

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

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA



Faculté des Sciences Technologiques
Département de Chimie Industrielle

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention
Du Diplôme de Master en Chimie Industrielle

Option : Matériaux et Produits Organiques Industriels

THEME

Électrodéposition de la Polyaniline sur le Silicium poreux

Application à la détection de vapeurs d'ammoniac

Réalisé par :

Amrandi Mohamed Ishak

Dirigé par :

Mr. Nour-eddine Gabouze

Pr. Saad Moulay

Blida, Octobre 2012

Résumé:

La grande surface spécifique du silicium poreux ont motivé les scientifiques d'introduire différents matériaux dans les pores, formant des structures composites consacrées aux différentes applications en s'appuyant sur les propriétés de luminescence des matériaux qui en résulte.

En revanche, la polyaniline (PANI) est un conducteur intrinsèque, sensible aux vapeurs d'ammoniac. La réactivité de la PANI est fortement dépendante des techniques de traitement utilisées. Nous rapportons ci-après sur la préparation d'un film mince de la polyaniline via une méthode électrochimique sur substrat de silicium poreux.

Ce travail fournit un bref aperçu sur les technologies de capteur et de l'application de polyaniline pour la surveillance environnementales.

Par ailleurs, les structures composites ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) et transformée de Fourier transformée, la spectroscopie infrarouge (FTIR). Les mesures de conductivité ont été également effectuées. Différents dopants sont utilisés dans la préparation de la PANI. L'analyse avec MEB a montré que la morphologie des nanostructures PANI change avec le dopant utilisé. Les courbes courant-tension ont été mesurés pour des différentes concentrations de vapeurs d'ammoniac La Sensibilité et le temps de réponse de la structure SiP/PANI en présence de différents dopants ont aussi été étudiés.

Mot clé : polyaniline, silicium poreux, électrodéposition, capteur d'ammoniac

Abstract :

The very large specific area of porous silicon have motivated the scientists to introduce different material into the pores forming composite structures devoted to different application relying on the luminescence properties of the resulting materials. On the other hand, the polyaniline (PANI) is an intrinsically conducting ammonia vapor sensitive polymer.

The responsive nature of PANI is highly dependent on the processing techniques employed. We report herein on the preparation of thin film of conducting polyaniline via electrochemical method on porous silicon substrate. This work is to provide a brief review of these sensor technologies and the application of polyaniline for environmental monitoring applications. Elsewhere, the composite structures have been characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), and Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR). The conductivity measurements were also performed. Different dopants are used. The SEM analysis showed that the morphology of PANI Nanostructures changed with dopant used. The current-voltage curves were measured for ammonia vapors evaporated from different solution concentrations and showed rectifying behavior due to a diode structure between the P*Si* substrate and the polymer. Sensitivity of these devices and the response time in the presence of different dopants were also studied.

Key word: polyaniline, porous silicon, electrodeposition, ammonia sensor

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Différentes formes de polyaniline rencontrées dans la littérature.....	15
Tableau 2 : Liste des produits utilisé	26
Tableau 3 : Temps de réponse	56

Liste des abréviations

SiP : silicium poreux

PANI : polyaniline

HF : Acide fluorhydrique

DI : eau désionisée

I : Intensité de courant

NH₃ : Ammoniac

HCl : Acide chlorhydrique

H₂SO₄ : Acide sulfurique

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

η : Porosité

R : résistance

S : sensibilité

Ω : Ohm

Liste des figures

Figure 1 : Coupe schématique d'une couche de SiP.....	4
Figure 2 : Schéma d'une cellule d'anodisation Pour l'élaboration du silicium poreux. 5	5
Figure 3 : Mécanisme d'attaque de la couche de passivation Si-H par les ions F ⁻ et l'apport de trous	6
Figure 4 : Mécanisme d'attaque des liaisons Si-Si par HF et libération des atomes de silicium sous forme gazeuse	6
Figure 5 : Caractéristique I(V) du système Si/HF	6
Figure 6 : Variation de l'épaisseur de la couche poreuse en fonction du temps d'anodisation pour un substrat de type p+	9
Figure 7 : Structure Générale de la polyaniline.....	14
Figure 8 : Structure générale de La polyaniline	15
Figure 9 : Mécanisme de polymérisation	18
Figure 10 : Processus de dopage de la leuco-éméraldine base par oxydation.....	18
Figure 11 : Processus de dopage protonique de la polyaniline éméraldine base	19
Figure 12 : Principe d'un capteur de gaz	22
Figure 13 : Schéma de la cellule utilisée pour la formation du silicium poreux	27
Figure 14 : Schéma du montage expérimental utilisé pour la dissolution anodique...28	28
Figure 15 : Schéma représentatif du montage de polymérisation par voie électrochimique	30
Figure 16 : Spectromètre infrarouge à transformé de fourrier.....	32
Figure 17 : Photos du microscope électronique à balayage	32
Figure 18 : Dispositif de mesure de la résistivité	33
Figure 19 : Microbalance	34
Figure 20 : Capteur utilisé pour la détection	34
Figure 21 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la détection	35
Figure 22 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la deuxième détection	36
Figure 23 : Spectre FTIR du Si poreux 1-10Ωcm J=20mA.cm ⁻² ,t=5min	38
Figure 24 : Spectre FTIR de SiP oxydé à l'UV/O ₃	39
Figure 25 : Vues en surface et en clivage au MEB d'une surface poreuse	40
Figure 26 : Voltamogramme cyclique de l'aniline 0,5M sur SiP oxydé à une vitesse de balayage de 0,2Vs ⁻¹	41
Figure 27 : Voltamogramme cyclique de l'aniline 0,5M sur SiP oxydé à une vitesse de balayage de 0,2Vs ⁻¹	42

Liste des figures

Figure 28 : Voltamogramme cyclique de l'aniline 0,5M sur SiP oxydé à une vitesse de balayage de $0,2\text{Vs}^{-1}$	43
Figure 29 : Vues en surface et en clivage au MEB du dépôt de PANI sur SiP	44
Figure 30 : Spectre IR de la PANI dopée avec H_2SO_4	44
Figure 31 : Spectre IR de la SiP/PANI dopée avec H_2SO_4	46
Figure 32 : Spectre IR de la PANI dopée avec HCl	46
Figure 33 : Spectre IR de la SiP/PANI dopée avec HCl	47
Figure 34 : Schéma de la structure utilisée lors de la détection	48
Figure 35 : Caractéristiques I(V) de la structure Si/SiP/PANI dopée avec H_2SO_4 sous air et sous vapeurs d'ammoniac	49
Figure 36 : Caractéristiques I(V) de la structure Si/SiP/PANI dopée avec HCl sous air et sous vapeurs d'ammoniac	49
Figure 37 : Caractéristiques I(V) de la structure Si/SiP/PANI dopée avec H_2SO_4 sous air et sous vapeurs d'ammoniac .avec un gaz porteur a différents débit	50
Figure 38 : Caractéristiques I(V) de la structure Si/SiP/PANI dopée avec HCl sous air et sous vapeurs d'ammoniac .avec un gaz porteur a différents débit	50
Figure 39 : Caractéristiques I(V) de la structure Si/SiP/Au sous air et sous vapeurs d'ammoniac .avec un gaz porteur a différents débit	52
Figure 40 : Sensibilité de la structure Si/SiP/PANI dopée HCl pour $[\text{NH}_3]=0,2\text{M}$	53
Figure 41 : Sensibilité de la structure Si/SiP/PANI dopée H_2SO_4 pour $[\text{NH}_3]=0,2\text{M}$	53
Figure 42 : Sensibilité de la structure Si/SiP/PANI dopée H_2SO_4 sous vapeurs d'ammoniac avec un débit de $395\text{ml}/\text{min}$	54
Figure 43 : Sensibilité de la structure Si/SiP/Au sous vapeurs d'ammoniac avec un débit de $395\text{ml}/\text{min}$	54
Figure 44 : la Structure Si/SiP/Au utilisé pour la détection	54
Figure 45 : Caractéristiques I(t) de la structure Si/SiP/Au.....	55
Figure 46 : Caractéristiques I(t) de la structure Si/SiP/PANI dopée avec HCl	55
Figure 47 : Caractéristiques I(t) de la structure Si/SiP/PANI dopée avec H_2SO_4	55

Introduction Générale :

Ces dernières années, la demande en méthodes de détection de gaz et de mesure de leur concentration a considérablement augmenté. Cet intérêt est essentiellement dû aux considérations environnementales, de sécurité et de contrôle de procédé.

Dans ce cadre, les capteurs à base de silicium poreux (SiP) et de polymères conducteurs (PC) présentent des potentialités importantes et prennent une place grandissante dans le marché des capteurs de gaz.

Le silicium poreux présente une très faible conductivité électrique. Une solution consiste à modifier la surface du silicium poreux afin de le rendre plus stable et conducteur en substituant les liaisons Si-H par des polymères conducteurs. De plus, l'accrochage à ces polymères va contribuer à l'amélioration des propriétés électro-optiques du silicium poreux.

Les polymères conducteurs les plus connus sont : le polythiophène, la polyaniline et le polypyrrole. Parmi les PCI, la polyaniline (PANI) présente une stabilité à l'air acceptable. D'autre part, la polyaniline est une couche sensible pour la détection de l'ammoniac. Le mécanisme de détection de l'ammoniac est lié au dopage/dédopage de la couche de PANI. Lors de l'exposition de films de polyaniline dopée (sel de polyéméraldine) à de l'ammoniac, les molécules de NH_3 réagissent avec les polarons situés le long de la chaîne polymère. Le mécanisme chimique impliqué est une réaction acido-basique entraînant la déprotonation (dédopage) de la polyaniline dopée. Pour cela nous avons opté pour la PANI.

L'objectif de ce travail est la réalisation d'un capteur chimique à base de Si poreux pour la détection de vapeurs d'ammoniac.

Introduction Générale

Ces dernières années, la demande en méthodes de détection de gaz et de mesure de leur concentration a considérablement augmenté. Cet intérêt est essentiellement dû aux considérations environnementales, de sécurité et de contrôle de procédé.

Dans ce cadre, les capteurs à base de silicium poreux (SiP) et de polymères conducteurs (PC) présentent des potentialités importantes et prennent une place grandissante dans le marché des capteurs de gaz.

Le silicium poreux présente une très faible conductivité électrique. Une solution consiste à modifier la surface du silicium poreux afin de le rendre plus stable et conducteur en substituant les liaisons Si-H par des polymères conducteurs. De plus, l'accrochage à ces polymères va contribuer à l'amélioration des propriétés électro-optiques du silicium poreux.

Les polymères conducteurs les plus connus sont : le polythiophène, la polyaniline et le polypyrrole. Parmi les PCI, la polyaniline (PANI) présente une stabilité à l'air acceptable. D'autre part, la polyaniline est une couche sensible pour la détection de l'ammoniac. Le mécanisme de détection de l'ammoniac est lié au dopage/dédopage de la couche de PANI. Lors de l'exposition de films de polyaniline dopée (sel de poly émeraldine) à de l'ammoniac, les molécules de NH_3 réagissent avec les polarons situés le long de la chaîne polymère. Le mécanisme chimique impliqué est une réaction acido-basique entraînant la déprotonation (dédopage) de la polyaniline dopée. Pour cela nous avons opté pour la PANI.

L'objectif de ce travail est la réalisation d'un capteur chimique à base de Si poreux pour la détection de vapeurs d'ammoniac.

Partie Théorique

I. Silicium poreux :

I.1. Historique :

Le silicium poreux a été découvert en 1956 [1] par Uhler et *al*, au cours d'une étude sur l'électropolissage du silicium par une solution d'acide fluorhydrique (**HF**), en effet, la formation d'une surface de couleur brune a été observée.

Les premières utilisations du silicium poreux ont donc été faites dans le domaine de la technologie **SOI** (Silicon On Insulator) jusqu'au début des années 1990 [2].

En 1990, Canham [3] puis Lehmann et Gösele [4] ont découvert ces propriétés de photoluminescence à température ambiante.

Ces dernières années, il connaît encore une nouvelle attention comme matériau photonique ou comme biocapteur.

Le silicium poreux (SiP), c'est une éponge cristalline qui possède une surface spécifique importante (de 200 à 600 m².cm⁻³), elle est obtenue par attaque électrochimique de silicium en milieu d'acide fluorhydrique concentré (HF) (Figure 1).

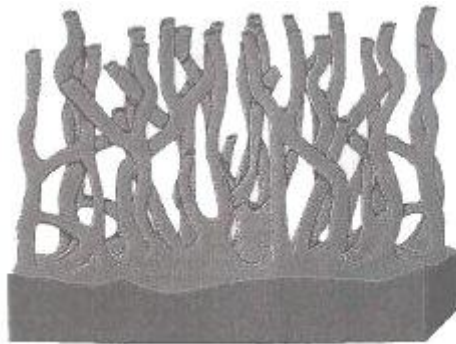


Figure1: Coupe schématique d'une couche de SiP

I.2. Formation du silicium poreux

I.2.1. Méthodes de fabrication du silicium poreux :

Trois méthodes de fabrication du silicium poreux sont répertoriées :

- La dissolution chimique [5]
- La structuration de surface par gravure plasma [6]

➤ L'anodisation électrochimique [7]

Dans notre travail, l'anodisation électrochimique a été utilisée :

- **Anodisation électrochimique :**

Le silicium poreux est réalisé par gravure électrochimique du silicium dans un électrolyte à base d'acide fluorhydrique (**HF**).

La figure 2 représente la cellule d'anodisation utilisée pour la fabrication du silicium poreux. Dans la cellule, une face de silicium (anode) est en contact avec du cuivre et l'autre face avec l'électrolyte dans lequel on plonge une électrode de platine ou d'or (cathode). L'établissement d'un courant entre les deux électrodes déclenche le processus d'anodisation.

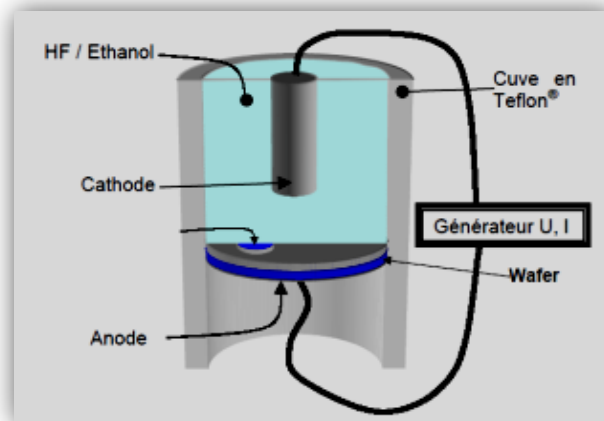


Figure 2: Schéma d'une cellule d'anodisation pour l'élaboration du silicium poreux

I.2.2. Mécanisme de l'attaque chimique par anodisation :

Lors de la formation du silicium poreux par attaque électrochimique du silicium dans une solution à base d'acide fluorhydrique et d'éthanol, la face avant est exposée à la solution électrolytique qui est maintenue à un potentiel électrique, les ions présents en solution sont majoritairement H^+ et F^- .

Sans l'apport d'un courant électrique, le silicium ne se dissout pas dans le HF, car une couche de passivation par hydrogène est immédiatement créée à la surface (liaisons Si-H).

En effet, au contact de la solution, des liaisons Si-H se forment à la surface. Ses dernières, seront détruites, favorisant ainsi la formation des liaisons Si-F (Figure 3).

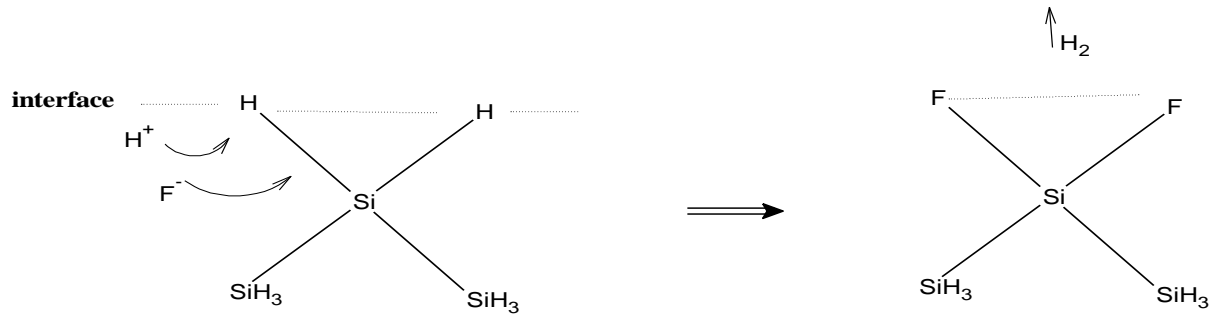


Figure 3: Mécanisme d'attaque de la couche de passivation Si-H par les ions F et l'apport de trous (D'après Lehmann et Gösele [8])

Une fois que la couche de passivation par hydrogène a été complètement éliminée, les ions fluors peuvent attaquer directement les liaisons Si-Si, (Figure 4) formant ainsi le SiF_6^{2-} .

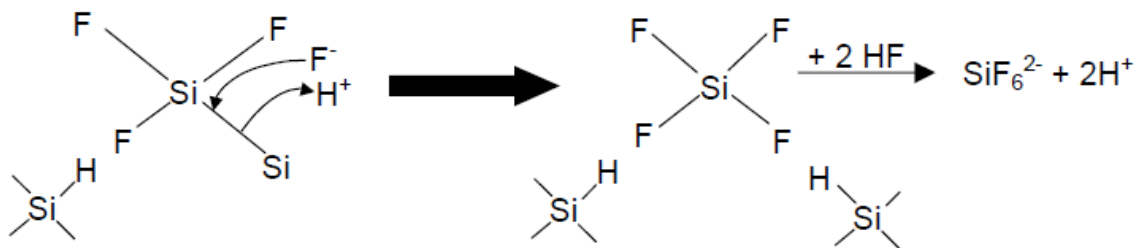


Figure 4: Mécanisme d'attaque des liaisons Si-Si par HF et libération des atomes de silicium sous forme gazeuse. [8]

I.2.3. Domaine de formation du silicium poreux :

La caractéristique courant-potential relevée lors du balayage du courant en fonction du potentiel dans une solution d'HF, présente, en général, trois différentes régions.

