

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

THESE DE DOCTORAT (LMD)

En Chimie Industrielle

Spécialité : Génie Chimique

**MODIFICATION DE LA SURFACE DU SILICIUM POUR LA
REALISATION DE NANOSTRUCTURES DESTINEES A LA
DETECTION DE METAUX.**

Par

Mme Chafiaa YADDADEN

LE 25 JUIN 2019

Soutenue devant le Jury composé de :

A. AOUABED	Professeur, U. Blida 1	Président
N. SAOULA	Maitre de Recherche A HDR, CDTA	Examinatrice
O. CHEKNANE	Maitre de Conférences A, U. Blida1	Examineur
N. GABOUZE	Directeur de Recherche, CRTSE	Directeur de thèse
M.A BENAMAR	Professeur, U. de Blida1	Co-Directeur de Thèse

Blida, juin 2019

ملخص

عمليات الـ تقنيات السيليكون الـ نانووية ذات أهمية حاسمة لـالالكترونيات الدقيقة، فضلا عن التقنيات الجديدة في الـالكترونيات النانوية، وأجهزة الاستشعار الكيميائية، وأجهزة الاستشعار الكهروكيميائية، أجهزة الاستشعار وتخزين الطاقة. هذه التطبيقات تجعل من تصنيع شبكات السيليكون ذات البنية النانوية موضوعاً ساخناً يجتذب جهوداً ضخمة للبحث العلمي والأكاديمي. في هذا السياق، فإن ما يسمى بعملية "موازية"، والسماح للتصنيع في وقت واحد النانو الفردية بطريقة موضعية على مساحة واسعة، هي أكثر جاذبية للتقليل الوقت وتكلفة التصنيع. والهدف من هذا العمل هو تطوير عملية مبتكرة وطموحة لتصنيع أجهزة الاستشعار الكهروكيميائية على أساس السيليكون النانوية منخفضة التكلفة لكشف المعادن الثقيلة، مثل الزئبق والرصاص و... العمل المقدمة في هذه الأطروحة يتكون من دراسة وتطوير الأسلاك النانوية المسامية (PSiNWs) عن طريق حفر كيميائي وحيد الطبقة بمساعدة المعادن. في خطوة ثانية ، قمنا بتعديل سطح PSiNWs باستخدام تقنيات كيميائية سطحية راسخة ، واستخدمت في الكشف عن المعادن الثقيلة. في هذه الحالة ، تم توظيفها مع أحادي الطبقة من الجزيئات الكهربية عن طريق تطبيق الكيمياء السطحية Si-H و Si-OH. مساحة كبيرة من PSiNWs توقع الحصول على كثافة الشحنة أعلى بكثير للكشف عن الملوثات، التي يمكن أن تكون مفيدة جدا للكشف عن الزئبق المعدن الأكثر خطورة.

ABSTRACT

Silicon (Si) nanofabrication processes are of crucial importance for microelectronics, as well as for emerging technologies in nanoelectronics, chemical sensors, electrochemical sensors, biosensors and energy storage. These applications make the manufacture of nanostructured silicon networks a hot topic that attracts huge industrial and academic research efforts. In this context, the so-called "parallel" processes, allowing the simultaneous manufacture of individual nanostructures in a localized manner over a large area, are much more attractive for reducing the time and cost of manufacture. The aim of this work is to develop an innovative and ambitious process for the manufacture of electrochemical sensors based on low cost nanostructured silicon intended for the detection of heavy metals such as mercury, lead, etc. The work presented in this thesis consists of the study and development of porous silicon nanowires (PSiNWs) by single-step metal-assisted chemical etching. In a second step, we plan to modify the surface of PSiNWs using the well-established surface chemistry techniques, and to use them for the detection of heavy metals. In this case, they have been functionalized with a monolayer of electroactive molecules by applying the surface chemistry of Si-H and Si-OH. The large surface area of the PSiNWs predicts a significantly higher charge density for pollutant detection, which can be very beneficial for the detection of mercury, which is the most dangerous metal.

RESUME

Les procédés de nanofabrication du silicium (Si) sont d'une importance cruciale pour la microélectronique, ainsi que pour des technologies émergentes en nanoélectronique, capteur chimique, capteur électrochimique, biocapteurs et stockage d'énergie. Ces applications rendent la fabrication de réseaux de silicium nanostructuré un sujet très chaud qui attire d'immenses efforts de recherche industrielle et académique. Dans ce contexte, les processus dits « parallèles », permettant la fabrication simultanée de nanostructures individuelles de manière localisée sur une grande surface, sont beaucoup plus attrayants pour diminuer le temps et le coût de fabrication. Le but de ce travail est de développer un procédé innovant et ambitieux pour la fabrication de capteur électrochimique à base de silicium nanostructuré à faible coût destiné à la détection de métaux lourds comme le mercure, le plomb,... Le travail présenté dans cette thèse consiste en l'étude et l'élaboration de nanofils poreux de silicium (PSiNWs) par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape. Dans un second temps, nous avons modifié la surface de PSiNWS en utilisant des techniques de chimie de surface bien établie, et utilisé pour la détection de métaux lourds. Dans ce cas, ils ont été fonctionnalisés avec une monocouche de molécules électroactives en appliquant la chimie de surface du Si-H et Si-OH. La grande surface spécifique du PSiNWs prédit l'obtention d'une densité de charge considérablement plus élevée pour la détection de polluant, qui peut être très bénéfique pour la détection de mercure qui est le métal le plus dangereux.

DEDICACES

*A la mémoire de mon père **MOHAMED***

Qui restera dans mon coeur

à jamais

*A ma très chère Mère **FATMA***

*A mon Mari **AISSA***

A mes trois adorables enfants :

MARIA-HASSIBA, MOHAMED-ADEM ET SAMY

*A mes frères et soeurs ainsi que toute ma famille et belle
famille.*

A mes petits neveux et A mes très chères nièces.

Qu'ils trouvent ici toute ma

Reconnaissance pour leur soutien moral.

Je les remercie de tout mon coeur

REMERCIEMENTS

Je remercie le Bon Dieu le tout puissant de nous avoir éclairé de son savoir et de nous avoir guidé tout au long de ce modeste travail.

Je tiens à présenter mes vifs remerciements à :

Monsieur **Noureddine GABOUZE**, Directeur de Recherche au CRTSE, d'avoir accepté la direction de cette thèse, et pour m'avoir guidé tout au long de ce travail. Sans son précieux appui, sa disponibilité, ce travail n'aurait pas pu être réalisé. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude. Je suis sincèrement reconnaissante pour ses remarques pertinentes et surtout pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Monsieur **Mohamed Amine BENAMAR**, Professeur à l'Université Saad Dahlab, Blida1, d'avoir accepté de diriger en codirection cette thèse. Ses conseils, son aide, ses encouragements, sa disponibilité et son expertise m'ont été très précieux, je lui dis merci beaucoup.

Je tiens à remercier Mme **Nadia SAOULA**, Maitre de Recherche A Habilité du Centre de Recherche en Technologies Avancées (CDTA), et Mr **Omar CHEKNANE**, Maitre de Conférences A, à l'Université Saad Dahlab. Blida1 d'avoir accepté d'évaluer les travaux de thèse.

Je remercie Mr **Ali AOUABED**, Professeur à l'Université Saad Dahlab, Blida1 d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je remercie aussi Mr **Abdelhak BENKRID**, Directeur du Centre de Recherche en Technologies des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE, de m'avoir facilité les tâches afin d'asseoir l'objectif de cette étude, qu'il trouve ici toute ma reconnaissance et je le remercie beaucoup.

Un merci spécial à Mme **Sabrina SAM**, Directrice de Recherche Habilité au CRTSE pour ses conseils d'expérimentatrices, et ses compétences scientifiques

qu'elle a su me faire partager durant les manip effectuées, sans oublier sa gentillesse et ses encouragements. Tu as une façon remarquable pour expliquer.

J'adresse mes remerciements à tous mes collègues de la Division Couches Surfaces et Interfaces (CMSI), Madame **Karima BELDJILALI**, Madame **Fatma Zohra TIGHILT**, Madame **Samia BELHOUSSE**, Madame **Malika BEROUAKEN**, Mme **Maha AYAT**, Madame **Samira KACI**, Madame **Kahina LASMI**, Madame **Katia CHEBOUT**, Mademoiselle **Sabrina BELAID**, Mme **Karima BELFADHEL**, Mme **Soraya BOUAACHMA**.

Je remercie particulièrement, **Hamid MENARI**, **Abdelhak CHERIET**, **Hocine CHERAGA**, pour leur aide technique et leurs disponibilités.

Je voudrais aussi exprimer mes remerciements à Monsieur **Amar MANSERI** de CRTSE pour les analyses au MEB et ses précieuses explications.

J'adresse aussi mes remerciements à toutes les personnes, secrétaires, techniciens, ingénieurs, chercheurs du CRTSE qui a contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

A ma **mère**, mon mari **Aïssa KEFFOUS**, je vous remercie profondément pour votre soutien inestimable, votre confiance en moi et vos prières. Vous êtes si précieux pour moi que je ne saurai jamais assez vous remercier de ce que vous avez fait pour moi.

TABLE DES MATIERES

ملخص

ABSTRACT

RESUME

DEDICACES

REMERCIEMENTS

INTRODUCTION GENERALE	17
Chapitre 1.....	20
ETAT DE L'ART SUR LE SILICIUM ET SILICIUM NANOSTRUCTURÉ	20
1.1 Introduction	20
1.2 Définition d'un semi-conducteur	21
1.3 Le silicium : matériau de base.....	22
1.4 Classification des nanomatériaux	24
1.5 Fabrication des nanostructures de silicium	26
1.5.1 Approche « bottom-up »	26
1.5.2 Approche « top-down »	28
1.6 Historique des nanofils poreux de silicium (PSiNWS).....	35
1.6.1 Propriétés des nanofils poreux de silicium PSiNWS	35
1.6.2 Gravure Chimique Assistée par Métal	37
1.6.3 Oxydation des nanofils poreux de silicium.....	39
1.6.4 Mécanismes de la gravure chimique	40
1.7 Application des nanofils poreux de silicium (PSiNWS)	44
1.7.1 Stockage d'énergie.....	44
1.7.2 La photocatalyse	44
1.7.3 Batterie au lithium.....	45
1.7.4 Capteurs.....	46
1.8 Chimie de surface	48
1.9 Conclusion	49

Chapitre 2.....	50
ELABORATION ET CARACTERISATION DES NANOFILS POREUX DE SILICIUM.....	50
2.1 Introduction	50
2.2 Techniques d'élaboration	50
2.2.1 Elaboration de nanofils poreux de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape.....	50
2.2.2 Conditions de formation	51
2.2.3 Nature et préparation des échantillons de silicium.....	52
2.2.4 Nettoyage standard.....	52
2.3 Détermination de la surface spécifique de substrat.....	53
2.4 Caractérisation des nanofils poreux de silicium.....	55
2.4.1 Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	55
2.4.3 Caractérisation par Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode ATR.....	62
2.4.4 Angle de contact	63
2.4.5 Caractérisation par spectroscopie de photons X (XPS)	64
2.5 Caractérisation des nanofils poreux de silicium oxydées	65
2.5.1 Oxydation chimique par solution piranha	65
2.5.2 Caractérisation par Angle de contact	66
2.5.3 Caractérisation par XPS.....	67
2.6 Conclusion	67
Chapitre 3	69
FONCTIONNALISATION – CHIMIE DE SURFACE DES NANOFILS DE SILICIUM POREUX	69
3.1 Introduction	69
3.2 Greffage covalent par voie organique	70
3.3 Hydrosilylation thermique par acide undécylénique	74
3.3.1 Procédure expérimentale	75
3.3.2 Caractérisation par angle de contact du P <i>Si</i> NWs-COOH.....	76
3.3.3 Caractérisation de surface P <i>Si</i> NWs-COOH par XPS.....	77

3.3.4	Silanisation par APTES	78
3.3.5	Procédure expérimentale	79
3.3.6	Caractérisation par angle de contact du PSiNWs-APTES.....	80
3.3.7	Caractérisation de surface de PSiNWs-APTES par XPS	80
3.4	Activation des terminaisons acides par NHS/EDC.....	81
3.4.1	Mécanisme réactionnel.....	82
3.4.2	Procédure expérimentale	84
3.4.3	Caractérisation par angle de contact.....	85
3.4.4	Caractérisation par XPS.....	85
3.5	Immobilisation de peptide sur les surfaces activée (Amidation).....	86
3.5.1	Les acides aminés.....	86
3.5.2	Accrochage du peptide Gly-Gly-Glycine.....	88
3.5.3	Caractérisation par angle de contact.....	89
3.5.4	Caractérisation par XPS	89
3.6	Immobilisation de peptide sur PSiNWs silanisé par APTES	90
3.6.1	Procédure expérimentale	91
3.6.2	Caractérisation par angle de contact.....	92
3.6.2	Caractérisation par XPS	92
3.7	Conclusion	93
CHAPITRE 4.....		95
APPLICATION DES SURFACES MODIFIEES DE PSINWS PAR LA TRIGLYCINE A LA DETECTION ELECTROCHIMIQUE DU MERCURE		95
4.1	Introduction	95
4.2	Généralités sur le mercure.....	95
4.2.1	Propriétés chimiques du mercure	96
4.3	Généralité sur la complexation des ions métalliques par les peptides	98
4.4	La voltampérométrie cyclique à variation linéaire de potentiel	99
4.4.1	Mécanisme d'une Réaction électrochimique	100
4.4.2	Espèces redox en solution	101

4.4.3	Voltampérométrie d'espèces redox greffées en surface.....	102
4.5	Comportement électrochimique du complexe Hg-(Gly-Gly-Glycine) en solution	104
4.6	Comportement électrochimique des surfaces modifiées.....	107
4.6.1	Accumulation du mercure par complexation.....	107
4.6.2	Voltampérométrie cyclique des surfaces PSiNWS-COOH	108
4.7	Caractérisation des électrodes modifiées après détection électrochimique ..	119
4.7.1	Caractérisation par DRX des deux surfaces	119
4.7.2	Caractérisation par MEB des surfaces Hg-PSiNWs-COOH et Hg-PSiNWs-NH2	121
4.8	Conclusion	122
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	123

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1.	Structure cristalline du silicium. Le paramètre de maille est $a = 0,543$ nm.....	22
Figure 1.2.	Représentation schématique des structures (a) cristalline, (b) Polycristalline, et (c) amorphe dans un matériau.....	23
Figure 1.3.	Différentes classes de nanomatériaux en fonction de leur Dimensionnalité.....	26
Figure 1.4.	Croissance de nanofils de silicium à l'aide de différentes techniques: (a) Dépôt chimique en phase vapeur, (b) Recuit sous atmosphère réactive, (c) Evaporation de SiO, (d) Épitaxie par faisceau moléculaire, (e) Ablation laser, (f) Techniques basées sur des solutions.....	27
Figure 1.5.	Microstructures de silicium préparée par RIE.....	29
Figure 1.6.	Schéma du processus cyclique de Bosch dans le DRIE: (a) la surface de silicone avec un masque photorésistant, (b) gravure SF ₆ avec bombardement anisotrope, (c) dépôt de polymère avec C ₄ F ₈ , (d) gravure de SF ₆ et dépôt de polymère répété en fonction du nombre total de cycles de gravure.....	30
Figure 1.7.	Images MEB de nanostructures de silicium de formes différentes: un profil de pointe pointu (a) , des profils de parois latérales rentrants (b) , des profils de parois latérales coniques positivement (c) et une structure de nanopost (d) . Toutes les surfaces sont obtenues par le contrôle de l'effet de scalloping.....	30
Figure 1.8.	Profil obtenu après gravure isotrope du silicium.....	31
Figure 1.9.	Profils obtenus après gravure anisotrope du silicium.....	31
Figure 1.10.	Mécanisme de dissolution du silicium dans le HF selon Lehmann et Gösele.....	33
Figure 1.11.	Images MEB des pores formés à différentes densités de courant, vue en coupe (a, d) et vue en plan (e, h)	33

Figure 1.12. Spectre de photoluminescence de nanofils de silicium poreux synthétisés à partir de (a) 0,005 Ωcm de type-p Si (100); (b) une plaquette de Si (100) de 0,008-0,02 Ωcm de type-n; et (c) une plaquette de Si (100) de 1 à 10 Ωcm de type-n. (d) Chevauchement entre l'image de photoluminescence confocale et l'image de microscopie électronique pour l'échantillon de (a) . (e) Chevauchement entre l'image de photoluminescence confocale et l'image de microscopie optique pour l'échantillon en (b)	36
Figure 1.13. (a) SEM image de n^+ -PSiNWs. (b-c-d) Images MEB à fort grossissement de PSiNWs.....	39
Figure 1.14. Mécanisme de la méthode MACE pour la gravure du silicium dans l' AgNO_3/HF	41
Figure 1.15. Schématique du processus de formation des PSiNWs par la méthode MACE dans le système $\text{HF} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{AgNO}_3$	43
Figure 1.16. (a) Image TEM d'un nanofil de silicium poreux. (b) Image TEM du catalyseur NPpT-pSiNWs. (c) dégradation de IC catalysée par les nanofils de silicium poreux et les nanofils de silicium poreux chargés de Pt. La concentration de tous les catalyseurs a été fixée à 0,3 mg ml^{-1} . (d) la dégradation du 4-nitrophénol catalysée par les nanofils de silicium poreux et les nanofils de silicium poreux chargés de NPpTv.....	45
Figure 1.17. (a) Illustration schématique du réseau de nanofils de silicium poreux en tant que dispositif de détection de gaz. (b) et (c) Réponse dynamique de la résistance électrique des capteurs de gaz de nanofils de silicium poreux à NO dans l'air sec à température ambiante.....	47
Figure 2.1. Système utilisé pour l'élaboration des nanofils poreux de silicium par gravure chimique.....	51
Figure 2.2. Analyse d'isotherme d'adsorption-désorption d'azote de nanofils poreux obtenus à partir d'une plaquette de 0.01 $\Omega \cdot \text{cm}$ avec différentes durées de réaction.....	56
Figure 2.3. Images MEB de PSiNWs: (a) vue en surface, (b) vue en clivage, (c) Images MEB des nanofils seuls en suspension.....	57

Figure 2.4.	Présente des images MEB (vues en surface et en clivage) de surfaces PSiNWs fabriquées à partir de silicium type n, orientation (100) à 50 °C en utilisant une solution aqueuse à 20% HF (48%) / 10% AgNO ₃ (1N) / 10% H ₂ O ₂ (30%) pour différents temps de gravure (10, 20, et 30 min).....	59
Figure 2.5.	Montre des images MEB de surfaces de substrat de PSiNWs synthétisées à partir de Si (100) de type n en utilisant différentes concentrations de H ₂ O ₂ (5, 10, et 20%) tout en maintenant la concentration constante en 10% AgNO ₃ (1N) / 20% HF (48%) à 50 °C pendant 20 min.....	60
Figure 2.6.	Topographie AFM d'une surface de deux échantillons de PSiNWs élaborés à a) t1= 20 min, b) et t2= 30 min.....	62
Figure 2.7.	Spectre FTIR en géométrie ATR en transmission de substrat de nanofils de silicium poreux : (a) silicium référence type n, (b) après le processus de gravure dans une solution de HF / AgNO ₃ / H ₂ O ₂ pendant 10 min à 50 °C et (c) après le processus de gravure dans la même solution pendant 20 min à 50 °C.....	64
Figure 2.8.	Photographie d'une goutte d'eau (3µL) déposée à la surface du PSiNWs.....	64
Figure 2.9.	Spectre XPS dans la zone (97-107 eV): a) d'une surface de silicium massif, b) d'une surface de nanofils de silicium poreux.....	66
Figure 2.10.	Photographie d'une goutte d'eau (3µL) déposée à la surface du PSiNWs oxydé.....	67
Figure 2.11.	Spectre XPS dans la zone (95-110 eV) d'une surface de nanofils de silicium poreux oxydé.....	68
Figure 3.1.	Préparation des monocouches auto-assemblées(SAM) Sur les nanofils poreux de silicium.....	72
Figure 3.2.	Réactions mises en jeu lors de la silanisation.....	72
Figure 3.3.	Agents de silanisation majeurs dans l'immobilisation des biorécepteur , a) 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), b) 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTMS), c) 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GOPS), d) 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTS).....	73

Figure 3.4.	Schéma de la réaction d'hydrosilylation d'acide undécylénique à la surface de PSiNWs.....	75
Figure 3.5.	Schéma du Schlenk utilisé pour le barbotage d'argon.....	76
Figure 3.6.	a) Photographie du protocole expérimentale de greffages thermiques. b) Montage utilisé pour le greffage thermique de l'acide undécylénique.....	76
Figure 3.7.	Photographie de 3 μ L d'une goutte d'eau déposée sur la surface du PSiNWs-COOH.....	77
Figure 3.8.	a) Spectre XPS d'une surface de nanofils poreux de silicium (PSiNWs) fonctionnalisé avec l'acide undécylénique, b) Spectre XPS à haute résolution dans la zone C1s de PSiNWs après greffage d'acide undécylénique.....	78
Figure 3.9.	3-aminopropyltriéthoxysilane.....	79
Figure 3.10.	Schéma de la réaction d'oxydation de PSiNWs avec le piranha et le greffage de l'APTES sur PSiNWs oxydé.....	81
Figure 3.11.	Photographie de 3 μ L d'une goutte d'eau déposée sur la surface du PSiNWs après greffage d'APTES.....	81
Figure 3.12.	Spectre XPS, a) d'une surface des nanofils poreux de silicium après silanisation PSiNWs-APTES. b) Spectre XPS à haute résolution dans la zone C1s d'une surface de PSiNWs-APTES après la raie C 1s (APTES).....	82
Figure 3.13.	Activation chimique de la fonction acide avec NHS/EDC.....	83
Figure 3.14.	Mécanismes réactionnels permettant le couplage d'une amine sur l'acide carboxylique.....	84
Figure 3.15.	Montage utilisé pour l'activation.....	86
Figure 3.16.	Photographie de d'une goutte d'eau (3 μ L) déposée sur la surface de PSiNWs-COONHS.....	86
Figure 3.17.	Spectre XPS à haute résolution dans la zone C1s d'une surface de silicium poreux après activation des terminaisons acides dans EDC/NHS.....	87
Figure 3.18.	Structure des acides L- α -aminés.....	88
Figure 3.19.	Structure de Glycyl-Glycyl-Glycine (Triglycine).....	89

- Figure 3.20.** Schéma de la réaction d'amidation de la surface activée PSiNWs-COONH₂ avec le peptide Gly-Gly-Glycine.....89
- Figure 3.21.** Photographie de d'une goutte d'eau (3μL) déposée sur la surface de PSiNWs-CO Triglycine.....90
- Figure 3.22.** Spectre XPS C1s de la surface de nanofils poreux de silicium après amidation par la triglycine avec déconvolution.....91
- Figure 3.23.** Schéma de la réaction d'immobilisation de la surface silanisé PSiNWs-APTES avec le peptide Gly-Gly-Glycine.....92
- Figure 3.24.** Photographie de d'une goutte d'eau (3 μL) déposée sur la surface de PSiNWs-NH-Triglycine.....93
- Figure 3.25.** Spectre XPS à haute résolution dans la zone N1s d'une surface de PSiNWs-NH₂ après amidation Gly-Gly-Glycine dans PBS.....94
- Figure 4.1.** Profil de potentiel appliqué en fonction du temps.
- Figure 4.2.** Exemple de diagramme voltampérométrie cyclique.
- Figure 4.3.** Voltampérogramme cyclique d'une espèce Ox adsorbée à la surface de l'électrode.
- Figure 4.4** a) Voltampérogramme cyclique d'une solution PBS à pH = 6.8. v = 50 mV/s. b) Voltampérogramme cyclique d'une solution de Gly-Gly-Glycine (10⁻³ M) dans PBS à pH = 6.8. v = 50 mV/s.
- Figure 4.5.** Voltampérogramme cyclique d'une solution de HgCl₂ (10⁻³ M) dans PBS à pH = 6.8 : a) en absence de Gly-Gly-Glycine, b) en présence de Gly-Gly-Glycine (10⁻³ M). V = 50 mV/s.
- Figure 4.6.** Schéma de la complexation des ions mercurique sur les surface modifiées PSiNWS-COOH.
- Figure 4.7** Schéma de la complexation des ions mercurique sur les surface modifiées PSiNWS-NH₂
- Figure 4.8** Voltampérogramme cyclique de la surface de PSiNWs-COOH fonctionnalisée par le Gly-Gly-Glycine : a) avant accumulation du mercure, b) après accumulation du mercure.
- Figure 4.9** a) Voltampérogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage de la surface de PSiNWs fonctionnalisée par le Gly-Gly-Glycine et après accumulation de mercure, b) Tracé de l'évolution du courant des pics anodiques et cathodiques en fonction de la vitesse de balayage.

- Figure 4.10** a) Voltampérogrammes cycliques de la surface de PSiNWs fonctionnalisée par le Gly-Gly-Glycine après accumulation de mercure à différentes concentrations. b) Courbe de calibration de la densité de courant des pics cathodiques en fonction des concentrations en mercure [10^{-3} - 10^{-9} M]. c) Courbe de calibration du courant en fonction de log concentration en Hg^{2+} .
- Figure 4.11** Voltampérogramme cyclique de la surface de PSiNWs- NH_2 fonctionnalisée par le Gly-Gly-Glycine : a) avant accumulation du mercure, b) après accumulation du mercure.
- Figure 4.12** a) Voltampérogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage de la surface de PSiNWs- NH_2 fonctionnalisée par le Gly-Gly-Glycine et après accumulation de mercure. b) Tracé de l'évolution du courant des pics anodiques et cathodiques en fonction de la vitesse de balayage.
- Figure 4.13** a) Voltampérogrammes cycliques de la surface de PSiNWs fonctionnalisée par le Gly-Gly-Glycine après accumulation de mercure à différentes concentrations. b) Courbe de calibration de la densité de courant des pics cathodiques en fonction des concentrations en mercure [10^{-3} - 10^{-9} M]. c) Courbe de calibration du courant en fonction de log concentration en Hg^{2+} .

LISTE DES TABLEAUX

Table 4.1: Détection électrochimique du mercure trouvée par d'autres auteurs.

INTRODUCTION GENERALE

La limitation de l'impact de la pollution par les métaux lourds et autres polluants organique et inorganique est un enjeu majeur de société et notamment de santé publique. Afin, d'améliorer la qualité de l'air et de l'eau, il est donc nécessaire de pouvoir décontaminer les milieux pollués. Dans ce cadre, la conception et le développement de nouveaux matériaux performants, durables et peu chers sont cruciaux. La nanotechnologie et la nanoscience font depuis plus de vingt ans l'objet de travaux de recherche à la confluence de nombreuses disciplines scientifiques et technologiques. En raison de leurs propriétés particulières à l'échelle nanométrique, elle permet d'envisager aujourd'hui et à l'avenir de nouvelles fonctions jusqu'ici inimaginables. De la nanoélectronique aux nanomatériaux en passant par les nanobiotechnologies, les champs d'applications sont très vastes, qui pourraient répondre à des enjeux majeurs dans le domaine de l'énergie, de la chimie et des capteurs, des matériaux, des communications, de la santé et de l'environnement. Les nanotechnologies permettent de visualiser et de manipuler la matière à son échelle élémentaire, celle de l'atome.

Les nanomatériaux ont été largement utilisés dans les analyses électrochimiques en raison de leur grande surface spécifique, de leur bonne capacité catalytique, de leurs grandes capacités d'adsorption et de leur excellent transport de masse [1]. Ils peuvent servir de plateformes pour le greffage de fortes densités de molécules chimiques ou biologiques, trouvant ainsi des applications dans de nombreux domaines dont celui des biocapteurs [2]. Les capteurs électrochimiques offrent notamment de nouvelles solutions rapides et efficaces pour décontaminer les sols et traiter les eaux usées. En effet, grâce à leurs caractéristiques physico-chimiques, les nanomatériaux ont la particularité d'avoir une grande capacité d'absorption de substances polluantes telles que les métaux lourds (Pb, Cd, Hg....). Parmi ces nano-objets, les nanostructures unidimensionnelles et notamment les nanofils de silicium, ont attiré un grand intérêt grâce à leur fort facteur de forme et leur surface spécifique élevée qui leur confèrent des propriétés uniques. Différentes méthodes ont été développées pour préparer les nanostructures de silicium unidimensionnelles, telles que la croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS) [3], l'ablation laser [4], la décomposition par évaporation thermique [5,6] et autres techniques [7-9]. De par sa nanostructuration en profondeur, les nanofils de silicium présentent une grande

surface spécifique qui permet l'accrochage d'un grand nombre de molécules sonde, ce qui pourrait contribuer à l'augmentation de la sensibilité du capteur.

Les nanofils poreux de silicium (PSiNWs) suscitent un vif intérêt depuis leur découverte, en raison de leurs propriétés exceptionnelles (mécaniques et de conduction). Ils sont pressentis, voire déjà utilisés dans de nombreuses applications en électronique, en capteurs chimiques et biologiques, en catalyse et dans le domaine des matériaux structuraux plus légers, plus solides et plus durables. La modification de la surface des nanofils poreux de silicium par des ligands appropriés permet le développement de capteurs électrochimiques pour la détection et la quantification de métaux lourds qui sont parmi les polluants les plus dangereux pour l'environnement. L'utilisation d'oligopeptides comme ligands est d'un grand intérêt vu leur grand pouvoir complexant et leur sélectivité vis-à-vis de différents métaux [10-14]. D'autre part, la voltampérométrie cyclique est utilisée de façon intensive comme méthode d'investigation et d'étude d'ions métalliques complexés à la surface des électrodes modifiées par des ligands [15-18].

Le capteur électrochimique fondé sur des électrodes modifiées chimiquement a prouvé son application sur le terrain et qui répond bien aux critères d'efficacité et de simplicité. Ces post-modifications peuvent servir soit à introduire de nouvelles fonctions réactives pour le greffage de sondes biologiques/biochimiques, soit apporter de nouvelles propriétés (superhydrophobicité par ex.) ou encore de passiver/stabiliser les nanostructures vis-à-vis de leur environnement. Il existe de nombreuses voies permettant d'accéder à des surfaces de silicium passivées par des couches organiques. Parmi elles, les méthodes utilisant la réactivité des terminaisons hydrures (Si-Hx) du silicium qui conduisent au greffage covalent de monocouches organiques denses avec une bonne stabilité chimique [19, 20]. La liaison covalente silicium-carbone est particulièrement utile puisqu'elle est immunisée contre l'hydrolyse. Diverses voies chimiques en phase liquide ont été explorées pour ancrer des groupes organiques à la surface du silicium par liaison covalente Si-C.

L'objectif de cette thèse est d'élaborer et de caractériser des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape (Metal-Assisted-Chemical-Etching) qui fait partie de l'approche top-down, c'est une technique simple, rapide, efficace et peu coûteuse. Les surfaces obtenues sont fonctionnalisées avec le peptide Gly-Gly-Glycine en utilisant des procédés à

plusieurs étapes, afin de les utiliser pour réaliser un capteur électrochimique pour application à la détection des métaux lourds.

Nous présentons dans le premier chapitre, une étude bibliographique sur le silicium et le silicium nanostructuré. Dans la première section, le matériau de base (Si) et ses différents types seront décrits. Ensuite, nous présentons les matériaux nanostructurés, les différentes catégories et l'historique des nanofils de silicium ainsi que ses propriétés. Nous expliquons ensuite les méthodes d'élaboration des nanofils de silicium où nous présentons les grandes approches utilisées (approche top down et bottom up) et leurs techniques. A la fin, la méthode de gravure chimique assistée par un métal, les mécanismes de formation et les différentes applications des nanofils seront détaillés.

Le deuxième chapitre sera consacré à la description du dispositif expérimental mis en œuvre pour l'élaboration des nanofils poreux de silicium de types mésoporeux par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape, ainsi seront décrites les différentes conditions et solutions utilisées.

Nous avons commencé le troisième chapitre par un état de l'art des différents procédés de préparation des monocouches organiques liées de façon covalente à une surface de silicium hydrogénée via la formation d'une liaison direct Si-C et indirecte Si-O-Si. Ensuite, nous avons décrit les méthodes utilisées pour le greffage de monocouches terminées par des fonctions acides et des monocouches terminées par des fonctions amines, et nous avons présenté les caractérisations des surfaces obtenues par spectroscopie par rayon X (XPS) et l'angle de contact. Nous avons présenté une étude XPS de l'étape intermédiaire qui consiste à générer un ester actif à partir des groupements acides en surface (Activation). Enfin, dans la dernière partie nous avons abordé la fonctionnalisation qui consiste à coupler les peptides à la surface modifiée, par la formation de liaisons amides. Les surfaces ont été caractérisées par différentes méthodes de caractérisation.

Dans le quatrième chapitre, nous avons présenté l'étude du comportement électrochimique des surfaces modifiées PSiNWs-COOH et PSiNWs-NH₂ par le peptide Gly-gly-glycine après complexation du métal avec ces surfaces. Finalement, nous terminons ce travail avec conclusion générale, et ouvrons des perspectives pour les travaux à venir.

CHAPITRE 1

ETAT DE L'ART SUR LE SILICIUM ET SILICIUM NANOSTRUCTURÉ

1.1 Introduction

Depuis les années 1980, de nombreux travaux ont montré que les matériaux nanostructurés présentent des caractéristiques physico-chimiques distinctes de leurs homologues microstructurés [21].

Les nanomatériaux constituent les briques élémentaires des matériaux du futur [22], ils sont obtenus par une très large palette de méthodes physiques, chimiques et mécaniques. Les matériaux nanostructurés sont constitués de grains mono ou polyphasés, un objet pour lequel l'une ou l'autre de ses caractéristiques physico chimiques présentent une brutale variation pour une décroissance de la taille de ses cristallites. Typiquement, cette dimension critique des cristallites se situe dans la gamme 10 – 100 nm. Elle est très liée à la caractéristique visée mais également pour une propriété spécifique à la nature du matériau lui-même (inorganique, organique, semi-conducteur, métallique) [21].

Une grande variété de techniques ont été utilisées au cours des dernières années pour la préparation de nanostructures de silicium, ces techniques sont fondamentalement divisées en deux catégories principales: les approches « top-down » et « bottom-up ». Plusieurs nanostructures de silicium, telles que le silicium poreux (PS), les nanofils de silicium (SiNWs) et les nanocristaux de silicium (NcSi), ont été proposées au cours de la dernière décennie. Nous commençons cette partie par des généralités qui ont pour but de présenter certaines propriétés physiques importantes du silicium liées à sa structure de bandes, et de mettre en avant les particularités qui en découlent ainsi que les différentes méthodes de formation de silicium nanostructuré, en particulier les nanofils de silicium. Ensuite, nous présenterons les matériaux nanostructurés, l'historique des nanofils poreux de silicium et ses propriétés; ainsi nous expliquerons les méthodes de fabrication des nanofils (approche top down et bottom up) en détail. Enfin, nous aborderons la méthode d'élaboration des nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal que nous avons utilisé au cours de notre étude et leurs principales applications.

1.2 Définition d'un semi-conducteur

Le silicium est un semi-conducteur qui est défini comme étant un corps dont la résistivité est intermédiaire entre celle des conducteurs et celle des isolants. Elle change en modifiant certains paramètres physiques comme la température, il serait isolant à une température de zéro Kelvin (zéro absolu). Une augmentation de la température provoque une légère augmentation de la résistivité, pouvant s'expliquer par le fait que les électrons libres sont gênés dans leur déplacement par les vibrations (croissantes avec la température) des atomes du métal. Lorsque le semiconducteur est très pur, il est dit intrinsèque et présente une grande résistivité. Dans un semi-conducteur intrinsèque, les porteurs de charge ne sont créés que par des défauts cristallins ou par excitation thermique. Le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence.

L'introduction d'impuretés dans le cristal du silicium (dopage du silicium) permet de moduler sa structure électronique et sa conductivité électrique. Le matériau ainsi obtenu est dit extrinsèque. Plus la concentration en impuretés est grande plus le matériau devient conducteur.

Le dopage est dit de type p quand les éléments insérés possèdent un électron de moins que le silicium et donc introduisent des trous dans la bande de valence. Cet atome n'ayant que trois électrons de valence, il ne peut créer que trois liaisons covalentes avec ses quatre voisins créant ainsi un trou dans la structure, trou qui pourra être rempli par un électron issu d'un atome de silicium voisin, déplaçant ainsi le trou. Quand le dopage est suffisant, le nombre de trous dépasse de loin le nombre d'électrons. Les trous sont alors des porteurs majoritaires et les électrons sont des porteurs minoritaires. Le dopage est dit de type n quand les éléments insérés possèdent un électron de plus que le silicium et donc introduisent des électrons dans la bande de conduction (BC). Les éléments utilisés sont ceux de la colonne succédant celle du silicium dans la classification périodique, principalement le phosphore et l'arsenic. Cet atome incorporé dans le réseau cristallin présentera quatre liaisons covalentes et un électron libre. Ce cinquième électron, qui n'est pas un électron de liaison, n'est que faiblement lié à l'atome et se situe à un niveau d'énergie proche de la bande de conduction. On se retrouve alors avec un électron supplémentaire, donc libre. Les porteurs de charges majoritaires sont alors de polarité négative, le cristal est dit dopé n.

1.3 Le silicium : matériau de base

Malgré les avancées de la recherche sur divers matériaux innovants, le silicium reste l'un des substrats les plus attrayants pour la fabrication de nanostructures en raison de son abondance dans la nature et de l'existence de techniques bien développées pour l'intégration des dispositifs. Le silicium est un très bon conducteur thermique avec une conductivité thermique comparable à celle des métaux et elle est 100 fois supérieure à celle du verre.

1.3.1 Propriétés du silicium

Le silicium (Si) est un élément chimique le plus abondant dans l'écorce terrestre. Il n'existe pas à l'état libre mais sous forme de silice (sable, quartz, cristobalite, etc.) ou de silicates (dans les feldspaths, la kaolinite, etc.). Il est situé dans la quatrième colonne de la classification périodique des éléments de Mendeleïev, de symbole **Si** et de numéro atomique **Z = 14**. Dans le cristal, les atomes de silicium occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées dont la moitié des sites tétraédriques est occupée. Cette disposition correspond à la structure diamant [23, 24] qui est représentée dans la **Figure 1.1**. Le silicium est un faible conducteur d'électricité. Le gap indirect (E_g) du silicium se situe autour de 1.12 eV à température ambiante, et d'ailleurs, comme la plupart des matériaux semiconducteurs il peut être dopé avec des impuretés pour modifier sa conductivité [25].

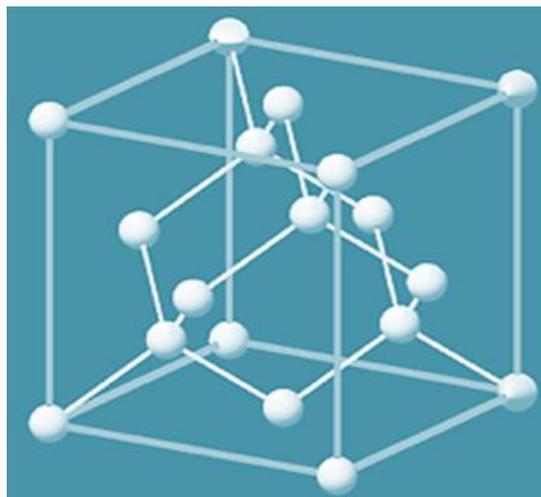


Figure 1.1. Structure cristalline du silicium. Le paramètre de maille est $a = 0,543 \text{ nm}$ [26]

1.3.2 Différents types de silicium

Le silicium existe sous trois formes différentes : monocristalline, polycristalline ou amorphe (représentées sur la **Figure 1.2**. Une structure monocristalline est une structure atomique tridimensionnelle de même orientation cristallographique, qui s'appelle le grain, dans laquelle les atomes occupent des emplacements spécifiques. Le silicium épitaxial et le diamant sont des exemples de matériaux qui présentent une structure monocristalline. Le silicium polycristallin, ou simplement « poly », et le silicium amorphe sont habituellement déposés comme des couches minces avec une épaisseur typique inférieure à 5 μm . Dans un matériau polycristallin, l'orientation du réseau n'est pas la même dans tout le matériau. Les grains sont séparés par des joints de grains, qui sont des zones dans lesquelles le réseau cristallin est 'perturbé' puisqu'il s'agit d'une transition entre deux orientations. La plupart des métaux, comme l'aluminium et l'or, ainsi que le silicium polycristallin, présentent des exemples de cette structure. Dans le cas d'une structure amorphe, les atomes de Si ne respectent aucun ordre et aucune orientation.

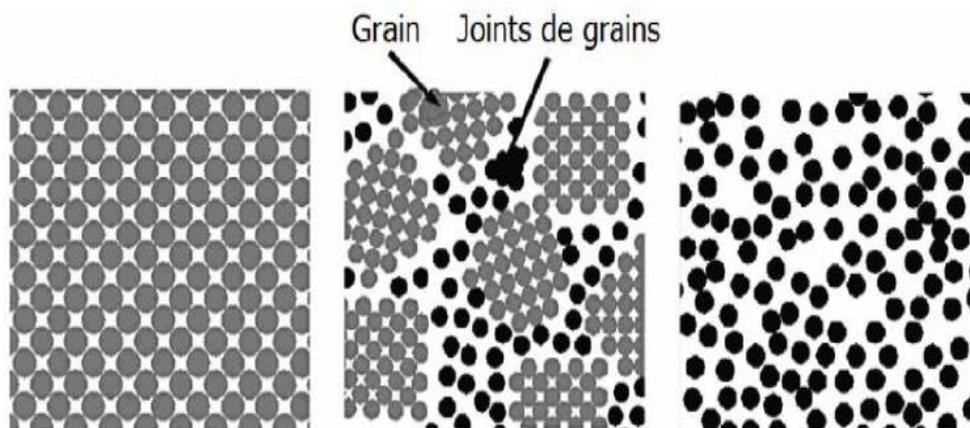


Figure 1.2. Représentation schématique des structures (a) cristalline, (b) polycristalline, et (c) amorphe dans un matériau

Le silicium est un bon semi-conducteur qui possède des propriétés électroniques intéressantes pour les mesures électriques à l'interface, va assurer la transduction électrochimique. Ces mesures permettent l'étude des variations de charges à l'interface silicium/électrolyte. C'est aujourd'hui encore l'un des éléments essentiels pour l'électronique, notamment grâce à la capacité technologique permettant d'obtenir du silicium ultra pur à plus de 99,99999%

(tirage Czochralski, zone fondue flottante). On l'utilise également dans la fabrication du verre. Le silicium se retrouve également comme élément de base des premières générations de cellules photovoltaïques qui permettent de générer un courant à partir d'un rayonnement lumineux. Le silicium est également utilisé dans de nombreux dispositifs photoniques (cristaux photoniques [27], guides d'onde [28] et autres cavités à photons [29], en tant que détecteurs (photo-détecteurs [30], détecteurs de particules sondes, détecteurs chimiques et électrochimiques, et biopuces.) et dans beaucoup d'autres dispositifs à base de semiconducteurs utilisés en électronique et autres applications High-Tech.

1.4 Classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre grandes familles selon leurs dimensionnalités :

- **Les matériaux de dimension 0** qui sont constitués de grains nanométriques dispersés de façon aléatoire ou organisée dans une matrice. Cette classe de nanomatériaux recouvre les nanoparticules de dimension inférieures à la centaine de nanomètres.
- **Les matériaux de dimension 1** qui sont sous forme de nanofils ou de nanotubes, dont la dimension nanométrique concerne seulement le diamètre. Nous retrouvons les fibres ultrafines, les nanotubes. Le diamètre de ces objets est de quelques dizaines de nanomètres pour une longueur atteignant désormais quelques millimètres.
- **Les matériaux de dimension 2**, élaborés en forme de couche ultrafine par dépôts d'agrégats ou d'atomes, généralement déposés sur un matériau massif (Ce sont les dépôts en couches minces). Nous retrouvons dans cette catégorie les multicouches pour applications électroniques mais également depuis une dizaine d'années, les revêtements « hyper durs » pour applications mécaniques (résistance au frottement et/ou à l'abrasion).
- **Les matériaux de dimension 3** qui se présentent sous une forme compacte et sont composés de grains mono ou polyphasés, comme les Polycristaux à grains submicroniques, membranes épaisses nanostructurées, et nanocomposites, etc.

