

UNIVERSITE DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Chimie Industrielle

THESE DE DOCTORAT

En Chimie Industrielle

OPTIMISATION DES CONDITIONS D'ELABORATION DU SILICIUM POREUX PAR
VOIE ELECTROCHIMIQUE: APPLICATION A LA CONCEPTION D'UN BIOCAPTEUR

Par

Mouna HECINI

Soutenue le 16 juin 2014 devant le jury composé de:

S. MOULAY	Professeur, Université de Blida 1	Président
A. KADRI	Professeur, Université de M. Mammeri Tizi Ouzzou	Examineur
O. BOURAS	Professeur, Université de Blida	Examineur
A. KHELOUFI	Maitre de recherche-A, CRTSE, Alger	Examineur
Dj. OUADJAOUT	Directeur de recherche, CRTSE., Alger	Examineur
A. KHELIFA	Professeur, Université de Blida 1	Rapporteur

Blida 2014

ملخص

أهمية السطح الكبير للسليسيوم المسامي (S P) يمنحه مفاعلات كيميائية عالية. تشكل أكسيد السليسيوم عبر عدة طرق للأكسدة (حرارية أو كهروكيميائية) بداخل الفجوة المسامية و ذلك من أجل تحسين استقرار السليسيوم المسامي و مميزاته بالخصوص الكيميائية و البنيوية و المرفولوجية البلورية و الضوئية. يهدف هذا العمل من جهة على تشكيل السليسيوم المسامي الذي يتم الحصول عليه عن طريق التفاعل الكهروكيميائي للسليسيوم من النوع P - في وسط حمض الهيدروفلوريك و من جهة أخرى استخدام سطحه الكبير من أجل التوظيف الحيوي . فعل العوامل التجريبية للأكسدة و الكثافة بوجود الأزوت (كثافة التيار, تركيز المحلول , زمن المعالجة و درجة الحرارة , الغاز المؤكسد) على الخواص و نوعية مؤكسد للسليسيوم المسامي هي مدروسة. قابلية التوظيف للسليسيوم المسامي عن طريق السلينة silanisation هو محقق على موضع للسيلنول silanols (Si-OH) و glutaraldehyde المثبت على الأمين من احد اطراف الألهيد برابطة تكافؤية. تم تقييم فعالية السلينة اعتمادا على المسامية، وقت الغمر, وقت الشطف و تركيز (APTES) 3-aminopropyltriéthoxysilane . تم تعيين مميزة العينات عن طريق FTIR, MEB EDS, DRX و عن طريق UV - المرئي. بينت نتائجنا أن الأكسدة تنشئ استقرار و تجديد نشاط السطح المميز للسليسيوم المسامي وذلك بإنشاء مواضع Si-OH و Si-O-Si. أشكال مورفولوجيا ميزو و ماكرو مسامي مستقرة منظمة و متجانسة تم الحصول عليها. أكسدة أولية عند 300° c بوجود O₂ الجاف متبوعة بتكثيف بوجود N₂ عند 500° c تحسن خواص الـ S P و تعطي قابلية للتوظيف بكفاءة جيدة بالسلينة بتطعيم متجانس أحادي الطبقة APTES متبوع بإزدواج ثنائي الوظائف بالـ glutaraldehyde و ذلك من أجل متوسط المسامية مقدر 67%، تركيز APTES 2%، وقت الغمر 20 دقيقة و وقت الشطف 15 دقيقة.)

كلمات السر

السليسيوم المسامي، أكسدة، المورفولوجيا، قابلية للتوظيف الكيميائية، السلينة، اللواقظ الحيوية

