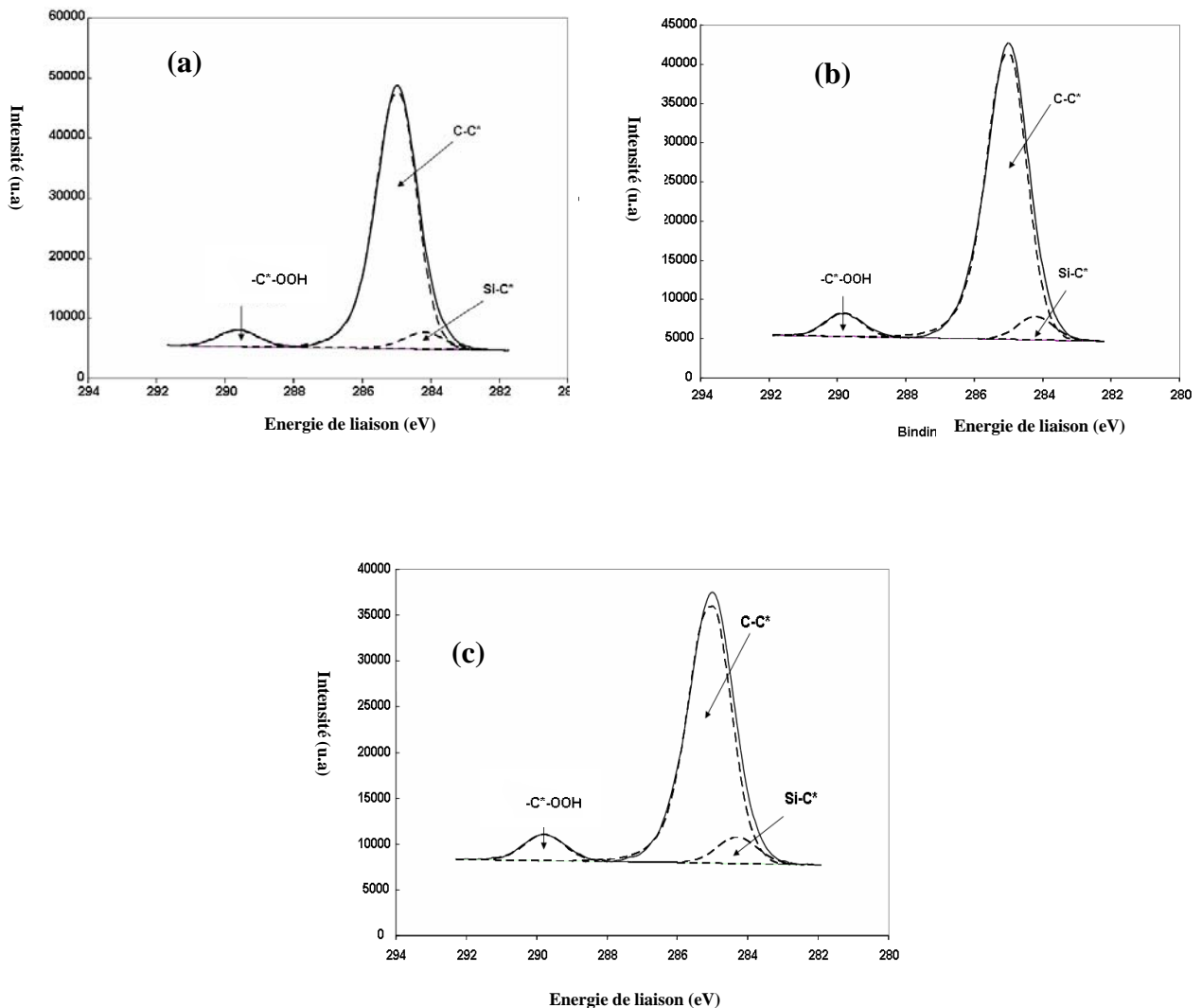


Figure 3.4: Spectre XPS haute résolution de SiP modifié par l'acide undécylénique par trois méthodes (a) greffage aux micro-ondes, (b) greffage thermique, (c) greffage photochimique.

Tableau 3.1: Analyse quantitative du C(1s) et de O(1s).

<i>Méthode de greffage</i>	<i>Voie thermique</i>	<i>Voie micro-onde</i>	<i>Voie photochimique</i>
C(1s) %	52,485	52,706	43,783
O(1s) %	14,652	17,095	12,879

3.1.2. Choix de la méthode de greffage de la monocouche d'acide

La réaction d'hydrosilylation par voie thermique nous paraît la plus intéressante vu qu'elle présente un pourcentage élevé de carbone et moins d'oxyde sur la surface suite à la comparaison avec les autres méthodes (voir le Tableau 3.1). Par ailleurs, le procédé expérimental n'est pas compliqué et facile à mettre en œuvre avec un bon rendement, de plus elle est très sélective. Cependant, les travaux de BOUKHERROUB *et al.* [226,227] et de FAUCHEUX *et al.* [223] ont montré que l'accrochage des monocouches a lieu exclusivement via la double liaison C=C, et le groupement acide carboxylique reste intact. L'hydrosilylation permet donc le greffage direct (en une seule étape) d'une monocouche d'acide à la surface hydrogénée de SiP.

D'après l'analyse quantitative de tous les éléments présents sur la surface du silicium poreux modifié par l'acide undécylénique, nous constatons que le taux de recouvrement de l'acide est plus important en utilisant la voie micro-ondes, suivi par la voie thermique et en dernier la voie photochimique. En revanche, le taux d'oxydation est plus important en utilisant la voie micro-ondes par rapport aux autres méthodes. Pour notre cas, nous avons donc privilégié la méthode thermique pour le greffage de la monocouche d'acide qui va servir comme surface de départ pour l'accrochage du monomère. Cette dernière est la plus accessible et la plus simple. D'après FAUCHEUX *et al.*, la méthode de greffage par voie thermique est celle qui permet d'obtenir les couches les plus compactes, et possédant de bonnes propriétés électriques [224].

3.1.3. Greffage de l'acide undécylénique sur un substrat de silicium poreux formé à partir du silicium moyennement dopé

3.1.3.1. Caractérisation par infrarouge

La figure 3.5 présente les spectres FTIR d'un échantillon de SiP avant et après modification par l'acide undécylénique en utilisant l'ancien protocole de greffage.

Comme il a été déjà vu dans le premier chapitre, le spectre du SiP (Figure 3.5 a) présente les bandes caractéristiques suivantes : νSiH_x (2000-2115 cm^{-1}), δSiH_2 (910 et 680 cm^{-1}) et δSiH (610 cm^{-1}). Aucune bande d'oxyde n'est détectée dans la région 1000-1200 cm^{-1} .

Après la fonctionnalisation du SiP par l'acide undécylénique (Figure 3.5 b), nous constatons l'apparition des bandes suivantes:

- La bande vers 1000-1200 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si.
- La bande dans la région 1400-1500 cm^{-1} , correspondant aux vibrations de déformation du groupement CH_2 .
- La bande vers 1716 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'élongation du carbonyle (C=O) de l'acide.
- Les bandes vers 2250 et 880 cm^{-1} , attribuées aux vibrations d'élongation de Si-H oxydé.
- La bande située vers 2855-2950 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique du groupement CH_2 .
- La bande vers 3100 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons O-H de l'acide.

Par ailleurs, nous constatons la diminution des bandes situées à 612-910 et 2000 cm^{-1} , attribuées aux vibrations de déformation et d'élongation des liaisons Si-H_x, respectivement.

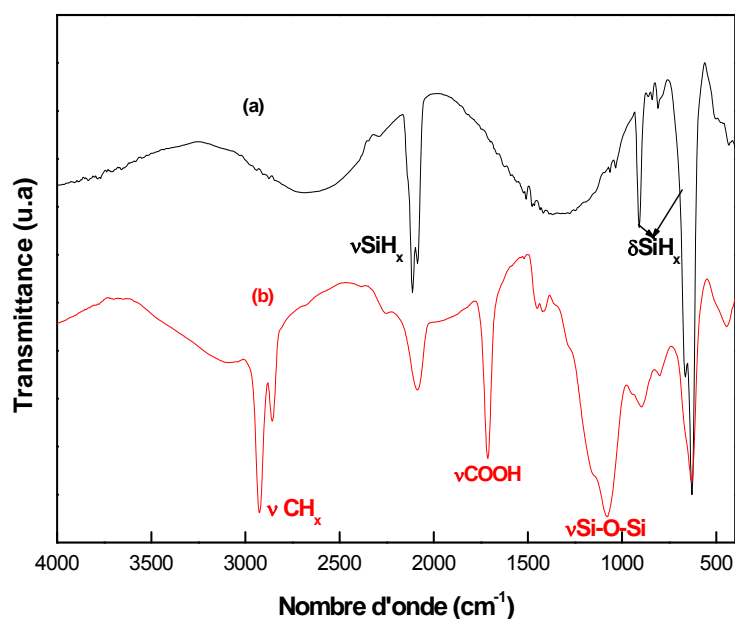


Figure 3.5: Spectres FTIR du SiP
 (a) Avant le greffage
 (b) Après le greffage de l'acide undécylénique.

Afin d'éviter l'oxydation du silicium poreux durant le greffage, nous avons changé le protocole de greffage, ce dernier a été utilisé pour la fonctionnalisation des pores plus larges [228].

Il consiste à verser dans un Schlenk, un volume de 10 mL d'acide undécylénique et le laisser dégazé sous argon pendant 15 min. Par la suite, la surface de SiP fraîchement préparée est introduite dans l'acide et laissée encore 15 min sous barbotage d'argon à température ambiante. Le Schlenk est fermé hermétiquement grâce à ses robinets en téflon, placé dans un bloc d'aluminium chauffé à 150°C et laissé réagir pendant 16 h.

La figure 3.6 présente les spectres FTIR du SiP avant et après la modification, nous constatons la présence des mêmes bandes caractéristiques citées précédemment pour le SiP et SiP modifié par l'acide, sauf l'absence de la bande caractérisant l'oxyde située vers 1000-1200 cm^{-1} (Figure 3.6b).

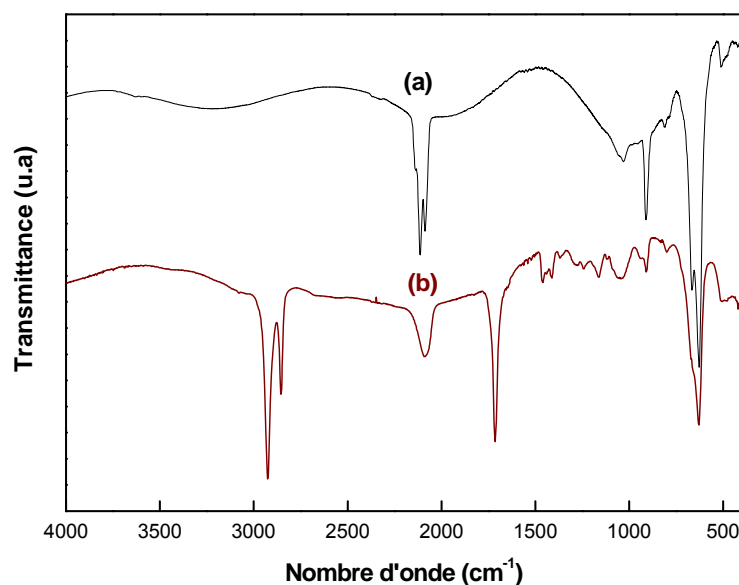


Figure 3.6: Spectres FTIR du SiP fabriqué à partir du Si moyennement dopé
 (a) Avant le greffage
 (b) Après le greffage de l'acide undécylénique.

3.1.4. Greffage de l'acide undécylénique sur un substrat de silicium fortement dopé

Comme il a été déjà vu dans le premier chapitre, l'anodisation du silicium fortement dopé mène à la formation du silicium mésoporeux, dont la taille des pores est de 10-15 nm. Afin d'éviter l'oxydation du silicium poreux lors du greffage, nous avons utilisé le nouveau protocole décrit dans la littérature [228].

3.1.4.1. Caractérisation par infrarouge

L'analyse IR a été effectuée sur du SiP sans et avec modification par l'acide undécylénique et présentée sur la figure 3.7. Nous constatons les mêmes bandes caractéristiques du SiP à savoir : ν Si-H₃ (2140 cm⁻¹), ν Si-H₂ (2115 cm⁻¹), ν Si-H (2085 cm⁻¹). Aucune bande d'oxyde n'est détectée dans la région 1000-1200 cm⁻¹. Après le greffage, nous constatons l'apparition de nouvelles bandes vers 2855 et 2925 cm⁻¹. Elles correspondent respectivement aux modes de vibration d'élongation symétrique et antisymétrique des groupements méthylènes des chaînes carbonées (CH₂) [226,227]. Nous observons également la présence d'une bande centrée autour de 3100 cm⁻¹, caractéristique des liaisons O-H du groupement hydroxyle de l'acide [226].

La bande vers 1715 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de la liaison (C=O) du carbonyle [226,229]. Cette bande intense est très caractéristique des acides carboxyliques.

La bande vers $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de déformation du groupement CH_2 .

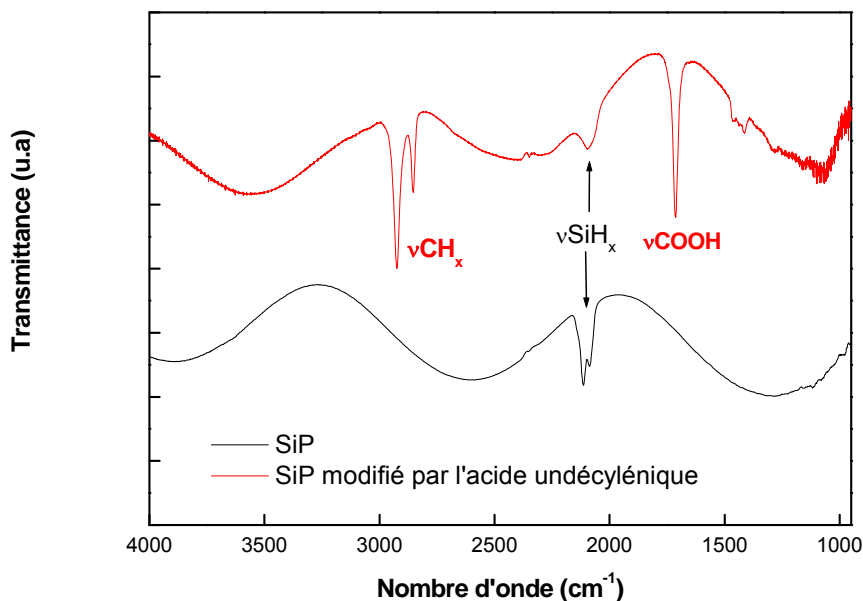


Figure 3.7: Spectres FTIR du SiP formé à partir du Si fortement dopé
(a) Avant le greffage
(b) Après le greffage de l'acide undécylénique.

3.1.4.2. Caractérisation par XPS

La figure 3.8 présente la zone du carbone C1s du spectre XPS à haute résolution d'une surface de silicium poreux formé à partir du Si fortement dopé après greffage de l'acide undécylénique. Le spectre présente un pic principal centré à 285,5 eV et un pic moins important à 290,5 eV.

La déconvolution du spectre montre la contribution des différents types de carbones (Figure 3.9). La contribution de faible intensité située à 284,4 eV est attribuée à l'atome de carbone (Ci) lié à l'atome de silicium via la liaison covalente Si-C formée lors du greffage [224].

Les deux contributions les plus importantes du spectre situées à 285 et à 285,7 eV sont dues aux carbones (Cii) des liaisons C-C et C-H dans la chaîne alkyle. La contribution centrée à 286,5 eV correspond au carbone (Ciii) lié à la fonction acide

carboxylique C-(COOH). Enfin, le pic apparu vers les grandes énergies (290,5 eV) correspond au carbone (Civ) de la fonction acide O=C-OH [225].

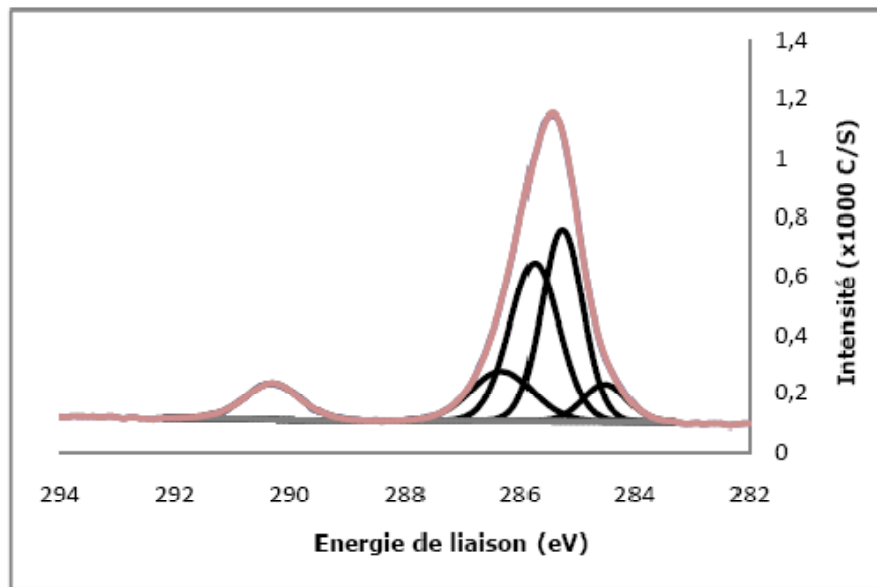


Figure 3.8: Spectre XPS à haute résolution dans la zone C1s d'une surface de SiP après greffage d'acide undécylénique.

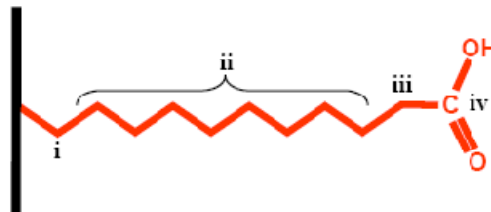


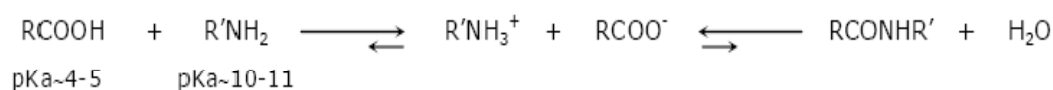
Figure 3.9: Les différents types d'atomes de carbone détectés par XPS pour une surface de SiP.

3.1.5. Activation de l'acide

L'activation est une étape intermédiaire avant de pouvoir accrocher le monomère à terminaison amine par formation de la liaison amide. Elle consiste à transformer la fonction acide carboxylique en un ester activé en remplaçant le groupement hydroxyle (-OH) de l'acide par un autre groupement plus labile qui part plus facilement sous l'attaque nucléophile de l'amine contenue dans le monomère.

La condensation directe d'un acide carboxylique et d'un groupement amine est thermodynamiquement impossible. En effet, une réaction acido-basique prend

place formant un sel stable et l'équilibre est déplacé vers l'hydrolyse plutôt que vers la synthèse comme le montre l'équilibre suivant [230].



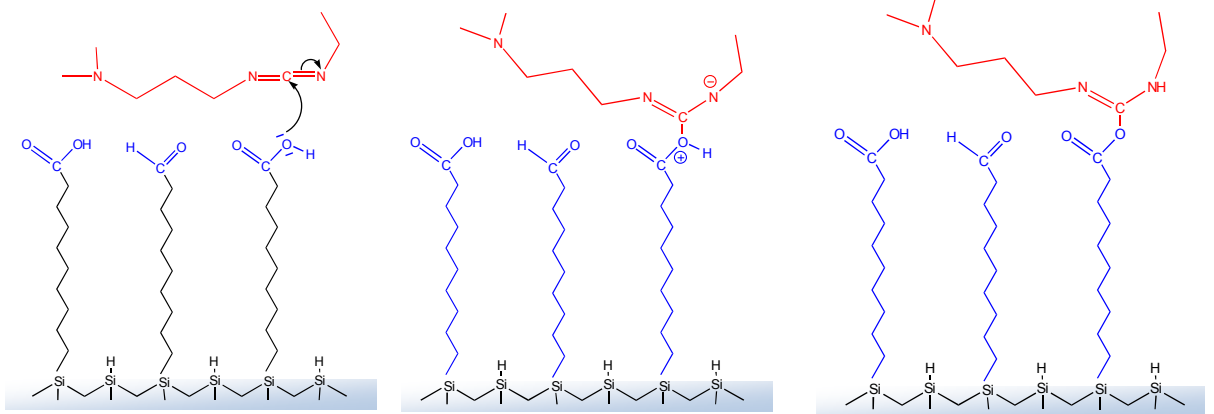
Autrement dit, la formation de la liaison amide s'accompagne d'une perte d'énergie libre totale du système, et une grande énergie d'activation doit être franchie. Afin de rendre la réaction possible, il faut donc rabaisser cette barrière d'énergie. Ceci est réalisé en activant la fonction acide carboxylique. L'énergie libre de cette forme activée est plus élevée, et donc l'énergie d'activation sera plus faible. L'activation de l'acide sous forme d'un ester de succinimidyle est l'une des méthodes les plus utilisées notamment dans le but d'immobiliser des sondes biologiques (ADN, protéines, anticorps...) sur des supports solides pour la fabrication de biocapteurs [231,232].

Dans la majorité des cas, la surface ester desuccinimidyle est obtenue en faisant réagir le N-hydroxysuccinimide (NHS) et une surface terminée avec des acides carboxyliques, en présence de N-éthyl-N'-(3-diméthylaminopropyl)-carbodiimide (EDC) soluble dans l'eau [233-237], ou d'autres agents de couplage similaires [238-240]. C'est le procédé adopté dans notre travail.

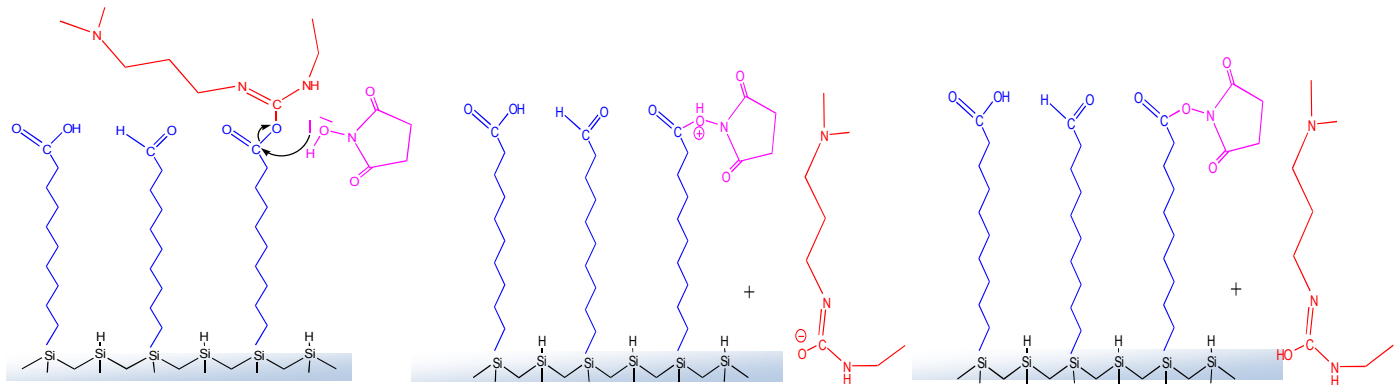
La figure 3.10 représente les mécanismes de réaction de l'EDC et du NHS sur le groupement acide carboxylique. L'EDC et le NHS sont solubles dans l'eau ; ceci présente l'avantage de pouvoir faire la réaction en milieu aqueux. Le caractère électrophile du carbone de la liaison carbonyle de l'acide lui permet de se coupler avec un groupement amine. Or, dans la liaison carbonyle de l'acide, le carbone n'est pas suffisamment électrophile.

La figure 3.10a montre que l'EDC réagit en premier pour former un intermédiaire très réactif (O-acylisourée) qui réagit à son tour avec le NHS pour donner la surface activée (l'ester de succinimidyle). La première étape consiste alors à le coupler avec l'EDC par attaque de l'oxygène du OH de l'acide sur le carbone électrodéficient du carbodiimide de l'EDC. L'hydrogène de l'acide se réarrange et dans le groupement O-acyluréé ainsi formé, le carbone de la liaison carbonyle présente maintenant un caractère beaucoup plus électrophile. Il peut ensuite subir l'attaque de l'oxygène du groupe OH du NHS pour former l'ester NHS et un

produit dérivé d'urée. Le carbone de la liaison carbonyle de l'ester NHS est maintenant fortement électrophile et réagit facilement avec le doublet d'électrons apporté par l'amine.



(a) Attaque de l'acide carboxylique sur l'EDC



(b) Attaque du NHS sur l'O-acylisourée

Figure 3.10 : Mécanisme réactionnel de l'activation de l'acide par le procédé NHS/EDC.

3.1.5.1. Procédure expérimentale

Etant donné que l'EDC est un produit instable qui se dégrade rapidement par hydrolyse. Il est conservé à -20°C .

Par conséquent, les solutions d'EDC et de NHS sont préparées dans de l'eau froide afin de ralentir l'hydrolyse de l'EDC. Un mélange équimolaire en EDC et

NHS de 5 mM est dégazé sous argon pendant 15 min dans un Schlenk placé dans un bain glacé à 15°C. La surface fraîchement greffée par des terminaisons acides est introduite dans le Schlenk et laissée réagir sous un barbotage continu d'argon à 15°C. Après 90 min de réaction, la surface activée est retirée du Schlenk, rincée abondamment à l'eau dé-ionisée et séchée sous un flux d'azote **[194]**.

3.1.5.2. Activation des groupements carboxyliques sur SiP réalisé à partir du Si moyennement dopé

La figure 3.11a présente le spectre FTIR du SiP modifié par l'acide undécylénique après activation, notons que cet échantillon s'est oxydé durant l'hydrosilylation.

Nous constatons la présence des bandes suivantes:

- 1000 et 1250 cm^{-1} , attribuées aux vibrations d'élongation des Si–O–Si.
- 2250 et 880 cm^{-1} , attribuées aux vibrations d'élongation de Si–H oxydé, **[193,241-243]**.

La formation de l'ester de succinimidyle après activation de la surface acide dans EDC/NHS (Figure 3.10b) est évidente par l'apparition d'un triplet très caractéristique dans la région du spectre qui correspond aux vibrations d'élongation des groupements carbonyles (C=O) **[238,244,245]**. La bande la plus intense de ce triplet vers 1745 cm^{-1} est attribuée au mode antisymétrique des deux carbonyles du cycle NHS, et la bande vers 1785 cm^{-1} est attribuée au mode symétrique correspondant **[238,246]**. La bande la moins intense vers 1820 cm^{-1} correspond au mode de vibration d'élongation du carbonyle de l'ester **[238,246]**. D'autres bandes caractéristiques apparaissent vers les faibles énergies, comprenant les modes de vibration d'élongation antisymétrique et symétrique du groupement C-N-C du cycle NHS vers 1205 et 1370 cm^{-1} et le mode de vibration d'élongation du groupement C-O-N vers 1070 cm^{-1} **[238]**.

Et enfin, la bande vers 2855-2950 cm^{-1} correspond aux modes de vibrations symétriques et antisymétriques de CH_2 .

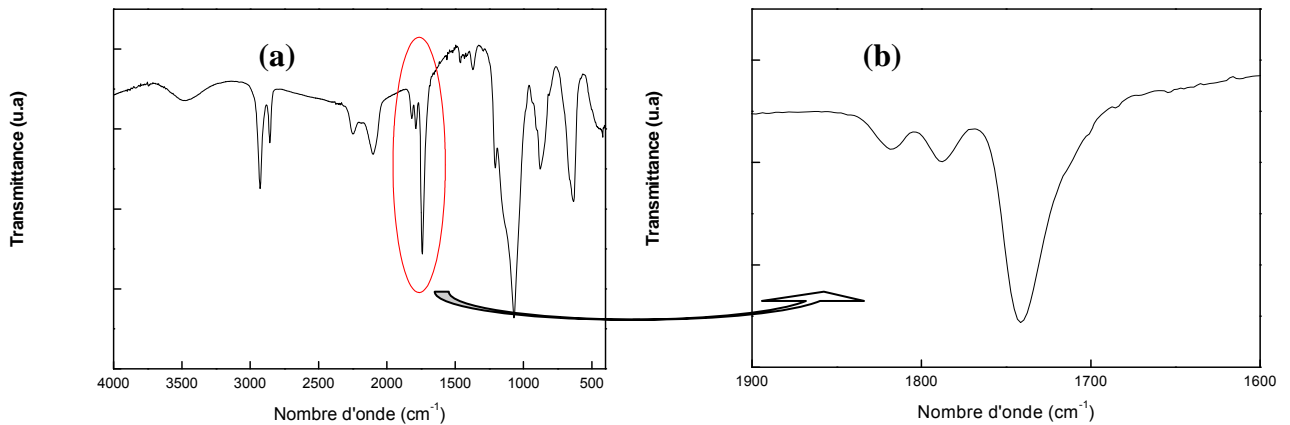


Figure 3.11: Spectre IR du SiP après activation dans EDC et NHS (0,2 M, 0,4 M).

Par ailleurs, l'activation a été effectuée sur SiP (formé à partir du Si moyennement dopé) modifié par l'acide undécylénique. D'après la figure 3.12 a, nous constatons l'absence de la bande attribuée aux liaisons Si-O-Si dans la région 1000-1200 cm⁻¹.

En examinant de plus près le spectre de la figure 3.12b, nous observons un épaulement dans la région 1715 cm⁻¹, assigné à la présence de groupements acides non activés. Ceci indique que l'activation n'est pas totale. De plus, l'intensité de la bande ν_{as} C=O à 1745 cm⁻¹ est presque égale à celle de la bande ν_{as} CH₂ à 2925 cm⁻¹. Ceci est expliqué par la faible mouillabilité de silicium poreux formé à partir du Si moyennement dopé par rapport à celui obtenu à partir du Si fortement dopé.

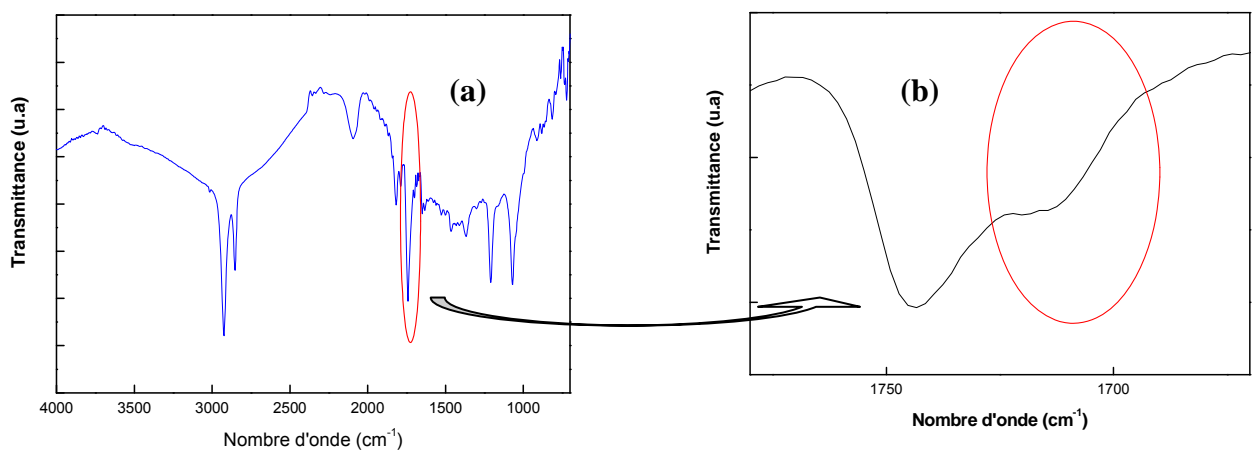


Figure 3.12: Spectre IR du SiP après activation dans EDC (5 mM) et NHS (5 mM).

3.1.5.3. Activation des groupements carboxyliques sur SiP fabriqué à partir du Si fortement dopé

A. Caractérisation par infrarouge

La figure 3.13a présente le spectre FTIR du SiP (formé à partir du Si fortement dopé) modifié par l'acide undécylénique après activation. En examinant ce spectre, nous observons les bandes suivantes:

- La bande vers $2855\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux vibrations symétriques et antisymétriques du groupement méthylène.
- La bande vers $2000\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux vibrations d'élongation des SiH_x .
- La bande vers 1747 cm^{-1} qui est attribuée au mode antisymétrique des deux carbonyles du cycle NHS, et la bande vers 1786 cm^{-1} qui est attribuée au mode symétrique correspondant. La bande la moins intense vers 1818 cm^{-1} correspond au mode de vibration d'élongation du carbonyle de l'ester (Figure 3.13b).

D'autres bandes caractéristiques apparaissent vers les faibles énergies, comprenant les modes de vibration d'élongation antisymétrique et symétrique du groupement C-N-C du cycle NHS vers 1205 et 1370 cm^{-1} et le mode de vibration d'élongation du groupement C-O-N vers 1070 cm^{-1} .

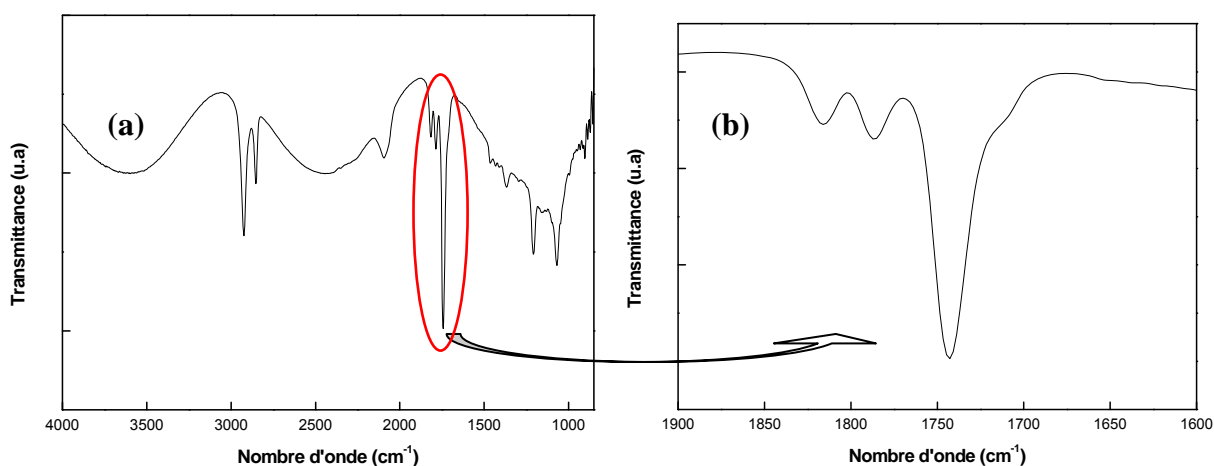


Figure 3.13: Spectre IR du SiP après activation dans EDC (5 mM) et NHS (5 mM).

B. Caractérisation par XPS

La figure 3.14 présente la zone du carbone C1s du spectre XPS à haute résolution d'une surface de silicium poreux après activation des terminaisons acides dans EDC/NHS (formation de l'ester de succinimidyle). Ce spectre présente un pic principal centré à 285,2 eV et un pic moins important à 289,8 eV.

Le pic principal présente deux épaulements plus ou moins marqués. Ceci suggère la contribution de plusieurs types de carbones dans différents environnements. La déconvolution du spectre a mis en évidence cinq contributions. La figure 3.15 illustre les différents types d'atomes de carbone dans la structure moléculaire de l'ester de succinimidyle formé et qui participent à ces contributions.

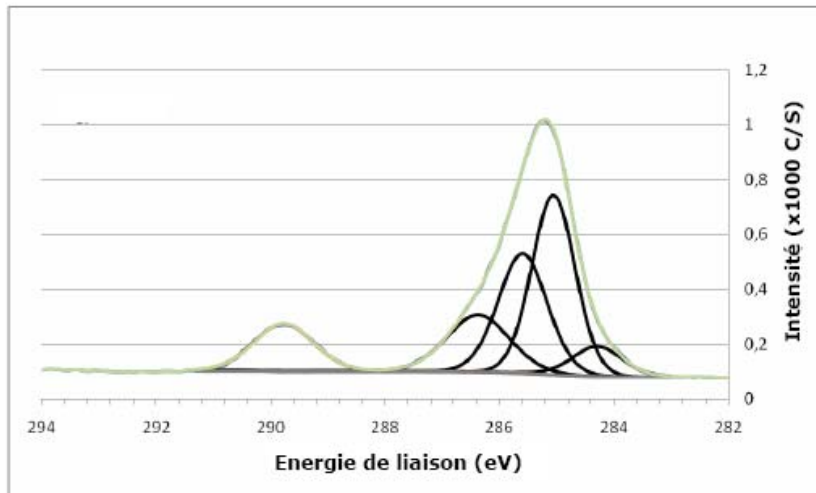


Figure 3.14: spectre XPS à haute résolution dans la zone C1s d'une surface de silicium poreux après activation des terminaisons acides dans 5mM EDC/5mM NHS.

Nous distinguons la contribution du carbone (Ci) de la liaison Si-C vers les faibles énergies (284,2 eV), les carbones C-C et C-H de la chaîne alkyle (285 et 285,7 eV), les carbones C-(COON) et C-(CONO) du groupement imide à 286,5 eV (Ciii) et les carbones O=C-ON et O=CNO de l'imide à 289,8 eV (Civ) [244,247].

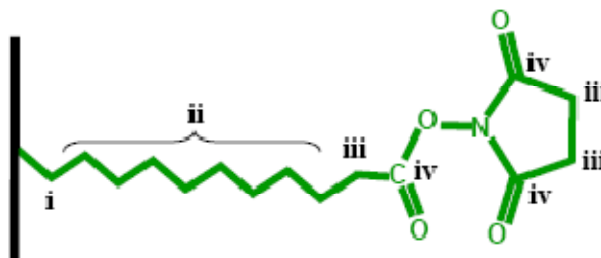


Figure 3.15: Les différents types d'atomes de carbone détectés par XPS pour une surface de SiP modifiée par l'ester de succinimidyle.

3.1.6. Fixation du *p*-phénylène diamine (*p*-PDA)

La dernière réaction du protocole pour accrocher le monomère de façon covalente à la surface est l'étape d'amidation. Comme le montre la figure 3.16, le monomère contient deux fonctions amines primaires dont l'une des deux peut réagir avec l'ester activé pour former ainsi une liaison amide.

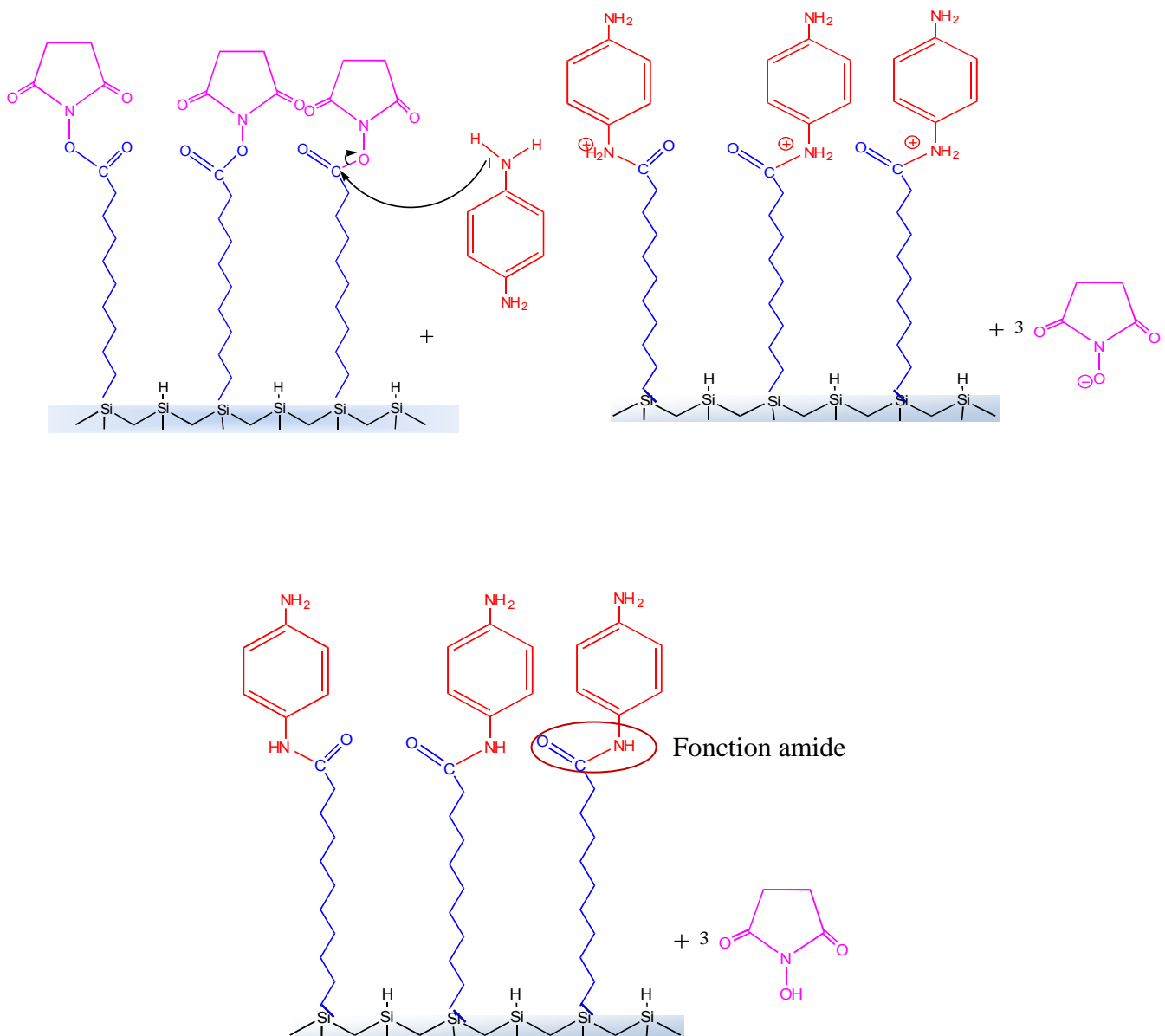


Figure 3.16: Mécanisme de fixation du *p*-phénylène diamine

3.1.6.1. Procédure expérimentale

Après avoir dégazé le Schlenk pendant 15 min et préparé la solution du monomère (*p*-phénylène diamine) dans du DMF de concentration $2 \cdot 10^{-2}$ M, la solution est mise ensuite dans un Schlenk sous un flux continu d'azote. Après 15 mn de dégazage, la surface activée est introduite dans le Schlenk et laissée sous barbotage d'argon pendant 15 min avant de fermer le Schlenk. La réaction est laissée pendant 2 h à température ambiante. La surface amidée est rincée abondamment au DMF ensuite à l'acétone et enfin séchée sous un flux d'azote.