Les matériaux nanostructurés, en particulier les nanotubes et les nanofils présentent un intérêt technologique en raison de leurs propriétés électroniques,

optiques et magnétiques uniques et de leur potentiel d'application dans les nanotechnologies émergentes [31]. Il existe des nano-objets 1D de morphologies et structures différentes (voir **Fig. I.3**) :

- **Les nanofils** : cylindres pleins de quelques nanomètres de diamètre avec une longueur qui peut aller jusqu'à plusieurs centaines de microns.
- **Les nanotubes** : structures filaires creuses ; un nanotube est un ensemble de un ou plusieurs feuillets atomiques enroulés de façon concentrique. Les nanotubes de carbone sont les plus courants en raison de la structure planaire du carbone sous forme graphitique.
- **Les nanobatonnets (nanorods)** : équivalents aux nanofils, mais avec une longueur bien inférieure, de quelques microns seulement.
- **Les nanorubans (nanobelts)** : structures pleines de longueur équivalente à celle des nanofils mais présentant une section rectangulaire ou trapézoïdale, dont un des côtés est plusieurs fois supérieure à l'autre. Forme qui fait penser à des rubans.
- **Les nanocables ou nanofils radicaux** : structure avec un cœur de type nanofils et des couches coaxiales qui entourent ce cœur. Les whiskers, quant à eux, peuvent être présentés comme les ancêtres des nanofils. Ils ont la même forme mais à une échelle de taille supérieure, avec des diamètres supérieurs au micron et des longueurs de plusieurs centaines de microns.

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, nous nous intéresserons dans ce travail de thèse qu'aux nano-objets 1D, en particulier aux nanofils. La suite de ce chapitre bibliographique sera donc dédiée exclusivement à cette morphologie.

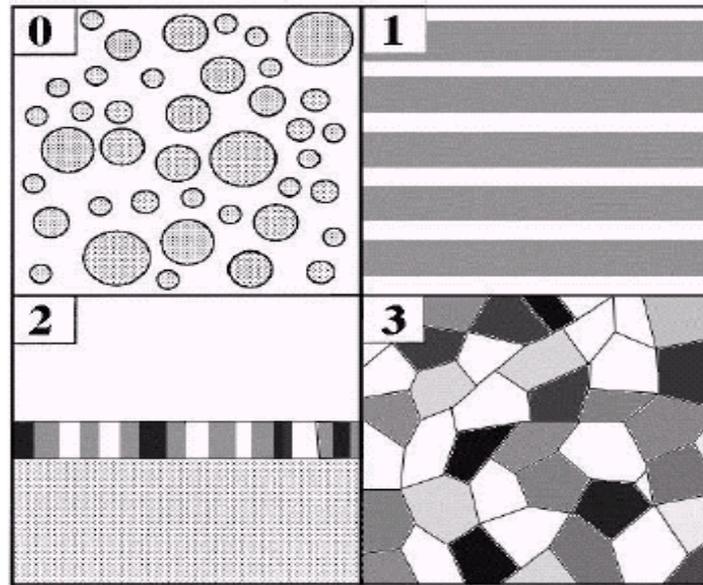


Figure 1.3. Différentes classes de nanomatériaux en fonction de leur dimensionnalité [32]

1.5 Fabrication des nanostructures de silicium

La nanostructuration d'un matériau implique la modification de ses propriétés : optiques, thermiques, de tension de surface liquide/solide. Il est donc important de maîtriser la réalisation de ces nanostructures dont plusieurs méthodes de synthèse, à la fois pour étudier leurs propriétés et pour les utiliser dans de futures applications. Plusieurs formes de nanostructures peuvent être obtenues selon le choix de la méthode d'élaboration et l'application désirée. De nouvelles techniques sont donc apparues pour relever les défis de nanofabrication :

- Des techniques descendantes (top-down) de lithographie à faisceau électronique suivies de procédés de nanoimpression [33], de gravures ou de dépôts localisés.
- Des techniques ascendantes (bottom-up) de synthèse ou d'auto-assemblage de nanostructures.

1.5.1 Approche « bottom-up »

L'approche «Bottom-up» consiste en la fabrication ou la synthèse de nouveaux objets ou structures par des briques auto-assemblées spontanées. Elle est basée sur des interactions entre atomes ou molécules pour donner des nano-objets ou des couches avec de nouvelles propriétés physiques ou chimiques telles

que: nanoparticules, films, nanofils, nanotubes, etc. De nombreuses méthodes existent pour former des nanofils par cette approche; elles peuvent être classées en des méthodes de croissance en solution et d'autres en phase vapeur [34]. Les méthodes dites en solution incluent le dépôt électrochimique [35]. Les méthodes en phase vapeur ont été largement utilisées pour l'élaboration des nanofils. Elles incluent les méthodes de dépôt telles que : dépôt chimique en phase vapeur, recuit dans l'atmosphère réactive, évaporation de SiO, épitaxie par faisceaux moléculaires (MBE), ablation laser et techniques basées sur les solutions, résumées dans la **Figure 1.4**. Le substrat de silicium utilisé peut être à l'état gazeux, liquide ou solide [36-39].

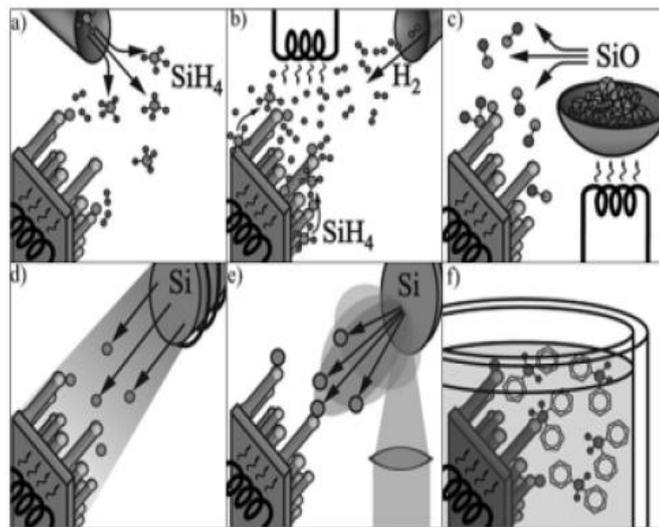


Figure 1.4. Croissance de nanofils de silicium à l'aide de différentes techniques: (a) Dépôt chimique en phase vapeur, (b) Recuit sous atmosphère réactive, (c) Évaporation de SiO, (d) Épitaxie par faisceau moléculaire, (e) Ablation laser, (f) Techniques basées sur des solutions [37]

Actuellement, ces méthodes dominent la croissance des nanofils et sont utilisées pour produire des composants semiconducteurs intégrables dans des composants électroniques. Cependant de telles méthodes coutent cher. Mais elles sont très avantageuses dans le sens où la gamme de précurseurs gazeux permettant de faire croître différents types de matériaux est vaste et offre un contrôle de la croissance, fournissant la possibilité de réaliser des structures complexes avec les nanofils. La méthode la plus utilisée est la méthode VLS (Vapeur-Liquide-Solide).

1.5.2 Approche « top-down »

L'approche top-down c'est la méthode la plus utilisée en microélectronique pour fabriquer des dispositifs fonctionnels intégrables dans des systèmes complexes. Elle permet d'obtenir des nanostructures à l'aide d'un masque (optique ou électronique), d'une source d'énergie (photons, électrons, ...) et d'une résine sensible. Selon la source d'énergie, les résistances sont soit sensibles aux électrons (résistance électronique), soit aux photons (résistances optiques). Les principales techniques utilisées dans l'industrie du silicium sont la lithographie, la nanoimprint, et la gravure. Nous allons maintenant décrire le principe de la technique de fabrication la plus utilisée (la méthode de gravure).

1.5.2.1 Techniques de gravure

Les techniques de gravure comprennent la gravure humide (en milieu liquide) et sèche par plasma (en milieu gazeux) [40-42]. La gravure est une méthode de transfert soustractive c'est-à-dire que la structure est formée par un enlèvement de la matière de substrat ou d'une couche sous-jacente, via les ouvertures d'un masque de résine ; elle intervient pour définir des motifs nanométriques (nanofils). Habituellement, la technique de gravure est influencée par divers paramètres: vitesse de gravure, sélectivité. Le taux de gravure dépend de divers paramètres de gravure tels que: la nature du matériau désiré à graver, la concentration de l'agent de gravure et la température. Ces deux types de gravure sont présentés ci-dessous :

a. Gravure sèche

Les techniques de gravure sèche sont essentiellement basées sur des procédés de gravure par plasma, qui se produisent dans des équipements spécifiques. Les plasmas attaquent le matériau en utilisant l'association de deux composants: l'un est une gravure purement physique et l'autre est une gravure chimique pure. Habituellement, deux techniques sont souvent utilisées en gravure sèche: RIE (gravure ionique réactive) et DRIE (gravure ionique réactive profonde). Dans le cas de RIE, la gravure se produit par du plasma réactif, qui est généré à basse pression (de 10^{-2} à 10^{-1} Torr) par l'application d'une basse fréquence. Les ions réactifs sont accélérés et bombardent la surface par des effets physiques et chimiques. Cette attaque peut être anisotrope ou non, en fonction de la pression

et du type de gaz utilisé (la plupart d'entre eux sont des gaz fluorés tels que SF_6 , CF_4 et CHF_3). Dans ce cas, les espèces ionisées créées réagissent avec la surface (effet chimique). Cependant, la vitesse de gravure est lente (environ $3\mu\text{m/h}$) et une attaque non contrôlée peut entraîner une sous-gravure, comme le montre la **Figure 1.5**.

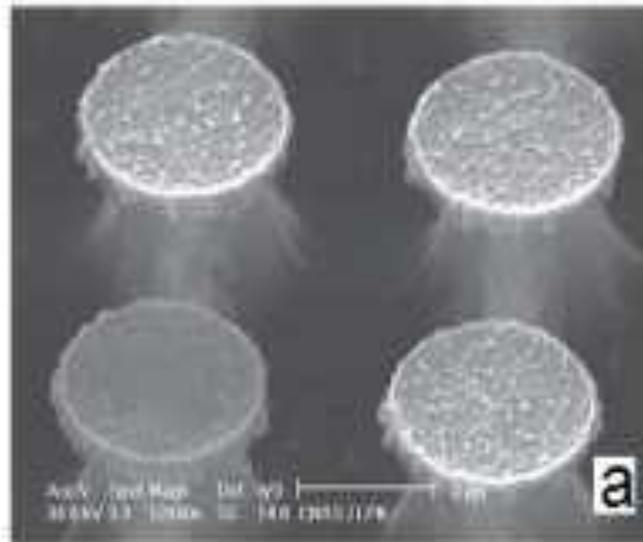


Figure 1.5. Microstructures de silicium préparée par RIE [43]

La technique DRIE (gravure ionique réactive profonde) est illustrée à la **Figure 1.6**: la technique utilise des impulsions alternatives de deux gaz fluorés, l'un pour la passivation (C_4F_8) et l'autre pour la gravure (SF_6 ou autres). La couche de passivation protège totalement le substrat d'une attaque chimique supplémentaire. Pendant la phase de gravure, les ions directionnels (verticaux), bombardent le substrat, attaquent la couche de passivation en haut et en bas (mais pas le long des côtés). Ainsi, les différentes formes de nanostructure de silicium obtenues dépendent de plusieurs paramètres tels que: le temps entre chaque impulsion de débit de gaz (SF_6 et C_4F_8), la pression dans la chambre, et la température à l'intérieur de la chambre. On n'observe souvent que le flanc de la texture présente des formes ondulantes ou cycliques. Cet effet est appelé "scalloping" (**Figs. I-6 (a) (b) (c) et (d)**), contrôlé par les paramètres de gravure. Le taux de gravure typique est d'environ 3 à 10 $\mu\text{m}/\text{min}$.

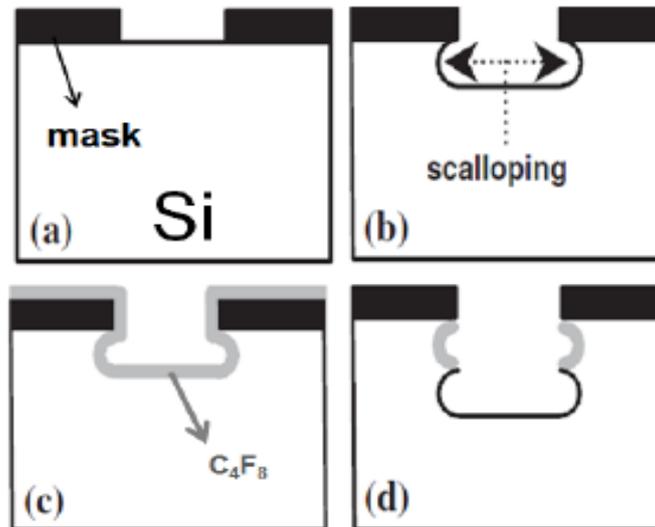


Figure 1.6. Schéma du processus cyclique de Bosh dans le DRIE: (a) la surface de silicone avec un masque photorésistant, (b) gravure SF₆ avec bombardement anisotrope, (c) dépôt de polymère avec C₄F₈, (d) gravure de SF₆ et dépôt de polymère répété en fonction du nombre total de cycles de gravure [44]

Par exemple, Choice et al. jouant sur les paramètres de gravure du DRIE. Ont obtenu divers profils de parois latérales de nanostructure de silicium, comme le montre la **Figure 1.7(a)** un profil à bout pointu, **(b)** un profil réentrant, **(c)** un profil effilé positivement, et **(d)** une structure de «nanopost» [44].

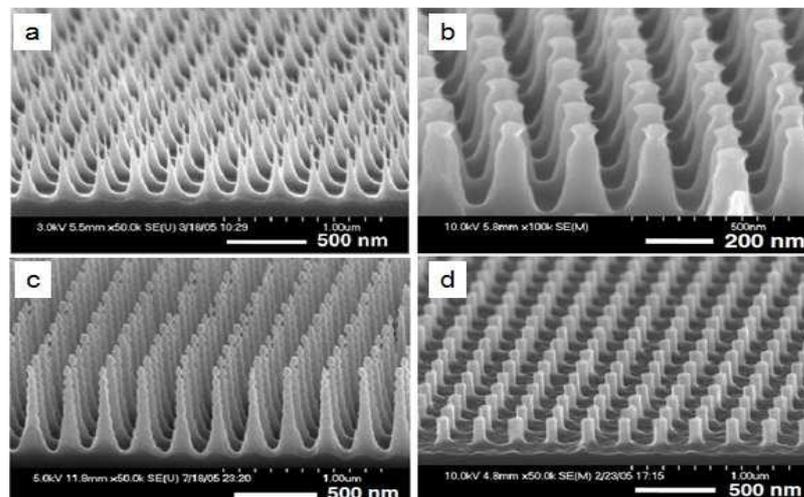


Figure 1.7. Images MEB de nanostructures de silicium de formes différentes: un profil de pointe pointu (a), des profils de parois latérales rentrants (b), des profils de parois latérales coniques positivement (c) et une structure de nanopost (d). Toutes les surfaces sont obtenues par le contrôle de l'effet de scalloping [44]

b. Gravure humide

La gravure humide est la technique la plus répandue ; elle consiste à plonger le substrat de silicium dans une solution chimique (elle utilise des agents d'attaque en phase liquide ("humides")). Cette technique présente en général une bonne sélectivité et la vitesse d'attaque dépend de la concentration des différents composants. Pour les matériaux cristallins comme le silicium, la gravure humide peut être isotrope ou anisotrope : Lorsque la vitesse de gravure est la même dans toutes les directions, ce processus de gravure est appelé isotrope (**Fig. 1.8**).

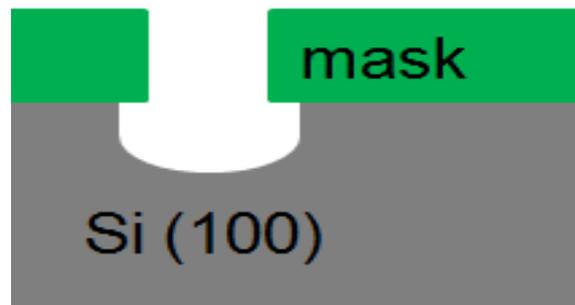


Figure 1.8. Profil obtenu après gravure isotrope du silicium

Au contraire, lorsque la vitesse de gravure n'est pas la même dans toutes les directions, ce processus est appelé anisotropique (**Fig. 1.9**), permettant la formation de profils de gravure spécifiques.

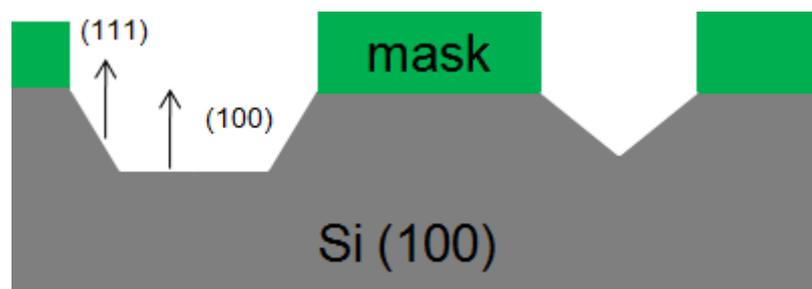


Figure 1.9 : Profils obtenus après gravure anisotrope du silicium

La gravure anisotrope au silicium peut être réalisée par des solutions courantes telles que l'hydroxyde de potassium (KOH), l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH) ou une solution aqueuse d'éthylène diamine et de pyrocatechol (EDP). Ces solutions attaquent le substrat de silicium à un rythme préférentiel en fonction des différents plans de réseau cristallographique. Le silicium est rapidement attaqué dans les directions (100) et (110) et lentement

dans la direction (111). La fabrication de micro et nanostructures de silicium peut être obtenue par des méthodes de gravure humide ou sèche ou par une combinaison des deux. Habituellement, ces techniques nécessitent l'utilisation d'un masque pour définir les motifs souhaités. Néanmoins, il conduit à un processus complexe dû au nombre important d'étapes technologiques: nécessité de contrôler le transfert du masque sur la surface du silicium, le processus de gravure ... La durée et le coût de fabrication peuvent ainsi être assez importants. Comme décrit ci-dessous, d'autres techniques offrent la possibilité de préparer des structures à l'échelle nanométrique d'une manière plus directe et à moindre coût. Principalement, dans la fabrication de nanostructures de silicium, la gravure humide est constituée de deux catégories de techniques généralement les plus utilisées : anodisation électrochimique et gravure sans l'application de courant (electroless etching).

b.1 Anodisation électrochimique (gravure anodique)

L'anodisation électrochimique est une méthode simple et efficace pour nanostructurer le silicium (silicium poreux), elle reste encore sujette à discussion et plusieurs théories ont été avancées. Cependant, c'est le mécanisme proposé par Lehmann et Gösele en 1991 qui a obtenu le plus grand consensus (**Fig. 1.10**) [45]. Il s'agit d'un mécanisme réactionnel à deux étapes. La première est électrochimique et consiste en une attaque nucléophile des liaisons Si-H exposées à la surface de l'échantillon par les ions fluorure F^- . La présence des ions fluorures provoque la rupture de cette liaison Si-H et la formation d'une liaison Si-F.



Cette attaque entraîne la substitution des atomes d'hydrogène par celles du fluor au niveau des sites d'initiation de la gravure. Cette étape fait intervenir un couple d'électrons/trous et s'accompagne d'un dégagement de dihydrogène (H_2). La deuxième étape est chimique. Elle est due à la fragilisation des liaisons Si-Si par la polarisation des liaisons Si-F formées au cours de la première réaction. Attaquées par la solution fluorhydrique, ces liaisons sont rompues entraînant la dissolution des atomes de silicium sous forme de SiF_4 et la passivation de la nouvelle surface par des atomes d'hydrogène. L'obtention d'une couche de

silicium poreux nécessite la reproduction de ces réactions durant un certain temps d'anodisation.

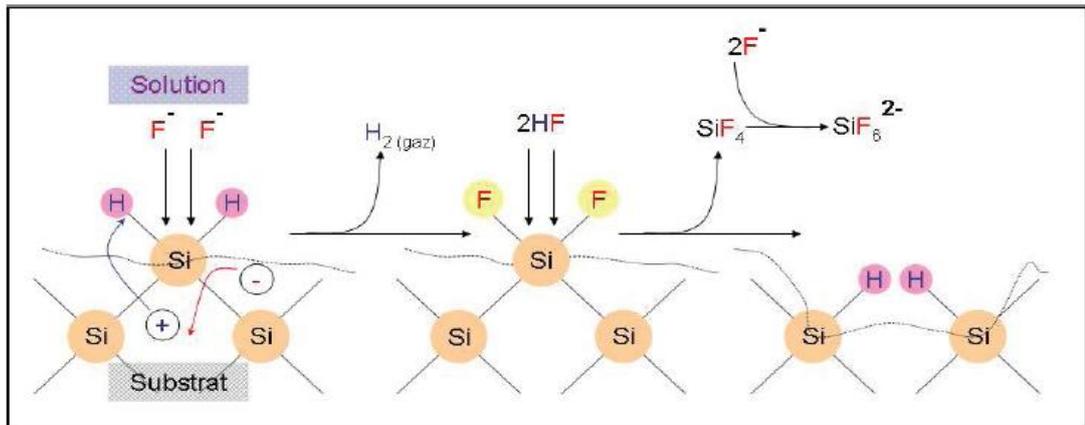


Figure 1.10. Mécanisme de dissolution du silicium dans l'HF selon Lehmann et Gösele [45]

Le silicium poreux est un matériau nano-structuré composé d'un réseau de cristallites de Si et de pores interconnectés. Une couche de Si poreux peut être caractérisée par quatre paramètres structuraux : épaisseur, porosité, géométrie et morphologie, surface spécifique. En général, tous ces paramètres sont contrôlés par : Nature du substrat, Densité du courant, Composition de l'électrolyte, Temps d'anodisation, Eclairage éventuel, et la Température. Par conséquent, la densité de courant influence la morphologie et le taux de porosité du substrat [46] comme le montre la **Figure 1.11**.

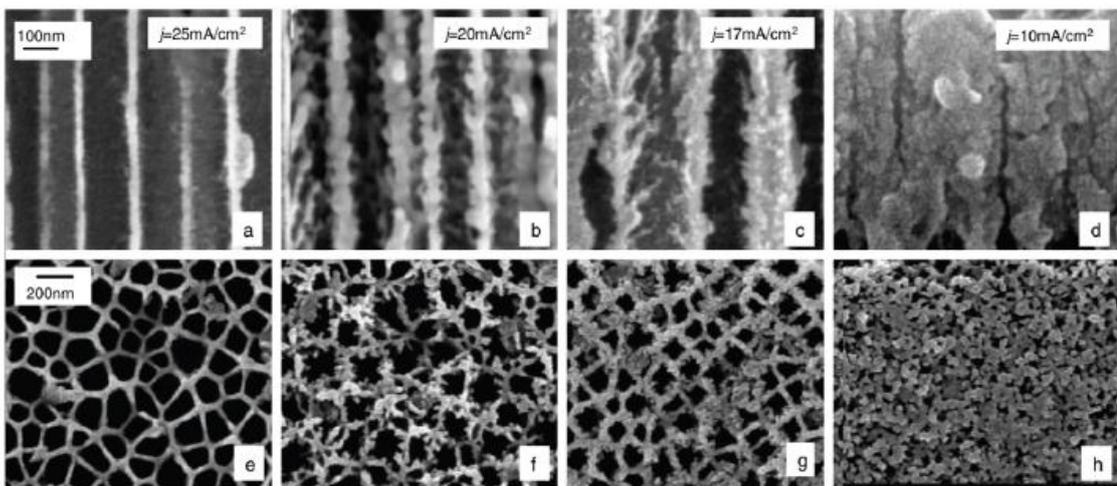


Figure 1.11. Images MEB des pores formés à différentes densités de courant, vue en coupe (**a, d**) et vue en plan (**e, h**) [46]

b.2 Gravure chimique (Electroless Etching - EE)

Le procédé de gravure chimique (EE) des substrats de silicium nanostructurés sont formés sans application de courant ou de tension. Dans cette technique le silicium est oxydé (site anodique) et l'oxydant est réduit (site cathodique). Deux méthodes de gravure sont les plus utilisés dans cette technique : la dissolution chimique (Stain Etching) et la gravure chimique assistée par un métal (Metal Assisted Chemical Etching).

b.2.1 Dissolution chimique (Stain Etching - SE)

Le Stain Etching (SE) est la méthode beaucoup plus simple que l'anodisation électrochimique. Elle consiste simplement à immerger le substrat de silicium dans une solution chimique qui contient à la fois des ions fluorure comme (HF, NH₄F, HSbF₆, NH₄F ...) et un agent oxydant (HNO₃, KMNO₄, NaNO₂, KBrO₃), etc. Dans le cas de la gravure chimique en phase vapeur, la solution est constituée d'HF concentré et de HNO₃ concentré. Cependant, la tranche de Si n'est pas immergée dans la solution, mais maintenue au-dessus de la solution. Le processus de silicium gravé se produit dans la phase vapeur.

b.2.2 Gravure chimique assistée par un métal (Metal Assisted Chemical Etching - MACE)

En général, les réactions de gravure chimique assistée par métal peuvent être classées en deux types: réaction en une étape dans une solution de gravure contenant du HF et des sels métalliques [47] et réaction en deux étapes impliquant la préposition de nanoparticules métalliques [48, 49] ou de couches minces métalliques structurées [50] suivie d'une attaque chimique en présence de HF et H₂O₂.

1- gravure à deux étapes: Cette technique consiste à déposer des particules ou des films métalliques (Au, Ag, Pt, Pd ...) sur la surface du substrat de silicium, avant son immersion dans une solution chimique contenant de l'acide fluorhydrique (HF) et un agent oxydant comme H₂O₂ ou KMnO₄, etc.

2- gravure à une seule étape: Cette technique est constituée d'une seule étape, le dépôt métallique et l'attaque chimique se font en même temps dans la même solution HF/AgNO₃ ou HF/AgNO₃/H₂O₂. Au cours de ce travail, nous nous sommes concentrés sur la fabrication de nanostructures de silicium par méthode

de gravure assistée par métal à une seule étape. Ainsi, nous décrirons plus en détail cette méthode dans la section suivante.

1.6 Historique des nanofils poreux de silicium (PSiNWS)

Les nanomatériaux, qui couvrent de vastes domaines de recherche, notamment la physique, la chimie, la science des matériaux et la biologie, ont suscité un vif intérêt ces dernières années. Parmi diverses structures nanométriques étudiées, les nanofils de silicium (SiNWs) unidimensionnels (1D) ont été reconnus comme des candidats prometteurs et ont connu un développement rapide pour plusieurs raisons. Premièrement, le silicium est le deuxième élément abondant dans le monde. Deuxièmement, le silicium est un matériau semi-conducteur qui est compatible avec la plupart des techniques de traitement. Enfin, les nanofils de silicium (SiNWs) possédant des propriétés chimiques, optiques, électroniques et optoélectroniques uniques ont fait l'objet d'études intensives pour leurs propriétés fondamentales et leur vaste gamme d'applications potentielles. Récemment, les nanofils poreux de silicium (PSiNWs) attiré beaucoup l'attention des chercheurs; il a été rapporté que les SiNWs étaient porosifiés électrochimiquement pour créer des nanofils poreux (PSiNWs). La méthode d'attaque chimique est généralement été utilisée pour créer les nanofils poreux de silicium (PSiNWs) d'une manière simple et peu coûteuse; la technique de fabrication et le mécanisme sont présentés dans la section suivante. Les nanofils poreux de silicium (PSiNWs) ont émergé dans la dernière décennie comme une nouvelle structure de (1D), et il y a encore un besoin urgent des recherches pour déterminer comment facilement concevoir la porosité et fonctionnaliser les nouvelles surfaces morphologiques pour des applications multiples.

1.6.1 Propriétés des nanofils poreux de silicium PSiNWs

1.6.1.1 Propriétés optiques

Les nanofils de silicium poreux synthétisés à partir de substrat de silicium Si fortement dopées montrent une large émission visible centrée autour de 680 nm (**Fig. 1.12-a**) et 650 nm (**Fig. 1-12-b**) pour le silicium type-p et type-n respectivement [51, 52]. L'émission visible peut provenir du confinement quantique profond dans la structure poreuse, et l'émission large peut être attribuée

à une large distribution de taille des dimensions critiques dans les structures de nanofils de silicium poreux.

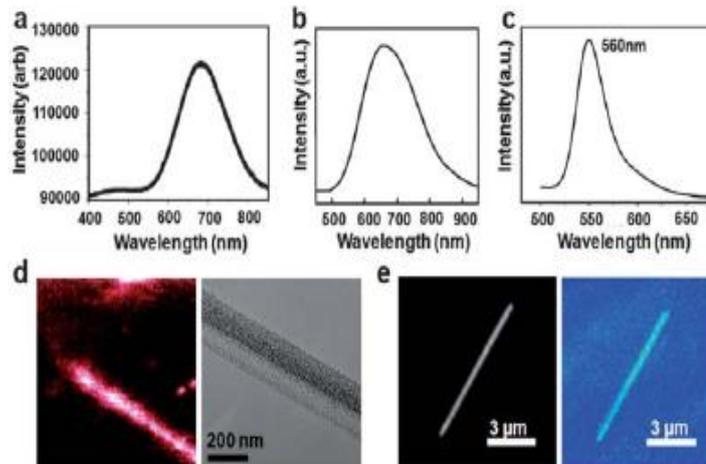


Figure 1.12. Spectre de photoluminescence de PSiNWs synthétisés à partir de **(a)** 0,005 Ω cm de type-p Si (100); **(b)** Si (100) de 0,008-0,02 Ω cm de type-n; et **(c)** Si (100) de 1 à 10 Ω cm de type-n. **(d)** Chevauchement entre l'image de photoluminescence confocale et l'image de microscopie électronique pour l'échantillon de **(a)**. **(e)** Chevauchement entre l'image de photoluminescence confocale et l'image de microscopie optique pour l'échantillon en **(b)** **(a, b, d et e)** adaptés de la référence [51] et [52]. Copyright 2009 American Chemical Society, **(c)** adapté de la référence [53]

D'autres facteurs tels que les états de pièges de surface peuvent également contribuer à l'émission de photoluminescence large. L'image de fluorescence correspondante chevauche l'image de microscopie (**Figs. I.12-d et e**), confirmant que la photoluminescence provient bien des nanofils de silicium poreux. Les nanofils de silicium poreux générés à partir d'une tranche de Si faiblement dopée émettent une forte émission verte avec la bande centrée à 560 nm (**Fig. I.12-c**) [53]. Des études détaillées sur la photoluminescence des nanofils de silicium poreux suggèrent que l'intensité de la photoluminescence augmente avec l'augmentation de la porosité [54].

1.6.1.2 Propriétés électriques

Les propriétés de transport d'électrons des nanofils sont très importantes pour les applications électriques et électroniques ainsi que pour la compréhension du mécanisme de transport de support unidimensionnel unique. Il a été remarqué

que le diamètre du fil, l'état de surface du fil, la structure cristalline et sa qualité, la composition chimique, l'orientation cristallographique le long de l'axe du fil, etc. sont des paramètres importants qui influencent le mécanisme de transport d'électrons des nanofils.

Des études de transport électrique sur des nanofils de silicium poreux individuels préparés à partir de tranches de Si (100) de type n avec une résistivité de 0,008 - 0,02 Ωcm ont été réalisées sur un substrat de silicium, où un silicium sous-jacent était utilisé comme grille arrière. SiNx en tant que diélectrique de grille, et un film Ti/Au (100 nm/50 nm) déposé en utilisant un évaporateur à faisceau électronique comme électrodes de source et de drain. Les caractérisations électriques montrent que la conductance du canal augmente lorsqu'on applique des tensions de grille positives et diminue avec des tensions de grille négatives, ce qui suggère un comportement de transistor à canal n, qui est cohérent avec le type de dopage de substrat de Si [51].

Les nanofils poreux de silicium sont caractérisés par une surface spécifique (ou rapport surface/volume) importante, qui est à la base de beaucoup de propriétés des nanostructures en général. Le rapport surface/volume des nanostructures de silicium étant beaucoup plus grand que pour un matériau massif. Les propriétés électroniques des nanofils de silicium poreux peuvent être facilement ajustées avec une chimie de surface appropriée pour réduire l'appauvrissement de surface ou induire l'effet de dopage de surface (chimie de surface). Il peut donc ouvrir des opportunités intéressantes pour la conception de nouveaux types de dispositifs pour l'électronique, l'optoélectronique ou les capteurs biologiques chimiques et électrochimiques.

1.6.2 Gravure Chimique Assistée par Métal

La première démonstration de gravure chimique assistée par métal a été faite en 1997 par Dimova et al. [55]. Il s'agissait alors de silicium poreux obtenu par la gravure d'un substrat de silicium recouvert d'un film d'aluminium dans une solution de HF, HNO₃ et d'eau. Dans ce cas, le temps de réaction a été fortement réduit grâce à la présence du métal [55]. Ensuite, la méthode de gravure chimique assistée par métal (méthode MACE) fut étudiée par Li et Bohn qui ont trouvé qu'un film fin de métaux nobles (Ag, Pt, Au) pulvérisé sur du Si catalysait la gravure du Si en présence de HF, H₂O₂ et d'éthanol. Ils ont ainsi pu obtenir des pores à flancs

droits ou des structures colonnaires [56]. Depuis, de nombreuses méthodes de gravure basées sur la MACE ont été développées afin de fabriquer des nanostructures de silicium. Parmi elles, Peng et al. ont montré en 2003 que le mélange HF/AgNO₃ permettait à la fois le dépôt d'argent sur la surface de silicium sans électrode (galvanisation) et la gravure de silicium (dissolution du SiO_x formé) aboutissant à la formation de nanofils de silicium par la méthode MACE [57]. Depuis 2009, Yongquan Qu et al, ont élaboré des nanofils poreux de silicium par le mélange HF/AgNO₃/H₂O₂ [51]. C'est cette méthode que nous avons particulièrement étudiée et utilisée.

La gravure chimique assistée par métal est généralement adaptée pour synthétiser les nanofils poreux de silicium verticaux. C'est une méthode très distinguée d'un point de vue industriel en raison de sa simplicité, son faible coût et sa flexibilité [58, 59]. En utilisant la méthode de gravure chimique assistée par métal, on peut obtenir des nanofils de silicium (SiNWs) exempts de défauts avec une longueur, une porosité, une conductivité, un niveau de dopage et une orientation cristalline définis en sélectionnant simplement la tranche de Si appropriée, la composition d'attaque, la température de réaction et le temps de réaction [59-69]. Au cours de ces dernières années, la fabrication des nanofils de silicium SiNWs à partir de substrat de silicium (Si) fortement dopé utilisant la méthode gravure chimique assistée par métal a été particulièrement intéressante en raison des SiNWs poreux résultants de haute qualité cristalline [63, 70, 71]. Et pour cela que nous avons choisi le substrat de silicium fortement dopé de type n. La structure poreuse permet aux nanofils d'acquérir des propriétés spécifiques, telles que la photoluminescence [72], faible conductivité thermique [73], et une grande surface spécifique [74], ce qui en fait des matériaux prometteurs pour l'optoélectronique [62, 70], la thermoélectrique [75, 73], la photocatalyse [74, 76], et le stockage d'énergie [25]. Afin de réaliser le potentiel des SiNWs poreux dans les applications mentionnées ci-dessus, il est important de bien comprendre les effets de divers paramètres de gravure pendant la gravure chimique de Si fortement dopé (**Fig. 1.13**).

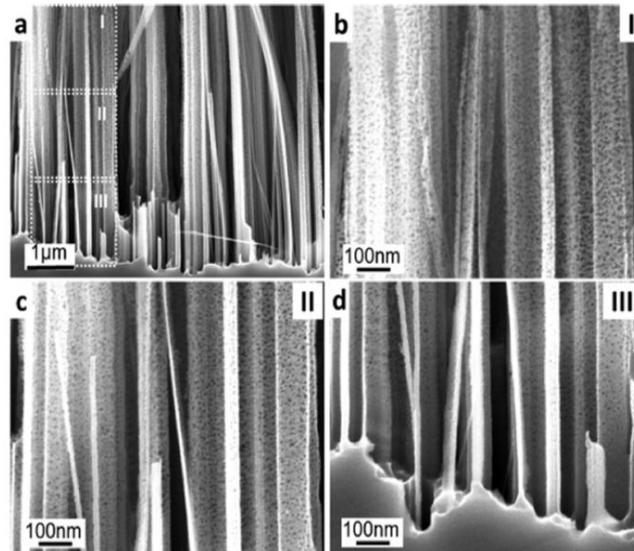


Figure 1.13. (a) SEM image de n^+ -PSiNWs. **(b-c-d)** Images MEB à fort grossissement de PSiNWs [77]

Un certain nombre de chercheurs [59–63, 71, 69] ont réussi à fabriquer des SiNWs fortement dopés avec différentes longueurs et porosités en utilisant la méthode de gravure chimique assistée par un métal dans HF/H₂O₂. Leurs recherches ont pris en considération l'effet de la concentration en H₂O₂ [63, 66, 67, 69, 70], concentration du HF [67], rapport en volume HF/H₂O₂ [71], le temps d'attaque [62, 63, 67, 69-71], et la température [67, 69, 71] sur la porosité, et la longueur des nanofils [62, 63, 67, 69, 71]. Ainsi que l'effet de la concentration de H₂O₂ sur la formation de nanostructure fortement dopée. Le mécanisme de l'évolution de la longueur des nanofils poreux de silicium due aux effets concurrents de la gravure des métaux déposés, de la gravure métallique re-nucléée, de la diffusion des trous et de la diffusion des réactifs n'a pas été complètement étudié.

1.6.3 Oxydation des nanofils poreux de silicium

L'oxydation est la méthode de passivation la plus utilisée : en raison de plusieurs avantages, elle est simple à réaliser et elle peut produire des surfaces biocompatibles [78] qui peuvent encore être fonctionnalisées par silanisation [79]. En outre, il existe différentes méthodes qui peuvent être choisies pour effectuer une oxydation : oxydation thermique [80, 81], oxydation chimique [82], oxydation assistée par plasma [83], oxydation améliorée par des techniques d'irradiation [84] et l'oxydation anodique [85].

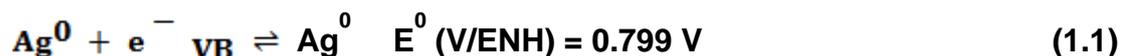
L'oxydation thermique fournie une meilleure alternative aux oxydes natifs et chimiques avec isolation uniforme et relativement moins de défauts dans l'interface. Le chauffage sous air permettra d'accélérer le processus d'oxydation, ce qui rend l'ensemble de la surface hydrophile dû au groupement d'hydroxyle Si-OH.

1.6.4 Mécanismes de la gravure chimique

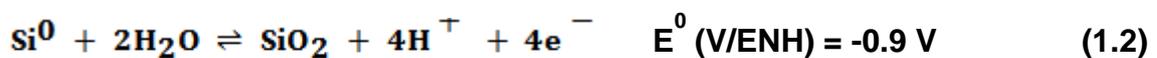
1.6.4.1 Mécanisme de gravure dans la solution HF/AgNO₃

Peng et al. ont montré en 2003 que le mélange HF et AgNO₃ permet à la fois de réaliser un dépôt d'argent sur la surface et de graver le silicium, ce qui conduit à la formation de nanofils [86]. Ils ont abouti à des nanofils de silicium bien alignés et perpendiculaires à la surface du substrat, la **Figure 1.14** illustre des images MEB des nanofils élaborés par cette méthode.

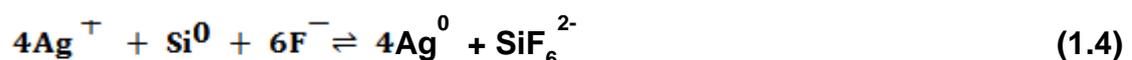
Deux phénomènes se déroulent simultanément : une réduction des ions argent Ag⁺ (réaction cathodique) et une oxydation du silicium (réaction anodique). Le mécanisme consiste, dans un premier temps, à la capture d'électrons de la bande de valence du silicium par les cations Ag⁺ et l'injection de trous dans le silicium (appauvrissement en électrons). La réduction des ions argent en nanoparticules d'argent a alors lieu et ces nanoparticules vont alors jouer le rôle de cathode :



Le substrat de silicium, joue le rôle d'anode. La formation de l'oxyde de silicium à l'interface Ag/Si est suivie de sa dissolution par le HF:



La réaction globale est alors la suivante :



Un schéma de principe est présenté dans la **Figure 1.14** :

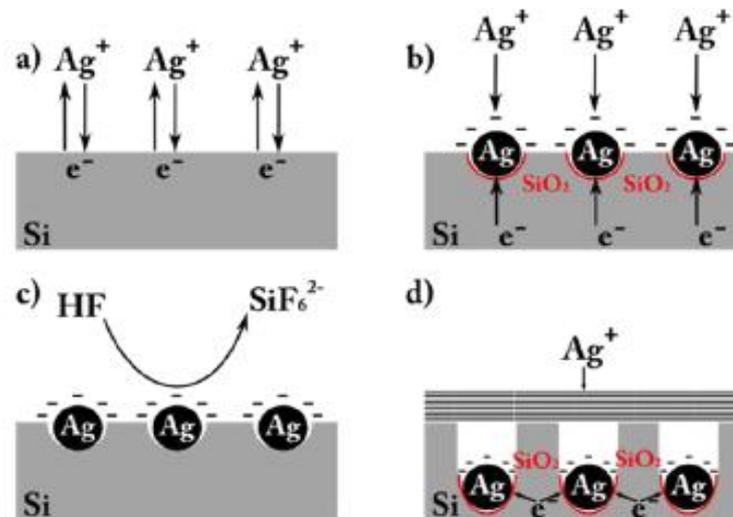


Figure 1.14. Mécanisme de la méthode MACE pour la gravure du silicium dans l' AgNO_3/HF [87]

Le schéma ci-dessus présente les différentes étapes d'élaboration des nanofils de silicium par cette méthode.

- Les ions Ag^+ qui se trouvent au voisinage de la surface de l'échantillon captent les électrons de la bande de valence du silicium et favorisent la réduction à leur surface (**Fig. 1.14.a**).
- Les nanoparticules d'argent deviennent très électronégatives, attirant les électrons du silicium et favorisant la réduction à leur surface. De plus, les ions Ag^+ vont préférentiellement être attirés par les particules d'argent déposées à la surface plutôt que par le silicium. Les particules d'argent assurent donc le transfert localisé des électrons de la bande de valence du silicium vers les ions Ag^+ . Ce transfert est d'autant plus favorisé par la faible barrière d'énergie à l'interface Ag/Si et aboutit rapidement à un excès de transfert d'électrons, sous la particule d'argent. Cela conduit à l'oxydation excessive du silicium (**Fig. 1.14.b**).
- Le SiO_2 est immédiatement gravé par l' HF présent en solution et la particule d'argent descend dans l'ouverture (**Fig. 1.14.c**).
- Le dépôt de métal sur métal, mène à l'apparition de particules de taille plus importante ; il se forme un dépôt épais d'argent et des structures dendritiques d'argent comme on peut le voir sur l'image MEB de la Figure I.13a. Les nanoparticules de petite taille creusent le substrat, créant ainsi des pores en dessous des nanoparticules d'argent, la gravure prolongée

mène à l'élargissement des pores, conduisant à la formation de nanofils (Figs. 1.14.d et e).