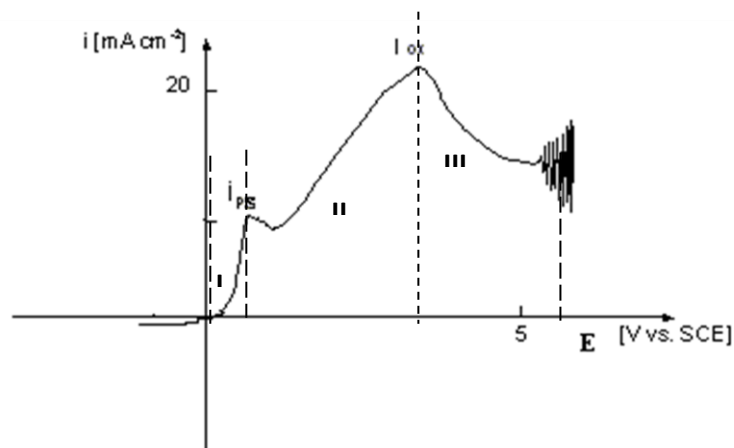


Figure 5: Caractéristique I-V du système Si / HF

I.3. Paramètres de fabrication du silicium poreux:

Les propriétés des couches de silicium poreux telles que la porosité, le diamètre des pores et l'épaisseur des couches, dépendent des conditions d'anodisation.

Ces paramètres sont :

- ❖ La concentration d'HF.
- ❖ La densité de courant.
- ❖ Le type des plaquettes (n,p).
- ❖ Le temps d'anodisation.

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

I.4. Caractéristiques du silicium poreux

I.4.1. Porosité et épaisseur :

a) La Porosité :

La couche de silicium se caractérise par sa porosité η qui représente le pourcentage du vide, cette grandeur se mesure par gravimétrie. La relation 1 permet d'obtenir la porosité connaissant la masse de l'échantillon avant et après anodisation (m_1 et m_2) ainsi que la masse après dissolution de la couche poreuse dans la soude m_3 .

$$\eta = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_3)} \times 100 \quad [9]$$

La porosité est dépendante de :

- La concentration d'acide Fluorhydrique: quand la concentration de l'acide fluorhydrique augmente, la porosité η augmente.
- La densité de courant : quand la densité de courant ' J ' augmente la porosité augmente
- Le type et la résistivité du silicium.

b) Épaisseur de la couche poreuse :

L'épaisseur des couches de silicium poreux croît linéairement avec le temps d'anodisation (Figure 6) et peut être déterminée soit par la pesée de l'échantillon si sa porosité et ses dimensions sont connues, soit par observation en coupe transversale par microscope électronique à balayage.

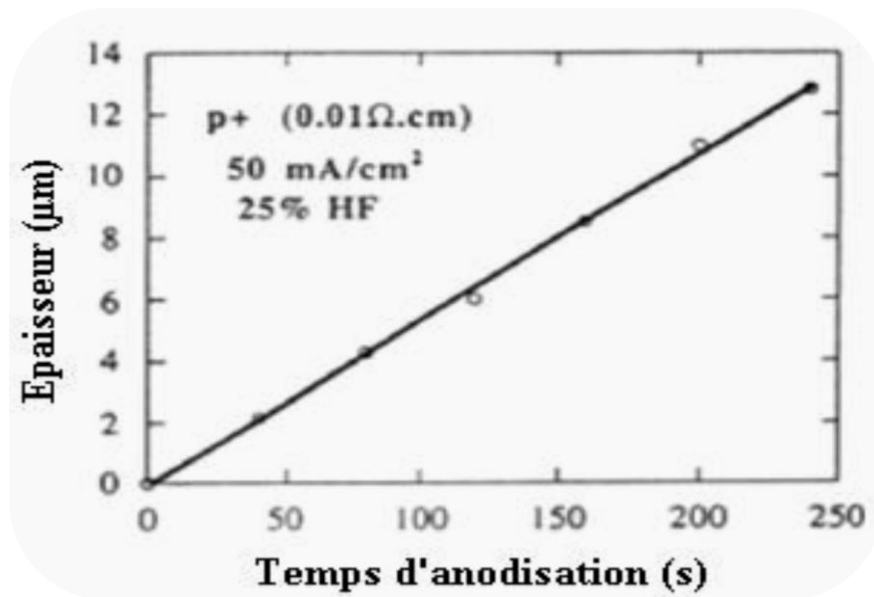


Figure 6: Variation de l'épaisseur de la couche poreuse en fonction du temps d'anodisation pour un substrat de type p+ [10].

I.4.2. Surface spécifique :

Du fait de sa nature poreuse, la couche présente une surface interne importante. On définit la surface spécifique comme le rapport entre la surface développée et le volume de la couche. On constate que le matériau présente une surface interne très importante de l'ordre de $500\text{m}^2/\text{cm}^3$ pour une porosité de 75%.

I.5. Applications du silicium poreux

Ces dernières années le silicium poreux (SiP) est utilisé dans différentes domaines :

- La fabrication des capteurs chimiques et biologiques
- Les couches anti-réfléchissantes
- Les couches isolantes
- Membranes (filtration, pile à combustible ...)
- Isolation électrique et thermique
- Des expériences récentes ont montré que le Si poreux n'était pas rejeté dans le cas d'une implantation dans de la chaire animale, ceci permet donc d'envisager l'encapsulation de dispositifs intelligents destinés à être insérés dans le corps humain,.....etc.

II. Polymères conducteurs

II.1. Historique :

Depuis plusieurs années la majorité des polymères ont été considérés seulement comme des matériaux isolants et utilisés comme tels (gaine électrique, vêtement, emballage). Mais la découverte accidentelle, par Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa en 1977 [11] d'une conductivité presque équivalente à celle des métaux pour le polyacétylène oxydé, a entraîné un nombre important d'études dans le domaine des systèmes π conjugués.

En 2000, les chimistes Heeger, MacDiarmid et Shirakawa ont obtenu le prix Nobel de chimie pour leurs rôles dans le développement des polymères conducteurs.

II.2. Polymères conjugués :

Les polymères conjugués sont une classe particulière de matériaux polymères. Les polymères conjugués ont une structure alternant des liaisons covalentes simples et des liaisons covalentes doubles (permettant la délocalisation des électrons π sur la totalité de la chaîne).

La plupart du temps, les liaisons concernées sont des liaisons carbone-carbone, mais il y a d'autres types de liaisons chimiques comme celles carbone-azote, carbone-soufre, et les doublets libres présents sur certains atomes (oxygène, soufre, azote) peuvent jouer un rôle dans la délocalisation des électrons.

La plupart de ces matériaux sont pratiquement insolubles dans les solvants organiques.

II.3. Dopage :

Doper un polymère conjugué est une véritable réaction d'oxydoréduction du polymère. Il consiste à introduire, par voie électrochimique ou chimique, des espèces accepteuses (dopage de type p réalisé par des oxydants) ou donneuses d'électrons (dopage de type n réalisé par des réducteurs). On fait ainsi apparaître des charges électriques sur les chaînes, et la conductivité augmente fortement pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux.

Il existe deux types de dopages :

a) **Dopage chimique**

Il s'agit d'un dopage redox par transfert de charges entre le dopant et les chaînes du polymère conjugué. Au cours du dopage, il y a transfert d'électrons, ce qui modifiera le nombre total d'électrons π , ce dopage est réversible.

b) **Dopage électrochimique**

Le dopage électrochimique a été utilisé pour doper partiellement et de manière homogène un polymère conducteur (difficilement contrôlable par le procédé de dopage chimique). Dans ce type de dopage, l'électrode injecte la charge redox dans le polymère conducteur, alors que les ions diffusent à travers la structure polymère de l'électrolyte pour compenser la charge électronique. à l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est défini par la tension entre le polymère et la contre-électrode

Dans notre travail on s'intéresse à la polyaniline car elle prend une place importante dans la famille des polymères conducteurs. Elle présente de nombreux avantages pour la détection de gaz et principalement sa sélectivité vis-à-vis de l'ammoniac et sa sensibilité à température ambiante.

II.4. La polyaniline

II.4.1. Historique :

La synthèse de la polyaniline (PANI) remonte assez loin. Elle a été synthétisée pour la première fois par Runge en 1830 [12], connue sous le nom de l'« aniline black », un terme utilisé pour tous les produits obtenus par oxydation de l'aniline, elle était employée comme teinture.

En 1856, William Henry Perkin découvre la mauvéine par oxydation de l'aniline en présence de toluidine qui devient ainsi le premier colorant industriel.

En 1862, Letheby, l'a synthétisé par voie électrochimique sur une électrode en platine, il décrit ce produit comme un précipité vert foncé déposé sur l'électrode. Un nouvel intérêt pour les propriétés conductrices de la polyaniline a permis de relancer la recherche et de développer de nouvelles applications.

En 1910, les travaux de Green *et al.* [13], déterminent la terminologie actuelle de la PANI et de ses différents états d'oxydation.

C'est en 1986 que, MacDiarmid *et al.* ont montré que le sel d'éméraldine de la PANI possède des propriétés conductrices intéressantes.

En effet, en la comparant avec les autres polymères conducteurs, elle apparaît comme un matériau stable vis à vis de l'environnement extérieur tout en ayant une conductivité élevée et contrôlable.

La polyaniline (PANI) est un polymère conducteur intrinsèque, elle est constituée d'une succession de cycles aromatiques de type benzéniques pontés par un hétéroatome d'azote.

Sa structure générale est montrée dans la figure 7.

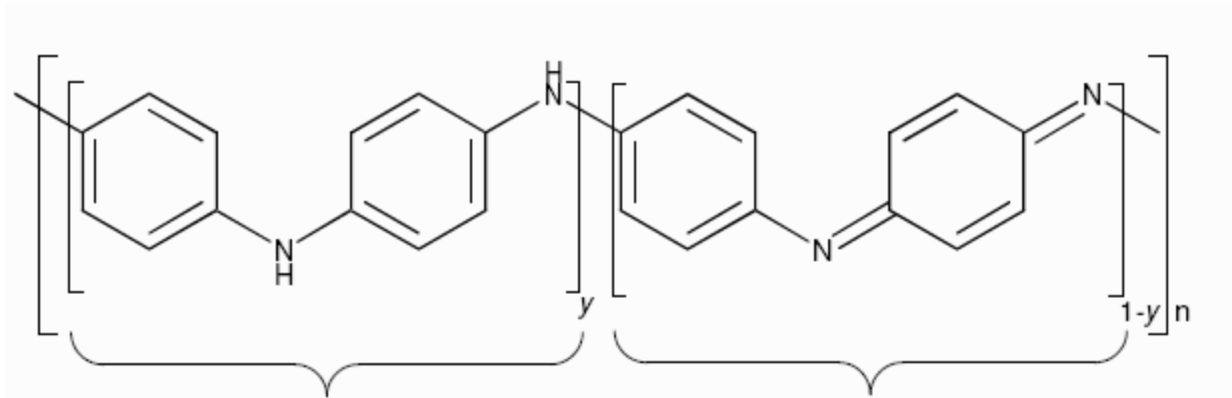
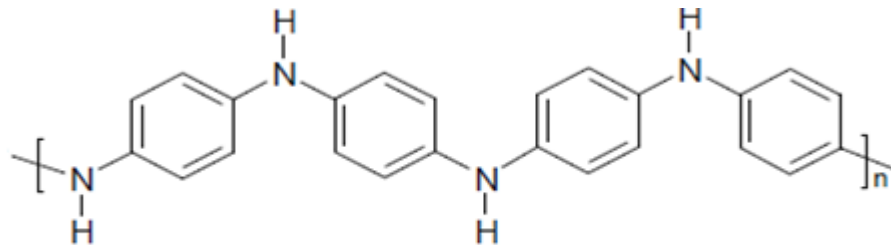


Figure 7 : Structure générale de la polyaniline [43].

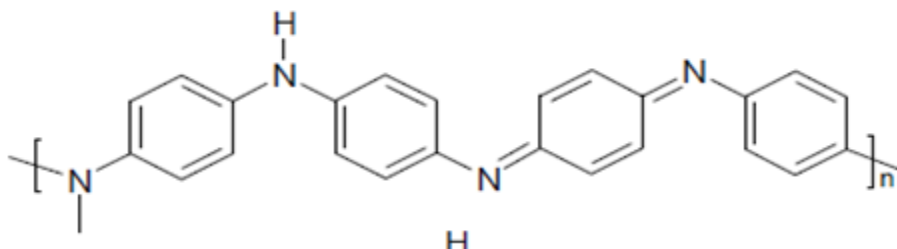
Dans cette formule chimique, l'indice n exprime le degré de polymérisation, et l'indice (y) exprime l'état d'oxydation. En fonction de la valeur de y , on peut trouver 3 cas différents (Figure 8):

- $y = 1$, la réduction de la chaîne moléculaire est totale, cela devient la leuco-éméraldine (solide blanc qui s'oxyde à l'air)



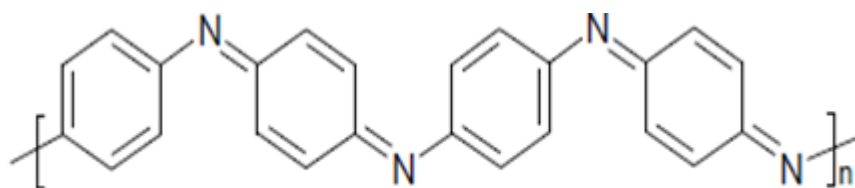
leuco éméraldine forme totalement réduite

- $y = 0.5$, forme semi-oxydée on l'appelle l'éméraldine base (solide bleu qui est stable dans les conditions ambiantes)



Éméraldine base: forme partiellement oxydée

- $y = 0$ on obtient de la pernigraniline base : forme totalement oxydée (solide rouge).



- la pernigraniline base : forme totalement oxydée

Figure 8 : Structure générale de la polyaniline

Le tableau I-1 résume les différentes formes de polyaniline rencontrées, en fonction de degré d'oxydation

Degré d'oxydation (y)	Nom de la forme de PANI	Couleur	Conductivité (S/cm)
1	Leuco-éméraldine	base Transparente	$<10^{-5}$
0,5	éméraldine base	Bleue	$<10^{-5}$
0	pernigraniline	Violette	$<10^{-5}$

Tableau 1 : Différentes formes de polyaniline rencontrées dans la littérature [14].

II.4.2. Méthodes de synthèse de la PANI:

Dans la PANI, la méthode de synthèse influe sur les propriétés du polymère, Il existe différentes méthodes de synthèse de la PANI:

Elle est synthétisée par oxydation du monomère d'aniline, l'oxydation se fait par :

- ❖ voie chimique
- ❖ voie électrochimique

a. Synthèse par voie chimique :

Elle est utilisée pour fabriquer la polyaniline commerciale, elle nécessite la présence du monomère, l'aniline et un oxydant dans un milieu acide organique ou aqueux. La synthèse la plus utilisée se fait sous les conditions suivantes:

- la température entre 0 et 2°C. [15]
- pH varie entre 0 et 2. [15]
- une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) à 1 M. [16]
- un rapport molaire oxydant/monomère (persulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈)/aniline) inférieur ou égal à 1,15. [16]
- et un temps de polymérisation d'une à deux heures.

Ces conditions influent beaucoup dans le produit final.

b. Synthèse par voie électrochimique :

Il existe différentes méthodes pour la polymérisation de l'aniline :

- La méthode à courant constant ou galvanostatique.
- La méthode à potentiel constant ou potentiostatique,
- La méthode potentiodynamique où le courant et le potentiel varient au cours du temps.

La synthèse par voie électrochimique nécessite des solvants aqueux ou organiques en milieu acide. Dans une cellule électrochimique composée de trois électrodes :

- une électrode de travail sur laquelle le polymère est déposé.
- une électrode de référence pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail.

- une contre-électrode appelée aussi électrode auxiliaire qui permet le passage du courant.

II.4.3. Mécanisme de polymérisation :

La polymérisation se fait par étape c'est une polycondensation. La première étape est l'oxydation du monomère en un cation-radical stabilisé par résonance.

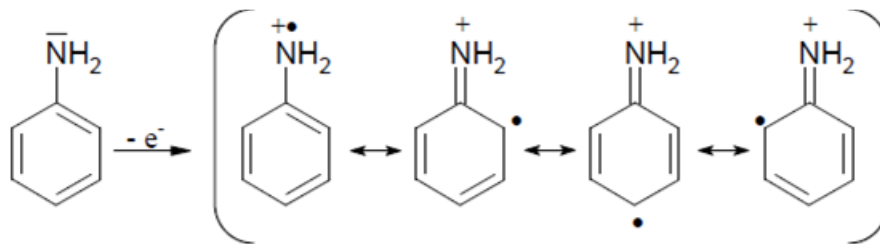


Figure 9.1 : formation du cation radical de l'aniline

- Pour la deuxième étape, deux mécanismes sont proposés :
 - o Soit le couplage d'un cation-radical avec une molécule de monomère, l'aniline :

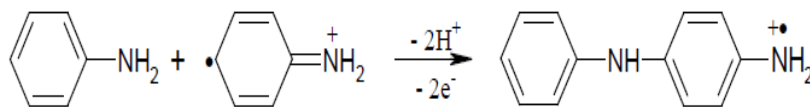


Figure 9.2: Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline

- o Soit le couplage de deux cations-radicaux dans deux formes de résonance

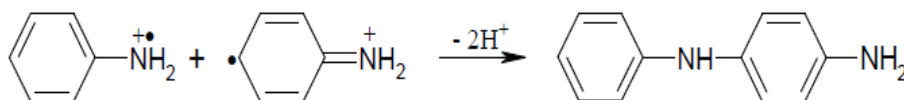


Figure 9.3: Couplage de deux cations-radicaux.