ABSTRACT

The large specific surface area of porous silicon (PS) gives it a high degree of chemical surface reactivity. Formation of silicon oxide (silica, SiO₂), via different oxidation methods (thermal or electrochemical) within the porous matrix turns out to be an additional factor of PS stability and an improvement of its chemical, structural, morphological, crystalline and optical properties. The aim of this work was to perform, porous structures of SP by electrochemical dissolution of the monocrystalline silicon in a hydrofluoric acid medium. And the use of its large specific surface to ensure a bio-functionalizing. Oxidation and densification effects on mesoporous silicon layers properties were investigated. The influence of operating parameters (current density, electrolyte concentration, treatment time, temperature, oxidizing gas) on PS morphology and oxide quality was assessed. The functionalization of the PS by silanization was carried out on Si-OH and glutaraldehyde was attached to amine groups by one of its ends aldehyde, by covalent bonds. The silanization efficiency was evaluated according to the porosity, APTES concentration, immersion time and rinsing time. Sample characterization was performed using FTIR, SEM, EDS, XRD and UV-Visible spectrophotometry. Our results showed that oxidation provides stabilization and chemical modification of SP specific surface by creation of SiOH and SiOSi sites. Homogeneous, stable and self-organized meso and macroporous morphologies are performed. Densification under N₂ at 500°C, increases the Si-OH active sites and promotes grafting homogeneous monolayer APTES and covalent coupling of glutaraldehyde, for a porosity of 67%, a concentration of 2% APTES, an immersion time of 20 minutes and a rinse time of 15 minutes.

Keywords: Porous Silicon, oxidation, morphology, chemical functionalization, silanization biosensor.

RESUME

L'importante surface spécifique du silicium poreux (SP) lui confère une forte réactivité chimique. La formation d'oxyde de silicium (SiO_2), par différentes méthodes d'oxydation (thermique ou électrochimique) constitue un levier supplémentaire achevant la stabilité du SP et de leurs propriétés notamment chimique, structurale, morphologique, cristalline et optique. L'objectif de ce travail consiste à réaliser des structures poreuses stables de SP par dissolution électrochimique du silicium monocristallin dans un milieu fluorhydrique ainsi, de mettre en faveur sa grande surface spécifique pour une bio-fonctionnalisation. L'effet de l'oxydation et de la densification sur des couches de SP ont été étudiés. L'influence des paramètres opératoires (densité de courant, concentration de l'électrolyte, temps de traitement, température, gaz oxydant) sur la morphologie et la qualité d'oxyde du SP a été évaluée. La fonctionnalisation du SP par silanisation a été réalisée sur des sites actifs (Si-OH) par greffage d'APTES suivi d'un couplage covalent de glutaraldehyde. L'efficacité de la silanisation a été évaluée en fonction de la porosité, la concentration d'APTES, le temps d'immersion et le temps de rinçage. La caractérisation des échantillons a été accomplie par FTIR, MEB EDS, DRX et par UV-Visible. Nos résultats montrent que l'oxydation provoque une stabilisation et une modification chimique de la surface spécifique du SP par la création de sites SiOH et SiOSi. Des morphologies stables méso et macroporeuses homogènes auto-organisées sont effectuées. Une densification sous N_2 à 500°C , augmente les sites Si-OH et favorise un greffage homogène d'APTES en monocouche et un couplage covalent de glutaraldehyde. Et cela, pour une porosité moyenne de 67%, une concentration d'APTES de 2 %, un temps d'immersion de 20 minutes et un temps de rinçage de 15 minutes.

Mots clés: silicium poreux, oxydation, morphologie, fonctionnalisation chimique, silanisation, biocapteur

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé en collaboration entre le centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique (CRTSE) et le laboratoire d'électrochimie-corrosion de l'université Saad Dahlab de Blida.

Je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse Mr A. KHELIFA pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail doctoral au sein de son laboratoire, sa disponibilité, sa patience pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'il a consacré à diriger cette recherche sans limite. Il a toujours été là pour répondre à mes questions les plus élémentaires, la valeur et la quantité de connaissances qu'il a su me transmettre, sont inestimables.

Mes remerciements sincères vont également à Monsieur S. Moulay Professeur à l'USD de Blida de m'avoir fait l'honneur de présider la thèse ainsi que Messieurs : O. Bouras, Professeur à l'USD de Blida, A. Kadri, Professeur l'UMM Tizi Ouzzou, D. Ouadjaout, Directeur de recherche au CRTSE et A. Kheloufi, Maître de recherche-A au CRTSE d'avoir accepté de consacrer leur temps et leurs compétences à la lecture de ce manuscrit.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur L. Haji Responsable du groupe Matériaux Nanostructurés et Photoniques de l'UMR FOTON de Lannion - Université de Rennes 1 pour son soutien.