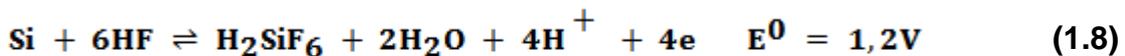
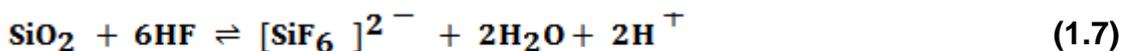
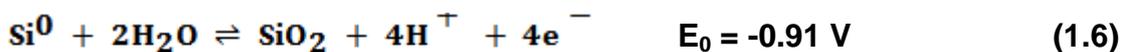
1.6.4.2 Cas de l'agent oxydant AgNO₃/H₂O₂

Peng et al, ont montré en 2008 que le mélange HF, AgNO₃, H₂O₂ [88] permet l'élaboration des nanofils poreux de silicium. Dans ce système électrochimique, c'est-à-dire, Ag/Si/HF/H₂O₂, ils ont suggéré que la gravure anisotrope du silicium pourrait être attribuée à la présence de particules d'Ag en surface. La mobilité des particules d'Ag dans le silicium est associée à une conversion catalytique de l'énergie chimique en énergie mécanique libre. Il a été suggéré, que le côté des particules d'Ag face à la solution d'attaque agit en tant que cathode qui sert à réduire le H₂O₂ en consommant des protons H⁺ et des électrons (voir éq.1), tandis que le côté des particules d'Ag face au silicium, fonctionne en tant qu'anode qui sert à oxyder le silicium ce qui génère H⁺ et des électrons (voir éqs.1.5 à 1.9).

➤ **Cathode** : (la surface d'Ag face à l'électrolyte)



➤ **Anode** : (le silicium en contact direct avec la particule d'Ag)



➤ **Réaction globale** :



Un schéma de principe est présenté dans la **Figure 1.15** :

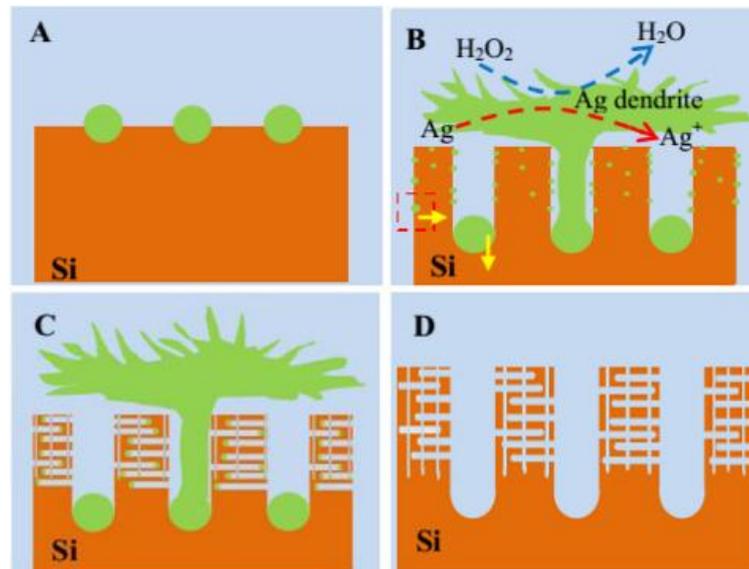


Figure 1.15. Schématisation du processus de formation des PSiNWs par la méthode MACE dans le système HF / H₂O₂ / AgNO₃ [88]

Les quatre étapes sont proposées pour décrire la formation de PSiNWs dans le système de gravure HF/AgNO₃/H₂O₂.

- Lorsque le substrat de silicium est immergé dans la solution de gravure, un dépôt de nanoparticules d'Ag se dépose sur la surface de silicium. De plus, la réaction du dépôt d'ions argent ($\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$) est toujours présente pendant la croissance des SiNWs, comme représenté sur la **Figure 1.15.A**.
- Certaines des particules d'argent se développent en dendrite et couvriraient la surface des SiNWs, tout comme la dendrite Ag se forme dans le MACE en une étape [89]. Comme le potentiel de réduction standard de H₂O₂ (1,77 eV) est supérieur à celui de Ag (0,78 eV), la couche dendritique Ag en croissance peut être oxydée simultanément en ions Ag⁺ par H₂O₂ (réaction 1). Les ions Ag⁺ générés pourraient re-nucléer à travers les nanofils, comme le montre la **Figure 1.15.B**.
- Les migrations horizontales et verticales de particules d'Ag entraînées par l'auto-électrophorèse induisent finalement à la formation des canaux de pores perpendiculaires (**Fig. 1.15.C**).
- La structure poreuse peut être obtenue après l'élimination de dépôt d'Ag⁰ par de l'acide nitrique concentré (**Fig. 1.15.D**).

1.7 Application des nanofils poreux de silicium (PSiNWs)

Grace au rapport important de surface/volume amélioré génère des vides énormes pour le stockage et le transport de masse qui ont été développés pour une large gamme d'applications dans le stockage d'énergie, les capteurs de gaz et la photoluminescence.

1.7.1 Stockage d'énergie

Ces dernières années ; l'utilisation de SiNWs comme anode dans les batteries au lithium-ion a fait l'objet d'études approfondies en raison de leur grande surface spécifique, qui peuvent mieux s'adapter à la grande contrainte mécanique [90, 91]. En 2008, Peng et al. Ils ont d'abord utilisé des SiNWs fabriqués par MACE comme anode pour les batteries lithium-ion [91]. Ils ont découvert que la bonne conductivité et la surface rugueuse des SiNWs conduiraient à une bonne capacité de charge et à de longues performances cycliques.

1.7.2 La photocatalyse

Les nanofils de silicium poreux obtenus par une approche de gravure chimique assistée par métal présentent une large émission visible centrée près de la longueur d'onde rouge infrarouge, suggérant que les excitons générés dans les SiNWs poreux pourraient être assez énergétiques pour conduire les réactions photoélectrochimiques applicables [52, 54, 64, 92].

L'activité photocatalytique des nanofils de silicium poreux (**Fig. 1.16.a**) et des nanofils de silicium poreux décorés de nanoparticules de Pt (**Fig. 1.16.b, NPt-PSiNWs**) sont comparés à la dégradation photocatalytique de l'indigo carmin (IC) (**Fig. 1.16.c**) et à la photodégradation du 4-nitrophénol (**Fig. 1.16.d**). Après 60 minutes d'irradiation, les pourcentages de colorant **CI** dégradé sont respectivement de 37,2% et 86,9% pour les nanofils de silicium poreux et PtNP-pSiNWs. En revanche, seulement 4,7% des molécules IC ont été dégradées avec les mêmes conditions d'irradiation sans les photocatalyseurs NPt-pSiNWs. Les résultats démontrent clairement que les nanofils de silicium poreux peuvent fonctionner comme des photocatalyseurs efficaces dans la plage d'irradiation visible et que les nanofils de silicium poreux décorés de Pt sont des photocatalyseurs beaucoup plus efficaces que les nanofils poreux seulement. Cette amélioration catalytique par les nanoparticules de Pt pourrait être attribuée à

leur capacité à faciliter la séparation électron-trou et à promouvoir le processus de transfert d'électrons dans la réaction de photodégradation catalytique. La photodégradation du 4-nitrophénol présente un comportement catalytique similaire (Fig. 1.16.d).

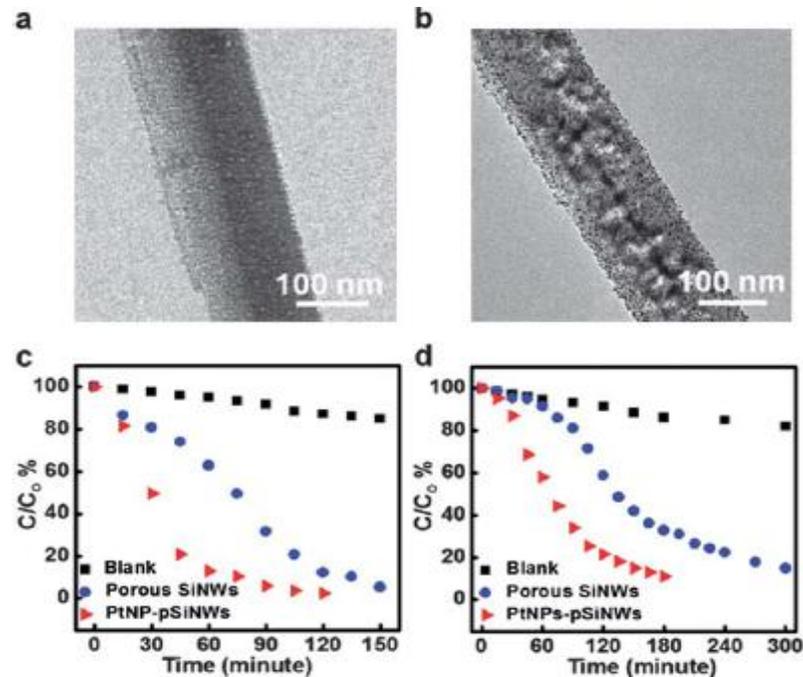


Figure 1.16. (a) Image TEM d'un nanofil de silicium poreux. (b) Image TEM du catalyseur NPpT-pSiNWs. (c) dégradation de IC catalysée par les nanofils de silicium poreux et les nanofils de silicium poreux chargés de Pt. La concentration de tous les catalyseurs a été fixée à 0,3 mg ml⁻¹. (d) la dégradation du 4-nitrophénol catalysée par les nanofils de silicium poreux et les nanofils de silicium poreux chargés de NPpTv [74]

1.7.3 Batterie au lithium

Le silicium a une capacité théorique de stockage de Li de 4200 mA h g⁻¹, ce qui est beaucoup plus élevé que celui des graphites (372 mA h g⁻¹), les matériaux d'anode disponibles dans le commerce de nos jours. Les nanostructures de ces matériaux peuvent améliorer la performance de la batterie en raison de la plus grande flexibilité pour accueillir de grandes variations de volume, courte durée de diffusion de Li pour les processus d'alliage et de l'accélération du transfert de charge. Par conséquent, les nanostructures de silicium poreux sont des matériaux anodiques potentiels pour les batteries Li-ion. Une étude récente montre une

capacité importante de stockage de Li en utilisant des nanofils poreux de silicium [93].

Les nanofils poreux de silicium élaborés à partir de Si de type p avec une résistivité de 1-100 Ωcm . L'électrode poreuse en nanofils de silicium ayant la même teneur que le noir de carbone présente qui présente des capacités initiales cinq fois plus élevées (2172 mA h g^{-1}) que celles des nanoparticules de silicium à 56 nm (477 mA h g^{-1}). Après 20 cycles, la capacité des nanofils poreux de silicium est de 815 mA h g^{-1} , ce qui est 3,36 fois plus élevé que celui des nanoparticules de silicium. La capacité accrue de l'électrode de nanofils de silicium poreux s'explique par leurs surfaces hautement accessibles et leur courte longueur de diffusion, ce qui entraîne davantage de sources de Si impliquant la réaction avec Li. L'étude cinétique indique également que les nanostructures de silicium poreux améliorent l'activité électrochimique et aboutissent à une barrière à faible énergie pour le processus d'alliage.

1.7.4 Capteurs

En raison de leurs caractéristiques spécifiques, tels que surface spécifique élevée et les propriétés de transport de charge uniques, les PSiNWs ont été étudiés pour des applications potentielles dans des capteurs physico-chimiques, les biocapteurs, et les biocapteurs électrochimiques. Les capteurs physico-chimiques sont essentiellement utilisés pour la détection des gaz, jouent un rôle essentiel dans l'environnement pour le suivi et le contrôle de l'environnement. Le mécanisme de détection des capteurs de gaz à base de matériaux semiconducteurs est principalement dû au transfert de charges entre le semiconducteur et le gaz qui est basé sur le mécanisme d'adsorption, la sensibilité et la sélectivité dépendent de surface du matériau utilisé. Récemment, un capteur de gaz NO_2 basé sur les nanofils poreux de silicium de type-n a été étudié. La structure est illustrée sur la **Figure 1.17**, dans laquelle deux électrodes en or déposées sur la surface de de nanofils poreux de silicium fonctionnent en tant que contacts électriques. Les mesures de détection de gaz sont effectuées dans une chambre étanche à l'air et sont effectuées en surveillant le changement de résistance de la matrice de nanofils de silicium n-poreux sous différentes concentrations de NO [94].

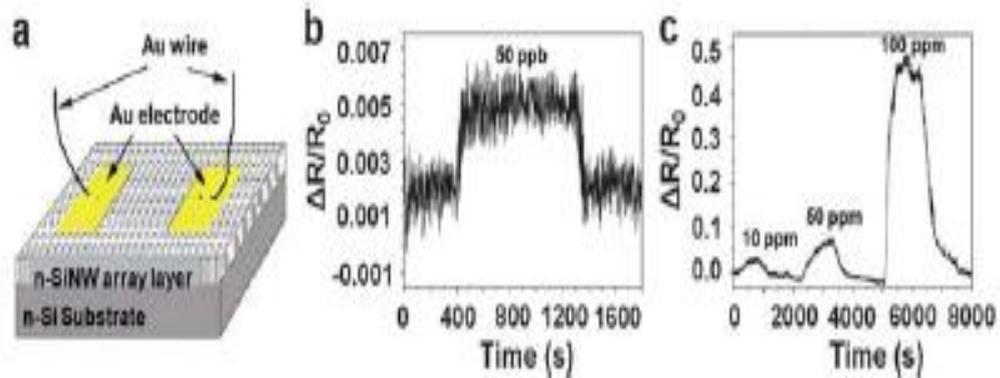


Figure 1.17. (a) Illustration schématique du réseau de nanofils de silicium poreux en tant que dispositif de détection de gaz. **(b)** et **(c)** Réponse dynamique de la résistance électrique des capteurs de gaz de nanofils de silicium poreux à NO dans l'air sec à température ambiante [95]

Les expériences indiquent que le dispositif montre une réponse de décalage et une récupération à une faible concentration de NO, comme le montrent les **Figures 1.17.b** et **c**. Pour une faible concentration de NO ~ 500 ppb, le temps de réponse est d'environ 30-40 s, tandis que le temps de récupération est d'environ 60 s. Le temps long de réponse est attribué au rapport élevé entre la surface et le volume des nanofils de silicium poreux. Pour une concentration plus élevée de NO, la vitesse de recouvrement devient plus lente en raison de la désorption plus lente des molécules de NO absorbées par la surface du nanofil de silicium poreux. Le mécanisme de détection de NO basé sur des nanofils de silicium poreux est attribué à la densité de charge croissante dans les nanofils de silicium poreux lors de l'absorption de NO [95].

Les biocapteurs électrochimiques, utilisent la méthode électrochimique pour la construction et le fonctionnement d'un biocapteur [96-98]. Les propriétés uniques des nanofils tels que la stabilité mécanique, la légèreté, le transport du courant, la réduction du potentiel sont très utiles pour le développement de biocapteurs électrochimiques. Les nanofils poreux de silicium fonctionnalisés l'un des matériaux d'actualité les plus fascinants dans le domaine de la nanotechnologie. Étant donné que la plupart des applications de capteurs biocapteurs électrochimiques visent la limite de détection du nombre de molécules sonde pouvant être dans un volume donné de solution [95]. Les capteurs à base de nanofils poreux de silicium sont intrinsèquement utiles tant que les plates-

formes entières sont conçues de telle sorte que toute la surface d'échantillon peut être intégrée par le capteur. De plus, leurs propriétés électriques, thermiques, magnétiques et optiques sont excellentes. Cependant, la valeur réelle des capteurs réside dans leur gamme de limites de détection, leur sensibilité, etc., et tout cela est renforcé par les électrodes modifiées par nanofils dans les capteurs. Ces propriétés globales offrent des avantages supplémentaires, qui permettent le développement de capteurs faits de matériaux structuraux multifonctionnels. Dans ce travail, nous allons réaliser un capteur électrochimique à base de nanofils poreux de silicium pour application à détection des métaux lourds dans une solution.

1.8 Chimie de surface

Les modifications des surfaces de silicium par des espèces organiques peuvent servir soit à introduire de nouvelles fonctions réactives pour le greffage des molécules sondes biologiques/biochimiques et chimiques, soit apporter de nouvelles propriétés (super hydrophobicité) ou encore de passiver/stabiliser les nanostructures vis-à-vis de leur environnement. Ces fonctionnalisations peuvent se faire, à l'instar des surfaces planes et sur des surfaces micro/nanostructurées, par la voie organique (greffage/dépôt de couches organiques) ou par la voie inorganique avec un dépôt de film ou de particules. Tandis que pour la voie organique, le greffage chimique (chimisorption) est principalement utilisé, la physisorption peut dans certains cas être réalisée (dépôt par Langmuir ou par enduction). Plusieurs paramètres déterminent la performance de l'application ultérieure de ces surfaces modifiées : La structure moléculaire de la surface après greffage, l'homogénéité de la couche, la densité de surface, la stabilité des liaisons et la reproductibilité des procédés [99] et par conséquent, doivent être parfaitement contrôlés. Dans les chapitres qui suivent nous rappelons les principaux procédés et contrôles de modification chimique des surfaces. Nous montrons également que suite au type de procédé employé, la surface peut réagir de manière spécifique, ou encore être impliquée dans des interactions covalentes ou non-covalentes : elle est donc potentiellement active vis-à-vis de composés chimiques ou biologiques.

1.9 **Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons discuté des différentes techniques utilisées pour la préparation de substrats de silicium nanostructurés. En particulier, nous nous sommes concentrés sur une méthode: la gravure assistée par un métal. Nous nous sommes intéressés aux nanofils poreux de silicium pour lesquels nous avons décrit leurs propriétés ainsi que les deux méthodes de fabrication de matériaux nanostructurés : l'approche « bottom up » et l'approche « top down » ainsi que leurs techniques de synthèse. Parmi les méthodes d'élaboration des nanofils poreux de silicium nous avons choisi pour notre étude de recherche, la gravure chimique assistée par un métal, qui fait partie de l'approche « top down » ; c'est une technique simple, rapide et économique. Elle est caractérisée par son grand rapport surface/volume et la taille nanométrique ; les nanofils ont un intérêt technologique particulier car ils sont faciles à manipuler et à intégrer dans des dispositifs électroniques ou optoélectroniques. Ils permettent également d'accroître considérablement la sensibilité des capteurs.

CHAPITRE 2

ELABORATION ET CARACTERISATION DES NANOFILS POREUX DE SILICIUM

2.1 Introduction

Il est possible de synthétiser différentes formes de nanostructures de silicium et le choix de la méthode de synthèse est fonction des applications ou études envisagées. Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, au cours de cette thèse, nous avons principalement utilisé les synthèses de nanofils poreux de silicium par attaque chimique du silicium par le mélange HF/AgNO₃/H₂O₂ suivie par un procédé de modification de surface pour application à la détection des métaux lourds.

Dans ce travail, pour la fabrication des nanofils poreux de silicium, nous avons utilisé la gravure chimique assistée par un métal à une seule étape. C'est une méthode simple, rapide, efficace, peu coûteuse et facile à manipuler vu que l'on peut contrôler divers paramètres comme : la longueur, l'orientation, le type de dopage et le niveau de dopage. Toutes les procédures peuvent être accomplies au niveau du laboratoire de chimie sans avoir besoin du matériel coûteux. De plus, la gravure chimique assistée par un métal à une étape permet d'obtenir des nanofils perpendiculaires à la surface de silicium indépendamment de l'orientation cristallographique, leurs longueurs sont appréciables et avec une surface spécifique importante. Ces caractéristiques sont nécessaires pour l'application aux capteurs électrochimiques.

2.2 Techniques d'élaboration

2.2.1 Elaboration de nanofils poreux de silicium par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape

Pour l'élaboration des nanofils poreux de silicium nous avons utilisé les techniques chimiques développées au sein de notre équipe NaSO_SE_CMSI 1 du CRTSE où la totalité des expériences qui constituent ce travail, a été réalisé.

Les nanofils poreux de silicium que l'on a synthétisé, ont été obtenus par gravure assisté par nitrate d'argent et le peroxyde d'hydrogène, en immergeant le substrat de silicium (100) de type n, de résistivité de 0.001 Ωcm, dans une solution diluée de HF dilué 10% pour éliminer les couches d'oxyde native. Le procédé de

gravure a été effectuée en fixant les substrats nettoyés dans un bécher en téflon contenant la solution aqueuse d'acide fluorhydrique, le nitrate d'argent et le peroxyde d'hydrogène 20% HF (48%) / 10% AgNO₃ (1N) / 10% H₂O₂ (30%). La gravure a été effectuée pendant 20 min, et 60 min, chauffée à une température de 50°C. Dans ce procédé à une seule étape, la gravure chimique et le dépôt métallique se font dans une même solution chimique.

Le système utilisé pour la gravure chimique assistée par un métal est schématisé dans la **Figure 2.1**.

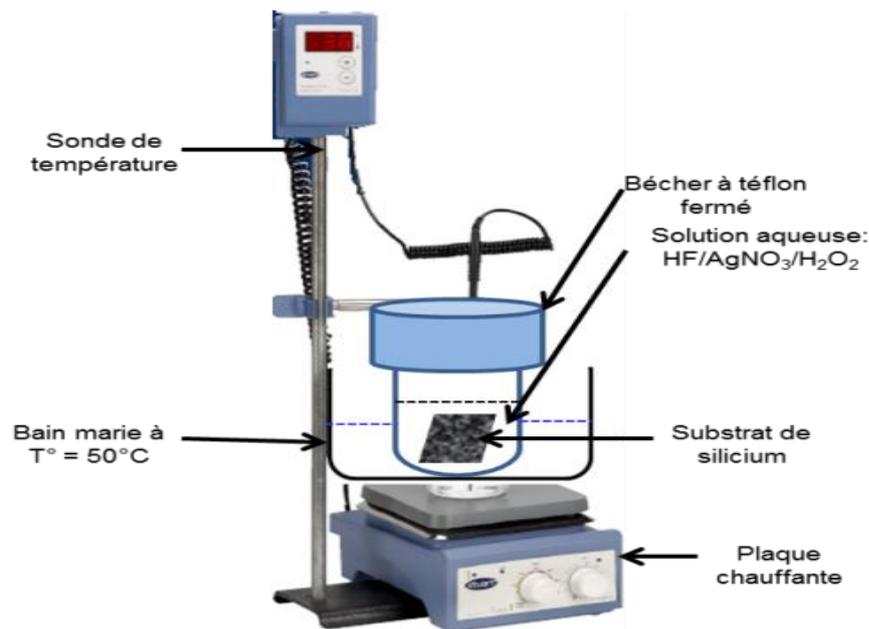


Figure 2.1. Système utilisé pour l'élaboration des nanofils poreux de silicium par gravure chimique

Après la gravure, les échantillons ont été immergés immédiatement dans un bain de : HCl/HNO₃/H₂O pendant 3 h à température ambiante (ou dans 50% en poids de HNO₃ pur pendant quelques minutes pour dissoudre les dendrites d'Ag). Finalement, les substrats ont été soigneusement rincés avec de l'eau désionisée et séchés par un jet d'azote N₂.

2.2.2 Conditions de formation

Les nanofils de silicium poreux ont été obtenus en utilisant un substrat de silicium de type n à faible résistivité, ce qui signifie une forte concentration de dopants en surface et en volume. Les impuretés en surface sont considérées comme des sites préférentiels pour la formation de nanostructures de silicium

[100]. Et la forte concentration de dopant qui implique une faible barrière d'énergie sur toute la surface de silicium, ce qui facilite les échanges de charges entre l'échantillon et la solution chimique **[101]**. Contrairement au silicium de type p, le silicium de type n permet d'élaborer uniquement des nanofils de silicium à surface rugueuse quelle que soit la concentration du dopant **[101]**.

2.2.3 Nature et préparation des échantillons de silicium

Dans ces expériences les substrats de silicium utilisés sont d'autres substrats monocristallins de 500 μm d'épaisseur, obtenus par une croissance cristalline de Czochralski (CZ), avec une face polie, d'orientation $\langle 100 \rangle$, de type n (Siltronix, France) dopé au phosphore. Leur résistivité électrique varie entre 0.001 Ωcm . Les échantillons ont été découpés sous forme carrée 1 cm \times 1 cm. Les substrats de silicium subissent une procédure de nettoyage. Ces étapes de nettoyage sont primordiales dans les cas de systèmes électrochimique. En effet, toute pollution du dispositif par différents composés entraîne des signaux parasites dans l'analyse électrochimique. Ces nettoyages doivent alors être scrupuleusement reproduits dans les mêmes conditions afin d'obtenir un protocole précis.

2.2.4 Nettoyage standard

Pour éliminer tous les contaminants (poussières, organiques ou métalliques) sur le substrat de silicium, le protocole suivant a été utilisé:

- ✚ Le substrat est d'abord dégraissé dans un solvant afin d'éliminer tous les contaminants organiques et la poussière :
 - Acétone 98% (bain à ultrasons): 5 min
 - Ethanol 98% (bain à ultrasons): 5 min
 - Rinçage abondant à l'eau désionisée
 - Séchage par jet d'azote sec N_2 .
- ✚ Ensuite, la surface est nettoyée dans une solution de Piranha afin d'éliminer tous les contaminants métalliques et les dernières traces organiques:
 - Solution de Piranha (98% H_2SO_4 / 30% H_2O_2 = 3/1): 20 minutes.
 - Eau désionisée (bain à ultrasons): 10 minutes.
 - Séchage sous courant N_2 .

- ✚ Finalement, la couche d'oxyde natif formée est éliminée par immersion dans HF (48%) pendant 10 secondes.

Le principe de ce nettoyage est de retirer toutes traces de poussières ou composés organiques qui pourraient être présents sur la surface. Il est donc nécessaire d'effectuer plusieurs opérations de nettoyage avant toutes manipulations. Tous les produits utilisés sont d'origine Sigma-Aldrich. Les opérations de nettoyage organique sont effectuées en salle propre, sous hotte.

2.3 Détermination de la surface spécifique de substrat

La « surface spécifique » nous indique la superficie réelle de la surface d'un matériau (par opposition à sa surface apparente), elle est exprimée par unité de masse de ce dernier ; elle s'exprime en général en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La surface spécifique est directement liée à la porosité (plus précisément la porosité ouverte). En effet, on distingue deux sortes de pores: les pores fermés, qui ne communiquent pas avec l'extérieur, et les pores ouverts qui sont reliés à l'extérieur. Les fluides peuvent diffuser dans les pores ouverts, qui participent ainsi à la surface spécifique.

La surface spécifique peut être déterminée par la mesure de l'adsorption d'un gaz (généralement l'azote¹) sur la surface du matériau. La courbe obtenue est appelée isotherme d'adsorption car la prise de mesures est effectuée à une température constante. Il s'agit de tracer la quantité de molécules de gaz adsorbées à la surface du matériau en fonction de la pression P. Deux modèles sont les plus cités: le modèle de Langmuir et le modèle Brunauer, Emmett et Teller (communément appelé BET).

¹En général c'est l'azote qui est utilisé pour les isothermes d'adsorption; dans certains cas spécifiques, comme les zéolites ou le charbon activé, l'utilisation d'argon ou de CO₂ est préférée à l'azote; quant aux échantillons à faible surface spécifique ($\leq 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) l'adsorption de krypton est plus adéquate.

2.3.1 Le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

Dans ce modèle, les molécules de gaz interagissent avec la surface solide mais aussi interagissent entre eux. Les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont ainsi prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche devient un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante. L'adsorption peut donc se faire aussi bien sur la surface du matériau que sur une couche déjà adsorbée (ce qui n'était pas le cas dans le modèle de Langmuir).

Brunauer, Emmett et Teller ont alors appliqué la méthode de Langmuir à chacune des couches de molécules adsorbées, en considérant que les phénomènes d'adsorption et de désorption sont les mêmes pour toutes les couches sauf pour la première (celle directement liée à la surface solide) ; quand l'équilibre est établi, l'étendue de chaque couche restera constante. Ces hypothèses de calcul aboutissent à l'équation suivante pour le taux de recouvrement de surface θ :

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{P}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (1.4)$$

Où C est une constante caractéristique du système gaz-solide étudié. Similairement le tracé de $P/V(P_0-P)$, en fonction de P/P_0 , donne une droite de pente $(C-1)/V_m C$ et d'ordonnée à l'origine $1/V_m C$, on peut extraire C et V_m . Puis, comme cela a été fait dans le cas du modèle de Langmuir, en multipliant V_m par la surface occupée par une molécule de gaz, on obtient la surface spécifique qui sera noté cette fois-ci Surface Spécifique BET (car elle est estimée en utilisant le modèle BET). L'équation B.E.T donne de bons résultats en accord avec l'expérience, surtout dans le domaine; $0.05 < P/P_0 < 0.35$.

La surface spécifique de PSiNWs a été déterminée par l'analyse d'isotherme d'adsorption-désorption d'azote (**Fig. 2.2**) La surface spécifique a été calculée en utilisant le modèle de Brunauer-Emmet-Teller (BET) pour deux substrat élaborés à 10 min et 20 min, qui ont respectivement donné les valeurs de $247.98 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et $263.83 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, **Figure 2.2**.

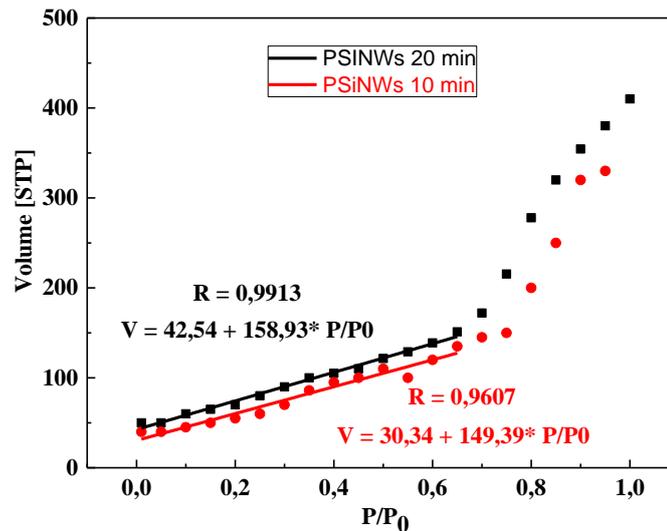


Figure 2.2 : Analyse d'isotherme d'adsorption-désorption d'azote de nanofils poreux obtenus à partir d'une plaquette de $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ avec différentes durées de réaction

L'analyse BET standard des isothermes d'adsorption d'azote des nanofils poreux montre que la surface spécifique de PSiNWs est exceptionnellement élevée, ces valeurs sont comparables à celles trouvées par Zhong et al. [64].

2.4 Caractérisation des nanofils poreux de silicium

2.4.1 Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB est un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique, grâce à sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'agrandissement très variables et l'étendue de sa profondeur de champ. Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique. La caractérisation morphologique de nos échantillons a été effectuée en utilisant deux types de microscopes :

1. Philips SEM 505 qui se trouve au niveau du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique –CRTSE
2. Ultra 55 (Zeiss) qui se trouve au niveau de l'institut d'électronique et microélectronique et de nanotechnologie -IEMN-Lille, France.

Les **Figures 2.3 (a), (b) et (c)** montrent des images MEB pour les PSiNWs élaborés par attaque chimique. La **Figure 2.3 (a)** montre la micrographie MEB de la surface. Les observations en plan révèlent la présence d'une grande quantité

de nanofils de silicium poreux. On peut voir que les PSiNWs ont formé une structure de paquet, sous l'effet de la force d'attraction de van der Waals. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Hochabaum et al. [2]. La **Figure 2.3 (b)** est la vue en clivage de substrat de PSiNWs, nous pouvons constater, que tous les PSiNWs obtenus sont bien alignés et perpendiculaires à la surface. L'interface entre les PSiNWs et le silicium massif est bien claire. De plus, la longueur des PSiNWs est uniforme, elle est d'environ 22,94 μm , celle-ci peut être contrôlée en choisissant différentes durées de gravure. Les diamètres de PSiNWs obtenus varient de 50 à 300 nm. Sur la **Figure 2.3 (c)** nous montrons l'image d'un nanofil poreux individuel, le nanofil ayant un diamètre d'environ 50 nm. De plus, la micrographie révèle une distribution dense de mésopores à la surface du nanofil. Le rôle de H_2O_2 sur la formation de PSiNWs est d'induire la gravure latérale de nanofils de silicium.

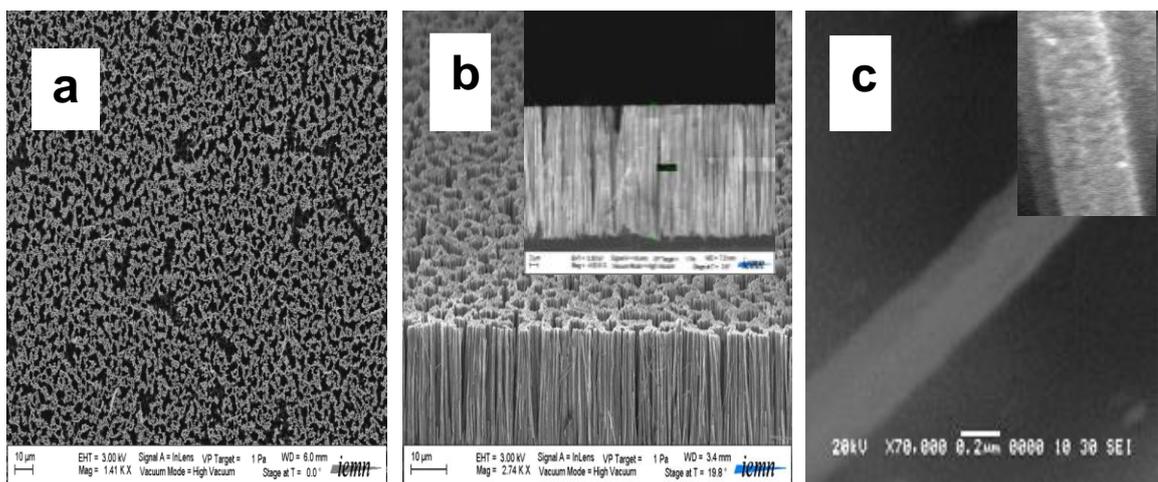


Figure 2.3. Images MEB de PSiNWs: **(a)** vue en surface, **(b)** vue en clivage, **(c)** Images MEB de nanofil individuel seul en suspension

De manière générale, il est montré que la morphologie des substrats PSiNWs préparés par gravure chimique dans $\text{HF} / \text{AgNO}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ varie en fonction du temps de gravure (**Fig. 2.4**) ou de la concentration de la solution (**Fig. 2.5**).

- ✓ La **Figure 2.4** présente des images MEB (vues en surface et en clivage) de surfaces de PSiNWs fabriquées à partir de silicium type n, orientation (100) à 50 °C, en utilisant une solution aqueuse à 20% HF (48%) / 10% AgNO_3 (1N) / 10% H_2O_2 (30%) pour différents temps de gravure (10, 20, et 30 min).

- ✓ La **Figure 2.5** montre des images MEB de surfaces de substrat de PSiNWs synthétisées à partir de Si (100) de type n en utilisant différentes concentrations de H_2O_2 tout en maintenant la concentration constante en 10% $AgNO_3$ (1N) / 20% HF (48%) à 55 ° C pendant 20 min.

L'organisation, la densité et la longueur des nanofils de silicium en fonction du temps d'attaque, en gardant des concentrations fixes en HF/ $AgNO_3$ / H_2O_2 à 50°C est présentée sur la **Figure 2.4**. Les images MEB des échantillons vus en clivage permettent de constater l'évolution croissante de la longueur des nanofils poreux de silicium en fonction du temps tandis que les vues en surface mettent en évidence une organisation différente des nanofils pour chaque temps d'attaque. Au fur et à mesure que le temps d'attaque augmente (réaction est longue), et plus le phénomène parallèle de coalescence des nanoparticules d'argent devient important. Ceci peut entraîner la gravure du silicium sous des macroparticules d'argent et expliquer l'espacement plus important entre les bouquets de nanofils.

Nous avons sélectionné le temps d'attaque donnant les meilleurs résultats (soit 20 min), puis nous avons varié la concentration de l'oxydant (H_2O_2). Nous exposons sur la **Figure 2.4**, les images MEB en surface et en vue en clivage qui montrent des morphologies différentes de celles obtenues en faisant varier le temps d'attaque.

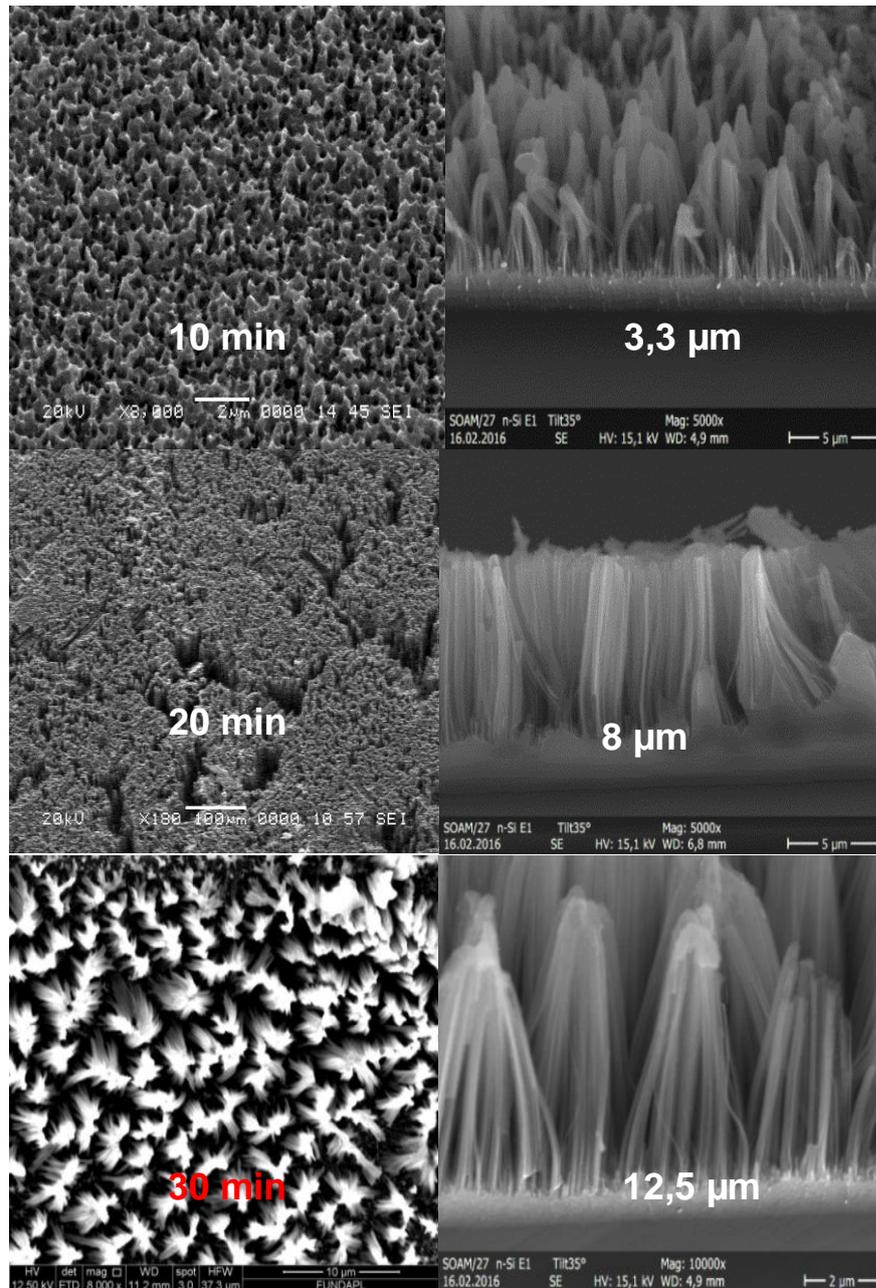


Figure 2.4. Illustre les images MEB (vues en surface et en clivage) de surfaces PSiNWs fabriquées à partir de silicium type n, orientation (100) à 50 ° C en utilisant une solution aqueuse à 20% HF (48%) / 10% AgNO₃ (1N) / 10% H₂O₂ (30%) pour différents temps de gravure (10, 20, et 30 min)

La **Figure 2.5** montre les images MEB des PSiNWs élaborés dans une solution d'attaque chimique avec différentes concentrations de H₂O₂. On observe bien sur la **Figure 2.5.a**, que lorsque la concentration en H₂O₂ est à 5%, on obtient une faible densité de nanofils avec un espacement de nanofils élargi. La **Figure 2.5.b** montre une meilleure morphologie des nanofils linéaire avec des

diamètres des nanofils allant d'environ 60 à 180 nm. Les diamètres des mésopores sur les nanofils de silicium sont principalement inférieurs à 5 nm et centrés à 1,7 nm. De plus, on note la présence d'une forte densité de nanofils poreux de silicium alignées verticalement avec une structure poreuse sur ou l'on observe aussi des parois latérales.

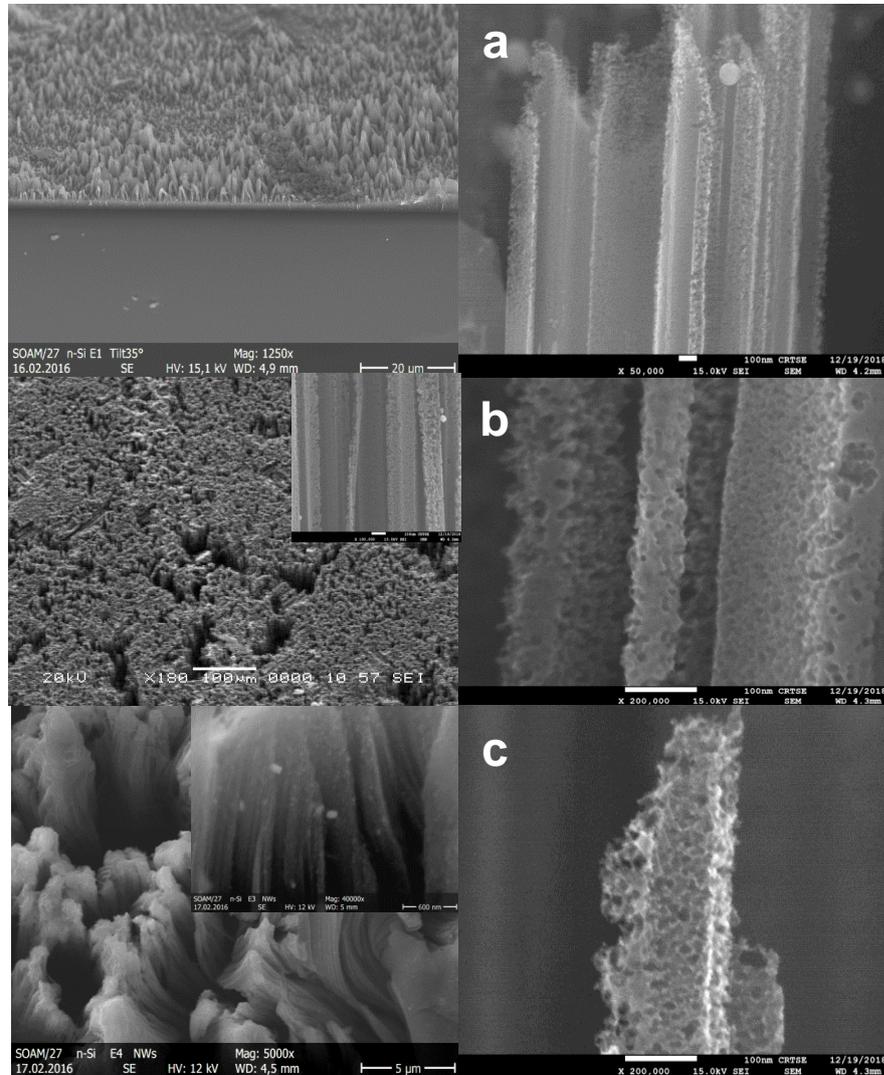


Figure 2.5. Illustre les images MEB de surfaces de substrat de PSiNWs synthétisées à partir de Si (100) de type n en utilisant différentes concentrations de H_2O_2 (5(a), 10(b), et 20(c)%) tout en maintenant la concentration constante en 10% AgNO_3 (1N) / 20% HF (48%) à 50 °C pendant 20 min

La **Figure 2.5.c** montre une structure poreuse de nanofils, un nombre assez important de SiNWs ont été détruits, ceci est expliqué par la durée trop longue d'attaque chimique. Par ailleurs en augmentant la concentration en H_2O_2 ,

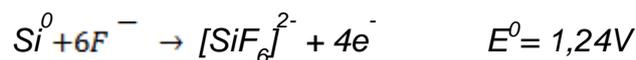
les PSiNWs présentent une structure à sommet plat, ceci peut être attribué à l'oxydation et à la dissolution supérieure des PSiNWs.