Le deuxième mécanisme est le plus accepté par la communauté scientifique.

- La troisième étape correspond à la propagation

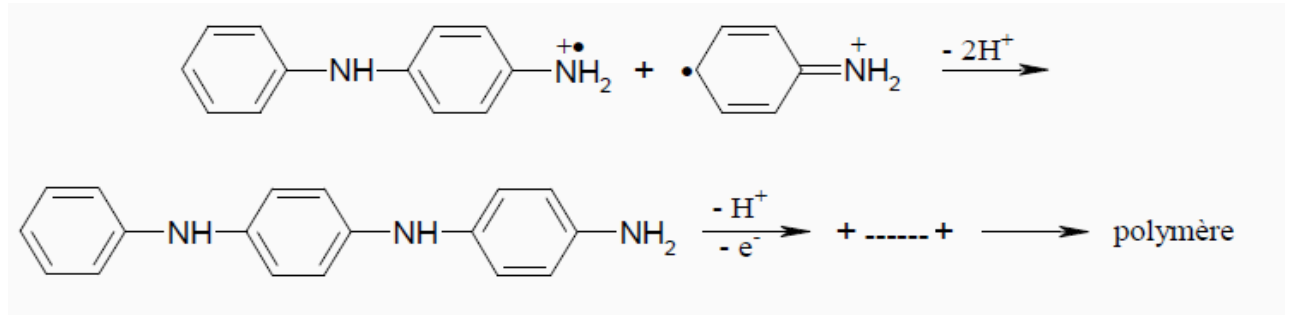


Figure 9.4: Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.

Figure 9 : Mécanisme de polymérisation

II.4.4. Dopage de la polyaniline :

La polyaniline peut être dopée par oxydation chimique ou électrochimique de la leuco-éméraldine, il y aura une modification dans le nombre d'électron π , c'est un dopage de type p , introduction d'espèces accepteuses.

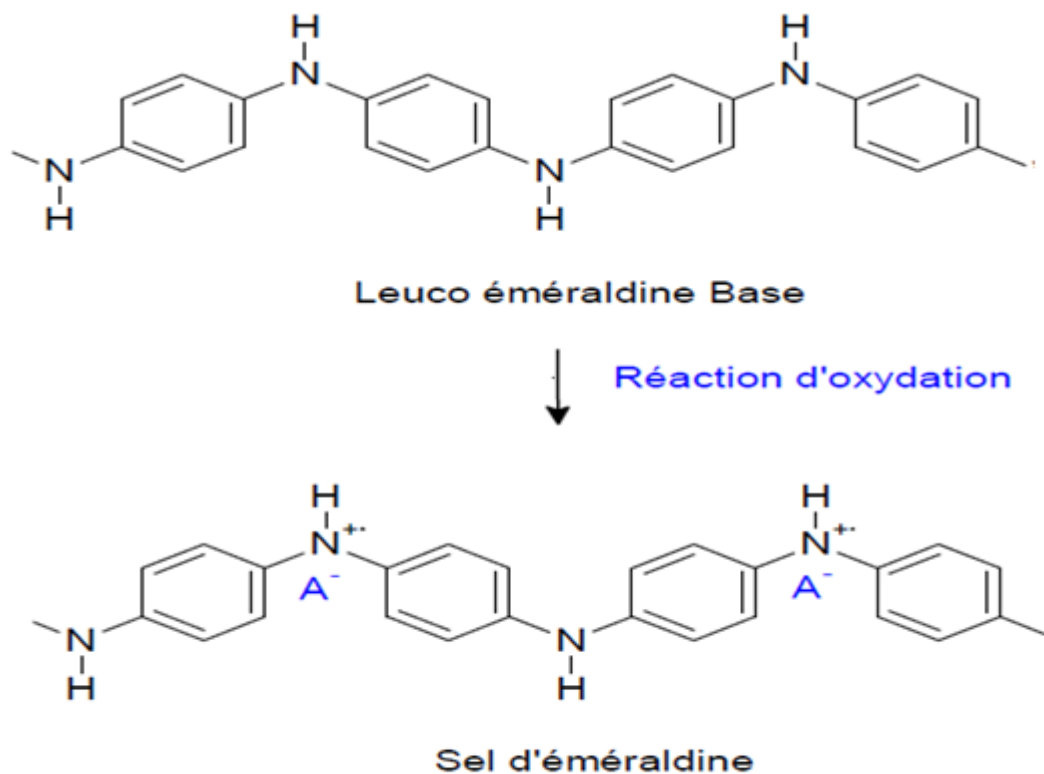


Figure 10 : Processus de dopage de la leuco-éméraldine base par oxydation

Il peut aussi être dopé par réaction avec un acide de Lewis, ou par protonation de la forme émeraude base par un acide de Brönstedt.

Lors du dopage par protonation, il y a transfert de protons (H^+) entre le dopant (un acide AH) et la base et formation de charges partielles.

Comme la forme benzénique est plus stable que la forme quinone, il y aura un réarrangement interne. Ce réarrangement entraîne la formation des polarons positifs. La présence de ces polarons, permet la complexation ionique entre le polymère chargé positivement et le contre ion A^- de l'acide chargé négativement, qui assurera l'électroneutralité du système. Une fois dopée, la polyaniline est appelée émeraude sel (PANI-ES).

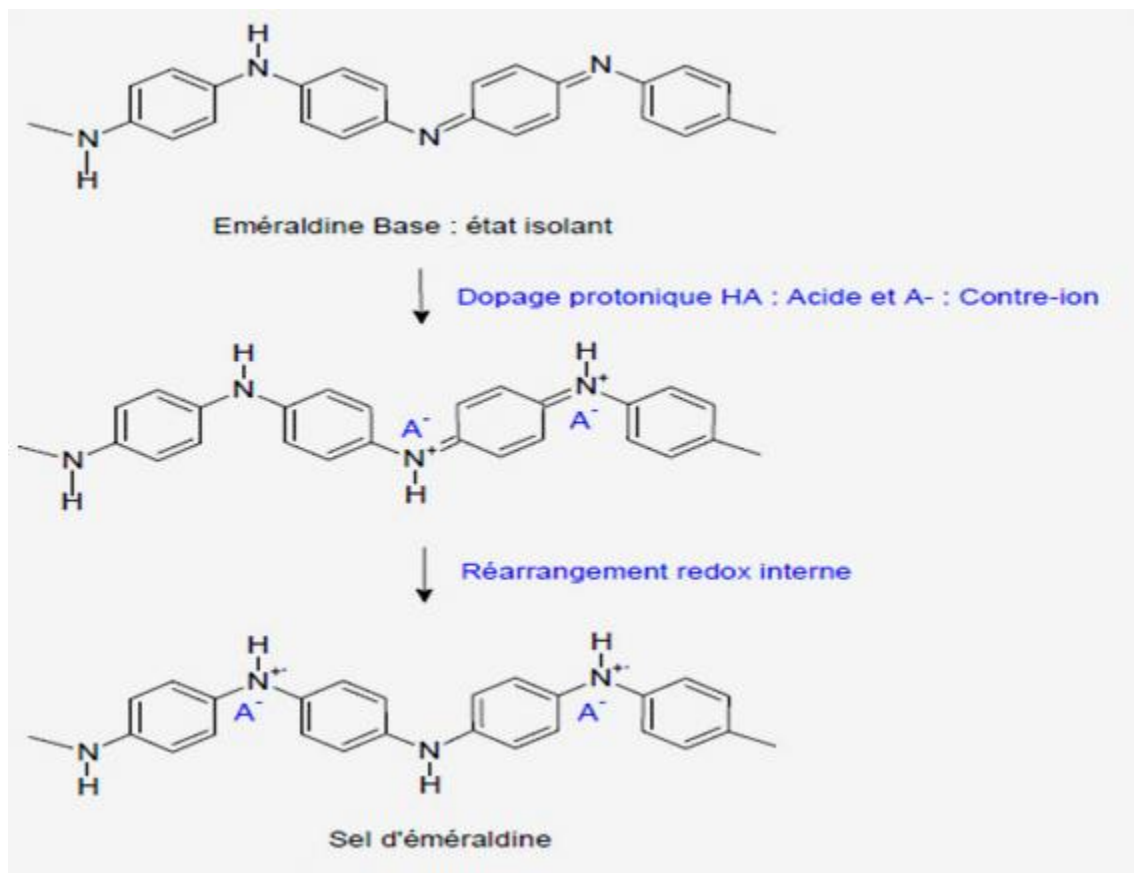


Figure 11: Processus de dopage protonique de la polyaniline émeraude base

Il a été démontré que la nature de l'ion dopant affecte les propriétés finales de la polyaniline telles que la conductivité, la solubilité....etc.

II.4.5. Applications de la polyaniline :

Les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés dans des applications technologiques. D'un point de vue économique, la polyaniline est avantageée car son monomère (l'aniline) est parmi les moins chers du marché, sa synthèse est simple et ses propriétés peuvent être modulées facilement

- **Applications à l'état conducteur (dopé) :**

- Électrodes et circuits.
- Adhésif conducteur.
- Peinture conductrice.
- Revêtement anti corrosion.

- **Applications à l'état non dopé :**

- Transistors, cellules photovoltaïques
- Dispositifs d'affichage (OLED)
- Laser polymère
- Isolation de câbles à haute tension

- **Application utilisant le processus de dopage/dédopage :**

- Capteurs chimiques
- Capteurs biochimiques
- Capteurs thermiques
- Batteries rechargeables

III. L'ammoniac et ses capteurs

III.1. L'ammoniac

L'ammoniac est un gaz basique, incolore, à odeur extrêmement irritante, plus léger que l'air. Il est corrosif, toxique et dangereux pour l'environnement [17].

III.1.1. Historique :

Au début du vingtième siècle, les besoins en nitrate servant à la fabrication d'engrais et d'explosifs étaient couverts par l'exploitation des gisements sud-américains. Afin, de ne plus dépendre de ces réserves, les chimistes européens s'efforcèrent de trouver une synthèse chimique de l'acide nitrique et des nitrates. La méthode alors mise au point utilise l'oxydation de l'ammoniac par l'air. Pour cette application industrielle, la quantité d'ammoniac provenant des eaux-vannes et des eaux de cokerie n'était plus suffisante. Il devenait donc impératif de produire de l'ammoniac industriellement. La première installation industrielle fut mise en place par BASF à Ludwigshafen (Allemagne) en 1913.

III.1.2. Domaines d'applications :

L'ammoniac est utilisé dans la fabrication de nombreux engrais, dans celle d'autres produits chimiques (acide nitrique,...), de médicaments, de fibres et de plastiques. Il intervient également dans la fabrication du papier, dans des produits de nettoyage, pour épurer les gaz de fumée, en métallurgie. Il est aussi de plus en plus utilisé comme gaz « frigogènes » dans les dispositifs frigorifiques (réfrigérateurs, climatiseurs,...).

III.1.3. Les risques liés à l'utilisation de l'ammoniac:

L'ammoniac peut former avec des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de 16 à 25 en volume, son contact avec certains produits chimiques tels que les halogènes, le mercure et l'oxyde d'argent...etc. peut former un mélange explosif.

Il est aussi très irritant pour la peau, les yeux et le système respiratoire. Son contact direct peut provoquer des brûlures graves.

III.2. Les capteurs d'ammoniac

III.2.1. Définition d'un capteur :

Les capteurs de gaz ont le principe de fonctionnement : sur un substrat on dépose une couche de matériau actif (dans notre travail la PANI) qui interagit avec le composé gazeux, ceci entraîne la modification d'une propriété physique de cet ensemble substrat-couche active. La propriété modifiée peut être électrique, thermique ou massique. Parfois, cet ensemble est intégré à un composant actif (transistor), ce qui permet de fournir directement un signal électrique.

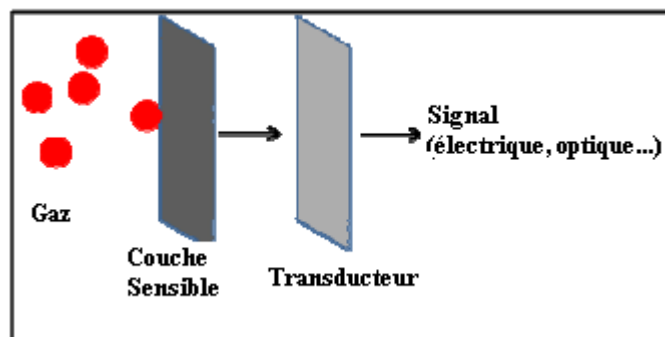


Figure 12 : Principe d'un capteur de gaz

III.2.2. Performances d'un capteur :

De manière à classer les capteurs en fonction de leurs performances, on est amené à définir des paramètres qui permettent de les sélectionner en fonction de l'application.

a. Sensibilité

La sensibilité est définie comme étant le rapport entre la résistance R_0 dans l'air pur et la résistance R en présence d'une certaine concentration de gaz dans l'air. Elle dépend généralement de la concentration de gaz

On exprime également la sensibilité comme la variation relative du courant

$$\left\{ \begin{array}{l} S = \frac{\Delta I}{I_0} \\ \Delta I = I - I_0 \text{ avec } I_0 \text{ et } I, \text{ les courants avant et après contact avec le gaz respectivement.} \end{array} \right.$$

b. **Rapidité - temps de réponse**

Le temps de réponse est le temps nécessaire à l'appareil de mesure pour qu'il se mette en équilibre avec le phénomène étudié.

La connaissance du temps de réponse d'un capteur est un élément essentiel lors de son fonctionnement. Il permet de déterminer au bout de combien de temps (pour une précision donnée) pour avoir un changement de mesurande

c. **Sélectivité**

La sélectivité est la capacité d'un capteur à répondre aux différents gaz.

d. **Stabilité**

La stabilité des capteurs à base de semi-conducteurs est en même temps le paramètre important et difficile à contrôler.

III.2.3 Les capteurs d'ammoniac sur le marché

Les dangers liés à l'utilisation de l'ammoniac peuvent être maîtrisés ; en effet, la reconnaissance à temps et avec précision d'une fuite peut minimiser les dégâts. C'est pourquoi les entreprises s'équipent de capteurs dont les propriétés dépendent du domaine d'applications (réfrigérant, synthèse, etc...).

a) **Les capteurs électrochimiques :**

Cette technologie utilise la combustion électrochimique de l'ammoniac qui crée un courant faible utilisé comme signal de mesure. Ce sont des capteurs très sélectifs qui excluent la possibilité des fausses alertes. Le capteur peut mesurer de faibles concentrations en ammoniac d'environ 2 ou 3 ppm. Mais des concentrations élevées de plus de 500 ppm peuvent «épuiser» la cellule assez rapidement (durée de vie limitée – le plus souvent inférieure à 1 an).

b) **Les capteurs à semi-conducteurs :**

Les capteurs à semi-conducteurs brûlent l'ammoniac sur leur surface, ce qui a pour conséquence de modifier la résistance de l'élément de surface. Mais ce système n'est pas sélectif, en effet d'autres gaz et substances peuvent être brûlés eux aussi ; ces capteurs peuvent donc être à l'origine de fausses alertes. De plus, les faibles teneurs (inférieures à 20 ppm) ne peuvent pas être détectées avec fiabilité et de fortes teneurs supérieures à 30 000 ppm mettront en panne les capteurs.

Partie Expérimentale

Chapitre I

Matériels et techniques de caractérisation

Dans ce chapitre, nous décrirons la procédure d'élaboration de la structure Si/SiP/PANI et les différentes méthodes d'analyses utilisées.

I.1. Produits utilisés

Produit	Pureté (%)	Fabriquant
Trichloroéthylène	99	Fisher Chemicals
Acétone	99	Fisher Chemicals
Éthanol	99	Riedel-de Haen
Acide fluorhydrique (HF)	50	Riedel-de Haen
Aniline	99	Fluka
Acide chlorhydrique (HCl)	37	ALFA (Johson Matthey GmbH)
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	98	Sigma Aldriche
Ammoniac (NH ₃)	30	BDH

Tableau 2 : Liste des produits utilisés

I.2. Préparation du substrat

I.2.1. Dégraissage des échantillons:

Les substrats de silicium monocristallin utilisés sont d'une épaisseur de 400 µm, obtenus par une croissance cristalline de Czochralski (CZ), d'orientation (1 0 0), de type P (dopé au bore), d'une résistivité comprise entre 1 et 10 Ω.cm et dont les deux faces sont polies.

Il est fondamental de disposer d'une surface chimiquement propre, les propriétés électriques et la stabilité du silicium sont considérablement affectées par les contaminants introduits lors des différentes étapes de formation.

Pour ce faire nous suivrons le protocole de dégraissage ci-dessous (l'ordre est important) afin d'éliminer certaines impuretés et couches d'oxydes présentes en surfaces des échantillons découpés à l'aide d'une pointe en diamant dans le but d'avoir un carré de 1 cm².

1- Trichloroéthylène chauffé à 40 °C pendant 15 min.

2- Acétone chauffée à 40 °C pendant 5 min.

3- Éthanol chauffé à 40 °C pendant 5 min.

4- Rinçage abondant à l'eau dés-ionisée (DI).

5- Séchage à l'azote.

6- Immersion des échantillons dans de l'acide fluorhydrique 10% pendant 1 minute pour éliminer l'oxyde natif.

7- Rinçage à l'eau DI et séchage à l'azote.

I.2.2. Anodisation électrochimique:

a. . Dispositif de réalisation:

- Cellule d'électrolyse:

L'anodisation des échantillons de silicium a été réalisée dans une cuve circulaire en Téflon représentée schématiquement par la figure 13, elle résiste aux attaques de l'acide fluorhydrique concentré. Elle est conçue pour pouvoir contenir un substrat de silicium cristallin en position horizontale. L'étanchéité au niveau du substrat est garantie par un joint qui délimite une surface utile de $0,5 \text{ cm}^2$. Dans cette configuration, le substrat de silicium constitue l'anode. La cathode est une électrode en platine inattaquable par l'HF.