3.1.6.2. Caractérisation par infrarouge

La figure 3.17 montre le spectre FTIR après le greffage du *p*-phénylène diamine sur SiP (formé à partir du Si moyennement dopé), l'accrochage du monomère est confirmé par la disparition du triplet caractéristique de l'ester de succinimidyle et l'apparition de la bande amide vers 1660. De plus, nous constatons l'apparition des bandes caractéristiques du *p*-PDA à savoir: la bande vers 1511-1556 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C=C du noyau benzénique et la bande vers 1600 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation des NH.

La bande vers 3300 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons NH secondaires.

La bande vers 1715 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation du C=O d'acide résiduel.

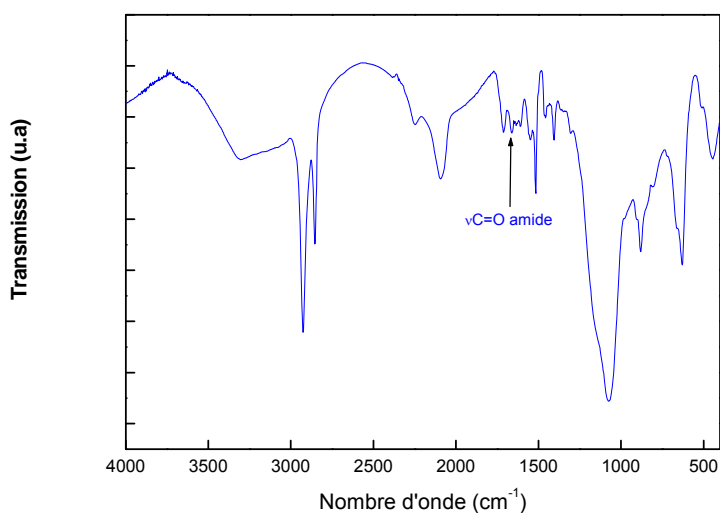


Figure 3.17: Spectre IR du SiP après fixation du *p*-phénylène diamine sur SiP formé à partir du Si moyennement dopé.

Par ailleurs, en examinant le spectre du SiP modifié après la réaction d'amidation (Figure 3.18a), nous constatons la présence des bandes attribuées aux modes de vibrations des liaisons suivantes : $\nu\text{C}=\text{C}$ vers $1500\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$, δNH vers 1600 cm^{-1} , $\nu\text{NH-C}=\text{O}$ vers 1660 cm^{-1} , $\nu\text{C}=\text{O}$ (acide) vers 1715 cm^{-1} (très faible bande), $\nu\text{C}=\text{O}$ (ester) vers 1745 cm^{-1} (très faible bande), (Figure 3.18b).

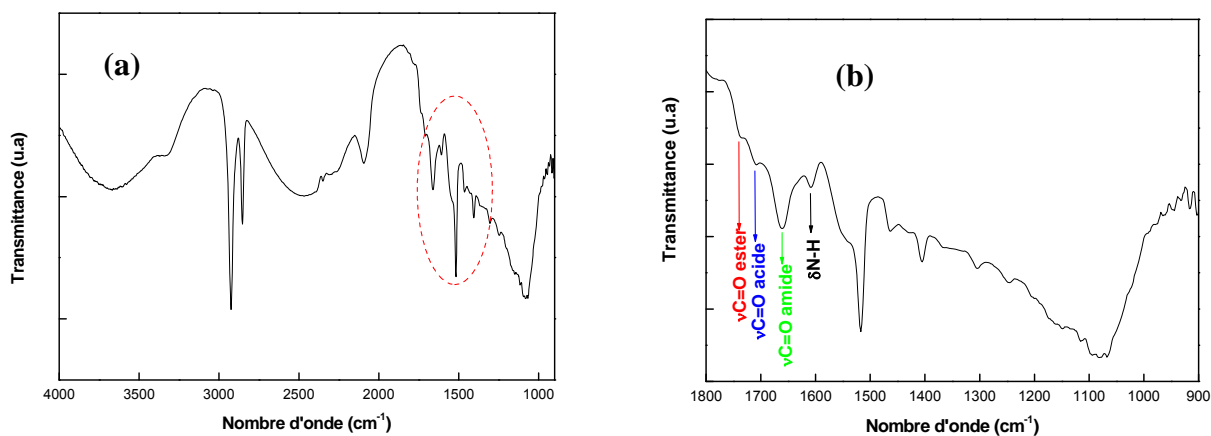


Figure 3.18: Spectre IR du SiP après accrochage du *p*-phénylène diamine sur SiP formé à partir du Si fortement dopé.

3.1.6.3. Caractérisation par XPS

La figure 3.19 présente la zone du carbone C1s du spectre XPS à haute résolution d'une surface de silicium poreux après accrochage du PDA. Ce spectre présente un pic principal centré à $285,2\text{ eV}$ et un pic moins important à $289,8\text{ eV}$. Le pic principal présente quatre épaulements plus ou moins marqués. Ceci suggère la contribution de plusieurs types de carbones dans différents environnements. La déconvolution du spectre a mis en évidence quatre contributions. La figure 3.20 illustre les différents types d'atomes de carbone dans la structure moléculaire.

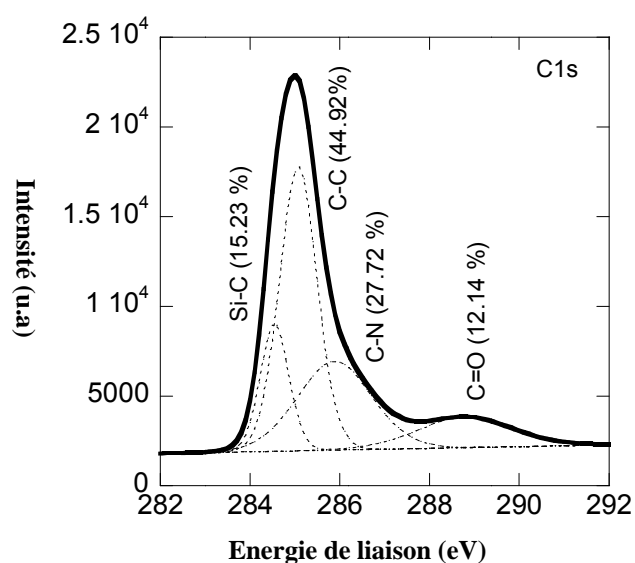


Figure 3.19: Spectre XPS à haute résolution dans la zone C1s d'une surface de SiP après accrochage du PDA.

Nous distinguons la contribution du carbone (Ci) de la liaison Si-C vers les faibles énergies (284,2 eV), les carbones C-C de la chaîne alkyle (Cii) (285 eV), les carbones C-(COON) du groupe imide à 289 eV (Ciii) et les carbones C-N (Civ) (285,9 eV). La cinquième contribution Cv du carbone ne figure pas dans le spectre, elle correspond aux carbones (C=C).

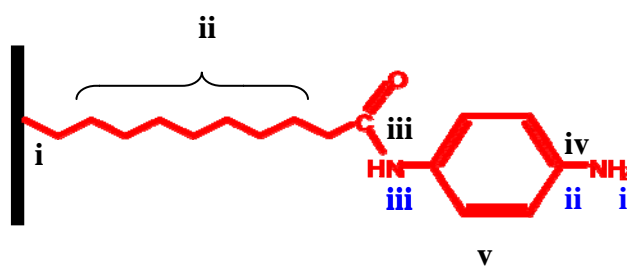


Figure 3.20: Les différents types d'atomes de carbone (noir) et d'azote (bleu) détectés par XPS pour une surface de SiP modifiée par le *p*-PDA

La figure 3.21 présente la zone de l'azote N1s du spectre XPS à haute résolution d'une surface de silicium poreux après accrochage du *p*-PDA. Ce spectre présente un pic principal centré à 400 eV et un pic moins important à 289,8 eV. Le pic principal présente deux épaulements plus ou moins marqués. Ceci suggère la contribution de plusieurs types d'azote dans différents environnements.

La déconvolution du spectre a mis en évidence trois contributions. La figure 3.20 illustre les différents types d'atomes d'azote dans la structure moléculaire.

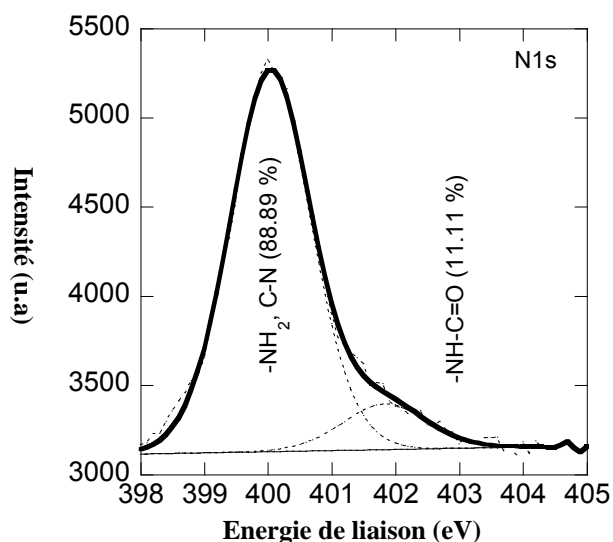


Figure 3.21: Spectre XPS à haute résolution dans la zone N1s d'une surface de SiP après accrochage du *p*-PDA.

Nous distinguons la contribution de l'azote (Ni) de la liaison NH₂ centrée vers 400 eV, celle du (Nii) de la liaison C-N vers les faibles énergies 398,3 eV et celle du Niii de la liaison NH-C=O vers 402,2 eV.

3.2. Polymérisation

La polyaniline peut être préparée selon deux méthodes, l'une chimique et l'autre électrochimique. Chacune consiste à oxyder l'aniline en milieu acide.

3.2.1. Polymérisation chimique

La polymérisation chimique est effectuée par une simple polymérisation oxydative, en présence d'un agent oxydant dans un milieu acide.

3.2.1.1. Procédure expérimentale

Les acides les plus usuels utilisés pour la synthèse de la polyaniline sont, l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H₂SO₄); les oxydants les plus utilisés sont le persulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈), l'iodate de potassium (KIO₃) et le chlorure ferrique (FeCl₃). Cette synthèse permet de récupérer la PANi sous sa forme

conductrice dopée HCl ou H₂SO₄ généralement en poudre. Dans notre travail, le persulfate d'ammonium (APS) a été utilisé.

L'échantillon de silicium poreux modifié par l'aniline, a été immergé dans une solution contenant 0,5 M d'aniline et HCl (1 M) sous agitation pendant 30 min. Ensuite le persulfate d'ammonium (APS) est rajouté goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à décanter (Figure 3.22). La réaction est laissée pendant 15 h à température ambiante [248]. Sous ces conditions, le polymère est formé sous forme éméraldine sel et afin de le convertir en éméraldine base, l'échantillon est rincé abondamment avec le NMP sous agitation puis avec le méthanol et enfin séché à l'azote.

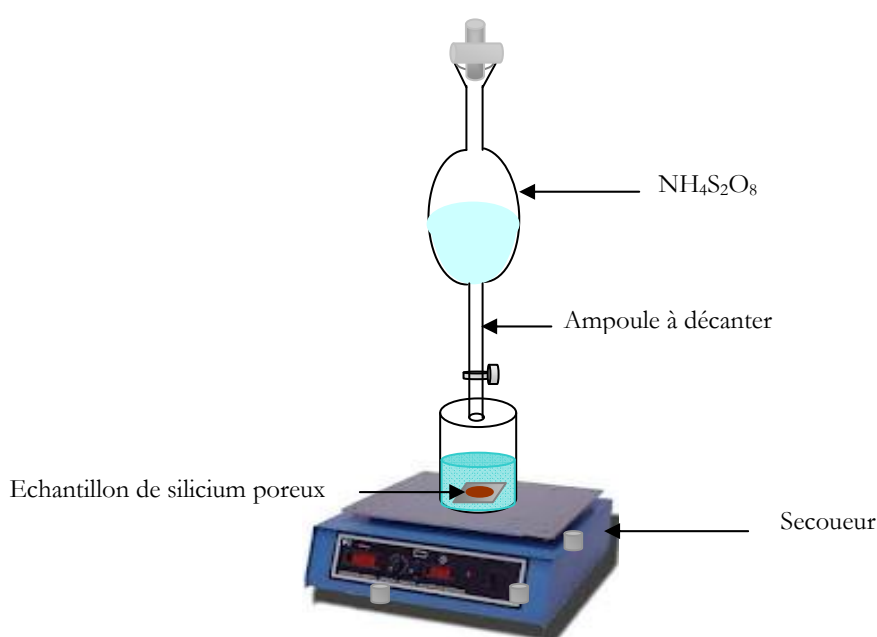


Figure 3.22: Montage de la polymérisation de l'aniline.

3.2.1.2. Caractérisation par infrarouge

Nous présentons sur la figure 3.23 le spectre IR du SiP (formé à partir du Si moyennement dopé) avant et après polymérisation. En comparant ces spectres, nous constatons la présence des mêmes bandes que celles du *p*-PDA.

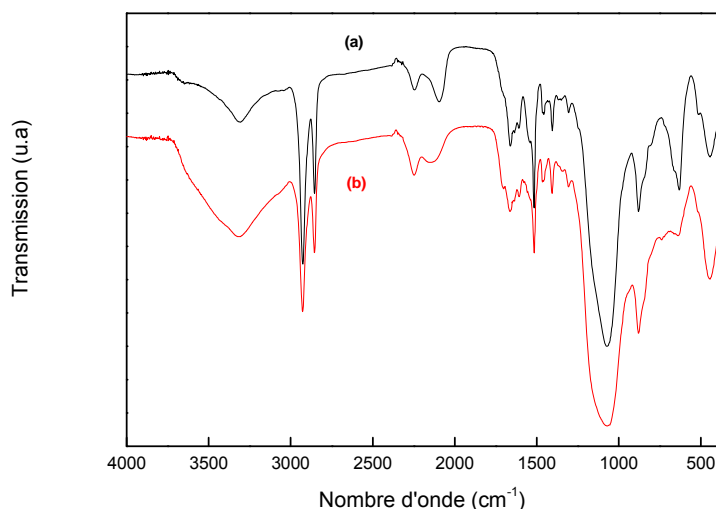


Figure 3.23: Spectre IR du SiP après accrochage du *p*-phénylène diamine sur SiP (formé à partir du Si moyennement dopé). Avant la polymérisation (a), après la polymérisation dans HCl (1 M), Ani (0,5 M), APS (0,575 M) (b).

Par ailleurs, nous avons essayé d'effectuer la polymérisation sur du SiP (formé à partir du Si fortement dopé), dans les mêmes conditions. La figure 3.24 montre la présence des mêmes bandes après polymérisation que celles du PDA.

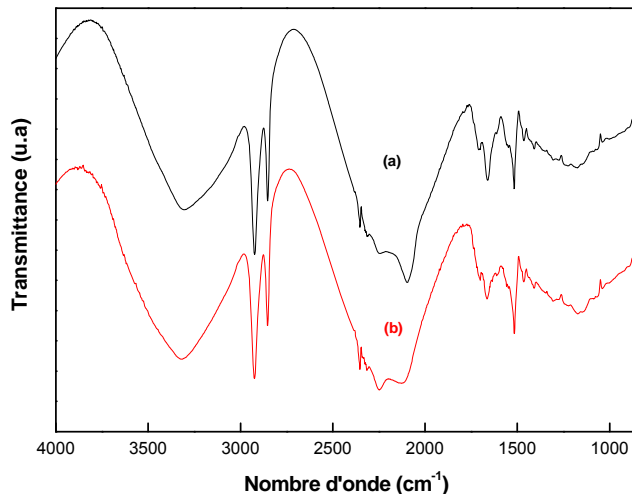


Figure 3.24: Spectre IR du SiP après accrochage du *p*-PDA sur SiP (formé à partir du Si fortement dopé). Avant la polymérisation (a), après la polymérisation dans HCl (1 M), Ani (0,5 M), APS (0,575 M) (b).

Afin de confirmer la polymérisation, nous avons analysé les échantillons au XPS. La figure 3.25 présente la zone de l'azote N1s du spectre XPS à haute résolution d'une surface de silicium poreux après la fixation du *p*-PDA. Ce spectre présente un pic principal centré à 401 eV. Le pic principal présente deux épaulements plus ou moins marqués. Ceci suggère la contribution de plusieurs types d'azote dans

différents environnements. La déconvolution du spectre a mis en évidence trois contributions. La figure 3.26 illustre les différents types d'atomes d'azote dans la structure moléculaire après polymérisation.

Nous distinguons la contribution de l'azote (Ni) de la liaison NH-C=O vers 402,2 eV. La contribution de (Nii) et (Niii) des liaisons NH et C-N respectivement, centrée vers 401 eV. Ceci confirme que la polymérisation n'a pas eu lieu même en changeant les conditions opératoires.

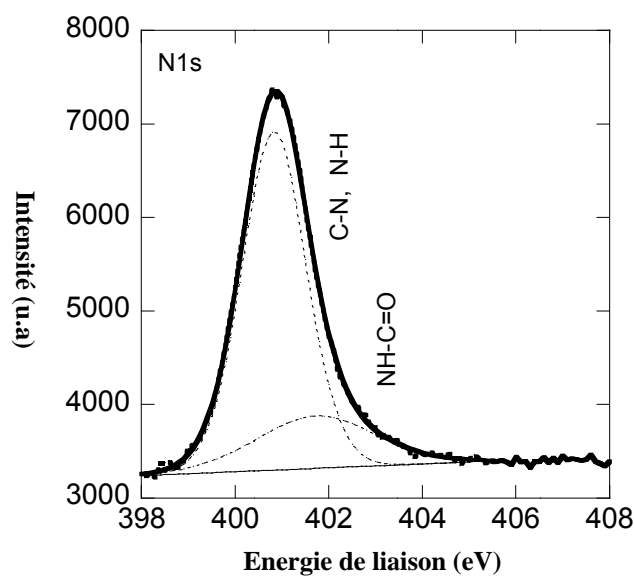


Figure 3.25: Spectre XPS à haute résolution dans la zone N1s d'une surface de SiP après polymérisation dans HCl (1 M), Ani (0,5 M), APS (0,575 M).

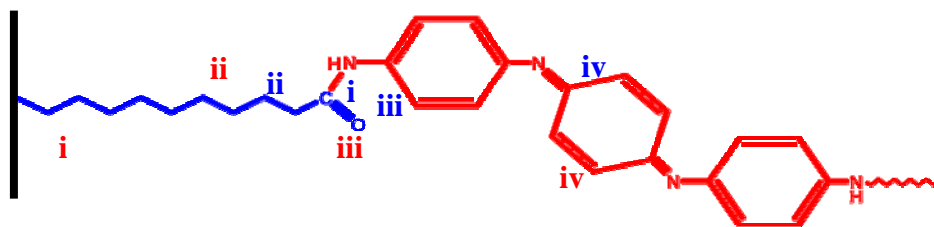


Figure 3.26: Les différents types d'atomes d'azote (N1s) (bleu) et de carbone (C1s)(rouge) détectés par XPS pour une surface de SiP modifiée par la polyaniline.

La figure 3.27 présente la zone du carbone C1s du spectre XPS à haute résolution d'une surface de silicium poreux après la polymérisation de l'aniline. Ce spectre présente un pic principal centré à 285,2 eV et un pic moins important à 288,3 eV. Le pic principal présente quatre épaulements plus ou moins marqués. Ceci suggère la contribution de plusieurs types de carbones dans différents environnements. La déconvolution du spectre a mis en évidence quatre contributions. La figure 3.26 illustre les différents types d'atomes de carbone dans la structure moléculaire.

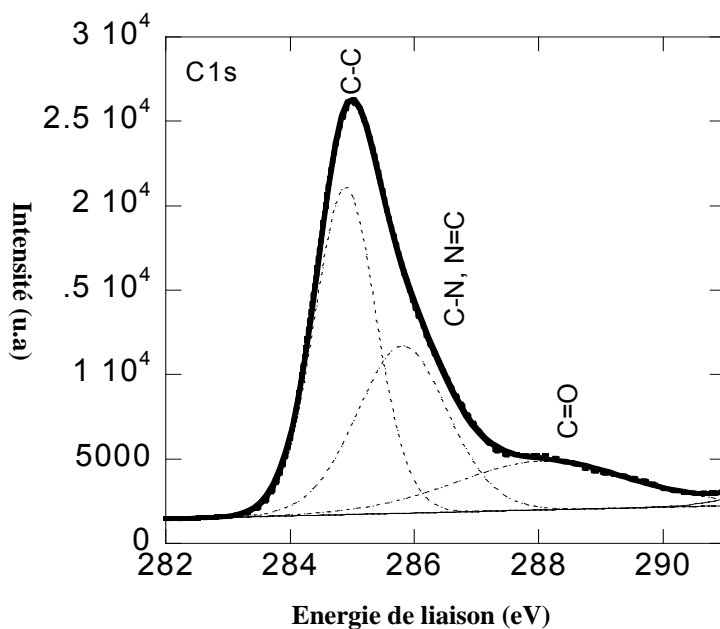


Figure 3.27: Spectre XPS à haute résolution dans la zone C1s d'une surface de SiP après polymérisation dans HCl (1 M), Ani (0,5 M), APS (0,575 M).

Après polymérisation, nous remarquons l'absence de la contribution du carbone (Ci) de la liaison Si-C vers les faibles énergies (284,2 eV), ceci est dû au fait que la couche organique a une épaisseur dépassant les 10nm. En outre, nous distinguons la contribution des carbones suivants : les carbones C-C de la chaîne alkyle (Cii) (285 eV), les carbones C-(COON) du groupe imide à 288,2 eV (Ciii) et les carbones C-N (Civ) (285,9 eV).

Ci-dessous on donne les pourcentages atomiques des éléments existant sur la surface du SiP avec le monomère et après la polymérisation (Tableau 3.2).

Tableau 3.2: Composition de la surface de SiP modifié par la p-PDA et après polymérisation.

At (%)	Si2p	O1s	N1s	C1s
Si-PDA	18	23,57	3	55,12
Si-PDA après polymérisation	5,75	16,25	5,63	65,21

Nous constatons d'après les spectres XPS, qu'il y a eu formation d'oligomères dans ces conditions.

3.2.2. Polymérisation électrochimique

3.2.2.1. Polymérisation potentiodynamique sur silicium poreux non modifié

Les voltamogrammes cycliques effectués dans cette partie de travail, ont été réalisés en utilisant un autolab 12 (Eco Chemie,Utrecht, The Netherlands). L'échantillon est mis dans une cellule circulaire en PTFE avec une contre électrode en platine et une électrode de référence AgCl/Ag, la surface projetée est de 0,125 cm² (Figure 3.28).

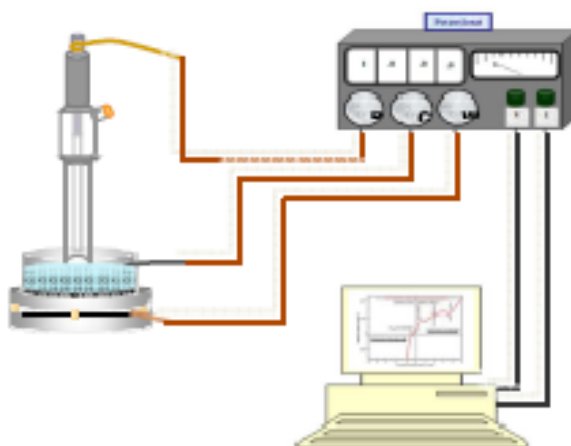


Figure 3.28: Schéma représentatif du montage de polymérisation par voie électrochimique.

En effet, la figure 3.29 montre le voltamogramme cyclique du SiP non modifié dans une solution de H₂SO₄ de concentration 1 M contenant 0,5 M d'aniline, en balayant entre -0,5 et 1,5 V à une vitesse de balayage de 30 mV/s.

Lors d'un balayage voltamétrique, il arrive un moment où une valeur seuil est atteinte ce qui déclenche une réaction de transfert entre l'électrode de travail qui est notre échantillon et le milieu électrolytique. Il s'établit alors quasi-instantanément un gradient de concentration en monomères (suite à la réduction ou l'oxydation de ces derniers) qui réapprovisionnent l'interface en espèces électroactives. Cela se traduit par une augmentation du courant mesuré. Dans le premier cycle, une augmentation du courant correspond à l'oxydation de l'aniline, cette dernière se transforme en un cation radical à cause du milieu acide, suivie d'une réduction du polymère formé vers 0,3 V. Dès le deuxième cycle, nous enregistrons deux faibles pics d'oxydation réversibles, E₁ et E₂, avec des valeurs respectives de 0,2 et 0,35 V et deux pics de réduction E'₁ et E'₂ avec des valeurs respectives de 0,08 et 0,29 V. Le premier pic d'oxydation correspond à la polyaniline partiellement oxydée alors que le deuxième pic d'oxydation est attribué au polymère couplé en ortho d'après HAND *et al.* [249], ou la dégradation de la PANi en produits secondaires tels que le benzoquinone et l'hydroquinone d'après SHIM *et al.* [250]. Selon la littérature, les pics d'oxydation correspondent aux changements dans l'état d'oxydation de la PANi, SNAUWAERT *et al.* [251] l'ont confirmé avec l'analyse XPS. Ils ont trouvé que le rapport amine/imine change en fonction du potentiel. Vers un potentiel de 0,15 V/ECS, la concentration des fonctions imine est de 25 % et elle augmente graduellement jusqu'à 50 % (formation de l'éméraldine base), atteignant une valeur supérieure à 80% à E = 0,8 V/ECS, le polymère devient alors totalement oxydé « pernigraniline ». Notons qu'en augmentant le nombre de cycles, le courant correspondant aux pics d'oxydation et de réduction augmente, ceci est dû à l'électroactivité de la polyaniline dans cette solution. L'intensité du pic, et par conséquent l'épaisseur du dépôt croît avec le nombre de cycles de balayage effectués. En même temps, au cours de ces balayages, nous remarquons que la surface de l'électrode se colore en vert sombre confirmant la présence du dépôt. Notons que la couche de polymère se forme dès le premier cycle.

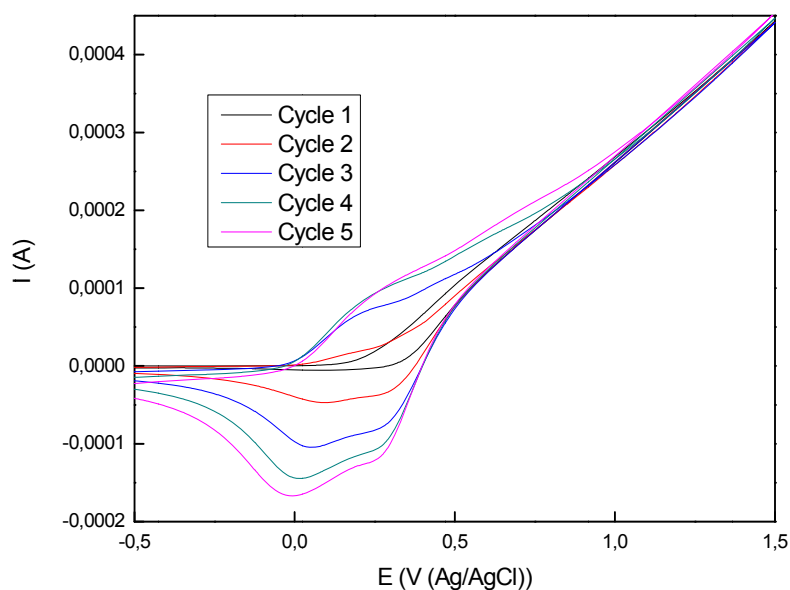


Figure 3.29 : Voltamogramme à 0,03 V/s du SiP non modifié, 5 cycles dans une solution H_2SO_4 (1 M), 0,5 M (Ani).

La figure 3.30 montre la présence du dépôt de polyaniline sous forme de nanofibres ramifiées parallèle à la surface du SiP.

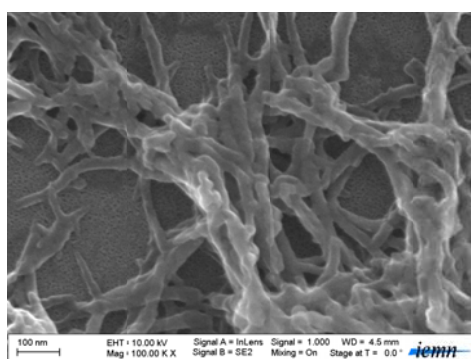


Figure 3.30 : Photo MEB en surface, du SiP après électropolymérisation à 0,03V/s, 5 cycles dans une solution H_2SO_4 (1 M), Ani (0,5 M).

3.2.2.2. Polymérisation potentiodynamique sur silicium poreux modifié

La figure 3.31 présente le voltamogramme cyclique du SiP modifié par le *p*-PDA dans H_2SO_4 (1 M) contenant 0,05 M d'aniline.

Au cours du 1^{er} balayage anodique effectué entre -0,5 et 1,5 V, l'augmentation du courant correspond à l'oxydation de l'aniline, cette dernière se transforme en un cation-radical à cause du milieu acide, suivie d'une réduction du polymère formé vers 0,21 V. Ce pic de réduction augmente avec le nombre de balayages. Notons

aussi que l'épaulement qui traduit l'oxydation du polymère devient apparent dès le quatrième cycle (figure 3.31).

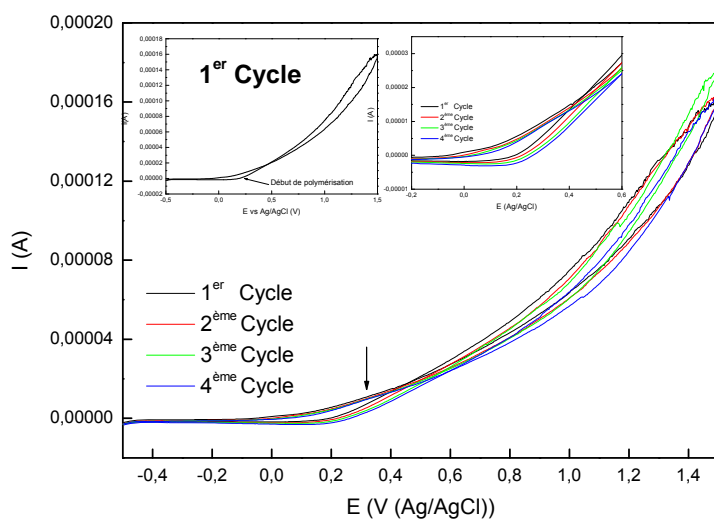


Figure 3.31 : Voltamogramme à 0,03 V/s du SiP modifié par le PDA, 4 cycles dans une solution H_2SO_4 (1M), 0,05 M (Ani).

La figure 3.32 présente le voltamogramme cyclique du SiP modifié par le *p*-PDA dans H_2SO_4 (1 M) contenant 0,5 M d'aniline.

Au cours du 1^{er} balayage anodique effectué entre -0,5 et 1,5 V, un pic d'oxydation irréversible est obtenu à un potentiel de 0,63 V correspondant à l'oxydation du monomère, ce dernier se transforme en un cation radical à cause du milieu acide en un cation-radical. Ce comportement a été observé pour des surfaces d'ITO modifiées par l'aniline [252]. Dès le 2^{ème} cycle, l'apparition d'un faible pic de réduction à un potentiel de 0,3 V est observée, correspondant au début de formation du polymère. A partir du troisième cycle, un pic d'oxydation réversible est observé. Notons que le pic anodique shift graduellement vers les potentiels élevés avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche, ceci peut être expliqué par la diminution de la conductivité du film comme il a été constaté pour d'autres interfaces modifiées par des polymères conducteurs [253]. Par la suite, l'échantillon est rincé avec une solution de H_2SO_4 (1 M).

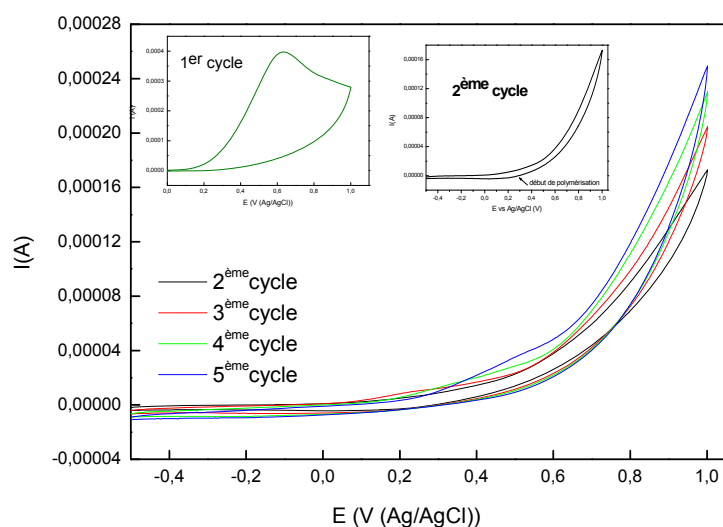


Figure 3.32 : Voltamogramme à 0,03V/s du SiP modifié par le PDA, 5 cycles dans une solution H₂SO₄ (1 M), 0,5 M (Ani).

3.2.2.3. Mécanisme de l'électropolymérisation

La figure 3.33 présente le mécanisme de propagation du polymère au cours de l'électropolymérisation. La polymérisation de l'aniline est amorcée par l'oxydation de l'aniline protonée à un cation radical. Celui-ci peut exister sous plusieurs formes de résonances. D'après la littérature [254], le mécanisme qui se base sur un couplage d'un cation radical avec une autre forme de résonance d'aniline et ce dernier est le plus probable. Ce mécanisme amène à la formation d'un dimère stable qui va être oxydé. Par la suite, le couplage se fait entre un dimère à l'état de cation radical avec un motif cation radical ou avec un autre dimère à l'état cation radical. A la fin de la réaction de propagation, on se retrouve avec une chaîne de polyaniline à l'état réduit (leucoéméraldine). Notons qu'au cours de la voltamétrie cyclique, le polymère change son état d'oxydation, se traduisant par un changement de couleur.

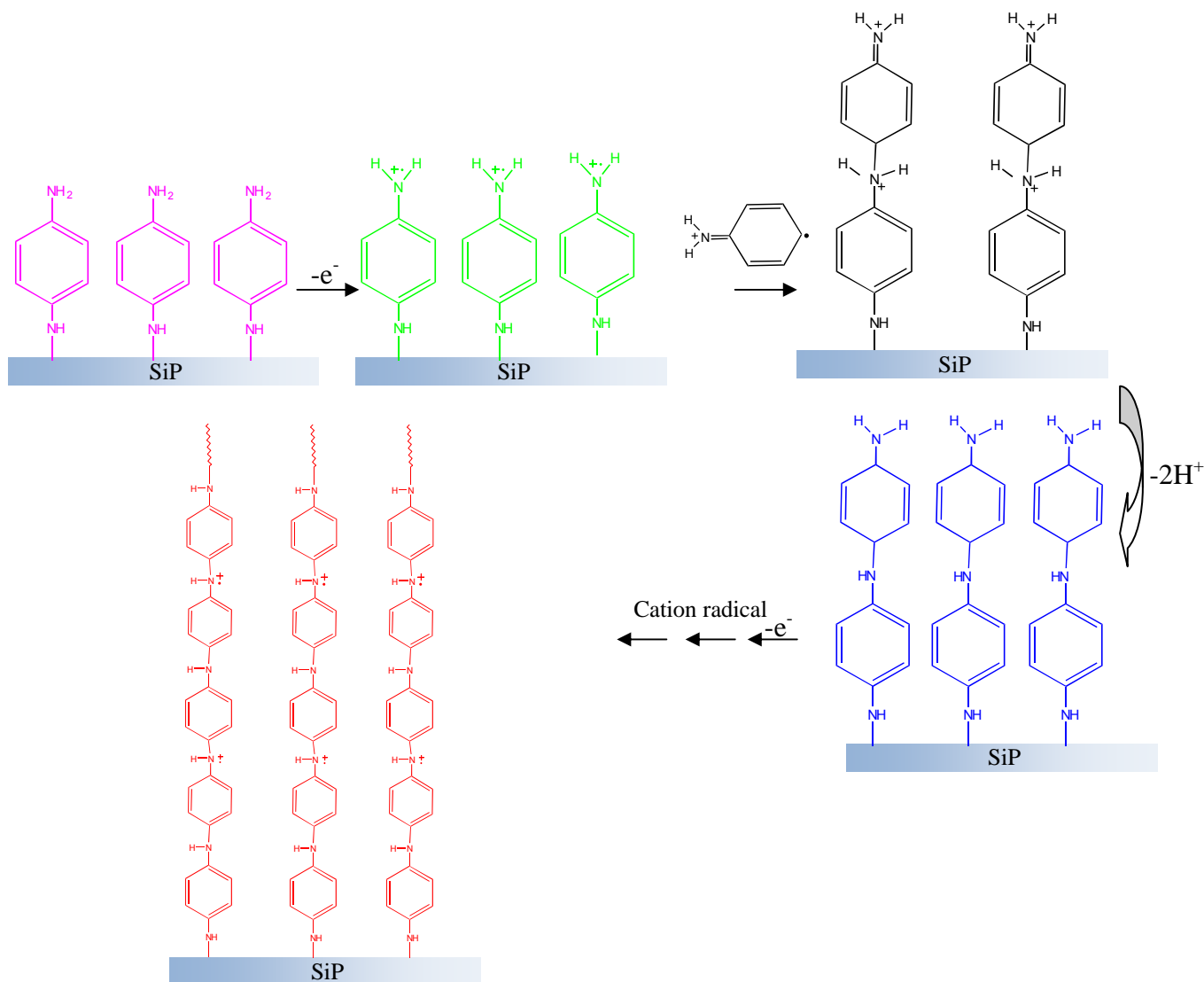


Figure 3.33: Mécanisme de la propagation de la polyaniline au cours de l'électropolymérisation.

Par ailleurs, l'analyse IR a été effectuée afin de confirmer la formation de la couche de polymère après électropolymérisation (Figure 3.34). Nous constatons que les bandes caractéristiques du polymère sont confondues avec celles du monomère, mais en comparant les spectres avant et après électropolymérisation, une augmentation de l'intensité de la bande située vers $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ attribuée au polymère et le silicium oxydé ainsi que la bande vers $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons CH_x est observée.

La bande vers 3300 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des liaisons NH secondaires, ce qui confirme la présence du polymère.

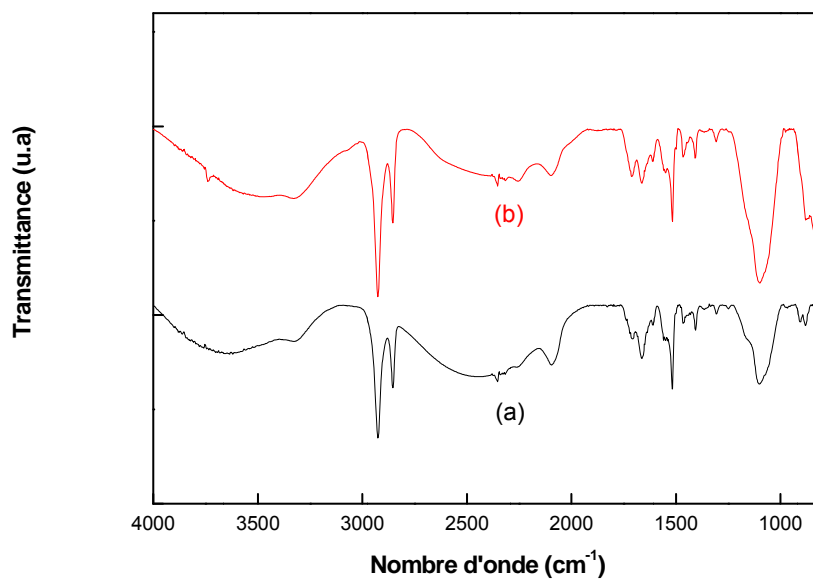


Figure 3.34: Spectre IR du SiP modifié (formé à partir du Si fortement dopé). Avant (a) et après (b) l'électropolymérisation dans à 0,03 V/s, 5 cycles dans une solution H₂SO₄ (1 M), 0,5 M (Ani).