L'augmentation de la porosité (et/ou la rugosité) des nanofils peut être expliquée par l'un des deux facteurs suivants :

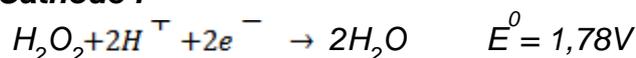
- ❖ Une forte concentration de dopant (une faible résistivité) engendre une forte force motrice thermodynamique qui accélère la formation des pores, ou au moins augmente la vitesse de gravure et la rugosité de surface.
- ❖ Des concentrations élevées de dopants entraînent une réduction de la barrière d'énergie, ce qui facilite l'injection de charges à travers la surface de silicium et l'augmentation du flux de courant.
- ❖ La vitesse de gravure augmente avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 , ce qui explique pourquoi des nanofils plus longs sont obtenus avec une concentration en H_2O_2 plus élevée. Au cours du processus de gravure, les nanoparticules d'Ag situées aux racines des nanofils peuvent être converties en ions Ag^+ par H_2O_2 . À une faible concentration en H_2O_2 , les ions Ag^+ générés peuvent être récupérés en Ag en prenant des électrons du silicium. Une concentration plus élevée en H_2O_2 entraînera une concentration plus élevée en ions Ag^+ , ce qui peut avoir plus de chances de se diffuser et de se re-nucléer sur les parois des nanofils de silicium pour former de nouveaux sites de gravure. Il en résulte une rugosité et une porosité de surface optimales pour les substrats faiblement dopés à haute concentration en H_2O_2 . De plus, la concentration en H_2O_2 peut être utilisée comme facteur de réglage pour contrôler la rugosité de surface et la porosité globale des nanofils de silicium obtenus.

➤ **Illustration du mécanisme proposé pour la formation de nanofils poreux :**

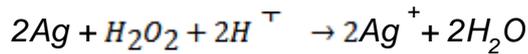
Anode :



Cathode :

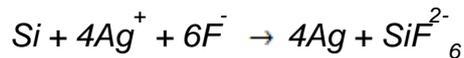


À l'anode, le silicium est dissout en continu par transfert d'électrons sur les surfaces supérieures des nanoparticules d'Ag pour réduire H_2O_2 en H_2O .



Les nanoparticules d'Ag peuvent également être oxydées en ions Ag^+ par H_2O_2 selon la réaction suivante:

D'autre part, ces ions Ag^+ peuvent être rapidement réduits en Ag en prenant des électrons à l'interface d'Ag et de Si avant qu'ils ne puissent diffuser. Selon la réaction :



2.4.2 Caractérisation par microscopie à force atomique AFM

Le microscope à force atomique (AFM pour atomic force microscope) est un type de microscope à sonde locale permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Ce type de microscopie permet donc de balayer la surface d'un échantillon grâce à une pointe très fine, positionnée à l'extrémité libre d'un micro-levier flexible, pouvant se déplacer dans toutes les directions de l'espace, grâce à un tube piézoélectrique. L'analyse des flexions du micro-levier permet de déterminer l'exact parcours de la pointe, ainsi que la mesure des forces d'interactions intervenant entre elle et l'échantillon. L'AFM est donc assimilable à un profilomètre. La rugosité des surfaces de PSiNWs élaborés a été étudiée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) de type PHYWE compact AFM system. La topographie AFM, en trois dimensions (3D) sur une surface de $6.25 \times 6.25 \mu m^2$, de deux échantillons élaborés à $t_1 = 20$ min et $t_2 = 30$ min est représentée sur la **Figure 2.6**.

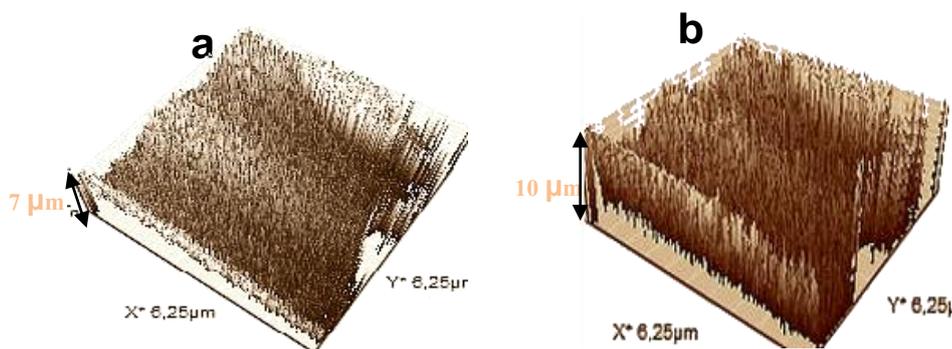


Figure 2.6. Topographie AFM d'une surface de deux échantillons de PSiNWs élaborés à a) $t_1 = 20$ min, b) et $t_2 = 30$ min

Les **Figures 2.6.a et b** montrent que la longueur des nanofils poreux de silicium devient plus grande et moins dense avec l'augmentation du temps. Les PSiNWs élaborés à $t = 20$ min (**Fig. 2.6.a**) présentent une hauteur de l'ordre de $7 \mu\text{m}$. La figure présente aussi une rugosité importante. Par contre, la **Figure 2.6.b** correspond à une attaque de 30 min on distingue une augmentation de la hauteur des nanfils et elle atteint $10 \mu\text{m}$. En contra partie, la densité et la rugosité deviennent moins importante.

2.4.3 Caractérisation par Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode ATR

La spectroscopie infrarouge utilisant la géométrie en réflexions internes multiples (la réflexion totale atténuée ATR : Attenuated Total Reflexion), a été utilisée pour les échantillons de silicium poreux de silicium. Cette technique présente l'avantage d'augmenter la sensibilité de la mesure grâce à une amplification du signal associée aux réflexions multiples au sein de l'échantillon étudié. Pour avoir la réflexion totale, l'indice de réfraction du matériau doit être plus élevé que le milieu adjacent. C'est le cas du silicium.

La **Figure 2.7** montre les spectres FTIR en géométrie ATR dans la plage de $700\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ obtenus à partir de (a) substrat de Si de type n (100), (b) de PSiNWs préparées pendant 10 mn et (c) de PSiNWs préparés pendant 20 minutes. Les spectres FTIR des PSiNWs fraîchement préparés (**Figs. 2.7 b et c**) indiquent une bande d'absorption de la liaison Si-H_x autour de (2000-2200, et 900 cm^{-1}) ou $x = 1, 2,$ et 3 attribuée à l'étirement des modes de vibration des liaisons Si-H, Si-H₂ et Si-H₃, respectivement. Enfin, le pic à 626 cm^{-1} est en général attribué à la liaison Si-H [102].

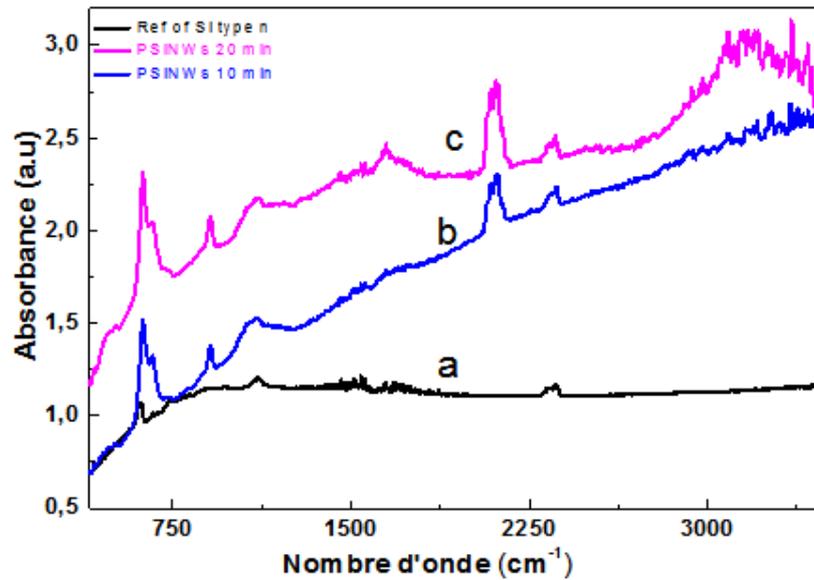


Figure 2.7. Spectre FTIR en géométrie ATR en transmission de substrat de nanofils de silicium poreux : **(a)** silicium référence type n, **(b)** après le processus de gravure dans une solution de HF / AgNO₃ / H₂O₂ pendant 10 min à 50 °C et **(c)** après le processus de gravure dans la même solution pendant 20 min à 50 °C

2.4.4 Angle de contact

Les structures élaborées ont été caractérisées par l'angle de contact (CA), en utilisant le système DGIDROP (GBX scientific instruments) piloté par le logiciel Visiodrop (CRTSE).

La surface de PSiNWs hydrogénée fraîchement préparée montre un comportement superhydrophobe avec un angle de contact de **150°** (**Fig. 2.8.b**). La forme adoptée par la goutte est présentée par la **Figure 2.8.a**.

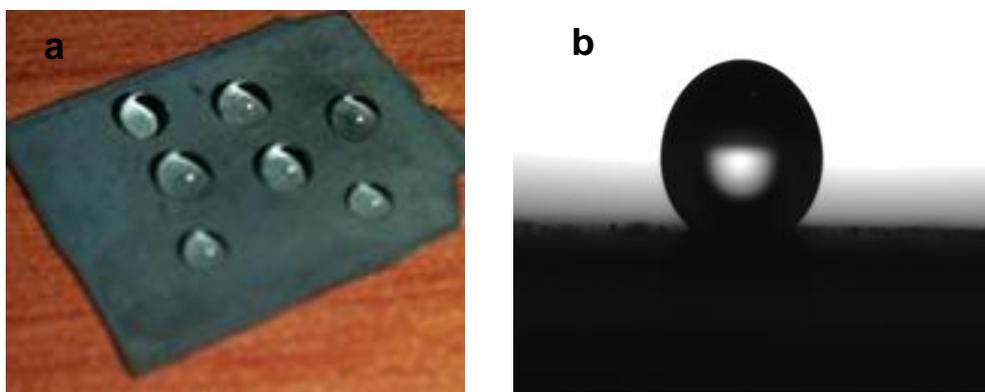


Figure 2.8. Photographie d'une goutte d'eau (3µL) déposée à la surface du PSiNWs

La valeur de l'angle de contact étant très supérieure à 90° , confirmant ainsi la superhydrophobicité de ce matériau [103]. Le terme de superhydrophobicité s'emploie lorsque l'angle de contact apparent d'une goutte d'eau sur une surface approche 160° . Le point commun entre toutes ces surfaces superhydrophobes est leur rugosité et leur chimie de surface [104]. Il est à noter que les liaisons hydrures sont des fonctions apolaires avec une énergie de surface très faible, tandis que l'eau ultra pure est un milieu très polaire avec une énergie de surface très élevée, ce qui conduit à la réduction de l'interface eaux/PSiNWs qui se mesure par un angle de contact très élevé [105].

2.4.5 Caractérisation par spectroscopie de photons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectron X (XPS : X-Ray photoelectron spectrometry) est une technique d'analyse chimique de surface non destructive. Elle est particulièrement adaptée à la caractérisation des surfaces solides. Grâce à cette technique on peut identifier tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium présents dans un échantillon ainsi que leur configuration. Le principe des mesures consiste à recueillir les électrons émis par une surface bombardée par une source monochromatique de rayon X et d'énergie $h\nu$. L'analyse du spectre d'électrons permet d'identifier les éléments présents en surface. En moyenne, les 5 nm externes d'un échantillon peuvent être ainsi caractérisés. Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur la hauteur des pics et sur la surface sous les pics. L'identification de l'état chimique d'un élément peut être obtenue à partir de la mesure exacte de la position des pics et de leurs séparations en énergie. Dans notre cas, Les mesures XPS ont été effectuées avec un spectromètre ESCALAB 220 XL. Une source monochromatique de rayons X Al $K\alpha$ (1486,6 eV) a été utilisée en mode d'analyseur à énergie constante (CAE) (CAE = 100 eV pour les spectres d'enquête et CAE = 40 eV pour les spectres à haute résolution), en utilisant le mode lentille électromagnétique. L'angle entre les rayons X incidents et l'analyseur est de 58° . L'angle de détection des photoélectrons est de 90° , par rapport à la surface de l'échantillon.

La **Figure 2.9** montre la région Si2p du spectre XPS de la surface de silicium massif et de substrat de nanofils poreux de silicium.

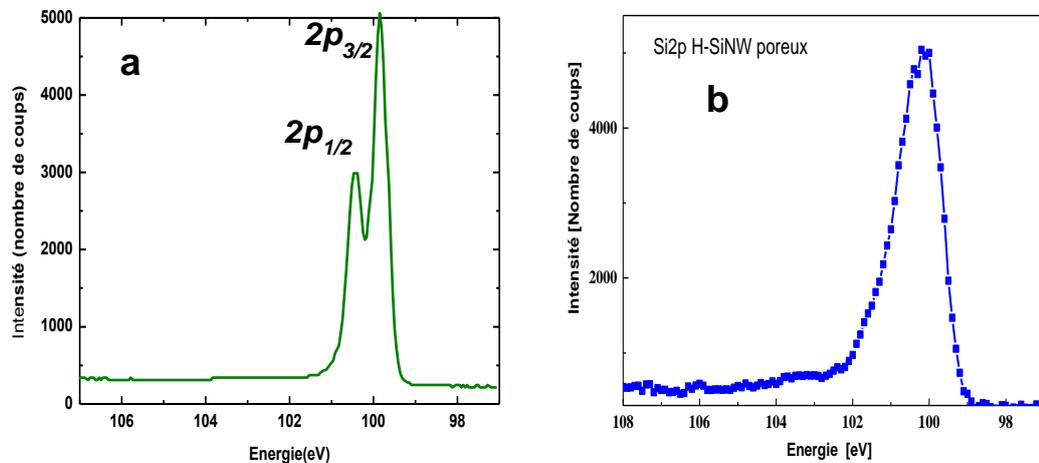


Figure 2.9. Spectre XPS dans la zone (97-107 eV) (analysée par S. Sam et al 2010), **a)** d'une surface de silicium massif, **b)** d'une surface de nanofils de silicium poreux

La **Figure 2.9.a** présente deux pics centrés à 100.4 et 99.7 eV qui correspondent au signal du silicium massif dédoublé par le couplage spin-orbite $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$, respectivement [106, 107], ces deux pics attribués aux liaisons Si-Si et Si-O dans les pics SiO_x ($x=2:0$). Après la formation des PSiNWs, **Figure 2.9.b**, l'intensité du signal de silicium diminue, et le pic élargi d'une façon remarquable suggérant une porosité élevée. Elle montre aussi un faible signal vers 103,6 eV correspondant à SiO_x , attribué à la couche d'oxyde natif autour des nanostructures de silicium. L'absence de contribution à haute énergie (102 - 104 eV) montre qu'il n'y a eu aucune oxydation de surface lors de la formation de PSiNWs [103], ce qui est en accord avec les résultats obtenus par infrarouges.

2.5 Caractérisation des nanofils poreux de silicium oxydés

2.5.1 Oxydation chimique par solution piranha

La solution piranha est un mélange à concentrations variables d'acide sulfurique (H_2SO_4) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Elle sert à nettoyer les résidus organiques sur les substrats.

Le mélange (98% H₂SO₄/30% H₂O₂= 3:1, en volume) est un oxydant fort, il réagit violemment avec les matières organiques (nettoie tout ce qui est organique), et hydroxyle la surface des substrats de silicium (crée des groupes -OH) et la rend hydrophile. La solution piranha est beaucoup plus utilisée dans l'industrie microélectronique, surtout pour le nettoyage des résines photo résistantes des plaquettes de silicium.

Le mécanisme réactionnel de la transformation chimique des réactifs en solution est décrit ci-dessous :



Le peroxyde d'hydrogène se déshydrate et forme des ions d'hydroxonium (H₃O⁺), des ions bisulfate et un atome d'oxygène [108].

Nous avons utilisé la solution piranha pour oxyder la surface des substrats de nanofils poreux de silicium chimiquement, nous avons utilisé un mélange typique (98%H₂SO₄ / 30%H₂O₂ = 3:1, v/v) d'acide sulfurique concentré et peroxyde d'hydrogène à 30% en solution pendant 30 min.

2.5.2 Caractérisation par Angle de contact

La photographie de la goutte d'eau déposée sur l'échantillon des nanofils poreux de silicium oxydé est présentée sur la **Figure 2.10**.

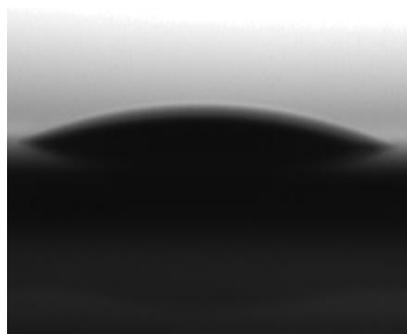


Figure 2.10. Photographie d'une goutte d'eau (3 µL) déposée à la surface du PSiNWs oxydée

Pour confirmer l'oxydation de la surface, la mesure de l'angle de contact de l'eau devrait nous permettre de constater s'il y a eu une modification de l'état de surface de nos échantillons due à l'apparition de la liaison -OH. L'angle de contact

obtenue est de $\sim 0^\circ$, l'hydrophobicité de la couche en surface étant modifiée par la présence des liaisons $-\text{OH}$.

2.5.3 Caractérisation par XPS

Après une oxydation de PSiNWs par le piranha qui permet aussi d'éliminer toute trace d'espèce organique, nous obtenons le spectre XPS présenté dans la **Figure 2.11**. On note les observations suivantes :

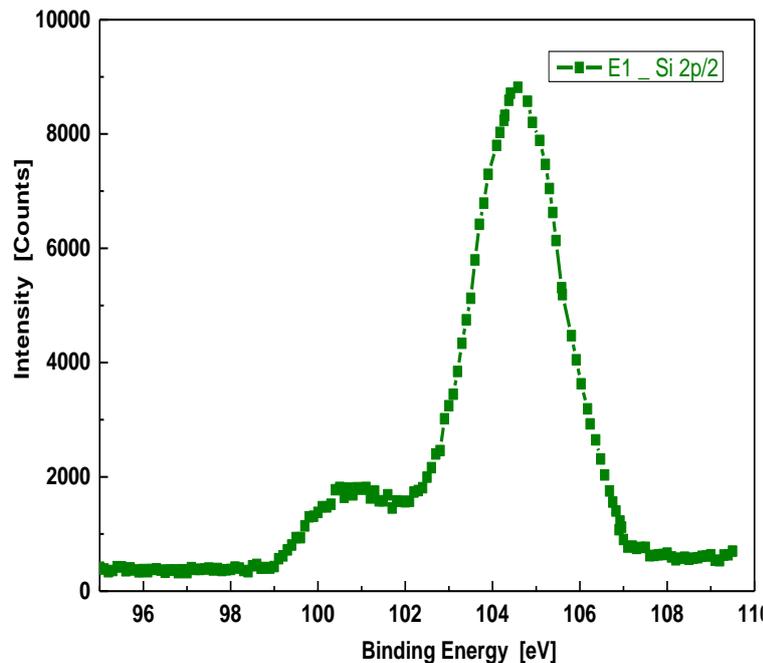


Figure 2.11. Spectre XPS dans la zone (95-110 eV) d'une surface de nanofils de silicium poreux oxydée

La présence de deux pics à 101 - 104 eV dans le spectre à haute résolution de Si2p confirme l'oxydation de la surface de PSiNWs. L'intensité importante du pic à 104 eV confirme la saturation de surface de PSiNWs par la liaison $-\text{OH}$.

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, les substrats de nanofils poreux de silicium (PSiNWs) ont été élaborés par voie chimique. Nous avons présenté l'ensemble des conditions et des moyens d'élaboration utilisés pour la fabrication des PSiNWs.

Les différentes méthodes de caractérisation présentées dans cette partie ont permis de mettre en évidence l'influence du mode de préparation de la surface de PSiNWs sur ses différentes caractéristiques. La qualité topographique et chimique

de ces surfaces de PSiNWs hydrogénées destinées à être utilisées comme point de départ aux différentes fonctionnalisations a ainsi pu être mise en évidence.

Les substrats de PSiNWs ont été préparés par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape, nous avons utilisé une solution de gravure ($\text{HF}/\text{AgNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) pour le processus de fabrication du PSiNWs. L'analyse BET standard des isothermes d'adsorption d'azote des nanofils poreux montre que la surface spécifique de PSiNWs est exceptionnellement élevée. L'analyse MEB a montré que la morphologie des nanostructures dépend fortement des paramètres de gravure (durée, concentration de l'oxydant, composition). Les PSiNWs obtenus sont bien alignés et perpendiculaires à la surface. Les diamètres de PSiNWs obtenus varient de 50 à 300 nm. L'image d'un nanofil poreux individuel, montre un diamètre d'environ 50 nm, et les diamètres des mésopores sur les nanofils de silicium sont principalement inférieurs à 5 nm. La micrographie révèle une distribution dense de mésopores à la surface des nanofils. Le rôle de H_2O_2 sur la formation de PSiNWs est d'induire la gravure latérale de nanofils de silicium poreux. Les couches poreuses des SiNWs obtenues sont homogènes et sans aucune oxydation de surface.

CHAPITRE 3

FONCTIONNALISATION – CHIMIE DE SURFACE DES NANOFILS DE SILICIUM POREUX

3.1 Introduction

La fonctionnalisation organique des surfaces des nanofils de silicium poreux à terminaison hydrogène est un domaine de recherche très important du point de vue fondamental et appliqué. Du point de vue fondamental, la chimie des liaisons de surface Si-H et la compréhension du mécanisme de réaction impliqué dans les processus de greffage offrent des opportunités pour la conception de nouvelles réactions en synthèse de capteur chimique, électrochimique et biologique. Sous forme de nanofils, il est possible d'obtenir un très grand ratio surface/volume, ce qui va permettre d'accrocher d'un très grand nombre de molécules à sa surface. La forme des nanofils permet, de plus, d'établir un contact sur un substrat pour la mesure et un grand espace sur la longueur pour la fonctionnalisation. Récemment, des efforts considérables ont été dirigés vers la modification organique de surfaces de silicium par des monocouches attachées de manière covalente et irréversible via la liaison Si-C qui est robuste et résistante aux différents milieux aqueux et organiques [109-112]. Il est important de signaler que le silicium, lorsqu'il est traité chimiquement de manière à présenter des liaisons Si-O, Si-H ou Si-OH en surface, permet l'accrochage d'un très grand nombre de matériaux. Ces types de liaisons ont une double fonction, d'une part, elles permettent la fonctionnalisation du silicium et d'autre part, la passivation de la surface non fonctionnalisée. C'est par ailleurs un avantage que possède le silicium sur d'autres matériaux (nanotubes de carbone, or, nanofils métalliques) [113], qui peuvent être plus difficiles à fonctionnaliser ou à passiver. L'immobilisation de biomolécules sur des surfaces semi-conductrices nécessite des critères importants tels que la grande stabilité des surfaces modifiées chimiquement et/ou biologiquement dans des milieux physiologiques.

Les modifications de surface avec divers types de supports par fixation chimique se sont révélées être une méthode efficace pour améliorer l'interaction de ces surfaces avec l'environnement. La modification de la surface a de nombreuses applications dans les domaines de la micro, de la nanotechnologie, de l'optoélectronique, des biosciences et des biotechnologies.

Dans ce chapitre, le peptide triglycine a été immobilisé sur la surface des nanofils poreux (PSiNWs) en utilisant deux stratégies. Dans la première méthode, les chaînes acides ont été greffées de façon covalente sur la surface du PSiNWs hydrogénés par réaction d'hydrosilylation. Les surfaces terminées par des fonctions acides obtenues ont été activées en utilisant N-hydroxysuccinimide (NHS) en présence d'un agent de couplage N-éthyl-N'- (3-diméthylaminopropyl) carbodiimide (EDC), les surfaces résultantes ont été mises à réagir avec le groupe amine résidus dans la lysine de triglycine permettant l'accrochage du peptide par une liaison amide covalente. Dans la deuxième méthode, la fonctionnalisation chimique a été mise au point sur des substrats de PSiNWs recouverts d'une couche d'oxyde (-OH), c'est la méthode de silanisation, qui dépend fortement de la densité des groupes OH de surface initiaux, du nombre de molécules d'eau présentes et de la température [114]. La surface de PSiNWs a été hydroxylée dans une solution piranha, suivie d'une réaction de silanisation avec du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) pour former la surface terminée par des fonctions amines ; le couplage de peptide à la surface modifiée se fait par la formation des liaisons amides en présence de NHS/EDC. Cette stratégie est inspirée de celle utilisée pour l'immobilisation de biomolécules (ADN, Protéines, anticorps...) pour la fabrication de biocapteurs [113, 115, 116]. Les surfaces seront caractérisées par différentes méthodes de caractérisations.

3.2 Greffage covalent par voie organique

Il existe actuellement un fort intérêt pour l'étude du greffage de groupes organiques sur des substrats solides en vue de leur utilisation potentielle en tant que couches de reconnaissance pour le développement de capteurs biologiques, chimiques, et électrochimiques.

La molécule organique greffée de manière covalente sur la surface de silicium permet non seulement la fonctionnalisation supplémentaire par l'immobilisation de biomolécules, mais également de stabiliser la surface, ces molécules organiques sont liées à la surface par les liaisons Si-C ou Si-O-Si (**Fig. 3.1**). Les propriétés chimiques des surfaces de silicium sont bien connues et décrites en détail dans la littérature. La fonctionnalisation de la surface de silicium peut être réalisée de deux manières principales: **silanisation**, réalisée dans une

atmosphère inerte avec des réactifs complètement désoxygénés. Par ailleurs, les surfaces de silicium oxydées peuvent être fonctionnalisées avec des réactifs tels que les chloro- ou alkoxy-silanes. Les sites Si-OH de surface sont utilisés pour la modification chimique de surface. Les organosilanes réagissent avec les Si-OH pour conduire à la création de liaisons –Si-O-Si-, chimiquement très stables. La formation de liaisons siloxane (Si-O-Si) est obtenue par une réaction de silanisation, et l'**hydrosilylation**: former des monocouches à travers les liaisons covalentes Si-C est l'hydrosilylation [117-122] par une réaction thermique, catalytique, ou photochimique des alcènes ou des chaînes alcynes avec la surface de Si terminée par des hydrures. Le Greffage chimique d'espèces organiques sur la surface de silicium à terminaison hydrogène (sans couche d'oxyde interne

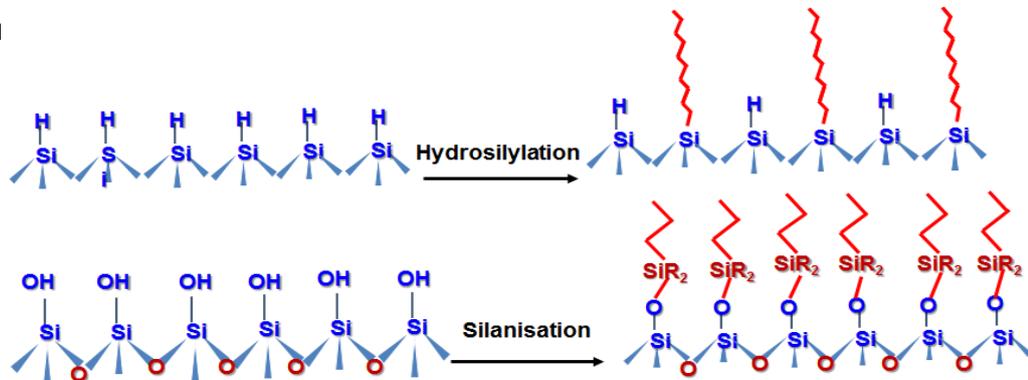


Figure 3.1. Préparation des monocouches auto-assemblées(SAM)
Sur les nanofils poreux de silicium

a- Modification chimique par silanisation

Le procédé de silanisation a pour objectif de greffer des couches moléculaires de silanes sur des surfaces de silicium hydroxylées. En effet, en solution les trialkoxysilanes ((RO)₃-Si- R'-Y) ainsi que les trichlorosilanes ((Cl)₃-Si- R'-Y) réagissent avec les groupements hydroxyles (-OH) des silanols de surface selon les réactions illustrées sur la **Figure 3.2**.

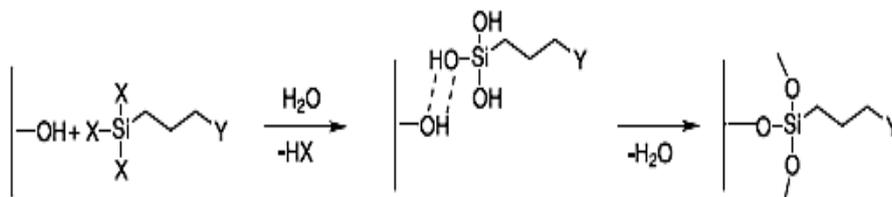


Figure 3.2. Réactions mises en jeu lors de la silanisation [123]

La première réaction mise en jeu lors de la silanisation est l'hydrolyse des molécules de trialkoxysilane entraînant la formation de silanetriols ((HO)₃-Si-R'-Y).

Par phénomène de physisorption, ces derniers adhèrent à la surface traitée via des liaisons hydrogène formées entre les groupements hydroxyles. Enfin, des réactions de condensation se produisent entraînant d'une part la création de liaisons covalentes entre les silanes et la surface [123, 124] et d'autre part la polymérisation des silanes. Les trialkoxysilanes représentés dans la **Figure 3.3** sont les agents de silanisation les plus employés pour l'activation des surfaces de silice.

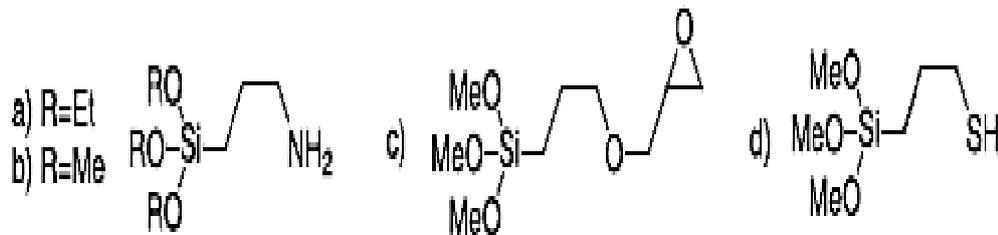


Figure 3.3. Agents de silanisation majeurs dans l'immobilisation des biorécepteur [123] **a)** 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES). **b)** 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTMS). **c)** 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GOPS). **d)** 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTS)

La différenciation des monocouches uniformes obtenues par silanisation consiste à savoir si elles sont formées d'organosilanes à chaîne longue ou courte. Pour les silanes à longue chaîne, une littérature d'alkyltrichlorosilanes est décrite dans la littérature (par exemple, le 1-thioacétato-16- (trichlorosilyl) hexadécane [125]), et pour la silanisation avec des composés à chaîne courte, plusieurs alkyltrialkoxysilanes différents par exemple : 3-aminopropyltriéthoxysilane, APTES. Ces alcoxysilanes permettent de greffer de courtes chaînes hydrocarbonnées (propyl) portant à leurs terminaisons les groupements fonctionnels amines (**Figs. 3.3a et b**), époxy (**Fig. 3.3c**) ou thiol (**Fig. 3.3d**). L'organisation homogène en monocouche est plus difficile à atteindre avec ces courtes chaînes moléculaires qu'avec les longues chaînes des alkyltrichlorosilanes. A cette difficulté, s'ajoute le problème d'adsorption des groupements fonctionnels (surtout les amines des APTES et des APTMS) à la surface hydroxylée ainsi que la possibilité de formation d'agglomérats de polysilanes par réaction entre les alcoxysilanes au dépend de leurs fixations sur des sites hydroxyles libres. Malgré ces inconvénients, et pour des raisons de disponibilité (prêts à l'emploi), d'économie (bas coût) et de préparation (manipulation facile), les alcoxysilanes de courtes chaînes hydrocarbonnées sont

largement utilisés dans la recherche et l'industrie. En effet, dans des conditions précises de concentration d'agent de silanisation, de type de solvant et de temps de réaction, il est possible d'obtenir des couches moléculaires assez homogènes de silanes à la surface des matériaux traités par ces alkoxy-silanes, pour des raisons de disponibilité (prêts à l'emploi), d'économie (bas coût) et de préparation (manipulation facile), les alkoxy-silanes de courtes chaînes hydrocarbonnées sont largement utilisés dans la recherche et l'industrie.

b- Modification chimique par Hydrosilylation

Il existe de nombreuses voies d'hydrosilylation de surfaces de silicium hydrogéné [126]. Elles permettent d'obtenir un greffage covalent de monocouches organiques par la formation d'une liaison interfaciale Si-C à partir d'alc-1-ènes mais aussi d'alc-1-yne [127-130].

La réaction d'hydrosilylation (addition d'un composé organique insaturé) consiste à utiliser des couches moléculaires organiques portant des liaisons insaturées en C=C ou C≡C (alcène ou alcyne) pouvant être liées directement au silicium à terminaison hydrogène lors d'une activation photo, thermique ou peroxyde, conduisant à la formation de liaisons Si-C fortes sans un oxyde intermédiaire. La méthode produit des surfaces avec une stabilité améliorée et une reproductibilité de modification améliorée [131-137]. Les deux stratégies de modification de surface de silicium plat peuvent facilement être transférées sur des nanostructures de silicium, comme le montre Streifer et al. [138] En effet, elles ont utilisé l'hydrosilylation dans des conditions photochimiques SiNWs hydrogénés afin d'obtenir une reconnaissance biomoléculaire.

La réaction d'hydrosilylation (addition d'un composé organique insaturé) entre des alcènes $H_2C=CH-(CH_2)_{n-2}-X$ ($X = CH_3, COOH, COOEt$) et une surface hydrogénée de silicium conduit au greffage de monocouche de chaînes alkyles via la formation de liaisons covalentes Si-C. La réaction peut être activée thermiquement [139-141], par irradiation UV (photochimique) [142], catalysée par des acides de Lewis [143, 144], ou activation par micro-onde [145]. La réaction d'hydrosilylation inspirée de la chimie des silanes moléculaires [146] qui consiste en l'insertion d'une liaison insaturée carbone-carbone dans la liaison silicium hydrogène. Par la suite, d'autres méthodes (électrochimiques et autres) ont été développées.

La réaction d'hydrosilylation par voie thermique est particulièrement intéressante, le procédé expérimental facile à mettre en œuvre, c'est la méthode la plus versatile pour greffer des chaînes alkyles ω -substituées à la surface du silicium. Dans la plupart des cas, l'immobilisation de sondes (peptide, protéines) sur un capteur se fait par la stratégie NHS/EDC(DCC), très bien connue et documentée. Dans ce cas, on procédait alors au greffage d'un ester, puis on effectuait une hydrolyse de l'ester afin de générer une surface acide [147]. Mais les travaux de Boukherroub et al. [148, 149] et de Fauchoux et al. [150] ont montré que l'accrochage des monocouches a lieu exclusivement par la double liaison C=C, et le groupement acide carboxylique reste intact. Ces fonctions peuvent ensuite réagir avec la fonction ester (-NHS). Pour obtenir des surfaces terminées par des fonctions acides (-COOH) en une seule étape, nous avons utilisé un précurseur acide ω -alcénoïque : l'acide undécylénique ($\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$).

3.3 Hydrosilylation thermique par acide undécylénique

La surface PSiNWs à terminaison acide carboxylique (PSiNWs-COOH) a été obtenue par réaction d'hydrosilylation thermique entre la surface PSiNWs à terminaison hydrogène fraîchement préparée et l'acide undécylénique ($\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ fourni par Aldrich avec un taux de pureté de 100%), chauffé à 150°C pendant 16h. L'acide acétique (CH_3COOH) fourni par Riedel Haen avec un taux de pureté de 99-100% utilisé pour le rinçage des surfaces après greffage. La réaction de greffage de l'acide est schématisée sur la **Figure 3.4**.

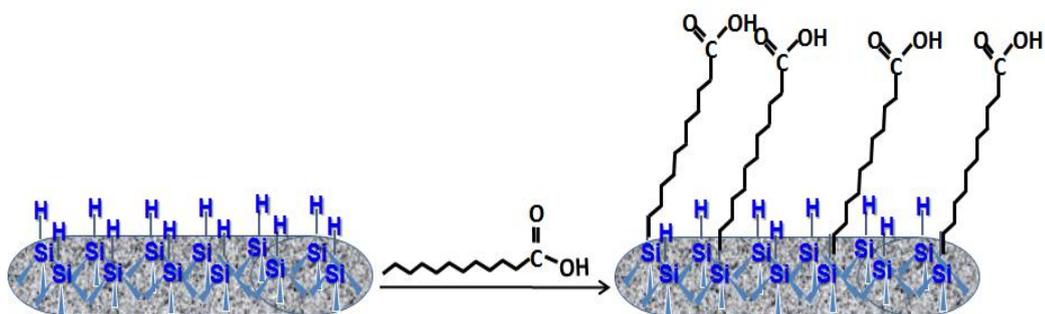


Figure 3.4. Schéma de la réaction d'hydrosilylation d'acide undécylénique à la surface de PSiNWs

3.3.1 Procédure expérimentale

- Les surfaces PSiNWs ont d'abord été immergées dans l'acide fluorhydrique à 50% pendant 1 min, donnant une surface de silicium à terminaison hydrogène (PSiNWs-H). Cette étape doit être effectuée juste avant la réaction d'hydrosilylation thermique. En effet, la liaison Si-H réagit rapidement dans l'air ambiant pour former une sous-couche d'oxyde.
- Ensuite, la surface de PSiNWs-H a été placée dans un tube de Schlenk (**Fig. 3.5**) contenant de l'acide undécylénique ($\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$), pur préalablement désoxygéné 5 minutes à 100°C . La réaction thermique a été effectuée à 150°C pendant 16h (**Fig. 3.6**) sous barbotage d'azote afin d'inhiber l'oxydation de la surface à terminaison hydrogène. La surface résultante a été soigneusement lavée dans de dichlorométhane (2x5 minutes) et deux fois dans de l'éthanol (5 minutes chacune).

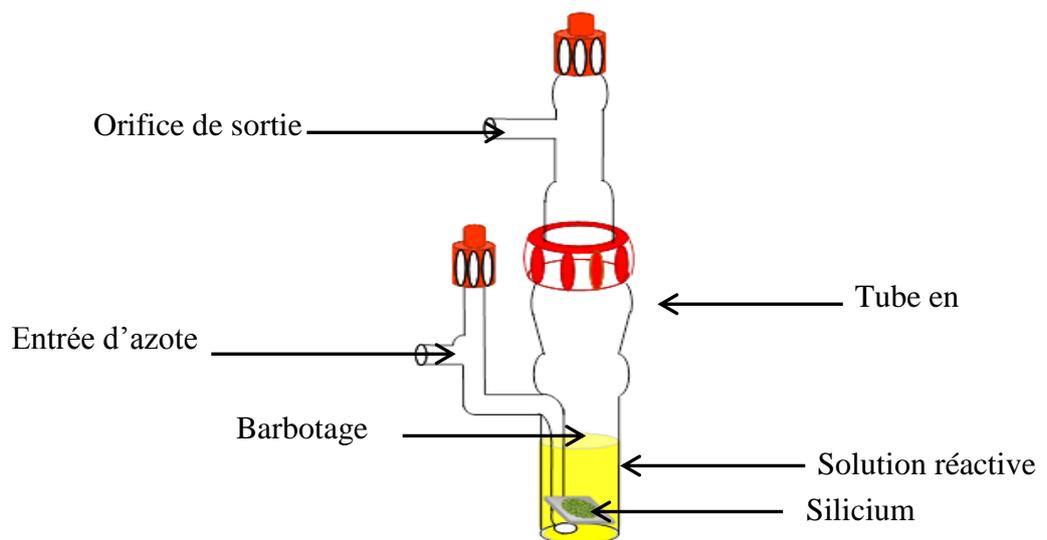


Figure 3.5. Schéma du Schlenk utilisé

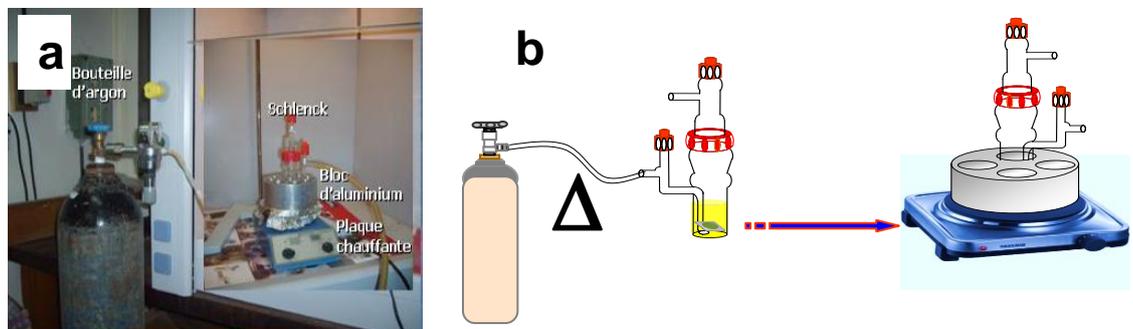


Figure 3.6. a) Photographie du protocole expérimental de greffage thermique.

b) Montage utilisé pour le greffage thermique de l'acide undécylénique

- Cependant, la formation de plusieurs couches d'acide undécylénique n'est pas exclue et peut se produire en raison des faibles interactions entre les molécules telles que les forces de Van der Waals et la liaison hydrogène. Ainsi, les surfaces ont été immergées deux fois dans de l'acide acétique à chaud à 75°C pendant 30 minutes sous argon afin d'obtenir une monocouche d'acide sur la surface. Enfin, la surface rincée est récupérée dans un bécher contenant de l'acide acétique à chaud puis séchée sous un flux d'azote.

3.3.2 Caractérisation par angle de contact du PSiNWs-COOH

Les mesures de l'angle de contact ont été réalisées pour suivre les modifications des propriétés de mouillage de la surface. Comme indiqué précédemment, la mouillabilité d'un solide dépend à la fois de la rugosité et de la composition chimique de la surface. Après la réaction de la surface du PSiNWs dans l'acide undécylénique, nous constatons une diminution de la valeur de l'angle de contact à 128° (**Fig. 3.7**) par rapport à celle obtenue pour le PSiNWs fraîchement préparé (150°). Ceci confirme la formation des liaisons avec des terminaisons polaires sur la surface des nanofils poreux de silicium [151].

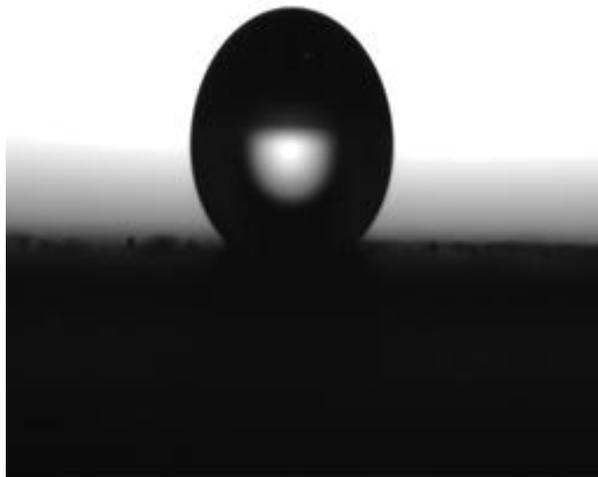


Figure 3.7. Photographie de 3 μL d'une goutte d'eau déposée sur la surface du PSiNWs-COOH

3.3.3 Caractérisation de surface PSiNWs-COOH par XPS

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) a été utilisée pour analyser la composition chimique de la surface après greffage de l'acide undécylénique (**Fig. 3.8**).

Le spectre XPS à haute résolution d'une surface de nanofils poreux de silicium après greffage de l'acide undécylénique (**Fig. 3.8a**) présente un signal intense du carbone (C1s) à 285 eV et un pic moins intense à 532 eV dû à l'oxygène (O1s), compatible avec l'incorporation de la molécule organique à la surface [152]. La **Figure 3.8b** présente la zone du carbone C1s du spectre XPS à haute résolution d'une surface de PSiNWs après greffage de l'acide undécylénique. L'étude de cette zone apporte une preuve du greffage effectué.