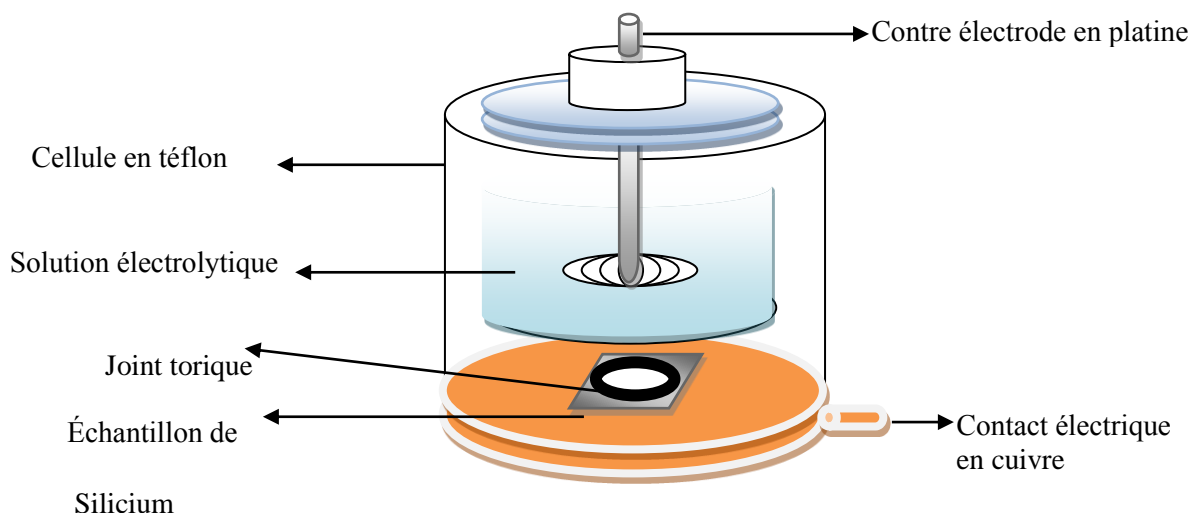


Figure 13 : Schéma de la cellule utilisée pour la formation du silicium poreux

- L'électrode de travail :

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

- L'électrode de référence

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

- La contre-électrode

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

- Potentiostat

La cellule électrochimique est reliée à un potentiostat EG&G Princeton Applied. Research modèle 362. En faisant varier le courant et le temps d'anodisation, on obtient différentes porosités et épaisseurs de la couche poreuse, le schéma ci-dessous représente le montage effectué :

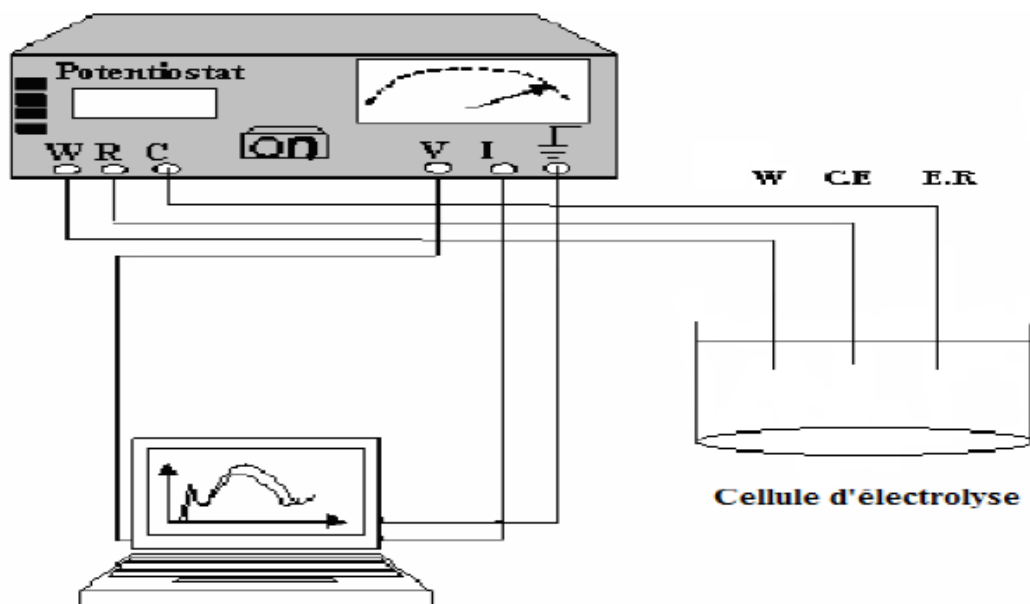


Figure 14: Schéma du montage expérimental utilisé pour la dissolution anodique.

b. Mode opératoire :

Les échantillons de silicium poreux sont obtenus par voie électrochimique dans l'obscurité en mettant en contact un substrat de silicium cristallin avec un électrolyte composé d'un mélange d'acide fluorhydrique HF (50%, Riedel-de Haen) et d'éthanol pour un rapport (50/50) en volume.

L'échantillon est ensuite monté sur la base anodique d'une cellule électrochimique circulaire en Téflon à trois électrodes. Un contact arrière doit être réalisé au préalable, en déposant un mélange eutectique Indium-Gallium (In-Ga) ainsi que de la laque d'argent pour assurer un bon contact électrique.

On relie la cellule d'électrolyse au potentiostat pour appliquer une densité de courant $J = 20 \text{ mA/cm}^2$ pendant 5 minutes sachant que la surface projetée est de $0,5 \text{ cm}^2$.

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

La face arrière de l'échantillon est rincée avec de l'acétone et ensuite avec de l'eau DI et finalement séchée à l'azote afin d'éliminer la laque d'argent préalablement déposée sur cette face.

Les conditions d'anodisation pour les échantillons de silicium sont $\rho = 1-10 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, ($I = 20 \text{ mA}$, $t = 5 \text{ min}$) [18]. Après la formation des pores, l'échantillon est rincé à l'eau dé-ionisée et séché avec un flux d'azote.

I.3. Modification de la surface du SiP

I.3.1. Electropolymérisation de l'aniline sur le SiP :

Les expériences électrochimiques effectuées dans cette partie du travail, ont été réalisées en utilisant un potentiostat EG&G Princeton Applied. Research modèle 362. L'échantillon est monté sur la même cellule électrochimique précédente avec une contre électrode en platine (Figure 15). La surface projetée est de $0,5 \text{ cm}^2$. Tous les potentiels sont relatifs au système de (vs Ag/AgCl).

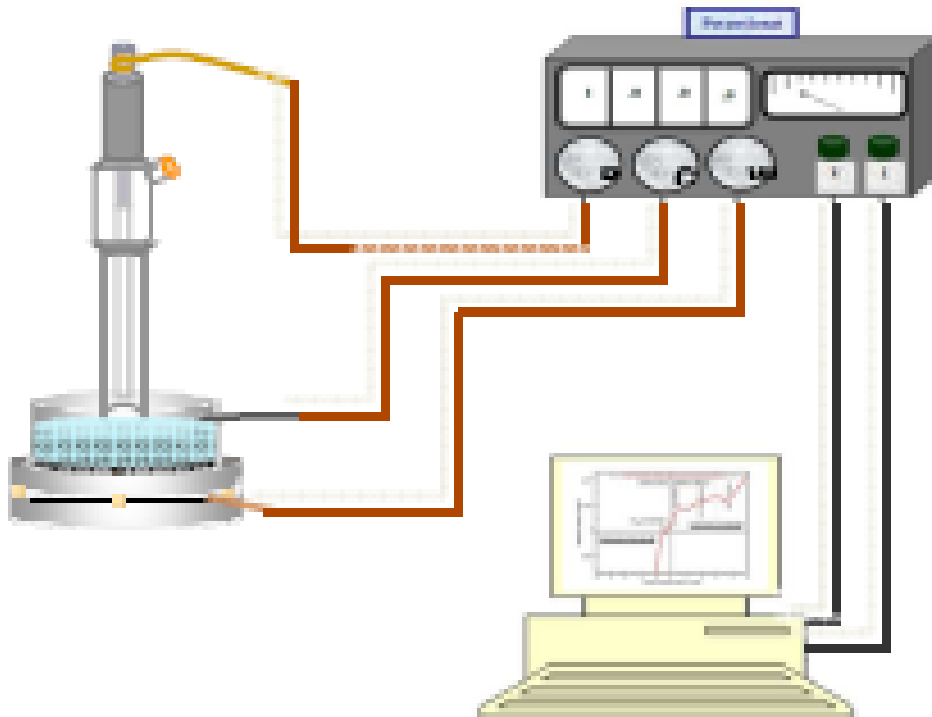


Figure 15: Schéma représentatif du montage de polymérisation par voie électrochimique.

Les premiers articles traitant de l'électropolymérisation de l'aniline réalisée avec succès ont été publiés au début des années soixante [19]. Les méthodes électrochimiques généralement employées pour la polymérisation de l'aniline sont

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

Par ailleurs, les premiers travaux entrepris sur le dépôt de la polyaniline sur silicium poreux ont été menés par Parkhutik et *al.* [20]. C'était dans le but de stabiliser, voire améliorer la photoluminescence de SiP. Dans le même contexte, d'autres travaux plus récents [21] ont été publiés.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés au dépôt de la PANI dopée sur silicium poreux étant donné que cette dernière est très sensible à l'ammoniac ceci nous permettra de réaliser des capteurs d'ammoniac à base de SiP.

I.3.2. électropolymérisation de la polyaniline sur le SiP oxydé :

- Dans le cadre de notre travail, nous avons choisi la méthode d'oxydation à l'UV/O₃ du silicium poreux pour améliorer l'adhérence de la PANI et la stabilité de notre interface. Nous avons effectué l'oxydation à l'UV/O₃, nous avons introduit nos échantillons dans un appareil «UVO Cleaner, model 42220» pendant 99 min. Une fois le silicium poreux oxydé obtenu, nous avons effectué les mêmes étapes citées préalablement pour le silicium poreux.

I.4. Caractérisations

I.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est l'une des techniques les plus répandues dans l'identification et l'analyse des polymères et éventuellement leur dépôt sur les semi-conducteurs [22]. Cette technique permet d'identifier le comportement et les mouvements des macromolécules et la compréhension des mécanismes interfaciaux.
- L'association « polymère - métal » est exprimée qualitativement par l'apparition de nouvelles bandes ou bien le déplacement ou l'élargissement des bandes initiales appartenant aux spectres des constituants purs. Aussi, la méthode de déconvolution des bandes est utilisée afin d'estimer les interactions spécifiques développées après le dépôt.
- Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), à l'aide d'un appareil de marque Thermo-Nicolet model Nexus 670 (figure 16). Les mesures sont effectuées en mode de transmission dans la région du moyen infrarouge 4000-400 cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹ et 32 balayages dans le but de confirmer le greffage du PANI sur la surface du silicium poreux réalisé par la méthode électrochimique. L'analyse et le traitement des spectres ont été réalisés à l'aide d'un logiciel informatique (OMNIC).



Figure 16 : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.

I.4.2. Microscope électronique à balayage:

- La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) occupe une place privilégiée dans le domaine de la caractérisation microstructurale des matériaux. Elle permet de donner des renseignements sur l'échantillon relatifs à la morphologie et à la répartition des constituants mais aussi des informations cristallographiques et compositionnelles [23]. Les images MEB de notre travail ont été collectées sur un microscope électronique Ultra Zeiss 55. Des agrandissements de 12 à 900 000 X et de 100 à 900 000 X selon le mode de fonctionnement.



Figure 17: Photos du microscope électronique à balayage

I.4.3. Caractérisation par la méthode des quatre pointes:

- La méthode 4 pointes ou méthode de Van Der Pauw est utilisée pour mesurer la résistivité d'une couche mince. Il faut placer les 4 pointes près des bords de la couche à caractériser.
- Soit un rectangle dont les côtés sont numérotés de 1 à 4 en partant du bord supérieur, et en comptant dans le sens des aiguilles d'une montre. On injecte le courant entre deux points du bord 1 et on mesure la tension entre les deux points du bord opposé (bord 3). Le rectangle pouvant ne pas être strictement un carré nous effectuons une deuxième mesure en injectant cette fois ci le courant entre les deux points du bord 4, et comme précédemment nous mesurons la tension entre les deux points du bord opposé (bord 2). Il suffit ensuite de calculer à l'aide de la loi d'Ohm, le rapport V/I pour chaque configuration de mesures.
- Nous utilisons un appareil de marque CHANG MIN CO., LTD illustré sur la figure 18 afin d'effectuer les mesures.



Figure 18: Dispositif de mesure de la résistivité

I.4.4. Mesure de la porosité par gravimétrie :

- La mesure de la porosité a été effectuée par gravimétrie à l'aide d'une microbalance de modèle Sartorius (Figure 19). Le principe de la mesure est présenté au la première partie théorique.



Figure 19 : microbalance

I.5. Caractérisations électriques du capteur :

I.5.1. Élaboration et Caractérisation du capteur :

- La figure ci-dessous représente le capteur réalisé par électropolymérisation de la polyaniline sur le substrat du silicium poreux. Ce capteur a été réalisé pour faire des manipulations de détection des vapeurs d'ammoniac NH_3 .

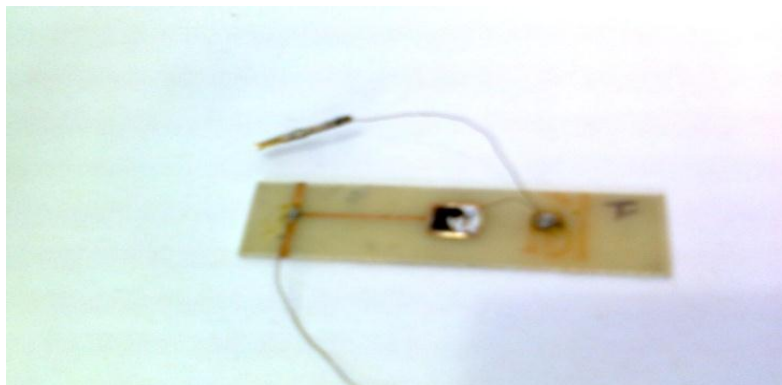


Figure 20 : Capteur utilisé pour la détection

I.5.1. Caractérisations électriques des structures Si/SiP/PANI dopée avec H₂SO₄ et Si/SiP/PANI dopée avec HCl :

- Afin d'évaluer la réponse et la sensibilité du capteur nous avons utilisé les deux montages de détection montrés ci-dessous. Les caractéristiques I(V) sont tracés directement grâce au logiciel Lab-View.
- La première caractéristique courant-tension a été réalisée en utilisant un **Potentio**stat 362. Les mesures sont effectuées dans une chambre noire à l'air ambiant et sous vapeur d'ammoniac (NH₃) à température ambiante. Nous avons testé différentes concentrations d'ammoniac. Ce dernier a été dilué avec de l'eau-DI. Le schéma ci-dessous représente le montage de la caractérisation I(V).

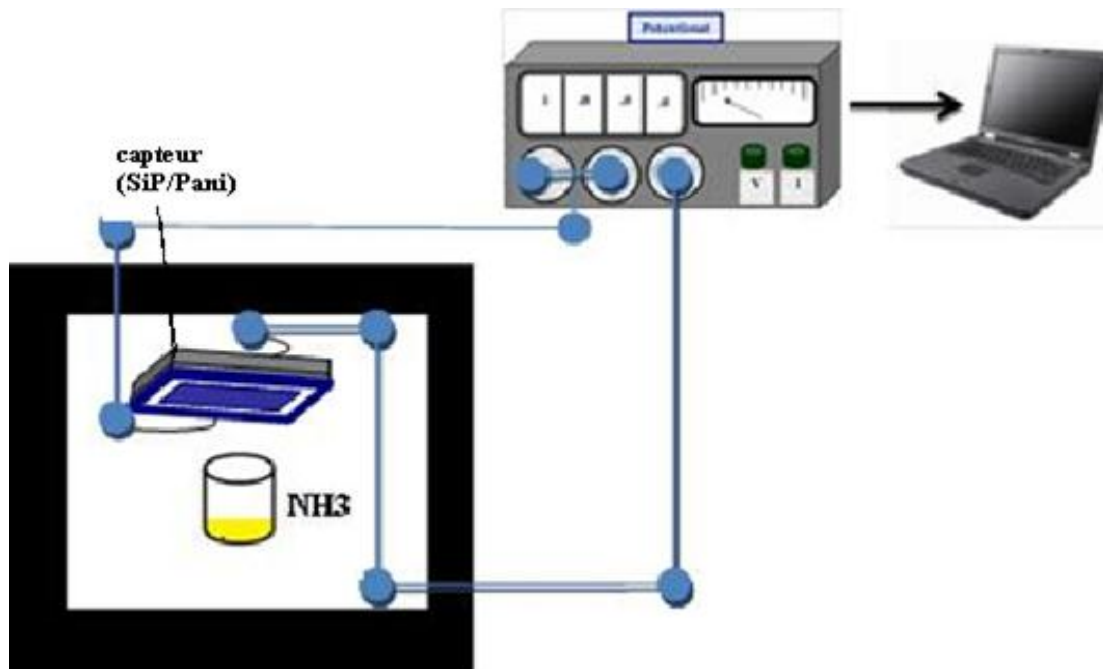


Figure 21 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la première détection

- D'autre part, nous avons fait varier le débit de la vapeur d'ammoniac à l'aide du montage ci-dessous. Comme la vapeur d'ammoniac ne délivre pas une grande pression pour soulever la bille du débitmètre, nous avons utilisé l'azote (N₂ gaz inerte) comme gaz porteur. L'ammoniac est mis dans un Schlenk, et le capteur est mis dans une cellule comme le montre le schéma ci-dessous :