Je tiens à remercier également Monsieur Sahel Djahid, Ingénieur au centre nucléaire d'Alger (CRNA) pour son aide précieuse concernant la caractérisation MEB.

Je remercie également les responsables du laboratoire milieu ionisé et laser du centre de recherche du développement des technologies avancées (CDTA) pour leurs aides concernant les caractérisations EDS et DRX. Sans leur collaboration je n'aurais jamais pu présenter convenablement ces résultats. Un remerciement tout spécial va également à Mme Y. Belaroussi pour sa spontanéité et la facilité de son contact qui m'ont été d'un grand profit.

Pendant ma thèse j'ai eu plusieurs fois recours à des mesures FTIR et UV-Visible donc je tiens à remercier les responsables, Mme C. Yaddadene, Melle Beljillali et Mr H. Menari du CRTSE pour leurs aides.

J'adresse mes remerciements à mon chef de division, mon chef d'équipe et à tous mes collègues chercheurs et personnels de soutien du CRTSE site-El-Harrach ainsi que mes collègues du laboratoire d'électrochimie-corrosion de l'USD Blida.

Pour le meilleur, c'est surtout une profonde pensée pour ma sœur décédée, et qui aurait été fière de moi. Merci également à mon père, ma mère, mes deux sœurs, mes deux frères, en particulier M^{ed} Faiz pour tout ce qu'ils ont pu m'apporter pour franchir les obstacles les plus difficiles.

La thèse a parfois été un moment difficile pour mes proches. Elle est très preneuse de temps ! Et j'avoue ne pas leur avoir consacré le temps qu'ils méritent.

Enfin, il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
INTRODUCTION	16
1. SILICIUM POREUX : ETAT DE L'ART	
1.1. Historique	20
1.2. Léger aperçu sur le silicium	20
1.3. Interface semi-conducteur/électrolyte	22
1.4. Le silicium poreux	23
1.5. Propriétés du silicium poreux	40
1.6. Application du SP	60
2. OXYDATION ET FONCTIONNALISATION DU SP	
2.1. Oxydation	65
2.2. Fonctionnalisation	68
2.3. Techniques d'immobilisation des biorécepteurs	76
3. CONDITIONS OPERATOIRES ET METHODOLOGIE	
3.1. Substrat et montage	86
3.2. Produits chimiques, réactifs et solutions utilisés.....	88
3.3. Méthodologie	90
3.4. Techniques de caractérisation	93
4. ETUDE DE L'INTERFACE SILICIUM/ELECTROLYTE	
4.1. Caractérisation potentiodynamique de l'interface Si-p/HF-H ₂ O	96
4.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique	102
4.3. Modélisation par circuit équivalent	107
5. SILICIUM POREUX : FORMATION ET CARACTERISATION	
5.1. Composition chimique de la surface du SP	114
5.2. Caractérisation par DRX	121
5.3. Influence des conditions opératoires	122
5.4. Caractérisation morphologique	125
6. TECHNIQUES D'OXYDATION DU SP ET CARACTERISATION	
6.1. Oxydation du SP	137
6.2. Analyse comparative	143
6.3. Pré-oxydation	145
6.4. Caractérisation des couches poreuses oxydées	146
6.5. Densification des couches poreuses oxydées	159