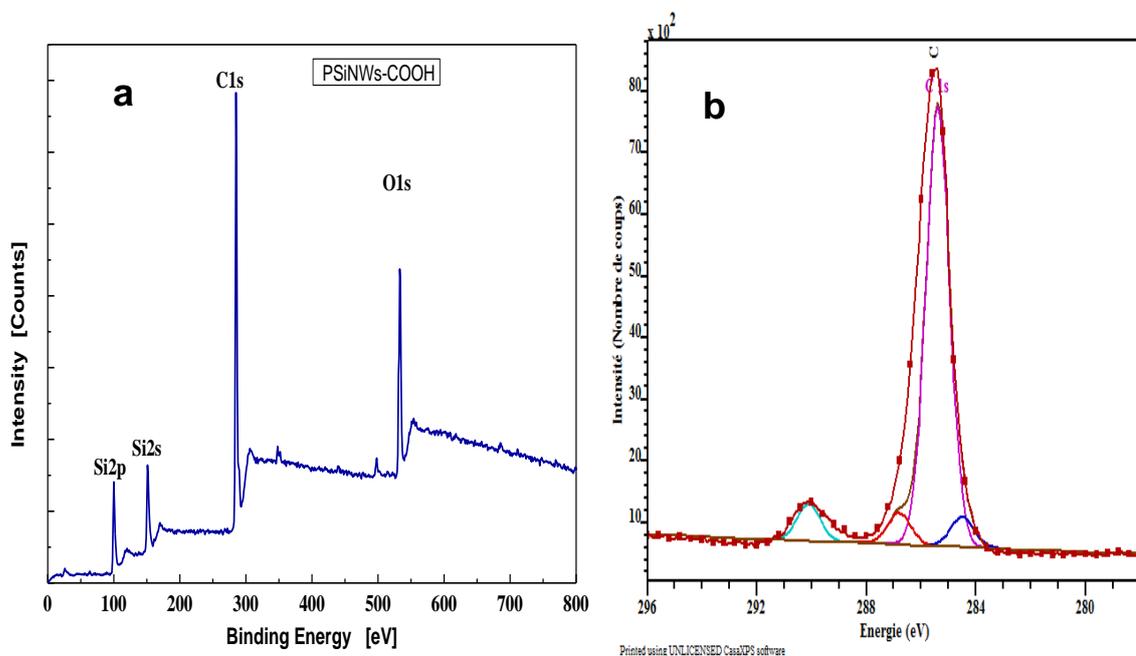


Figure 3.8. a) Spectre XPS d'une surface de nanofils poreux de silicium (PSiNWs) fonctionnalisé avec l'acide undécylénique, **b)** Spectre XPS à haute résolution dans la zone C1s de PSiNWs après greffage d'acide undécylénique

Le spectre C1s montre deux pics distincts à 285,48 eV et 290,0 eV. Les deux pics déconvolués en quatre sommets, allant des faibles aux hautes énergies de liaison, comme suit : Un pic à 284,5 eV, attribué à l'atome de carbone de la chaîne aliphatique lié à l'atome de silicium via la liaison covalente Si-C, formée lors de greffage, un pic à 285,4 eV dû au carbone de la chaîne aliphatique (C-C) et (C-H) de l'acide undécylénique, un pic à 286,1 eV dû à α -carbone adjacent de

groupement carbonyle C-(COOH), et enfin le pic le plus petit à 290,1 eV dû au carbone du groupement carbonyle de l'acide undécylénique $O=C-OH$ [153].

Les résultats sont conformes à ceux rapportés sur des SiNWs hydrogénés fonctionnalisés chimiquement avec une chaîne alkyle [154, 155], et sur des surfaces de silicium plat hydrogénée [156] et de silicium poreux modifiées avec de l'acide undécylénique.

3.3.4 Silanisation par APTES

Ces dernières années, l'intérêt porté dans les protocoles de silanisation des surfaces solides a fait apparaître des procédés de silanisation en milieux aqueux en une seule étape. Certains chercheurs ont réalisé des études comparatives afin d'évaluer l'implication de chaque paramètre expérimental (quantité de réactif de silanisation, type de solvant, température et durée de la réaction, et durée du séchage) dans l'obtention de couches de silanes homogènes, régulières et de faible épaisseur (épaisseur la plus proche de celle d'une monocouche moléculaire) [157-159]. Ces études ont souvent utilisé l'APTES comme réactif de silanisation. Les surfaces traitées étaient celles des substrats polis de silicium. En effet, dans la littérature, la plupart des réactions de silanisation de surface sont réalisées sur des substrats à base de silicium présentant des sites Si-OH en surface. Ces sites présentent une bonne aptitude à la silanisation car ils possèdent une affinité importante pour les groupements hydrolysables des organosilanes. Pour cela, nous avons choisi de silaniser la surface de nos nanofils par l'alkoxysilane trifonctionnel 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) (Fig. 3.9), possédant une fonction terminale amine primaire, qui peut être utilisée pour réticuler et immobiliser des peptides et d'autres molécules capables de se protoner en solution aqueuse.

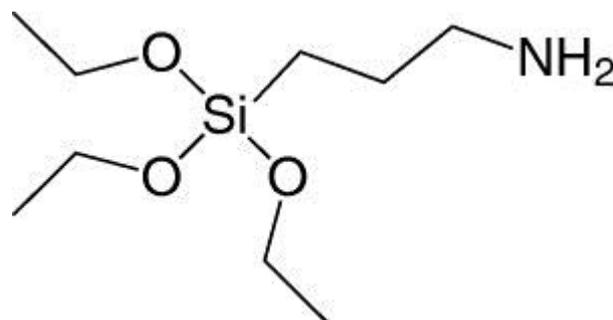


Figure 3.9. 3-aminopropyltriéthoxysilane

3.3.5 Procédure expérimentale

La silanisation est un procédé de modification de surface utilisé et ce sur de nombreux substrats. Elle est très sensible aux conditions opératoires et plusieurs paramètres (pH, température, pression atmosphérique, nature du solvant, etc.). L'augmentation de la densité des groupements (OH) amène à une amélioration de la densité de greffage. De ce fait, la surface spécifique du substrat (SSA en m^2/g) sera un élément essentiel dans le contrôle du procédé de silanisation, et dans notre cas, la nanostructure de silicium (PSiNWs) possède une très grande surface spécifique, pour cela en a choisi un protocole simple.

Le substrat de PSiNWs fraîchement préparé est immergé dans une solution de Piranha, 1 : 3 H_2O_2 : H_2SO_4 (H_2O_2 , 30% et H_2SO_4 , 90 %) pendant 30 minutes afin d'activer les groupements silanols (-Si-OH : taux de recouvrement en groupement hydroxyl -OH) de la surface oxydée. Cette étape permet de supprimer toutes les impuretés organiques et de former une couche d'oxyde importante à la surface. Le tout est soigneusement rincé à l'eau DI et on le sèche sous un flux d'azote. La densité surfacique des groupes OH formés ne change pas lors d'une exposition à l'air [160].

L'APTES a été greffée de manière covalente sur la surface de PSiNWs hydroxylé comme suit: le substrat est immergé dans une solution de 3% (v / v) APTES et 2% eau dans 95% (v / v) d'éthanol pendant 2 h (pour l'APTES où le mélange est du silane/éthanol (1mL/19mL)) à température ambiante sous agitation. La silanisation dure 45 minutes et on effectue des rinçages d'une dizaine de minutes à l'éthanol puis à l'isopropanol pour éliminer les traces d'APTES adsorbé sur la surface. Un recuit post-réactionnel de 20 min à 80°C permet à la réticulation de se faire correctement (La condensation qui permet la formation de la liaison siloxane (Si-O-Si)) (Fig. 3.10). La surface maintenant porte des terminaisons NH_2 .

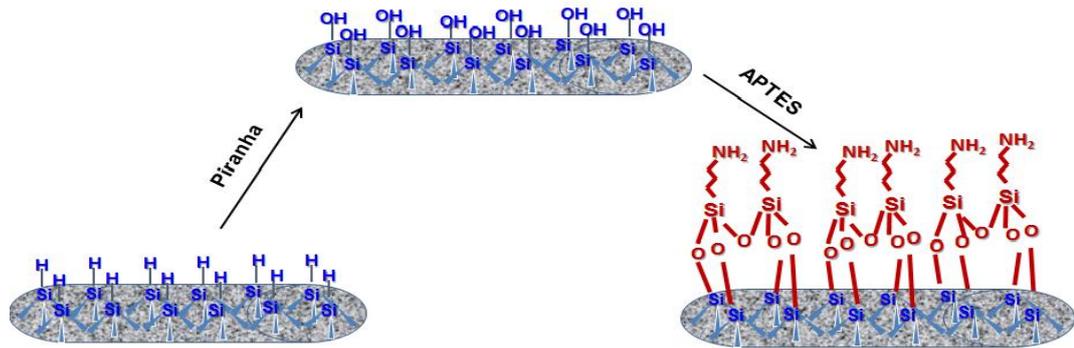


Figure 3.10. Schéma de la réaction d'oxydation de PSiNWs avec le piranha et le greffage de l'APTÉS sur PSiNWs oxydé

3.3.6 Caractérisation par angle de contact du PSiNWs-APTÉS

Après le greffage d'APTÉS et recuit sur PSiNWs oxydé, l'angle de contact augmente légèrement pour prendre une valeur caractéristique d'une surface aminée. La surface était hydrophile et présentait un angle de contact égal à 30° (**Fig. 3.11**), confirmant la transformation des fonctions OH en groupes NH_2 moins polaires (les pluparts de sites hydrophiles OH de la surface sont masqués par les organosilanes). Les monocouches ainsi générées sont extrêmement compactes. Cela permet dans le cas de l'APTÉS d'apporter un grand nombre de fonctions amines disponibles pour une post-fonctionnalisation.



Figure 3.11. Photographie de $3\mu\text{L}$ d'une goutte d'eau déposée sur la surface du PSiNWs après greffage d'APTÉS

3.3.7 Caractérisation de surface de PSiNWs-APTÉS par XPS

La composition chimique des couches fonctionnalisées par APTÉS a été déterminée par spectroscopie par rayons X (XPS pour X-ray Photoelectron Spectroscopy) **Figure 3.12.**

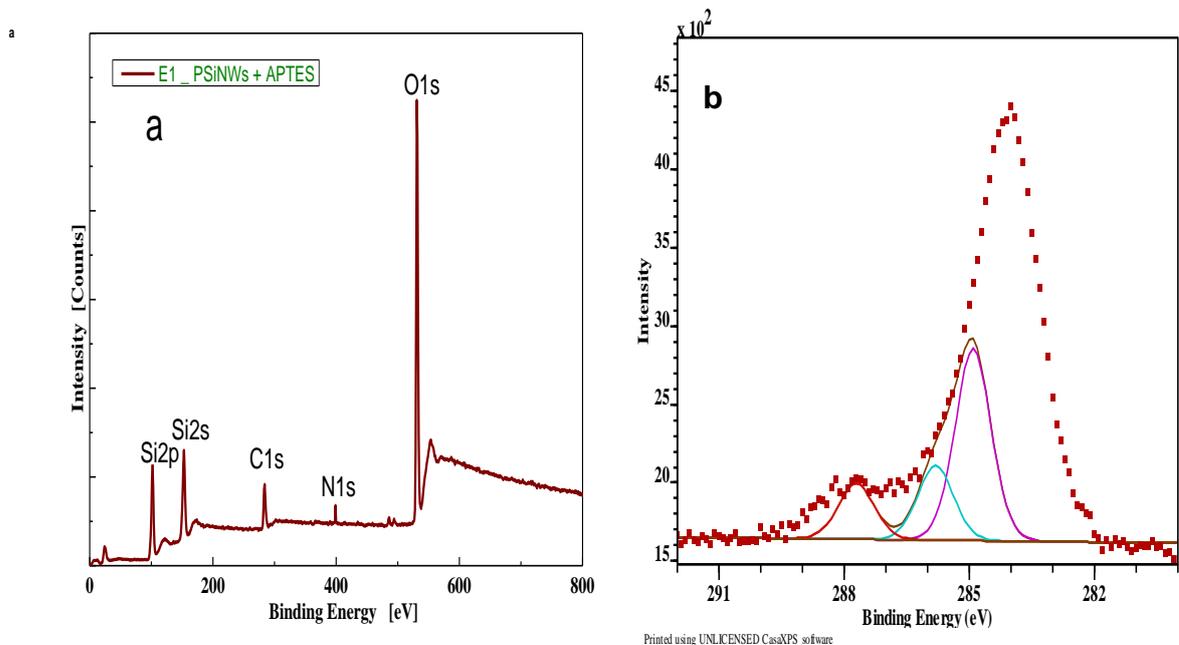


Figure 3.12. Spectre XPS, **a)** d'une surface des nanofils poreux de silicium après silanisation PSiNWs-APTES. **b)** Spectre XPS à haute résolution dans la zone C1s d'une surface de PSiNWs-APTES après la raie C 1s (APTES)

Le spectre XPS (**Fig. 3.12.a**) mettant en évidence la présence des pics de Si (2p), C (1s), N (1s) et O (1s) relatifs à la formation d'une couche d'époxy silane à la surface de l'oxyde de silicium suite aux fonctionnalisations par l'APTES. Le spectre met en évidence un pic principal situé à une énergie de 400 eV qui est lié à la présence de fonctions amines NH_2 à la surface du substrat suite à la fonctionnalisation de la surface par l'APTES. La **Figure 3.12.b** présente la zone du carbone C1s du spectre XPS à haute résolution d'une surface de PSiNWs-APTES, ce spectre présente un pic à 284.9 eV liée à la liaison C-C et C-H [161]. Le signal C 1s a montré aussi la présence d'un pic à 285.8 eV, attribué à la liaison C-O et C-N, et un autre pic à 288 eV, correspond à la liaison C-O-Si des groupes éthoxy n'ayant pas réagi du silane [162].

3.4 Activation des terminaisons acides par NHS/EDC

L'activation de l'acide sous forme d'un ester de succinimide est l'une des méthodes les plus utilisées notamment dans le but d'immobiliser des sondes biologiques (ADN, peptide, protéines, anticorps...) sur des supports solides (or, silicium, nanoparticules, verre,...) pour la fabrication de biocapteurs [163, 164]. Dans la majorité des cas, la surface ester de succinimide est obtenue en faisant réagir le N-hydroxysuccinimide (NHS) et une surface terminée avec des acides

carboxyliques, c'est le couplage carboxyle-amine induit par NHS – EDC via la formation de liaison amide dans des conditions très douces. Le carbodiimide EDC a été étudié comme agent de couplage, car il est soluble dans l'eau (et donc facile à manipuler et à enlever), non toxique et relativement peu coûteux. L'EDC est en effet un intermédiaire de réaction très efficace pour permettre la formation de liaisons amides entre l'acide carboxylique et les groupements amines [165]. Cette réaction est favorisée par la présence du N-hydroxysuccinimide (NHS) [166]. Cette molécule, une fois greffée sur le carboxyle pour former l'ester N-hydroxysuccinimide, rend le carbone de la liaison carboxyle très électrophile, favorisant la réaction avec les groupements amines. Cette méthode de modification de surface par le NHS est utilisée couramment pour le couplage de molécules biologiques [167, 168]. L'avantage de cette stratégie pour lier des biomolécules réside dans son faible coût, la non-toxicité, la solubilité dans l'eau et de l'auto-hydrolyse dans de l'eau qui n'a pas besoin de purification supplémentaire. L'utilisation de NHS est de former un NHS-ester intermédiaire relativement stable dans le but d'améliorer le rendement d'amidation final. Dans cette réaction, le - OH de l'acide carboxylique est ajouté sur la liaison imide d'EDC pour former l'urée de l'O-acylisourée instable qui est ensuite remplacé par NHS pour former NHS-ester "actif" stable. C'est le procédé adopté dans notre travail.

3.4.1 Mécanisme réactionnel

L'activation est l'étape intermédiaire avant de pouvoir accrocher le peptide aux terminaisons acides par formation de la liaison amide, elle consiste à activer la fonction acide pour former un ester réactif vis-à-vis des fonctions amines primaires. Une des méthodes de couplage la plus couramment utilisée pour obtenir des surfaces actives est d'utiliser l'éthyle (diméthylaminopropyl) carbodiimide (EDC) en présence de N hydroxysuccinimide (NHS) (Fig. 3.13).



Figure 3.13. L'activation chimique de la fonction acide avec NHS/EDC

La **Figure 3.14** 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 première étape est la formation de l'intermédiaire très réactif l'O-acylisourée par réaction de l'oxygène du OH de l'acide sur le carbone électrodéficient du carbodiimide de l'EDC (**Fig. 3.14-(a)**).
- L'hydrogène de l'acide se réarrange, et dans le groupement O-acylurée 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 (**Fig. 3.14 -(b)**).

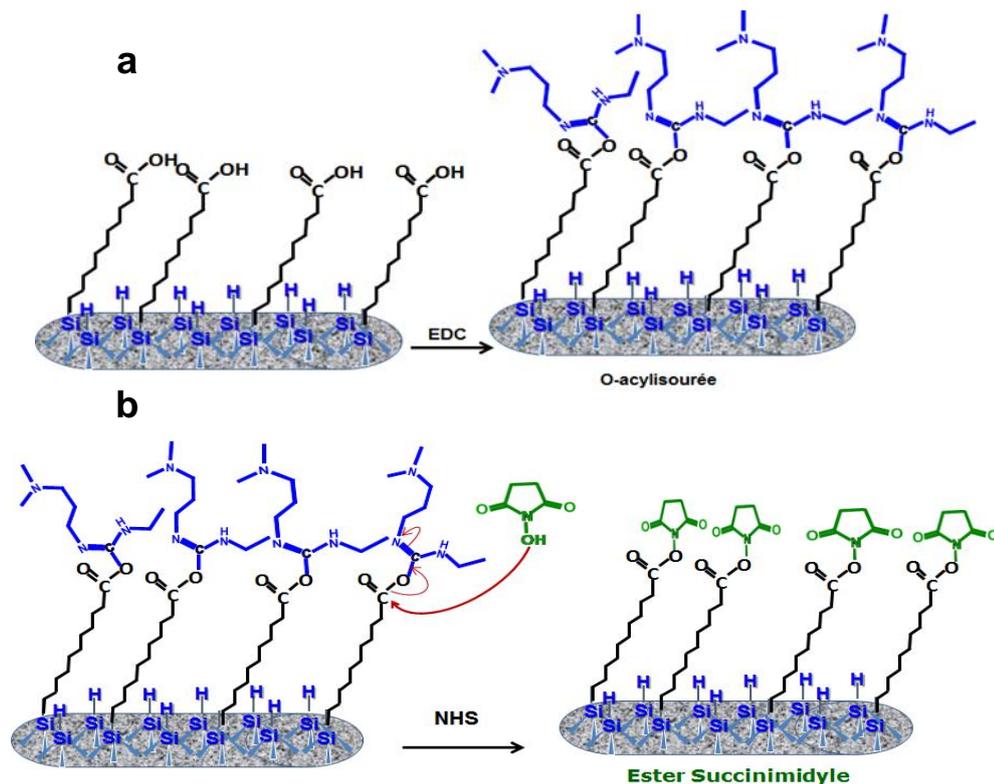


Figure 3.14. Mécanismes réactionnels permettant le couplage d'une amine sur l'acide carboxylique

3.4.2 Procédure expérimentale

Sam et al ont montré que la concentration de EDC et de NHS détermine laquelle des trois réactions de concurrence domine, en testant une grande série de concentrations et en faisant varier le rapport EDC sur NHS, y compris les fortes concentrations excessives de l'un ou l'autre composé [169]. La réaction d'activation est totale lorsque les concentrations équimolaires en EDC et NHS autour de 5 mM. La température de la réaction a également joué un rôle essentiel. Pour des températures égale à 15°C, le rendement de la réaction est important et aucune formation de N-acylurée n'est discernable. Une température de 15°C présente un bon compromis qui permet d'avoir une activation totale et d'éviter la formation de N-acylurée. Les acides carboxyliques ont été activés avec une solution aqueuse d'EDC et NHS. L'ester de N-hydroxysuccinimide s'hydrolyse très facilement que ce soit en solution ou sur une surface. Cette hydrolyse est d'autant plus rapide que le pH est élevé [170]. Comme pour la préparation de surfaces acides, la verrerie est lavée au détergent, copieusement rincée à l'eau MilliQ puis séchée à l'étuve. Les réactifs EDC et NHS (98% de pureté) sont fournis par Sigma Aldrich. Deux solutions d'EDC et de NHS 10 mM (volume égale à 5 mM de chaque) sont préparées séparément dans du l'eau MilliQ ultra-pur à 0 °C est stockées dans un bain à glace à 4°C. Dans un tube de Schlenk préalablement dégazé sous argon pendant 5 minutes dans un bain thermostaté à 15°C (**Fig. 3.15**), un volume égal des solutions d'EDC (5 mM) / NHS (5 mM) est introduit et dégazé 10 minutes pour atteindre la température du bain thermostaté. L'échantillon y est enfin introduit puis laissé pendant 90 minutes. La surface activée est retirée du Schlenk, rincée abondamment à l'eau MilliQ puis séchée sous un flux d'azote.

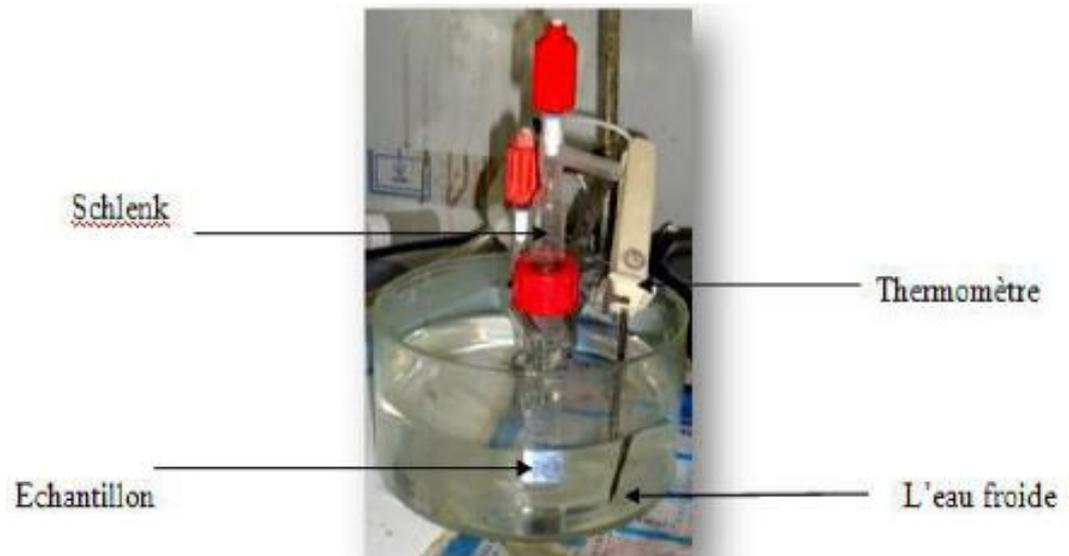


Figure 3.15. Montage utilisé pour l'activation

3.4.3 Caractérisation par angle de contact

La **Figure 3.16** illustre la photographie d'une goutte d'eau (3 μ L) déposée sur la surface de PSiNWs-COONHS. La valeur de l'angle de contact égale à 123°, la surface est toujours hydrophobe confirmant la transformation des terminaisons d'acide en ester succinimidylester moins polaire.

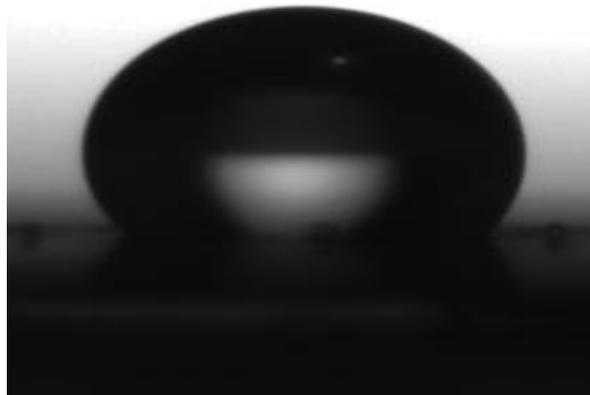


Figure 3.16. Photographie d'une goutte d'eau (3 μ L) déposée sur la surface de PSiNWs-COONHS

3.4.4 Caractérisation par XPS

La composition chimique de la surface PSiNWs-COONHS analysée à partir du spectre XPS haute résolution du carbone C1s (**Fig. 3.17**).

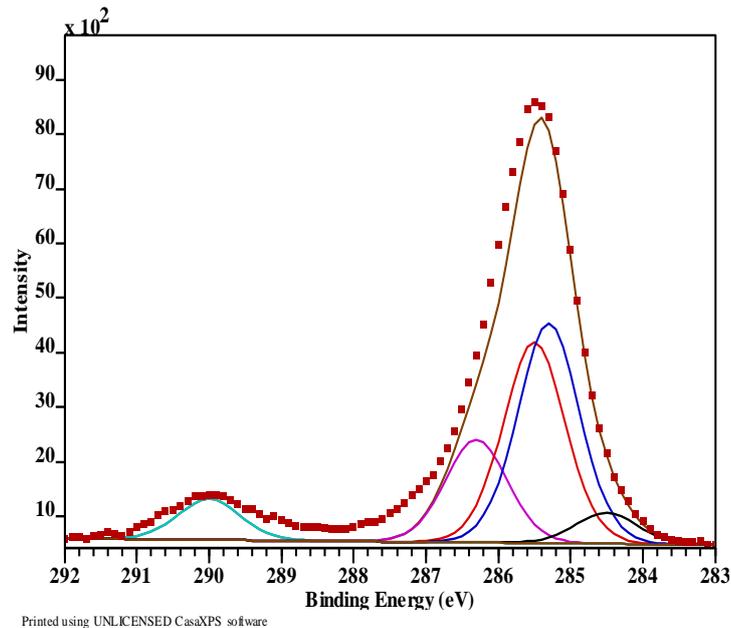


Figure 3.17. Spectre XPS à haute résolution dans la zone C1s d'une surface de silicium poreux après activation des terminaisons acides dans EDC/NHS

Il est possible de différencier quatre contributions du C1s. Le pic à faible énergie à 284,5 eV est attribué aux liaisons Si-C, les carbonnes C-C et C-H de la chaîne alkyle à 285 eV. Les pics qui appariassent à 285.5 et 286.5 eV correspondent respectivement aux carbonnes de la chaine alkyle C-C et C-N du groupe imide. Le pic correspondant au groupe amide (HN – C=O) est observé à 287,6 eV. Ces résultats sont cohérents à ceux trouvés par Coffinier et al [103].

3.5 Immobilisation de peptide sur les surfaces activée (Amidation)

La dernière réaction du protocole pour la fixation de biomolécules de façon covalente à la surface est l'étape d'amidation qui consiste à greffer des molécules contenant un groupement amine (aminoacides et des peptides) sur l'ester activé NHS via une réaction d'amidation entre les terminaisons acides activées (l'ester de succinimidyle) et le groupement amine primaire contenu dans les peptides. Les peptides sont des ligands très efficaces et souvent spécifiques pour la détection d'une grande variété d'ions métalliques toxiques (**voir chapitre 4**).

3.5.1 Les acides aminés

Chez l'homme et chez de nombreuses espèces, il existe vingt acides aminés différents qui composent les protéines. C'est des molécules organiques

possédant à la fois un groupement carboxyle (-COOH) et un groupement amine (-NH₂). Un acide aminé organique contenant un carbone tétraédrique central (α) sur lequel sont fixés une fonction amine, une fonction acide carboxylique, un hydrogène et un groupement variable appelé chaîne latérale (R) (**Fig. 3.18**).

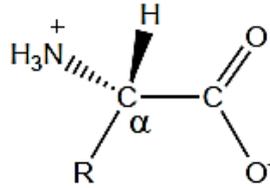


Figure 3.18. Structure des acides L- α -aminés

Hormis la glycine pour laquelle **R** est un hydrogène, ce carbone est asymétrique pour tous les acides. Pour les acides aminés naturels, la configuration du centre chiral est en général **L**, (selon la nomenclature de Fischer, les formes **D** des acides aminés sont extrêmement rares. A l'état naturel, les acides aminés possèdent une structure zwitterionique. Cela signifie que l'entité est globalement neutre, alors que l'atome d'azote porte une charge positive (-NH₃⁺) et la fonction acide carboxylique se transforme en carboxylate (-COO⁻). Ces acides aminés présentent différentes propriétés physicochimiques suivant la nature des chaînes latérales. Ils peuvent être polaires, hydrophobes, acides ou basiques. Un code de trois lettres et un code d'une lettre permettent de désigner les 20 acides aminés. La liaison entre deux acides aminés, appelée liaison peptidique **[171]**. La liaison peptidique est une liaison amide, formée par élimination d'une molécule d'eau entre les groupements —NH et —COOH de deux acides aminés (**Fig. 3.19**).

Dans ce travail on a choisi le peptide Glycyl-Glycyl-Glycine selon un certain nombre de contraintes, en particulier : il est peu coûteux et bien documenté dans la littérature, son immobilisation est moins compliquée que celle des protéines et les enzymes, et il est beaucoup plus stable à l'ambiante.

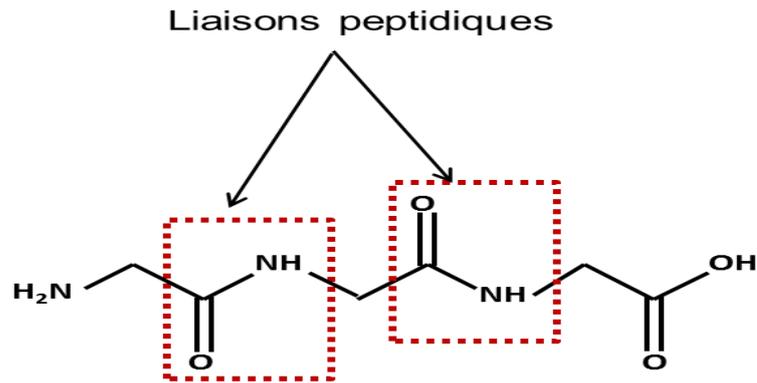


Figure 3.19. Structure de Glycyl-Glycyl-Glycine (Triglycine)

3.5.2 Accrochage du peptide Gly-Gly-Glycine

Les travaux de F. Shamsi et al. [172] sur l'effet du pH sur l'immobilisation de peptide, concluent que l'immobilisation du peptide à pH = 7 sur un substrat de silicium fonctionnalisé conduit à une couverture de surface supérieure et à une couche plus dense que la fixation du peptide à pH = 4. Pour cela en a choisi de travailler à pH ~7. La réaction d'amidation est réalisée dans une solution de Gly-Gly-Glycine (Triglycine) d'une concentration de 10^{-3} mol/l, préparée dans une solution tampon de PBS (pH = 6.7). La solution est transférée dans un Schlenk sous un flux continu d'argon. Après 15 min, la surface activée PSiNWs-COONH₂ est introduite dans le Schlenk et laissée sous barbotage d'argon pendant 15 min avant de fermer le Schlenk. La réaction dure toute la nuit à température ambiante. La surface amidée est rincée successivement dans PBS 1X pendant 2 min, PBS 1X pendant 10 min, PBS 0.2X pendant 5 min, PBS 0.1X 2 min, et enfin avec de l'eau ultra-pure, puis séchée sous un flux d'azote. La réaction d'amidation est schématisée sur la **Figure 3.20**.

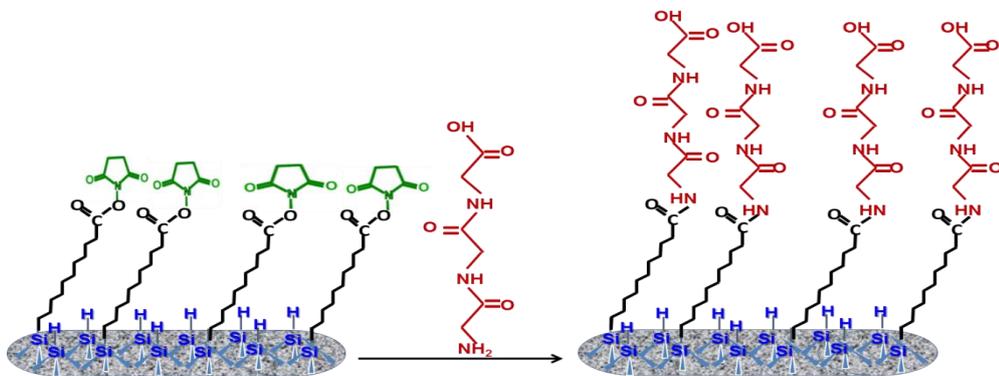


Figure 3.20. Schéma de la réaction d'amidation de la surface activée PSiNWs-COONH₂ avec le peptide Gly-Gly-Glycine

3.5.3 Caractérisation par angle de contact

Après immobilisation de peptide Glycyl-Glycyl-Glycine sur la surface activée des nanofils poreux de silicium, on mesure en surface un angle de contact de $113 \pm 2^\circ$ pour une goutte d'eau désionisée de 3 μL microlitres. L'immobilisation des peptides se fait principalement par interactions apolaires entre les peptides et les chaînes carbonées en surface des nanofils de silicium (forces apolaires) [173], conduisant à une interface plus polaire (**Fig. 3.21**).

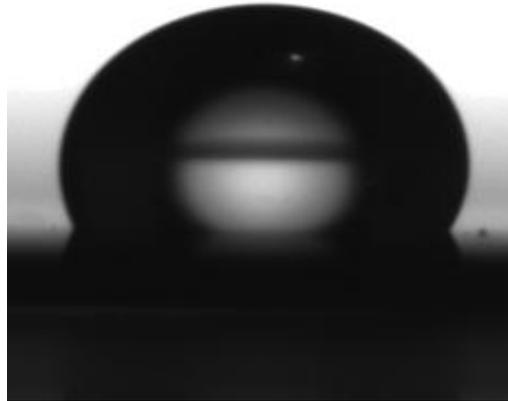


Figure 3.21. Photographie de d'une goutte d'eau (3 μL) déposée sur la surface de PSiNWs-CO Triglycine

3.5.4 Caractérisation par XPS

La **Figure 3.22** présente le spectre à haute résolution de carbone C1s après l'immobilisation de peptide Glycyl-Glycyl-Glycine. Ce spectre présente un pic principal centré à 285,5 eV et un pic moins important à 290 eV. Le pic principal présente un épaulement important vers les hautes énergies indiquant la présence d'atomes de carbone dans différents environnements [169]. La déconvolution de ce spectre expérimental a nécessité six contributions attribuées aux différents types d'atomes de carbone présents dans la structure moléculaire de la surface de PSiNWs modifiée par le Triglycine via des liaisons amides.

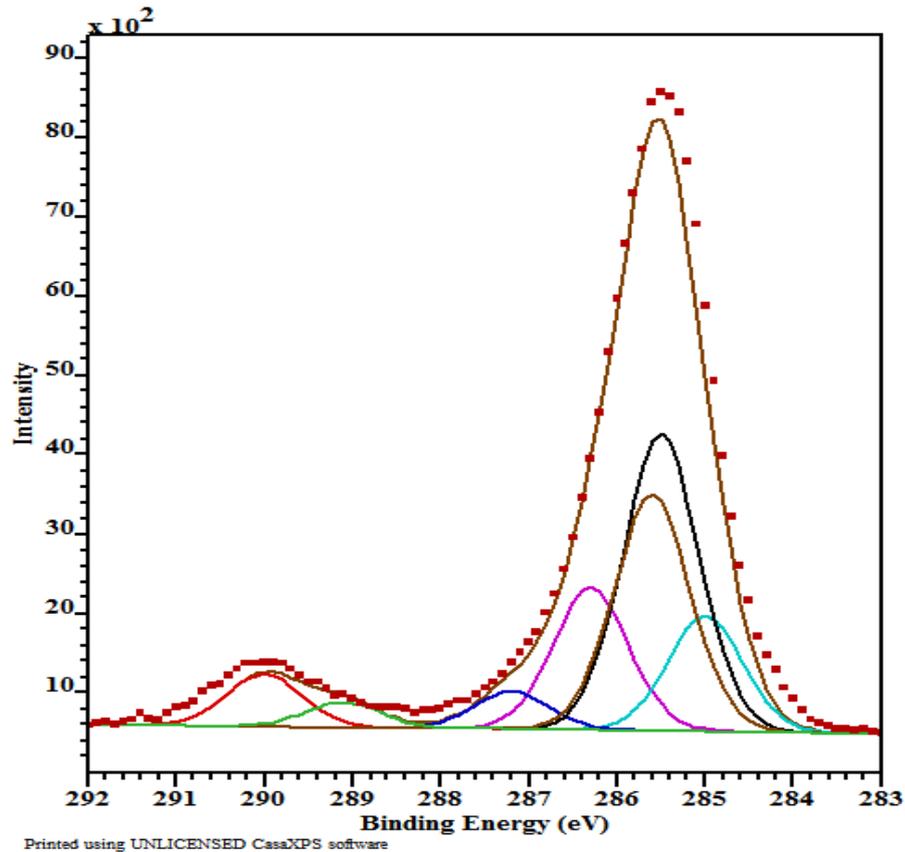


Figure 3.22. Spectre XPS C1s de la surface de nanofils poreux de silicium après amidation par la triglycine avec déconvolution

La bande majoritaire centrée à 284,8 eV est due à des liaisons Si-C. La contribution centrée à 285 et 285,5 eV est attribuée aux carbones dans la chaîne alkyle C*-C et C-H. La bande à 286,3 eV et 287,2 eV, est caractéristique du carbone d'un amide C*-N, C-O, Ces valeurs est en bon accord avec celles obtenues par Coffinier et al. [173]. La contribution haute énergie centrée à 288.8 eV et 290 eV, est due aux carbones des fonctions HN-C*=O (liaison amide), résultats confirmant l'immobilisation de Triglycine sur les PSiNWs [174].

3.6 Immobilisation de peptide sur PSiNWs silanisé par APTES

Suite à la silanisation avec l'APTES, la surface des échantillons se termine par une fonction amine (PSiNWs-NH₂). Le peptide utilisé présente également une terminaison amine. Sachant que les groupes amines se reposent entre eux, donc c'est la terminaison acide de peptide qui va réagir avec les terminaison amine de PSiNWs-NH₂, la réaction d'immobilisation est schématisée sur la **Figure 3.23**.

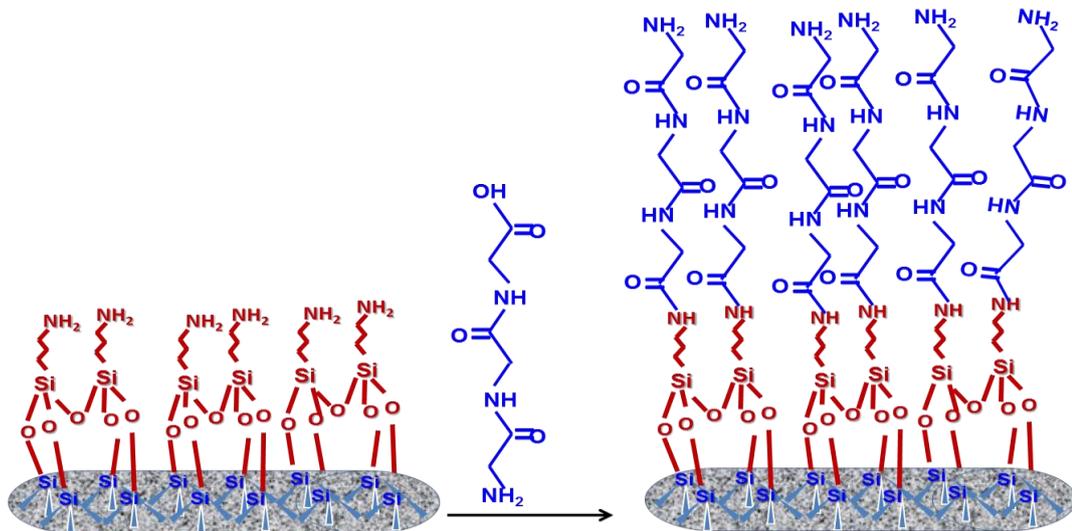


Figure 3.23. Schéma de la réaction d'immobilisation de la surface silanisée PSiNWs-APTES avec le peptide Gly-Gly-Glycine

3.6.1 Procédure expérimentale

Nous avons souhaité immobiliser le peptide sur les échantillons silanisés par de l'APTES, dans les mêmes conditions. Cependant, Boukherroub et al. ont montré que les nanofils de silicium ainsi fonctionnalisés par des amines présentent une force d'interaction insuffisante avec les peptides : un simple rinçage suffit alors à détacher les peptides de la surface. Bien que le succès de la fonctionnalisation des nanofils par l'APTES soit confirmé par mesures XPS, quelques auteurs ont observé, par exemple, une variation du nombre de protéines adhérentes selon la rugosité de la surface. Ils montrent aussi que les protéines adhérentes sur surfaces rugueuses se décollent plus facilement sous un flux dynamique que les protéines adhérentes sur surface plane [175, 176]. En conséquence, nous avons développé une autre stratégie d'immobilisation des peptides par APTES. Après le greffage de l'APTES, la surface de l'électrode est recouverte par des terminaisons amine (PSiNWs-NH₂), l'immobilisation de Glycyl-Glycyl-Glycine est basée sur une réaction d'aminolyse entre les groupes NH₂ de la surface modifiée et les résidus de groupes acide carboxylique sur la Triglycine en présence d'un mélange de EDC / NHS. La surface PSiNWs-NH₂ a été introduite dans un mélange de solution de 8.10⁻⁸ M de Triglycine, 5 mM EDC et NHS 5 mM dans du PBS et on a laissé réagir pendant toute la nuit. La surface résultante est abondamment rincée à l'eau désionisée et séchée sous un flux d'azote. L'interface a été stockée à 4°C avant utilisation.

3.6.2 Caractérisation par angle de contact

Après immobilisation de peptide Glycyl-Glycyl-Glycine sur la surface silanisée PSiNWs-NH₂, On mesure alors en surface un angle de contact de $100 \pm 2^\circ$ pour une goutte d'eau désionisée de 3 microlitre. Nous supposons que l'immobilisation des peptides se fait principalement par interactions apolaires entre les peptides et les chaînes carbonées en surface des nanofils poreux de silicium (forces apolaires) (**Fig. 3.24**).

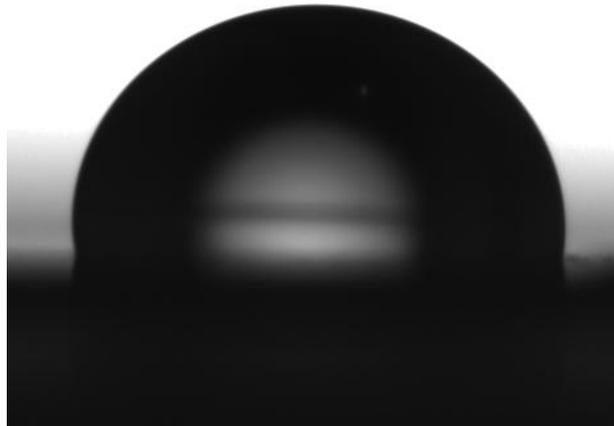


Figure 3.24. Photographie de d'une goutte d'eau (3µL) déposée sur la surface de PSiNWs-NH-Triglycine

3.6.2 Caractérisation par XPS

L'analyse XPS de l'évolution des contributions N1s après immobilisation de la Triglycine est présentée sur la **Figure 3.25**. Le pic intense à 400 eV est caractéristique des liaisons amine (-NH₂) et liaison amide (O=C-NH) du peptide [177, 178]. La contribution centrée à 401,4 eV est dû à l'azote C-N-C du groupe imidazole sur la chaîne latérale de Triglycine et APTES .Les composantes à 402,2 et 403 eV sont dus à la présence d'ion ammonium NH³⁺ [179, 180].