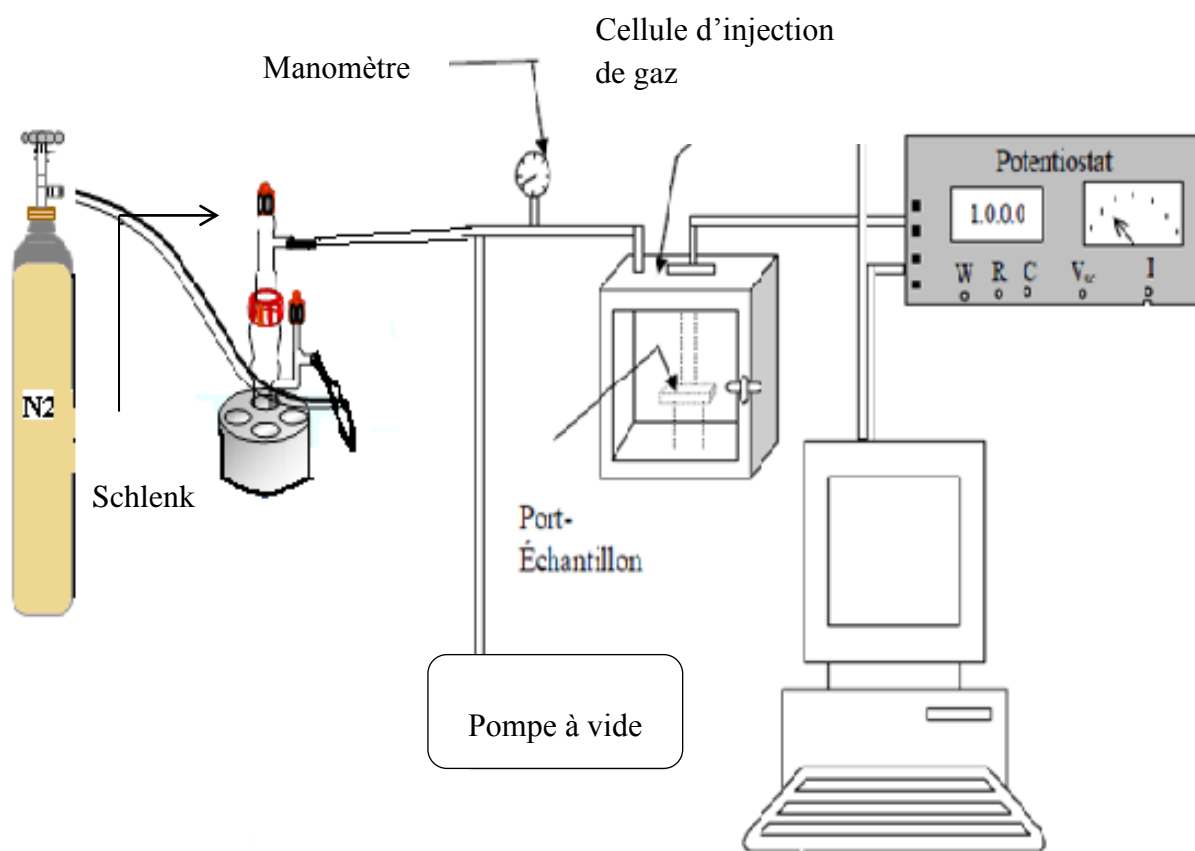


Figure 22 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la deuxième détection.

Chapitre II

Résultats et Discussions

- Le présent chapitre est consacré à l'élaboration de notre capteur en utilisant des méthodes électrochimiques ainsi que la caractérisation structurale et morphologique par les différentes méthodes de caractérisation telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

II.1. Caractérisation du silicium poreux et silicium poreux oxydé

II.1.1. Caractérisation par infrarouge (FTIR)

Le spectre IR du silicium poreux présenté sur la figure 23, présente généralement quatre bandes, vers 665 cm^{-1} et 912 cm^{-1} attribuées aux vibrations de déformation des liaisons Si-H₂ (mode de torsion et en mode de cisaillement respectivement) [24]. Le signal intense vers 628 cm^{-1} est attribué aux vibrations des liaisons Si-H (mode de balancement) [25]. Enfin, un triplé autour de 2090 , 2110 et 2140 cm^{-1} attribué aux vibrations d'élongation des liaisons SiH, SiH₂ et SiH₃ respectivement [26,27]. Le mode de déformation du groupement SiH₃ apparaît vers 860 cm^{-1} [28].

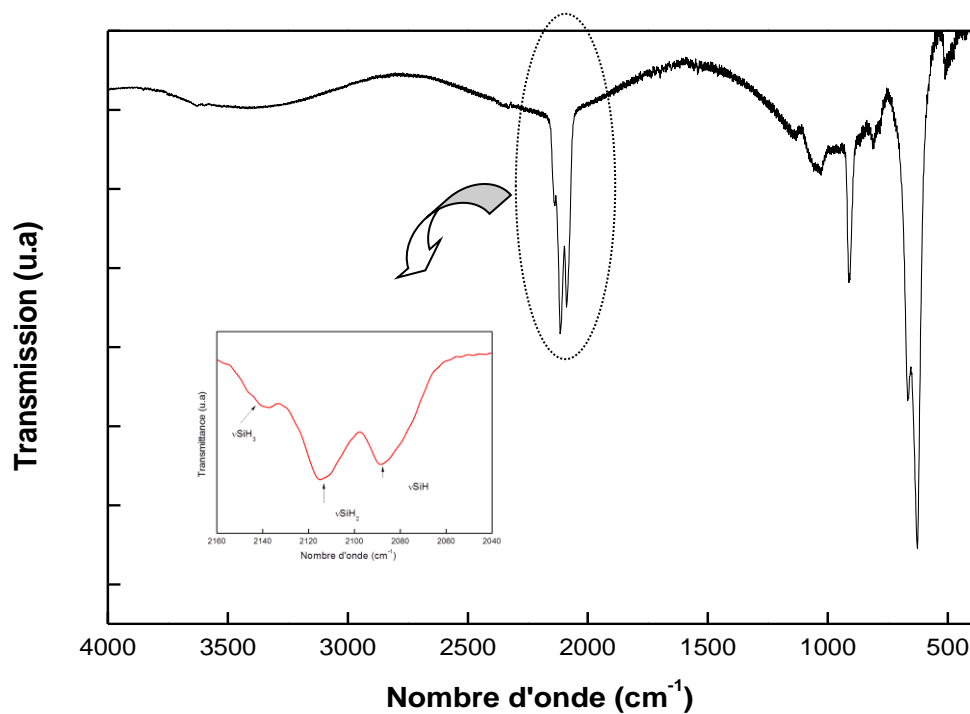


Figure 23: Spectres FTIR du Si poreux. $1-10\ \Omega\text{cm}$, $J = 20\ \text{mAcm}^{-2}$, $t = 5\ \text{min}$

Après avoir effectué l'oxydation, l'apparition des bandes suivantes est observée (Figure 24):
- Vers 1056, 455 cm^{-1} et 1171, 797 cm^{-1} , attribuées aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques et les vibrations de cisaillement des liaisons Si-O-Si, respectivement [29,30].
Des bandes vers 3446 et 1630 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation et de déformation des liaisons Si-OH, respectivement, sont observées [31].

En comparant le spectre FTIR du silicium poreux oxydé avec celui du silicium poreux fraîchement préparé, nous observons la disparition des bandes attribuées aux vibrations d'élongation et de déformation des liaisons Si-H_x. Ces résultats montrent bien que la surface du silicium poreux est complètement oxydée.

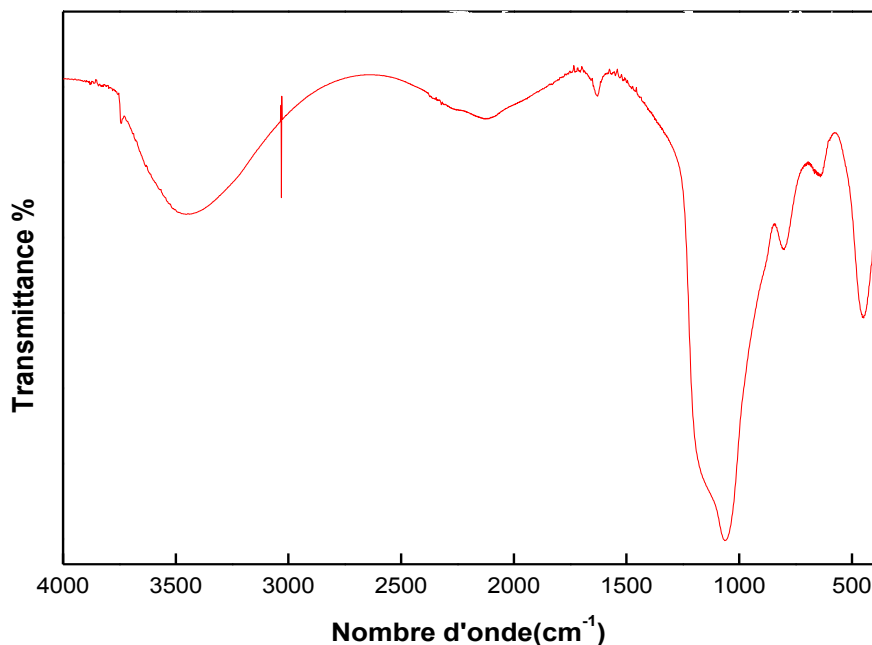


Figure 24: Spectre IR de SiP oxydé à l'UV/O₃

II.1.2. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) :

- Les échantillons de silicium poreux ont été caractérisés par le microscope Zeiss ultra 55. Les photos MEB révèlent la formation des micropores 5-10 nm avec une épaisseur de 2,9 μm (Figure 25).

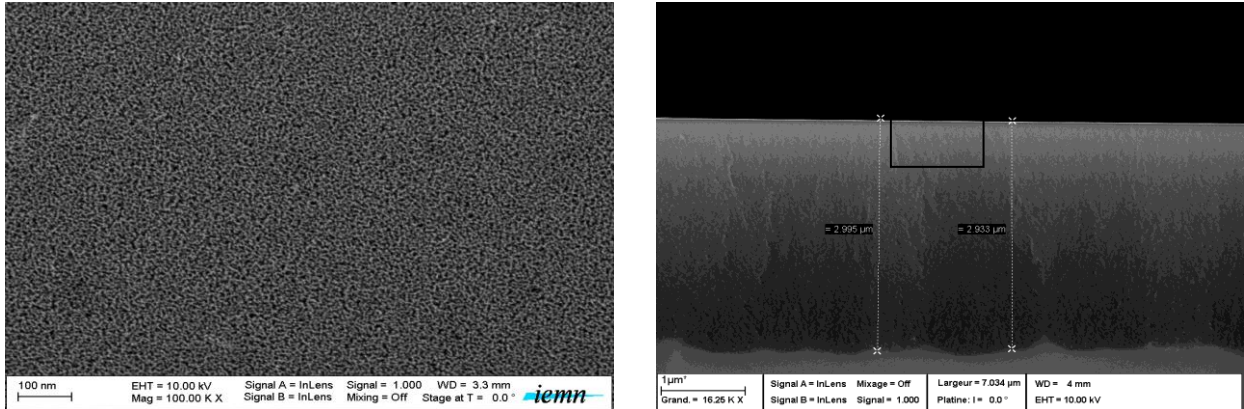


Figure 25: Vues en surface et en clivage au MEB d'une surface poreuse

(a), (b) Si (100), $\rho = 1-10 \Omega.\text{cm}$.

II.1.3. Détermination de la porosité :

- On calcule la porosité par la relation citée dans la partie théorique :

$$\eta = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_3)} \times 100 \quad \text{Avec :}$$

$$m_1 = 0.1722519 \text{ g}$$

$$m_2 = 0.1717235 \text{ g}$$

$$m_3 = 0.1713759 \text{ g}$$

$$\eta = 60\%$$

II.2. Électropolymérisation de l'aniline sur silicium poreux

- Généralement, l'électrogreffage par voltammétrie cyclique de l'aniline (0,5 M) dans une solution de HCl (1 M) sur silicium poreux permet d'obtenir des films fortement adhérents au substrat. Le courant vers l'électrode est limité par la vitesse à laquelle l'espèce électrochimiquement active peut diffuser vers elle. La figure 26 représente la courbe d'Electropolymérisation par voltammétrie cyclique de l'aniline sur la surface du silicium poreux enregistrée dans une gamme de potentiel allant de -0,2 à + 1,2 V (vs Ag/AgCl) et à une vitesse de balayage de $0,2 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

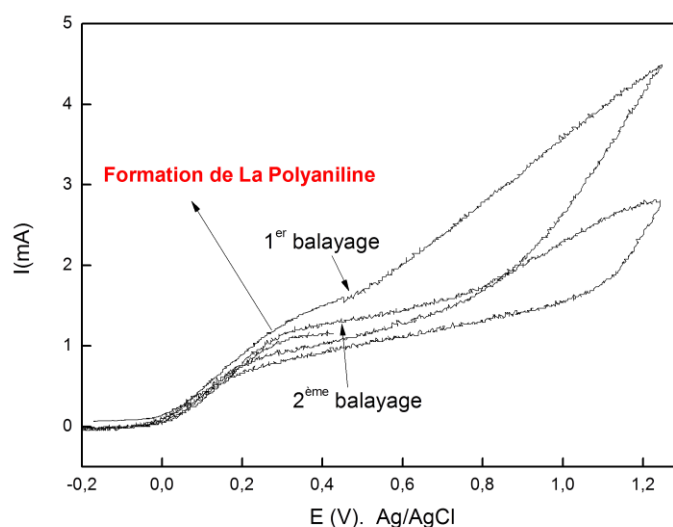


Figure 26: Voltamogramme cyclique de l'aniline 0,5 M sur le SiP oxydé à une vitesse de balayage de $0,2 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

- Lors du premier scan, deux pics apparaissent à 0,2 et 0,80 V vs Ag/AgCl correspondant à la formation du polymère et l'oxydation de l'aniline en un radical cation respectivement.
- Après avoir récupéré l'échantillon, nous observons le détachement de la couche poreuse ainsi que la couche du polymère. Ceci est dû aux mauvaises propriétés mécaniques de la couche. Afin d'y remédier, une oxydation de la couche doit être effectuée pour rendre cette dernière plus stable [32].

II.3. Électropolymérisation de l'aniline sur silicium poreux oxydé :

La voltammétrie cyclique a été effectuée dans deux milieux acides, à savoir l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H₂SO₄).

II.3.1. Électropolymérisation de l'aniline (0,5 M) dans HCl (1 M) :

- La figure 27 représente le Voltamogramme cyclique de l'aniline 0,5 M dans une solution d'acide HCl sur la surface de silicium poreux oxydé enregistré dans une gamme de potentiel allant de -0,2 à + 1,5 V (vs Ag/AgCl). Lors du premier cycle, une augmentation du courant correspond à l'oxydation de l'aniline, cette dernière se transforme en un cation radical à cause du milieu acide, suivie d'une réduction du polymère formé vers 0,4 V. Le polymère greffé vient de la surface et non pas de la solution, il est initié à partir de la surface grâce au transfert de charge électrochimique sur un premier monomère venu s'adsorber puis s'oxyder à l'interface du silicium poreux et croît à partir de cette interface.

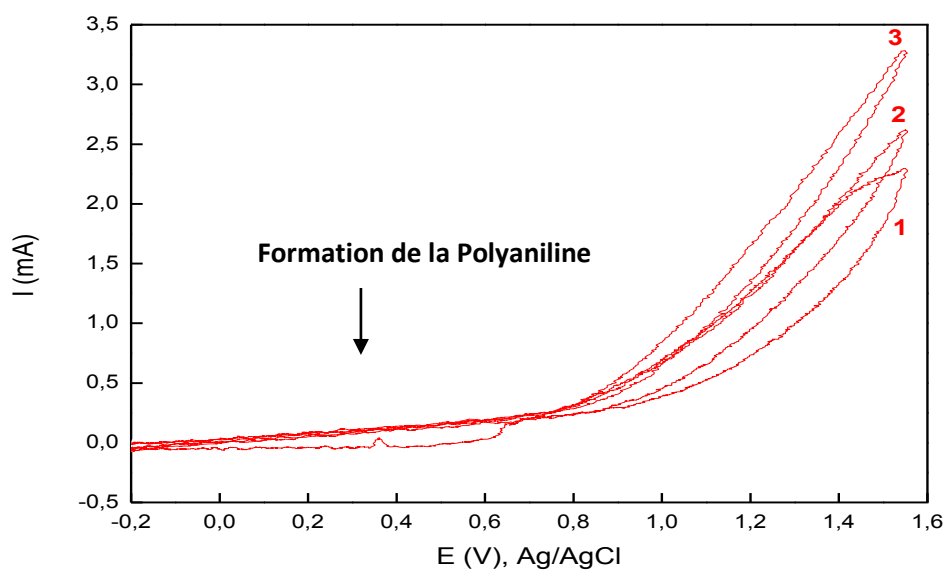


Figure 27 : Voltamogramme cyclique de l'aniline 0,5 M sur le SiP oxydé à une vitesse de balayage de 0,2 V s⁻¹.

II.3.2. Électropolymérisation de l'aniline (0,5 M) dans H₂SO₄(1 M) :

La figure 28 représente le Voltamogramme cyclique de l'aniline 0,5 M dans une solution d'acide H₂SO₄ sur la surface de silicium poreux oxydé enregistré dans une gamme de potentiel allant de -0,2 à + 1,2 V (vs Ag/AgCl). Lors du premier cycle, une augmentation du courant correspond à l'oxydation de l'aniline, cette dernière se transforme en un cation radical à cause du milieu acide, suivie d'une réduction du polymère vers 0,6 V.