La figure 3.35 présente l'image en surface du SiP modifié après électropolymérisation. Nous constatons la présence d'une couche de polymère poreuse.

Figure 3.35: Photo MEB en surface, du SiP (a) et du SiP modifié après électropolymérisation à 0,03 V/s, 4 cycles dans une solution H₂SO₄ (1 M), 0,5 M (Ani).

3.3. Conclusion

Le *p*-phénylène diamine plusieurs étapes.

En premier lieu, des mo greffées à la surface du

thermique et aux micro-ondes. Nous avons choisi la voie thermique vue sa simplicité de mise en œuvre, sa sélectivité et son bon rendement.

L'analyse FTIR a montré le greffage de l'acide via la double liaison de l'acide pour former la liaison SiC. La présence de cette dernière a été confirmée par XPS. Ensuite, les groupements acides ainsi greffés ont été activés par le procédé NHS/EDC, pour pouvoir greffer par la suite le *p*-PDA. Ce dernier contient deux fonctions amine dont l'une des deux réagit avec l'acide activé pour former ainsi la liaison amide. La présence de la fonction amide a été confirmée par l'analyse XPS. La polymérisation a été effectuée par les deux méthodes chimique et électrochimique dans un milieu acide. La voie chimique a été effectuée par une simple polymérisation oxydative en présence d'un agent oxydant (persulfate d'ammonium). L'analyse IR montre que la polymérisation n'a pas eu lieu par voie chimique contrairement à la voie électrochimique.

3.4. Greffage de l'aniline sur silicium poreux oxydé

La fonctionnalisation du silicium poreux oxydé par l'aniline a été réalisée selon la figure 3.36.

Oxydation à l'UV/O₃
t= 90 min

Dans le Toluène à T° ambiante
t=24h

Figure3.36: Schéma montrant les différentes étapes pour le greffage de l'aniline.

Les différentes étapes sont détaillées ci-dessous.

3.4.1. Oxydation du silicium poreux

L'oxydation a été effectuée dans l'UV/Ozone Cleaner pendant 90 min, on obtient une couche fine homogène d'oxyde.

3.4.1.1. Caractérisation par infrarouge

La figure 3.37 présente le spectre IR du SiP avant et après oxydation. Le spectre du SiP (Figure 3.36a) présente les bandes caractéristiques suivantes : νSiH_x (2000-2115 cm^{-1}), δSiH_2 (910 et 680 cm^{-1}) et δSiH (610 cm^{-1}). La bande vers 1140 cm^{-1} est attribuée à l'oxyde interstitiel.

Après l'oxydation du silicium poreux (Figure 3.36b), l'apparition des bandes suivantes est observée:

Vers 1056, 455 cm^{-1} et 1171, 797 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques et les vibrations de cisaillement des liaisons Si-O-Si, respectivement [255,256]. Des bandes attribuées aux vibrations d'élongation et de déformation des liaisons Si-OH 3446 et 1630 cm^{-1} , respectivement, sont observées [257]. En comparant le spectre FTIR du silicium poreux oxydé avec celui du silicium poreux fraîchement préparé, nous observons la disparition des bandes attribuées aux vibrations d'élongation et de déformation des liaisons Si-H_x.

Ces résultats montrent bien que la surface du silicium poreux est complètement oxydée, confirmant ainsi que les sites SiH_x se sont convertis en Si-OH.

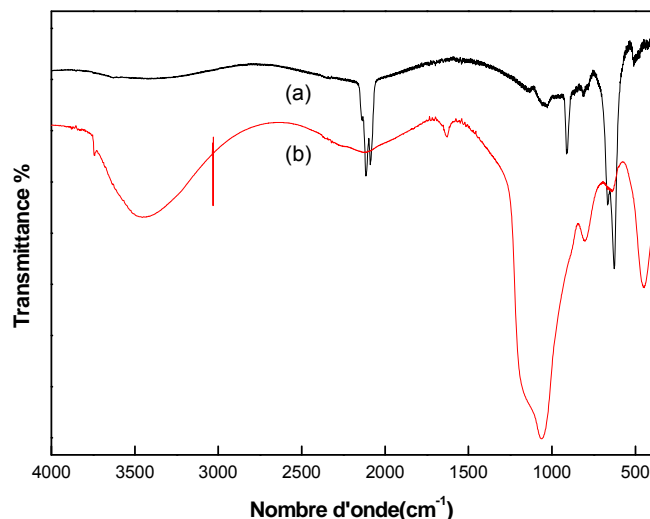


Figure 3.37: Spectre IR de SiP
(a) Fraichement préparé
(b) Oxydé par UV/O₃

3.4.2. Greffage du 3-bromopropyltrichlorosilane

Après avoir effectué l'oxydation du silicium poreux, l'échantillon est mis par la suite dans un bêcher contenant le 3-bromopropyltrichlorosilane dans du toluène anhydre (20 μ l dans 20 ml), la réaction est réalisée sous atmosphère inerte (N_2) dans une boîte à gants.

Nous laissons la réaction pendant une durée de temps variant entre 4 et 24 heures. L'échantillon est rincé après comme suit:

- Toluène (3 fois sous agitation)
- Acétone (3 fois sous agitation)
- éthanol (2 fois sous agitation)
- Séchage à l'azote.

3.4.2.1. Caractérisation par infrarouge

La figure 3.38 présente les spectres IR du silicium poreux après le greffage du 3-bromopropyltrichlorosilane relevés pour différents temps de réaction. Nous constatons l'apparition de nouvelles bandes par rapport à celles du Si poreux oxydé.

La bande située vers 2850-3000 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique des liaisons du groupement CH_2 .

La bande vers 1430 correspond à la vibration de déformation « mode cisaillement» de la liaison CH_2 .

La bande vers 1290 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison Si-C. Les bandes vers 1300 et 1400 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de cisaillement des liaisons CH_2 .

La bande vers 560 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C-Br [258].

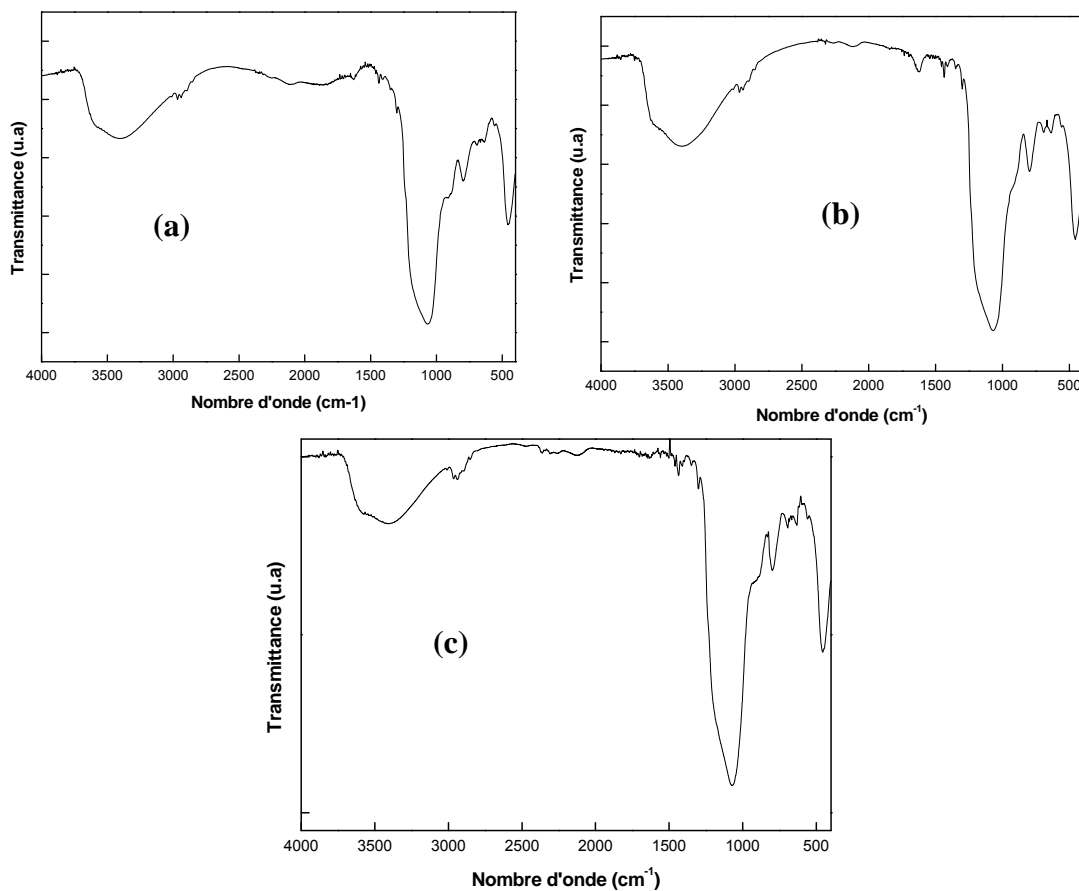


Figure 3.38: Spectres IR du Si poreux oxydé modifié par le 3-bromopropyltrichlorosilane
 (a) Après 4 heures de réaction
 (b) Après 24 heures de réaction
 (c) Après 5 jours de réaction

La figure 3.39 présente le spectre IR du SiP modifié par l'organosilane dans la région $750\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, en variant le temps de réaction. Nous constatons que la bande attribuée aux vibrations des liaisons C-Br apparaît mieux pour un temps de 24 h et au-delà. Ceci atteste que le greffage du 3-bromopropylsilane doit se faire durant un temps $\geq 24\text{h}$.

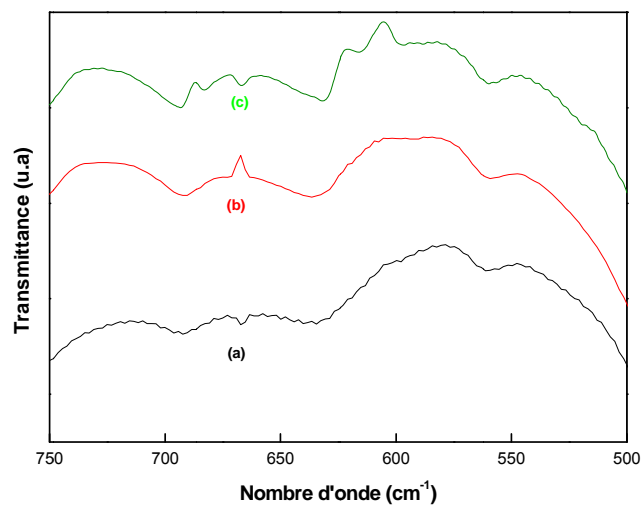


Figure 3.39: Spectres IR du Si poreux oxydé modifié par le 3-bromopropyltrichlorosilane dans la région 600-500 cm^{-1}
 (a) Après 4 heures de réaction
 (b) Après 24 heures de réaction
 (c) Après 5 jours de réaction

Par ailleurs, la présence du brome a été confirmée par la microanalyse EDS (figure 3.40).

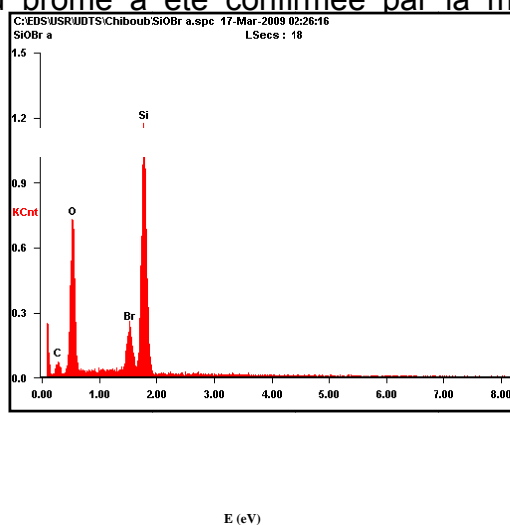


Figure 3.40: Spectre EDS du Si poreux oxydé modifié par le 3-bromopropyltrichlorosilane

3.4.3. Accrochage de l'aniline

Le greffage de l'aniline a été effectué à différentes températures durant différents temps.

3.4.3.1. Effet de la température et du temps

A. A température ambiante

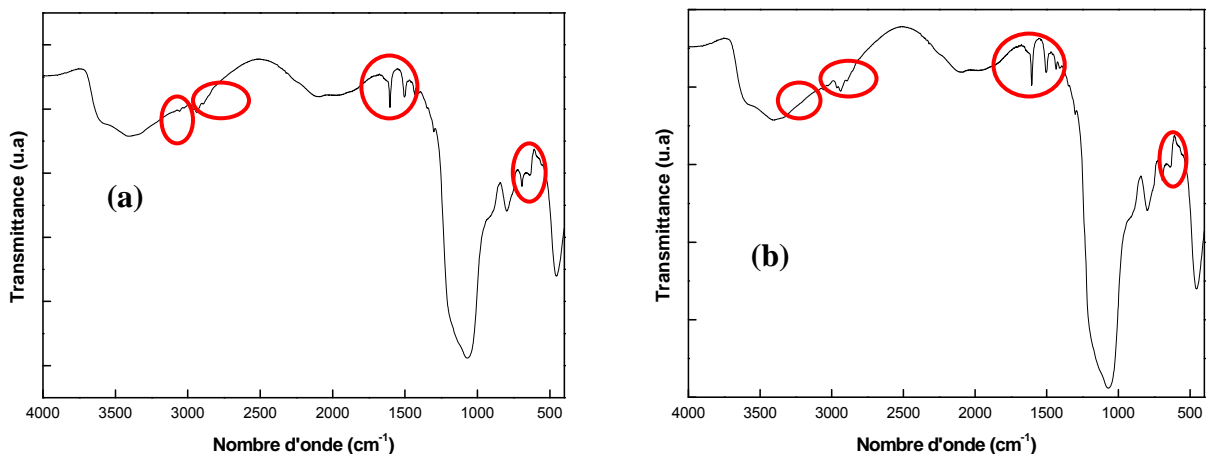
Le greffage de l'aniline a été effectué par voie chimique sous atmosphère inerte (dans une boîte à gants), en immergeant tout simplement l'échantillon dans une solution d'aniline pendant un temps variant entre 24h et 5 jours. L'échantillon est rincé après comme suit:

- *N*-méthylpyrrolidinone (3 fois sous agitation).
- Rinçage abondant avec du méthanol (3 fois sous agitation).
- Séchage à l'azote.

Les spectres infrarouges après la fonctionnalisation du SiP par l'aniline (Figure 3.41), montrent clairement le greffage de celle-ci à la surface du silicium poreux.

Nous observons l'apparition de ces principales bandes:

- Vers 690 et 750 cm^{-1} attribuées aux vibrations de déformation des liaisons C-H benzène monosubstituées, les vibrations d'élongation correspondantes sont vers 3050 cm^{-1} .
- Vers 1500 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C=C du cycle benzénique
- Vers 1600 cm^{-1} , attribuée aux vibrations de déformation des liaisons N-H.
- Vers $2855\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique du groupement CH_2 .
- Vers $3330\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons N-H de l'aniline.



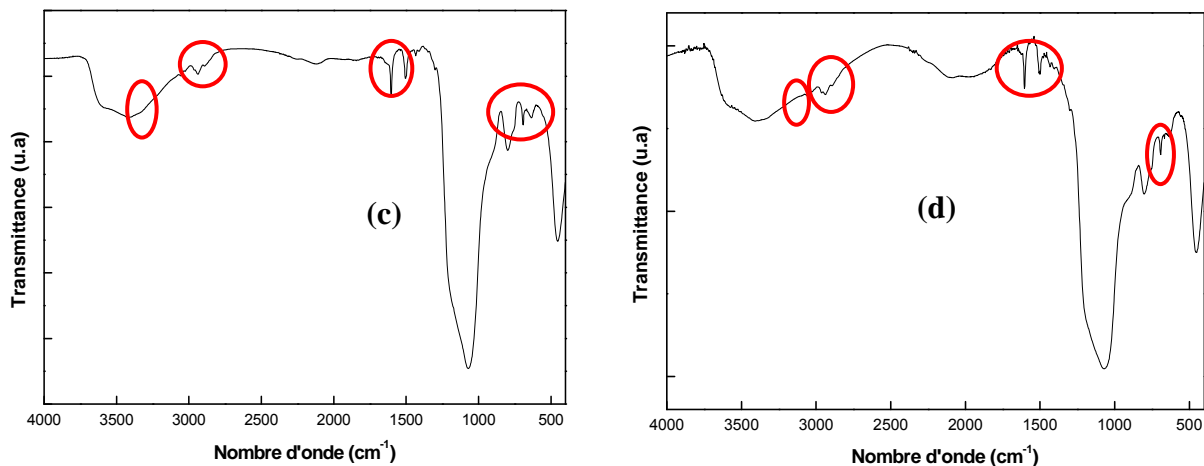


Figure 3.41: Spectre IR du Si poreux oxydé modifié par l'aniline.

- (a) Après 24 h de réaction
- (b) Après 36 h de réaction
- (c) Après 48 h de réaction
- (d) Après 5 jours de réaction

En calculant l'aire sous la bande par rapport à la ligne de base à l'aide du logiciel OMNIC pour les bandes caractérisant l'aniline, celles vers 1500 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} , nous obtenons la courbe présentée sur la figure 3.42. Nous constatons que les aires sous les bandes relatives au taux de greffage de l'aniline augmentent avec le temps, atteignant un seuil à un temps de 48h (au-delà le taux de greffage reste constant).

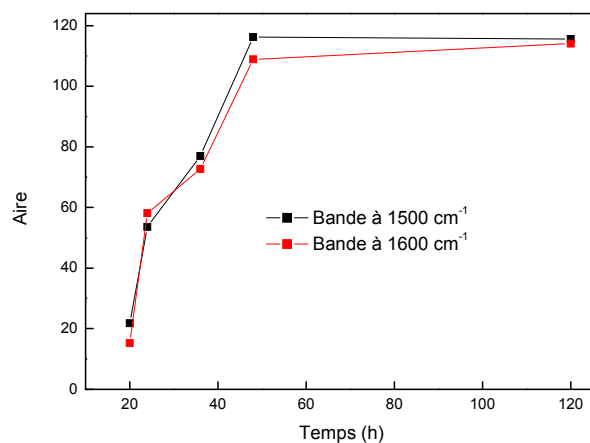


Figure 3.42: Variation de l'aire sous les bandes 1500 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} en fonction du temps

B. A température de 60°C

La figure 3.43 présente les spectres IR après la fonctionnalisation du SiP par l'aniline et montre clairement le greffage de celle-ci à la surface du silicium poreux.

Nous observons l'apparition de ces principales bandes:

-Vers 690 et 750 cm^{-1} , attribuées aux vibrations de déformation des liaisons C-H benzène monosubstituées, notons que ces bandes sont plus résolues par rapport à celles à température ambiante, les vibrations d'élongation correspondantes sont vers 3050 cm^{-1} .

-Vers 1500 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C=C du cycle benzénique.

-Vers 1600 cm^{-1} , attribuée aux vibrations de déformation des liaisons N-H.

-Vers 2855 - 2950 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique du groupement CH_2 .

-Vers 3330 - 3400 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons N-H de l'aniline.

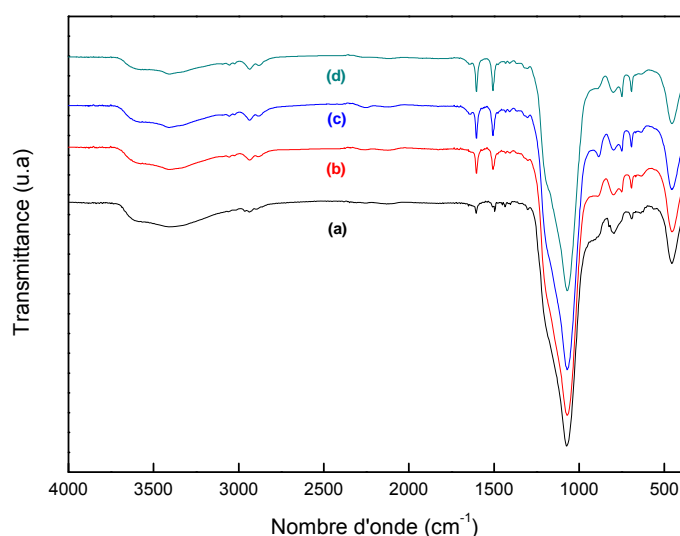


Figure 3.43: Spectres IR du SiP oxydé modifié par l'aniline à différents temps $t = 1\text{ h}$ (a), $t = 4\text{ h}$ (b), $t = 7\text{ h}$ (c), $t = 24\text{ h}$ (d).

En calculant l'aire sous la bande par rapport à la ligne de base à l'aide du logiciel OMNIC pour les bandes caractérisant l'aniline (vers 1500 cm^{-1} et 1600 cm^{-1}), nous obtenons la courbe présentée sur la figure 3.44, nous constatons que les

aires sous les bandes relatives au taux de greffage de l'aniline augmentent avec le temps. Dépassant 13 h, le taux de greffage semble être quasiment constant.

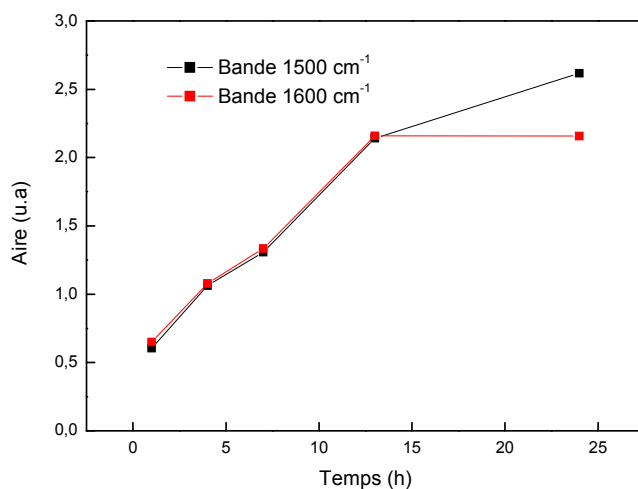


Figure 3.44: Variation de l'aire sous les bandes 1500cm⁻¹ et 1600 cm⁻¹ en fonction du temps

C. A température 80°C

La figure 3.45 présente les spectres IR après la fonctionnalisation du silicium poreux par l'aniline en variant le temps de réaction. Ces derniers présentent les mêmes bandes caractéristiques de l'aniline.

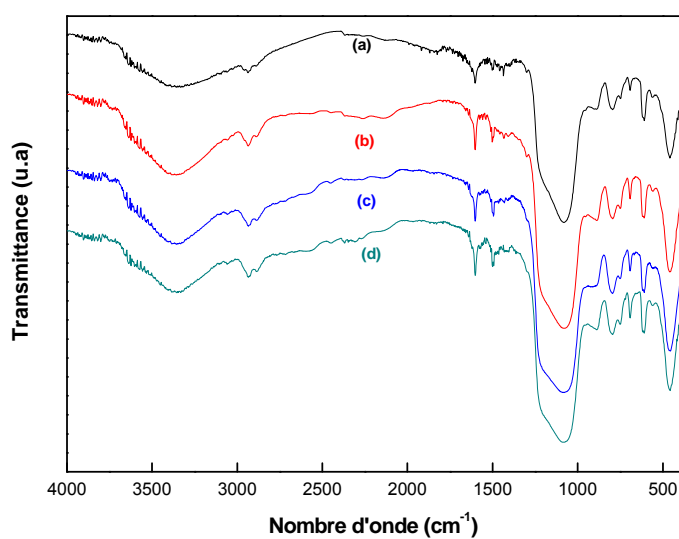


Figure 3.45: Spectres IR du Si poreux oxydé modifié par l'aniline à différents temps t = 1 h (a), t = 4 h (b), t = 7 h (c), t = 24 h (d).

La figure 3.46 présente la variation de l'aire sous les bandes vers 1500 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} par rapport à la ligne de base à l'aide du logiciel OMNIC, nous constatons que les aires sous les bandes relatives au taux de greffage de l'aniline augmentent légèrement avec le temps, montrant ainsi qu'il n'y a pas un effet considérable du temps à une température de 100°C (Figure 3.47).

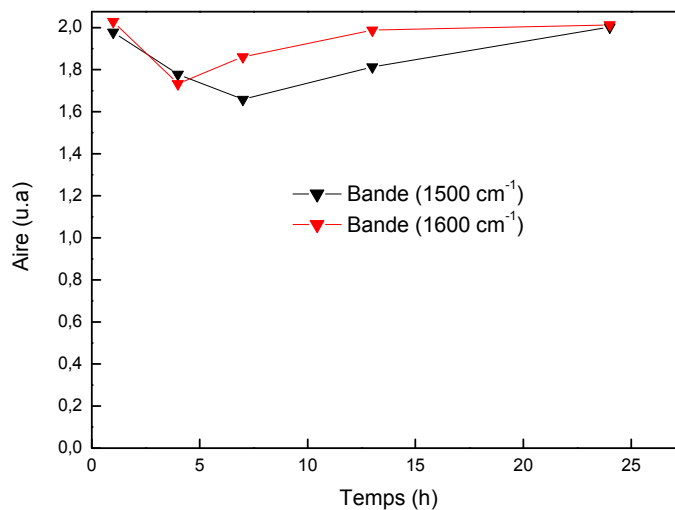


Figure 3.46: Variation de l'aire sous les bandes 1500 et 1600 cm^{-1} en fonction du temps.

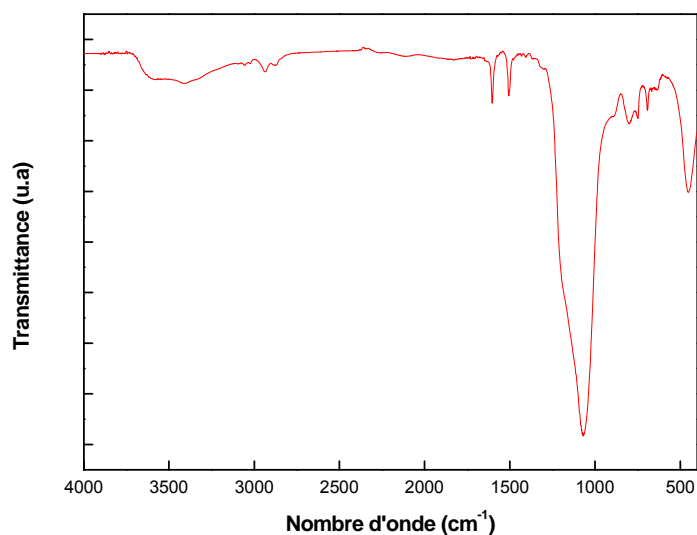


Figure 3.47: Spectre IR du Si poreux oxydé modifié par l'aniline ($T=100^\circ\text{C}$).

Examinons de près les zones vers $3800\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ et $1000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ dans les spectres IR après la fonctionnalisation du SiP oxydé avec l'organosilane et l'aniline par la suite (Figure 3.48). En comparant les spectres, nous confirmons le greffage du 3-bromopropyltrichlorosilane par l'apparition de la bande attribuée à la liaison C-Br vers 560 cm^{-1} et la bande attribuée à la liaison CH_2 . Après la substitution du brome par l'aniline, nous constatons la disparition de la faible bande vers 560 cm^{-1} et l'apparition du doublet vers $700\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ caractérisant les CH monosubstitué du noyau benzénique. Par ailleurs, l'intensité de la bande caractéristique des liaisons Si-OH diminue après le greffage de l'organosilane, attestant la diminution des sites silanols, ce qui confirme le greffage de l'organosilane.

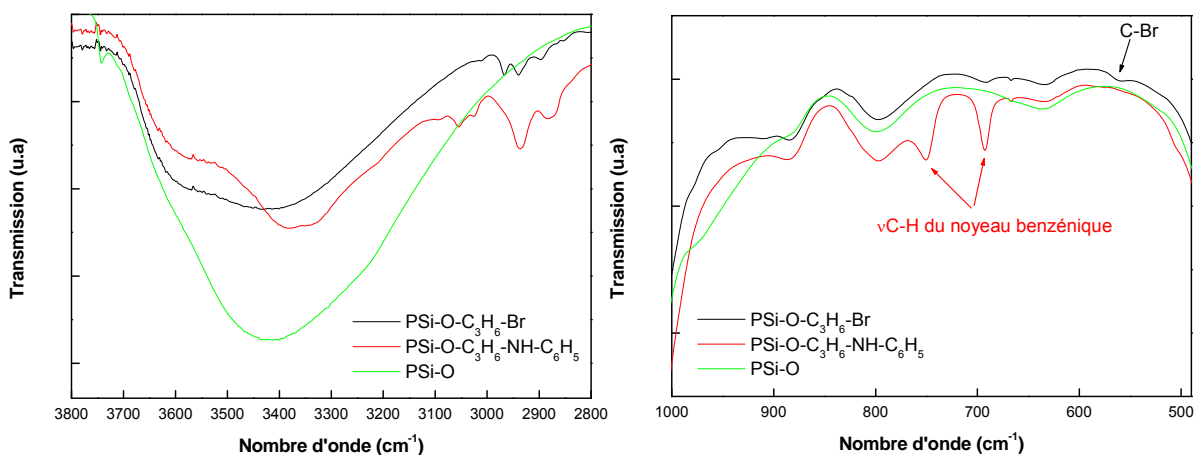


Figure 3.48: Spectres IR ($3800\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ et $1000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) du Si poreux oxydé modifié par le 3-Bromopropyltrichlorosilane et l'aniline.

3.4.3.2. Mesure d'angle de contact

Par ailleurs l'angle de contact a été mesuré à l'aide d'un appareil de mesure adapté (DIGIDROP). La figure 3.49 présente les photos obtenues lors de la mesure d'angle de contact. En effet, nous constatons qu'une surface oxydée présente un angle de contact $\leq 5^\circ$ (Figure 3.49 a). Après le greffage du 3-bromopropylsilane, une augmentation de l'angle est observée, il est de 53° (Figure 3.49 b). En substituant les atomes de brome par l'aniline, l'angle de

contact augmente davantage, il devient 77° (Figure 3.49 c), ceci est dû au caractère hydrophobe du noyau benzénique de l'aniline.

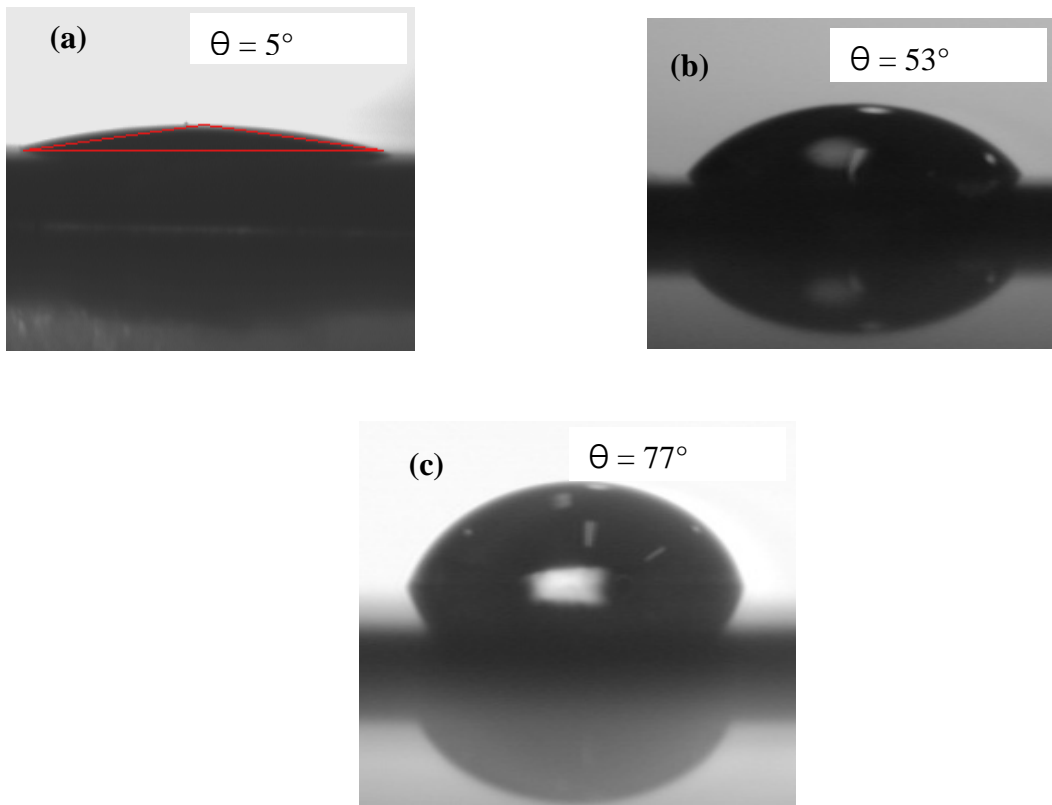


Figure 3.49: Mesures d'angle de contact
(a) Après l'oxydation du silicium poreux
(b) Après le greffage du 3-bromopropyltrichlorosilane
(c) Après le greffage de l'aniline.

3.4.3.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Par ailleurs, des observations au MEB ont été effectuées pour chaque étape de modification. La figure 3.49a montre une surface poreuse pour un échantillon de silicium poreux oxydé, après le greffage du 3-bromopropyltrichlorosilane suivi de l'aniline, la couche devient dense (Figure 3.50 b,c) mais le caractère poreux persiste.

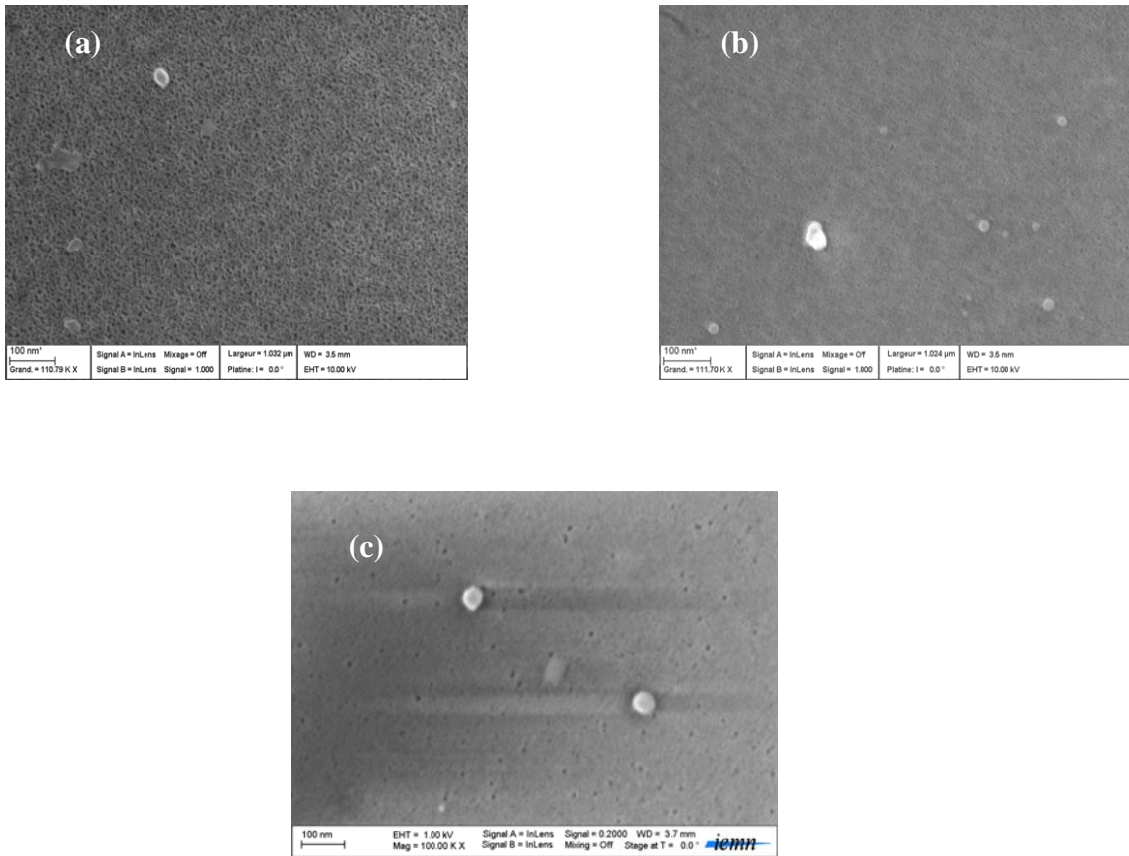


Figure 3.50: Vue en surface au MEB

- (a) Si poreux oxydé
- (b) Si poreux oxydé modifié par le 3-bromopropyltrichlorosilane
- (c) Si poreux oxydé modifié par l'aniline

3.5. Polymérisation

Pour la dernière étape, nous avons procédé par deux méthodes : polymérisation chimique en utilisant un agent oxydant comme le persulfate d'ammonium (APS) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, et polymérisation électrochimique.

3.5.1. Polymérisation chimique

Comme il a été déjà vu, la synthèse par voie oxydante requiert l'utilisation d'un acide comme dopant et un oxydant comme amorceur.

L'échantillon de silicium poreux modifié par l'aniline, est immergé dans une solution contenant l'aniline dissoute dans HCl (1M) sous agitation pendant 30 min. Ensuite, le persulfate d'ammonium est rajouté goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à décanter (Figure 3.22). La réaction est laissée pendant 15 h à température ambiante. Sous ces conditions, le polymère est formé sous forme

éméraldine sel. Afin de le convertir en éméraldine base, l'échantillon est rincé abondamment avec le NMP.

Dans cette partie, nous avons utilisé trois solutions de polymérisation.

Solution (1): HCl (1 M), Ani (0,05 M), APS (0,057 M)

Solution (2): HCl (1 M), Ani (0,1 M), APS (0,15 M)

Solution (3): HCl (1 M), Ani (0,5 M), APS (0,575 M)

3.5.1.1. Solution (1)

La figure 3.51a,b présente les spectres IR du SiP modifié par l'aniline (dans les conditions suivantes $T=60^{\circ}\text{C}$ et $t=24\text{ h}$) avant et après polymérisation.

En comparant les deux spectres, nous observons l'élargissement et l'augmentation de l'intensité des bandes suivantes:

-Vers 1602 et 1498 cm^{-1} qui est attribuées aux liaisons $-N=Q=N$ et $B-NH-B$ respectivement du polymère.

-Vers 2850 et 3050 cm^{-1} qui est attribuées aux vibrations d'élongation liaisons CH.

-Vers $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ qui est attribuée aux liaisons NH.

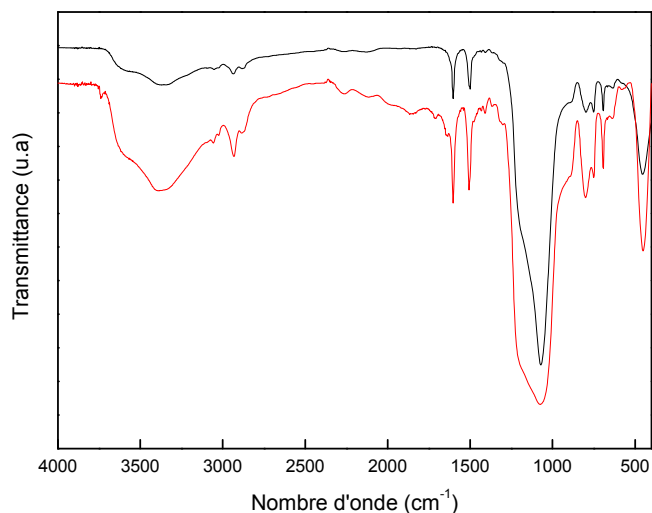


Figure 3.51: Spectres IR du SiP modifié

(a) Par l'aniline ($T=60^{\circ}\text{C}$, $t=24\text{h}$)

(b) Par la PANi après le rinçage

Par ailleurs, des observations au MEB ont été effectuées. La figure 3.52a présente la surface de SiP modifié par l'aniline et nous constatons que la surface garde son caractère poreux. Après polymérisation, une couche dense est observée confirmant ainsi la formation du polymère, cette dernière paraît également poreuse (Figure 3.52 b).

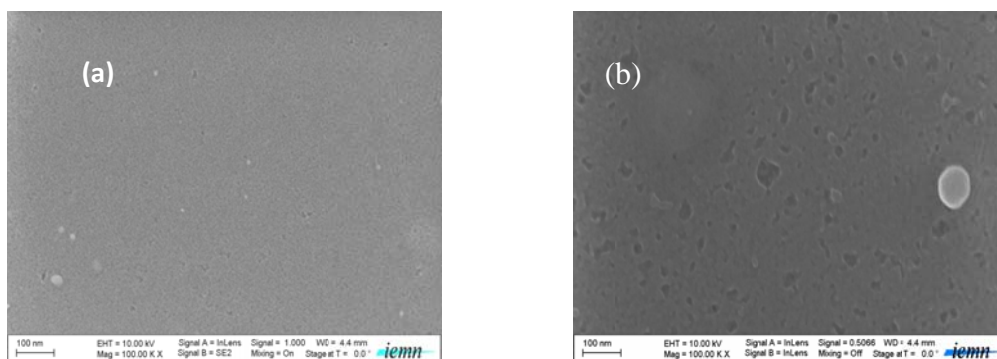


Figure 3.52: Vue en surface par microscopie électronique à balayage
 (a) SiP modifié par l'aniline ($T=60^{\circ}\text{C}$, $t= 24\text{h}$)
 (b) SiP modifié par la PANi

3.5.1.2. Solution (2)

La figure 3.53 présente les spectres IR du SiP modifié par l'aniline (dans les conditions suivantes: $T= 80^{\circ}\text{C}$ et $t = 7\text{ h}$). Avant polymérisation, nous enregistrons la présence des bandes caractéristiques de l'aniline citées ultérieurement. Après polymérisation (Figure 3.53b), nous remarquons l'élargissement des bandes vers 1600 et 1498 cm^{-1} , ceci confirme la présence de la PANi.