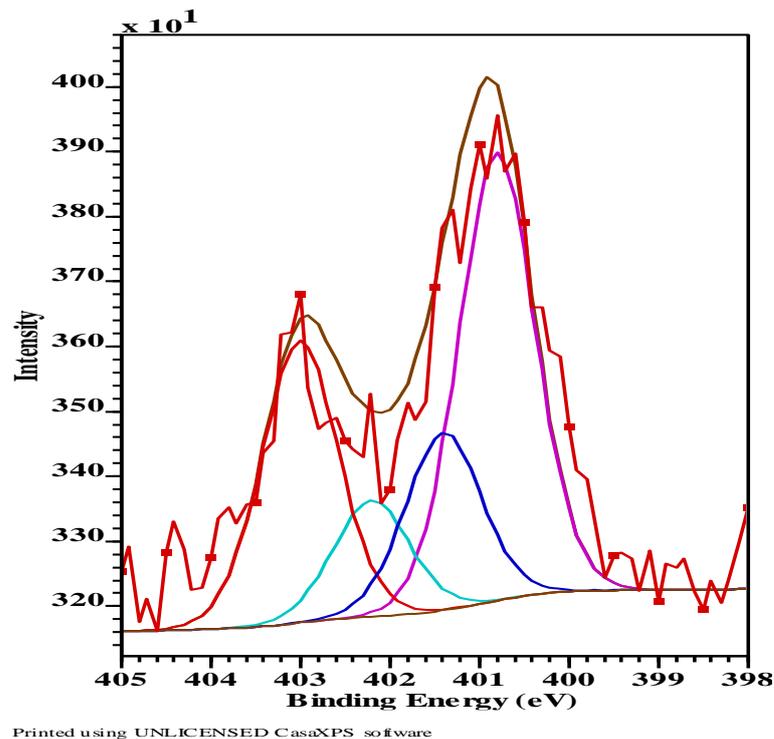


Figure 3.25. Spectre XPS à haute résolution dans la zone N1s d'une surface de PSiNWs-NH₂ après amidation Gly-Gly-Glycine dans PBS

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes consacrés à l'élaboration de surfaces de nanofils poreux de silicium (PSiNWs) fonctionnalisées par des molécules organiques. Ce travail a consisté dans un premier temps à greffer une monocouche dense de molécules Gly-Gly-Glycine par un processus d'hydrosilylation. Une série de réactions chimiques réalisée sur cette monocouche greffée a permis ensuite d'obtenir une fonctionnalité chimique choisie, nous avons montré que les différents résultats de fonctionnalisation ont permis l'accrochage du peptide Glycyl-Glycyl-Glycine à la surface de PSiNWs. Nous avons interprété, dans un premier temps, les surfaces hydrogénées et les surfaces terminées par des monocouches acides (PSiNWs-COOH), avant de nous intéresser aux étapes d'activation et d'amidation, la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et les mesures d'angle de contact ont été utilisées pour caractériser nos surfaces après chaque étape.

Le deuxième protocole expérimental de greffage mis en place est basé sur une réaction de silanisation, utilisé des surface oxydées dans la solution Piranha.

Les sites P-SiNWs-OH ont été utilisés pour la modification chimique de surface. L'organosilane l'APTES réagit avec les P-SiNWs-OH pour conduire à la création des liaisons -Si-O-Si-, chimiquement très stables. Après le greffage de l'APTES, nous avons montré que la surface de P-SiNWs est recouverte par des terminaisons amine -NH₂. Une réaction d'aminolyse s'est faite entre les groupes -NH₂ et les résidus de groupes acide carboxylique sur le peptide Gly-Gly-Glycine activé avec un mélange de EDC / NHS pour former des liaisons amides.

CHAPITRE 4

APPLICATION DES SURFACES MODIFIEES DE PSINWS PAR LA TRIGLYCINE A LA DETECTION ELECTROCHIMIQUE DU MERCURE

4.1 Introduction

La diversité de produits toxiques dans l'écosystème qui nous entoure et la découverte de polluants néfastes pour notre santé et pour notre environnement, amènent à la conception de capteurs permettant une détection rapide et efficace. De plus, Les avancées technologiques dans les domaines de la médecine, la pharmacie, l'alimentaire et l'agriculture augmentent la demande de dispositifs pour la traçabilité ou la détection de produits plus ou moins toxiques.

Les ions mercure (Hg^{2+}) sont des ions de métaux lourds hautement toxiques qui présentent un risque grave pour l'environnement et la santé humaine, même à de faibles concentrations [181]. L'analyse de ces composés toxiques nécessite leur détermination à l'état de traces (ou ultra trace). Afin de répondre à ces contraintes, plusieurs techniques peuvent être appliquées, notamment la spectroscopie d'absorption / émission [182], de manière inductive. La Spectrométrie de masse à plasma couplé [183], les techniques de fluorescence et la colorimétrie [184–188], et les méthodes électrochimiques [189, 190]. Parmi ces techniques, les approches électrochimiques sont particulièrement avantageuses en raison de leur sensibilité élevée, de leur faible coût et de leur simplicité d'utilisation. Par conséquent, l'intégration de l'électrochimie et de la biologie offre une nouvelle voie vers la détection de Hg^{2+} avec une sensibilité et une sélectivité élevées [191, 192].

Dans cette partie, nous nous intéressons dans un premier temps à donner un aperçu sur l'origine, la définition de la toxicité du mercure. Par la suite, nous décrivons le principe de détection du mercure par une électrode modifiée par la Triglycine. Enfin, nous donnons un rappel sur les théories régissant la technique utilisée, la voltampérométrie cyclique, pour l'étude du comportement électrochimique de la Triglycine immobilisée sur le PSiNWS-COOH et PSiNWS-NH₂ en présence du mercure.

4.2 Généralités sur le mercure

Le mercure est parmi les polluants environnementaux les plus dangereux. C'est un élément omniprésent dans l'environnement et considéré comme un

polluant mondial en raison de sa longue portée dans l'atmosphère et de son cycle biogéochimique complexe. Il est largement utilisé dans notre société moderne : industries, la médecine, l'extraction minière, les soins dentaires, etc. [193, 194]. Les principales sources d'émissions naturelles de mercure sont le dégazage des croûtes terrestre ou océanique (30 000 à 150 000 tonnes par an), et les déchets industriels environ 2500 tonnes par an [193].

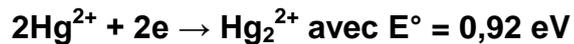
Le mercure (Hg) peut se trouver sous forme organique ou inorganique. Il possède un très fort facteur de bioconcentration qui reflète sa forte capacité à s'accumuler dans les organismes vivants, notamment aquatiques [195]. La forme organique est souvent soluble dans l'eau, par contre les formes inorganiques sont très peu solubles et s'accumulent dans les sols suite à leur immobilisation par complexation organométallique [193, 195]. Le mercure ionique Hg^{2+} existe sous formes de différents sels ou complexes (sulfure, acétate, chlorure) et est présent particulièrement dans les eaux. Dans l'eau de mer, du fait de la forte concentration en ions chlorures, on le trouve majoritairement sous la forme de chlorure de mercure, $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ par exemple. Il peut pénétrer le corps humain par voie orale et peut passer la barrière gastro-intestinale en fonction de la solubilité du sel. On peut se contaminer facilement par le mercure, il peut être inhalé ou ingéré. Son passage dans le sang est très rapide (quelques minutes). Il est alors stocké dans les érythrocytes, les reins, le système nerveux et le foie. Paradoxalement, sa demi-vie d'élimination est de 3 à 30 jours en fonction de sa forme [195]. Le pic d'élimination urinaire apparaît 2 à 3 semaines après l'exposition.

L'intoxication par le mercure engendre souvent des maladies pulmonaires. Les ingestions chroniques ont des conséquences sur de nombreux organes et peuvent entraîner des atteintes du système cardiovasculaire. Elles sont ainsi à l'origine de nombreux troubles, comme Alzheimer, Parkinson, autisme, lupus, sclérose [193, 195].

4.2.1 Propriétés chimiques du mercure

✚ **Solubilité dans l'eau elle est de** : 0,02 à 0,03 mg/L à 20°C, soit environ 10^{-7} g/L et 0,06 à 100°C, le tout à l'abri de l'air. Un équilibre s'établit entre le mercure dissous, le mercure liquide non dissous et la vapeur de mercure.

✚ **Potentiel redox :** $\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Hg}^{\circ}$ avec $E^{\circ} = 0,85 \text{ eV}$

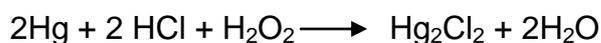


Les éléments qui ne réagissent pas avec le mercure dans les conditions normales sont: l'hydrogène, les gaz rares, l'oxygène ou l'air très secs, l'eau, HF, HCl, HI, HBr et NH₃ s'ils sont secs. En revanche, les halogènes se combinent tous directement au mercure, et l'ozone réagit très rapidement, de même que l'oxygène si l'atmosphère est humide, s'il y a des UV ou si la température est élevée. Le mercure tend à former des liaisons covalentes avec les composés soufrés.

✚ **Le chlorure mercurique HgCl₂** : Le chlorure mercurique HgCl₂ est soluble dans de nombreux solvants organiques. Il est aussi soluble dans l'eau légèrement acide avec des ions Cl⁻, c'est-à-dire pratiquement toutes les eaux potables ! Et on obtient des ions chloromercurates (HgCl₃)⁻ ou (HgCl₄)²⁻.

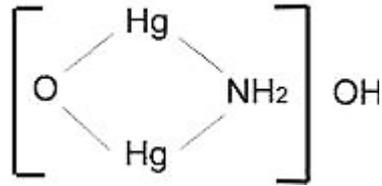
Avec les amines ou d'autres composés azotés on peut obtenir très facilement des combinaisons analogues à celles obtenues avec NH₃ qui ont un atome d'azote lié au mercure.

✚ **Les acides**: réagissent aussi avec le mercure : par exemple réaction de HCl dilué avec le Hg en présence d'oxygène :



L'acide sulfurique réagit de même que l'acide nitrique mais pas l'acide phosphorique. L'eau régale attaque aussi le mercure : du mercure HgCl₂ est alors produit.

✚ **La base de Million** : Le mercure peut former une base en réagissant avec une solution ammoniacale dans certaines conditions et on obtient le composé suivant :



4.3 Généralité sur la complexation des ions métalliques par les peptides

La détermination électrochimique de métaux lourds à faible concentration à l'aide d'électrodes modifiées est très demandée. Ces dernières années, la construction et l'application d'électrodes modifiées ont connu un développement remarquable. Une approche courante pour modifier une électrode consiste à attacher des molécules hôtes qui interagissent de manière sélective avec des molécules hôtes spécifiques [196]. Ce type d'électrodes utilise des fractions de modifications chimiques et biologiques telles que des tissus, des extraits, des ligands, des médiateurs d'oxydo-réduction, des algues et des enzymes pouvant s'accumuler ou complexer des ions métalliques. Quelques articles traitent de la détermination de l'ion mercure par des électrodes modifiées [197-200].

Un groupe de chercheurs a étudié le développement de biocapteurs électrochimiques à base de peptides pour la détection de métaux lourds [201-206]. Certaines d'entre elles identifient un peptide capable de se lier spécifiquement aux ions de cadmium pour la mesure de faibles concentrations avec une interférence minimale d'autres ions métalliques. L'acide aminé en peptide peut être disposé dans n'importe quel ordre ou longueur et présenter un nombre presque infini de ligands pour la liaison d'un métal [207]. Les chaînes latérales polaires du peptide pourraient jouer le rôle de ligands d'ions métalliques basés sur la théorie des acides et bases durs et mous [208]. Les ligands donneurs d'azote portant des acides aminés dans leurs chaînes latérales (his, lys, arg) et le ligand donneur de S (cys) ont de fortes préférences de liaison pour les métaux de classe B (Ag^+ , Hg_2^+ , Cd_2^+ et Au^+) [207]. L'électrochimie fournira des informations indispensables sur les propriétés électrochimiques des complexes du mercure.

Dans ce travail, nous nous concentrons sur la détection limite de traces de mercure en solution en utilisant la couche du peptide (Glycyl-Glycyl-Glycine) immobilisée sur deux surfaces différentes de PSiNWs en utilisant la voltamétrie cyclique.

4.4 La voltampérométrie cyclique à variation linéaire de potentiel

La voltamétrie cyclique (CV) est une technique électro analytique polyvalente pour l'étude d'espèces électroactives [209], la CV surveille le comportement des espèces actives chimiques dans une large gamme de potentiel. En CV, un potentiel est appliqué au système et la réponse du courant faradique est mesurée (un courant faradique est le courant dû à une réaction redox). Le courant au niveau de l'électrode de travail est contrôlé en tant que potentiel d'excitation triangulaire. Le Voltamogramme résultant peut être analysé pour informations fondamentales concernant la réaction redox au niveau de l'électrode. Il fournit également des informations sur le taux de transfert d'électrons entre l'électrode et l'analyte, ainsi que sur la stabilité de l'analyte dans les états d'oxydation. Un Voltamogramme cyclique est la représentation graphique du courant de réponse de l'électrode de travail par rapport au potentiel d'excitation appliqué. La vitesse de balayage peut varier de quelques mV / s à quelques centièmes de V/s. À ces valeurs élevées, le CV est limitée par des complications expérimentales telles que la charge double couche et les effets de gouttes importants [210].

La voltamétrie a l'avantage d'être une méthode sensible aux espèces et pas seulement une technique sensible aux éléments. La détermination voltamétrique des traces de métaux nécessite une préconcentration préalable pour de très faibles concentrations, de la même manière que d'autres méthodes instrumentales [211]. C'est où l'approche électrochimique offre ses plus grands avantages car la préconcentration peut être effectuée électrochimiquement dans la même cellule que la mesure finale sans aucune contamination supplémentaire des échantillons. La voltamétrie cyclique est réalisée en solution au repos pour assurer le contrôle de la diffusion. Un arrangement à trois électrodes est utilisé. L'électrode de travail comprend des films de mercure, du carbone vitreux, du platine, de l'or et de la pâte de carbone.

Le principe de cette méthode consiste à varier linéairement le potentiel de l'électrode de travail au cours du temps et à mesurer le courant résultant, la programmation en potentiel est triangulaire, c-à-d. le potentiel varie linéairement, à une vitesse de balayage v bien définie, à partir d'un potentiel initial E_1 jusqu'à un potentiel E_2 où le sens de balayage v est inversé comme montré sur la **Figure 4.1**. La caractéristique essentielle de cette technique est la possibilité de

faire varier la vitesse de balayage de potentiel (classiquement de 1 mV.s^{-1} à 1000 V.s^{-1}). Ainsi, l'utilisation de très faibles vitesses permet de se rapprocher des conditions stationnaires. Inversement, la mise en œuvre de vitesses élevées peut permettre l'observation de réactions redox impliquant des réactions intermédiaires chimiquement peu stables.

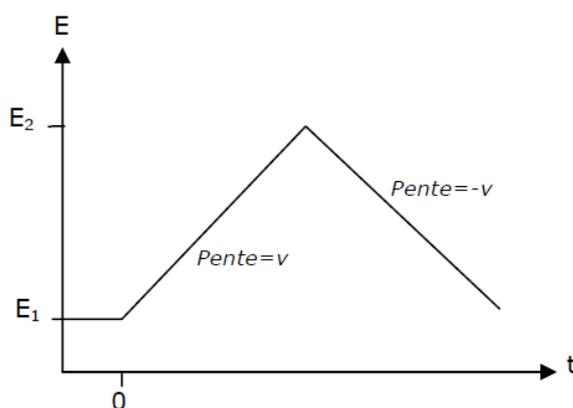


Figure 4.1. Profil de potentiel appliqué en fonction du temps

$$I_{mes} = IF + Ic = \frac{dQ_F}{dt} + C^v \quad (4.1)$$

Le courant faradique I_F , obéissant à la loi de Faraday, est lié à des réactions d'oxydoréduction. Sa forme analytique dépend du système étudié.

I_C : le courant capacitif qui est lié à la présence d'une double couche électrique à l'interface électrode-solution et est directement proportionnel à la vitesse de balayage v .

Q_F : la charge faradique

C : la capacité de la double couche.

4.4.1 Mécanisme d'une Réaction électrochimique

La voltamétrie cyclique (CV) a été largement utilisée pour étudier le mécanisme de la réaction. Cependant, pour réussir à tirer des conclusions mécanistiques fiables au moyen de cette technique, il faut disposer au préalable des relations théoriques et des critères de diagnostic qui conviennent à l'analyse des schémas réactionnels comportant une compétition entre voies mono- et bimétallique.

Une réaction électrochimique repose sur un simple transfert électronique entre un métal (électrode) et une solution électrolytique contenant l'espèce électroactive à étudier. En effet, au niveau de l'interface électrode-solution, de nombreux processus peuvent se produire : réactions chimiques plus ou moins complexes, sorption, désorption. L'électrochimie constitue un puissant outil d'études de nombreux systèmes chimiques. Les progrès réalisés dans la conception des générateurs et des électrodes, des méthodes d'acquisition ont permis le développement de techniques électrochimiques variées, complémentaires, et d'une plus grande sensibilité.

4.4.2 Espèces redox en solution

➤ **Système réversible :**

Pour un système redox réversible en solution où les espèces arrivent par diffusion à l'interface électrochimique, l'allure du Voltampérogrammes cyclique est représentée dans la **Figure 4.2**.

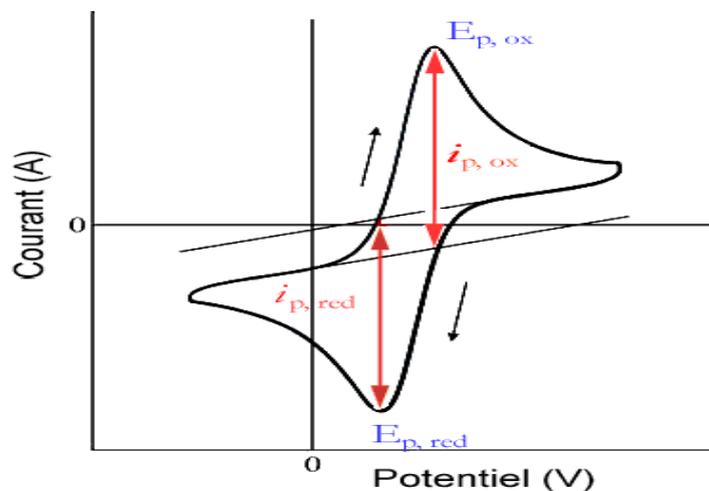


Figure 4.2. Exemple de diagramme voltampérométrie cyclique.

En utilisant la VC (figure 4.2), on varie continuellement le potentiel de l'électrode de travail: en partant d'un potentiel initial E_0 , il augmente jusqu'au potentiel E_{max} (E_{pa}), puis il diminue jusqu'à E_{min} (E_{pc}) avant de retourner à E_0 . On appelle courant anodique i_{pa} le courant allant de l'électrode vers la solution, et un courant cathodique i_{pc} le courant circulant en sens inverse. Les courants anodiques correspondent à des réactions d'oxydation et les courants cathodiques à des réactions de réduction. Le courant total faradique résultant est donné par :

$$i_f = i_{pa} + i_{pc} \quad (4.2)$$

Cette technique peut également fournir des informations sur la capacité des ions dans une solution à traverser une monocouche des molécules et à atteindre l'électrode. Elle peut être aussi utilisée pour caractériser l'activité rédox de certains types des molécules ont lieu sur la surface d'électrode.

Le courant de pic est donné par la relation suivante à 25°C:

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot c_{\infty} \cdot v^{1/2} \quad (4.3)$$

Avec I_p le courant de pic (A), n le nombre d'électrons transférés, A la surface de l'électrode (cm^2), D le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (cm^2/s), c_{∞} sa concentration (mol/cm^3) et v la vitesse de balayage (V/s) [212].

➤ **Systeme irréversible :**

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

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot \alpha^{1/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot c_{\infty} \cdot v^{1/2} \quad (4.4)$$

Avec α le coefficient de transfert de charge [212].

4.4.3 Voltampérométrie d'espèces redox greffées en surface

Laviron a utilisé la théorie des espèces adsorbées pour décrire les processus électrochimiques des surfaces modifiées [213-215], puisque cette théorie est élaborée en supposant que les concentrations en solution tendent vers zéro.

➤ **Cas où la réaction de transfert de charge est rapide**

Le Voltampérogramme cyclique typique correspondant à cette équation est représenté sur la **Figure 4.3**. Il ressort aussi de cette expression que la densité de courant de pic j_p , est donnée par la relation :

$$j_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} v \Gamma_{\text{ox}}^* \quad (4.5)$$

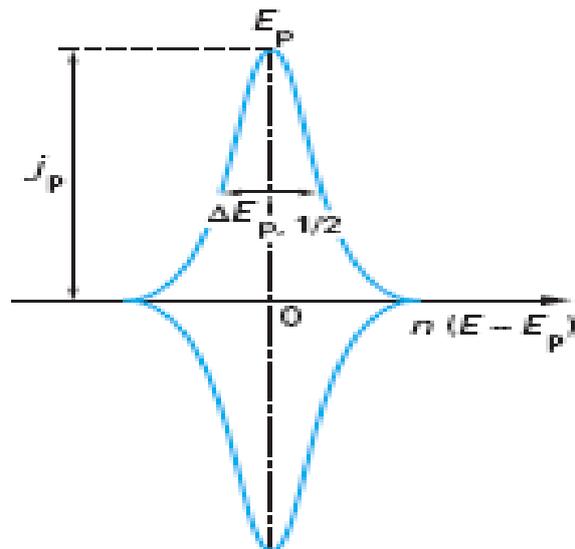


Figure 4.3. Voltampérogramme cyclique d'une espèce Ox adsorbée à la surface de l'électrode

Les propriétés caractéristiques qui distinguent un tel processus rapide en surface sont les suivantes [216] :

- La variation de la densité de courant de pic est proportionnelle à la vitesse de balayage de potentiel v (et non pas à $v^{1/2}$, comme cela est le cas pour un système rapide en solution [217]).
- Le pic anodique retour est l'image miroir du pic cathodique aller. $E_{pa} = E_{pc}$ ($\Delta E_p = 0$ et indépendant de v).
- Dans le cas idéal, la largeur de pic de courant (en oxydation ou en réduction) à mi-hauteur, $\Delta E_{p,1/2} = 3,53 RT/nF = 90,6/n$ (en mV à 25°C).
- L'aire sous le pic de réduction du Voltampérogramme cyclique représente la charge électrique développée au cours de la réduction de l'espèce oxydée liée en surface. Elle est donnée par l'équation : $Q = nFA\Gamma_{ox}^*$ avec A la surface de l'électrode. Q est indépendant de v .

➤ **Cas d'un système lent : [217]**

Dans le cas où l'espèce immobilisée en surface est oxydée ou réduite selon une réaction de transfert de charge lente et irréversible, la vague voltampérométrique est déformée par rapport à l'allure parabolique symétrique d'un système rapide. Le pic cathodique est déplacé vers les potentiels négatifs, et le pic anodique vers les potentiels positifs (augmentation de ΔE_p) [216].

Lavirona [214] montré que dans le cas d'une électrode solide où des inhomogénéités de surface apparaissent, ou lorsque la concentration des espèces greffées est élevée induisant de fortes interactions entre les molécules, les Voltampérogrammes obtenus sont fortement déformés. En plus de l'élargissement des pics anodique et cathodique, leur forme devient différente (avec l'un qui peut être plus large que l'autre). Enfin, plus le système est irréversible, plus ΔE_p augmente. Cependant, on retrouve toujours une variation de la densité de courant de pic proportionnelle à la vitesse de balayage de potentiel (et non pas à sa racine carrée).

En conclusion, l'observation d'une forte dissymétrie entre les pics anodique et cathodique révèle l'existence d'interactions entre les molécules immobilisées, aussi bien que la non-réversibilité de la réaction électrochimique.

4.5 Comportement électrochimique du complexe Hg-(Gly-Gly-Glycine) en solution

Les mesures électrochimiques ont été réalisées avec un potentiostat VMP3 à température ambiante. Une cellule électrochimique a été utilisée. Elle comprend trois électrodes : un fil en platine comme contre électrode, une électrode en BDD comme électrode de travail et une électrode à l'Ag/AgCl comme référence. La solution a été dégazée sous un flux d'argon pendant 15 min avant l'acquisition des données.

L'étude du comportement électrochimique des ions du mercure en solution en absence et en présence du ligand Gly-Gly-Glycine de 10^{-3} M est réalisée dans un tampon de PBS (Phosphate Buffered Saline à pH = 6.8). Les Voltampérogrammes sont enregistrés dans un intervalle de potentiel où le tampon PBS et le peptide Gly-Gly-Glycine sont inactifs, et ceci en notant aucun pic d'oxydo/reduction, comme illustré sur les **Figures 4.4.a** et **4.4.b**.

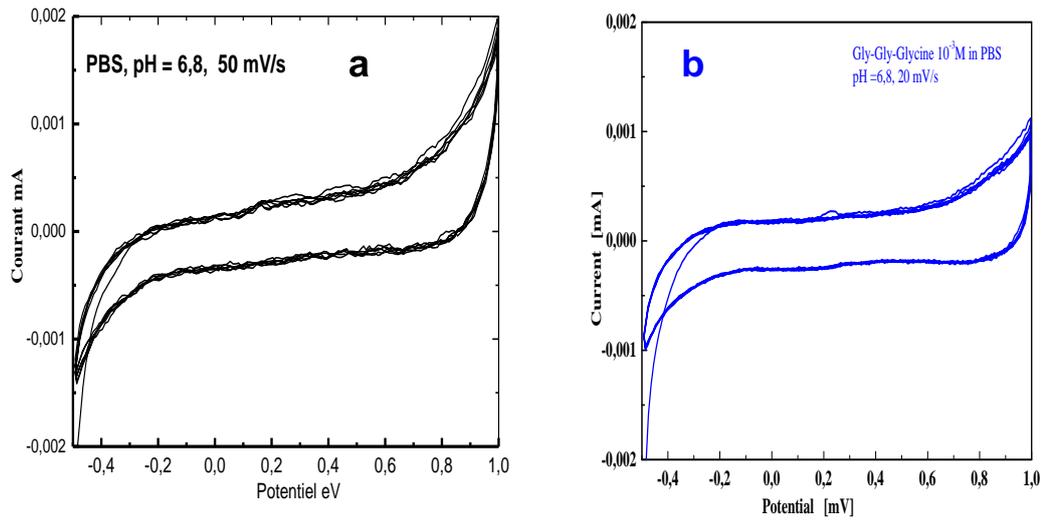


Figure 4.4 : a) Voltampérogramme cyclique d'une solution PBS à pH = 6.8. $v = 50$ mV/s. b) Voltampérogramme cyclique d'une solution de Gly-Gly-Glycine (10^{-3} M) dans PBS à pH = 6.8. $v = 50$ mV/s

La **Figure 4.5** montre le Voltampérogramme cyclique quasi-réversible d'une solution de HgCl_2 (10^{-3} M) dans PBS x1, à pH = 4 en absence et en présence de peptide Gly-Gly-Glycine (10^{-3} M) sur une électrode de BDD.

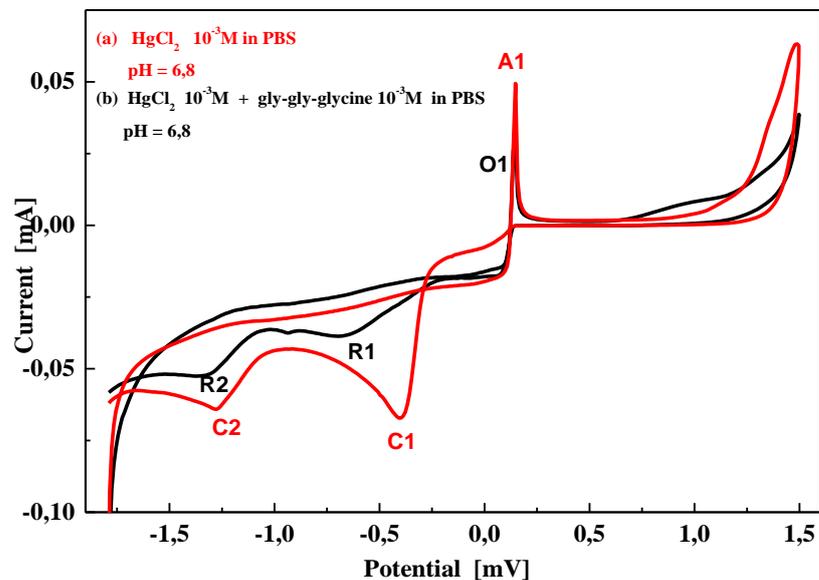


Figure 4.5. Voltampérogramme cyclique d'une solution de HgCl_2 (10^{-3} M) dans PBS à pH = 6.8 : **a)** en absence de Gly-Gly-Glycine, **b)** en présence de Gly-Gly-Glycine (10^{-3} M). $V = 50$ mV/s

En absence du peptide Triglycine : Le voltampérogramme présente un pic intense anodique, A1 (0.145 mV), et deux pics cathodiques C1 (-0.396 mV), C2 (-1.282 mV).

Le pic cathodique C1 (-0.396 mV) correspondant au processus de réduction de Hg^{2+} selon l'équation suivante:



Le pic cathodique C2 (-1.282 mV) correspond à la réduction des ions mercurique pour former le mercure métallique :



Le pic anodique A1 (0.145 mV) correspond à l'oxydation du mercure déposé. L'intensité de ce pic est caractéristique du phénomène de redissolution du Hg^0 :



Des expériences ont montré que le Hg^0 liquide pouvait être oxydé en solution contenant suffisamment d'ions chlorure Cl^- (étude de Magalhães et Tubino, 1995; Yamamoto, 1996). L'oxydation de ce produit est plus rapide que la réduction en phase aqueuse, car le mercure a tendance à retourner sous forme de Hg^{2+} .

En présence du ligand peptide Triglycine : les potentiels correspondant aux deux processus observés précédemment subissent des déplacements sous l'effet de la complexation des ions du mercure avec le peptide. Les réactions correspondantes sont:



L'intensités des pics de réduction du processus diminue, et s'est déplacé vers les potentiels négatifs à R1 (-0.67 mV) et R2 (-1.317 mV) en raison de la complexation du mercure avec le ligand, indiquant la formation d'un complexe plus stable.

4.6 Comportement électrochimique des surfaces modifiées

4.6.1 Accumulation du mercure par complexation

Les ions de mercure ont été accumulés en circuit ouvert à la surface de PSiNWs modifiée par le Gly-Gly-Glycine en immergeant l'échantillon dans une solution contenant les ions Hg^{2+} (10^{-4} M HgCl_2 + PBS, pH = 6.8, pendant 15 min).

L'accumulation du mercure en circuit ouvert par la formation de complexes métal-peptide par les deux surfaces modifiées, est présentée sur les **Figures 4.6** et **4.7**.

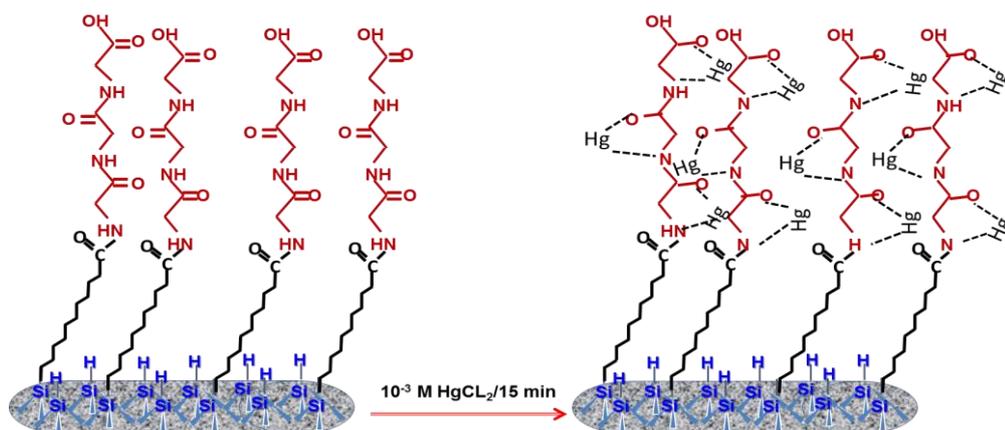


Figure 4.6. Schéma de la complexation des ions mercurique sur les surface modifiées PSiNWS-COOH

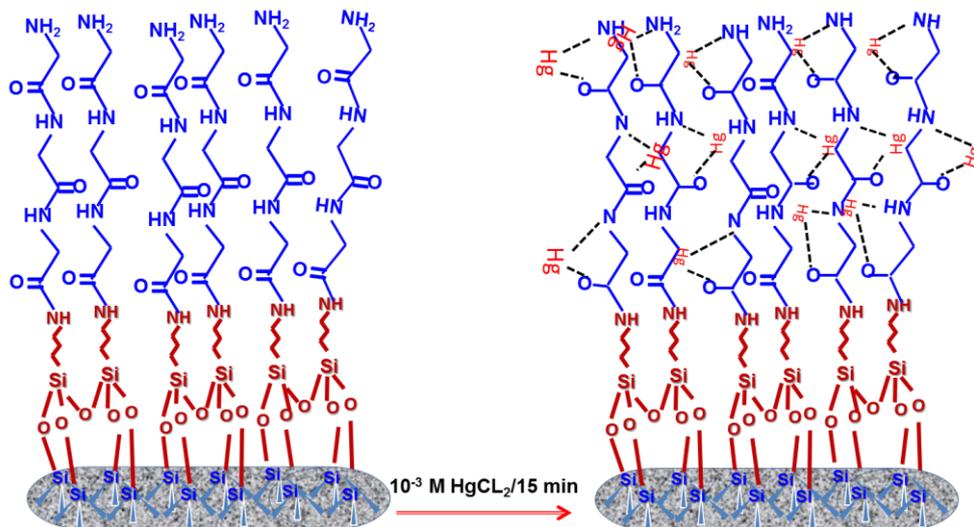


Figure 4.7. Schéma de la complexation des ions mercurique sur les surface modifiées PSiNWS-NH₂

✚ **La limite de détection (Limit Of Detection ou LOD) qui est calculée selon l'équation suivante :**

La limite de détection (LOD) a été estimée à l'aide de l'équation décrite dans la littérature [24] A. Giacomino, O. Abollino, M. Malandrino, E. Mentasti, Parameters affecting the determination of mercury by anodic stripping voltammetry using a gold electrode, où :

$$LOD = \frac{3 \times S_{cf}}{S}$$

Où LOD est la limite de détection, S_{cf} est l'écart type de la plus faible concentration et S est la sensibilité obtenue par la pente de la partie linéaire de la courbe de calibration. Cette mesure de LOD est obtenue d'après au moins 3 mesures expérimentales et s'exprime en $\text{mA.L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-2}$.

4.6.2 Voltampérométrie cyclique des surfaces PSiNWS-COOH

La **Figure 4.8** montre le Voltampérogramme cyclique, enregistré dans une solution tampon PBS pH = 6.8, d'une surface de PSiNWs-COOH modifiée par Gly-Gly-Glycine avant et après accumulation des ions mercure. La **Figure 4.8.a** montre qu'en absence du métal, l'électrode présente uniquement un courant capacitif.

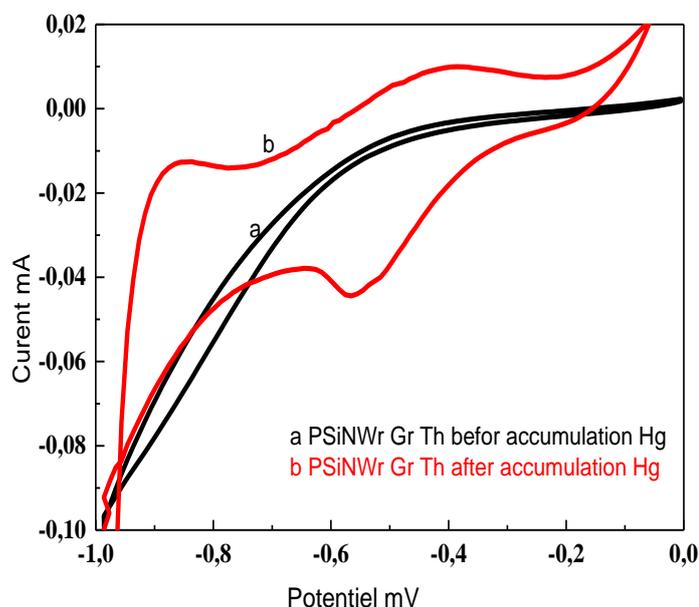


Figure 4.8. Voltampérogramme cyclique de la surface de PSiNWs-COOH fonctionnalisée par le Gly-Gly-Glycine : **a)** avant accumulation du mercure, **b)** après accumulation du mercure

Le Voltampérogramme cyclique présente un seul processus redox qui correspond au couple $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$ dans le complexe $\text{Hg}(\text{Gly-Gly-Glycine})$, **Figure 4.8.b**. Cependant, la forme du Voltampérogramme est déformée. En effet, les pics anodique et cathodique ne sont pas symétriques ; $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$ n'est pas égale à 0. De plus, le pic anodique est plus intense et plus large que le pic cathodique. Cette déformation des Voltampérogrammes est probablement due à la grande rugosité de la surface de PSiNWs et aux fortes interactions entre les molécules greffées dans la structure de la couche poreuse. Laviron [217, 218] a rapporté des Voltampérogrammes avec des formes similaires pour des systèmes irréversibles avec interaction des molécules dûes au grand taux de recouvrement de la surface.

➤ **Etude des Voltampérogrammes à différentes vitesses de balayage**

L'étude du processus à différentes vitesses de balayage (10 à 250 mV/s) est présentée sur la **Figure 4.9**. En augmentant la vitesse de balayage **Figure 4.9.a**, la séparation entre le pic anodique et le pic cathodique (ΔE_p) devient plus importante, révélant un transfert de charge lent [8] entre le peptide immobilisé et l'électrode. En effet, dans la littérature, il a été rapporté que l'irréversibilité de certains systèmes immobilisés est due aux propriétés de surface [219], indiquant que des espèces présentes à la surface sont impliquées dans la réaction (processus confiné en surface) [220]. Ces voltamogrammes présentent les caractéristiques du processus redox quasi irréversible des espèces immobilisées [221]. Pour la détection du mercure avec la surface PSiNWs-COOH immobilisée par le peptide Triglycine, le pic de réduction se situe à -0,6 mV à une vitesse de balayage de 50 mV / s. Le complexe formé est très stable, ce qui indique que le pic de réduction se déplace vers un potentiel plus négatif et forme un complexe plus puissant.

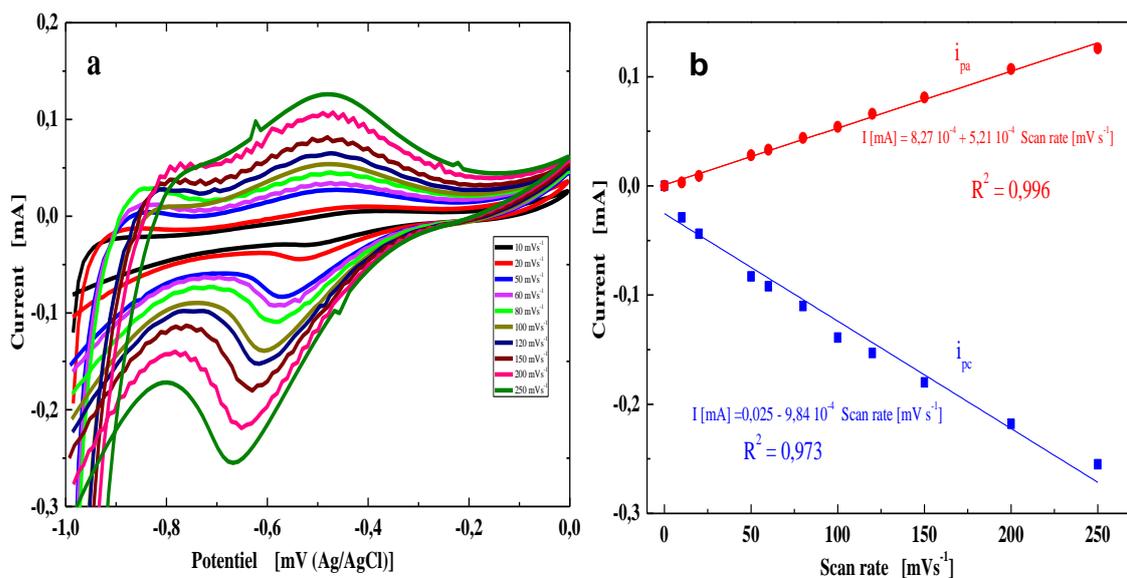


Figure 4.9. a) Voltampérogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage de la surface de PSiNWs fonctionnalisée par le Gly-Gly-Glycine et après accumulation de mercure, b) Tracé de l'évolution du courant des pics anodiques et cathodiques en fonction de la vitesse de balayage

La **Figure 4.9.b** montre une variation linéaire de l'intensité des pics anodiques et cathodiques en fonction de la vitesse de balayage du potentiel de l'électrode PSiNWs-COOH immobilisée avec la Triglycine. Le processus présente une variation linéaire des courants des pics anodiques et cathodiques, indiquant que le processus détecté correspond réellement au peptide immobilisé à la surface des PSiNWs, conformément au comportement électrochimique typique contrôlé en surface par A. J. Bard [222]. Lorsque le taux de balayage est supérieur à $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, le potentiel de pic cathodique E_{pc} se déplace négativement et le potentiel de pic anodique E_{pa} se déplace positivement avec l'augmentation du taux de balayage [223]. De même, la déformation des voltamogrammes observée est attribuée à la grande rugosité de la surface des PSiNWs et aux fortes interactions entre les molécules greffées dans la structure de la couche poreuse. Laviron [224, 225] a introduit des voltamogrammes avec des systèmes similaires pour des systèmes irréversibles avec interaction de molécules en raison du chevauchement important de zones. La variation linéaire de l'intensité du courant des pics en fonction de la vitesse de balayage montre que le processus détecté correspond, effectivement, au couple redox immobilisé à la surface de PSiNWs [226].

La quantité des ions du mercure complexés par le Gly-Gly-Glycine immobilisé à la surface du silicium a été calculée en intégrant le pic d'oxydation (ou de réduction) en appliquant la loi de Faraday:

$$\Gamma_{\text{red}} = \frac{Q}{nFA} \quad \text{avec} \quad Q = S/V$$

Γ : concentration surfacique (mol.cm⁻²)

Q : quantité de charges

n : nombre d'électrons échangés ($n = 2$)

F : constante de Faraday (96485 C)

A : surface géométrique de l'électrode (0.5 cm²)

S : l'aire sous le pic d'oxydation ou de réduction

v : vitesse de balayage de potentiel (V.s⁻¹)

La quantité des ions du mercure complexés à la surface a été calculée, en considérant les pics cathodiques pour deux vitesses de balayage, la valeur trouvée est égale à $5.62 \cdot 10^{13}$ molécules.cm⁻².

➤ Etude des Voltampérogrammes à différentes concentrations

Les ions du mercure ont été accumulés en circuit ouvert à la surface de PSiNWs modifiée par le Gly-Gly-Glycine en immergeant l'échantillon dans 10 mL de solution contenant les ions mercuriques à différentes concentrations dans un tampon PBS à pH = 6.8, pendant 15 min. Les Voltampérogrammes cycliques ont été enregistrés dans une solution tampon PBS à pH = 6.8.

La **Figure 4.10** montre les Voltampérogrammes cycliques obtenus avec une vitesse de balayage de 50 V/s.