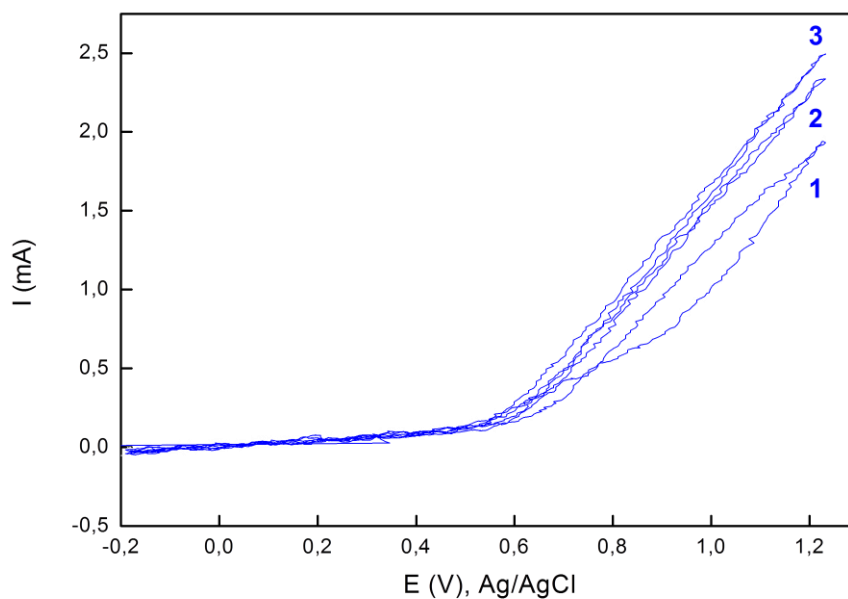


Figure 28: Voltamogramme cyclique de l'aniline 0,5 M sur le SiP oxydé à une vitesse de balayage de 0,2 V. s-1.

II.3.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) :

- La figure 29 montre clairement la formation du dépôt de PANI sur la surface du SiP. Nous constatons que le dépôt se présente sous forme d'un réseau de nanofibres en utilisant l'HCl comme dopant (Figure 29 a), et sous forme d'une couche poreuse en utilisant l'H₂SO₄ (Figure 29 b).

-

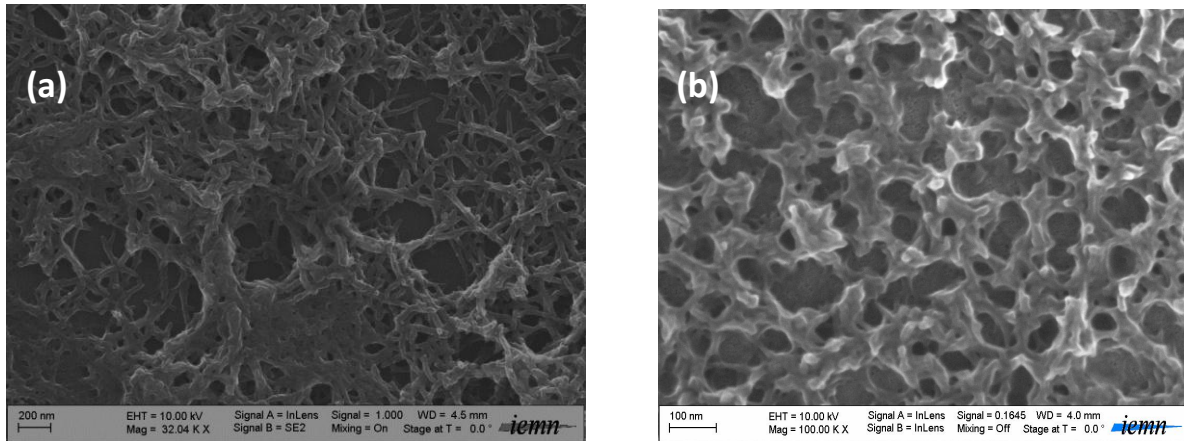


Figure 29: Vues en surface et en clivage au MEB du dépôt de PANI sur SiP après électropolymérisation

(a) Dans HCl (1 M) contenant 0,5 M d'aniline

(b) Dans H₂SO₄ (1 M) contenant 0,5 M d'aniline.

II.3.4. Caractérisation par infrarouge (FTIR):

- Afin de comparer et de voir clairement les bandes caractérisant la polyaniline dopée, nous avons caractérisé le polymère dopé disponible au laboratoire.
- L'analyse infrarouge effectuée sur une pastille KBr (1mg dans 140 mg KBr) présente les bandes d'absorption dues à la vibration de groupements caractéristiques de la polyaniline sous la forme émeraude sel dopé par H₂SO₄ (Figure 30).

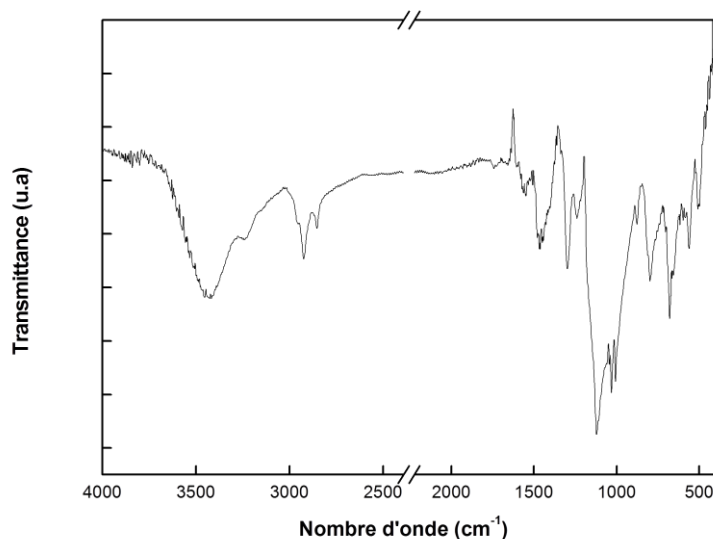


Figure 30: Spectre IR de la PANI dopée avec H₂SO₄

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

Les bandes vers 675 et 795 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongations des C-H monosubstitué du noyau benzénique.

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

La bande vers 1004 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation du noyau benzénique.

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

La bande faible vers 1244 cm^{-1} est associée à la présence des groupements sulfonâtes (SO_3^-).

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

Des bandes à 1310 et 1160 cm^{-1} sont dues à des vibrations de la liaison C-N des groupements particuliers des systèmes benzoïdes et quinoïde.

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

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

Les deux faibles bandes à 1657 - 1736 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des amines protonées $\text{C}=\text{NH}^+$ [33,34], confirmant ainsi la protonation des atomes d'azote.

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

La figure 31 présente le spectre IR relevé pour un échantillon de SiP sur lequel une couche de PANI a été déposée. Nous constatons la présence des bandes caractéristiques du polymère ainsi que les bandes caractéristiques du SiP oxydé.

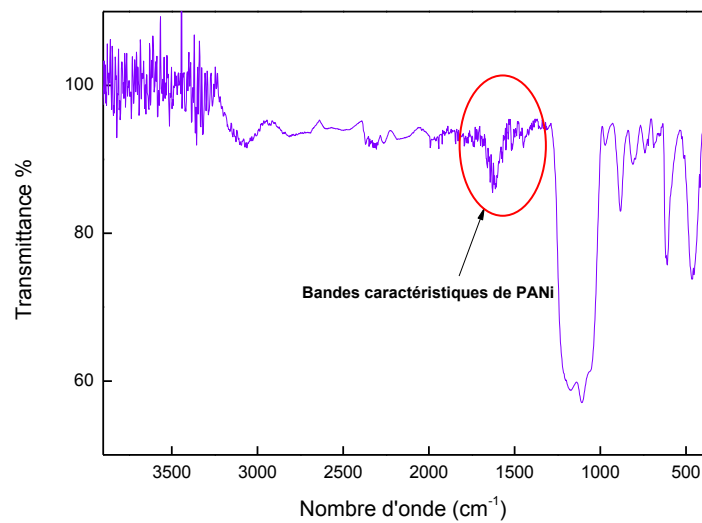


Figure 31: Spectre IR du SiP/ PANI dopée avec H₂SO₄

- Par ailleurs, le polymère dopé avec l'acide chlorhydrique HCl présente les mêmes bandes caractéristiques que celles de la PANI dopée à l'H₂SO₄, excepté les bandes caractéristiques des liaisons S=O (Figure 32).

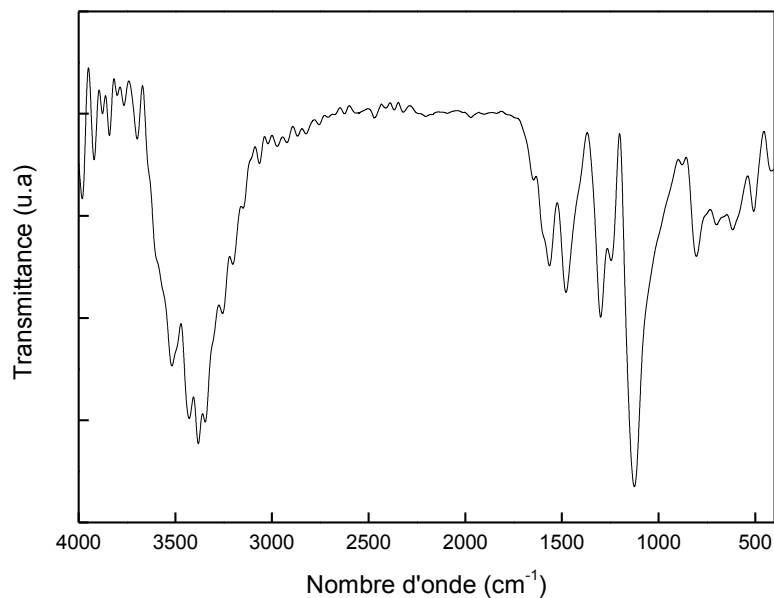


Figure 32: Spectre IR de la PANI dopée avec HCl

- La figure 33 représente le spectre IR relevé pour un échantillon de SiP sur lequel une couche de PANI a été déposée. Nous constatons la présence des bandes caractéristiques du polymère ainsi que les bandes caractéristiques du SiP oxydé.

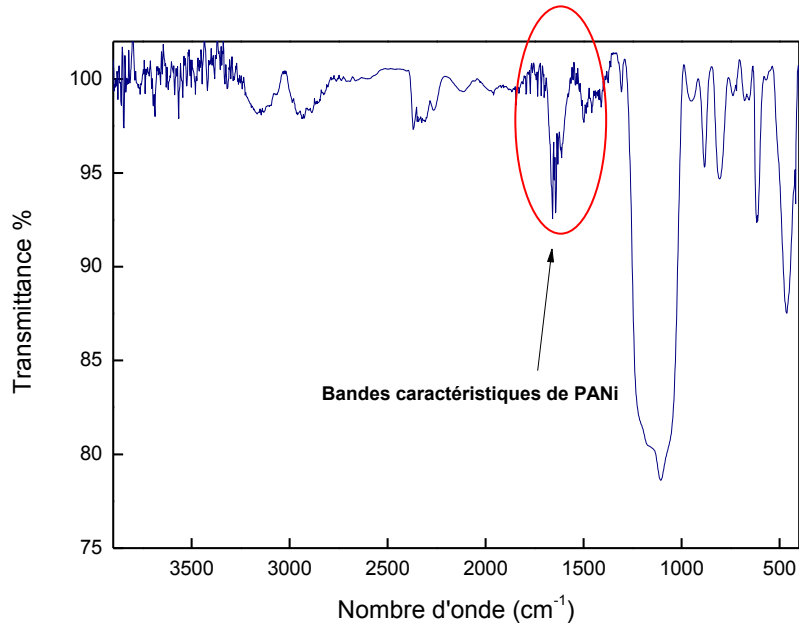


Figure 33: Spectre IR du SiP/ PANI dopée avec HCl

II.3.5. Caractérisation par la méthode des quatre pointes :

- Nous avons mesuré la conductivité de la structure SiP/PANI dopée avec H_2SO_4 par la méthode des quatre pointes, nous avons obtenu une R_{\square} « carré » de $977,3\Omega.cm^2$ avec une épaisseur de la couche déposée estimée à $1\ \mu m$ nous obtenons une résistivité de $9,773.10^{-2}\ \Omega.cm$, la conductivité est donc de $10.23\ S.cm^{-1}$.
- Nous n'avons pas pu mesurer la conductivité de la structure SiP/PANI dopée avec HCl car l'échantillon été trop petit.

II.4. Application des structures Si/SiP/PANI dopée

Afin d'évaluer la réponse et la sensibilité des structures Si/SiP/PANI dopé avec H_2SO_4 et Si/SiP/PANI dopé avec HCl, des caractérisations I(V) et I(t) ont été réalisées sous différents environnements gazeux à température ambiante.

II.4.1. Caractérisations électriques des structures Si/SiP/PANI dopée en présence d'ammoniac :

Les capteurs réalisés sous formes de diode de dimension $1\text{cm} \times 1\text{cm}$, un contact arrière a été réalisé avec la laque d'argent.

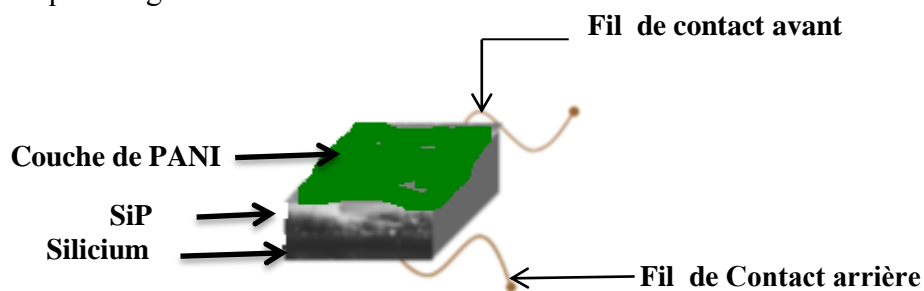


Figure 34 : Schéma de la structure utilisée lors de la détection.

Description des essais

- En premier lieu la caractérisation I(V) des structures Si/SiP/PANI dopée avec H_2SO_4 et Si/SiP/PANI dopée avec HCl ont été mesurées dans un environnement sous air et sous vapeur d'ammoniac, ce dernier a été dilué dans de l'eau-DI comme représenté sur les figure35 et 36. Les courbes $I = f(V)$ ont été réalisées à l'aide du montage cité au chapitre précédent et qui consiste à balayer le potentiel imposé à l'électrode de -0,5 à 2,5 V.

Nous remarquons un changement dans l'intensité de courant lorsque les deux structures sont en contact avec les vapeurs d'ammoniac. Les structures détectent l'ammoniac même à des faibles concentrations.

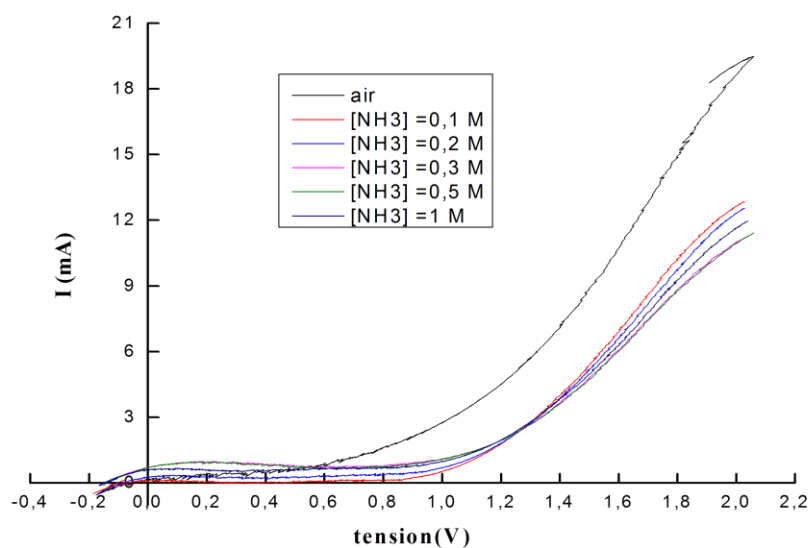


Figure 35 : Caractéristiques I (V) de la structure Si/SiP/PANI dopée avec H₂SO₄ sous air et sous vapeur d'ammoniac

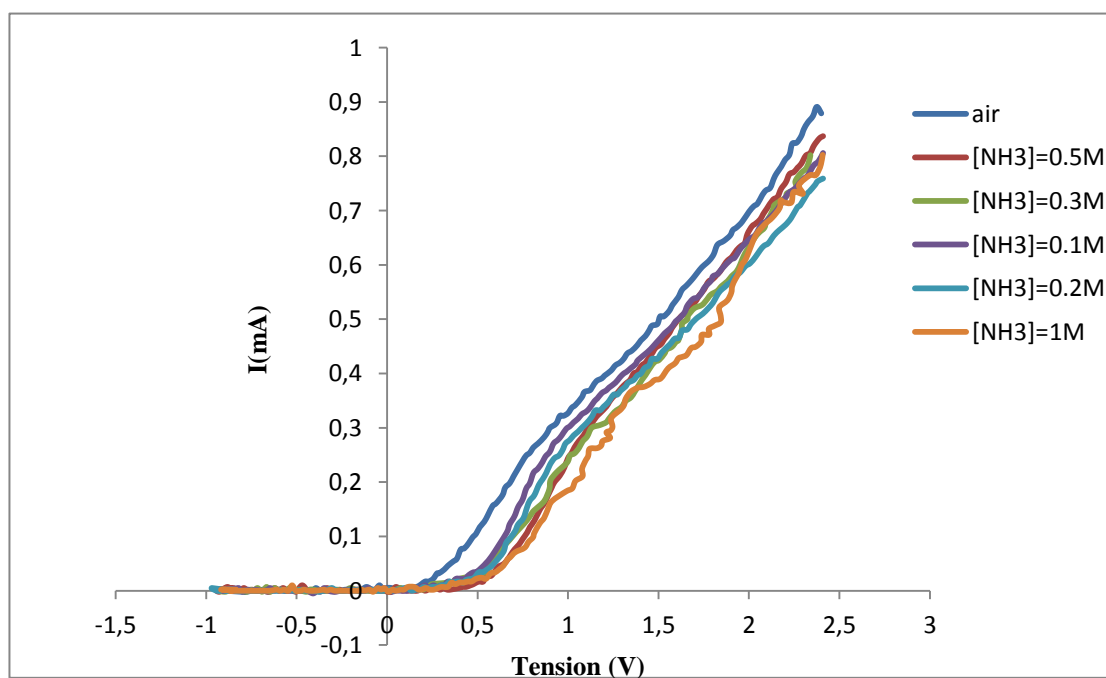


Figure 36 : Caractéristiques I (V) de la structure Si/SiP/PANI dopée avec HCl sous air et sous vapeur d'ammoniac

Une deuxième caractéristique des structures Si/SiP/PANI dopée avec H_2SO_4 et Si/SiP/PANI dopée avec HCl, a été mesurée dans un environnement sous air et sous vapeur d'ammoniac avec un gaz porteur (N_2). Les résultats sont représentés dans les figures ci-dessous:

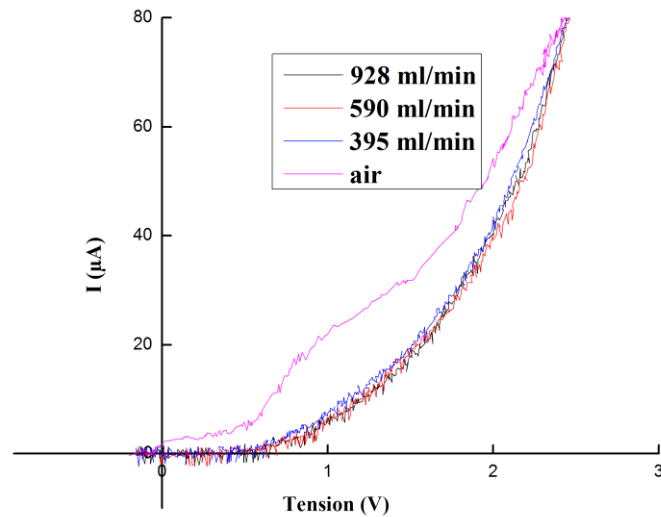


Figure 37 : Caractéristiques I (V) de la structure Si/SiP/PANI dopée H_2SO_4 sous air et sous vapeur d'ammoniac avec un gaz porteur à différents débit.