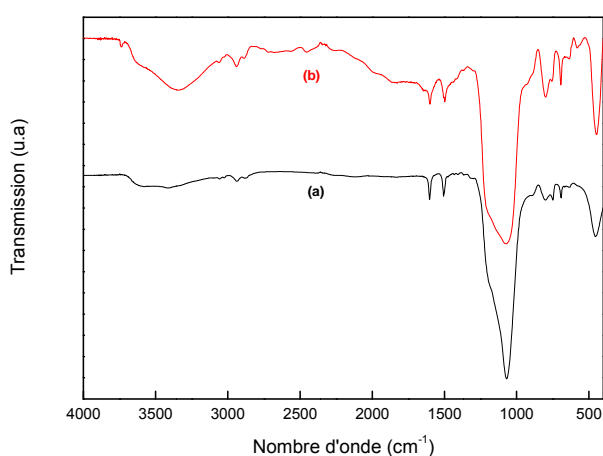


Figure 3.53: Spectres IR du SiP modifié
 (a) Par l'aniline ($T=80^{\circ}\text{C}$, $t= 7\text{h}$)
 (b) Par la PANi après le rinçage

3.5.1.3. Solution (3)

La figure 3.54 présente les spectres IR du SiP modifié par l'aniline (dans les conditions suivantes : T= 80 °C, t= 24 h), avant et après polymérisation.

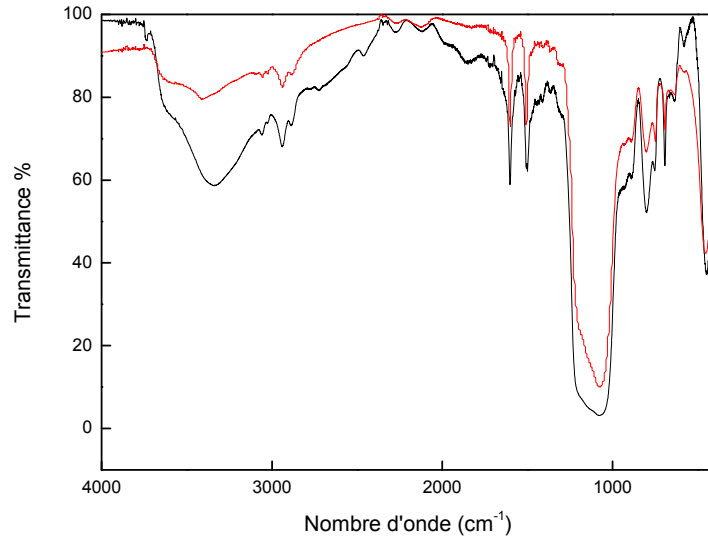


Figure 3.54 : Spectres IR du SiP modifié

- (a) Par l'aniline (T=80°C, t= 24h)
- (b) Par la PANi.

Après polymérisation, un élargissement des bandes vers 1498-1505 et 1600 cm^{-1} aux vibrations d'élongation des liaisons benzoïdes et quinoïdes respectivement, est observé (Figure 3.54 b).

Caractérisation par MEB

D'autre part, nous avons effectué des observations au MEB après polymérisation avant et après le rinçage (Figure 3.55). Nous constatons la formation d'une couche épaisse de PANi. Cette dernière est déposée sur la surface du SiP ((Figure 3.55 a). Une fois que la surface est rincée abondamment avec le NMP, cette couche disparaît et il ne reste que la couche greffée (Figure 3.55b).

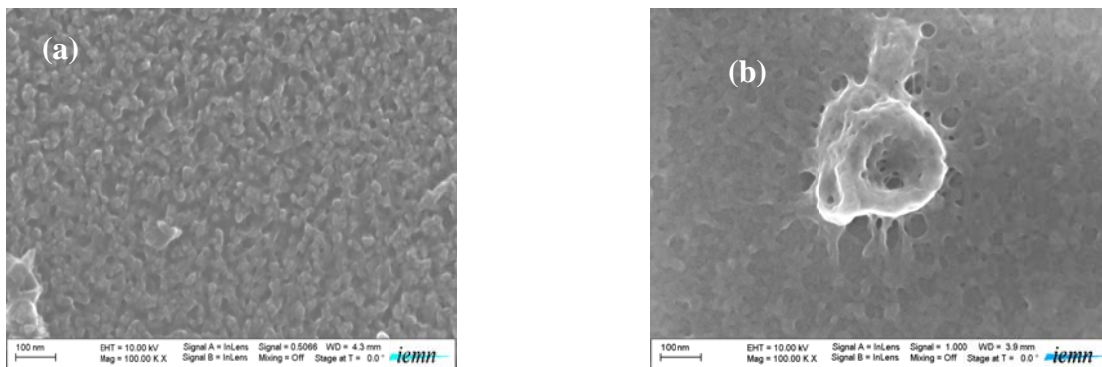


Figure 3.55: Vue en surface par microscopie électronique à balayage
 (a) SiP modifié par la PANi avant le rinçage
 (b) SiP modifié par la PANi après le rinçage [259].

Mesure d'angle de contact

Par ailleurs, l'angle de contact a été mesuré (Figure 3.56), après polymérisation et avant le rinçage, l'angle diminue et une fois la surface rincée, il augmente, ce qui confirme la désorption de la couche déposée.

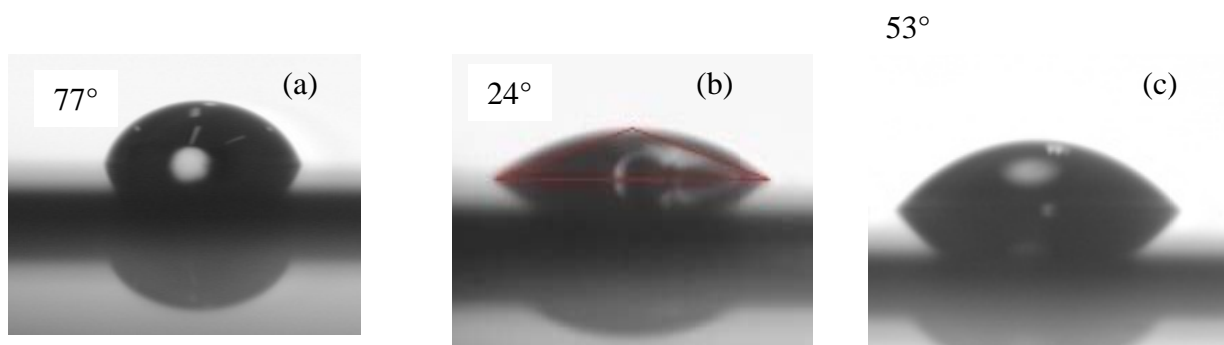


Figure 3.56: Mesures d'angle de contact sur SiP modifié
 (a) Par l'aniline
 (b) Par la PANi avant le rinçage
 (c) Par la PANi après le rinçage

Caractérisation par XPS

Le spectre XPS global de la surface du SiP modifié par la PANi révèle la présence de quatre principaux éléments à savoir l'oxygène, l'azote, le carbone et enfin le silicium (figure 3.57).

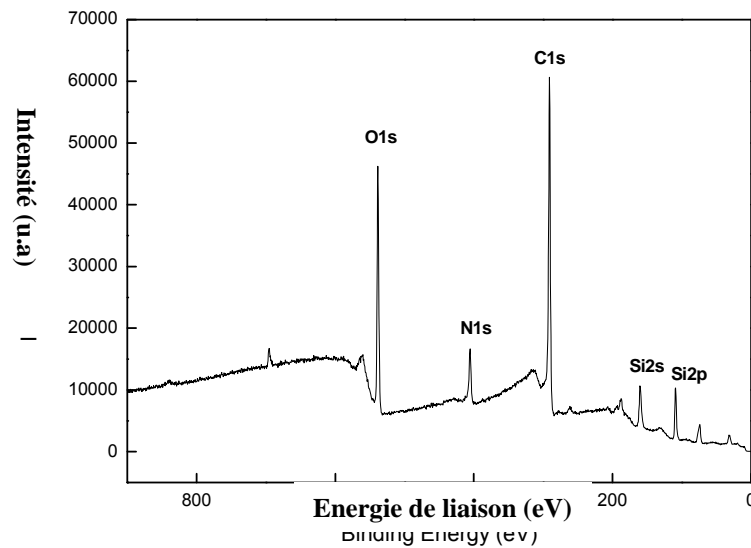


Figure 3.57: Spectre XPS global du SiP modifié par la PANi [260].

Ci-dessous nous détaillons les zones de chaque élément. La figure 3.58 présente la zone de l'azote N1s du spectre XPS à haute résolution d'une surface de SiP après polymérisation. Ce spectre présente un pic principal centré à 399 eV et qui présente deux épaulements. Ceci suggère la contribution de plusieurs types d'azote dans différents environnements. La déconvolution du spectre a mis en évidence trois principales contributions. La figure 3.59 illustre les différents types d'atomes d'azote dans la structure moléculaire.

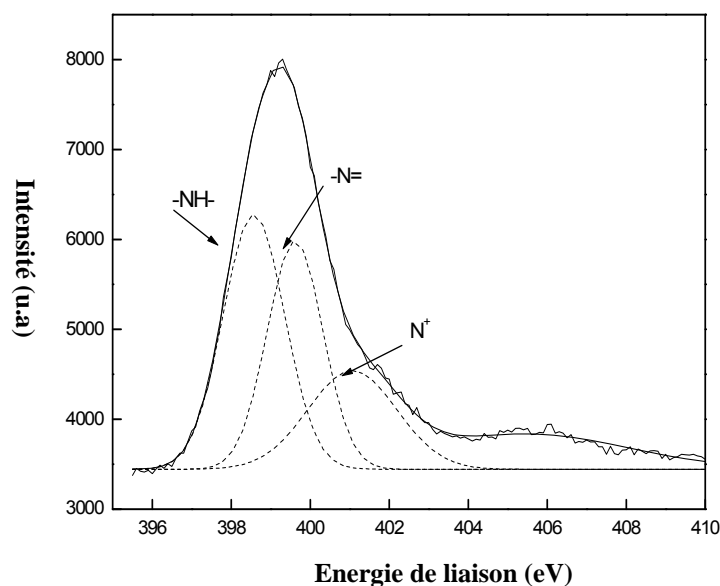


Figure 3.58: Spectre XPS à haute résolution dans la zone N1s d'une surface de silicium poreux après polymérisation dans HCl (1 M), Ani (0,5 M), APS (0,575 M)

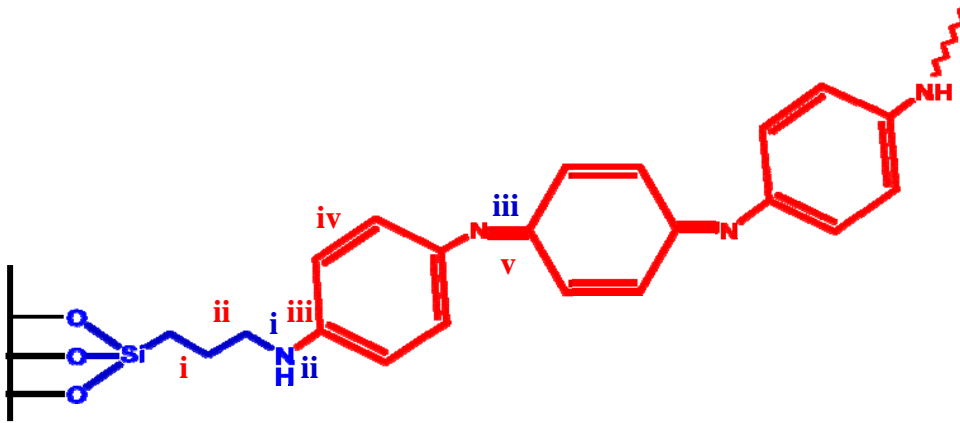


Figure 3.59: Les différents types d'atomes d'azote (N1s) (bleu) et de carbone (C1s)(rouge) détectés par XPS pour une surface de SiP modifiée par la PANi.

Nous distinguons la contribution de l'azote (Ni) de la liaison N-H vers 399,4 eV, la contribution du Niii de la liaison =NH- vers 398,2 eV. Ces résultats correspondent à ceux trouvés pour l'homopolymère [261]. La faible contribution vers 401 eV est attribuée à l'azote protoné N⁺ [262]. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par LI *et al.* [263]. La figure 3.60 présente la zone de l'azote C1s du spectre XPS à haute résolution d'une surface de SiP après polymérisation. Ce spectre présente un pic principal centré vers 285,4 eV. La déconvolution de ce dernier a mis en évidence quatre contributions. Les contributions du (Ci) et (Cii) des liaisons C-H et C-C vers 285,4 eV ainsi que les contributions du (Ciii) et (Cv) vers 286,7 eV.

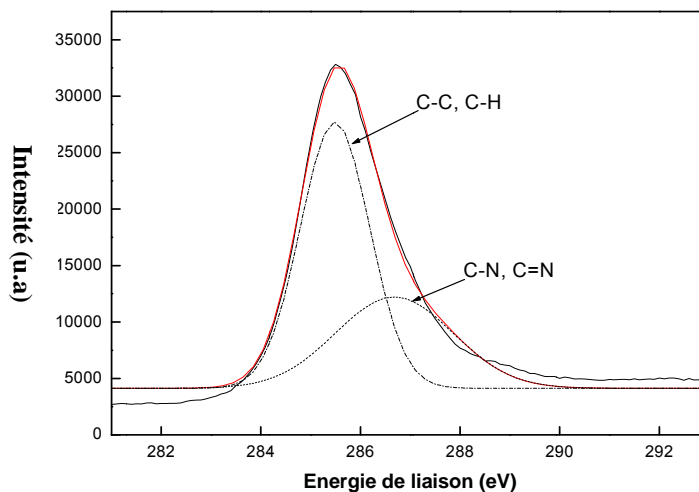


Figure 3.60: Spectre XPS à haute résolution dans la zone N1s d'une surface de silicium poreux après polymérisation dans HCl (1 M), Ani (0,5 M), APS (0,575 M).

Caractérisation par UV-Vis-PIR

La figure 3.61 présente les spectres UV du SiP oxydé, SiP fonctionnalisé avec l'aniline et SiP fonctionnalisé avec la PANi respectivement. Après l'accrochage de l'aniline, une bande d'absorption située vers 382 nm est observée, cette dernière correspond probablement à la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$. Une seconde bande d'absorption située vers 482 nm apparaît après la polymérisation, cette dernière correspond à la transition $n \rightarrow \pi^*$ de la forme quinoïde du polymère.

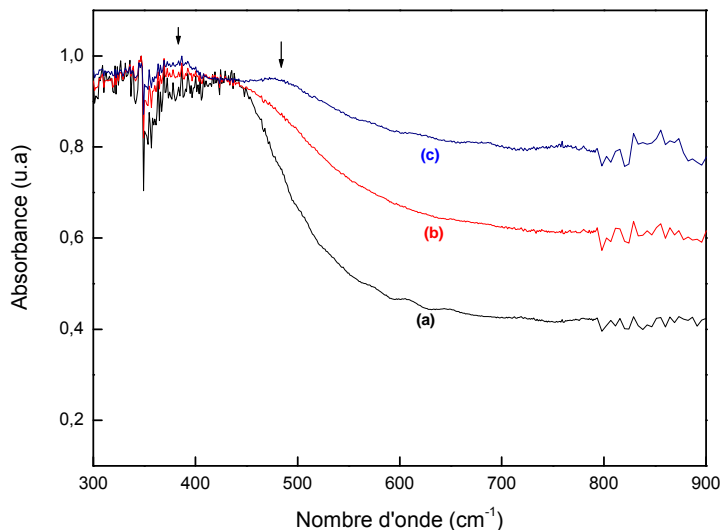


Figure 3.61: Spectres UV-Vis du SiP modifié

- (a) SiP oxydé
- (b) SiP modifié par l'aniline
- (c) SiP modifié par la PANi , HCl (1 M), Ani (0,5 M), APS (0,575M).

Caractérisation par SIMS

La figure 3.62 montre le profil de profondeur de la couche de silicium poreux modifiée par la PANi. Les signaux observés correspondent au substrat de silicium et aux signaux du carbone, de l'oxygène et de l'azote contenus dans le polymère. Nous distinguons trois régions I, II et III.

La région I correspond au film organique en surface. La région II représente la couche de polymère greffée à l'intérieur de la couche poreuse. Dans cette région, le signal atteint une valeur quasi stationnaire. La concentration des éléments est

constante à travers la couche de silicium poreux. Le taux de l'azote est relativement faible vu que le polymère ne contient pas beaucoup d'atomes d'azote dans sa structure.

Cependant, le niveau élevé d'oxygène détecté est dû à la contribution des atomes d'oxygène présents dans les chaînes moléculaires lors de l'oxydation du SiP à l'UV/O₃ et à l'oxygène présent initialement dans le substrat de silicium. Au fond des pores, nous observons une légère augmentation des signaux suggérant un greffage relativement plus dense. La région III correspond au silicium massif où la quantité de C, H, N et O diminue d'une manière significative tandis que le signal de silicium dans le volume augmente. Nous concluons que le greffage du polymère commence au fond des pores (Figure 3.63).

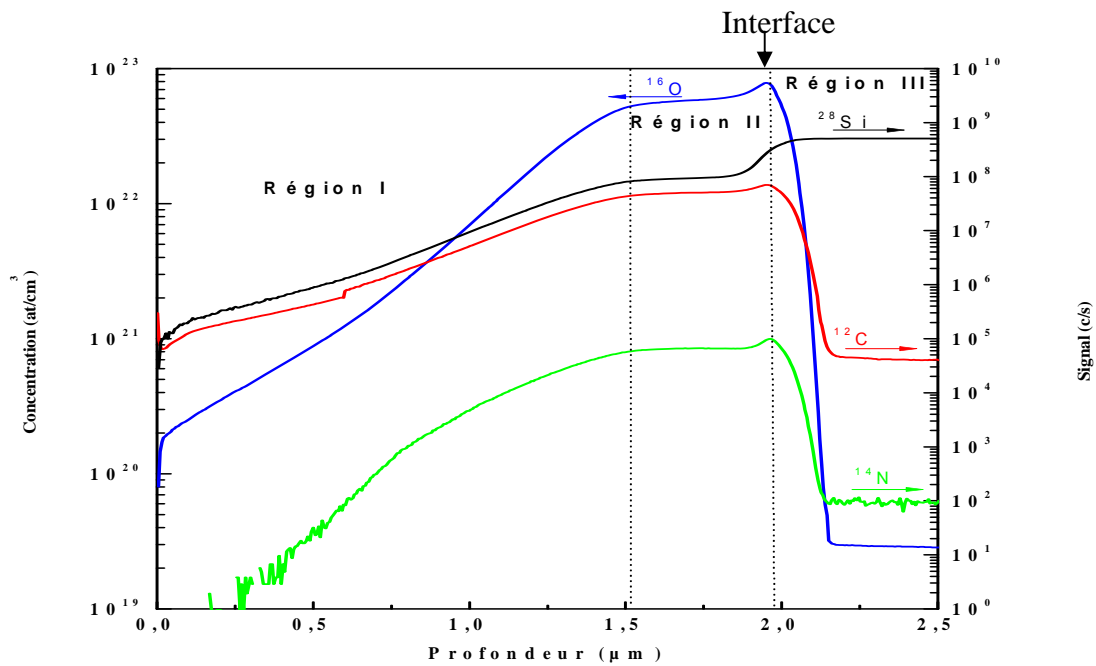


Figure 3.62: Le profil de profondeur par SIMS dans la couche de SiP modifiée par la PANi.

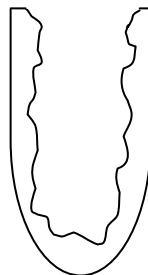


Figure 3.63: Schéma représentatif d'un pore.

3.5.2. Polymérisation électrochimique

Les voltamogrammes cycliques effectués, ont été réalisés en utilisant un autolab 12 (Eco Chemie, Utrecht, The Netherlands). L'échantillon est mis dans une cellule circulaire en PTFE avec une contre électrode en platine et une électrode de référence AgCl/Ag, la surface projetée est de $0,125 \text{ cm}^2$.

En effet, la figure 3.64 montre le voltamogramme cyclique du SiP oxydé non modifié dans une solution de H_2SO_4 de concentration 1 M contenant 0,5 M d'aniline, en balayant entre 0 et 1,5 V à une vitesse de balayage de 30 mV/s.

Dans le premier cycle, l'augmentation du courant correspond à l'oxydation de l'aniline en un cation- radical, suivie d'une réduction du polymère formé vers 0,3 V. En effet, nous enregistrons un pic d'oxydation réversible dès le deuxième cycle, E_1 (0,16 V) et un pic de réduction E'_1 (0,15 V) correspondant à la polyaniline partiellement oxydée. Notons qu'en augmentant le nombre de cycle le courant correspondant aux pics d'oxydation et de réduction augmente; ceci est dû à l'électroactivité de la polyaniline dans cette solution. L'intensité du pic et par conséquent l'épaisseur du dépôt croît avec le nombre de cycles de balayage effectués. En effet, au cours de ces balayages, nous remarquons que la surface de l'électrode se colore en vert sombre attestant le dépôt. Notons que le changement de couleur est observé dès le premier cycle.

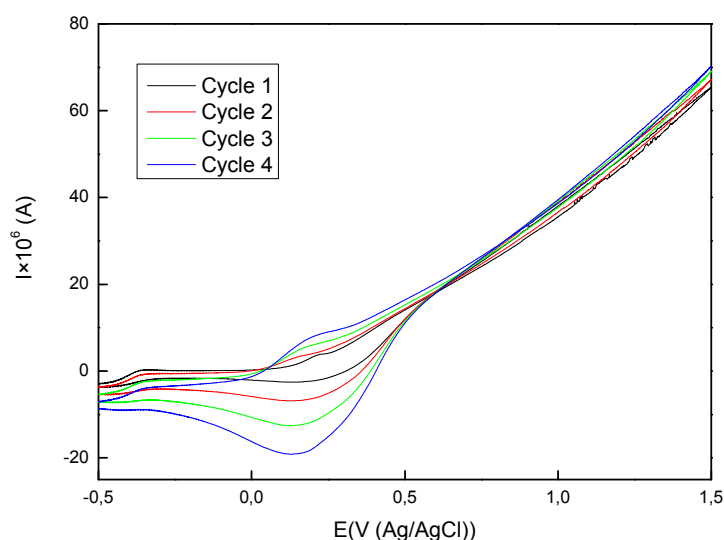


Figure 3.64: Voltamogramme à 0,03V/s du SiP oxydé, 4 cycles dans une solution H_2SO_4 (1 M), 0,5M (Ani).

La figure 3.65 montre clairement le dépôt de PANi sur SiP oxydé dont nous distinguons le dépôt de PANi sur le SiP.

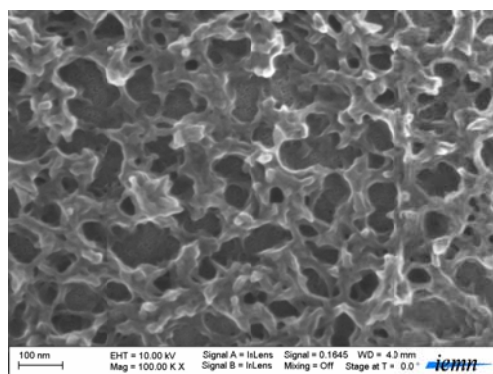


Figure 3.65 :Photo MEB en surface, du SiP oxydé après électropolymérisation à 0,03 V/s, 4 cycles dans une solution H₂SO₄ (1 M), 0,5 M (Ani).

Par ailleurs, l'électropolymérisation effectuée sur un échantillon présentant un taux de greffage faible d'aniline d'après le spectre IR, conduit à la formation d'un dépôt de polymère et pas un greffage (Figure 3.66).

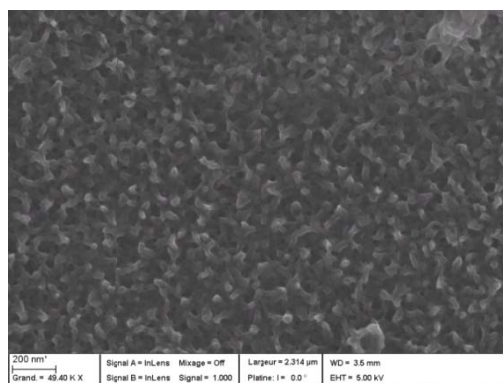


Figure 3.66: Photo MEB en surface, du SiP modifié par l'aniline (T° ambiante, t = 3 h) après électropolymérisation à 0,03 V/s, 5 cycles dans une solution H₂SO₄ (1 M), 0,5 M (Ani).

La figure 3.67 présente la voltammétrie cyclique sur un échantillon modifié par l'aniline dont les conditions de substitution sont (T° ambiante t= 24 h) effectuée dans des solutions acides avec et sans le monomère. Aucun pic n'est observé dans une solution dépourvue du monomère. Par contre, en effectuant l'électropolymérisation dans une solution contenant le monomère, un pic d'oxydation à E = 0,85 V correspondant à l'oxydation du monomère apparaît, suivi de deux pics de réduction E'₁ (0,83 V) et E'₂ (0,1 V). Ce dernier est attribué au pic de réduction du polymère correspondant au début de polymérisation.

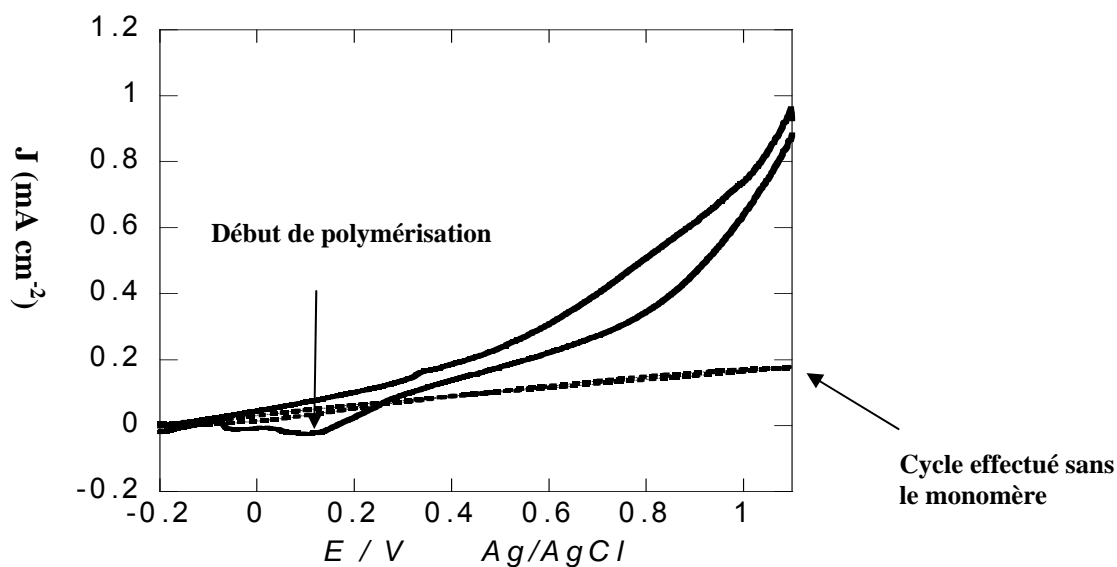


Figure 3.67: Voltammogramme à 0,03 V/s du SiP modifié, 1 cycle dans une solution H_2SO_4 (1 M), 0,5 M (Ani).

La figure 3.68 présente les spectres IR relevés avant et après l'électropolymérisation. Avant polymérisation nous enregistrons la présence des bandes caractéristiques de l'aniline.

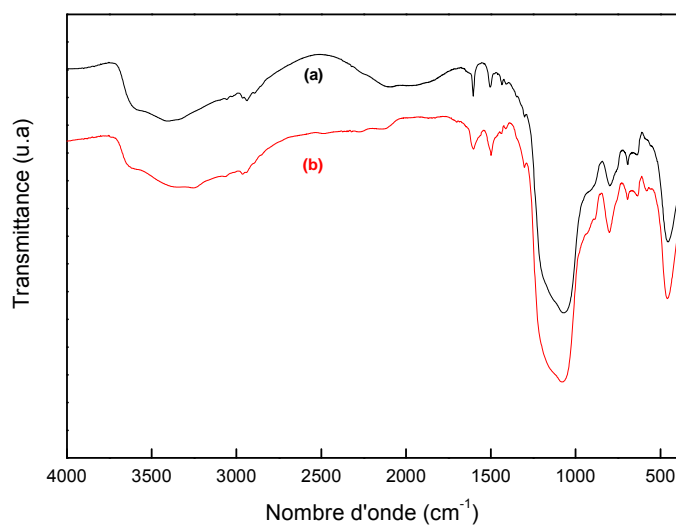


Figure 3.68 : Spectres IR du SiP modifié par l'aniline
 (a) Avant polymérisation
 (b) Après polymérisation dans (Ani (0,5 M), H_2SO_4 (1 M))

Après polymérisation, un élargissement de bandes vers 1498-1505 et 1600 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons benzoïdes et quinoïdes respectivement, est observé confirmant ainsi la présence de la

polyaniline qui se présente dans ce cas par une couche spongieuse d'après la photo MEB présentée sur la figure 3.69.

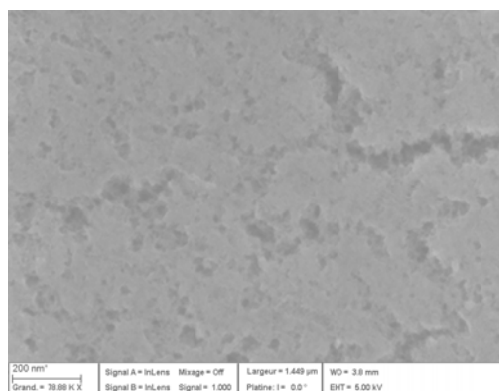


Figure 3.69 : Image MEB du SiP modifié après polymérisation dans (Ani (0,5 M), H₂SO₄ (1 M)).

La figure 3.70 présente des courbes voltamétriques de l'échantillon du silicium poreux modifié par l'aniline dont les conditions de substitution sont (T= 80 °C, t =7 h) dans un bain contenant l'acide sulfurique (1 M) et l'aniline (0,5 M).

Nous enregistrons dans le premier cycle une augmentation du courant traduisant l'oxydation du monomère suivie de deux pics de réduction du polymère à 0,02 V et -0,19 V, tandis que, dès le deuxième cycle nous enregistrons deux pics d'oxydation dont l'un est moins apparent E₁ et E₂ avec des valeurs respectives de 0,29 et 0,5 V et deux pics de réduction E₁' et E₂' avec des valeurs respectives de -0,03 V et -0,27 V. Ces pics correspondent respectivement à la polyaniline partiellement oxydée et la polyaniline totalement oxydée, selon la littérature [251]. et le deuxième pic d'oxydation est attribué à la présence du polymère couplé en ortho d'après HAND *et al.* [249], ou la dégradation de la PANi en produits secondaires tels que le benzoquinone et l'hydroquinone d'après SHIM *et al.* [250]. De plus, on ne peut pas distinguer la couche de polymère greffée par rapport à la surface du silicium poreux contrairement aux cas du dépôt sur une surface non modifiée (figure 3.65).

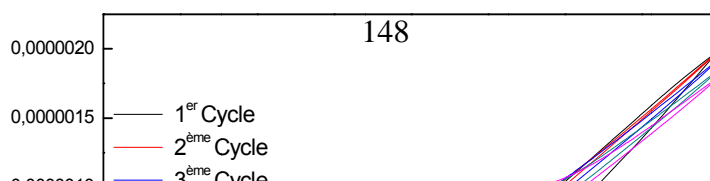


Figure 3.70: Voltamogramme à 0,03 V/s du SiP modifié par l'aniline, 5 cycles dans une solution H₂SO₄ (1 M), 0,5 M (Ani).

La figure 3.71 présente la surface du SiP modifié par l'aniline après l'électropolymérisation, une couche dense contenant des grains nanométriques est observée.

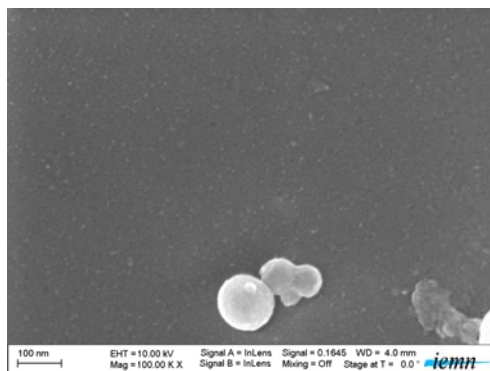


Figure 3.71: Photo MEB en surface, du SiP modifié par l'aniline après électropolymérisation à 0,03 V/s, 5 cycles dans une solution H₂SO₄ (1 M), 0,5 M (Ani).

Notons que nous avons utilisé pour ces échantillons une seule concentration du monomère (0,5 M) car pour des concentrations faibles, l'électropolymérisation n'a pas eu lieu.

La figure 3.72 présente le mécanisme de propagation du polymère au cours de l'électropolymérisation. La polymérisation de l'aniline est amorcée par la réduction de l'aniline protoné à un cation radical. Ce cation radical peut exister sous plusieurs formes de résonance. D'après la littérature [264], le mécanisme qui se base sur un couplage d'un cation radical avec une autre forme de résonance

d'aniline est le plus probable. Ce mécanisme amène à la formation d'un dimère stable qui va être oxydé.

Par la suite, le couplage se fait entre un dimère à l'état de cation radical avec un motif cation radical ou avec un autre dimère à l'état cation radical. A la fin de la réaction de propagation, on se retrouve avec une chaîne de polyaniline à l'état oxydé (leucoéméraldine).

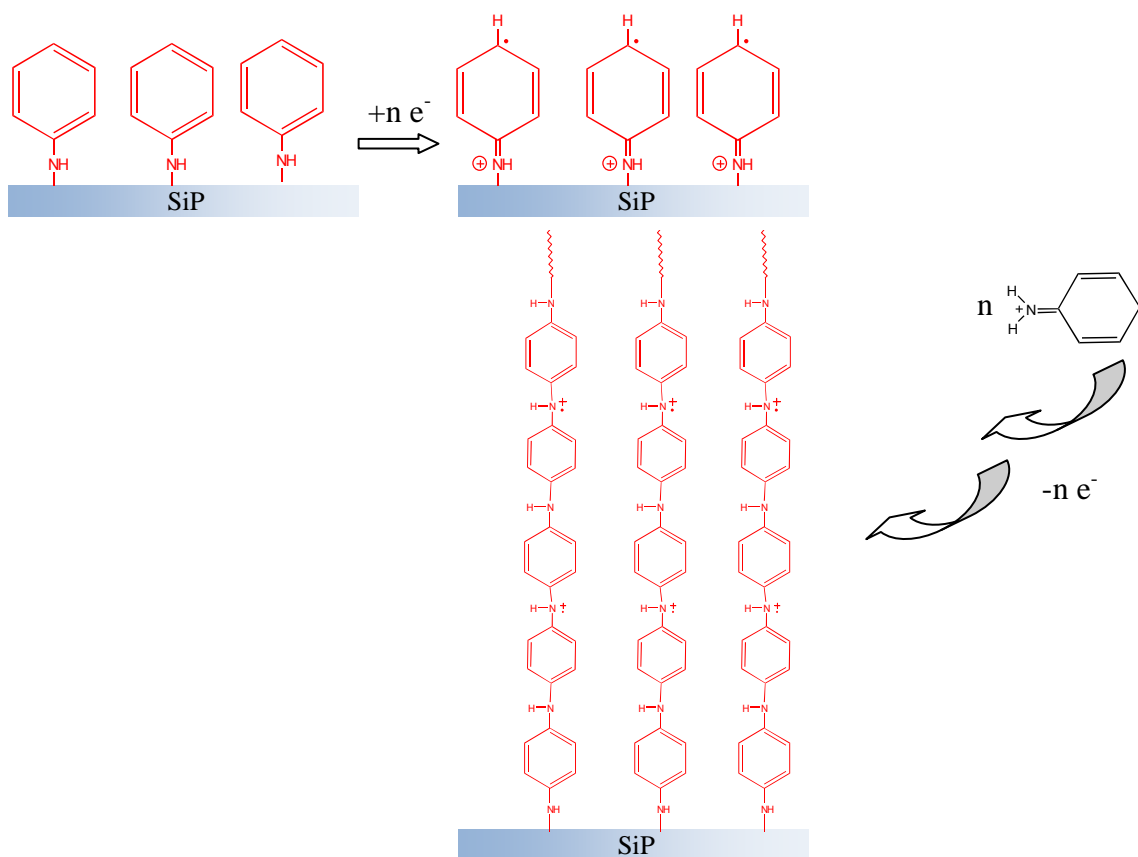


Figure 3.72: Mécanisme de la propagation de la polyaniline au cours de l'électropolymérisation.

3.6. Conclusion

L'aniline a été greffée sur la surface du SiP suivant un procédé à plusieurs étapes. En premier lieu une monocouche d'organosilane avec des terminaisons Bra été greffée à la surface du SiP par voie chimique. L'analyse IR, la microanalyse (EDS) et les mesures d'angle de contact ont confirmé le greffage de ce dernier. Ensuite, l'aniline est accrochée avec une simple substitution avec les atomes de brome à une température variant entre la température ambiante et une température de 100°C pendant des durées de temps variant entre 4 h et 5 jours.

Le greffage de l'aniline a été confirmé par l'analyse IR. Par ailleurs, la polymérisation a été effectuée par deux méthodes chimique et électrochimique dans un milieu acide. La voie chimique a été effectuée par une simple polymérisation oxydative en présence d'un agent oxydant (persulfate d'ammonium), plusieurs concentrations du monomère ont été utilisées.

La polymérisation a été confirmée par l'analyse XPS. Notons que La voie électrochimique mène aussi au greffage covalent du polymère.

CHAPITRE 4

PHOTOLUMINESCENCE DU SILICIUM POREUX MODIFIE PAR LA POLYANILINE

A la lumière de la découverte de la luminescence du silicium poreux (SiP) sous excitation UV à température ambiante [1], ce matériau a suscité un grand intérêt et a fait l'objet d'une quantité énorme de travaux. Ces derniers ont été consacrés pour la détermination de ses propriétés structurales et électroniques afin de comprendre l'origine de la luminescence (PL) et ce dans le but de développer des dispositifs se basant sur la luminescence de SiP [265].

Fraîchement préparé le Si est recouvert d'une couche d'hydrogène (SiH_x) ayant d'excellentes propriétés électroniques mais malheureusement, cette couche n'est pas stable à l'air ambiant, par conséquent la luminescence est atténuée. La formation de monocouches organiques directement liées au SiP confère une grande stabilité au matériau ainsi que la préservation de ses propriétés optiques [266]. Le silicium poreux passivé de cette manière pourrait trouver une stabilité pour des applications commerciales dans le domaine de l'optoélectronique, la détection,...etc.

Dans ce chapitre, nous allons étudier la PL du SiP modifié par la polyaniline déposée et/ou greffée sur la surface du silicium poreux. Nous allons voir l'évolution de la PL pour chaque étape de greffage et ce pour chaque type de SiP, l'évolution dans le temps et dans des milieux hostiles est étudiée également.

4.1. Photoluminescence du silicium poreux

Dans notre travail, deux types de silicium, fortement et moyennement dopé ont été utilisés.

4.1.1. Silicium fortement dopé

La photoluminescence a été effectuée en utilisant un spectromètre de luminescence doté d'un laser d'ion Kr de puissance de 25 mW, avec une longueur d'onde d'excitation de 405 nm.

La figure 4.1 présente le spectre PL du SiP formé à partir du Si fortement dopé, les conditions de formation sont $J = 80 \text{ mA/cm}^2$ durant un temps de 30 s dans une solution de HF/EtOH 50/50% en vol. Une bande dont le maximum est vers 618 nm modulée par des effets d'interférence est observée, notons que ces effets sont dus à l'homogénéité de la surface poreuse.

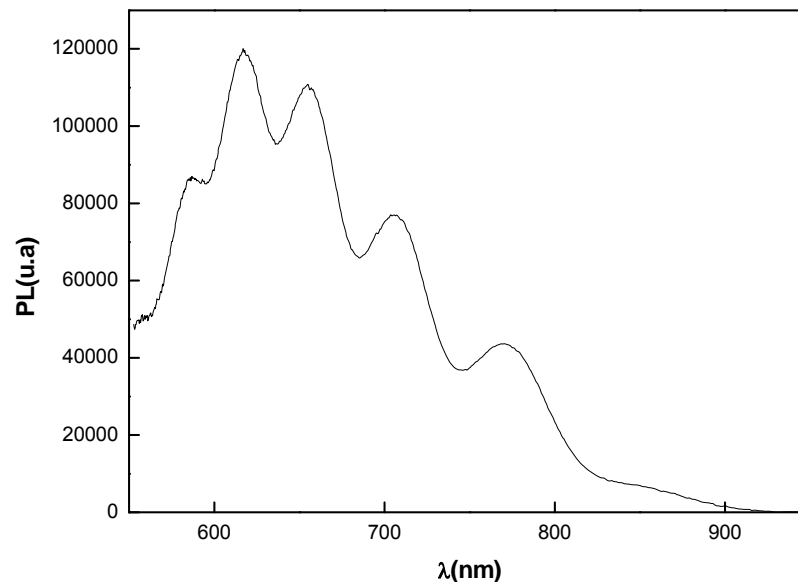


Figure 4.1: Spectre PL du SiP ($J = 80 \text{ mA/cm}^2$, $t = 30 \text{ s}$, HF/EtOH 50/50% en vol)

4.1.2. Silicium moyennement dopé

Pour le Si moyennement dopé, nous avons utilisé deux types de solution :

- La solution de Buriak (HF/H₂O/EtOH (25 :45 :30 % en vol), dans ce cas une densité de courant de 20 mA/cm^2 a été appliquée pendant 10min.
- La solution communément utilisée HF/EtOH 50/50% en vol, une densité de 20 mA/cm^2 est appliquée pendant 5 min.