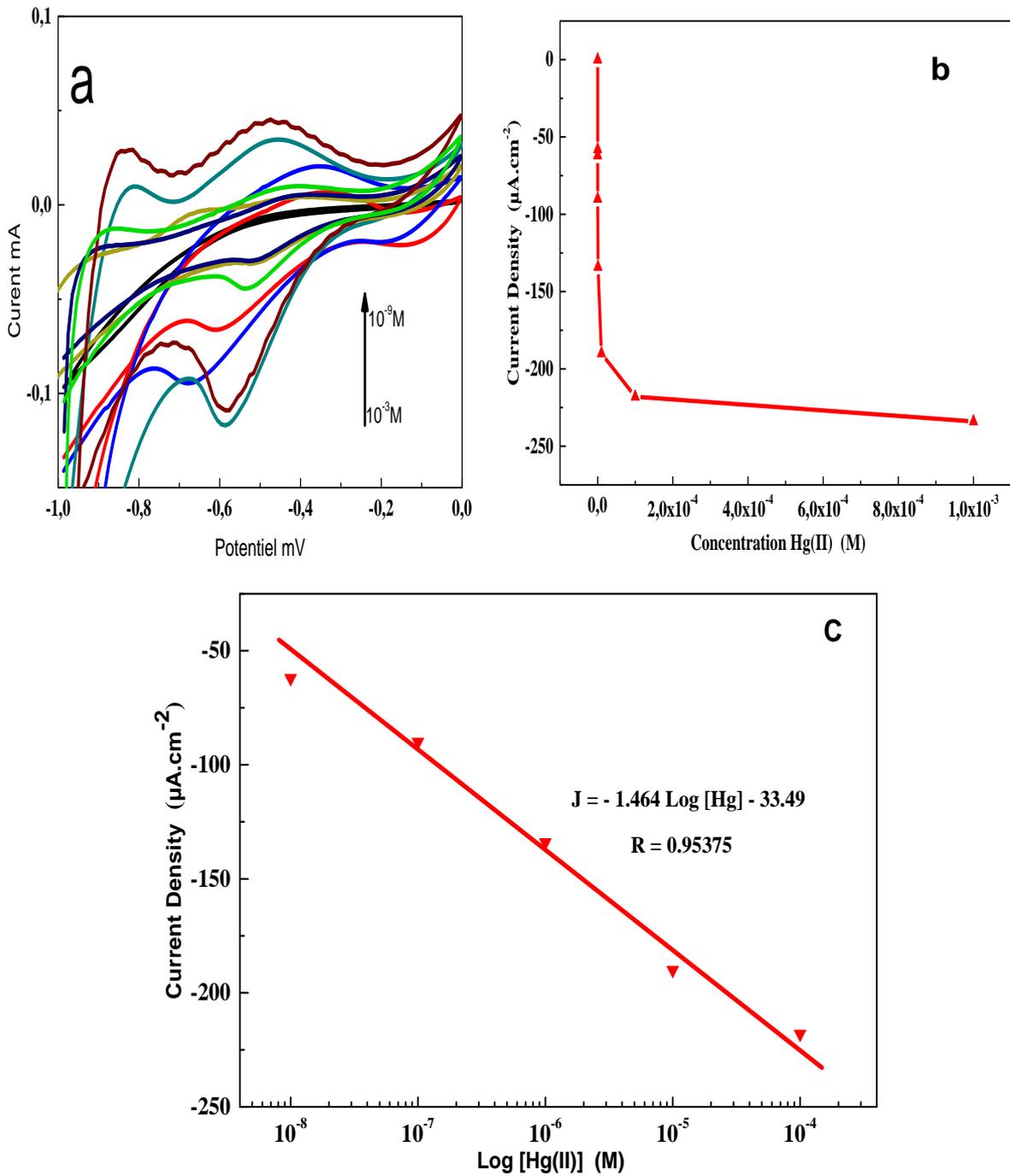


Figure 4.10. a) Voltampérommes cycliques de la surface de PSiNWs fonctionnalisée par le Gly-Gly-Glycine après accumulation de mercure à différentes concentrations. **b)** Courbe de calibration de la densité de courant des pics cathodiques en fonction des concentrations en mercure [10^{-3} - 10^{-9} M]. **c)** Courbe de calibration du courant en fonction de log concentration en Hg^{2+}

Sur la **Figure 4.10.a**, des pics bien définis avec des courants proportionnels aux concentrations d'ions métalliques Hg (II) ont été observés sur une plage de potentiel de -1 à 0 mV. L'intensité du pic anodique augmente avec l'augmentation de la concentration de mercure dans la solution. La **Figure 4.10.b** représente la courbe d'étalonnage de l'intensité du courant en fonction de la concentration d'Hg (II) (pic de courant anodique) dans l'intervalle de $[10^{-3}-10^{-9} \text{ M}]$.

Une relation linéaire a été obtenue entre le courant et le logarithme de la concentration en Hg^{2+} de $10^{-3} - 10^{-9} \text{ M}$ avec une équation de régression de $J = 1,464 \text{ Log [CHg}^{2+}] - 33,49$ ($R^2 = 0,954$) **Figure 4.10.c**. La sensibilité, exprimée par la pente de la région linéaire de la courbe d'étalonnage, est de $1,464 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{M}^{-1}$. Le coefficient de corrélation linéaire est de 0,954. Une limite de détection basse (Limit Of Detection ou LOD) de 10^{-6} M a été atteinte (dernière valeur de concentration pour laquelle on obtient un pic de réduction du Hg exploitable). La LOD expérimentale, selon toutes vraisemblances, doit être inférieure à cette valeur de 10^{-6} M . La valeur obtenue n'est pas encore proche des valeurs souhaitées dans l'eau potable, mais elle est inférieure à la limite de $6 \mu\text{M}$ fixée par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) pour le mercure inorganique dans l'eau de boisson. Le processus indique que certains paramètres et conditions expérimentales tels que nécessitent une optimisation supplémentaire pour avoir une limite de détection plus basse détectée dans l'eau potable.

4.6.3 Voltampérométrie cyclique des surfaces P-SiNWS-NH₂

La **Figure 4.11** montre le Voltampérogramme cyclique, enregistré dans une solution tampon PBS pH= 6.8, sur une surface de P-SiNWS-NH₂ modifiée par Gly- Gly- Glycine avant et après accumulation des ions mercure. La **Figure 4.11.a** montre qu'en l'absence du métal l'électrode présente uniquement un courant capacitif.

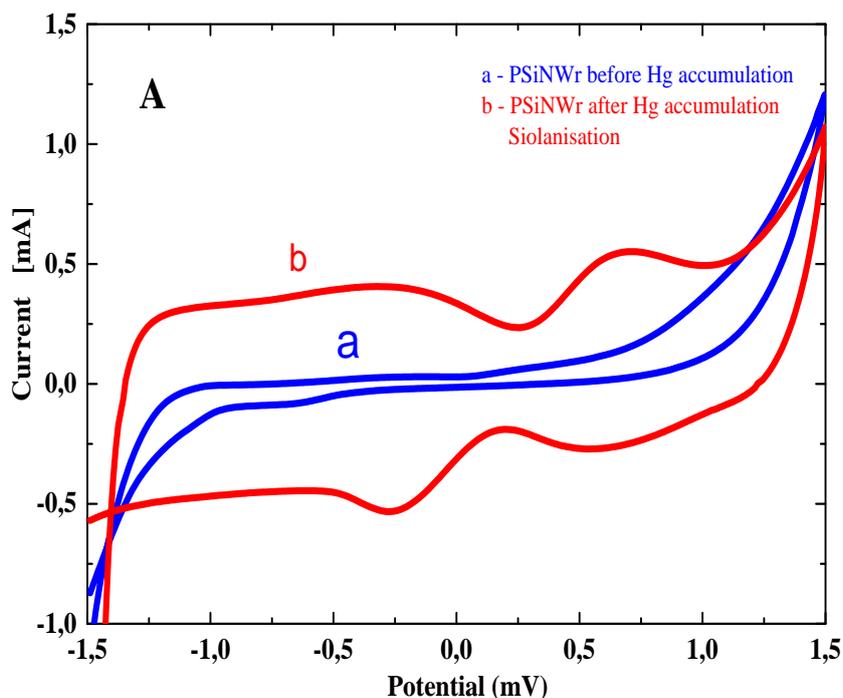
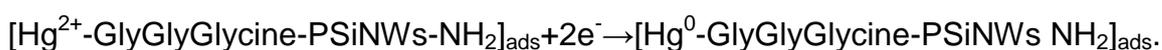
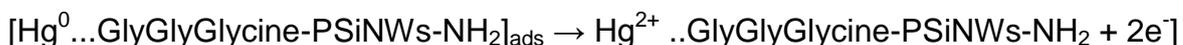


Figure 4.11. Voltampérogramme cyclique de la surface de PSiNWs-NH₂ fonctionnalisée par le Gly-Gly-Glycine : **a**) avant accumulation du mercure, **b**) après accumulation du mercure

Après accumulation du mercure **Figure 4.11.b**, des pics d'oxydoréduction sont apparus à 0,686 mV et à -0,262 mV en voltamétrie cyclique, ce qui implique que le capteur est sensible aux ions Hg²⁺. Ces derniers sont réduits selon la réaction suivante:



Le pic correspond au phénomène d'oxydation de l'Hg et de relargage du Hg²⁺, suivant le mécanisme ci-dessous [227]:



➤ Etude des Voltampérogrammes à différentes vitesses de balayage

La **Figure 4.12** montre les mesures électrochimiques effectuées à différentes vitesses de balayage potentielles (20–500 mV/s). Les Voltammogrammes cycliques enregistrés montrent un processus redox correspondant au couple Hg²⁺ /Hg dans le complexe Hg-(GlyHisGlyHis) -PSiNWs-NH₂.

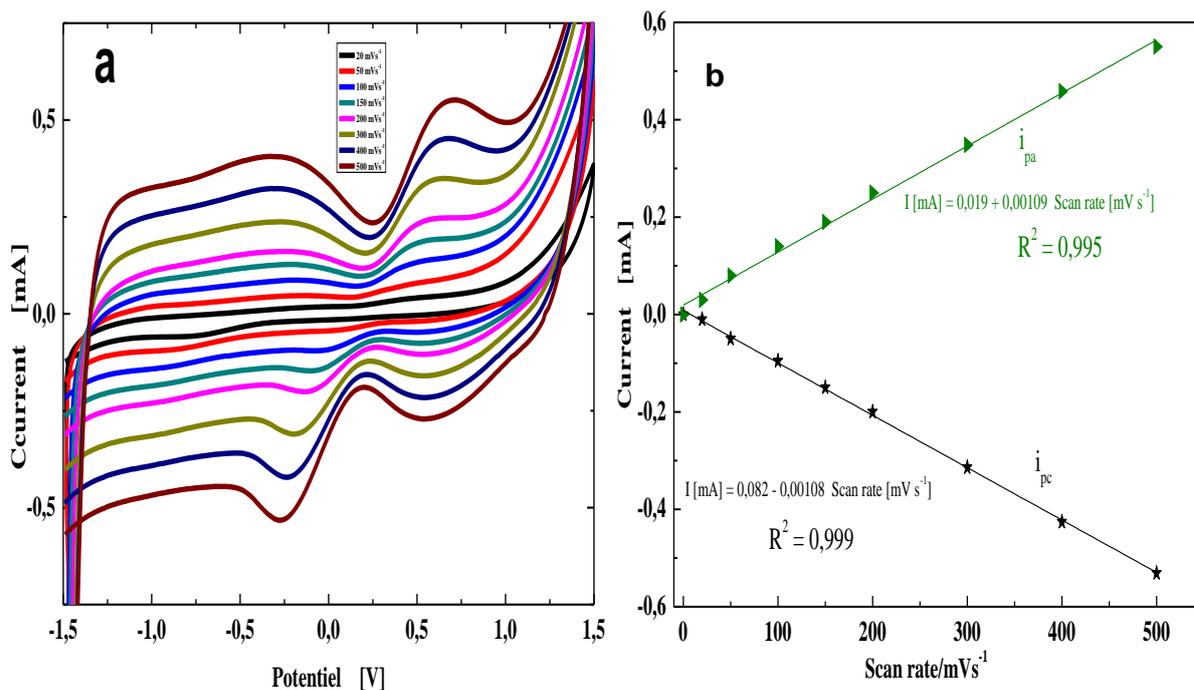


Figure 4.12. a) Voltampérommes cycliques à différentes vitesses de balayage de la surface de PSiNWs-NH₂ fonctionnalisée par le Gly-Gly-Glycine et après accumulation de mercure. **b)** Tracé de l'évolution du courant des pics anodiques et cathodiques en fonction de la vitesse de balayage

Les pics cathodiques et anodiques **Figure 4.12.a** ne sont pas symétriques ($\Delta E_p \neq 0$) comme on le prévoit pour les espèces immobilisées. De plus, ΔE_p augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Ce comportement est observé pour les systèmes immobilisés présentant une irréversibilité due aux propriétés de surface [228]. On peut également observer que la forme des voltamogrammes est déformée (le pic cathodique est moins intense que le pic anodique). Ceci est probablement dû à la rugosité de surface de PSiNWs et aux interactions élevées entre les molécules greffées. Laviron a rapporté des voltamogrammes cycliques de formes similaires pour des systèmes irréversibles à fortes interactions moléculaires dues à la densité de surface élevée [229, 230]. La variation de l'intensité du courant des pics est proportionnelle à la vitesse de balayage de potentiel (**Fig. 4.12.b**).

La quantité des ions du mercure complexés à la surface a été calculée, en considérant les pics cathodiques pour deux vitesses de balayage, la valeur trouvée est égale à $6.43 \cdot 10^{16}$ molécules.cm⁻².

Discussion

La concentration des sites actifs complexés par la surface Triglycine-PSiNWs-NH₂ est de $6.43.10^{16}$ molécules.cm⁻² (pour $v = 50$ Mv/s) est ~ 30 fois supérieure à celle obtenue pour la surface de Triglycine-PSiNWs-COOH ($5.62.10^{13}$ molécules cm⁻²). Effectivement, la surface élaborée de PSiNWs-NH₂ permet le greffage d'un plus grand nombre de molécules du peptide (et donc un plus grand nombre de sites de complexation pour le métal) par rapport à la surface PSiNWs-COOH. Toutefois, ces valeurs de concentrations est très importante pour les deux surfaces, en tenant compte de la grande surface spécifique des nanofils poreux de silicium.

➤ **Etude des Voltampérogrammes à différentes concentration**

La **Figure 4.13.a** montre les réponses voltamétriques des PSiNW-NH₂ modifiées par la glycyl-glycyl-glycine à différentes concentrations de mercure (II). La réponse électrochimique augmente avec l'augmentation de la concentration en Hg²⁺ dans la plage de 10^{-3} M à 10^{-9} M.

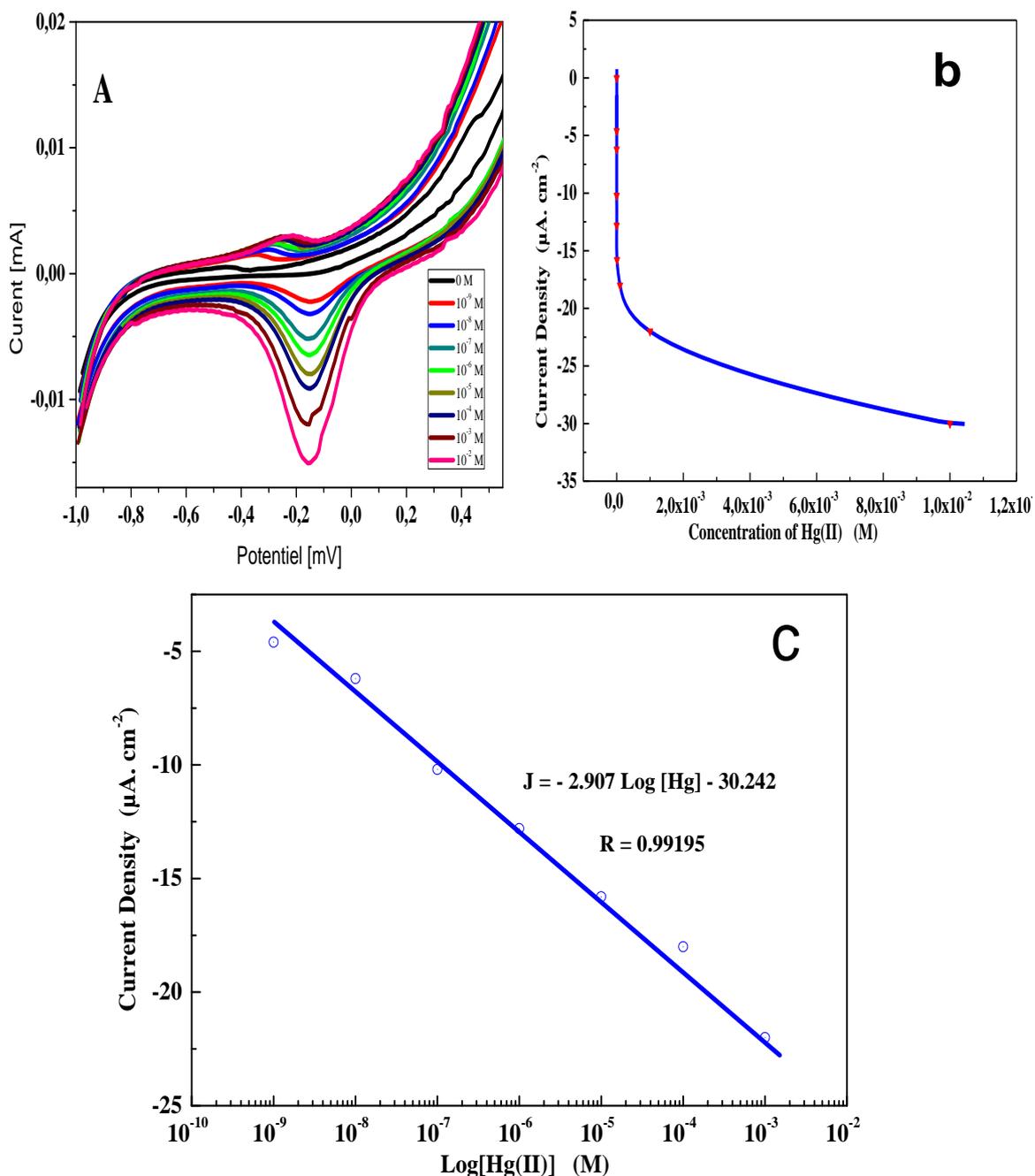


Figure 4.13. a) Voltampérogrammes cycliques de la surface de PSiNWs fonctionnalisée par le Gly-Gly-Glycine après accumulation de mercure à différentes concentrations. **b)** Courbe de calibration de la densité de courant des pics cathodiques en fonction des concentrations en mercure [10^{-3} - 10^{-9} M]. **c)** Courbe de calibration du courant en fonction de log concentration en Hg^{2+}

La **Figure 4.13.b** représente la courbe d'étalonnage pour la détermination de Hg^{2+} sur l'électrode GlyGlyGlycine-PSiNWs- NH_2 . La **figure 4.13.c** présente une dépendance linéaire entre le courant de pointe de réduction et le logarithme

de la concentration de Hg^{2+} dans la plage de 10^{-3} M à 10^{-9} M. L'équation de régression était $J = -2.907 \log [\text{Hg}^{2+}] - 30.242$. La sensibilité, exprimée par la pente de la région linéaire de la courbe d'étalonnage, est de $2,907 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{M}^{-1}$ et le coefficient de régression (R) est de 0,992, valeur proche de l'unité. Le biocapteur montre présentait une plage linéaire de détection relativement large allant de 10^{-3} M à 10^{-9} M avec une limite de détection basse (LOD) de 10^{-8} M. La valeur obtenue est bien inférieure aux recommandations de l'OMS pour l'eau potable de $2 \mu\text{g} / \text{litre}$ [231]. Les résultats obtenus ont montré que les électrodes modifiées par silanisation sont capables de détecter le Hg (II) à faible concentration, bien en dessous des recommandations de l'OMS pour l'eau potable de $2 \mu\text{g} / \text{litre}$. Des limites de détection basses associées à une bonne sélectivité pour le mercure (II) satisfont aux critères de performance applicables au capteur d'ions métalliques. A noter que la linéarité est obtenue pour une plage de concentrations basses, ce qui est utile dans les applications du monde réel.

❖ Etude comparative

La limite de détection trouvée par notre électrode a été comparée aux autres études du **Tableau 4.1**. La faible limite de détection indique la sensibilité de notre capteur électrochimique.

Table 4.1 : Détection électrochimique du mercure trouvée par d'autres auteurs.

N°	Electrodes	Plage de détection	Détection limite LOD	Réf
1	PSiNWs-NH ₂	10^{-3} M - 10^{-9} M	0,01 μM	Notre méthode
2	PSiNWs-COOH	10^{-3} M - 10^{-9} M	1 μM	Notre méthode
3	Au-DMAET-(SWCNT-PABS)	20 μM – 250 μM	0.06 μM	G.G. Matlou et al. (2016)
4	SWCNT-PhSH/Au	5.0 nM – 90 nM	3.0 nM	Wei et al. (2014)
5	AuNPs/CFME	0.2 μM – 50 μM	0.1 μM	D. Li et al (2014)
6	AuNPs-GC	0.64 μM – 4 μM	0.42 μM	T. Hezard et al. (2012)
7	Cys-AuNPs-CILE	10 nM – 20 μM	2.3 μM	A. Safavi et al. (2011)
8	SPGE	5 μM – 30 μM	1.1 μM	E. Bernalte et al. (2011)
9	np-AuNPs/ITO	0.1 μM – 10 μM	0.03 μM	Y. Lin et al. (2015)

4- Gold electrode modified with single walled carbon nanotubes-thiophenol.

5- Gold nanoparticles decorated carbon fiber mat.

6- Gold nanoparticles electrodeposited on glassy carbon.

7- Carbon nanocomposite electrode based on amino acids functionalized gold nanoparticles.

8- Anodic stripping voltammetry on screen-printed gold electrodes.

9- Nanoporous gold nanoparticles modified indium tin oxide electrode.

- Le développement de capteur électrochimiques à base de l'électrode PSiNWs-NH₂ rapides, durables, et très sensibles pour détecter de faibles concentration de Hg²⁺ montrent une limite de détection LOD = 0.01 µM,
- Il a été constaté que les valeurs de limite de détection (LOD = 1 µM) rapportées par la première électrode PSiNWs-COOH un peu moins bonne par rapport au PSiNWs-NH₂. Cette valeur ne convient pas à l'analyse par ultra-traces de détection du mercure, et l'inconvénient de ce biocapteur électrochimique aient consommé plus de temps de préparation et l'oxydation des surfaces.
- La sensibilité de ce capteur électrochimique (1) est comparable avantageusement à celle de plusieurs capteurs élaborés par d'autres auteurs (G.G. Matlou et al (2016)) et (Y. Lin et al (2015)) qui ont trouvés des limites de détection importantes pour détection ultra trace du mercure en solution.

4.7 Caractérisation des électrodes modifiées après détection électrochimique

4.7.1 Caractérisation par DRX des deux surfaces

Pour étudier les propriétés structurales de nos échantillons après détection, nous avons utilisé un diffractomètre de type Bruker D8 Advance, en incidence rasante. Ce dernier utilise un rayonnement X provenant de l'émission K α du cuivre, de longueur d'onde 1.5406 Å, de tension 40V. L'analyse a été effectuée entre 2 θ égal à 20 et 90°.

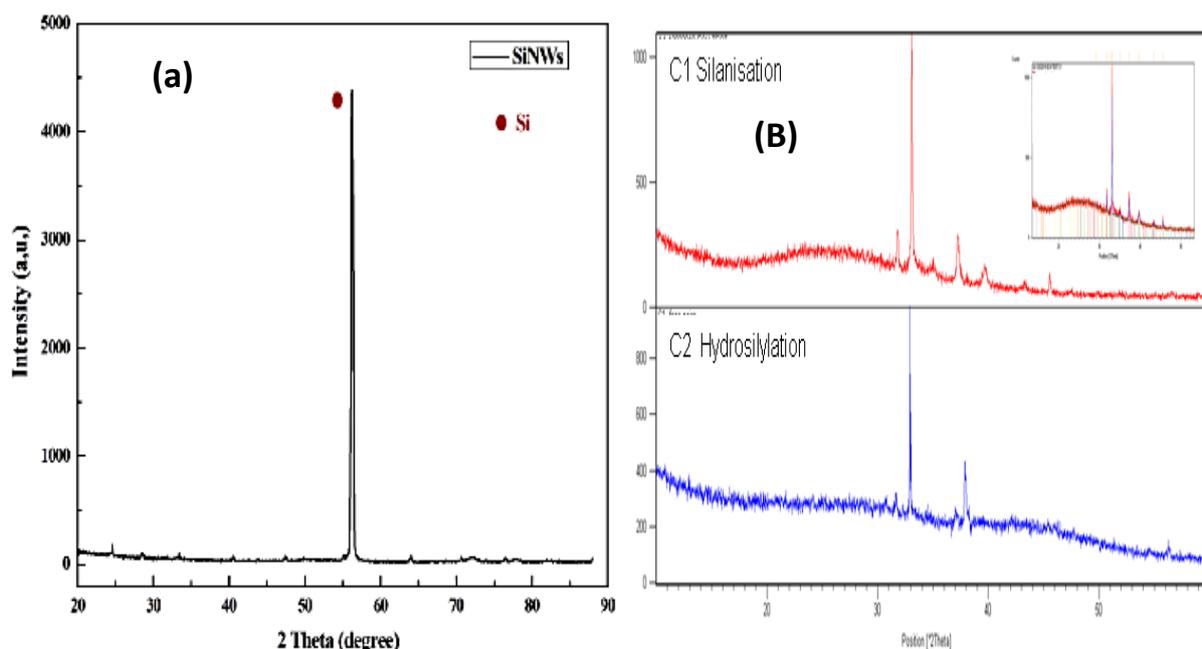


Figure 4.14. (a) Spectre DRX des nanofils poreux de silicium, (b) Spectre DRX des nanofils poreux de silicium modifiées par hydrosilylation après détection du Hg

La **Figure 4.14.a** présente le spectre DRX des nanofils poreux de silicium; ce spectre révèle un pic de diffraction intense de silicium à $2\theta = 56.12^\circ$ qui correspond au plan cristallographique (311). Cela ne signifie pas que l'orientation cristallographique des nanofils de silicium est (311) et qu'ils devraient avoir la même orientation cristallographique que celle du substrat de silicium (100). Cette différence est due à l'analyse qui a été faite en angle rasant ceci permet d'analyser uniquement la partie supérieure des nanofils qui est inclinée.

L'analyse DRX de deux échantillons de Hg-Triglycine-PSiNWs-NH₂ et Hg-Triglycine-PSiNWs-COOH après détection du mercure Hg **Figure 4.14.b** révèle la présence des pics de Si, Hg, et Hg₂O à différents angles 2θ (fiches JCPDS N° 00-032-0657, 00-012-0711, 00-074-0039).

La présence du mercure Hg et Hg₂O est confirmées par les pic qui apparaît à 31.7° , 32.1° respectivement et qui correspond à Hg(058) et à Hg₂O(113) dans un système de ($d = 2,75$), Selon les données de JCPDS (Joint Council for Powder Diffraction Studies N°00-074-0039 et 00-032-0657) les pic doit apparaitres à 32.43° et à 32.53° , la position shiftée due au phénomène d'absorption en surface. Par ailleurs, on peut noter que le pic de Hg est plus intense su l'échantion

fonctionnalisé par silanisation, ceci indique que le mercure est déposé en faible quantité sur l'échantillon qui subit une fonctionnalisation par hydrosilylation.

Le pic du silicium est présent dans ce spectre avec une intensité faible à $2\theta = 33.17^\circ$. Selon les données de JCPDS N°00-040-0932, le pic doit apparaître à 32.72° , cette faible intensité de pic est due à la grande quantité de mercure déposée sur la surface.

4.7.2 Caractérisation par MEB des surfaces Hg-PSiNWs-COOH et Hg-PSiNWs-NH₂

La **Figure 4.15**, montrent des images MEB en plan de deux surfaces après complexation du mercure Hg.

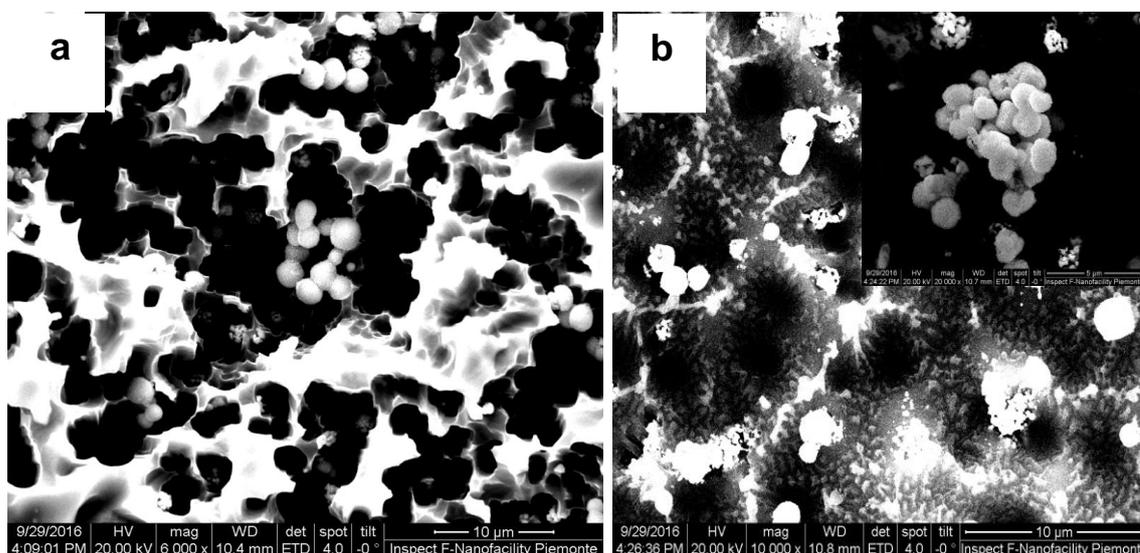


Figure 4.15. Images MEB vue en surface après détection du mercure: (a) surface Hg-Triglycine-PSiNWs-NH₂, (b) surface de Hg-Triglycine-PSiNWs-COOH

Les observations en plan révèlent, la présence de l'amalgame de mercure sur la surface Hg-Triglycine-PSiNWs-NH₂ (**Fig.4.15.a**), et la présence des nanoparticules du mercure de forme sphériques sur la surface Hg-Triglycine-PSiNWs-COOH (**Fig. 4.15.b**).

4.8 Conclusion

L'étude électrochimique effectuée par voltampérométrie cyclique sur les surfaces de PSiNWs-COOH et de PSiNWs-NH₂ modifiées par le peptide Gly-Gly-Glycine ont mis en évidence le processus électrochimique du couple Hg(II)/Hg dans le complexe en surface. Ceci montre que la Gly-Gly-Glycine stabilise le Hg²⁺ par formation de complexes stables. Le tracé linéaire de l'intensité des pics de potentiel en fonction de la vitesse de balayage montre que le processus observé est effectivement dû aux espèces complexées en surface. Le processus est quasi-irréversible sur les deux électrodes modifiées PSiNWs-COOH et PSiNWs-NH₂. La CV est un mode de détection rapide, peu coûteux et sensible pour le mercure et mérite certainement une exploration plus approfondie. L'analyse des surface obtenue par DRX confirme bien la présence de mercure.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'intérêt majeur du silicium en tant que substrat est la possibilité de le préparer en tant que surface idéale, contrôlée jusqu'à l'échelle atomique. Les nanostructures 1D, particulièrement les nanofils poreux de silicium (PSiNWs) suscitent un vif intérêt depuis leur découverte et de nouvelles voies de recherche se sont développées. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse dont l'objectif était d'élaborer des nanofils poreux de silicium (PSiNWs) par gravure chimique assistée par un métal (MACE) et de mettre au point un procédé d'immobilisation de peptides à la surface de PSiNWs et de caractériser cette surface au cours des étapes successives du processus. Dans la perspective de développer des dispositifs pour la détection électrochimique de métaux lourds en solution, une étude du comportement électrochimique des surfaces modifiées a été réalisée afin d'examiner leur capacité à complexer des ions métalliques.

Les substrats de nanofils poreux de silicium (PSiNWs) ont été élaborés par voie chimique. Nous avons présenté l'ensemble des conditions et des moyens d'élaboration utilisés pour la fabrication des PSiNWs. Nous avons choisi et utilisé la gravure chimique assistée par un métal en une seule étape qui fait partie de l'approche top-down ; technique simple, rapide, efficace et économique, pour l'élaboration des nanofils de silicium avec un rapport surface/volume élevé. Nous avons utilisé une solution de gravure ($\text{HF}/\text{AgNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) pour le processus de fabrication du PSiNWs. L'analyse au MEB a montré que la morphologie des nanostructures dépend fortement des paramètres de gravure (durée de gravure, concentration de l'oxydant, composition de la solution). Les PSiNWs obtenus sont alignés et perpendiculaires à la surface. L'image d'un nanofil poreux individuel, montre un diamètre d'environ 50 nm. La micrographie révèle une distribution dense de mésopores à la surface des nanofils. Par la suite, une modification de ces surfaces par peptide a été réalisée en suivant un procédé multi-étapes compatible avec les méthodes douces requises pour l'accrochage de ces molécules sans les endommager.

Nous avons utilisés deux processus de fonctionnalisation pour l'immobilisation du peptide. La première méthode, c'est la fonctionnalisation par hydrosilylation: une monocouche organique portant un groupement acide en bout de chaîne a été greffée par une réaction d'hydrosilylation thermique entre l'acide

undécylénique et la surface hydrure de PSiNWs. L'analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) en géométrie ATR a montré que le greffage des chaînes organiques s'effectue exclusivement via la double liaison C=C de l'acide undécylénique pour former la liaison covalente Si-C. Aucune oxydation de surface n'a été observée. La spectroscopie XPS a permis de mettre en évidence la présence de la liaison Si-C qui est difficilement observable par l'analyse infrarouge. Les terminaisons acides obtenues PSiNWs-COOH ont été activées dans EDC/NHS afin de former l'ester de succinimidyle. En fin, cette surface activée a réagi avec le peptide Gly-Gly-Glycine à travers une réaction d'amidation qui a permis l'accrochage covalent de cette molécule par formation de la liaison amide.

La deuxième méthode utilisée est la Fonctionnalisation par silanisation, nous avons utilisé des surfaces de PSiNWs oxydées. Les sites Si-OH ont été utilisés pour la modification chimique de surface. L'organosilane l'APTES réagit avec les Si-OH pour conduire à la création des liaisons -Si-O-Si-, chimiquement très stables. Après le greffage de l'APTES la surface de PSiNWs est recouverte par des terminaisons NH₂. Une réaction d'aminolyse se fait entre les groupes NH₂ et les résidus de groupe acide carboxylique sur le peptide Triglycine activé avec un mélange de EDC/NHS pour former des liaisons amides.

Les procédures d'immobilisation décrites dans ce travail offrent des moyens simples pour l'immobilisation stable et efficace du peptide Triglycine sur une surface nanofils poreux de silicium modifiée. Des mesures d'angle de contact (propriété de mouillage) ont mis en évidence l'orientation des peptides immobilisées sur les différents types de surfaces fonctionnalisées.

La complexation du mercure par les surfaces modifiées a été confirmée par l'observation d'un processus correspondant à l'électrochimie du couple Hg²⁺/Hg⁰ dans le complexe en surface, le processus est quasi irréversible. Ces résultats démontrent le rôle que pourrait jouer les peptides immobilisés à la surface de PSiNWs dans le développement de nouvelles stratégies de détection de métaux lourds tels que le mercure, le cadmium, etc. dans l'environnement. Expérimentalement, il en résulte que la méthode de silanisation est un système de détection beaucoup plus sensible et sélectif que celui par hydrosilylation. L'échantillon de Glycyl-Glycyl-Glycine-PSiNWs modifié par silanisation, est très prometteur et sa limite de détection (LOD) est très basse. La détection

électrochimique montre que l'électrode PSiNWs modifiées par silanisation est sensible, rapide et peu coûteuse pour la détermination des complexes du mercure (Hg), adaptée à l'analyse environnementale. Une valeur de sensibilité de $2,9 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{M}^{-1}$ et une limite de détection (LOD) de 10^{-7} M; cette dernière valeur est bien inférieure à la valeur recommandée par les directives de l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) pour la consommation d'eau potable, à savoir 0.002 mg / L et il est également inférieur à la valeur limite de Hg mentionnée par le *décret exécutif n ° 09-209 du 11 juin 2009* est de 0,01 mg / L.

PERSPECTIVES

En perspectives, nous envisageons de développer des prototypes de capteurs électrochimiques d'ions métalliques.

APPENDICE A

LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SYMBOLES

AFM:	Microscope à force atomique (en anglais Atomic Force Microscope)
BDD:	Diamant dopé bore.
1D :	Unidimensionnelle
AC:	Angle de contact
Ag⁺:	ion argent
AgNO₃:	Nitrate d'argent
Cm :	Centimètre
DRX :	Diffraction des Rayons X
EDI :	Eau Désionisée
FTIR-ATR:	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en géométrie ATR (Attenuated Total Reflection)
Gly-Gly-Glycine :	Triglycine
H₂O₂:	Peroxyde d'hydrogène
H₂SO₄:	Acide sulfurique h+
HCl :	Acide chlorhydrique
HF:	Acide fluorhydrique
HNO₃:	Acide nitrique
L :	litre
MEB :	Microscopie Electronique à Balayage
Min :	Minute
mL :	Millilitre
NHS :	N hydroxysuccinimide
Nm :	Nanomètre
SiF₆⁻²:	Ion hexafluorosilicique
SiNWs :	Silicon nanowires
SiO₂ :	Dioxyde de silicium
PBS 1X :	Tampon phosphate (Phosphate buffer solution).
PSiNWs :	porous silicon nanowire (nanofils poreux de silicium)
VB :	Trou dans la bande de valence
VC :	Voltamogrammes cycliques.
XPS :	Spectrométrie de photoélectrons X
Ω :	Ohm

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Yuanyuan Lin, Yang Peng, Junwei Di. "Electrochemical detection of Hg(II) ions based on nanoporous goldnanoparticles modified indium tin oxide electrodeYuanyuan", *Sensors and Actuators B* 220 (2015) 1086–1090.
2. A. Walcarius Shelley D. Minter, Joseph Wang, Yuehe Lin, deand Arben Merkoçi," *Nanomaterials for bio-functionalized electrodes: recenttrends*", *Journal of Materials Chemistry B*, 1 (2013) 4878.
3. B. Salhi, B. Gelloz, N. Koshida, G. Patriarche, R. Boukherroub." *Synthesis and photoluminescence properties of silicon nanowires treated by high-pressure water vapor annealing*", *Phys. Stat. Sol. (a)* 204 (2007) 1302-1306.
4. A. M. Morales, C. M. Lieber. « *A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires* ". *Science*, 279(5348):208-11.
5. D. P. Yu, Z. G. Bai, Y. Ding, Q. L. Hang, H. Z. Zhang, J. J. Wang, Y. H. Zou, W. Qian, G. C. Xiong, H. T. Zhou, and S. Q. Feng. "Nanoscale silicon wires synthesized using simple physical evaporation " *Appl. Phys. Lett.* 72, 3458 (1998)
6. Y. F. J. Zhang, *Cryst. Growth*, 212 (2000) 115.
7. Jiangtao Hu, Teri Wang Odom, and Charles M. Lieber,"*Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes*". *Acc. Chem. Res.*, 1999, 32 (5), pp 435–445.
8. Rao, C.N.R., Deepak, F.L., Gundiah, G. and Govindaraj, A. "Synthesis, Structural and Photophysical Properties of Gd₂O₃:Eu³⁺ Nanostructures Prepared by a Microwave Sintering Process". (2003) *Inorganic Nanowires. Progress in Solid State Chemistry*, 31, 5-147.
9. P. R. Bandaru, P. Pichanusakorn, « *An outline of the synthesis and properties of silicon nanowires*". *Semicond. Sci. Technol.* 25 (2010) 024003.
10. Edith Chow, Elicia LS Wong, Till Böcking, Quynh T Nguyen, D Brynn Hibbert, J Justin Gooding. "Analytical performance and characterization of MPA-Gly-Gly-His modified sensors". *Sensors and Actuators B: Chemical.* 111 (2005) 540-548.

11. Forzani ES, Zhang H, Chen W, Tao N. "Detection of heavy metal ions in drinking water using a high-resolution differential surface plasmon resonance sensor" .. *Sci. Technol.* 39 (2005) 1257-62.
12. Yang W, Jaramillo D, Gooding JJ, Hibbert DB, Zhang R, Willett GD, Fisher KJ." Sub-ppt detection limits for copper ions with Gly-Gly-His modified electrodes." *Chem. Commun.* (2001) 1982-3.
13. Edith ChowD. Brynn HibbertJ. Justin Gooding." His–Ser–Gln–Lys–Val–Phe as a selective ligand for the voltammetric determination of Cd²⁺". *Electrochemistry Communications*. Volume 7, Issue 1 (2005) Pages 101-106.
14. E.Chow, D.B. Hibbert, J.J. Gooding," Electrochemical detection of lead ions via the covalent attachment of human angiotensin I to mercaptopropionic acid and thioctic acid self-assembled monolayers". *Anal. Chim. Acta*, 543 (2005), 167-176.
15. Damien W. M. Arrigan and Loïc Le Bihan." A study of L-cysteine adsorption on gold via electrochemical desorption and copper(II) ion complexation ". *Analyst*, 1999,124, 1645-1649.
16. Wenrong Yang, J. Justin Gooding and D. Brynn Hibbert." Redox voltammetry of sub-parts per billion levels of Cu²⁺ at polyaspartate-modified gold electrodes". *Analyst*. 126 (2001) 1573-1577.
17. E. Chow, D. B. Hibbert, J. J. Gooding." Voltammetric detection of cadmium ions at glutathione-modified gold electrodes". *Analyst*. 130 (2005) 831-7.
18. Wenrong YangJJustin, Gooding DBrynn, Hibbert." Characterisation of gold electrodes modified with self-assembled monolayers of l-cysteine for the adsorptive stripping analysis of copper". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Volume 516, Issues 1–2, 14 (2001), Pages 10-16.
19. C. N. R. Rao, F. L. Deepak, G. Gundiah and A. Govindaraj." Effect of Mn Doping on Solvothermal Synthesis of CdS Nanowires". *Prog. Solid State Chem.* 31 (2003) 5.
20. K. Peng, J. Hu, Y. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S.T. Lee, J. Zhu, « Fabrication of singlecrystalline silicon nanowires by scratching silicon surface with catalytic metal particles », *Adv. Funct. Mater.*16 (2006) 387.
21. E. Gaffet, S. Begin-Colin, O. Tillement. « Rapport d'Expertise-Editeur Innovation », 128 (1998) 185.

22. E.L. Wolf, "Nanophysics and Nanotechnology an introduction to modern concepts in Nanoscience", Wiley Ed. (2004).
23. S. Chavret, "Croissance et propriétés d'émission dans le visible de nanograins de silicium dans une matrice de silice: Analyse par Ellipsométrie spectroscopique", Thèse de doctorat de l'Université de Caen (1999).
24. S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices," 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, 1981.
25. F. Tounsi, "Microphone électrodynamique MEMS en technologie CMOS : étude modélisation et réalisation", Thèse de doctorat, institut polytechnique de Grenoble (2010).
26. S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley and Sons (1981).
27. N. Jukam and M. S. Sherwin, "Two-dimensional terahertz photonic crystals fabricated by deep reactive ion etching in Si", Appl. Phys. Lett., 83(1) (2003) 21.
28. S. Sriram, H. E. Jackson and J. T. Boyd, "Distributed-feedback dye laser integrated with a channel waveguide formed on silicon", Appl. Phys. Lett., 36(9) (1980) 721
29. J. Jager, P. Noé, E. Picard, V. Calvo, E. Delamadeleine and E. Hadji, "Whispering gallery modes in Er-doped silicon-rich oxide toroidal microcavities on chip", in Proceedings of the E-MRS 2008 Symposium C : Frontiers in Silicon- Based Photonics, 41 (2009) 1127.
30. Z. Huang, J. E. Carey, M. Liu, X. Guo, E. Mazur and J. C. Campbell, "Microstructured silicon photodetector", Appl. Phys. Lett., 89(3) (2006) 033506.
31. H. Gleiter. " Nanostructured materials: basic concepts and microstructure ". Acta Materialia. 48 (2000)1-29.
32. C.M. Lieber, "Nanoscale science and technology: building a big future from small things", MRS Bull. 28 (2003) 486.
33. G. Y.Jung, E. Johnston-Halperin, W. Wu, Z. Yu, "Circuit fabrication at 17nm half-pitch by nanoimprint lithography". Nanoletters, 6 (2006) 351.
34. C. N. R. Rao, F. L. Deepak, G. Gundiah, A. Govindara, "Inorganic Nanowires", Progress in Solid State Chemistry, 31, (2003) 5-147.