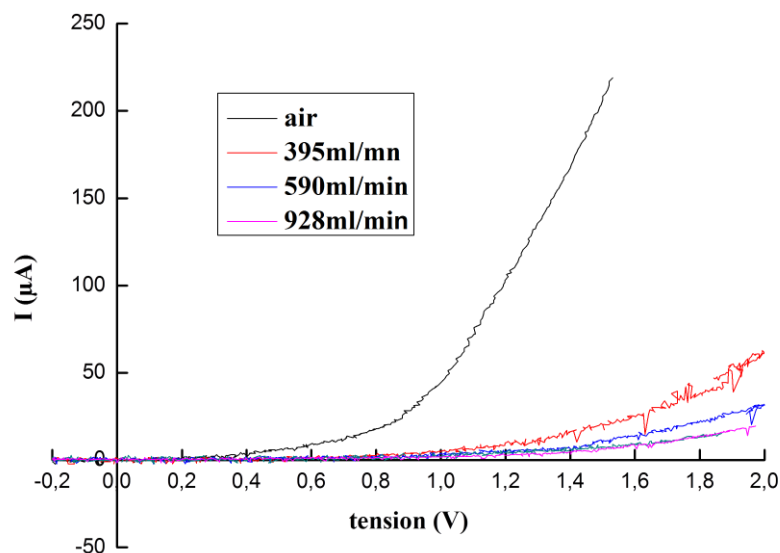
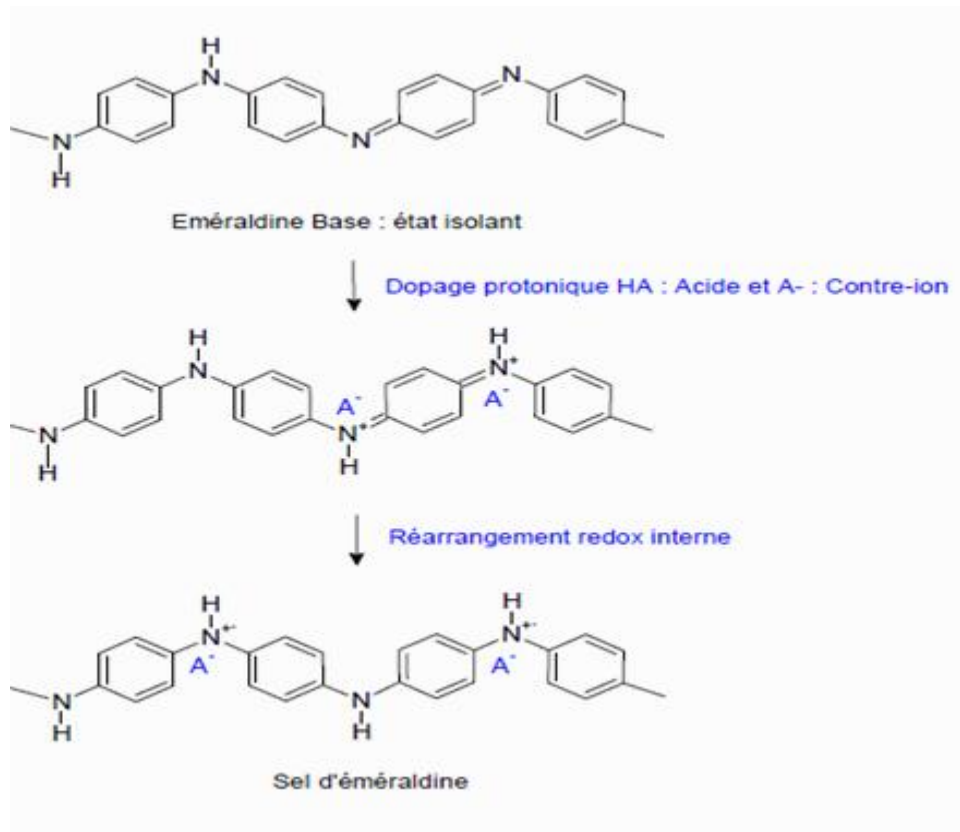


Figure 38 : Caractéristiques I (V) de la structure SiP/PANI dopée avec HCl sous air et sous vapeur d'ammoniac avec un gaz porteur à différents débit.

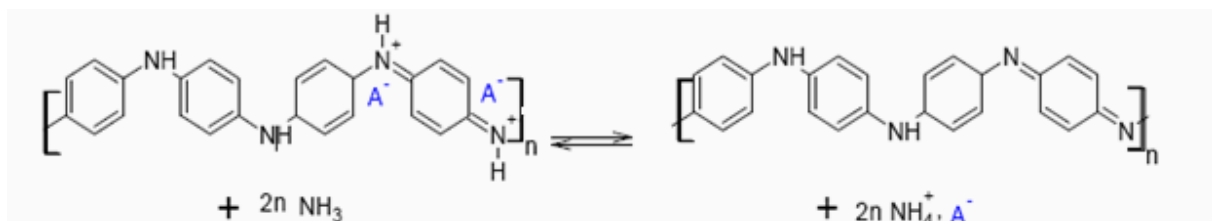
Électrodéposition de la polyaniline sur le silicium poreux. Application à la détection de vapeurs d'ammoniac

- D'après les deux essais effectués sur les capteurs, nous remarquons qu'en présence de l'ammoniac, l'intensité de courant diminue donc la structure devient plus résistive en comparaison avec celle de l'air. L'analyse du comportement des capteurs en présence d'ammoniac présentée dans ce paragraphe s'appuie sur les résultats Kulka *et al.* [35].
- La réaction de protonation de la PANI (Émeraude base) est obtenue grâce à la dissociation en solution d'un acide de type HA (dans notre cas on utilise le H₂SO₄ et HCl) en un proton, H⁺, et en un anion, A⁻.



Le sel d'éméraldine est conducteur contrairement à l'éméraldine base qui est une forme isolante de la PANI.

En présence de l'ammoniac dans l'atmosphère la couche du PANI déposée sur le SiP c'est elle qui réagit selon la réaction réversible suivante :



La réaction est déplacée vers la droite. NH_3 arrache un proton à la PANI pour former l'ion ammonium NH_4^+ qui est énergiquement plus stable. Cet ion reste proche du radical acide A^- (dans notre cas le Cl^- ou bien le HSO_4^-), déjà présent. Cette réaction correspond à la déprotonation de la PANI et donne un polymère isolant qui est l'eméraldine base. La réaction de déprotonation augmente la résistance de la PANI.

II.4.2. Caractérisations électriques de la structure SiP en présence d'ammoniac :

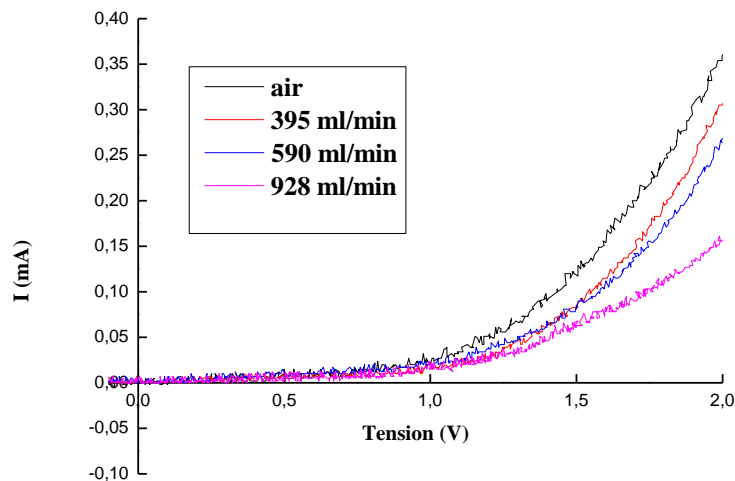


Figure 39: Caractéristiques I (V) de la structure Si/SiP/Au sous air et sous vapeur d'ammoniac avec un gaz porteur à différents débit.

Pour le cas du silicium poreux, nous remarquons qu'en présence d'ammoniac la structure devient plus résistive. Nous pouvons l'expliquer comme étant un phénomène d'adsorption des molécules de NH_3 dans les pores de SiP. L'ammoniac c'est un gaz réducteur (donneur d'électrons) on aura une diminution de la conductivité. C'est pour cela la structure devient résistive.

II.5. Étude des performances de nos capteurs

c) Sensibilité

Nous rappelons que la sensibilité est définie comme étant la variation relative du courant, est définie

$$S = \Delta I / I_0 \text{ avec } \Delta I = | I - I_0 |$$

Avec I_0 et I les courant avant et après contact avec le gaz respectivement.

Nous avons Soumis nos structures aux vapeurs d'ammoniac afin d'évaluer leur sensibilité.

Les figures ci-dessous montrent les sensibilités S en fonction de la tension V obtenus à partir des caractérisations $I(V)$:

La sensibilité des structures sous vapeur d'ammoniac dilué :

Figure 40 : Sensibilité de la structure Si/SiP/PANI dopée HCl pour $[NH_3] = 0,2 M$. Le graphique montre la sensibilité (axe Y, de 0 à 0,7) en fonction de la tension (axe X, de 0 à 2 V). La sensibilité augmente de 0,28 à 0,68 entre 0,1 V et 0,5 V, puis diminue à 0,06 à 1,4 V.

Tension (V)	Sensibilité
0,1	0,28
0,2	0,34
0,3	0,55
0,4	0,63
0,5	0,68
0,7	0,25
1,0	0,08
1,4	0,06

Figure 40 : Sensibilité de la structure Si/SiP/PANI dopée HCl pour $[NH_3] = 0,2 M$

Figure 41 : Sensibilité de la structure Si/SiP/PANI dopée H_2SO_4 pour $[NH_3] = 0,2 M$. Le graphique montre la sensibilité (axe Y, de 0 à 0,45) en fonction de la tension (axe X, de 0 à 2 V). La sensibilité augmente de 0,05 à 0,38 entre 0,1 V et 1,0 V, puis diminue à 0,22 à 1,6 V.

Tension (V)	Sensibilité
0,1	0,05
0,2	0,08
0,3	0,12
0,6	0,33
0,9	0,37
1,0	0,38
1,2	0,35
1,4	0,33
1,6	0,22

Figure 41 : Sensibilité de la structure Si/SiP/PANI dopée H_2SO_4 pour $[NH_3] = 0,2 M$

Le maximum de sensibilité pour la structure Si/SiP/PANI dopée avec HCl au contact de $[NH_3] = 0,2 M$ est enregistré pour une tension de 0,5 V. Alors que le maximum de sensibilité pour la structure Si/SiP/PANI dopée avec H_2SO_4 au contact de $[NH_3] = 0,2 M$ est enregistré dans les environs de 1V. Dans ce cas, nous notons que la sensibilité de la première structure est plus importante $S = 0,68$ alors que pour la structure Si/SiP/PANI dopée avec H_2SO_4 est $S = 0,38$.

Page - 53 -

La sensibilité des structures sous les vapeurs d'ammoniac avec un gaz porteur :

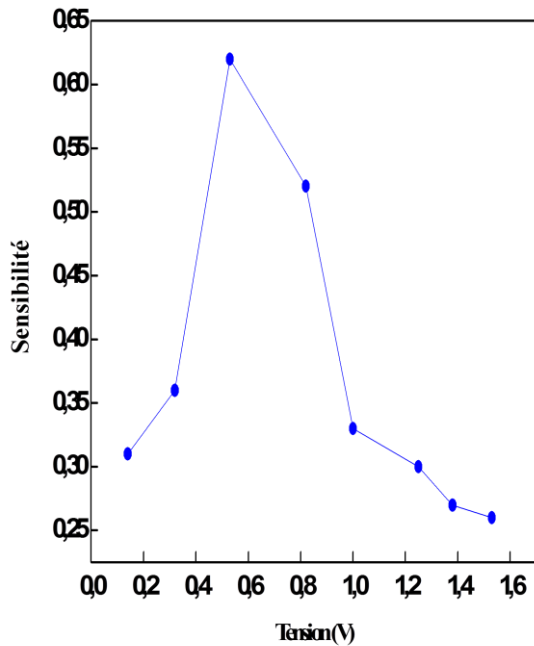


Figure 41 Sensibilité de la structure SiP/PANI dopée avec H₂SO₄ Sous Vapeur d'ammoniac avec un débit de 395 ml/min

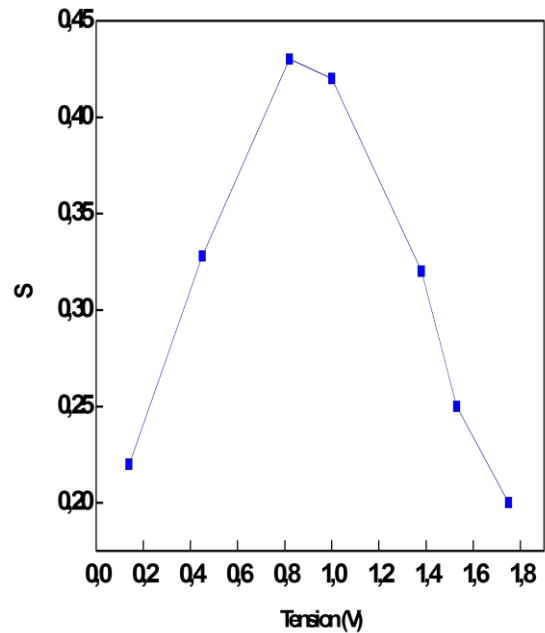


Figure 43 : Sensibilité de la structure Si/SiP/Au Sous vapeur d'ammoniac avec un débit de 395 ml/min

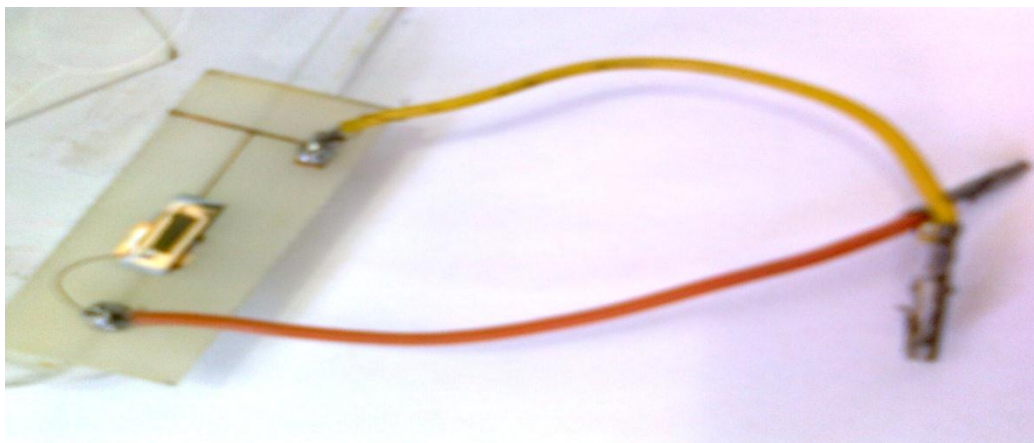


Figure 44 : la Structure SiP/Au utilisé pour la détection.

Le maximum de sensibilité pour la structure Si/SiP/ PANI dopée avec H₂SO₄ lors du contact avec la vapeur de NH₃, est enregistré pour une tension de 0,5 V. Alors que le maximum de sensibilité de la structure Si/SiP/Au lors du contact avec la vapeur de NH₃ (0,2 M) est enregistré dans les environs de 0,82 V.