La figure 4.2 présente le spectre PL de SiP formé dans une solution de Buriak. Une bande large dans le rouge dont le maximum est vers 660 nm est observée.

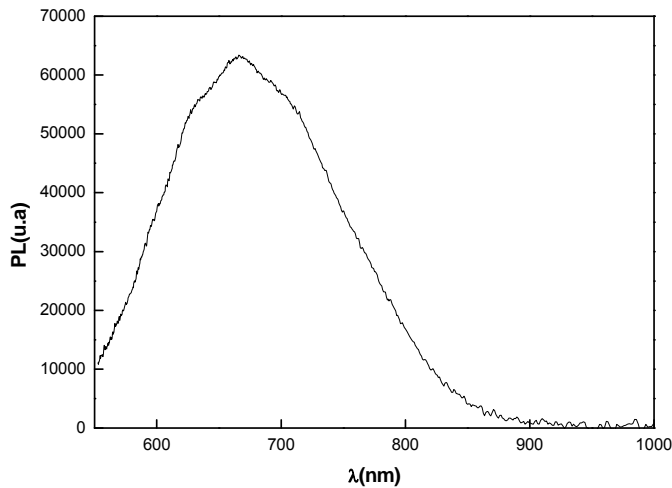


Figure 4.2: Spectre PL du SiP ($J=20 \text{ mA/cm}^2$, $t=10 \text{ min}$, HF/H₂O/EtOH (25 :45 :30 % en vol).

La figure 4.3 présente le spectre PL de SiP formé dans une solution HF/EtOH 50/50%. Dans ce cas, une bande dans le rouge dont le maximum est vers 638 nm est observée.

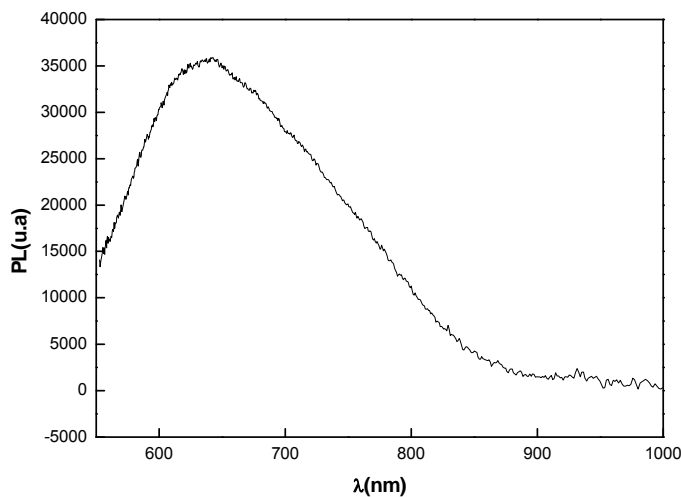


Figure 4.3: Spectre PL du SiP ($J= 20 \text{ mA/cm}^2$, $t=5 \text{ min}$, HF/EtOH (50/50 % en vol).

4.2. Photoluminescence du silicium poreux modifié:

4.2.1. Photoluminescence du SiPmodifié après dépôt de polyaniline

Dans cette étude nous avons mesuré la PL pour les échantillons qui ont présenté des couches homogènes de polymère, il s'agit de la PANi dopée avec l'acide

chlorhydrique (HCl) et la PANi dopée avec l'acide trifluoroacétique (ATFA). Ces couches, ont été déposées par étalement, en utilisant l'acide nitrique comme solvant.

La figure 4.4 présente les spectres PL des composites SiP/PANi dopée par HCl, avec différentes concentrations (0,5, 1 et 2%). Nous constatons que pour une concentration faible de PANi, l'intensité de PL décroît, avec un décalage vers le bleu (blue shift) d'environ 60 nm. En augmentant la concentration du polymère dans le solvant, une augmentation considérable de l'intensité de PL est observée, accompagnée aussi d'un décalage vers le bleu d'environ 60 nm.

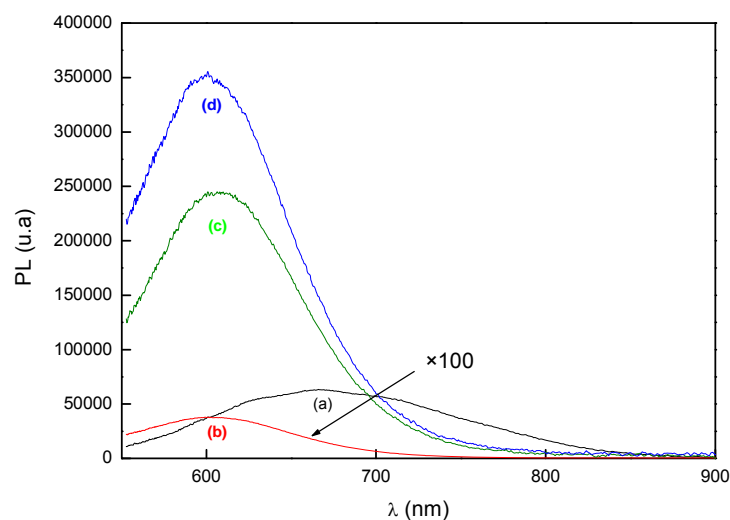


Figure 4.4: Spectres PL

- (a) SiP fraîchement préparé
- (b) SiP/PANi-HCl (0,5 %)
- (c) SiP/PANi-HCl (1 %)
- (d) SiP/PANi-HCl (2 %)

La figure 4.5 présente les spectres PL du SiP et SiP sur lequel a été déposé la PANi dopée par ATFA avec différentes concentrations (0,5, 1%).

Le SiP présente une bande large dans le rouge dont le maximum est vers 660 nm. Après la déposition de la PANi, une diminution de l'intensité de PL est observée pour une concentration faible du polymère. Tandis que pour une concentration élevée, une augmentation de l'intensité est observée. Notons que dans ce cas le maximum de l'intensité de PL ne change pas après dépôt du polymère.

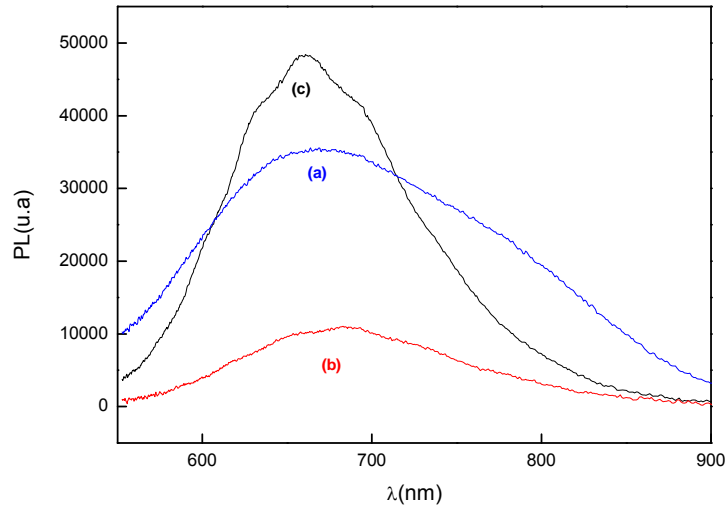


Figure 4.5: Spectres PL
 (a) SiP fraîchement préparé
 (b) SiP/PANi-ATFA (0,5 %)
 (c) SiP/PANi-ATFA (1 %)

4.2.2. Photoluminescence du Silicium Poreux modifié après le greffage de la Polyaniline

4.2.2.1. Evolution de la PL durant le greffage du *p*-phénylène diamine

Nous rappelons les étapes de greffage du *p*-PDA sur SiP hydrogéné:

- 1- Greffage de l'acide undécylénique
- 2- Activation de l'acide
- 3- Accrochage du *p*-PDA

Les différentes étapes de greffage sont vérifiées par l'analyse IR (Figure 4.6).

La formation du SiP est confirmée par la présence du triplet attribué aux liaisons SiH_x ($x=1-3$) vers $2000-2100 \text{ cm}^{-1}$.

Le greffage de l'acide undécylénique est confirmé par la présence de la bande vers 1716 cm^{-1} attribuée aux vibrations du carbonyle (C=O) de l'acide et la bande vers $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$, attribuée aux vibrations des liaisons CH_2 .

L'activation de l'acide est vérifiée par la présence du triplet vers $1742, 1786, 1816 \text{ cm}^{-1}$, correspondant respectivement aux vibrations d'élongation du carbonyle de l'ester, au mode antisymétrique des deux carbonyles du cycle NHS et au mode symétrique correspondant.

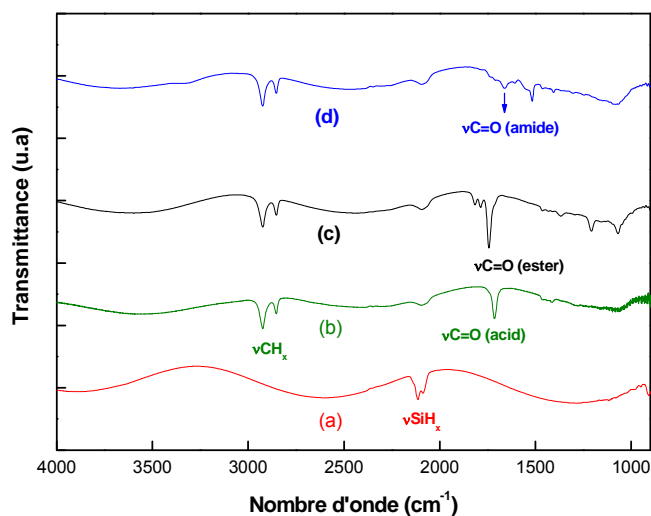


Figure 4.6: Spectres IR

- (a) SiP fraîchement préparé
- (b) SiP modifié par l'acide undécylénique
- (c) SiP après l'activation de l'acide
- (d) SiP après l'accrochage du *p*-PDA

La figure 4.7 présente les spectres PL du SiP relevés après chaque étape de greffage, le spectre PL du SiP formé à partir du silicium fortement dopé révèle un maximum d'intensité vers 704 nm (Figure 4.7a). Après le greffage de l'acide undécylénique, nous constatons que l'intensité de PL décroît légèrement d'un facteur de 2 avec un décalage vers les faibles longueurs d'onde d'environ 76 nm (Figure 4.7b). Une fois que l'acide est activé, une diminution de l'intensité est observée en gardant le même maximum (Figure 4.7c). En greffant le *p*-phénylène diamine (PDA) une augmentation de l'intensité de PL d'un facteur de 2 avec un maximum vers 618 nm est observée (Figure 4.7d).

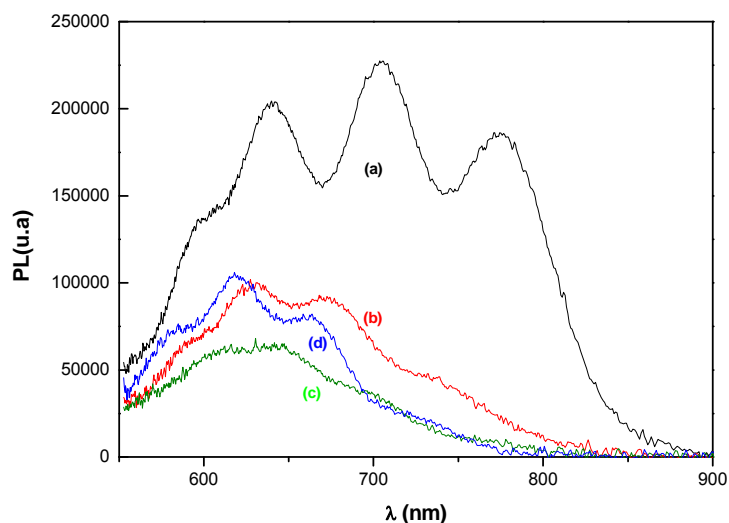


Figure 4.7: Spectres PL. SiP fraîchement préparé (a), SiP modifié par l'acide undécylénique (b), SiP après l'activation de l'acide (c), SiP après l'accrochage du *p*-PDA (d).

4.2.2.2. Photoluminescence du Si poreux modifié après l'électropolymérisation

Comme nous l'avons vu précédemment (chapitre 3), la polymérisation sur SiP modifié par le PDA s'est effectuée par voie électrochimique. La figure 4.8 présente les spectres PL des échantillons de SiP modifié par le monomère et le SiP modifié par le polymère respectivement. Une diminution considérable de l'intensité de PL est observée après l'électropolymérisation.

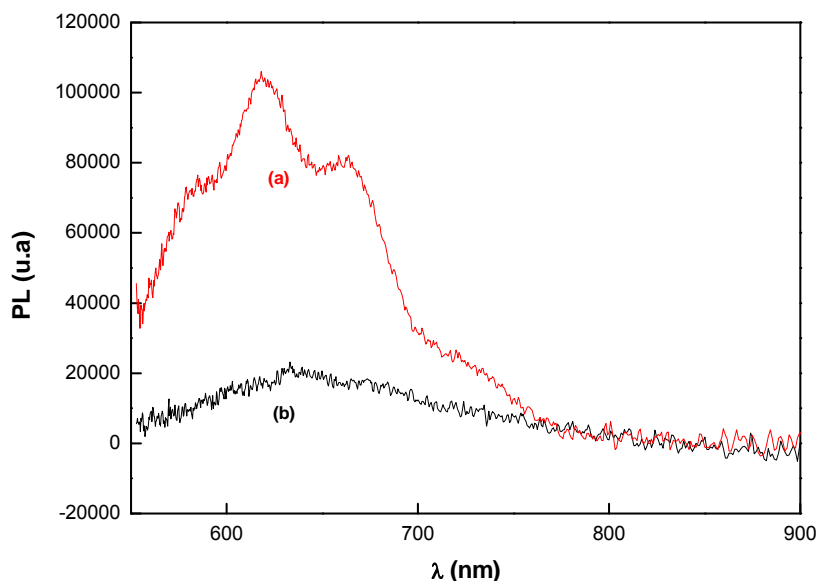


Figure 4.8: Spectres PL des : SiP après l'accrochage du *p*-PDA (a), SiP après électropolymérisation (Voltamogramme à 0.03 V/s, 4 cycles dans une solution H₂SO₄ (1 M), 0,5 M (Ani) (b).

4.2.2.3. Evolution de la PL durant les étapes de greffage de l'aniline

Nous rappelons les différentes étapes de greffage de l'aniline sur SiP

- 1- Oxydation du SiP à l'UV/O₃
- 2- Greffage du 3-bromopropyltrichlorosilane
- 3- Accrochage de l'aniline

La présence de ces espèces greffées est vérifiée par l'analyse IR. (Figure 4.9).

La formation du SiP est confirmée par la présence du triplet attribué aux liaisons SiH_x (x=1-3) vers 2000-2100 cm⁻¹.

Le greffage du 3-bromopropyl trichlorosilane est confirmée par la présence de la bande vers 560 cm⁻¹ attribuée aux vibrations des liaisons C-Br et la bande attribuée aux vibrations des liaisons CH₂ vers 2800-3000 cm⁻¹.

Le greffage de l'aniline est confirmé par la présence des bandes suivantes :

Vers 690 et 750 cm^{-1} , attribuées aux vibrations de déformation des liaisons C-H benzène monosubstituées, les vibrations d'élongation correspondantes sont situées vers 3050 cm^{-1} .

Vers 1500 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C=C du cycle benzénique.

Vers 1600 cm^{-1} , attribuée aux vibrations de déformation des liaisons N-H.

La bande située vers 2855-2950 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique du groupement CH_2 .

La bande vers 3330-3400 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons N-H de l'aniline.

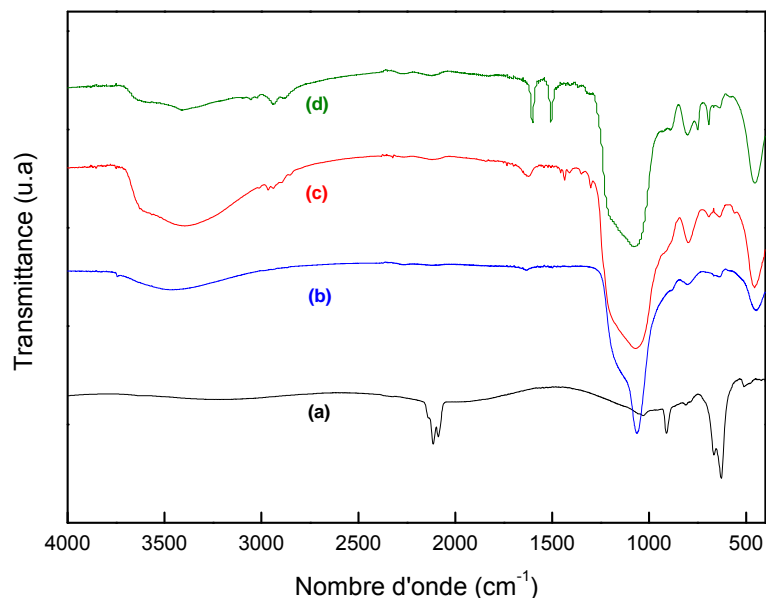


Figure 4.9: Spectres IR des : SiP fraîchement préparé (a), SiP oxydé (b), SiP après le greffage du 3-bromopropyltrichlorosilane (c), SiP après l'accrochage de l'aniline (d).

La figure 4.10 révèle les spectres PL relevés pour chaque étape de greffage. Le SiP oxydé présente un maximum de PL vers 636 nm. Après le greffage du 3-bromopropyltrichlorosilane une augmentation significative de l'intensité de PL d'un facteur de 5 est observée. Après l'accrochage de l'aniline, l'intensité de PL décroît légèrement accompagnée d'un déplacement vers le bleu d'environ 22 nm.

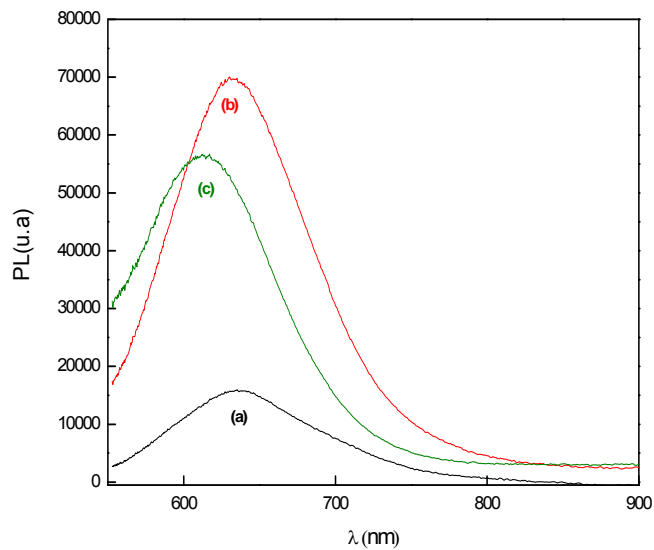


Figure 4.10: Spectres PL

- (a) SiP oxydé
- (b) SiP modifié par l'organosilane
- (c) SiP après l'accrochage de l'Ani

- L'effet du temps de substitution de l'aniline sur la PL

Par ailleurs, nous avons étudié l'évolution du maximum de la PL en fonction du temps de substitution de l'aniline. Nous constatons que la PL décroît avec l'augmentation du temps de substitution des molécules d'aniline. La recombinaison radiative est ainsi affectée par le taux de greffage de l'aniline qui augmente avec le temps de substitution.

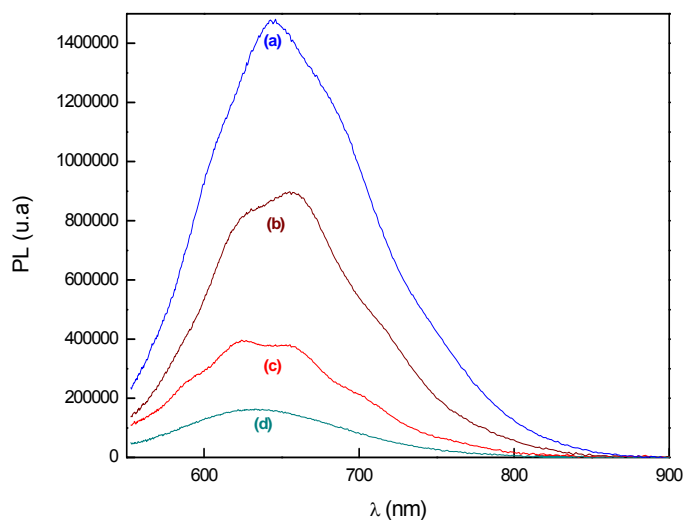


Figure 4.11: Spectres PL

- (a) SiP oxydé après le greffage du 3-brompropyltrichlorosilane
- (b) SiP après l'accrochage de l'aniline ($T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=1\text{ h}$)
- (c) SiP après l'accrochage de l'aniline ($T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=4\text{ h}$)
- (d) SiP après l'accrochage de l'aniline ($T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=7\text{ h}$)

Les spectres IR correspondant à ces couches sont présentés ci-dessous.

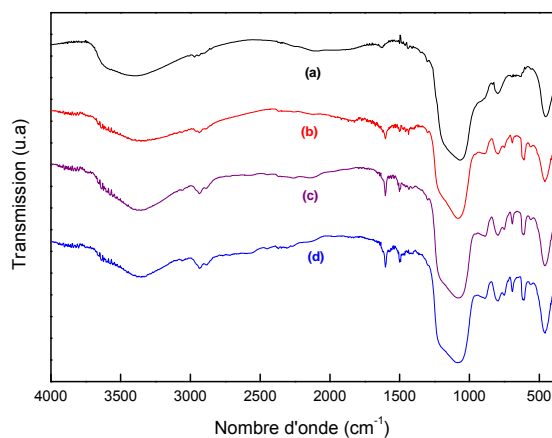


Figure 4.12: Spectres IR du SiP modifié

- (a) SiP oxydé après le greffage du 3-brompropyltrichlorosilane
- (b) SiP après l'accrochage de l'aniline ($T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=1\text{ h}$)
- (c) SiP après l'accrochage de l'aniline ($T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=4\text{ h}$)
- (d) SiP après l'accrochage de l'aniline ($T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=7\text{ h}$)

4.2.2.4. Photoluminescence du silicium poreux modifié par la polyaniline

Après la polymérisation par voie chimique, sur SiP oxydé modifié par l'aniline, nous constatons que l'intensité de la PL change légèrement avec un déplacement vers le bleu d'environ 10 nm (Figure 4.13) par rapport à la PL du SiP modifié par le monomère (Figure 4.10 b).

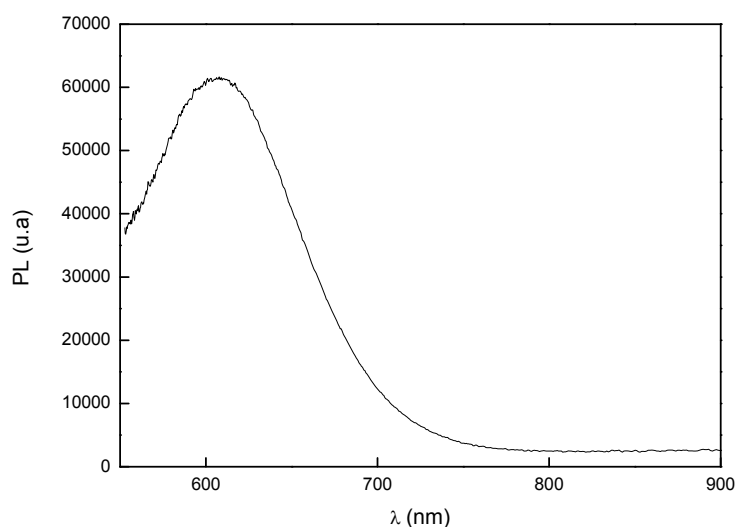


Figure 4.13: Spectre PL du SiP modifié par la PANi.

Après polymérisation par voie électrochimique, une diminution de l'intensité de la PL accompagné d'un déplacement vers le bleu d'environ 15 nm (Figure 4.14b) par rapport à la PL du SiP modifié par le monomère est observée (Figure 4.14a).

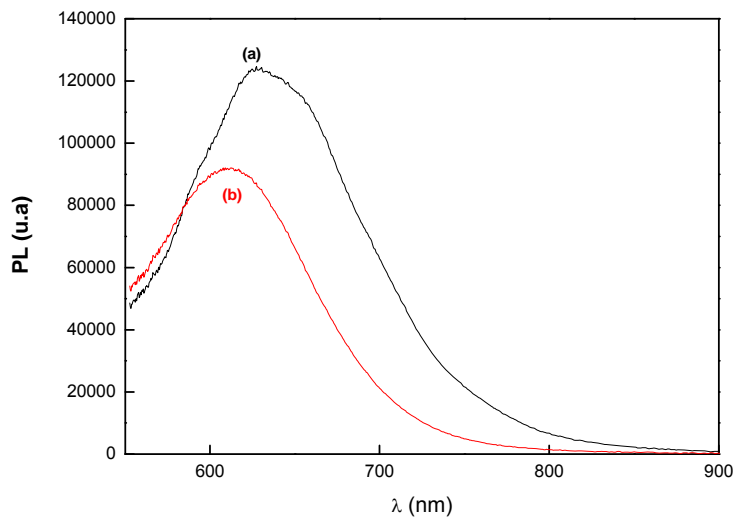


Figure 4.14: Spectres PL du SiP modifié.
(a) Par la l'aniline
(b) Par la PANi

4.2.3. Effet du temps sur la PL du Si Poreux modifié

4.2.3.1. Silicium poreux oxydé

La figure 4.15 présente les spectres PL du SiP oxydé (Figure 4.15 a), nous constatons qu'après un vieillissement d'une année, l'intensité de PL a augmenté de 11 fois par rapport à celle du SiP oxydé fraîchement préparé (Figure 4.15 b).

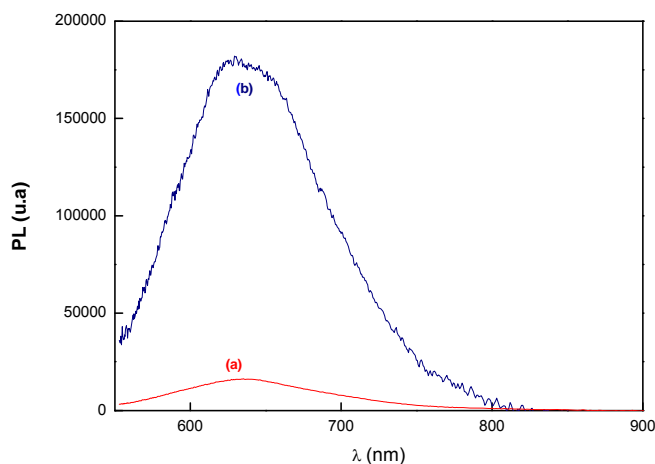


Figure 4.15: Spectres PL du SiP oxydé.
(a) SiP oxydé fraîchement préparé
(b) SiP oxydé après un an de stockage.

4.2.3.2. Silicium poreux modifié par le *p*-phénylène diamine

La figure 4.16 présente les spectres PL des échantillons fonctionnalisés par le *p*-PDA excité à 405 nm, après une année de stockage de l'échantillon, une légère diminution de l'intensité de la PL est observée. Notons que ces échantillons présentent une forte luminescence par rapport aux échantillons oxydés.

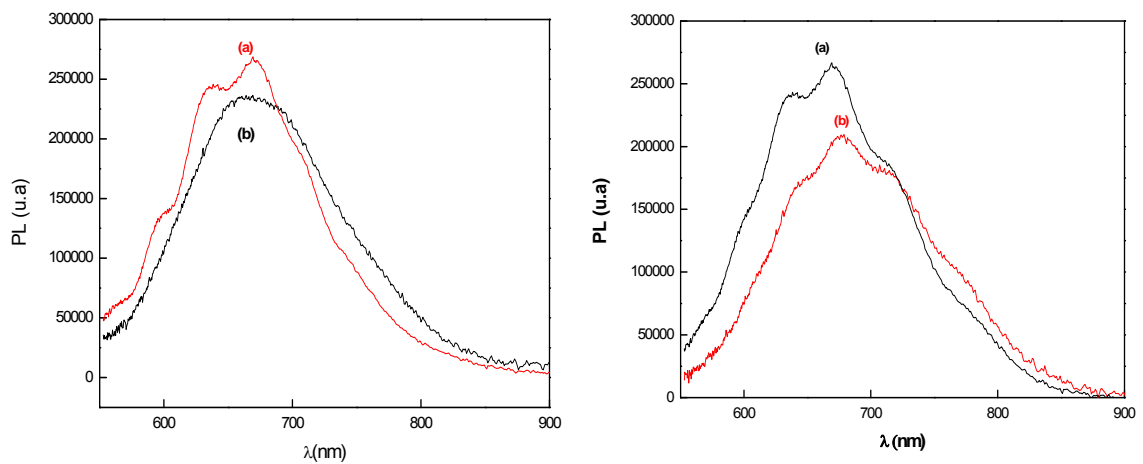


Figure 4.16: Spectres PL du SiP modifié par la PANi, A et B.

- (a) SiP modifié par la PANi fraîchement préparé
- (b) SiP modifié par le *p*-PDA après un an de stockage.

Même en excitant avec une lampe à Xénon à 325 nm, l'échantillon présente une forte luminescence à un maximum de PL à 630 nm (Figure 4.17).

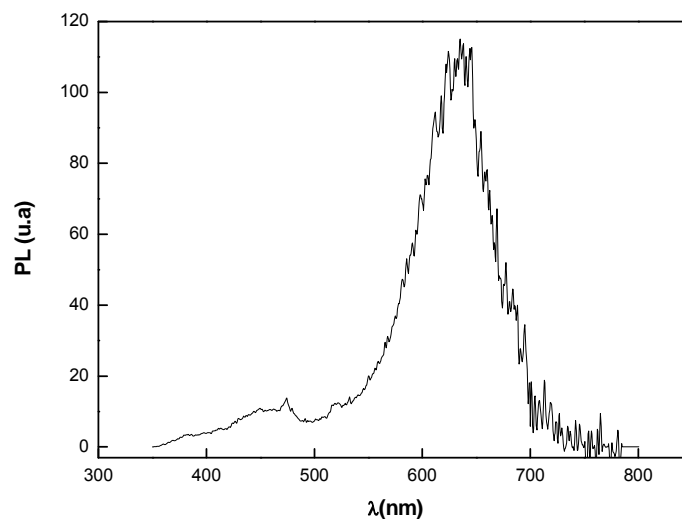


Figure 4.17: Spectre PL du SiP modifié par la PANi après deux années de stockage.

4.2.3.3. Silicium poreux modifié par la polyaniline

Les mesures de PL ont été effectuées pour des échantillons de SiP modifié par le polymère. Après une année de stockage, un déplacement vers le rouge d'environ 50 nm est observé avec une augmentation de l'intensité de PL (Figure 4.18).

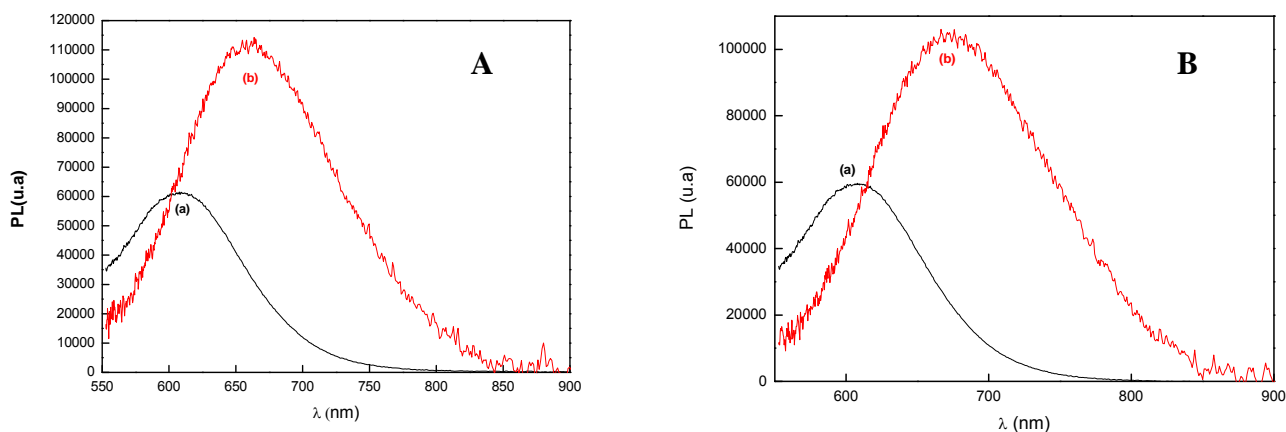


Figure 4.18: Spectres PL du SiP modifié par la PANi, A et B
(c) SiP modifié par la PANi fraîchement préparé
(d) SiP modifié par la PANi après un an de stockage.

L'analyse IR de ces échantillons (Figure 4.19) montre un changement dans le spectre IR. Nous constatons une diminution de la bande vers 1500 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C=C du noyau benzénique, une diminution de bande est constatée aussi dans la région $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons CH. Dans la région $618\text{-}620\text{ cm}^{-1}$, nous constatons une apparition d'une bande attribuée aux vibrations des liaisons Si-C.

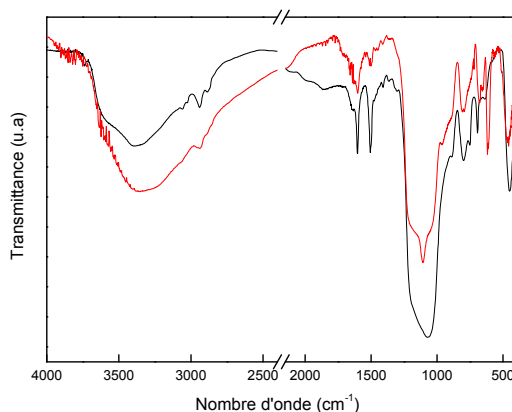


Figure 4.19: Spectres IR du SiP modifié par la PANi
(a) Fraîchement préparé
(b) Après un an de stockage.

4.2.4. Effet de l'immersion du Si poreux modifié par la PANi dans des milieux hostiles

Pour l'étude de la stabilité des composites à base de SiP et la PANi que nous avons réalisé, nous avons choisi deux milieux agressifs, l'un est un solvant basique le NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone), et l'autre est une base forte KOH (l'hydroxyde de potassium). Les deux échantillons ont été immergés dans des solutions contenant le NMP et le KOH (0,1M) respectivement à une température de 80°C pendant 40 min. La PL a été mesurée avant et après l'immersion et les différents spectres sont présentés sur la figure 4.20.

Aucun changement significatif de l'intensité de PL n'est observé en immergeant l'échantillon dans une solution de NMP, alors qu'après l'immersion de l'échantillon dans du KOH, l'intensité de PL diminue d'un facteur de 2.

Après l'attaque de l'échantillon par KOH, nous observons que le silicium a été attaqué par la solution et non pas la couche poreuse.

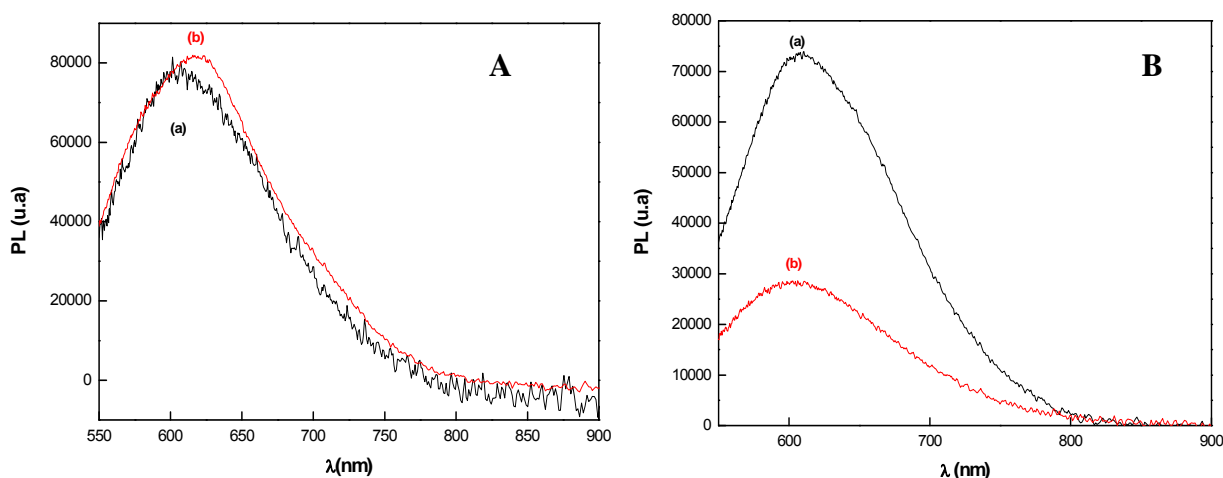


Figure 4.20: Spectres PL du SiP modifié par la PANi

A. SiP modifié par la PANi avant et après l'immersion dans le NMP.

B. SiP modifié par la PANi avant et après l'immersion dans le KOH.

Par ailleurs, ces surfaces attaquées ont été analysées par IR, les spectres sont présentés sur la figure 4.21A,B. Nous constatons la présence des mêmes bandes caractéristiques du polymère.

Nous présentons dans le tableau 4.1, le rapport d'aires des bandes caractéristiques du polymère par rapport aux échantillons non traités.

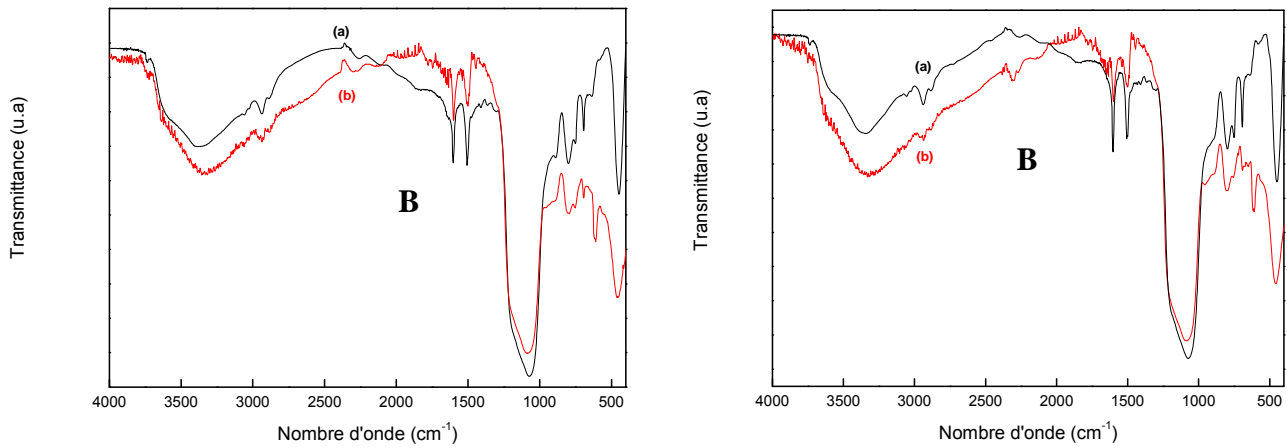


Figure 4.21: Spectres IR du SiP modifié par la PANi . A. SiP modifié par la PANi avant et après l'immersion dans le NMP. B. SiP modifié par la PANi avant et après l'immersion dans le KOH.

Tableau 4.1: Rapports (A/A_0) des aires sous les bandes FTIR, avant et après immersion de SiP modifié par la PANi dans NMP et KOH à 80 °C pendant 45 min.

	Bande 1 1498-1507 cm^{-1}	Bande 2 1602 cm^{-1}	Bande 3 2800-3000 cm^{-1}	Bande 4 3200-3500 cm^{-1}
	A/A_0			
NMP	1,1	1,1	1,05	1,1
KOH	0,977	0,446	0,544	1,46

4.3. Discussion des résultats

La première observation de la luminescence du silicium poreux est datée de 1990 [1]. Depuis cette découverte, le SiP a suscité un grand intérêt et a fait l'objet de plusieurs investigations, bien que son caractère poreux a été mis en évidence en 1956 [2,3].

Cependant, la question fondamentale concernant l'origine de la luminescence reste toujours en débat. Pour cela, plusieurs mécanismes (PL) ont été proposés pour expliquer l'origine de la PL. Le modèle le plus connu est le modèle du confinement quantique (CQ). En effet, en raison des petites tailles des pores mises en jeu, on observe un élargissement du gap. L'énergie libérée par la traversée du gap est alors suffisamment importante pour l'émission du photon dans le visible. Parmi les propriétés de luminescence du SiP, une des premières

testées a été sa stabilité au cours du temps. Il a été constaté rapidement que la luminescence de la couche poreuse évolue au cours du temps. Ce vieillissement peut s'avérer, selon les traitements après la formation, bénéfique ou pas pour la luminescence [134, 267-269]. C'est pourquoi l'étude de l'évolution de l'état de surface des échantillons au cours du temps s'est montrée nécessaire.