35. M. Zhang, L. Zheng, X. Zhang, J. Zhang, G. Li, "Fabrication and optical absorption of ordered Indium oxide nanowire arrays embedded in anodic alumina membranes", *Chemical Physics Letters*, Volume 334, Issues 4–6, (2001) 298-302
36. Kimberly A. Dick. "A Review of Nanowire Growth Promoted by Alloys and Non-Alloys Element with Emphasis on Au-assisted III-IV Nanowire", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. Volume 54, Issues 3–4, (2008) 138-173.
37. Volker Schmidt, Joerg V. Wittemann, Stephan Senz, Ulrich Gösele. "Silicon nanowire: A review on aspects of their growth and their electrical properties", *Adv. Mater*, (2009) 2681-2702.
38. K.W.Kolasinski. "Catalytic growth of nanowires: Vapor–Liquid–Solid, Vapor–Solid–Solid, Solution–Liquid–Solid and Solid–Liquid–Solid Growth", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, (2006) 182.
39. E. Galopin, J. Barbrillat, Y. Coffinier, S. Szunerits, G. Patriarche, R.Boukherroub. "Silicon Nanowire Coated with Silver Nanostructures as Ultrasensitive Interfaces for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy", *Applied Materials and Interfaces*, (2009) 1396.
40. I.A. Shah, B.M.A. van der Wolf, W. J.P. van Enckevort, E.Vlieg. "Wet chemical etching of silicon (111): Etch pit analysis by the Lichtfigur method", *Journal of Crystal Growth*, (2009) 1371.
41. K. R. Williams, S. Member, K. Gupta, S. Member, M. Wasilik. "Etch Rates for Micromachining Processing—Part II", *Microelectromechanical*, (2003) 761.
42. I. Zubel. "Silicon Anisotropic Etching in Alkaline Solution III: On The Possibility of Spatial Structures Forming in The Course of Si (100) Anisotropic Etching in KOH and KOH +IPA Solutions", *Sensors and Actuators*, (2000) 116.
43. M.C. Reyssat. "Splendeur et Misère de l'Effet Lotus", *Thèse de doctorat de l'Université Paris VI*, (2007) 38.
44. C.H. Choi, C.J. Kim. "Fabrication of a Dense Array of Tall Nanostructures over a Large Sample Area with Sidewall Profile and Tip Sharpness Control". *Nanotechnology*, (2006) 5326.

45. V. Lehmann and U. Gösele. "Porous silicon formation : a quantum wire effect", *Phys. Lett.*, 58 (1991) 856.
46. H. Ouyang, M. Christophersen and P. M. Fauchet,"Enhanced control of porous silicon morphology from macropore to mesopore formation". *Phys. Stat. Sol. (a)* 202 (2005) 8, 1396-1401.
47. Kuiqing Peng, Hui Fang, Juejun Hu, Yin Wu, Jing Zhu, Yunjie Yan, Shuitong Lee." Metal-Particle-Induced, Highly Localized Site-Specific Etching of Si and Formation of Single-Crystalline Si Nanowires in Aqueous Fluoride Solution"; *Chemistry—A European Journal*, 12 , 30 (2006) 7942-7947.
48. M.L. Zhang, K.Q. Peng, X. Fan, J.S. Jie, R.Q. Zhang, S.T. Lee, N.B. Wong." Preparation of Large-Area Uniform Silicon Nanowires Arrays through Metal-Assisted Chemical Etching". *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112 (12), pp 4444–4450.
49. K. Q. Peng, Y. Xu, Y. Wu, Y.J. Yan, S.T. Lee, J. Zhu," Aligned single-crystalline Si nanowire arrays for photovoltaic applications". *Small*. 1(11) (2005) 1062-7.
50. Z. P. Huang, H. Fang, J. Zhu, *Adv. Mater.* "Fabrication of Silicon Nanowire Arrays with Controlled Diameter, Length, and Density". 19 (2007) 744 –748.
51. Yongquan Qu, Lei Liao, Yujing Li, Hua Zhang, Yu Huang, and Xiangfeng Duan, "Electrically Conductive and Optically Active Porous Silicon Nanowires", *Nano Lett.*, 9 (2009) 12.
52. A. I. Hochbaum, D. Gargas, Y. J. Hwang and P. D. Yang." Single crystalline mesoporous silicon nanowires". *Nano Lett.*, 9 (2009) 3550 -4.
53. Sun Yugang. "Nanomaterials For Photocatalytic Chemistry". Volume 12 (2016).
54. L. H. Lin, S. P. Guo, X. Z. Sun, J. Y. Feng and Y. Wang." Synthesis and Photoluminescence Properties of Porous Silicon Nanowire Arrays". *Nanoscale Res. Lett.*, 5(11), (2011) 1822 –1828.
55. D. Dimova-Malinovska, M. Sendova-Vassileva, N. Tzenov and M. Kamenova, "Preparation of thin porous silicon layers by stain etching" *Thin Solid Films*, 297 (1997) 9.
56. X. Li and P. W. Bohn. "Metal-assisted chemical etching in HF/H₂O₂ produces porous silicon", *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) 2572.

57. K. Peng, Y. Yan, S. Gao and J. Zhu. "Dendrite-assisted growth of silicon nanowires in electroless metal deposition", *Advanced functional materials*, 13 (2003) 127
58. Z. Huang, N. Geyer, P. Werner de Boor J, U. Gösele, "Metal-assisted chemical etching of silicon: a review", *Adv. Mater*, 23 (2011) 285
59. Han H, Huang Z, Lee W "Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications", *Nano Today*, 9 (2014) 271.
60. Zhang M-L, Peng K-Q, Fan X, Jie J-S, Zhang R-Q, Lee S-T "Preparation of large-area uniform silicon nanowires arrays through metal-assisted chemical etching", *J Phys Chem C* 112 (2008) 4444.
61. Qu Y, Liao L, Li Y, Zhang H, Huang Y, Duan X "Electrically conductive and optically active porous silicon nanowires", *Nano Lett*, 9 (2009) 4539.
62. C. Chiappini, X. Liu, J. R. Fakhoury, M. Ferrari, "Biodegradable porous silicon barcode nanowires with defined geometry", *Adv. Funct. Mater*, 20 (2010) 2231.
63. Lin L, Guo S, Sun X, Feng J, Wang Y, "Synthesis and photoluminescence properties of porous silicon nanowire arrays", *Nanoscale Res Lett*, 5 (2010) 1822.
64. Zhong X, Qu Y, Lin Y-C, Liao L, Duan X, "Unveiling the formation pathway of single crystalline porous silicon nanowires", *ACS Appl. Mater Interfaces* 3 (2011) 261.
65. Hung YJ, Lee SL, Wu KC, Pan YT "Realization and characterization of aligned silicon nanowire array with thin silver film", *IEEE Photonics J*, 3 (2011) 617.
66. K. Balasundaram, J.S. Sadhu, J.C. Shin, B. Azeredo, D. Chanda, M. Malik "Porosity control in metal-assisted chemical etching of degenerately doped silicon nanowires", *Nanotechnology* 23 (2012) 305304.
67. Wu S, Zhang T, Zheng R, Cheng G. "Facile morphological control of single-crystalline silicon nanowires", *Appl Surf Sci*, 258 (2012) 9792.
68. Qi Y, Wang Z, Zhang M, Yang F, Wang X "A processing window for fabricating heavily doped silicon nanowires by metal-assisted chemical etching", *J Phys Chem C* 117 (2013) 25090.

69. Liu K, Qu S, Zhang X, Wang Z “Anisotropic characteristics and morphological control of silicon nanowires fabricated by metal-assisted chemical etching”, *J Mater Sci*, 48 (2013) 1755.
70. S. Weidemann, M. Kockert, D. Wallacher, M. Ramsteiner, A. Mogilatenko, K. Rademann “Controlled pore formation on mesoporous single crystalline silicon nanowires: threshold and mechanisms”, *J. Nanomater* 16 (2015) 171.
71. Qu Y, Liao L, Li Y, Zhang H, Huang Y, Duan X, “Electrically conductive and optically active porous silicon nanowires”, *Nano Lett*, 9 (2009) 4539.
72. C. Chiappini, X. Liu X, J.R. Fakhoury, M. Ferrari M “Biodegradable porous silicon barcode nanowires with defined geometry“, *Adv. Funct. Mater* 20 (2010) 2231.
73. A.I. Hochbaum, R. Chen, R.F. Delgado, W. Liang, E.C. Garnett, Najarian M “Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires“, *Nature* 451 (2008) 163.
74. Y.Q. Qu, X. Zhong, Y. J. Li, L. Liao, Y. Huang and X. F. Duan, J. “Photocatalytic properties of porous silicon nanowires”, *Mater. Chem.*, 20 (2010) 3590.
75. J. M. Weisse, A. M. Marconnet, D.R. Kim, P.M. Rao, K.E. Panzer, M.A. Goodson, “Thermal conductivity in porous silicon nanowire arrays“, *Nanoscale Res Lett*, 7 (2012) 554.
76. F.Y. Wang, Q.D. Yang, G. Xu, N.Y. Lei, Y.K. Tsang, N.B. Wong “Highly active and enhanced photocatalytic silicon nanowire arrays“, *Nanoscale* 3 (2011) 3269.
77. G.D. Yuan, R. Mitdank, A. Mogilatenko, S.F. Fischer, “Porous Nanostructures and Thermoelectric Power Measurement of Electro-Less Etched Black Silicon“, *J. Phys. Chem. C*, 116(25) (2012) 13767.
78. P. Schmuki, D.J. Lockwood, Y.H. Ogata, M. Seo, H.S. Isaacs.” Fabrication of Porous Niobia by Anodizing of Niobium”. PV2004-19 123-133, *The Electrochemical Society Proceedings Series*, Pennington, NJ(2006).
79. M Das and D Sarkar.” Morphological and optical properties of n-type porous silicon: effect of etching current density”. *Bulletin of Materials Science*, Volume 39(7), (2016)1671–1676.

80. KHALDI Khadidja." L'immobilisation d'Acétylcholinestérase sur Silicium/Silicium poreux fonctionnalisé : Application à la Réalisation de biocapteurs ampérométriques pour la détection des substances ». DOCTORAT EN PHYSIQUE. le 19-04-2016 à Tlemcen.
81. Daniel C. Bensahel, Leigh T. Canham and Stephano Ossicini. "optical Properties of Low Dimensional Silicon Structures". Springer Science and Business Media Dordrecht. France 1993.
82. U. Griining, S. C. Gujrathi, S. Poulin, Y. Diawara, and A. Yelon." Remote oxygencontaining hydrogen plasma treatment of porous silicon". J. Appl. Phys., Vol. 75(12), 1994.
83. D. R. Cote ; S. V. Nguyen ; A. K. Stamper ; D. S. Armbrust ; D. Tobben ; R. A. Conti ; G. Y. Lee." Plasma-assisted chemical vapor deposition of dielectric thin films for ULSI semiconductor circuits". IBM Journal of Research and Development, (1999) 5 – 38.
84. Xiao Y., Heben M.J., Mc Cullough J.M., Tsuo Y.S., Pankove J. and Deb S.K." Enhancement and stabilization of porous silicon photoluminescence by oxygen incorporation with a remote-plasma treatment ". Appl.Phys.Lett. 62 (1993) 1152.
85. Bsiesy A., Gaspard F., Herino R., Ligeon M., Muller F. and Oberlin J.C., J.Acoust.Soc.Am. 138 (1991) 3450
86. D. Abidi, "Couche minces et membranes auto supportées de silicium poreux: nanocomposites hybrides et apport de la diffusion Raman infrarouge", Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie et de l'université de Tunis El-Manar, 2009.
87. Kuiqing Peng ,Aijiang Lu, Ruiqin Zhang and Shuit-Tong Lee, "Motility of Metal Nanoparticles in Silicon and Induced Anisotropic Silicon Etching", Adv. Funct. Mater. 18 (2008) 3026.
88. Shaoyuan Li, Wenhui Ma, Yang Zhou, Xiuhua Chen, Yongyin Xiao, Mingyu Ma, Wenjie Zhu and Feng Wei. Nanoscale Research Letters 9 (2014) 196.
89. Z.R. Smith, R.L. Smith, S.D. Collins, "Mechanism of nanowire formation in metal assisted chemical etching", Electrochim Acta . 92 (2013) 139.
90. X. Zhong, Y.Q. Qu, Y.C. Lin, L. Liao, X.F. Duan, "Unveiling the Formation Pathway of Single Crystalline Porous Silicon Nanowires". ACS Appl. Mater. Interfaces 3(2) (2011) 261.

91. K. Q. Peng, J. S. Jie, W. J. Zhang, S. T. Lee, "Silicon nanowires for rechargeable lithium-ion battery anodes", *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 3.
92. L. H. Lin, X. Z. Sun, R. Tao, J. Y. Feng and Z. J. Zhang." The synthesis and photoluminescence properties of selenium-treated porous silicon nanowire arrays". *Nanotechnology*, 22(7), (2011) 075203.
93. X. L. Wang and W. Q. Han. " Graphene Enhances Li Storage Capacity of Porous Single-Crystalline Silicon Nanowires". *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2 (12), (2010)3709–3713.
94. K. Q. Peng, X. Wang and S. T. Lee." Gas sensing properties of single crystalline porous silicon nanowires". *Appl. Phys. Lett.*, 95 (2009) 243112 -1.
95. Carmen-Mihaela Tîlmaciu and May C. Morris." Carbon nanotube biosensors". *Front Chem.* 3 (2015) 59.
96. S. Zhang, N. Wang, Y. Niu, C. Sun, "Immobilization of glucose oxidase on gold nanoparticles modified Au electrode for the construction of biosensor", *Sens. Act. B.* 109 (2005) 367.
97. J. Wang, M. Musameh, Y. Lin, "Solubilization of carbon nanotubes by nafion toward the preparation of amperometric biosensors", *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 2408.
98. Umasankar Yogeswaran and Shen-Ming Chen. "A Review on the Electrochemical Sensors and Biosensors Composed of Nanowires as Sensing Material", *Sensors*, 8 (2008) 290.
99. S. M. Borisov, O. S. Wolfbeis." Optical Biosensors". *Chem. Rev.* 108 (2) (2008) 423–461.
100. Hitoshi Morinaga, Makoto Suyama, and Tadahiro Ohmi, "Mechanism of Metallic Particle Growth and Metal-Induced Pitting on Si Wafer Surface in Wet Chemical Processing", doi: 10.1149/1.2059240 *J. Electrochem. Soc.* 141(10) (1994) 2834
101. I. Allon Hochbaum, Daniel Gargas, Yun Jeong Hwang, and Peidong Yang, Single Crystalline Mesoporous Silicon Nanowires, *NanoANO Letters ETTTERS*, 9 (2009) 3550.
102. Salcedo WJ, Fernandez FJR, Galeazzo E."Structural characterization of photoluminescent porous silicon with FTIR spectroscopy". *Brazilian J Phys* 27 (1997) 158.

103. Y. Coffinier, G. Piret, M.R. Das, R. Boukherroub. "Effect of surface roughness and chemical composition on the wetting properties of silicon-based substrates". *Comptes Rendus Chimie*. 16 (2013) 65–72.
104. Gaëlle Offranc Piret. »Nanofils de silicium pour une analyse sensible de biomolécules par spectrométrie de masse et pour l'adressage fluide de cellules, en vue des applications laboratoires sur puce et biopuces ». Thèse soutenue le 16 février 2010. Université de Lille nord de France, lille1 Sciences et Technologies.
105. Khadidja Khaldi, Sabrina Sam, Amel Lounas, Chafiaa Yaddaden, Nouredine Gabouze. "Comparative investigation of two methods for Acetylcholinesterase enzyme immobilization on modified porous silicon ». *Applied Surface Science* 421 (2017) 148.
106. T. Bocking, K. A. Kilian, T. Hanley, S. Ilyas, K. Gaus, M. Gal, J. J. Gooding." 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*. 21(23) (2005) 10522-5.
107. Gianfranco Cerofolini."Nanoscale Devices: Fabrication, Functionlization, and Accessibility from the Macroscopic World.". Springer-Verlage Berlin Heidelberg 2012.
108. Diyana BADEVA. « Elaboration et caractérisation de nanocomposites organiques à matrice de silicium poreux. Exemple du Poly (3'- acide acétique -2,2'-5',2'' ter thiophène) et de ses complexes », Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2010.
109. Jillian M. Buriak." Organometallic Chemistry on Silicon and Germanium Surfaces". *Chem. Rev.* 102 (5), (2002) 1271–1308.
110. D. K. Aswal, S. Lenfant, D. Guerin, J. V. Yakhmi, D. Vuillaume." Self assembled monolayers on silicon for molecular electronics. ». *Anal. Chim. Acta*. 568 (2006) 84-108.
111. N. Shirahata, A. Hozumi, T. Yonezawa."Monolayer-derivative functionalization of non-oxidized silicon surfaces". *Chem. Rec.* 5 (2005) 145-59.

112. Stewart, M. P.; Buriak, J. M." New Approaches Towards the Formation of Silicon-Carbon Bonds on Porous Silicon". *Comments Inorg. Chem.*, 2002, 23, 179-203.
113. N. Patel, M. C. Davies, M. Hartshorne, R. J. Heaton, C. J. Roberts, S. J. B. Tendler, P. M. Williams." Immobilization of protein molecules onto homogeneous and mixed carboxylate-terminated self-assembled monolayers". *Langmuir*. 13 (24),(1997) 6485-6490.
114. Weina Peng, Sara M. Rupich, Natis Shafiq, Yuri N. Gartstein, Anton V. Malko, and Yves J. Chabal." Silicon Surface Modification and Characterization for Emergent Photovoltaic Applications Based on Energy Transfer". *Chemical Reviews*. 115 (23), (2015) 12764–12796.
115. F. Caruso, E. Rodda, D. N. Furlong, K. Niikura, Y. Okahata." Quartz crystal microbalance study of DNA immobilization and hybridization for nucleic Acid sensor development". *Anal. Chem.* 69 (11), (1997) 2043-9.
116. A. Tlili, A. Abdelghani, S. Hleli, M. A. Maaref." Electrical Characterization of a Thiol SAM on Gold as a First Step for the Fabrication of Immunosensors based on a Quartz Crystal Microbalance". *Sensors*. 4(6), (2004) 105-114.
117. Linford M. R., Fenter P., Eisenberger P. M., Chidsey C. E. D." Alkyl Monolayers on Silicon Prepared from 1-Alkenes and Hydrogen-Terminated Silicon". *J. Am. Chem. Soc.* 117(11), (1995) 3145-3155.
118. 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 surface". *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 11491-11502.
119. John Wiley, Sons Ltd. « Organosilanes in Radical Chemistry, Principles, Methods and Application ». 2004.
120. Boukherroub R., Morin S., Bensebaa F., Wayner D. D. M." New Synthetic Routes to Alkyl Monolayers on the Si(111) Surface", *Langmuir* 15 (11), (1999) 3831–3835.
121. Bateman J. E., Eagling R. D., Worrall D. R., Horrocks B. R., Houlton. "Alkylation of Porous Silicon by Direct Reaction with Alkenes and Alkynes". *Angew Chem Int Ed Engl*, 37(19), (1998) 2683-2685.
122. Cicero R. L., Linford M. R., Chidsey C. E. D." Photoreactivity of Unsaturated Compounds with Hydrogen-Terminated Silicon(111)". *Langmuir*, 16(13), (2000) 5688 –5695.

123. F. Luderer and U. Walschus. " Immobilization of Oligonucleotides for Biochemical Sensing by Self-Assembled Monolayers : Thiol-Organic Bonding on Gold and Silanization on Silica Surfaces". *Top. Curr. Chem.*, 260 (2005) 37.
124. J. Sajiv. " Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces". *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 92.
125. Natarajan Balachander, and Chaim N. Sukenik." Monolayer transformation by nucleophilic substitution: Applications to the creation of new monolayer assemblies". *Langmuir*, 6 (11), (1990) 1621–1627.
126. A. A. Ischenko, G. V. Fetisov and L. A. Aslanov; "Nanosilicon: Properties, Synthesis, Application, Methods of Analysis and Control." 2015 by CISP.
127. Sieval A.B., Opitz R., Maas H.P.A., Shoeman M.G., Meijer G., Vergeldt F.J., Zuilhof H., and Sudholter E.J.R." Monolayers of 1-Alkynes on the H-Terminated Si(100) Surface". *Langmuir*, 16 (2000) 10359.
128. Scheres L., Giesbers M., and Zuilhof H." Organic Monolayers onto Oxide-Free Silicon with Improved Surface Coverage: Alkynes versus Alkenes". *Langmuir*, 26 (2010) 4790.
129. Scheres L., Giesbers M., and Zuilhof H." Self-Assembly of Organic Monolayers onto Hydrogen-Terminated Silicon: 1-Alkynes Are Better Than 1-Alkenes". *Langmuir*, 26 (2010) 10924.
130. Scheres L. "Organic Monolayers on Oxide-Free Silicon. Self-Assembly, Functionalization, Patterning, and Electronic Characterisation". 2010, Wageningen University: Wageningen.
131. Stewart, M. P.; Buriak, J. M. "Photopatterned hydrosilylation on porous silicon. *Angew. Chem., Int. Ed.* 37 (1998) 3257-3260.
132. Cicero, R. L.; Linfood, M. R.; Chidsey, C. E. D. "Photoreactivity of unsaturated compounds with hydrogen-terminated silicon(111)". *Langmuir* 16 (2000) 5688.
133. Buriak, J. M. "Organometallic chemistry on silicon and germanium surfaces". *Chem. Rev.* 102 (2002) 1271.
134. Strother, T.; Cai, W.; Zhao, X.; Hamers, R. J.; Smith, L. M. "Synthesis and characterization of DNA-modified silicon (111) surfaces". *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 1205.

135. Yang, W.; Auciello, O.; Butler, J. E.; Cai, W.; Carlisle, J. A.; Gerbi, J. E.; Gruen, D. M.; Knickerbocker, T.; Lassetter, T. L.; Russell, J. N., Jr.; Smith, L. M.; Hamers, R. J. "DNA-modified nanocrystalline diamond thin-films as stable, biologically active substrates". *Nat. Mater.* 1 (2002) 253.
136. Strother, T.; Hamers, R. J.; Smith, L. M. "Covalent attachment of oligodeoxyribonucleotides to amine-modified Si (001) surfaces". *Nucleic Acids Res.* 28 (2000) 3535.
137. Lin, Z.; Strother, T.; Cai, W.; Cao, X.; Smith, L. M.; Hamers, R. J. "DNA attachment and hybridization at the silicon (100) surface". *Langmuir* 18 (2002) 788.
138. Sung, M. M.; Kluth, G. J.; Yauw, O. W.; Maboudian, R. "Thermal behavior of alkyl monolayers on the si (100) surface". *Langmuir* 13 (1997) 6164.
139. Boukherroub, R.; Wayner, D. M. "Controlled functionalization and multistep chemical manipulation of covalently modified Si(111) surfaces". *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 11513.
140. Streifer, J. A.; Kim, H.; Nichols, B. M.; Hamers, R. J. "Covalent functionalization and biomolecular recognition properties of DNA modified silicon nanowires". *Nanotechnology* 16 (2005) 1868.
141. K. A. Kilian, T. Bo" cking, K. Gaus and J. J. Gooding. "Peptide-modified optical filters for detecting protease activity". *ACS Nano*, 1 (2007) 355-61.
142. K. A. Kilian, T. Bo" cking, K. Gaus, M. Gal and J. J. Gooding. "Si-C linked oligo(ethylene glycol) layers in silicon-based photonic crystals: optimization for implantable optical materials". *Biomaterials*, 28 (2007) 3055-62.
143. E. J. Lee, T. W. Bitner, J. S. Ha, M. J. Shane and M. J. Sailor." Light-Induced Reactions of Porous and Single-Crystal Si Surfaces with Carboxylic Acids". *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 5375–5382.
144. J. M. Holland, M. P. Stewart, M. J. Allen and J. M. Buriak." Metal Mediated Reactions on Porous Silicon Surfaces". *J. Solid State Chem.*, Volume 147, Issue 1, (1999) 251-258.
145. Matthew R. Linford, and Christopher E. D. Chidsey." Alkyl monolayers covalently bonded to silicon surfaces". *J. Am. Chem. Soc.* 115 (26), (1993) 12631–12632.
146. R. Boukherroub, A. Petit, A. Loupy, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam." Microwave-Assisted Chemical Functionalization of Hydrogen-Terminated

- Porous Silicon Surfaces". *J. Phys. Chem. B.* 107 (48). (2003) 13459 – 13462.
147. Sergey. Y. Yurish."Chemical Sensors and Biosensors". Book series: Advances in sensors. 2018.
 148. L. Hu, S. Xu, C. Pan, H. Zou, G. Jiang." Preparation of a biochip on porous silicon and application for label-free detection of small molecule-protein interactions." *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 21(7). (2007) 1277-81.
 149. R. Boukherroub, J. T. C. Wojtyk, D. D. Wayner, D. J. Lockwood." Thermal hydrosilylation of undecylenic acid with porous silicon". *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) H59-H63.
 150. J. T. C. Wojtyk, K. A. Morin, R. Boukherroub, D. D. M. Wayner." Modification of Porous Silicon Surfaces with Activated Ester Monolayers". *Langmuir.* 18 (2002) 6081–6087.
 151. A. Faucheux, A. C. Gouget-Laemmel, C. Henry de Villeneuve, R. Boukherroub, F. Ozanam, P. Allongue, J.-N. Chazalviel. « Well-defined carboxyl-terminated alkyl monolayers grafted onto H-Si(111): packing density from a combined AFM and quantitative IR study." *Langmuir.* 22 (2006) 153 -62.
 152. Karen Gjesing WELINDER. "Amino Acid Sequence Studies of Horseradish Peroxidase".
 153. Y. Coffinier, G. Piret, M. R. Das, R. Boukherroub. « Effect of surface roughness and chemical composition on the wetting properties of silicon-based substrates". *Comptes Rendus Chimie.* 16 (2013) 65-72.
 154. L. Jiang, A. Glidle, A. Griffith, C. J. McNeil, J. M. Cooper." Characterising the formation of a bioelectrochemical interface at a self-assembled monolayer using X-ray photoelectron spectroscopy". *Bioelectrochemistry and Bioenergetics.* Volume 42(1),(1997) 15-23.
 155. M.Y. Bashouti, T. Stelzner, A. Berger, S. Christiansen, H. Haick." Chemical Passivation of Silicon Nanowires with C1–C6 Alkyl Chains through Covalent Si–C Bonds". *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 19168.
 156. M.Y. Bashouti, T. Stelzner, S. Christiansen, H. Haick." Covalent attachment of alkyl functionality to 50 nm silicon nanowires through a chlorination/alkylation process". *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 14823.

157. R. Voicu, R. Boukherroub, V. Bartzoka, T. Ward, J.T.C. Wojtyk, D.D.M. Wayner." Formation, characterization, and chemistry of undecanoic acid-terminated silicon surfaces: patterning and immobilization of DNA". *Langmuir* 20 (2004) 11713.
158. E. Vandenberg, H. Elwing, A. Askendal, and I. Lundström. " Protein immobilization of 3-aminopropyl triethoxy silane/glutaraldehyde surfaces : Characterization by detergent washing". *Journal of Colloid and Interface Science*, 143 (1991) 327.
159. E. Vandenberg, L. Bertilsson, B. Liedberg, K. Uvdal, R. Erlandsson, H. Elwing, and I. Lundström. "Structure of 3-aminopropyl triethoxy silane on silicon oxide". *Journal of Colloid and Interface Science*, 147 (1991) 103.
160. K.C. Vranckena, P. Van Der Voorta, K. Possemiersa, and E.F. Vansant. "Surface and structural properties of silica gel in the modification with gammaaminopropyltriethoxysilane". *Journal of Colloid and Interface Science*, 174 (1995) 86.
161. L.T. Zhuravlev. "Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas". *Langmuir* 3 (1987) 316.
162. Cécile Halte, «détection directe d'évènements chimiques et biologiques en milieu liquide sur nanostructures de silicium », le 15 octobre 2009.
163. A.S.M. Chong, X.S. Zhao. « Functionalization of SBA-15 with APTES and characterization of functionalized materials". *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 650.
164. F. Luderer, U. Walschus." Immobilization of Oligonucleotides for Biochemical Sensing by Self-Assembled Monolayers: Thiol-Organic Bonding on Gold and Silanization on Silica Surfaces" . *Top. Curr. Chem.* 260 (2005) 37-56.
165. F. Rusmini, Z. Zhong, Z. Feijen." Protein immobilization strategies for protein biochips". *J. Biomacromolecules*. 8 (2007) 1775.
166. Naoki Nakajima, and Yoshito Ikada." Mechanism of amide formation by carbodiimide for bioconjugation in aqueous media". 6 (1). (1995)123–130.
167. ZenonGrabarek, JohnGergely." Zero-length crosslinking procedure with the use of active esters". *Volume 185(1)* (1990) 131-135.

168. F Caruso, K Niikura, DN Furlong, Y Okahata." 2. Assembly of alternating polyelectrolyte and protein multilayer films for immunosensing". *Langmuir*, , 13 (13), (1997) 3427–3433.
169. T Strother, RJ Hamers, LM Smith.", Covalent attachment of oligodeoxyribonucleotides to amine-modified Si (001) surfaces". *Nucleic Acids Research*, Volume 28, Issue 18, 15 September 2000, Pages 3535–3541.
170. Yang, J. Chazalviel, J.-N. ; Siriwardena, A. Boukherroub, R. Ozanam, F. Szunerits, S. Gouget-Laemmel. " Quantitative assessment of the multivalent protein-carbohydrate interactions on silicon", *A. C., Analytical Chemistry* 86, (2014) 10340-10349.
171. M. R. Lockett, M. F. Phillips, J. L. Jarecki, D. Peelen, L. M. Smith." A tetrafluorophenyl activated ester self-assembled monolayer for the immobilization of amine-modified oligonucleotides". *Langmuir* 24 (2008) 69.
172. C. Branden, J. Tooze."Introduction to protein structure". second edition, Garland Publishing, New-York, 1999.
173. Fahimeh Shamsi, Hans Coster, Katrina A. Jolliffe, Terry Chilcott." Characterization of the substructure and properties of immobilized peptides on silicon surface". *Materials Chemistry and Physics* 126 (2011) 955.
174. Yannick Coffinier, Nhung Nguyen, Hervé Drobecq, Oleg Melnyk, Vincent Thomyb and Rabah Boukherroub." Affinity surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry for peptide enrichment". *The Royal Society of Chemistry*, 2012.
175. Nabil Dendane, Oleg Melnyk, Tao Xu, Bruno Grandidier, Rabah Boukherroub, Didier Stiévenard, and Yannick Coffinier. « Direct Characterization of Native Chemical Ligation of Peptides on Silicon Nanowires", *Langmuir* 28 (2012) 13336.
176. Roach, P.; Shirtcliffe, N. J.; Farrar, D.; Perry, C. C., "Quantification of surface-bound proteins by fluorometric assay : Comparison with quartz crystal microbalance and amido black assay". *The journal of physical chemistry. B.* 110 (2006) 20572.
177. Koc, Y.; Mello, A. J. d.; McHale, G.; Newton, M. I.; Roach, P.; Shirtcliffe, N. J. "Nano-scale superhydrophobicity: suppression of protein adsorption and promotion of flow-induced detachment". *Lab on a Chip.* 8 (2008) 582.

178. I.M. El Nahhal, M.M. Chehimi, C. Cordier, and G. Dodin."XPS, NMR and FTIR structural characterization of polysiloxane-immobilized amine ligand systems". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 275 (2000) 142.
179. F. Cecchet, M. Pilling, L. Hevesi, S. Schergna, J.K.Y. Wong, G.J. Clarkson, D.A. Leigh, and P. Rudolf."Grafting of Benzylic Amide Macrocycles onto Acid-Terminated Self-Assembled Monolayers Studied by XPS, RAIRS and Contact Angle Measurements". *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 10863.
180. A. Caro, V. Humblot, C. Méthivier, M. Minier, M. Salmain, and C.-M. Pradier."Grafting of lysozyme and/or poly(ethylene glycol) to prevent biofilm growth on stainless steel surfaces". *Journal of Physical Chemistry B*, 113 (2009) 2101.
181. L. L. Cui, J. Wu and H. Ju." Electrochemical sensing of heavy metal ions with inorganic, organic and bio-materials". *Biosens. Bioelectron.* 63 (2015) 276.
182. H. Erxleben and J. Ruzicka." Atomic absorption spectroscopy for mercury, automated by sequential injection and miniaturized in lab-on-valve system". *Anal. Chem.*, 77 (2005) 5124.
183. G. M. M. Rahman, M. M. Wolle, T. Fahrenholz, H. M. S. Kingston and M. Pamuku." Measurement of mercury species in whole blood using speciated isotope dilution methodology integrated with microwave-enhanced solubilization and spike ...". *Anal. Chem.*, 2014, 86, 6130.
184. H. N. Kim, W. X. Ren, J. S. Kim and J. Yoon." Fluorescent and colorimetric sensors for detection of lead, cadmium, and mercury ions". *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012) 3210.
185. M. Xu, Z. Gao, Q. Wei, G. Chen and D. Tang." Label-free hairpin DNA-scaffolded silver nanoclusters for fluorescent detection of Hg²⁺ using exonuclease III-assisted target recycling amplification". *Biosens. Bioelectron.*, 79 (2016) 411.
186. V. Sharma, A. K. Saini and S. M. Mobin." Multicolour fluorescent carbon nanoparticle probes for live cell imaging and dual palladium and mercury sensors". *J. Mater. Chem. B*, 4 (2016) 2466.

187. Z. S. Wu, M. K. Feng, X. X. Chen and X. J. Tang." N-dots as a photoluminescent probe for the rapid and selective detection of Hg²⁺ and Ag⁺ in aqueous solution". *J. Mater. Chem. B*, 4 (2016) 2086.
188. Y. Tao, Y. H. Lin, Z. Z. Huang, J. S. Ren and X. G. Qu." Poly (acrylic acid)-templated silver nanoclusters as a platform for dual fluorometric turn-on and colorimetric detection of mercury (II) ions". *Talanta*, 88 (2012) 290.
189. J. Wang, J. M. Lu, S. B. Hocevar, P. A. M. Farias and B. Ogorevc." Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry". *Anal. Chem.*, 72 (2000) 3218.
190. X.-Z. Yao, Z. Guo, Q.-H. Yuan, Z.-G. Liu, J.-H. Liu and X.-J. Huang." Exploiting Differential Electrochemical Stripping Behaviors of Fe₃O₄ Nanocrystals toward Heavy Metal Ions by Crystal Cutting". *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6 (2014) 12203.
191. R.-M. Kong, X.-B. Zhang, L.-L. Zhang, X.-Y. Jin, S.-Y. Huan, G.-L. Shen and R.-Q. Yu." An ultrasensitive electrochemical "turn-on" label-free biosensor for Hg²⁺ with AuNP-functionalized reporter DNA as a signal amplifier". *Chem. Commun.*, (2009) 5633.
192. C. Tortolini, P. Bollella, M. L. Antonelli, R. Antiochia, F. Mazzei and G. Favero." DNA-based biosensors for Hg²⁺ determination by polythymine–methylene blue modified electrodes". *Biosens. Bioelectron.* 67 (2015) 524.
193. Lombardi, G.; Lanzirotti, A.; Qualls, C.; Socola, F.; Ali, A.-M.; Appenzeller, O.; Five hundred years of mercury exposure and adaptation. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, (2012) 1
194. Rimjhim, J.; Kumar, S. S.; Uma, A.; Saurabh, K.; Neha, S." Mercury toxicity and its management. *International Research Journal of Pharmacy*", 4 (2013) 38.
195. Alissa, E. M.; Ferns, G. A. "Heavy metal poisoning and cardiovascular disease". *Journal of Toxicology*, (2011) 1.
196. Vincent, J.-M.; Houeix, N.; Diderich, R.; Magaud, H. "Mercure et ses dérivés". INERIS, 2010.
197. D. S. Rajawat and S P Satsangee." Voltammetric determination of Pb (II) ions by carbon paste electrode modified with lemon grass powder". *Res. J. Chem. Environ.* 15(3) (2011) 55

198. N. L. Dias Filho, D. R. do Carmo, L. Caetano and A. H. Rosa." Preconcentration and determination of mercury (II) at a chemically modified electrode containing 3-(2-thioimidazolyl) propyl silica gel". *Anal. Sci.* 21(11) (2005) 1359.
199. U. Tamer, T. Oymak and N. Ertaş," Voltammetric Determination of Mercury (II) at Poly (3-hexylthiophene) Film Electrode. Effect of Halide Ions". *Electroanalysis* 19(24) (2007) 2565.
200. A. Samphao, H. Rerkchai, J. Jitcharoen, D. Nacapricha and K. Kalcher." Indirect determination of mercury by inhibition of glucose oxidase immobilized on a carbon paste electrode". *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 1001.
201. J. Singh, S. K. Mittal." *Chlorella* sp. based biosensor for selective determination of mercury in presence of silver ions". *Sensors Actuat B: Chem* 165(1) (2012) 48.
202. W. Yang, E. Chow, G.D. Willett, D.B. Hibbert and J.J. Gooding." Exploring the use of the tripeptide Gly–Gly–His as a selective recognition element for the fabrication of electrochemical copper sensors". *Analyst*, 128 (2003) 712
203. W. Yang, D. Jaramillo, J.J. Gooding, D.B. Hibbert, R. Zhang, G.D. Willett and K.J. Fisher." Sub-ppt detection limits for copper ions with Gly-Gly-His modified electrodes Electronic supplementary information (ESI) available: mass spectra and Table S1. See ". *Chem. Commun.*, 19 (2001) 1982.
204. W. Yang, J.J. Gooding and D.B. Hibbert." Redox voltammetry of sub-parts per billion levels of Cu^{2+} at polyaspartate-modified gold electrodes". *Analyst*, 126 (2001) 1573.
205. Ebru Gökmeş." 'Electrochemical Properties of Copper Complex of Furdap Amide in Non-Aqueous Medium". *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 103
206. Húska, Dalibor; Adam, Vojtěch; Horna, Aleš; Svobodová, Zdenka; Zítka, Ondřej; Beklová, Miroslava; Kizek, René." CoulArray Detector as a Tool for Estimation of Acute Toxicity of Silver(I) Ions". *International Journal of Electrochemical Science*. vol. 5(8), (2010) 1082-1089.
207. E. Chow and J.J. Gooding." Peptide modified electrodes as electrochemical metal ion sensors". *Electroanalysis*, 18 (2006) 1437.

- 208.** P. Kotrba, L. Doleckova, M. Pavlik and T. Ruml." Rapid screening of peptides for heavy metal binding". *Biotechnology Techniques*, 10 (1996) 773.
- 209.** A.J Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods Fundamentals and Applications". 2nd Edition, John Willy & Son, NYC, 2000.
- 210.** D.A Skoog, D.M West, F.J Holler. "Fundamentals of Analytical Chemistry". 7th Edition, Saunders College Publishing, NYC, 1997.
- 211.** J. Wang. "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications". *Analytical Electrochemistry* 2nd Edition, Wiley & Sons, New York, (2000).
- 212.** Sam Sabrina, Complexes bioinorganiques de silicium poreux fonctionnalisé avec des métaux de transition, thèse Doctorat, USTHB, Algérie, 2010
- 213.** L.Roullier, E.Laviron." Effect of uncompensated ohmic drop in surface linear potential sweep voltammetry: Application to the determination of surface rate constants". *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. Volume 157, 2(25), (1983) 193-203.
- 214.** E.M.Genies, J.M.Pernaut." Spectroelectrochemical studies of the redox and kinetic behaviour of polypyrrole film". *Synthetic Metals*. Volume 10 (2) 117-129.
- 215.** A. T. Hubbard, F. C. Anson." Linear Potential Sweep Voltammetry in Thin Layers of Solution". *Anal. Chem.*, 1966, 38 (1), pp 58–61.
- 216.** A. J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochimie: Principes, méthodes et application*. Ed. Masson : Paris, 1983
- 217.** Sam, S.; Touahir, L.; Salvador Andresa, J.; Allongue, P.; Chazalviel, J.-N.; Gouget-Laemmel, A. C.; Henry de Villeneuve, C.; Moraillon, A.; Ozanam, F.; Gabouze, N.; Djebbar, S. « Semiquantitative study of the EDC/NHS activation of acid terminal groups at modified porous silicon surfaces ». *Langmuir* 26 (2010) 809-14.
- 218.** B. L. Frey, R. M. Corn." Covalent Attachment and Derivatization of Poly(L-lysine) Monolayers on Gold Surfaces As Characterized by Polarization-Modulation FT-IR Spectroscopy". *Anal. Chem.* 68 (1996) 3187.
- 219.** John F.Evans,T.Kuwana, Mary T.Henne, Garfield P.Royer." Electrocatalysis of solution species using modified electrodes ".*Journal of Electroanalytical*

- Chemistry and Interfacial Electrochemistry. Volume 80, 2(25), (1977) 409-416.
- 220.** N. Daud, N. A. Yusof, T. W. Tee." Development of electrochemical sensor for detection of mercury by exploiting His-Phe-His-Ala-His-Phe-Ala-Phe modified electrode". *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 2798.
- 221.** E. Laviron." The use of linear potential sweep voltammetry and of a.c. voltammetry for the study of the surface electrochemical reaction of strongly adsorbed systems and of redox modified electrodes". *J. Electroanal. Chem.* 100 (1979) 263.
- 222.** F. Lapique, A. Storck, and A. A. Wragg." *Electrochemical Engineering and Energie*», 1994.
- 223.** S. Sam, JN Chazalviel, AC Gouget-Laemmel, F. Ozanam, A. Etcheberry and N. Gabouze." Peptide immobilisation on porous silicon surface for metal ions detection". *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 412.
- 224.** E. Laviron, L. Roullier." Electrochemical reactions with adsorption of the reactants and electrosorption. Simple analytical solutions for a Henry isotherm". *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Volume 443, 2(20), (1998) 195-207.
- 225.** Y. H. Ogata, J. Sasano, J. Jorne, T. Tsubois, F. A. Harraz, T. Sakka. « Immersion plating of copper on porous silicon in various solutions". *Phys. Stat. Sol.* 182 (2000) 71.
- 226.** M. Yang, R. L. Teeuwen, M. Giesbers, J. Baggerman, A. Arafat, F. A. de Wolf, J. C. M. van Hest, H. Zuilhof." One-step photochemical attachment of NHS-terminated monolayers onto silicon surfaces and subsequent functionalization". *Langmuir*. 24 (2008) 7931.
- 227.** M. A. Smaini, R. Maallah, S. Touzara, C. Laghlimi, S. El Qouatli and A. Chtaini." Electrochemical Detection and Removal of Mercury (II) at DNA Modified Carbon Paste Electrode". *Biological Systems*. 6 (2017) 2329 - 6577.
- 228.** P.R. Moses, R.W. Murray." Chemically modified electrodes: part V. Covalent binding of a reversible electrode reactant to RuO₂ electrodes". *J. Electroanal. Chem.* Volume 77, Issue 3, 25 (1977) 393-399.
- 229.** E. Laviron, L. Roullier." General expression of the linear potential sweep voltammogram for a surface redox reaction with interactions between the

adsorbed molecules: Applications to modified electrodes". *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. Volume 115, Issue 1, 10 December 1980, Pages 65-74.

- 230.** E. Laviron." Theoretical study of a $1e, 1H^+$ surface electrochemical reaction (four-member square scheme) when the protonation reactions are at equilibrium". *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 109 (1980) 57. Volume 109, Issues 1–3, 26 (1980) 57-67.
- 231.** Gauta Gold Matlou, Duduzile Nkosi, Kriveshini Pillay, Omotayo Arotib. "Electrochemical detection of Hg (II) in water using self-assembled single walled carbon nanotube-poly (m-amino benzene sulfonic acid) on gold electrode". *Sensing and Bio-Sensing Research* 10 (2016) 27–33.