Dans ce cas aussi, nous notons que la sensibilité de la première structure est plus importante $S = 0,62$ alors que pour la structure Si/SiP/Au est de $S = 0,43$.

d) Le temps de réponse :

Le temps de réponse est défini comme étant le temps nécessaire pour que la réponse du capteur atteigne 90% de son amplitude maximale lorsqu'il est exposé au gaz.

Les temps de réponse des structures sont représentés dans le tableau en dessous

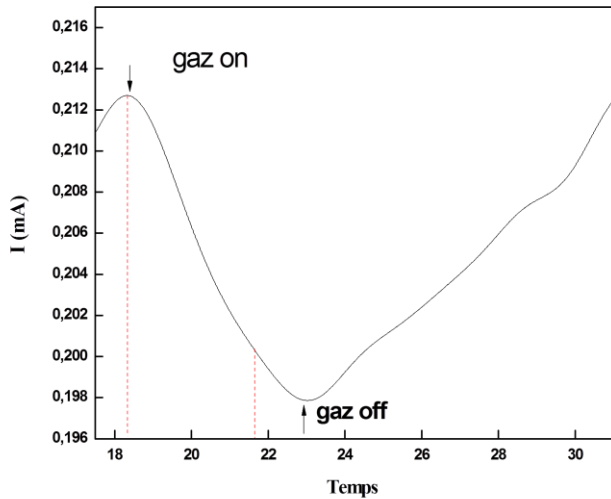


Figure 45 : Caractérisation $I(t)$ de la structure Si/SiP/Au

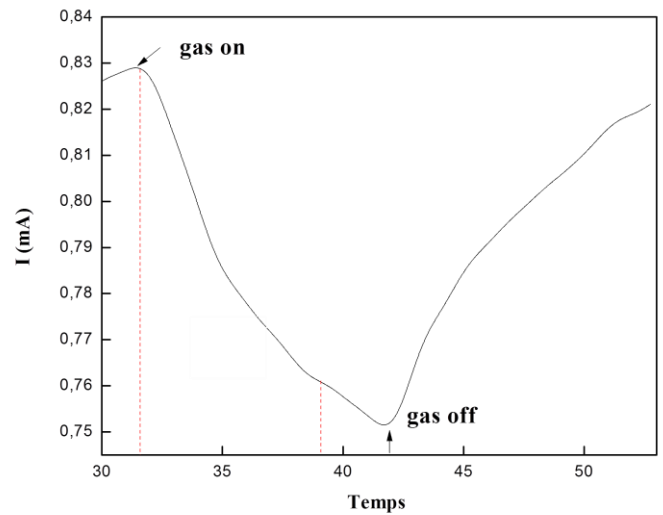


Figure 46 : Caractérisation $I(t)$ de la structure Si/SiP/PANI dopée avec HCl

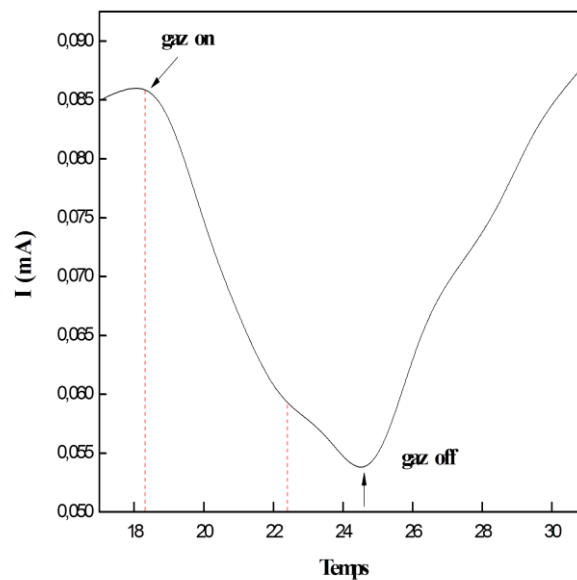


Figure 27 : Caractérisation $I(t)$ de la structure Si/SiP/PANI dopée avec H_2SO_4

Les temps de réponse des structures Si/SiP/Au, Si/SiP/PANI dopée avec HCl et Si/SiP/PANI dopée avec H₂SO₄ sont présentés dans le tableau suivant :

Structures	Temps de réponse
Si/SiP/Au	3min 35sec
Si/SiP/PANI dopée avec HCl	5mi 24sec
Si/SiP/PANI dopé avec H₂SO₄	3min 18sec

Tableau 3 : Temps de réponse

Conclusion:

Les résultats montrent que les structures Si/SiP/PANI dopée avec HCl et Si/SiP/PANI dopée avec H₂SO₄ peuvent être utilisées comme capteur de vapeur d'ammoniac.

Ils sont performants pour de faibles tensions, un maximum de sensibilité, ce qui indique une faible consommation de ces capteurs.

La polyaniline améliore la surface du semi-conducteur, elle assure la continuité de la conduction électrique.

L'avantage majeur de ces hétérostructures est le fait qu'il n'est pas nécessaire de déposer ou d'évaporer un métal sur la surface pour assurer le contact électrique, vu que la PANI est utilisée comme « top contact », ce qui évite les dommages éventuels causés par l'évaporation métallique.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Les capteurs de gaz font l'objet de recherches intenses depuis de nombreuses années. Parmi les différents types de capteurs envisagés, les capteurs à base de semi-conducteurs occupent une place de choix car ils présentent des caractéristiques tout à fait intéressantes (sensibilité élevée, faible coût, petite taille).

Dans ce contexte, le présent travail a été consacré à l'étude et l'élaboration des capteurs dont les structures sont: Si/SiP/PANI dopée avec HCl et Si/SiP/PANI dopée avec H₂SO₄ obtenue par voie électrochimique. Pour ce faire, différentes techniques d'analyses ont été utilisées :

D'abord, l'analyse FTIR a permis de mettre en évidence le dépôt de la PANI sur le silicium poreux ceci a été confirmé par les images MEB.

Pour améliorer l'adhérence de la PANI et la stabiliser sur la couche poreuse nous avons opté pour une oxydation thermique.

Une fois les structures obtenues et leurs conductivités électriques démontrées en utilisant la méthode des quatre pointes, nous avons mené une série de caractérisations électriques courants-tension I(V) et courant-temps I(t) dans des environnements différents et nous avons noté :

Les résultats montrent, que les structures peuvent être utilisées comme détecteurs d'ammoniac. Une grande sensibilité par rapport à la structure Si/SiP/Au mais le problème se pose pour le temps de réponse, on remarque qu'il n'y a pas une grande différence pour le temps de réponse. Cela est dû, au mauvais dépôt de le PANI qui n'a pas bien imprégné dans les pores à cause de leur taille qui sont à l'échelle nanométrique.

Perspective

Dans la perspective de poursuivre et d'enrichir ce travail, il serait intéressant de travailler avec le silicium mésoporeux au lieu du nanoporeux. Dans le but d'améliorer la sensibilité et le temps de réponse de notre capteur.

Références bibliographiques

- [1] Uhlir A., Bell Syst. Tech. J., 1956, Vol 35, 333-347.
- [2] Barla K, Herino R, Bomchil G. J. Appl. Phys., 1986, vol.59, pp. 439-441.
- [3] Canham L. T., Appl. Phys. Lett., 1990, Vol 57, 1046-1048.
- [4] Lehman V. and Gösele U, Appl. Phys. Lett.1991, Vol 58, 856-858.
- [5] R. E. Hummel, A. Morrone, S. Chang. J.Appl. Phys., (1993), 63, 2771- 2789.
- [6] D.Dimova-Malinovska, M. Sendova-Vassileva, N. Tzenov, M. Kamenova.. Thin solid films, (1997), 12, 297-313.
- [7] R. L. Smith, S. D. Collins.. J. Appl. Phys., (1992),71, 79
- [8] P. Kuivalainen, H. Stubb, M. Isotalo, P. Yli-Lahti and C. Holmstrom Phys.Rev.B4 2612(1971).
- [9] M.J.J. Theunissen, J.Electrochem. Soc., 119, 351, (1972).
- [10] A. Halimaoui, edited by J. C. Vial and J. Derrien, ISBN 3-540-58936-8, les éditions de physique - Springer, p 33 (1994).
- [11] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang et A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett. 39, 1098 (1977).
- [12] E.M. Genies, M. Lapkowski et C. Tsintavis, New Journal of Chemistry 12 (1988) p.181-196
- [13] A.G. Green et A.E. Woodhead, CCXLIII. . Part I, Journal of the Chemical Society, Transactions 97 (1910) p.2388-2403
- [14] D. Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard, Analytica Chimica Acta 475 (2003) 1.
- [15] S. Picart, F. Miomandre, V. Launay, Bulletin de l'Union des Physiciens 95 (2001) 581.
- [16] A.A. Syed, M.K. Dinesan, Review Article, Talanta (1991) 38 (8) pp815.
- [17] INRS, Fiche toxicologique N°16 : Ammoniac et solutions aqueuses, (édition 2007)
- [18] Fellah, S., Wehrspohn, R. B., N Gabouze,, Ozanam, F., Chazalviel, J.-N., Journal of Luminescence, V. 80, (1999), 109-113.
- [19] Mohilner, D.M., Adams, R.N., and Argersinger, W.J.,“American Chemical Society,V.84, n°19, 3618-3622,(1962).
- [20] Mateeva, E., Parkhutić, V. P., Diaz Calleja, R., and Martinez-Duart, J. M., Journal of luminescence, V.57, (1993), 175-180.

- [21] Urbach, B., Korbacov, N., Bar-david, Y., Yitzchaik, S., and Sa'ar, A., Physics state solid (c), V.4, n° 6, (2007), 1951-1955.
- [22] Y. H. Seo, K .S. Nahm, H. I. Jeon, E. K. Suk, Y. H. Lee, H. J. Lee. Journal of Korean Physical Society, (1995), 28, 576-577.
- [23] G. Beranger, H. Mazille. Approches scientifiques des surfaces Techniques de l'ingénieur, (2005), M 1425, 1-10. Références
- [24] Salcedo, W. J., Fernandez, F. J. R., Galeazzo, E., Dantas Michel, O. S Brazilian journal of Physics, V.27, (1997), 158-161.
- [25] Chazalviel, J.-N., Ozanam, F..In EMIS Datarev.Ser. 18. (1997).
- [26] Gupta, P., Colvin, V. B., George, S. M.,Physical Review B, “,V.37, n°14,(1988), 8234-8243.
- [27] Dietrich, R., Grobe, J., Feld, H., Journal of Molecular Structures,V.349 (1995), 109-112
- [28] Sreejith, K., Pillai, C. G. S., Applied Surface Science, V.252, n°4, (2006),8399-8403.
- [29] Samadi - Maybodi,A., Atashbozorg,E., Talanta,V.70, n°4, (2006),756-760.
- [30] Tomozawa, M., Hong, J. W., Ryu, S. R., Non-Crystal Solids, V.351, n°12-13, (2005), 1054-1060.
- [31] Beckmann,K. H., Surface Science. V.3, (1965), p.314
- [32] R. Boukherroub, D. D. M. Wayner, G. I. Sproule, D. J. Lockwood, and L. T. Canham., Nano Lett. 1 (2001) 713-717.
- [33] Shacklette, L.W., Wolf, J.F., Gould, S., Baughman, R.H, Chemical Physics, V.88, n°6,(1988), 3955-3961.
- [34] Ping, Z., Nauer, G.E., Neugebauer, H., Theiner, J,Journal of Electro analytical Chemistry,V.420, n°1-2, (1997),301-306
- [35] A.L. Kukla, Y.M. Shirshov, et S.A. Piletsky, Sensors and Actuators B: Chemical 37 (1996) p.135-140

Sommaire

Introduction	2
Partie Théorique	
I. Silicium Poreux	
I.1. Historique.....	4
I.2. Formation du silicium poreux	4
I.2.1. Méthodes de fabrication du silicium poreux	4
I.2.2. Mécanisme de l'attaque chimique par anodisation.....	5
I.2.3. Domaine de formation du silicium poreux.....	6
I.2.4. Différents types de silicium poreux.....	7
I.3. Paramètres de fabrication du silicium poreux.....	8
I.4. Caractéristiques du silicium poreux.....	8
I.4.1. Porosité et épaisseur.....	8
a) Porosité.....	8
b) épaisseur de la couche poreuse.....	9
I.4.2. Surface spécifique.....	9
I.5. Applications du silicium poreux.....	10
II. Polymères conducteurs	
II.1. Historique.....	11
II.2. Polymères conjugués.....	11
II.3. Dopage.....	11
a). Dopage Chimique.....	12
b). Dopage électrochimique.....	12
II.4. La polyaniline.....	13
II.4.1. Historique.....	13
II.4.2. Méthodes de synthèse de la PANI.....	16
a. Synthèse par voie chimique.....	16
b. Synthèse par voie électrochimique.....	16
II.4.3. Mécanisme de polymérisation.....	17
II.4.4. Dopage de la PANI.....	18
II.4.5. Applications de la polyaniline.....	20

III. L'ammoniac et ses capteurs

III.1. L'ammoniac.....	21
III.1.1. Historique.....	21
III.1.2. Domaines d'applications.....	21
III.1.3. Les risques liés à l'utilisation de l'ammoniac.....	21
III.2. Les capteurs d'ammoniac.....	22
III.2.1. Définition d'un capteur.....	22
III.2.2. Performance d'un capteur.....	22
a. Sensibilité.....	22
b. Rapidité-temps de réponse.....	23
c. Sélectivité.....	23
d. stabilité	23
III.2.3. les capteurs d'ammoniac sur le marché.....	23

Partie expérimentale

Chapitre I : Matériels et techniques de caractérisation.....	25
I.1. Produits utilisés.....	26
I.2. Préparation du substrat.....	26
I.2.1. Dégraissage des échantillons.....	26
I.2.2. Anodisation électrochimique.....	27
a. Dispositif de réalisation.....	27
b. Mode opératoire.....	29
I.3. Modification de la surface du SiP.....	29
I.3.1. électropolymérisation de la polyaniline sur le SiP.....	29
I.3.2. électropolymérisation de la polyaniline sur le SiP oxydé.....	31
I.4. Caractérisations.....	31
I.4.1. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier.....	31
I.4.2. Microscope électronique à balayage.....	32
I.4.3. Caractérisation par la méthode des quatre pointes.....	33
I.4.4. Mesure de la porosité par gravimétrie	34
I.5. élaboration et caractérisations électriques du capteur.....	34

Chapitre II : Résultats et discussion	37
II.1.Caractérisation du silicium poreux et silicium poreux oxydé.....	38
II.1.1.Caractérisation par infrarouge (FTIR).....	38
II.1.2. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB).....	40
II.1.3. Détermination de la porosité.....	40
II.2. Électropolymérisation de l'aniline sur silicium poreux.....	41
II.3. Électropolymérisation de l'aniline sur silicium poreux oxydé.....	42
II.3.1. Électropolymérisation de l'aniline (0,5 M) dans HCl (1 M).....	42
II.3.2. Électropolymérisation de l'aniline (0,5 M) dans H ₂ SO ₄ (1 M).....	43
II.3.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	43
II.3.4. Caractérisation par infrarouge (FTIR).....	44
II.3.5. Caractérisation par la méthode des quatre pointes.....	47
II.4.Application des structures Si/SiP/PANI dopée.....	48
II.4.1.Caractérisations électriques des structures Si/SiP/PANI dopée en présence d'ammoniac.....	48
II.4.2.Caractérisations électriques de la structure SiP avec l'ammoniac...	52
II.5 Étude des performances de nos capteurs.....	52
a) Sensibilité	52
b) Temps de réponse.....	55
Conclusion partielle.....	55
Conclusion générale	57
Valorisation des résultats	59
Références bibliographiques	60

Valorisation des résultats

Les résultats obtenus au cours de ce mémoire ont été communiqué dans :

International Symposium on Catalysis and Speciality Chemicals ISCSC 2012
23-26 September 2012, Tlemcen, Algeria

“Electrochemical deposition of polyaniline onto the porous silicon for ammonia sensing”

Mohamed AMRANDI, Nawel CHIBOUB, Kadidja KHALDI, Nouredine GABOUZE,
Saad MOULAY

Conclusion Générale :

Les capteurs de gaz font l'objet de recherches intenses depuis de nombreuses années. Parmi les différents types de capteurs envisagés, les capteurs à base de semi-conducteurs occupent une place de choix car ils présentent des caractéristiques tout à fait intéressantes (sensibilité élevée, faible coût, petite taille).

Dans ce contexte, le présent travail a été consacré à l'étude et l'élaboration des capteurs dont les structures sont: SiP/PANI dopée HCl et SiP/PANI dopée H₂SO₄ obtenue par voie électrochimique. Pour ce faire, différentes techniques d'analyses ont été utilisées :

D'abord, l'analyse FTIR a permis de mettre en évidence le dépôt de la PANI sur le silicium poreux ceci a été confirmé par les images MEB.

Pour améliorer l'adhérence de la PANI et la stabiliser sur la couche poreuse nous avons opté pour une oxydation à l'UV/O₃.

Une fois les structures obtenues et leurs conductivités électriques démontrées en utilisant la méthode des quatre pointes, nous avons mené une série de caractérisations électriques courants-tension I(V) et courant-temps I(t) dans des environnements différents et nous avons noté :

Les résultats montrent, que les structures peuvent être utilisées comme détecteurs d'ammoniac. Une grande sensibilité par rapport à la structure Si/SiP/Au mais le problème se pose pour le temps de réponse, on remarque qu'il n'y a pas une grande différence pour le temps de réponse. Cela est dû, au mauvais dépôt de la PANI qui n'a pas été bien imprégné dans les pores à cause de leur taille qui sont à l'échelle nanométrique.

Perspective :

Dans la perspective de poursuivre et d'enrichir ce travail, il serait intéressant de travailler avec le silicium mésoporeux au lieu du nanoporeux. dans le but d'améliorer la sensibilité et le temps de réponse de notre capteur.