Ceci implique que le modèle du confinement quantique tout seul n'explique pas l'effet du vieillissement sur le changement de la position ainsi que l'intensité de la PL, ces derniers sont fortement dépendants des états de surface [167, 270,271].

Par conséquent, plusieurs études ont été consacrées pour la passivation du SiP en incorporant tout simplement des substances organiques dans les pores et parfois métalliques [118, 272-274], et/ou en utilisant la fonctionnalisation chimique des surfaces fraîchement préparées en substituant des atomes d'hydrogène par des molécules organiques en créant ainsi des liaisons Si-C ou Si-O-C sous différentes conditions (voir par exemple, BOUKHERROUB *et al.* [149,274,275]).

La figure 4.4 montre que le dépôt de la PANi dopée améliore considérablement la PL pour des concentrations élevées de polymère. Ceci peut être expliqué par la présence des dopants (atomes de chlores (Cl)) dans la matrice poreuse du polymère (Figure 4.22) et l'interaction de cette dernière avec la surface de SiP d'après PARKHUTIK *et al.* [276]. Par ailleurs d'après l'étude de GOLE *et al.* [277] les atomes de Cl améliorent et stabilisent la PL du SiP.

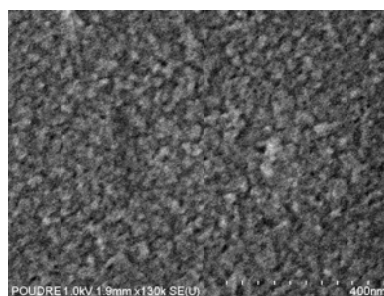


Figure 4.22: Photos MEB du composite SiP/PANi-HCl (2%)

La figure 4.7, montre l'évolution de la PL pendant les étapes de greffage du *p*-PDA. Nous constatons que l'intensité de PL diminue et le maximum se déplace vers les petites longueurs d'onde par rapport au SiP fraîchement préparé, même constatation lors du greffage de l'aniline sur le SiP oxydé. Les résultats de nos expériences semblent être en concordance avec les travaux de GOLE *et al.* [278-

282]. Dans leurs expériences, ils démontrent l'existence d'un centre radiatif commun lié à une molécule d'espèces liée à la surface du silicium poreux. Ils ont proposé que des émetteurs liés à la surface dominant la luminescence et soient la source de la photoluminescence du silicium poreux. La diminution importante de la PL du SiP modifié par la PANi après l'électropolymérisation est due à l'épaisseur du polymère. En effet, La recombinaison radiative est ainsi affectée par l'épaisseur de la couche de PANi. Notons que la surface de SiP fonctionnalisée par le *p*-PDA n'évolue pas dans le temps, par conséquent la PL ne semble pas changée dans le temps (Figure 4.16).

La figure 4.15 montre que l'oxydation du SiP à l'UV-O₃ conduit à la formation d'une couche fine d'oxyde entraînant la diminution de la PL. Après un an, l'intensité de la PL augmente, cela peut être expliqué en terme d'efficacité accrue des centres de recombinaison radiative. D'après MAHMOUDI *et al.* **[283]** l'oxydation naturelle qui s'étend sur une période d'une année entraîne une augmentation significative d'un facteur de plus de 10.

Cette évolution en fonction de l'air est associée à une modification de la passivation en surface et peut-être expliqué par deux causes distinctes :

- Une première tient compte de l'existence des défauts à la surface des cristallites **[284]**. Les cristallites parfaitement passivées sans aucun défaut sur la surface seront luminescentes. Les cristallites ayant au moins un centre recombinant non-radiatif en surface seront non-luminescentes, car le temps de vie des porteurs à l'intérieur de ces cristallites est infiniment petit par rapport à la résolution temporelle. Ce partage en deux types de cristallites est utile pour expliquer les variations d'intensité de la PL. L'augmentation de l'intensité de PL et le déplacement spectral du pic peuvent être expliqués par une diminution de la densité superficielle des défauts résultant de l'oxydation lente des échantillons.
- La seconde possibilité concerne les barrières de potentiel séparant les cristallites luminescentes des défauts. L'évolution importante de l'intensité de la PL peut être associée à une amélioration de la passivation dans ses deux aspects : une augmentation progressive des barrières de potentiel par l'oxydation, des rétrécissements intercristallites et une diminution de la densité superficielle des défauts.

Quoiqu'une diminution de la densité des défauts de surface ne peut pas expliquer une augmentation aussi importante de l'intensité de la PL.

Parmi les suggestions retenues, celle de MIHALCESCU [285], pour laquelle l'oxydation induit une localisation progressive des porteurs. Cela peut provenir d'une oxydation des « ponts » reliant les cristallites, déterminant donc une augmentation des barrières de potentiel. Ainsi les porteurs étant de plus en plus localisés, leur probabilité de retrouver un défaut par une marche aléatoire sera diminuée.

La figure 4.10 présente les spectres PL des échantillons de SiP modifiés par rapport à celui du Si oxydé, nous constatons que l'intensité de PL des échantillons modifiés est plus élevée que celui du SiP oxydée (maximum d'intensité PL à 637 nm). Après fonctionnalisation de la surface oxydée SiP avec le 3-bromopropyltrichlorosilane, une augmentation considérable de la PL est observée. Ce résultat suggère que le greffage d'une couche dense de bromopropylsilane sur la surface poreuse augmente l'intensité de PL d'une façon significative, cela peut être expliqué par la présence des atomes de Brome qui ont le même effet que les atomes de chlore mais moins prononcé d'après GOLE *et al.* [277].

La substitution des atomes de brome par l'aniline entraîne un déplacement du maximum de PL vers le bleu d'environ 30 nm, accompagné d'une légère diminution de l'intensité de PL. Ce décalage vers le bleu (blue-shift) a été constaté aussi pour les nanoparticules de silicium par LI *et al.* [263], cependant, il a été obtenu lors du traitement des échantillons par une solution de piranha (H_2SO_4/H_2O_2 3 :1 par Vol) et après silanisation. D'après Li *et al.*, ce déplacement est dû au changement de la surface des nanoparticules après fonctionnalisation plutôt qu'une diminution de la taille des particules.

Il a été constaté que la polyaniline n'a pas un effet considérable sur le changement de PL, ceci suggère que les porteurs de charges responsables de l'émission PL restent confinés dans les nanoparticules de Si. Par conséquent, il n'y a ni transport de trous (porteurs positifs de charge) dans le polymère, ni création des recombinaisons radiatives ou non radiatives dans le polymère. De ce fait, le mécanisme de PL pour les nanoparticules de Si modifiés par la PANi est apparemment le même que celui des nanoparticules non modifiés, vu que le temps de vie des porteurs est le même pour les deux cas.

Contrairement à notre cas, ce blue-shift est constaté après le greffage de l'aniline et par la suite la polymérisation, ceci indique que la polyaniline intervient dans le mécanisme de PL pour le SiP modifié. Nous confirmons que le changement de PL est dominé par les molécules liées à la surface du SiP. Ces résultats semblent être en accord avec l'étude de GOLE *et al.* [278,279]. Les auteurs ont suggéré que les émetteurs liés à la surface du SiP dominant la luminescence et sont la source de la PL. Par ailleurs, dans le but de comprendre le mécanisme de PL dans la PANi, nous nous sommes basés sur des travaux antérieurs. AMRITHESH *et al.* [286] ont effectué une étude sur la PL de la PANi dopée avec plusieurs dopants à savoir l'acide ortho-phosphorique (H_3PO_4), l'acide chlorhydrique (HCl), et l'acide camphre sulfonique (CSA). La longueur d'onde d'excitation (365 nm) a été choisie par rapport à la transition π - π^* des unités benzoïdes [287].

En effet, le maximum de PL est observé vers 450 nm. La PANi dopée avec l'acide phosphorique a présenté une meilleure PL par rapport aux autres dopants, ceci est dû probablement à la grande cristallinité que présente la chaîne de polymère, ce qui favorise la formation et la délocalisation des excitons. Une autre étude a été effectuée sur le SiP en déposant la polyaniline par voie électrochimique. Les résultats obtenus dans notre travail, sont assez différents de ceux rapportés par URBACH *et al.* sur les propriétés optiques des structures composites de PANi/SiP fabriqué par polymérisation électrochimique [288,289]. Les spectres PL de PANi/SiP ont été obtenus par excitation à 488 nm, (bien au-dessus de la bande d'absorption π - π^* de la PANi), ont montré une émission relativement forte et étroite vers 525 nm, une bande large d'émission à 570 nm, une faible bande vers 620 nm, et une bande qui s'étend à des émissions de longueurs d'onde supérieures.

Il a été suggéré que la raie d'émission étroite à 525 nm (absente dans une solution de PANi excité à 488 nm) provient d'une transition à l'état solide polaronique entraîné dans la matrice de PANi tandis que la bande d'émission faible à 620 nm est attribuée au SiP mésoporeux. Même si la structure du composite PANi/SiP préparé par voie chimique est supposée avoir la même composition que celle obtenue par polymérisation électrochimique, la nature de la liaison chimique dans les deux structures est très différente.

En effet, la polymérisation chimique donne un film de polyaniline covalent greffé dans toute la matrice du SiP par contre, par voie électrochimique, le

polymère est déposé directement dans la matrice du SiP. Cette différence dans la liaison chimique pourrait être responsable de l'observation de la caractéristique PL. Cependant, nous ne pouvons pas exclure la contribution de la morphologie de la matrice SiP sur les résultats observés.

La figure 4.23 présente le spectre PL du SiP modifié par la PANi excité à une longueur d'onde de 325 nm, nous constatons la présence de faibles bandes dont les maximums sont situés vers 470 nm et 525 nm et une bande intense dont le maximum est à 640 nm. D'après ce spectre, nous confirmons que la nature des liaisons joue un rôle important dans le mécanisme de PL.

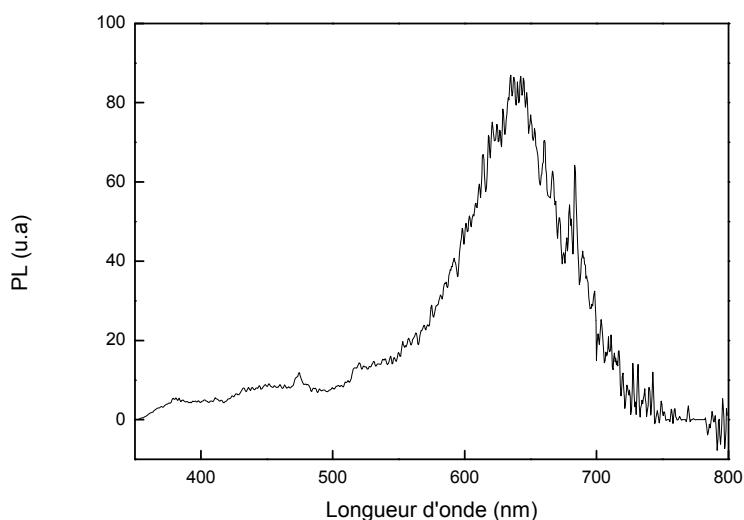


Figure 4.23 : Spectre PL du SiP modifié par la PANi obtenu par excitation à 325nm après deux ans de stockage.

Par ailleurs, nous avons étudié l'effet du vieillissement sur la PL (Figure 4.18). Nous constatons qu'après une année de stockage, l'intensité de PL a augmenté avec un shift vers le rouge d'environ 50 nm. D'après l'étude de MAHMOUDI *et al.* [283] sur la PL de SiP sur lequel une couche de CH_x a été déposée, un décalage vers le bleu est observé juste après le dépôt de la couche CH_x . Après écoulement d'un certain temps, ils ont constaté que l'effet du vieillissement sur la surface CH_x/PS provoque un blue-shift de la PL parfois, mais un décalage vers le rouge du pic de la PL a été également observé d'autres fois. En effet, le déplacement vers les grandes longueurs d'onde dans notre cas, montre que d'autres liaisons peuvent être responsables de la PL. Une étude plus approfondie doit être effectuée pour déterminer les différentes liaisons présentes à la surface du SiP

modifié par la polyaniline après un an de stockage et ce, pour pouvoir définir le mécanisme de la PL. Or, le spectromètre IR ne suffit pas pour le faire.

D'autre part, la stabilisation des propriétés de PL du SiP est une étape importante pour la fabrication de dispositifs susceptibles de servir dans la caractérisation des environnements agressifs. Pour cela, deux bases fortes à savoir le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) et la potasse (KOH) de concentration (0,1 M) ont été choisies pour notre étude. Le test a été effectué à une température de 80 °C pendant 40 min. D'après la figure 4.19 A et B nous constatons que l'intensité de PL n'a pas changé dans le cas du solvant NMP, tandis que dans le cas du KOH l'intensité a diminué d'un facteur de 2. Afin d'expliquer ce comportement, nous avons eu recours aux analyses FTIR pour voir la composition de la surface après l'attaque. Après avoir calculé le rapport des aires sous les bandes avant et après l'attaque, nous constatons que les valeurs des rapports convergent vers la valeur 1 dans le cas de l'attaque par NMP, ce qui montre que la composition de la surface n'a pas changé, contrairement au cas du KOH où les rapports des aires sont différents de la valeur 1 notamment pour la bande vers 1600 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C=C du noyau quinoïdes. Cela peut être expliqué par l'attaque des OH^- de la base sur les liaisons imines des quinoïdes formant ainsi une molécule : le benzoquinone (*p*-BQ) selon le mécanisme présenté sur la figure (4.25) d'après DIMITRIEV *et al.* [290]. La présence de cette dernière est confirmée par l'apparition d'une faible bande attribuée aux vibrations d'élongation antisymétrique du carbonyle du *p*-BQ vers $1630\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, et trois autres bandes vers $1300\text{-}1355$, 1060 et $940/880\text{ cm}^{-1}$ [291], ces dernières figurent sur le spectre IR (Figure 4.24).

La diminution des bandes CH peut être expliquée par la décomposition de la polyaniline. La présence du *p*-BQ peut être responsable de la diminution de la PL.

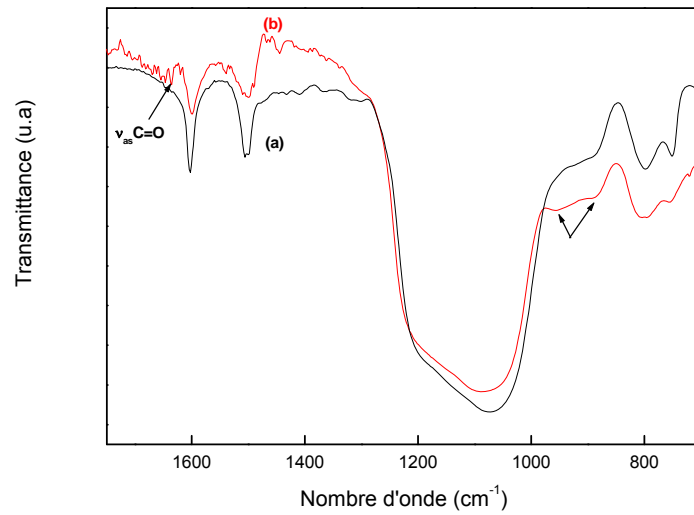


Figure 4.24: Spectres IR du SiP modifié par la PANi.
(a) SiP modifié par la PANi avant immersion dans KOH
(b) SiP modifié par la PANi après immersion dans KOH

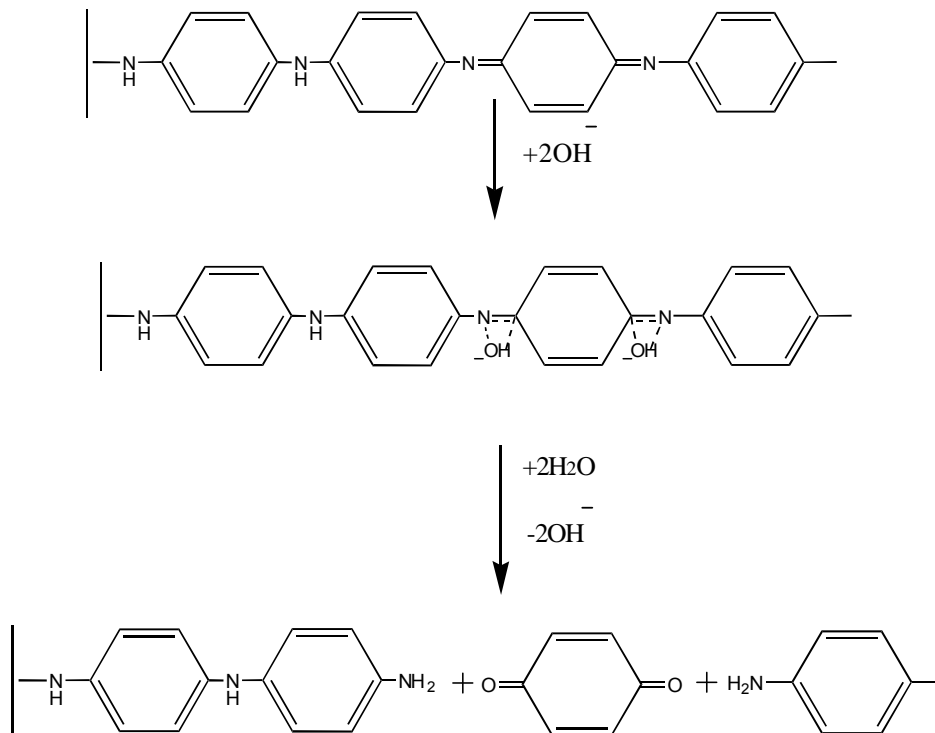


Figure 4.25: Mécanisme d'interaction de la PANi avec le KOH [290].

4.3. Conclusion

La photoluminescence du SiP modifié par la PANi a été étudiée dans ce chapitre. Nous avons constaté que la polyaniline dopée par HCl déposée sur SiP améliore considérablement la PL. De plus, nous avons enregistré un changement de l'intensité de PL en fonction des molécules greffées. En effet le greffage du 3-bromopropyltrichlorosilane augmente l'intensité de la PL alors que le greffage de l'aniline et la polyaniline provoque un déplacement vers les faibles longueurs d'onde. Par ailleurs, une étude de vieillissement des structures a été effectuée. Après une année de stockage, une augmentation de PL accompagnée d'un déplacement vers les grandes longueurs d'onde a été observée. Nous constatons alors, que la position du pic de luminescence dépend clairement des conditions de surface. De plus, les structures hybrides réalisées par greffage présentent une bonne stabilité dans des milieux hostiles, il en résulte des structures au silicium poreux possédant des propriétés photoluminescentes qui ne s'atténuent pas dans le temps.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse a été consacré au revêtement du Si poreux par la polyaniline soit par un simple dépôt, soit par un greffage covalent, et ce, dans le but de stabiliser la photoluminescence du SiP.

Les substrats de Si de différentes résistivités ont été utilisés pour l'élaboration du Si poreux par anodisation dans HF.

Par ailleurs, la synthèse de la polyaniline émeraude base a été effectuée par voie oxydative à basse température (-10 °C) dans un milieu acide. Elle a constitué un produit de départ pour la synthèse de la polyaniline dopée (PANi ES). Trois dopants ont été utilisés à savoir : l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide trifluoroacétique. Les différents polymères ont été caractérisés par spectroscopie IR et spectrométrie UV-Vis-PIR.

Par la suite, la polyaniline a été déposée sur SiP par différentes techniques telles que le dépôt par étalement, le dépôt à la tournette et le dépôt par immersion. Cela a été effectué pour différents solvants et différentes concentrations. Les composites ainsi réalisés ont été caractérisés par IR, MEB et microanalyse. Nous avons constaté que l'utilisation du *m*-crésol comme solvant mène à la formation de couches épaisses du polymère, contenant des agrégats, ceci est dû à la faible solubilité du polymère dans ce solvant. D'autre part l'utilisation de l'acide sulfurique comme solvant entraîne une forte oxydation de la surface, d'après les analyses IR et microanalyse, tandis que l'utilisation de l'acide nitrique comme solvant conduit à la formation de couches plus homogènes en comparaison avec les autres solvants.

Notons que la morphologie du dépôt dépend du solvant utilisé, de la concentration du polymère ainsi que de la méthode de dépôt utilisée d'après les observations au MEB.

Dans le but d'obtenir des couches homogènes sur toute la surface du silicium poreux, nous avons eu recours au greffage covalent de la polyaniline. Ce dernier a été effectué sur deux types de silicium poreux, hydrogéné et oxydé, en greffant tout d'abord le monomère par un procédé à plusieurs étapes.

Sur silicium poreux hydrogéné, une monocouche organique terminée par des groupements acide a été greffée par une réaction d'hydrosilylation entre l'acide undécylénique et la surface de SiP contenant des Si-H. Elle a été effectuée par trois différentes méthodes à savoir : l'hydrosilylation thermique, l'hydrosilylation photochimique et aux micro-ondes.

La réaction fait intervenir principalement la liaison C=C de l'acide undécylénique et la liaison Si-H de la surface de SiP, formant ainsi une liaison covalente Si-C. Nous avons constaté que la méthode aux micro-ondes entraîne une forte oxydation de la surface par rapport aux autres méthodes contrairement à la méthode photochimique qui a présenté un faible rendement.

Nous avons opté pour la méthode thermique vu sa facilité de mise en œuvre et son bon rendement. Toutefois, il apparaît que la modification par voie thermique conduit à des couches plus denses. Le choix d'une monocouche d'acide comme surface de départ a été fait dans le but de fixer le monomère (*p*-phénylène diamine) qui contient deux fonctions amines, et ce, par une réaction d'amidation entre les groupements amines et les terminaisons acides en surface de SiP. Cette réaction ne peut se faire sans l'activation des terminaisons acides. Pour cela, un procédé d'activation dûment utilisé par les biologistes pour l'accrochage des acides aminés et/ou des protéines, a été adopté. Cette activation a été réalisée en utilisant le *N*-hydroxysuccinimide (NHS) en présence de l'agent de couplage *N*-éthyl-*N*-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide (EDC) afin de transformer les terminaisons acides en ester de succinimidyle. Le greffage des différentes molécules a été confirmé par les spectres IR et les analyses XPS. Après avoir fixé le monomère, une polymérisation par deux méthodes, chimique et électrochimique, a été effectuée dans un milieu acide en utilisant plusieurs concentrations du monomère d'aniline. D'après les analyses IR et XPS, nous avons constaté que la polymérisation par voie chimique n'a pas eu lieu pour les différentes concentrations contrairement à la voie électrochimique.

Pour le greffage du monomère sur silicium poreux oxydé, nous avons suivi un autre procédé à plusieurs étapes. En premier lieu le SiP a été oxydé à l'UV/O₃, ensuite une monocouche d'organosilane portant des atomes de Br au bout de chaîne, a été greffée. En dernier, la substitution des atomes de Br par l'aniline a été réalisée à différentes températures pendant différents temps.

Nous avons constaté qu'en augmentant la température, le taux de substitution relatif aux bandes IR caractéristiques de l'aniline augmente.

Par la suite, la polymérisation a été effectuée par deux méthodes: chimique et électrochimique pour différentes concentrations du monomère. Le greffage de la polyaniline a été confirmé par les analyses MEB, IR, XPS et SIMS.

L'étude de la photoluminescence a été effectuée pour les matériaux hybrides fabriqués soit par dépôt, soit par greffage covalent de la polyaniline. Les composites à base de SiP réalisés par dépôt présentent une luminescence importante par rapport au SiP pour des concentrations élevées de la polyaniline dopée par HCl, un déplacement vers les faibles longueurs d'onde a été observée.

A propos des matériaux hybrides réalisés par greffage covalent du polymère, une étude dans le temps, et en fonction des molécules greffées a été réalisée. Nous constatons que la luminescence du SiP ne s'atténue pas, même après deux années de stockage. D'autre part le greffage d'une monocouche d'organosilane terminé par des atomes de Br mène à l'augmentation de l'intensité de la PL. Or, la polyaniline provoque un déplacement vers les faibles longueurs d'onde confirmant ainsi la participation de la polyaniline dans le mécanisme de PL du SiP. Par ailleurs, les surfaces des matériaux hybrides réalisés par greffage covalent ont été exposées à des milieux hostiles à température de 80 °C. Nous avons constaté que ces surfaces présentaient une bonne stabilité envers ces milieux agressifs. La réponse de PL ainsi obtenue peut être expliquée par les modèles de surface. En effet, nous avons confirmé par cette étude que le changement de PL est dominé par les molécules liées à la surface du SiP.

En perspective, nous envisageons une étude quantitative des surfaces fonctionnalisées dans le but de fabriquer des dispositifs à base de silicium poreux, se basant sur la luminescence, susceptibles de servir dans la caractérisation des environnements agressifs et toxiques.

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

ρ : résistivité

p : dopage de type accepteur

n : dopage de type donneur

η : porosité

λ : longueur d'onde

σ : conductivité électronique

y : état d'oxydation.

SiP : silicium poreux

LEB : leuco-éméraldine base

EB : éméraldine base

PB : pernigraniline base

APS: persulfate d'ammonium

Ani : aniline

PANi: polyaniline

THF: tétrahydrofurane

CNT: nanotubes de carbone

OLED: (organic light emitting diode) diodes organiques

ITO: (indium thin oxide)

EL: électroluminescence

PL: photoluminescence

Ppy: polypyrrole.

p -PDA : para phénylène diamine

ECP: Polymère conducteur

CV : (Cyclic Voltammetry) Voltammétrie cyclique.

SR : (Scan rate) vitesse de balayage

LCAO :(Linear combination of atomic orbitals) combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

nc-Si : nanocristallites de silicium.

HF : acide fluorhydrique

EtOH : Ethanol

FTIR : Infrarouge à transformée de Fourier

MEB : microscope électronique à balayage

XPS: (X-Ray Photoelectron Spectroscopy): Spectroscopie de Photoélectrons par rayons X

SIMS : (Second Ion Mass Spectroscopy): spectroscopie de masse à ion secondaire

APPENDICE B

THECHNIQUES DE CARACTERISATION

1. Produits chimiques utilisés

Les plaquettes de silicium ont été achetées chez le fournisseur Siltronics. L'acide sulfurique, 96% (H₂SO₄), l'eau oxygéné, 30% (H₂O₂) et l'acide fluorhydrique HF (50%) ont été fournis par Amplex. Eau Milli-Q (18 MΩ) a été utilisée pour toutes les expériences. Les produits : aniline, 3-bromopropyltrichlorosilane, persulfate d'ammonium, le toluène anhydre, l'acétone, l'éthanol et N-méthylpyrrolidinone (NMP), le *m*-crésol ont été achetés chez Aldrich et utilisés dès leur réception.

2. Techniques de caractérisation

2.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse physicochimique qui sonde les liaisons inter atomiques et leurs arrangements. Le domaine d'énergie de l'infrarouge correspondant aux énergies de vibration des molécules, le principe de base de la spectroscopie IR repose alors sur l'excitation des niveaux énergétiques vibrationnels et rotationnels des liaisons moléculaires. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation conformationnelle et structurale des matériaux analysés. Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire. Les spectromètres mesurent l'atténuation de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe, permettant une identification des groupements chimiques et une évaluation de leur concentration. Par conséquent, la spectroscopie IR permet de déterminer les différents groupements caractéristiques et fonctions chimiques présents dans la molécule et donc de remonter à la structure chimique de l'échantillon.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR en anglais) est une technique de mesure pour l'acquisition de spectres infrarouges. Plutôt que

d'enregistrer la quantité d'énergie absorbée lorsque la fréquence de lumière infrarouge varie (monochromateur), la lumière infrarouge passe au travers d'un dispositif permettant d'obtenir simultanément toutes les longueurs d'ondes. Après avoir traversé l'échantillon, le signal mesuré est un interférogramme qui, après avoir subi une transformée de Fourier, donne un spectre IR identique à celui obtenu par une spectroscopie infrarouge conventionnelle (Figure.1).

Cette méthode d'analyse vibrationnelle non destructrice et qualitative demeure l'outil de prédilection pour l'analyse chimique car elle reste le moyen le plus simple, le plus rapide et souvent le plus fiable pour identifier et classer un composé dans une catégorie chimique.

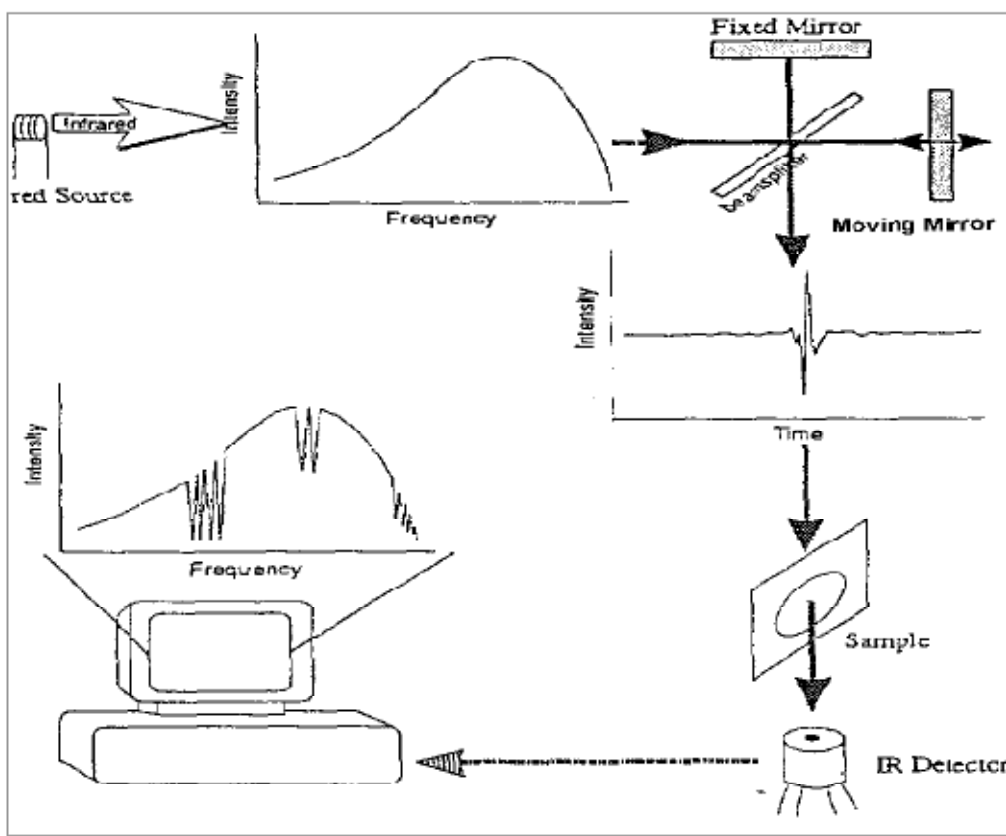


Figure.1: Schéma récapitulatif du fonctionnement du IRTF

Les spectres IRTF ont été réalisés en mode transmission avec un spectromètre Perkin Elmer Spectrum 2000 et le spectromètre thermo Nicolet « Nexus ». Le bac optique du spectromètre (où est placé l'échantillon) est purgé avec l'azote. Les mesures ont été effectuées entre 4000 et 400 cm^{-1} avec une résolution moyenne de 4 cm^{-1} sur 64 scans.

2.2. Microscopie électronique à balayage

Le premier microscope électronique à balayage a été construit par Zworykin en 1942. Ce type d'instrument est utilisé couramment dans des domaines aussi variés que l'électronique, les sciences des matériaux et les sciences du vivant.

Un microscope électronique à balayage (MEB) fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié.

Un faisceau d'électrons d'une énergie de (1 à 40 keV) est balayé à la surface de l'échantillon à analyser. En chaque point, les électrons secondaires et/ou rétrodiffusés qui s'échappent de l'échantillon sont détectés. L'image est formée sur un écran image en balayage synchrone avec le balayage sur l'échantillon. Le volume d'interaction entre le faisceau d'électrons primaires et l'échantillon a la forme d'une poire (Figure.2) dont les dimensions dépendent de l'énergie des électrons incidents et du matériau analysé. Typiquement, la profondeur totale de la poire est de l'ordre de 0,2 μm et la largeur maximale de l'ordre de 0,1 μm . Les électrons secondaires sont émis au voisinage de la surface et sont le résultat d'interactions inélastiques entre les électrons primaires et les électrons des atomes de la cible. L'énergie des électrons secondaires est donc très inférieure à l'énergie des électrons incidents. Les électrons rétrodiffusés sont émis dans un volume plus éloigné de la surface. Ils sont le résultat d'interactions élastiques entre les électrons primaires et les noyaux des atomes de la cible et ont une énergie proche de celle des électrons primaires.

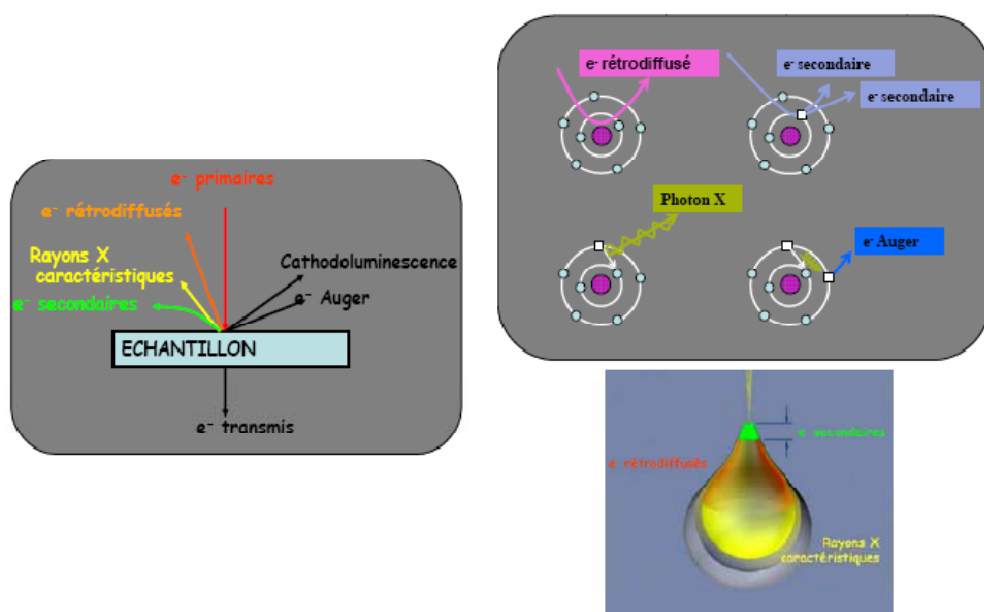


Figure.2: Signaux produits par interaction d'un électron primaire avec l'échantillon

Les électrons primaires, issus d'un canon à électron, frappent la surface de l'échantillon. Certains électrons sont diffusés de manière élastique, ce sont les électrons dits "rétrodiffusés".

Les autres, au cours du choc, cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes, provoquant l'ionisation de l'atome par éjection d'un électron dit "secondaire". L'énergie de ces derniers est faible (typiquement quelques dizaines d'eV), donc seuls les électrons venant des couches superficielles ressortent de la matière. L'atome ainsi ionisé se désexcite. Un électron d'une couche supérieure descend occuper la place laissée vide, ce qui provoque soit l'émission d'un photon X (émission secondaire), soit d'un électron Auger.

Des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique. La détection des électrons secondaires est le mode classique d'observation de la morphologie de la surface.

La microscopie électronique à balayage a été utilisée dans le cadre de ce travail pour l'observation en surface et en coupe d'échantillons de silicium poreux (SiP) et d'échantillons SiP modifiés par des dépôts du polymère (PANi). Nous avons utilisé trois microscopes électroniques à balayage, l'un à haute résolution Ultra Zeiss 55 de l'IEMN (institut d'électronique de microélectronique et de nanotechnologie en France), le microscope Joel situé au niveau du CDTA (centre de développement des techniques avancées) et le troisième Philips 505 SEM de l'UDTS.

2.3. Analyse chimique élémentaire

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

hauteur est proportionnelle à l'énergie du photon. On peut séparer par un discriminateur les impulsions selon leur hauteur, et donc compter les photons incidents selon leur énergie.

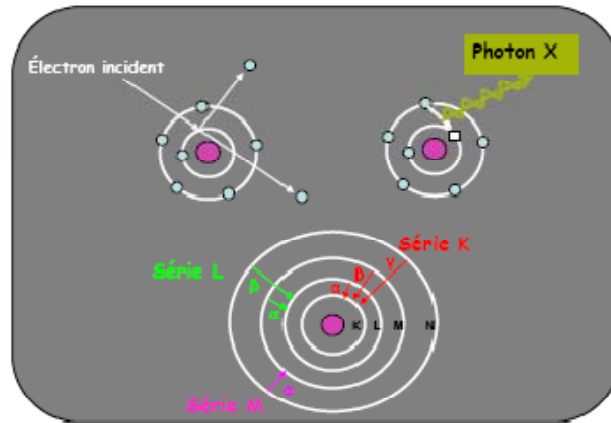


Figure.3: Production des rayons X et nomenclature des raies

2.4. Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

L'analyse des échantillons de silicium poreux et silicium poreux modifié, a été réalisée en utilisant la microsonde CAMECA IMS 4FE7.

Un équipement d'analyse SIMS à secteur magnétique comprend (Figure.4): une ou plusieurs sources d'ions, une colonne primaire, une chambre d'analyse où est placé l'échantillon, une colonne secondaire qui contient le spectromètre de masse, plusieurs détecteurs d'ions. Cette technique consiste en un bombardement de la surface de l'échantillon à étudier par un faisceau d'ions primaires (O_2^+ , Cs^+ , O^-). Ces ions possèdent une masse relativement élevée qui permet la pulvérisation du matériau et l'extraction d'ions secondaires de l'échantillon. Le faisceau d'ions secondaires subit une double sélection. Il passe par un prisme électrostatique, en premier lieu, où les diverses énergies sont filtrées puis est focalisé sur un spectromètre de masse qui permet d'analyser les espèces suivant leur rapport masse/charge électrique. Au cours d'une analyse, l'évolution du signal est suivie en fonction de la pénétration dans le substrat. On trace alors pour chaque espèce détectée un profil de sa concentration en fonction de la profondeur.

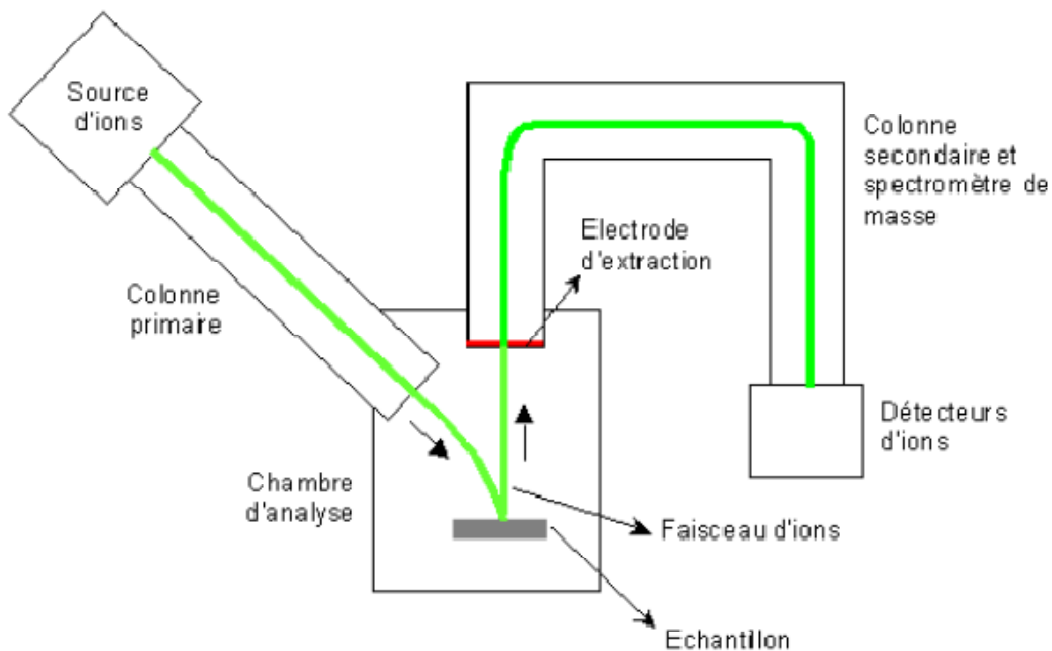


Figure.4: Principaux éléments d'un équipement d'analyse SIMS à secteur magnétique.

Le spectre SIMS (spectroscopie de masse des ions secondaires) est intéressant pour contrôler les concentrations en carbone et en oxygène en profondeur de l'échantillon. Analytiquement, le signal de carbone est utile pour déterminer qualitativement le degré d'incorporation d'une matière organique dans l'échantillon.

2.5. Mesure d'angle de contact

La mesure de l'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. La mesure de l'angle de contact permet la détermination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide / solide. Il est ainsi possible de déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe de l'échantillon. L'angle de contact dépend fortement de l'état de surface. Cette dernière se doit d'être exempte de tout contaminant. De plus, la rugosité ainsi que l'hétérogénéité chimique influe fortement sur cet angle. Il est à noter que le liquide sonde la surface sur plusieurs angströms en profondeur, ainsi l'angle ne dépend pas uniquement de la couche atomique superficielle mais aussi des groupements présents plus en profondeur.

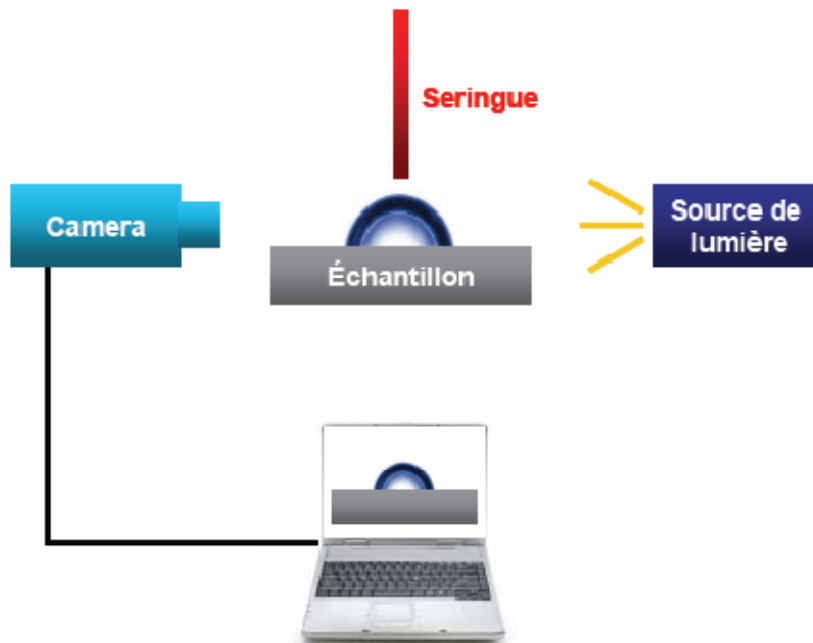


Figure 5: Dispositif expérimental de mesure de l'angle de contact

D'un point de vue pratique, une goutte d'eau ultra-pure de $1 \mu\text{L}$ est déposée à l'aide d'une seringue sur la surface de l'échantillon à analyser. Ce dernier est éclairé sur le côté par un faisceau de lumière blanche afin que la caméra puisse enregistrer l'ombre de la goutte (Figure.5). La mesure de l'angle se fait à partir d'images capturées par un PC *via* une caméra. Le logiciel permet de numériser le contour de la goutte par traitement des images. Il détermine ensuite l'angle de contact grâce à des méthodes d'interpolation. La mesure de l'angle de contact se fait sur un appareil *DigiDrop* équipé d'une caméra USB.



Figure.6: Goutte d'eau sur une surface hydrophile $\theta = 5^\circ$ (gauche) et sur surface hydrophobe (droit)

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

- La tension interfaciale solide-liquide γ_{SL}
- La tension interfaciale solide-vapeur γ_{SV} (γ_{S})

- La tension interfaciale liquide-vapeur γ_{LV} (γ_L)

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

$$-\gamma_{SV} + \gamma_{SL} + \gamma_{LV}\cos\theta = 0$$

2.6. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X, aussi connu sous l'acronyme ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) est une technique spectroscopique quantitative qui permet de caractériser les éléments chimiques à la surface d'un échantillon. Cette technique permet de déterminer :

- La composition élémentaire de l'échantillon ;
- La stoechiométrie ;
- L'environnement chimique ;
- la nature des liaisons chimiques et quantifie la part de chacune de ces liaisons ;
- l'état chimique et l'état électronique dans lequel se trouvent les éléments présents dans le matériau.

Le principe de la spectroscopie XPS repose sur l'interaction entre les rayons X et les atomes de la matière analysée. L'énergie apportée par les photons X est suffisante pour permettre d'extraire les électrons de cœur de leur orbitale. Ces électrons, appelés photoélectrons, quittent alors l'atome avec une certaine énergie cinétique. Propulsés dans la matière, ils parcourent une distance qui est fonction de cette énergie et du matériau dans lequel ils évoluent. En l'absence de collision, les électrons atteignent la surface, sont extraits du matériau et passent dans le vide (Figure.7). Le bilan énergétique est alors le suivant :

$$h_n = E_l + E_c + W \quad \text{où}$$

h_n : Energie du photon incident (h constante de Planck et n fréquence de l'onde).

E_l : Energie de liaison de l'électron avec le noyau.

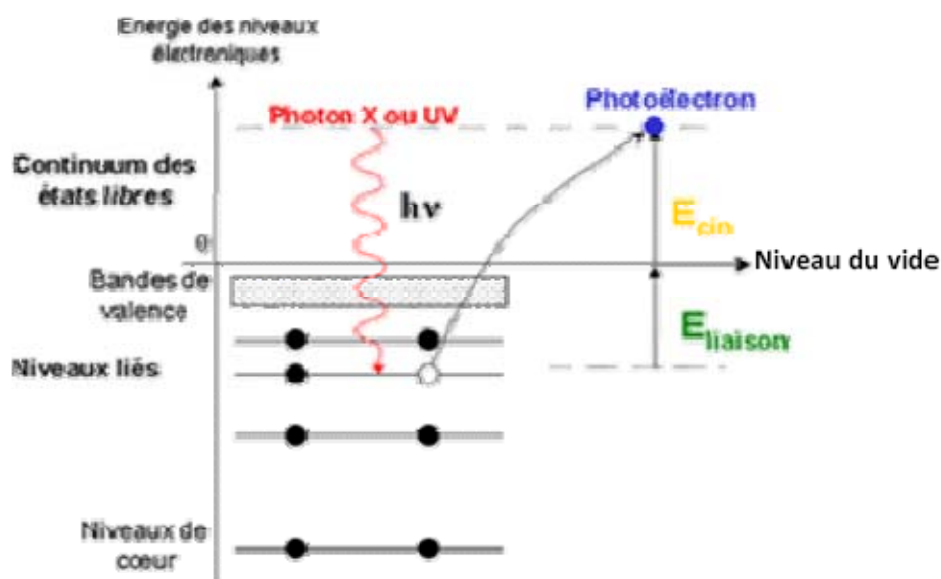
E_c : Energie cinétique de l'électron éjecté dans le vide.

W : Travail de sortie des électrons (frontière matériau / vide).

Les électrons émis, sous l'effet des photons X, sont collectés et triés par le détecteur selon leur énergie de cinétique en sortie du matériau.

Le travail de sortie et l'énergie du rayonnement incident étant définis par les caractéristiques de l'appareil et les paramètres de mesure, les photopics constituant le spectre XPS correspondent aux différentes énergies de liaison associées aux

électrons. Dans ces conditions, l'utilisation du rayonnement incident et l'exploitation des électrons émis impliquent de travailler sous ultra-vide ($< 10^{-8}$ mbar).



Le **Figure.7:** Principe de la spectroscopie de photoélectrons X **dent à une** énergie E_I donnée (par exemple, pic c 1s = excitation des électrons de la couche 1s du carbone), d'où la possibilité de réaliser une analyse élémentaire.

Le signal sous chaque pic/raie R de l'élément A étant proportionnel au nombre d'atomes de type A, l'analyse XPS est quantitative. Enfin, l'intensité du signal en fonction de l'épaisseur t de l'échantillon est amortie par un facteur $\exp(-t/l)$ avec l , libre parcours moyen élastique des électrons dans la matière : plus on s'éloigne de la surface, moins les électrons éjectés auront de chance d'être détectés, c'est-à-dire plus leur contribution au signal total est faible. C'est ainsi que 70 % du signal détecté provient des l premiers nm, et qu'au-delà de $3l$, la contribution est négligeable. l étant de l'ordre de 1 à 2 nm, la profondeur d'analyse est donc de 3 à 5 nm, c'est pourquoi la technique XPS est une technique d'analyse de surface.

D'un point de vue pratique, les analyses XPS ont été réalisées à l'institut d'électronique, de microélectronique et de nanotechnologie (IEMN) de Lille et à l'institut Lavoisier de Versailles.

2.9. Spectrométrie UV-Vis-PIR

Principe

Pour accéder à l'absorbance, nous avons utilisé le spectromètre CARY 500 VARIAN UV-VIS-proche IR de modèle U-4001 qui permet des mesures d'absorption, de transmission et de réflexion totale dont la longueur d'onde λ est comprise entre 175 et 3300 nm. Il est muni de deux détecteurs l'un est un photomultiplicateur PMT R298, et l'autre au sulfure de plomb PbS. Ce spectrophotomètre est équipé de deux sources lumineuses, la première est une lampe à arc au deutérium (U.V), la deuxième est une lampe à halogène de tungstène (visible-proche infrarouge). La figure 8 présente un schéma représentatif d'un spectrophotomètre à double faisceau.

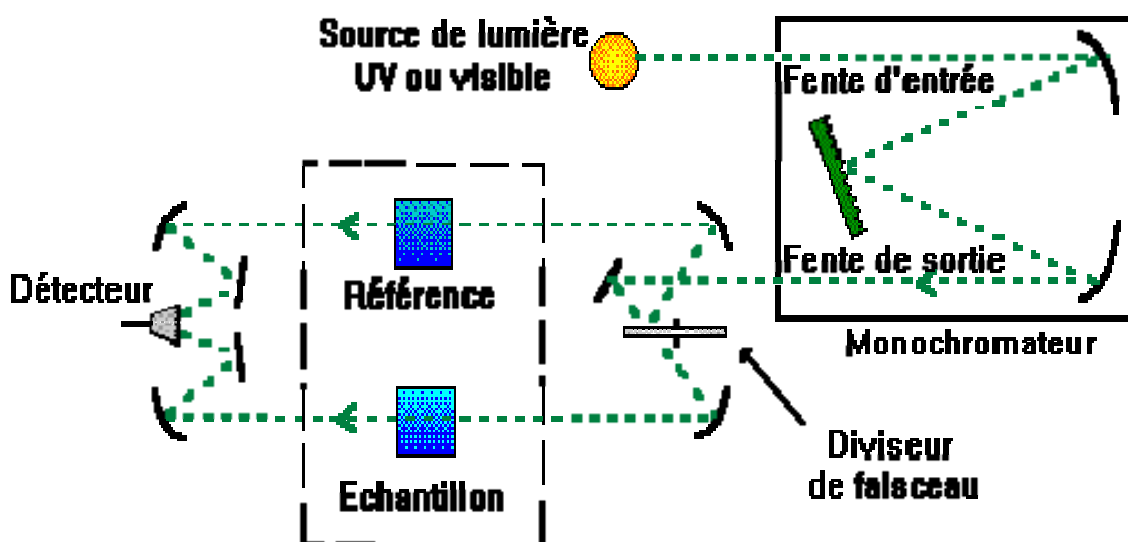


Figure.8: schéma représentatif d'un spectrophotomètre à double faisceau

La sphère d'intégration est l'accessoire indispensable aux mesures des propriétés optiques des matériaux. Il permet en effet de prendre en compte la totalité de la lumière transmise (ou réfléchi) de façon spéculaire ou de façon diffuse, les deux sont souvent présentés lorsqu'on a affaire à des matériaux semi transparents ou opaques. Cet accessoire se place au niveau du compartiment échantillon. Il est constitué de deux demi sphères jointes recouvertes intérieurement d'une couche très réfléchissante (excellente) (Ex : sulfate de Ba). Les détecteurs sont positionnés à l'intérieur de deux sphères de façon à ne jamais recevoir de lumière de façon directe.

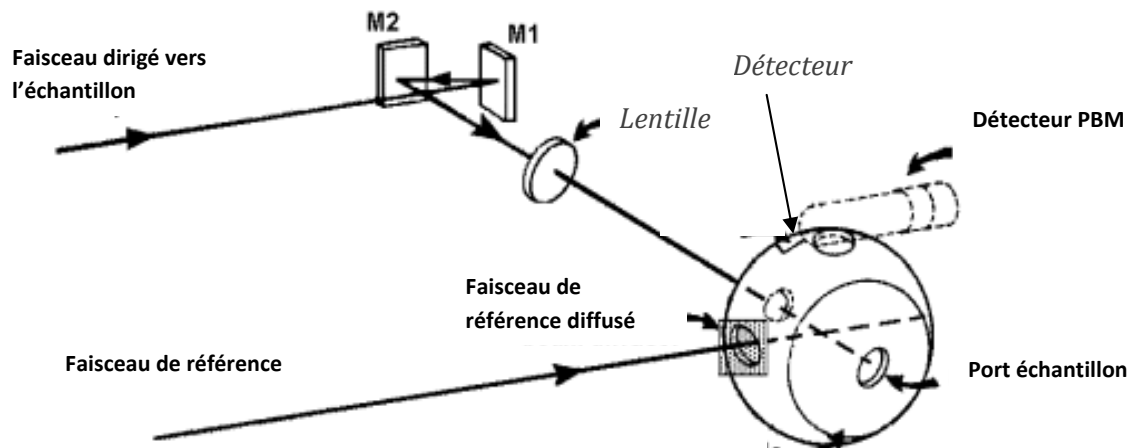


Figure.9: Les accessoires utilisés pour les mesures de réflexion.

2.10. Photoluminescence

a) Principe

La photoluminescence consiste à analyser la radiation optique émise par un semiconducteur en réponse à une excitation lumineuse qui met le système hors équilibre. La luminescence est donc un processus de recombinaison. L'intensité de la lumière émise est proportionnelle au taux de recombinaisons radiatives $U(x)$. A une distance x de la surface, $U(x)$ est de la forme:

$$U(x) \propto N_d(x) \delta_p(x)$$

Où $N_d(x)$ est la concentration en électrons à l'équilibre et $\delta_p(x)$ la concentration excédentaire en trous. $\delta_p(x)$ résulte de la différence entre les porteurs excédentaires photogénérés et ceux perdus par recombinaison simple dans le semiconducteur et à la surface.

La photoluminescence est un outil efficace pour étudier les différentes transitions optiques du matériau (bande à bande mais aussi avec les centres de recombinaison situés dans la bande interdite).

b) Dispositif expérimental de photoluminescence

Le montage expérimental de photoluminescence est représenté sur la figure.10. La source excitatrice est un laser d'ion Kr de puissance de 25 mW dont l'émission est

centrée sur la longueur d'onde $\lambda = 405 \text{ nm}$. Le faisceau incident passe par filtre Schott BG28 avant d'être dirigé directement sur l'échantillon qu'il illumine sur un diamètre de 3 mm. Le signal de photoluminescence est collecté par une première lentille ($\Phi 5 \text{ cm}$, $f = 10 \text{ cm}$), puis focalisé sur la fente d'entrée du spectromètre par une deuxième lentille ($\Phi 5 \text{ cm}$, $f = 20 \text{ cm}$). Entre les deux lentilles, un filtre Schott OG570 supprime la lumière bleue susceptible de provenir des réflexions sur l'échantillon. La largeur de la fente d'entrée du monochromateur (0,5 mm dans notre cas) fixe la résolution spectrale qui est de 5 nm.

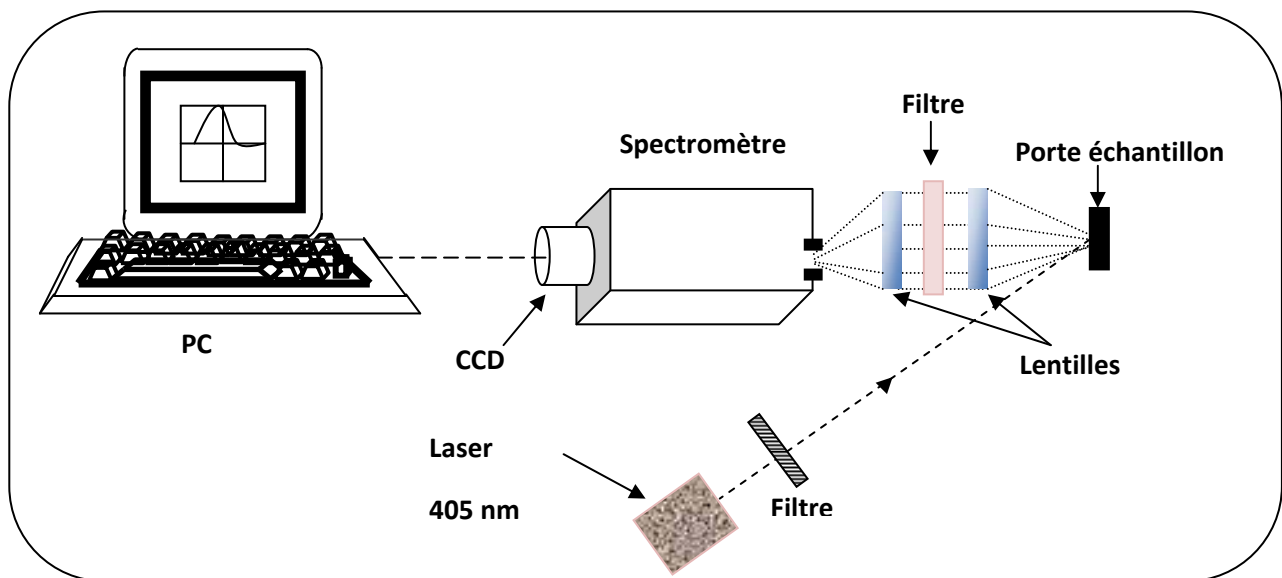


Figure.10 : Schéma du dispositif de photoluminescence

Le signal émis par l'échantillon est analysé par un spectromètre (275mm de focale, 150 traits/mm soit une résolution de 0,1 nm pour une ouverture de la fente de 10 μm). Le signal est ensuite refroidi CCD (1024 \times 256) pixels (OMA4 de EG&G). Les données sont transférées vers un micro-ordinateur, pour une acquisition instantanée du spectre de photoluminescence.

Tous les spectres de photoluminescence que nous avons relevés sont des spectres normalisés, c'est-à-dire que le spectre mesuré est corrigé par la fonction de réponse du système optique (spectromètre et système de détection). Ce dispositif de luminescence existe au niveau du laboratoire PMC de l'école polytechnique de Palaiseau (France).

Nous avons utilisé également le spectromètre de photoluminescence PERKIN-ELMER, ce dernier existe au niveau du laboratoire de photoluminescence situé au Centre nucléaire d'Alger (CRNA). Pour ce spectromètre, l'excitation est effectuée par une lampe à Xe (20 Kw/ 8 μ s) qui permet de travailler dans la région de longueurs d'onde de 200 à 800 nm.

RÉFÉRENCES

1. Canham, L. T., "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers" *Applied Physics Letter*, V. 57, (1990), 1046-1048.
2. Uhler, A., "Electrolytic Shaping of Germanium- and Silicon", *Bell System Technical Journal*, V.35, (1958), 333-347.
3. Turner, D. R., "Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solution", *Electrochemical Society*, V.105, (1958), 402-408.
4. Mosbach, M., Zimmermann, H., Laurell, T., Nilsson, J., Csoregi, E., Schuhmann, W., "Picodroplet-Deposition of Enzymes on Functionalized Self-Assembled Monolayers as a Basis for Miniaturized Multi-Sensor Structures", *Biosensors & Bioelectronics*, V.16, (2001), 827-837.
5. Sastry, M., Patil, V., Mayya, K.S., "Selective binding of divalent cations at the surface of self-assembled monolayers of an aromatic bifunctional molecule studied on a quartz crystal microbalance", *Physical Chemistry B*, V.101, n°7, (1997), 1167-1170.
6. Turyan, I., Mandler, D., " Self-assembled monolayers in electroanalytical chemistry- application of omega-mercaptopropionic acid monolayers for electrochemical determination of ultralow levels of cadmium(ii)", *Analytical Chemistry*, V.66, (1994), 58-63.
7. Mandler, D., Turyan, I., " Applications of self-assembled monolayers in electroanalytical chemistry", *Electroanalysis*, V.8, N°3, (1996), 207-213.
8. Silberzan, P., Leger, L., Ausserre, D., Benattar, J.J., "Silanation of silica surfaces - a new method of constructing pure or mixed monolayers", *Langmuir*, V. 7, n°8, (1991), 1647-1651
9. Wasserman, S.R., Tao, Y.-T, Whitesides, J.M., "structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrate", *Langmuir*, V.5, (1989), p.1074.
10. Le Grange, J.D., Markham, J.L., Kurjian, C.R., "Effects of surface hydration on the deposition of silane monolayers on silica", *Langmuir*, V.9, (1993), 1749-1753.
11. Maoz, R., Sagiv, J., "On the formation and structure of self-assembling monolayers , a comparative atr-wetability study of langmuir-blodgett and adsorbed films on flat substrates and glass microbeads" , *Colloid and Interface Science*, V.100, n°2, (1984), 465-496.
12. Gun, J., Sagiv, J., "On the formation and structure of self-assembling monolayers .3. time of formation, solvent retention, and release", *Colloid and Interface Science*, V.112, n°2, (1986), 457-472.

13. Gun, J., Iscovici, R., Sagiv, J., "On the formation and structure of self-assembling monolayers .2. a comparative-study of langmuir-blodgett and adsorbed films using ellipsometry and ir reflection absorption-spectroscopy", *Colloid and Interface Science*, V.101, n°1,(1984), 201-213.
14. S. Belhousse, R. Boukherroub, S. Szunerits, N. Gabouze, A.Keffous, S. Sam and A. Benaboura, "Electrochemical grafting of poly(3-hexylthiophene) on porous silicon for gas sensing† *Surface Interface Analysis*, V.42, (2010), 1041–1045.
15. Rannou, P., Nechtschein, M., "Ageing of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Kinetics of conductivity decay and lifespan", *Synthetic Metals*, V.101, n°1-3, (1999), p.474.
16. Dufour, B., Rannou, P., Djurado, D., Janeczek, H., Zagorska, M., de Geyer, A., Travers, J. P., Pron, A., "Low T-g, stretchable polyaniline of metallic-type conductivity: Role of dopant engineering in the control of polymer supramolecular organization and in the tuning of its properties", *Chemistry of Materials*, V.15, n°8 , (2003), 1587-1592.
17. MacDiarmid, A. G., Chiang, J. C., Richter, A. F., Somarisi, N. L. D., "Conducting Polymers: Special Applications", in L. Alcacer Edition, Reidel, Dordrecht, 105, (1984).
18. Urbach, B., Korbacov, N., Bar-david, Y., Yitzchaik, S., and Sa'ar, A.. "composite structures of porous silicon and polyaniline for optoelectronic application", *Physics state solid (c)*, V.4, n° 6, (2007), 1951-1955.
19. Mateeva, E., Parkhucic, V. P., Diaz Calleja, R., and Martinez-Duart, J. M., "Growth of polyaniline films on porous silicon layers", *Journal of luminescence*, V.57, (1993), 175-180.
20. Memming, R., and Schwandt,G., "Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions", *Surface Science*,V.4, (1965), 109-124.
21. Theunissen, M.J.J.,"Etch Channel Formation during Anodic Dissolution of N-Type Silicon in Aqueous Hydrofluoric Acid".*Electrochemical Society*;V.119,(1972),351-360.
22. Chazalviel, J.–N., et Ozanam, F.," A theory for resonant response of an electrochemical system: self oscillating domains, hidden oscillation, and synchronization impedance" *Electrochemical Society*,V.139,(1992),2501-2508.
23. Föll, H., Christopheren, M., Carstensen, J., Hasse, G.,"Formation and application of porous silicon", *Material Science and Engineering R*,V.39,(2002), 93-141.
24. Halimaoui, A., "Porous silicon material processing proprieties and applications". Winter school, les Houches, 8-12 February, (1996).
25. Cullis, A. G., Canham, L. T., and Callott,P. D. J., "The structural and luminescence properties of porous silicon", *Applied Physics*,V.82, (1997), 909-965.
26. Lehmann, V. and Gösele, U., "Porous silicon formation a quantum wire effect", *Applied Physics Letter*, V.58, (1991), 856-858.
27. Lehmann, V., Stengl, R., Luigart, A., "On the morphology and the electrochemical formationmechanism of mesoporous silicon",*Material Science and EngineeringB*, V.11.

(2000),69-70.

28. Lehmann, V., "The Physics of Macropore Formation in Low Doped n-Type Silicon", *Electrochemical Society*, V.140, n°10,(1993), 2836-2843.
29. Propst, E. K., and Kohl, "The electrochemical oxidation of silicon and formation of porous silicon in acetonitrile", *Electrochemical Society*, V.141, (1994),1006.
30. Wehrspohn, R. B., Chazalviel, J.-N., Ozanam, F., "Macropore formation in highly resistive p-type crystalline silicon", *Electrochemical Society*, V.145,(1998), 2958-2961.
31. Lehmann, V., Rönnebeck, S., "The Physics of Macropore Formation in Low-Doped p-Type Silicon", *Electrochemical Society*, 146,(1999), 2968-2975.
32. Föll, H., Christophersen, M., Carstensen, J., Hasse, G., "Formation and application of porous silicon", *Material Science and Engineering R*, V.1, 278-280, (2003).
33. Jakubowicz, J., "Nanoporous silicon fabricated at different illumination and electrochemical conditions", *Superlattice Microstructures*, V.41,(2007), 205-215.
34. Stewart, M.P., and Buriak, J. M., "Chemical and Biological Applications of Porous Silicon Technology", *Advanced Materials*, V.12, (2000), 859-869.
35. Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C. et MacDiarmid, A.G., "Electrical Conductivity in Doped. Polyacetylene", *Physical Review Letter*. V.39,(1977), 1098-1101.
36. Huang, W., Humphrey, B.D. et MacDiarmid, A.G., "Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes", *Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, V.82, (1986), 2385-2400.
37. Chiang, J.-C., et MacDiarmid, A.G., "Polyaniline-Protonic Acid Doping of the Emeraldine Form to the Metallic Regime", *Synthetic Metals*, V.13,(1986), 193-205.
38. Attias, A.J., "Polymères conjugués et polymères conducteurs électronique", *Techniques de l'ingénieur*, V.1, N°E 1862, (2002), E1862.1-E1862.20.
39. Joo, J., Oh, E.J., Min, G., MacDiarmid, A.G. et Epstein, A.J., "Evolution of the Conducting State of Polyaniline from Localized to Mesoscopic Metallic to Intrinsic Metallic regimes", *Synthetic Metals*, V.69,(1995), 251-254.
40. Jin, Z., Su, Y. et Duan, Y., "Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor", *Sensors and Actuators B*: V.72, (2001), 75-79.
41. Nicho, M.E., Trejo, M., Garcia-Valenzuela, A., Saniger, J.M., Palacios, J. et Hu, H., "Polyaniline nanocomposite coatings interrogated by a nulling optical-transmittance bridge for sensing low concentrations of ammonia gas", *Sensors and Actuators B*: V.76, (2001), 18-24.
42. Pron, A., Rannou, P., "Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors", *Progress in Polymer Science*, V.27, (2002),135-190.

43. Genoud, F., Guglielmi, M., Nechtschein, M., Genies, E., Salmon, M., "Electron-Spin-Resonance Study Of Electrochemical Doping In The Conducting Polymer Polypyrrole", *Physical Review Letter*, V.55, (1985), p.118.
44. Nechtschein, M., Devreux, F., Genoud, F., Vieil, E., Pernaut, J.M., Genies, E., "Polarons, Bipolarons and Charge Interactions In Polypyrrole—Physical And Electrochemical Approaches", *Synthetic Metals*, V.15, (1986), p.59
45. Runge, F.F., "Ueber einige Producte der Steinkohlen-distillation", *Poggendorfs Annalen der Physik und Chemie*, V.31, (1834), 513-524.
46. Syed, A.A. and Dinesan, M.K., "Polyaniline-A novel polymeric material", *Talanta*, V.38, n°8, (1991), 815-837.
47. Letheby, H., "On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline", *American Chemical Society*, V.15, (1862), 161-163.
48. Green, A.G., Woodhead, A.E., "Aniline-black and allied compounds: Part I", *American Chemical Society*, V.97, (1910), 2388-2403.
49. MacDiarmid, A.G., Chiang, J.C., Richter, A.F., et Epstein, A.J., "Polyaniline: A new concept in conducting polymers". *Synthetic Metals*, 18, (1987), 285-290.
50. Ray, A., Asturias, G.E., D.L. Kershner, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid et A.J. Epstein, "Polyaniline: Protonation/Deprotonation of Amine and Imine Sites", *Synthetic Metals*, 29, (1989), 141-150.
51. Hugot-Le Goff, A., et Bernard, M.C., "Protonation and oxidation processes in polyaniline thin films studied by optical multichannel analysis and in situ Raman spectroscopy", *Synthetic Metals*, V.60, (1993), 115-131.
52. Cao, Y., Smith, P., Heeger, A.J., "Counter-ion Induced Processibility of Conduction Polyaniline and of Conducting Polyblends of Polyaniline in Bulk Polymers", *Synthetic Metals*, V.48, (1992), 91-97.
53. Nicolas-Debarnot, D. and Poncin-Epaillard, F., "Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors", *Analytica Chimica Acta*, V.475, (2003), 1-15
54. Wu, A., Venancio, E.C., and MacDiarmid, A.G., " Polyaniline and polypyrrole oxygen reversible electrodes", *Synthetic Metals*, V.157, n°6-7, (2007), 303-310.
55. Yanoand, J., Yamasaki, S., "Three-Color Electrochromism of an Aramid Film Containing Polyaniline and Poly(o- Phenylenediamine)", *Synthetic Metals*, V.102, n°1-3, (1999), p.1157.
56. Kobayashi, T., Yoneyama, H., and Tamura, H., "Oxidative degradation pathway of polyaniline film electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, V.177, n°1-2, (1984), 293-297.

57. Kang, E. T., Neoh, K. G., Tan, T. C., Khor, S. H., and Tan, K. L., "Structural Studies of Poly(Para-Phenylethylenediamine) and Its Oxidation", *Macromolecules*, V.23,(1990), 2918-2926.
58. Asturias, G. E., MacDiarmid, A.G., "The Oxidation State of Emeraldine base", *Synthetic Metals*, 29, (1989), E157-E162.
59. Genoud, F., Kulszewicz-Bajer, I., Bedel, A., Oddou, J.L., Jeandey, C., and Pron, A., "Lewis Acid Doped Polyaniline. Part II: Spectroscopic Studies of Emeraldine Base and Emeraldine Hydrochloride Complexation with FeCl₃", *Chemical Materials*, 12, 744, (2000).
60. Kulszewicz-Bajer, I., Pron, A., Abramowicz, J., Jeandey, C., Oddou, J.-L., Sobczak, J.W., "Lewis Acid Doped Polyaniline: Preparation and Spectroscopic Characterization", *Chemical Materials*, V.11,(1999), p.552.
61. Chaudhuri, D., Kumar, A., Rudra, I., Sarma, D. D., "Synthesis and Spectroscopic Characterization of Highly Conducting BF₃-Doped Polyaniline", *Advanced Material*, V.13, (2001), p.1548.
62. Dimitriev, O.P., "Doping of polyaniline by transition metal salts: effect of metal cation on the film morphology", *Synthetic Metals*, V.142,(2004),299.
63. Bienkowski, K., "Polyaniline and its derivatives doped with lewis acids - Synthesis and spectroscopic properties", Thèse en co-tutelle entre Warsaw University of Technology et Joseph Fourier University-Grenoble I, (2006).
64. Chiang, J.C., MacDiarmid, A.G., "Polyaniline – protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime", *Synthetic Metals*, V.13, (1986),193-205.
65. MacDiarmid, A. G., Chiang, J. C., Halpern, M., Huang, W. S., Mu, S. L., Somasiri, N. L. D., "Polyaniline-interconversion of metallic and insulating forms", *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, V.121, (1985),173.
66. Rao, P.S., Subrahmanya, S., and Sathyanarayana, D.N., "Inverse Emulsion Polymerization: A New Route For the Synthesis of Conducting Polyaniline", *Synthetic Metals*, V.128, n°3,(2002), 311-316.
67. Liao, C., and Gu, M., "Electroless Deposition of Polyaniline Film via Autocatalytic Polymerization of Aniline", *Thin Solid Films*, V.408, n°1-2,(2002), 37-42.
68. Xu, P., Singh, A., and Kaplan, D., "Enzymatic catalysis in the synthesis of polyanilines and derivatives of polyanilines, in Enzyme-Catalyzed Synthesis of Polymers", *Synthesis of Polymers*, Springer-Verlag Berlin,(2006), 69-94
69. Kim, Y., Fukai, S., and Kobayashi, N., "Photopolymerization of aniline derivatives in solid state and its application", *Synthetic Metals*, V.119, n°1-3, (2001),337-338.
70. Mohilner, D.M., Adams, R.N., and Argersinger, W.J., "Investigation of the Kinetics and Mechanism of the Anodic Oxidation of Aniline in Aqueous Sulfuric Acid Solution at a Platinum Electrode", *American Chemical Society*, V.84, n°19, 3618-3622,(1962).

71. Cottevielle, D., Le Méhauté, A., Challioui, C., "Applications industrielles de lapolyaniline", chemical Physics,V.95,(1998), 1502.
72. Somasiri, N. L. D., MacDiarmid, A. G., "Polyaniline: characterization as a cathode active material in rechargeable batteries in aqueous electrolytes",Applied Electrochem, V.18, (1988), p.92.
73. Bai, H., Chen,Q., Li, C., Lu,C., Shi,G.,"Electrosynthesis of polypyrrole/sulfonatedpolyaniline composite films and their applications for ammonia gas sensing",Polymer, V.48, (2007), p.4015.
74. Irimia-Vladu,M., Fergus,J. W., "Suitability of emeraldine base polyaniline-PVAcomposite film for carbon dioxide sensing",Synthetic Metals,V.156, (2006), p.1401.
75. Dixit,V., Misra,S. C. K., Sharma,B. S., "Carbon monoxide sensitivity of vacuumdeposited polyaniline semiconducting thin films",Sensors and ActuatorsB, V.104, (2005), p.90.
76. Jain, S., Samui, A. B., Patri,M., Hande, V. R., Bhoraskar, S.V., "FEP/polyaniline basedmultilayered chlorine sensor",Sensors and Actuators B,V.106,(2005),p.609.
77. Ando, M., Swart, C., Pringsheim,E., Mirsky, V. M., Wolfbeis, O. S., "Optical ozonesensingproperties of poly (2-chloroaniline), poly (N-methylaniline) and polyaniline films",Sensor Actuator B,V.108,(2005), p.528.
78. Kim, J. S., Sohn,S. O., Huh, J. S., "Fabrication and sensing behavior of PVF2 coatedpolyaniline sensor for volatile organic compounds", Sensor Actuator B; V.108,(2005), p.409.
79. Hosseini, S. H., Entezami, A. A.,"Preparation and characterization of polyaniline blends with polyvinyl acetate, polystyrene and polyvinyl chloride for toxic gas sensors",PolymerAdvanced Technolgy,V.12,(2001),p.482.
80. Joshi, S. S., Lokhande, C. D., Han, S. H., "A room temperature liquefied petroleum gassensor based on all-electrodeposited n-CdSe/ppolyaniline junction",Sensors and ActuatorsB, V.123,(2007), p.240.
81. Zou, Y., Sun, L., Xu, F., "Prussian Blue electrodeposited on MWNTs-PANI hybrid composites for H₂O₂ detection",Talanta, V.72, (2007), p.437.
82. Nohria, R., Khillan, R. K., Su, Y., Dikshit, R., Lvov, Y., Varahramyan, K., "Humidity sensorbased on ultrathin polyaniline film deposited using layer-by-layer nano-assembly",Sensors andActuators B, 114,(2006),p.218.
83. Muthukumar, C., Kesarkar, S. D., Srivastava, D. N., "Conductometric mercury [II]; sensorbased on polyaniline-cryptand-222 hybrid", Electroanal Chemistry., V.602, (2007), p.172.
84. Talaie, A., Lee, J.H., Lee, Y. K., Jang, J., Romagnoli, J.A., Taguchi, T., Maeder, E., "Dynamic sensing using intelligent composite: an investigation to development of new pH

sensors and electrochromic devices”, *Thin Solid Films*, V.363,(2000), p.163

85. Arora, K., Sumana, G., Saxena, V., Gupta, R. K., Gupta, S. K., Yakhmi, J. V., Pandey, M. K., Chand, S., Malhotra, B. D., “Improved performance of polyaniline-uricase biosensor”, *Analytical Chimica Acta*, V.594,(2007), p.17.

86. Leng, J. M., McCall, R. P., Cromack, K. R., Ginder, J. M., Ye, H. J., Sun, Y., Manohar, S. K., MacDiarmid, A. G., Epstein, A. J., “Photoexcitations in pernigraniline: ring-torsional polarons and bond-order solitons”, *Physical Review Letter*, V.68,(1992), p.1184.

87. Coplin, K. A, Leng, J. M., Mccall, R. P., Epstein, A. J., Manohar, S. K., Sun, Y., MacDiarmid, A. G., “Photoexcitation spectroscopy: solutions in pernigraniline base”, *Synthetic Metals*, V.55, (1993), p.7.

88. Epstein, A.J., Blatchford, J.W., Kim, K., Lin, L.B., Gustafson, T.L., Coplin, K.A., MacDiarmid, A. G, ”Long lived neutral solitons in pernigraniline base”, *Molecular Crystal & Liquid crystals*, V.256, (1994),p.399.

89. Chen, W. C., Jenekhe, S. A., Meth, J. S., Vanherzeele, H., “Refractive index and nonlinear optical properties of polyaniline derivatives”, *Polymer Science Polymer Physics*, V.32, (2003), p.195.

90. Osaheni, J. A., Jenekhe, S. A., Vanherzeele, H., Meth, J. S., Sun, Y., MacDiarmid, A. G., “Nonlinear optical properties of polyanilines and derivatives”, *Physical Chemistry*, V.96,(1992),p.2830.

91. Bowman, D ., Mattes, B. R., “Conductive fibre prepared from ultra-high molecular weight polyaniline for smart fabric and interactive textile applications”, *Synthetic Metals*, V.154,(2005),p.29 .

92. Herod, T. E., Schlenoff, J. B., “Doping-induced strain in polyaniline: Stretchoelectrochemistry”, *Chemical Materials*, V.5, (1993),p.951.

93. Kaneto, K., Kaneko, M., Min, Y., MacDiarmid, A. G., “Artificial muscle: electromechanical actuators using polyaniline films”, *Synthetic Metals*, V.71,(1995),p.2211.

94. Geoffrey, B., Sinks, M., Mottaghitalab, V., Bahrami-Samani, M., Whitten, P. G., Wallace, G. G., “Carbon-Nanotubes-Reinforced Polyaniline Fibers for High-Strength Artificial Muscles”, *Advanced Materials*, V.18, (2006), p.637.

95. Rodrigues, M. A., De Paoli, M. A., Mastragostino, M., “Electrochromic properties of chemically prepared polyaniline”, *Electrochimica Acta*, V.36,(1991), p.2143.

96. Jelle, B. P., Hagen, G., Hesjevik, S. M., Odegard, R., “Transmission through an electrochromic window based on polyaniline, tungsten oxide and a solid polymer electrolyte”, *Material Science and Engineering. B*, V.13,(1992),p.239.

97. Jelle, B.P., Hagen, G., Sungle, S., Obegard, R., “Dynamic light modulation in an

electrochromic window consisting of polyaniline, tungsten oxide and a solid polymerelectrolyte”, *Synthetic Metals*, V.54, (1993), p.315.

98. Yuan, R., Liu, Y., Yuan, H., Wang, Y., Zheng, X., Xu, J., Shen, X., “Study of photoelectric characteristics of p-PAn/n-Si junction”, *Synthetic Metals*, V.57, (1993), p.4087.

99. Stakhira, P. Y., Vertsimaha, Y. I., Aksimentyeva, O. I., Cizh, B. R., Cherpak, V. V., “Hybrid solar cells based on dispersed InSe-polyaniline composites”, *Physical Chemistry Solid State*, V.6, (2005), p.96.

100. Liu, Z., Zhou, J., Xue, H., Shen, L., Zang, H., Chen, W., “Polyaniline/TiO₂ solar cells”, *Synthetic Metals*, V.156, (2006), p.721.

101. Xing, S., Zhao, C., Niu, L., Wu, Y., Wang, J., Wang, Z., “Diode-like behavior based on polyaniline and Pt”, *Solid-State Electron*, V.50, (2006), p.1629.

102. Zhao, C., Xing, S., Yu, Y., Zhang, W., Wang, C., “A novel all-plastic diode based on pure polyaniline material”, *Microelectronic Journal*, V.38, (2007), p.316.

103. Chen, S. A., Chuang, K. R., Chao, C. I., Lee, H. T., “White-light emission from electroluminescent diode with polyaniline as the emitting layer”, *Synthetic Metals*, V.82, (1996), p.207.

104. Gaponik, N. P., Talapina, D. V., Rogach, A. L., “A light-emitting device based on a CdTe nanocrystal/polyaniline composite”, *Physical Chemistry*, V.1, (1999), p.1787.

105. Stewart, M. P., Robins, E. G., Geders, T. W., Allen, M. J., Cheul Choi, H., Buriak, J. M., “Three methods for stabilization and functionalization of porous silicon surfaces via hydrosilylation and electrografting reactions”. *Physics state solid (a)*, V.182, (2000), 109-115.

106. (a) Mathewson, P. R., Finley, J. W., “biosensor design and application”, Eds.; ACS symposium series 511; American Chemical Society: Washington, DC, (1992). (b) Rogers, K. R., Mulchandani, A., Zhou, W., “biosensor and chemical sensor technology; process monitoring and control”; Eds.; ACS Symposium Series 613; American Chemical Society; Washington, DC, (1995).

107. Rich, R. L., Myszka, D. G. *Curr. Opin.* “Advances in surface plasmon resonance biosensor analysis”, *Biotechnology*, V.11, (2000), 54-61.

108. Liu, F.-Q., Wang, Z.-G., “Photoluminescence from Ge clusters embedded in porous silicon”, *Applied Physics*, V.83, n°6, (1998), 3435-3437.

109. Liu, F., Liao, L., Wang, G., Cheng, G., Bao, X., “Experimental Observation of Surface Modes of Quasifree Clusters”, *Physical Review Letter*, V.76, (1996), 604-607.

110. Halimaoui, A., Campidelli, Y., Badoz, P. A., Bensahel, D., “Covering and filling of porous silicon pores with Ge and Si using chemical vapor deposition”, *Journal of Applied Physics*; V.78, (1995), 3248-3430.

111. Zhang, L., Coffey, J. L., Xu, D., Pinizzotto, R. F., "Surface Modification of Porous Silicon and Its Impact on Electroluminescence", *Electrochemical Society*; V.143, (1996), 1390-1393.
112. Dong, Y., Bayliss, S. C., Parkinson, M., "Investigation of electroluminescence from Au/poly-4-dicyanomethylene-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene/porous Si/Si/Al light emitting diodes", *Applied Physics Letter*, V.72, (1998), 1344-1346.
113. Dattagupta, S. P., Fauchet, P. M., Chen, X.L., Jenekhe, S.A., "Fabrication and characterization of light emitting porous silicon and polymer nanocomposites", *Material Research Society Symposium Proceeding*, V.452, (1997), 473-478.
114. Dattagupta, S.P., Chen, X. L., Jenekhe, S.A., Fauchet, P. M., "Microhardness of porous silicon films and composites", *Solid State Communication*, V.101, (1997), 33-37.
115. Drott, J., Rosengren, L., Lindtröm, K., Laurell, T.; "Porous silicon as the carrier matrix in microstructured enzyme reactors yielding high enzyme activities", *Micromechanics and Microengineering*, V.7, n°1, (1997), 14-23.
116. Belogrokhov, A. I., Belogrokhova, L. I., Perez-Rodriguez, A., Morante, J. R., Gravirov, S., "Optical characterization of porous silicon embedded with CdSe nanoparticles", *Applied Physics Letter*; 73, (1998), 2766-2768.
117. Roger, J. A., Blanchin, M. G., Canut, B., Teodorescu, V. S., Letant, S., Vial, J. C., "Tin oxide growth in nanoporous silicon: an approach to an efficient solid state electrode", *Semiconductor Science and Technology*, V.14, n°11, (1999), L29-L32.
118. Fortas, G., Sam, S., Fekih, Z., Gabouze, N. "Electrodeposition of CoNiFe alloys on n-type silicon", *Material science forum*, Vol. 609, (2009), 207-212.
119. Lara, J. A., Kathirgamanathan, P., "White light electroluminescence from PSi devices capped with poly(thiophene) (s) as top contact" *Syntectic metals*, V. 110, (2000), 233-240.
120. AitAhmed, N., Fortas, G., Hammache, H., Sam, S., Keffous, A., Manseri, A., Guerbous, L., Gabouze, N., "Structural and morphological study of ZnO thin films electrodeposited on n-type silicon" *Applied Surface Science*, V.256, (2010), 7442-7445.
121. Le Floch, F.; Thuairé, A.; Bidan, G.; Simonato, J.-P., "The electrochemical signature of functionalized single-walled carbon nanotubes bearing electroactive groups", *Nanotechnology*, V.20, n°14, (2009), 145705.
122. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", 2nd Edition. Wiley & Sons, New York 2001.
123. Miomandre, F.; Sadki, S.; Audebert, P.; Méallet-Renault, R., "Electrochimie-Des concepts aux applications". Dunod, (2005), Paris.
124. Oh, E. J., Jang, K. S., MacDiarmid, A. G., "High molecular weight soluble Polypyrrole". *Synthetic Metals*, V.125, n°3, (2001), 267-272.

125. Wang, W.; Yu, D.; Tian, F., "Synthesis and characterization of a new polypyrrole based on N-vinyl pyrrole", *Synthetic Metals*, V.158, n°17-18, (2008), 717-721.
126. Ruiz, V., Colina, Á.; Heras, A.; López-Palacios, J., "Electropolymerization under potentiodynamic and potentiostatic conditions: Spectroelectrochemical study of the electro-synthesis of poly[4,4'-bis(2-methylbutylthio)-2,2'-bithiophene]". *Electrochimica Acta*, V.50, N°1, (2004), 59-67.
127. Vandesteeg, N. A., "Synthesis and characterization of conducting polymer Actuators". PhD Thesis (2007), Massachusetts Institute of Technology, USA.
128. Genies, E. M.; Bidan, G.; Diaz, A. F., "Spectroelectrochemical study of polypyrrole films", *Electroanal Chemistry*, V.149, n°1-2, (1983), 101-113.
129. Yagan, A.; Pekmez, N. Ö.; Yildiz, A., "Electrochemical synthesis of poly(N-methylaniline) on an iron electrode and its corrosion performance". *Electrochimica Acta* 2008, 53, n°16, 5242-5251.
130. Audebert, P.; Miomandre, F., "Electrochemistry of conducting polymers". In *Handbook of Conducting Polymers*, vol. 3, Skotheim, T.; Reynolds, J. R., Eds. CRC Press: Boca Raton, 2006.
131. Jiang, L., Glidle, A., Griffith, A., McNeil, C. J., Cooper, J. M., "Characterising the formation of a bioelectrochemical interface at a self-assembled monolayer using X-ray photoelectron spectroscopy", *Bioelectrochemical Bioenergy*, V.42, (1997), p.15
132. Stewart, M.P., Buriak, J.M., "New approaches toward the formation of silicon-carbon bonds on porous silicon", *Comments on inorganic chemistry*, V.23, n°3, (2002), 179-203.
133. Bessueille, F., Dugas, V., Vikulov, V., Cloarec, J. P., Souteyrand, E., Martin, J. R., *Biosensors and bioelectronics*, V.21, (2006), 1393-1402.
134. Petrova, E. A., Bogoslovskaya K.N., Balagurov L.A., Kochoradze G.I., "Room temperature oxidation of porous silicon in air", *Materials science and Engineering B*, SI, (2000), 152-156.
135. Imai, K., "A new dielectric isolation method using porous silicon" *Solid State Electronics*, V.24, n°2, (1981), 159-164.
136. Saghatelian, A., Buriak, J., Lin, V.S.Y., Ghadiri, M.R., "Transition metal mediated surface modification of porous silicon", *Tetrahedron*, V.57, n°24, (2001), 5131-5136.
137. Xu, S., Pan, C., Hu, L., Zhang, Y., Guo, Z., Li, X., Zou, H., "Enzymatic reaction of the immobilized enzyme on porous silicon studied by matrix-assisted laser desorption/ionization-time of flight-mass spectrometry", *Electrophoresis*, V.25, n°21-22, (2004), 3669-3676.
138. Karlsson L., M., Tengvall P., Lundström I., Arwin H., "Penetration and loading of human serum albumin in porous silicon layers with different pore sizes and thicknesses" *Journal of Colloid and Interface Science*, V.266, n°1, (2003), 40-47.

139. Yon, J.J., Barla, K., Herino, R., Bomchil, G., "The kinetics and mechanism of oxide layer formation from porous silicon formed on p-sisubstrates ", Japanese Journal, V.62, n°3, (1987),1042-1048.
140. Murali, V., Murarka P., "Kinetics of ultrathin SiO_2 growth", Journal of Applied Physics, V. 60, n°6,(1986), 2106-2114.
141. Debarge, L., Stoquert, J. P., Slaoui, A., Stalmans, L., Poortmans, J., "Rapid thermal oxidation of porous silicon for surface passivation", Materials Science in Semiconductor Processing, V.1, n°3-4 , (1998), 281-5.
142. Buriak, J. M., "Organometallic chemistry on silicon and germanium surfaces", Chemical Review., V. 102, n°5, (2002), 1271-1308.
143. Linford, M. R., Chidsey, C. E. D., "Alkyl monolayers covalently bonded to silicon surfaces" American Chemical Society., V.115, n°26,(1993),12631-12632.
144. Linford, M. R., Fenter, P., Eisenberger, P. M., Chidsey, C. E. D., "Alkyl Monolayers on Silicon prepared from 1-alkenes and Hydrogen-terminated Silicon", American Chemical Society., V.117, n°11, (1995),3145-3155.
145. Sieval, A. B., Demirel, A. L., Nissink, J. W. M., Linford, M. R., Maas, J. H. V. D., Jeu, W. H. D., Zuilhof, H., Sudhölter, E. J. R., "Highly stable Si-C linked functionalized monolayers on the silicon (100) surface", Langmuir, V.14, n°7,(1998), 1759.
146. Feng, W., Miller, B., "Self-assembly and characterization of fullerene monolayers on Si(100) surfaces ", Langmuir., V.15, n°9, (1999), 3152-6.
147. Bateman, J. E., Eagling, R. D., Worrall, D. R., Horrocks, B., Houlton, A., Alkylation of porous silicon by direct reaction with alkenes and alkynes "Angew. Chem.Int. Ed., V.37, n°19, (1998), 2683-268.
148. Boukherroub, R., Wayner, D. D. M., Lockwood, D. J., Canham, L. T., "Passivated luminescent porous silicon", Electrochemical Society, V.148, n°9, (2001), H91-H97.
149. Boukherroub, R., Wayner, D. D. M., Spoule, G. I., Lockwood, D. J., Canham, L. T., "Stability enhancement of partially-oxidized porous silicon nanostructures modified with ethyl undecylenate", Nano Letters., V.1, n°12, (2001), 713-717.
150. Cicero, R. L., Linford, M. R., Chidsey, C. E. D., "Photoreactivity of unsaturated compounds with hydrogen-terminated silicon (111)", Langmuir, V.16, n°13, (2000),5688-5695.
151. Stewart, M. P., Buriak, J. M., "Exciton-mediated hydrosilylation on photoluminescent nanocrystalline silicon", American Chemical Society ., V.123, n°32, (2001), 7821-7830.
152. Sun, Q.-Y., de Smet, L. C. P. M., van Lagen, B., Wright, A., Zuilhof, H., Sudhölter, E. J. R., "Covalently attached monolayers on hydrogen terminated Si(100): Extremely mild attachment by visible light", Angew. Chem. Int. Ed., V.43, n°11, (2004),1352-1355.

153. Boukherroub, R., Petit, A., Loupy, A., Chazalviel, J.-N., Ozanam, F., "Microwave-assisted chemical functionalization of hydrogen-terminated porous silicon surfaces", *J. Phys. Chem. B.*, V.107, n°48, (2003), 13459-13462.
154. Buriak, J. M., Stewart, M. P., Geders, T. W., Allen, M. J., Choi, H. C., Smith, J., Raftery, D., Canham, L. T., "Lewis acid mediated hydrosilylation on porous silicon surfaces", *American Chemical Society*, V.121, (1999), 11491-11502.
155. Buriak, J. M., Allen, M. J., "Lewis acid mediated functionalization of porous silicon with substituted alkenes and alkynes", *American Chemical Society*, V.120, n°6, (1998), 1339-1340.
156. Boukherroub, R., Morin, S., Bensebaa, F., Wayner, D. D., "New synthetic routes to alkyl monolayers on the Si(111) surface", *Langmuir*, V.15, n°11, (1999), 3831-3835.
157. Bansal, A., Li, X. L., Lauermann, I., Lewis, N. S., Yi, S. I., Weinberg, H. W., "Alkylation of Si surfaces using a two-step halogenation Grignard route", *American Chemical Society*, V.118, n°30, (1996), 7225-7226.
158. Teyssot, A., Fidélis, A., Fellah, S., Ozanam, F., Chazalviel, J.-N., *Electrochimica Acta*, "Anodic grafting of organic groups on the silicon surface", V.47, n°16, (2002), 2565-2571.
159. Vieillard, C., Warntjes, M., Ozanam, F., Chazalviel, J.-N., "Stabilization of the porous silicon surface by chemically grafted organic groups", *Electrochemical Society Proceeding*, (1996), 250-8.
160. Allongue, P., de Villeneuve, C. H., Pinson, J., Ozanam, F., Chazalviel, J.-N., Wallart, X., "Organic monolayers on Si(111) by electrochemical method", *Electrochim. Acta.*, V.43, n°19-20, (1998), 2791-2798.
161. Robins, E. G., Stewart, M. P., Buriak, J. M., "Anodic and cathodic electrografting of alkynes on porous silicon", *Chemical Communications*, n°24, (1999), 2479-2480.
162. Gurtner, C., Wun, A. W., Sailor, M. J., "Surface modification of porous silicon by electrochemical reduction of organo halides", *Angewandte Chemie-international edition*. V.38, n°13-14, (1999), 1966-1968.
163. Koch, F., Petrova-Koch, V., "Light from Si-nanoparticle systems - A comprehensive view", *Journal of non-crystal Solids*; V.198, (1996), 840-846.
164. Fauchet, P. M., "Photoluminescence and electroluminescence from porous silicon *Journal of Luminescence*. V.70, (1996), 294-309.
165. Harvey, J. F., Shen, H., Lux, R. A., Dutta, M., Pamulapati, J., Tsu, R., "Raman and optical characterization of porous silicon", *Materials Research Society Symposium Proceedings*; V.256, (1992), 175-178.
166. Fauchet, P. M., Ettergui, E., Raisanen, A., Brillson, L. J., Seiferth, F., Kurinec, S. K., Gao, Y., Peng, C., Tsybeskov, L., "Can oxidation and other treatments help us understand the nature of light-emitting porous silicon", *Materials Research Society Symposium Proceedings*; V.298, (1993), 271-276.

167. Halimaoui, A., Oules, C., Bomchil, G., Bsisey, A., Gaspard, F., Herino, R., Ligeon, M., Muller, F., "Electroluminescence in the visible range during anodic-oxidation of porous silicon films", *Applied Physics Letter*; V.59, n°3, (1991), 304-306.
168. Pickering, C., Beale, M. I. J., Robbins, D. J., Pearson, P. J., Greef, R., "Optical studies of the structure of porous silicon films formed in p-type degenerate and non-degenerate silicon" *J. Phys. C: Solid State Physics*, V.17, (1984), 6535-6552.
169. Vial, J. C., Bsiesy, A., Gaspard, F., Hérino, R., Ligeon, M., Müller, F., Romestain, R., Macfarlane, R. M., "Mechanisms of visible-light emission from electrooxidized porous silicon", *Physical Review B*, V.45, n°24, (1992), 14171-14176
170. Bsiesy, A., Müller, F., Mihalcescu, I., Ligeon, M., Gaspard, F., Hérino, R., Romestain, R., Vial, J.C., "Electrically-induced selective quenching of porous silicon photoluminescence" *Journal of Luminescence*, V.57, n°1-6, (1993), 29-32.
171. Bsiesy, A., Vial, J. C., "Voltage-tunable photo- and electroluminescence of porous silicon", *Journal of Luminescence*, V.70, (1996), 310-319.
172. Billat, S., "Electroluminescence of heavily doped p-type porous silicon under electrochemical oxidation in galvanostatic regime", *Electrochemical Society*, V.143, n°3, (1996), 1055-1061.
173. Calcott, P. D. J., Nash, K. J., Canham, L. T., Kane, M. J., Brmhead, D., "Identification of radiative transitions in highly porous silicon", *Journal of Physical Condensed Matter*, V.5, n°7 (1993), L91-L98.
174. Delerue, C., Allan, G., Lannoo, M., "Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon", *Physical Review B*, V.48, n°15, (1993), 11024-11036.
175. Proot, J. P., Delerue, C., Allan, G., "Electronic-structure and optical-properties of silicon crystallites - application to porous silicon", *Applied Physics Letter*, V.61, n°16, (1992), 1948-1950.
176. Zeman, J., Zigone, M., Rikken, G. L. J. A., Martinez, G., Hanfland, M., Häusermann, D., "The photoluminescence of porous silicon under high hydrostatic pressure - A key experiment to determine the photoluminescence origin", *Journal of luminescence*; V.72-74, (1997), 411-412.
177. Prokes, S. M., Glembocki, O.J., Bermudez, V. M., Kaplan, R., Friedersdorf, L. E., Searson, P. C., "SiH_x excitation - an alternate mechanism for porous Si photoluminescence" *Physical Review B*; V.45, n°23, (1992), 13788-13791.
178. Brandt, M. S., Fuchs, H. D., Stutzman, M., Weber, J., Cardona, M., "The origin of visible luminescence from porous silicon - a new interpretation", *Solid State Communication*; V.84, n°4, (1992), 307-312.
179. Kanemitsu, Y., Uto, H., Matsumoto, Y., Matsumoto, T., Futagi, T., Mimura, H., "Visible photoluminescence from oxidized Si nanometer-sized spheres - exciton confinement on a spherical-shell", *Physical Review B*, V.48, n°7, (1993), 4883-4886.

180. Ito, T., Ohta, T., Hiraki, A., "Light-emission from microcrystalline Si confined in SiO₂ matrix through partial oxidation of anodized porous silicon", *Japanese Journal Applied Physics Letter*, V.31, n°1A-B, (1992), L1-L3.
181. Sacilotti, M., Champagnon, B., Abraham, P., Monteil, Y., Bouix, J., "Properties of type-II interfaces in semiconductor heterojunctions, application to porous silicon", *Journal of Luminescence*, V.57, n°1-6, (1993), 33-37.
182. Prokes, S. M., "Surface and optical properties of porous silicon", *Materials Research*, V.11, n°2, (1996), 305-320.
183. Koch, F., Petrova-Koch, V., Muschik, T., *Journal of Luminescence*, "The luminescence of porous Si - the case for the surface-state mechanism", V.57, n°1-6, (1993), 271-281.
184. Shimizu-Iwayama, T., Kurumado, N., Hole, D. E., "Optical properties of silicon nanoclusters fabricated by ion implantation", *Journal of Applied Physics*; V.83, n°11, (1998), 6018-6020.
185. Wolkin, M. V., Jorne, J., Fauchet, P. M., "Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: The role of oxygen", *Physical Review Letter*, V.82, n°1, (1999), 197-200.
186. Vincent, G., Leblanc, F., Sagnes, I., Badoz, P. A., Halimaoui, A., "Investigation of optical-properties of freestanding porous silicon films by absorption and mirage effect", *Journal of Luminescence*, V.57, n°1-6, (1993), 217-221.
187. Kanemitsu, Y., "Efficient light emission from crystalline and amorphous silicon nanostructures", *Journal of Luminescence*, V.100, n°1-4, (2002), 209-217.
188. Salcedo, W. J., Fernandez, F. J. R., Galeazzo, E., Dantas Michel, O. S., "Structural Characterization of Photoluminescent Porous Silicon with FTIR Spectroscopy", *Brazilian journal of Physics*, V.27, (1997), 158-161.
189. Chazalviel, J.-N., Ozanam, F., In *EMIS Datarev. Ser. 18 (Properties of Porous Silicon)*, (1997).
190. Gupta, P., Colvin, V. B., George, S. M., *Physical Review B*, "Hydrogen desorption-kinetics from monohydride and dihydride species on silicon surfaces", V.37, n°14, (1988), 8234-8243.
191. Dietrich, R., Grobe, J., Feld, H., "In-situ FT-IR studies of porous silicon surface-reactions", *Journal of Molecular Structures*, V.349 (1995), 109-112
192. Sreejith, K., Pillai, C. G. S., "IR study on the effect of chloride ion on porous silicon", *Applied Surface Science*, V.252, n°4, (2006), 8399-8403.
193. DaFonseca, C., Ozanam, F., Chazalviel, J.-N., "In situ infrared characterisation of the interfacial oxide during the anodic dissolution of a silicon electrode in fluoride electrolytes", *Surface Science*, V.365, n°1, (1995), 1-14.

194. Clark, F. R. S., Moffatt, D. J., "Elimination of interference-fringes from infrared-spectra", *Applied Spectroscopy*, V.32, n°6, (1978), 547-549.
195. Theib, W., "Optical properties of porous silicon", *Surface Science Report*, V.29 (1997), 91-192.
196. Naar Nacéra, Thèse de doctorat de l'école militaire polytechnique «Contribution au Dopage de la Polyaniline par l'ATFA, l'ABS, l'ANDS et l'ADBT». (Mars 2011).
197. Stejskal, J., Gilbert, R.G., "Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report", *Pure Applied Chemistry*, V.74, n°5, (2002), 857-867.
198. Breitenbach, M., Heckner, K.H., "Electrochemical studies on formation and properties of polyaniline films on platinum and carbon electrodes", *Electroanalytical Chemistry*, V.43, n°2, (1973), 267-286.
199. (a) Zotti, G., Catarin, S., Comisso, N., J. *Electroanal Chemistry*, "Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline - the role of anions in the polymerization mechanism", V.239, N°1-2, (1988), 387-396. (b) Takakubo, M., "Molecular-orbital study of the initial reaction paths in the electrochemical polymerization of aniline", *Synthetic Metals*, V.33, n°1, (1989), 19-26.
200. Wei, Y., Jang, G. W., Chan, C. C., Hsueh, K.F., Hariharan, R., Patel, S. A., Whitecar, C. K., "Polymerization of aniline and alkyl ring-substituted anilines in the presence of aromatic additives", *Journal of Physical Chemistry*; V.94, n°19, (1990), 7716-7721.
201. Manohar, S. K., MacDiarmid, A. G., Epstein, A. J., "Polyaniline - pernigraniline, an isolable intermediate in the conventional chemical synthesis of emeraldine", *Synthetic Metals*, V.41, n°1-2, (1991), 711-714.
202. Tzou, K., Gregory, R. V., "Kinetic-study of the chemical polymerization of aniline in aqueous-solutions", *Synthetic Metals*, V.47, n°3, (1992), 267-277.
203. Ibrahim, M., Koglin, E., "Spectroscopic study of polyaniline emeraldine base: Modelling approach", *Acta Chimica Slovenica*, V.52, n°2, (2005), 159-163.
204. Pharhad Hussain, A. M., Kumar, A., "Electrochemical synthesis and characterization of chloride doped polyaniline", *Bulletin of Material Science*, V.26, n°3, (2003), 329-334.
205. Camilo, F. F., Farez, R., Bizeto, M. A., Correa, C. M., 11st International Conference on Advanced Materials, Rio de Janeiro Brazil, (2009).
206. Hubert Pages, « Optimisation des propriétés électro-optiques de polymères conducteurs pour des dispositifs électrochromes flexibles à signature infrarouge contrôlable ». thèse de doctorat, Université de Tours (2001).
207. Ernesto Rivera-Grirch, thèse de doctorat, université de Montréal (2001).
208. Yuan, G. L., Kuramoto, N and Su, S. J., "Template synthesis of polyaniline in the presence of phosphomannan", *Synthetic Metals*, V.129, (2002), 173-178.

209. Plesu, N., Iliu, G., Pascariu, A., and Vlase, G., "Preparation, degradation of polyaniline doped with organic phosphorus acids and corrosion essays of poly aniline-acrylic blends", *Synthetic Metals*, V.156, n°2-4, (2006), 230-238.
210. Shacklette, L.W., Wolf, J.F., Gould, S., Baughman, R.H., "Structure and properties of polyaniline as modeled by single-crystal oligomers", *Chemical Physics*, V.88, n°6,(1988), 3955-3961.
211. Ping, Z., Nauer, G.E., Neugebauer, H., Theiner, J., "In situ Fourier transform infrared attenuated total reflection (FTIR-ATR) spectroscopic investigations on the base-acid transitions of different forms of polyaniline. Base-acid transition in the leucoemeraldine form" *Journal of Electroanalytical Chemistry*, V.420, n°1-2, (1997), 301-306
212. Yen, W., Jang G. W., Hsueh, K. F., Scherr, E. M., MacDiarmid, A. G., Epstein, A., "Thermal transitions and mechanical-properties of films of chemically prepared polyaniline", *Polymer*, V.33, n°2,(1992), 314-322.
213. Palaniappan, S., Narayana, B. H., "Conducting polyaniline salts- thermogravimetric and differential thermal-analysis" *Thermochimica Acta*, V.237, n°1,(1994), 91-97
214. Wang, X. H., Geng, Y.H., Wang, X. L., Jing, X.B., Wang, F. S., "Thermal behaviors of intrinsic polyaniline and its derivatives", *Synthetic Metals*, V.69, n°1-3, (1995), 263-264.
215. Tsocheva, D., Zlatkov, T., Terlemezyan, L., "Thermoanalytical studies of polyaniline - 'Emeraldine base'", *Journal of Thermal Analysis*, V.53, n°3,(1998), 895-904.
216. Angelopoulos, M., Asturias, G. E., Ermer, S. P., Ray, E., Scherr E. M., Macdiarmid, A.G., Akhtar, M. A., Kiss, Z., Epstein, A., "Polyaniline - solutions, films and oxidation-state ", *Molecular Crystal liquid*, V.160, (1988), 151-163.
217. Han, C.C. , Shacklette, L. W., Eisenbaumer, R. L., *Symposium on Electrical Optical and magnetic Properties of organic Solid State Materials*, Boston, MA, Dec. 6 (1991).
218. Andreatta, A., Cao, Y., Chiang, J. C., Heeger, A. J., Smith, P., "Electrically-conductive fibers of polyaniline spun from solutions in concentrated sulfuric-acid", *Synthetic Metals*, V.26, n°4, (1988), 383-389.
219. Monkman, A.P., Adams, P., "Structural characterization of polyaniline free standing films", *Synthetic Metals*; V.41, n°3, (1991), 891-896.
220. Liao, Y. H, Kwei, T. K, Levon, K., "Investigation of the aggregation phenomenon of polyaniline in dilute-solutions", *Macromolecular Chemistry and Physics*, V.196,(1995), 3107-3116.
221. Tzou, K., Gregory, R. V., "Mechanically strong, flexible highly conducting polyaniline structures formed from polyaniline gels", *Synthetic Metals*, V.55, n°2-3, (1993). 983-988.

222. Faucheux, A., Gouget-Laemmel, A. C., Henry de Villeneuve, C., Boukherroub, R., Ozanam, F., Allongue, P., Chazalviel, J.-N. "Well-defined carboxyl-terminated alkyl monolayers grafted onto H-Si(111): Packing density from a combined AFM and quantitative IR study", *Langmuir*, V.22, n°1, (2006), 153-162.
223. Faucheux, A. "Nouvelles fonctionnalités de l'interface silicium/diélectrique pour lamicroélectronique", Thèse de doctorat : Ecole Polytechnique, France, (2005).
224. Fellah, S., Teyssot, A., Ozanam, F., Chazalviel, J.-N., Vigneron, J., Etcheberry, A., "Kinetics of electrochemical derivatization of the silicon surface by Grignards", *Langmuir*, V.18, n°15, (2002), 5851-5860.
225. Bocking, T., Kilian, K. A., Hanley, T., Ilyas, S., Gaus, K., Gal, M., Gooding, J. J., "Formation of tetra(ethylene oxide) terminated Si-C linked monolayers and their derivatization with glycine: An example of a generic strategy for the immobilization of biomolecules on silicon", *Langmuir*, V.21, n°23, (2005), 10522-10529.
226. Boukherroub, R., Wojtyk, J. T. C., Wayner, D. D., Lockwood, D. J., "Thermal hydrosilylation of undecylenic acid with porous silicon", *Electrochemical Society*, V.149, (2002), H59-H63.
227. Wojtyk, J. T. C., Morin, K. A., Boukherroub, R., Wayner, D. D. M. "Modification of porous silicon surfaces with activated ester monolayers", *Langmuir*, V.18, n°16, (2002), 6081-6087.
228. SAM Sabrina. Thèse de doctorat « Complexes bioinorganiques de silicium poreux fonctionnalisés avec des métaux de transition »
229. A. Moraillon, A. C. Gouget-Laemmel, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel. "Amidation of monolayers on silicon in physiological buffers: A quantitative IR study", *Journal of Physical Chemistry C*, V.112, (2008), 7158-7167.
230. Montalbetti, C. A. G. N., Falque, V., "Amide bond formation and peptide coupling", *Tetrahedron*. V.61, n°46, (2005), 10827-10852.
231. F. Luderer, U. Walschus., "Immobilization of oligonucleotides for biochemical sensing by self-assembled monolayers: Thiol-organic bonding on gold and silanization on silica surfaces", *Topics in Current Chemistry*, Vol. 260, (2005), 37-56.
232. Rusmini, F., Zhong, Z., Feijen, Z. "Protein Immobilization Strategies for Protein Biochips", *Biomacromolecules*, Vol. 8, n°6, (2007), 1775-1789.
233. Caruso, F., Rodda, E., Furlong, D. N., Niikura, K., Okahata, Y. "Quartz crystal microbalance study of DNA immobilization and hybridization for nucleic acid sensor development", *Analytical Chemistry*, Vol.69, n°11, (1997), 2043-2049.
234. Gao, H., Buchapudi, K. R., Harms-Smyth, A., Schulte, M. K., Xu, X., Ji, H.-F., "Improved surface modification approach for micromechanical biosensors", *Langmuir*, 2008, Vol. 24, 345-349.
235. Lahiri, J., Isaacs, L., Tien, J., Whitesides, G. M., "A strategy for the generation of surfaces presenting ligands for studies of binding based on an active ester as a

common reactive intermediate: A surface plasmon resonance study", *Analytical Chemistry*, Vol. 71, n°4, (1999), 777-790.

236. Gooding, J. J., Praig, V. G., Hall, E. A. H., "Platinum-catalyzed enzyme electrodes immobilized on gold using self-assembled layers", *Analytical chemistry*, Vol. 70, n°11, (1998), 2396-2402.

237. de Stefano, L., Rossi, M., Staiano, M., Mamone, G., Parracino, A., Rotiroti, L., Rendina, I., Rossi, M., D'Auria, S., "Glutamine-binding protein from *Escherichia coli* specifically binds a wheat gliadin peptide allowing the design of a new porous silicon-based optical biosensor", *Journal of Proteome Research*, V.5, (2006), 1241-1245.

238. Frey, B. L., Corn, R. M., "Covalent attachment and derivatization of poly(L-lysine) monolayers on gold surfaces as characterized by polarization-modulation FT-IR spectroscopy", *Analytical Chemistry*, V.68, (1996), 3187-3193.

239. Stratos, J. V., Wright, R. W., Swingle, D. M. "Enhancement by *n*-hydroxysulfosuccinimide of water-soluble carbodiimide-mediated coupling reactions" *Analytical Biochemistry*, Vol. 156, n°1, (1986), 220-222.

240. Hermanson, G. T., *Bioconjugate Techniques*. 2nd ed. Academic Press : San Diego, 2008.

241. Lucovsky, G. "Chemical effects on the frequencies of Si-H vibrations in amorphous solids", *Solid State Communication*, V.29, n°8, (1979), 571-576.

242. Ubara, H., Imura, T., Hiraki, A. "Formation of Si-H bonds on the surface of microcrystalline silicon covered with SiO₂ by HF treatment", *Solid State Communication*, V.50, n°7, (1984), 673-675.

243. Chazalviel, J.-N., Ozanam, F., *Properties of porous silicon* In *EMIS Datarev.*, Ser. 18; 64 Canham, L. T., Ed. The Institution of Electrical Engineers: London, (1997), 59-65.

244. Xiao, S.-J., Brunner, S., Wieland, M. "Reactions of surface amines with heterobifunctional cross-linkers bearing both succinimidyl ester and maleimide for grafting biomolecules", *Journal of Physical Chemistry B*, V.108, n°42, (2004), 16508-16517.

245. McKittrick, P. T., Katon, J. E. "Infrared and Raman group frequencies of cyclic imides", *Applied Spectroscopy*, V.44, n°5, (1990), 812-817.

246. Guo, D.-J., Xiao, S.-J., Xia, B., Wei, S., Pei, J., Pan, Y., You, X.-Z., Gu, Z.-Z., Lu, Z., "Reaction of porous silicon with both end-functionalized organic compounds bearing omega-bromo and omega-carboxy groups for immobilization of biomolecules", *Journal of Physical Chemistry B*, V.109, n°43, (2005), 20620-20628.

247. Yang, M., Teeuwen, R. L., Giesbers, M., Baggerman, J., Arafat, A., de Wolf, F. A., van Hest, J. C.M., Zuilhof, H., "One-step photochemical attachment of NHS-terminated monolayers onto silicon surfaces and subsequent functionalization", *Langmuir*, V.24, n°15, (2008), 7931-7938.

248. Sutar, D.S., Padma, N., Aswal, D.K., Deshpande, S.K., Gupta, S.K., Yakhmi, J.V., *Sensors and Actuators B* 128 (2007) 286–292
249. Hand, R. L., Nelson, R. F., *American chemical society*, V.96, (1974), p.850.
250. Shim, V. B., Won, M. S., Park, S. M., *Electrochemical Society*, V.137, (1990), p.538
251. Snauwaert, P., Lazzaroni, R., Verbist, J. and Gonbeau, D., *Springer Series in Solid State Sciences*, V.91, (1989), 301-304.
252. Cruz-Silva, R., et al. *Thin Solid Films* 516, (2008), 4793-4802.
253. Yassar, A., Roncali, J., Garnier, F., "Conductivity and conjugation length in poly(3-methylthiophene) thin-films", *Macromolecules*, V.22, n°2, (1989), 804-809.
254. Zhang, L., Shi, Z., Lang, Q., Pan, J., "Electrochemical synthesis of belt-like polyaniline network on p-phenylenediamine functionalized glassy carbon electrode and its use for the direct electrochemistry of horse heart cytochrome c", *Electrochimica Acta*, V.55, (2010), 641-647.
255. Samadi-Maybodi, A., Atashbozorg, E., "Quantitative and qualitative studies of silica in different rice samples grown in north of Iran using UV-vis, XRD and IR spectroscopy techniques", *Talanta*, V.70, n°4, (2006), 756-760.
256. Tomozawa, M., Hong, J. W., Ryu, S. R., "Infrared (IR) investigation of the structural changes of silica glasses with fictive temperature", *Non-Crystal Solids*, V.351, n°12-13, (2005), 1054-1060.
257. Beckmann, K. H., *Surface Science*. V.3, (1965), p.314
258. Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C., "Spectrometric Identification of Organic Compounds". 4th ed. New York: John Wiley and Sons, QD272.S6 S55 (1981).
259. Chiboub, N., Boukherroub, R., Gabouze, N., Moulay, S., Naar, N., Lamouri, S., Sam, S., "Covalent grafting of polyaniline onto aniline-terminated porous silicon", *Optical Materials*, V. 32, (2010), 748–752.
260. Chiboub, N., Boukherroub, R., Szunerits, S., Gabouze, N., Moulay, S., Sam, S., Chemical and electrochemical grafting of polyaniline on aniline-terminated porous Silicon, *Surface and Interface Analysis*, V.42, (2010), 1342–1346.
261. Li, Z. F., Kang, E.T., Neoh, K.G., Tan, K.L., "Effect of thermal processing conditions on the intrinsic oxidation states and mechanical properties of polyaniline films", *Synthetic Metals*, V.87, n°1, (1997), 45-52.
262. Yuet, J., Epstein, A.J., "XPS study of self-doped conducting polyaniline and parent systems", *Macromolecules*, V.24, n°15, (1991), 4441-4445.
263. Li, Z. F., Swihart, M. T., Ruckenstein, E., "Luminescent Silicon nanoparticles capped by conductive polyaniline through the self-assembly method", *Langmuir*; V.20 (2004), 1963-1971.

264. L. M. Santos, J. Ghilane, C. Fave, P-C. Lacaze, H. Randriamahazaka, L. M. Abrantes and J-C.Lacroix, "Electrografting Polyaniline on Carbon through the Electroreduction of Diazonium Salts and the Electrochemical Polymerization of Aniline", *Physical chemistry C*, V.112, n°41, (2008), 16103-16109.
265. Mahmoudi, Be., Gabouze, N., Guerbous, L., Haddadi, M., Cheraga, H., Beldjilali, K., "Photoluminescence response of gas sensor based on CH_x/porous silicon-effect of annealing treatment", *Material science and Engineering B*, V.138, (2007), 293-297.
266. Boukherroub, R., Morin, S., Wayner, D. D. M., Bensebaa, F., Sproule, G. I., Baribeau, J. M., "Ideal passivation of luminescent porous silicon by thermal, noncatalytic reaction with alkenes and aldehydes", *Chemistry of Materials*, V.13, n°6, (2001), 2002-2011.
267. Weng, Y. M., Fan, Z. N., Zong, X. F., "Luminescence studies on porous silicon", *Applied Physics Letters*, V.63, n°2, (1993), 168-170. 287. Komuro, S., Morikawa,
268. T., O'Keeffe, P., Aoyagi, Y., "Time-resolved photoluminescence of porous silicon under double-pulse excitation", *Non-crystalline solids*, V.198, (1996), 965-968.
269. Butturi, M. A., Carotta, M. C., Martinelli, G., Passari, L., Youssef, G. M., Chiorino, A., Ghiotti, G., "Effects of ageing on porous silicon photoluminescence: Correlation with FTIR and UV-Vis spectra", *Solid State Communications*, V.101, n°1, 11-16.
270. Vasquez, R. P., Fathauer, R. W., George, T., Ksendzov, A., Lin, T. L., "Electronic-structure of light-emitting porous Si", *Applied Physics Letters*, V.60, n°8, (1992), 1004-1006.
271. Dudel, F. P., Gole, J. L., "Stabilization of the photoluminescence from porous silicon: The competition between photoluminescence and dissolution", *Applied Physics*, V.82, n°1, (1997), 402-406.
272. Hérino, R., "Nanocomposite materials from porous silicon", *Material Science and Engineering B*, V.69-70, (2000), 70-76.
273. Xia, B., Xiao, S.-J., Wang, J., Guo, D.-J., "Stability improvement of porous silicon surface structures by grafting polydimethylsiloxane polymer monolayers", *Thin Solid Films*, V.474, (2005), 306-309.
274. Le Rendu, P., Nguyen, T. P., Cheah, K, Joubert, P., "Formation of nanosize poly (p-phenylene vinylene) in porous silicon substrate", *Materials Science & Engineering C- Biomimetic and Supramolecular*, V.23, n°6-8, (2003), 847-850.
275. Boukherroub, R., Wayner, D. D. M., Lockwood, D. J., "Photoluminescence stabilization of anodically-oxidized porous silicon layers by chemical functionalization", *Applied Physics Letters*, V.81, n°4, (2002), 601-603.
276. Parkhutik, V. P., Calleja, R. D., Matveeva, E. S., Martinezduart, J. M.,

"Luminescent structures of porous silicon capped by conductive polymers", *Synthetic Metals*, V.67, n°1-3, (1994), 111-114.

277. Gole, J. L., DeVincentis, J. A., Seals, L., "Chloride salt enhancement and stabilization of the photoluminescence from a porous silicon surface", *Physical Review B*, V.61, n°8, (2000), 5615-5631.

278. Gole, J. L., Dudel, F. P., Grantier, D., Dixon, D. A., "Origin of porous silicon photoluminescence: Evidence for a surface bound oxyhydride-like emitter", *Physical Review B*, V.56, n°4, 2137-2153.

279. Gole, J. L., Dixon, D. A., "Potential role of silanones in the photoluminescence-excitation, visible-photoluminescence-emission, and infrared spectra of porous silicon", *Physical Review B*, V.57, N°19, (1998), 12002-12016.

280. Gole, J. L., Dixon, D. A., "Suggested correlation between the visible photoluminescence and the Fourier transform infrared spectrum of a porous silicon surface", *Physical Chemistry B*, V.101, n°41, (1997), 8098-8102.

281. Dixon, D. A., Gole, J. L., "Time-dependent density functional theory predictions of the vertical excitation energies of silanones as models for the excitation process in porous silicon", *Physical Chemistry B*, V.109, n°31, (2005), 14830-14835.

282. Gole, J. L., Veje, E., Egeberg, R. G., da Silva, A. F., Pepe, I., Dixon, D. A., "Optical analysis of the light emission from porous silicon: A hybrid polyatom surface-coupled fluorophor", *Physical Chemistry B*, V.110, n°5, (2006), 2064-2073.

283. Mahmoudi, Be., Gabouze, N., Guerbous, L., Haddadi, M., Beldjilali, K., "long-time stabilization of porous silicon photoluminescence by surface modification", *Journal of luminescence*, V.127, (2007), 543-540.

284. Koch, F., Petrova-koch, V., Muschhik T., Nikolov, A., Gavrilenko, V., "Material Science and devices" édité par Fauchet, P. M., Tsai, C. C., Canham, L. T., Shimizu, I., Aoyagi, Y., (Material research Society, Pittsburg), (1992), 197.

285. Mihalcescu, I., Ligeon, M., Muller, F., Romestain, R., Vial, J. C., "Surface passivation - a critical parameter for the visible luminescence of electrooxidized porous silicon", *Luminescence*, V.57, n°1-6, (1993), 111-115.

286. Amrithesh, M., Aravind, S., Jayalekshmi, S., Jayasree, R. S., "Enhanced luminescence observed in polyaniline-polymethylmethacrylate composites", *Alloys and Compounds*, V.449, n°1-2, (2008), 176-179.

287. Shimano, J. Y., MacDiarmid, A. G., "Polyaniline, a dynamic block copolymer: key to attaining its intrinsic conductivity?", *Synthetic Metals*, V.123, n°2, (2001), 251-262.

288. Urbach, B., Korbakov, N., Bar-David, Y., Yitzchaik, S., Sa'ar, A., "Composite structures of polyaniline and mesoporous silicon: Electrochemistry, optical and

transport properties”, *Physical Chemistry C*, V.111, n°44, (2007), 16586-16592.

289. Urbach, B., Korbakov, N. Bar-david, Y., Yitzchaik, S., Sa'ar, A., “Composite structures of porous silicon and polyaniline for optoelectronic applications”, *Physica Status Solidi C - Current Topics in Solid State Physics*, V.4, n°6, (2007), 1951-1955.

290. Dimitrev Oleg, P., Pud Alexander, A., “Interaction of polyaniline with hydroxyl-ions in N-methylpyrrolidinone”, *Synthetic Metals*, V.161, n°17-18, (2011),1813-1819.

291. Yates, P., Ardao, M. I., Fieser, L. F., *American Chemical Society*, V.78, (1956), 650-652.