7. MISE EN ŒUVRE DU PROCEDE DE FONCTIONNALISATION DU SILICIUM POREUX

7.1. Fonctionnalisation par silanisation	164
7.2. Couplage covalent de glutaraldehyde	173

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVE.....	179
--	-----

APPENDICE

- A. Liste des symboles
- B. Publications & communications

REFERENCES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1.	Maille élémentaire du réseau cristallin du silicium, chaque atome de silicium lié à quatre autres atomes de silicium dans un environnement de coordination tétraédrique	21
Figure 1.2.	Diagramme énergétique de l'interface semi-conducteur/électrolyte de type p et n. B.C. : bande de conduction, B.V. : bande de valence	22
Figure 1.3.	Vues en clivage d'une surface de SP obtenu par différentes méthodes de gravure, a) stain-etching, b) spark-etching et c) par anodisation électrochimique	25
Figure 1.4.	Différents schémas de cellules d'anodisation électrochimique (a) contact face arrière (b) double contact	26
Figure 1.5.	Mécanisme de dissolution du silicium selon Lehmann et Gosele (étape 1,2, 3 4 et 5)	27
Figure 1.6.	(a) Nucléation fractale des pores sur la surface du silicium et (b) représentation d'une couche poreuse	29
Figure 1.7.	Etat de surface d'un échantillon élaboré avec moins de 30% d'éthanol	32
Figure 1.8.	Images MEB de la surface de silicium macroporeux réalisée sur un substrat : a) type n orienté (100) ; b) type n orienté (111)	36
Figure 1.9.	Dépendance de l'orientation de macropores réalisés dans un silicium type n illuminé en face arrière la surface est orientée (100) pour a) (101) pour b) (322) pour c) et (111) pour d)	37
Figure.1.10.	Micrographie TEM de quatre échantillons de SP : type p (a), type n (b), type p ⁺ (c), type n ⁺ (d) anodisé à (49% en HF et i= 10 mA/cm ²)	39
Figure.1.11.	Micrographie MEB des principales structures poreuses : pores continus non ramifiés de forme cylindrique (a), pores continus non ramifiés de forme géométrique irrégulière (b), pores ramifiés (c) et des pores discontinus de forme aléatoire (d)	42
Figure 1.12.	Différentes structures du SP	44
Figure 1.13.	Micrographie MEB d'une couche de silicium nanoporeux (a) vue en surface et (b) représentation structurale	46

Figure 1.14.	Micrographie MEB du silicium mésoporeux de type p+ (a) vues en surface, (b) et (c) représentation structurale	47
Figure 1.15.	Micrographie MEB du silicium macroporeux (a) vues en surface, (b) représentation structurale	48
Figure 1.16.	Comparaison de la taille de différentes entités biologiques avec les différentes morphologies du SP	50
Figure 1.17.	Etat de surface du silicium macroporeux	51
Figure 1.18.	Variation de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux porosités initiales différentes, 51% et 65%	52
Figure 1.19.	Exemples de structures fibrées exploitants l'interférométrie de Fabry-Pérot pour la biodétection	56
Figure 1.20.	(a) Propagation de la lumière dans des couches simples de SP (b) réponse spectrale d'une monocouche de SP	57
Figure 1.21.	(a) Image MEB d'une coupe transversale d'une microcavité en SP. (b) structure constituée d'une couche centrale : la cavité séparant deux miroirs de Bragg réalisés par l'alternance de couches de différentes porosités p_1 et p_2 et épaisseur de la cavité e_1 et e_2	59
Figure 1.22.	Spectre théorique de réflectivité d'une microcavité	60
Figure 2.1.	Schéma d'oxydation thermique du SP en fonction de la température	66
Figure 2.2.	Schéma de la réaction d'oxydation du SP par l'ozone	68
Figure 2.3.	Organigramme de chimie de surface montrant les principales voies de fonctionnalisation du SP	69
Figure 2.4.	Réaction d'hydrosilylation du SP avec un alcène	69
Figure 2.5.	Schéma représentatif de la modification de la surface interne de SP (a) oxydation (SPO) (b) silanisation	70
Figure 2.6.	Pont Si-O-Si (a) et groupe Si-OH (b), présents sur les surfaces de silice(c) Schéma d'une réaction de silanisation entre les Si-OH et les organosilane tri- fonctionnel	71
Figure 2.7.	Schéma d'un silane avec $X=Cl, OC_xH_{2x-1}, etc.,$ et $R=COOH, NH_2, CH_3$	71
Figure 2.8.	Principe de greffage d'un silane sur une surface d'OSP	72

Figure 2.9.	Mécanisme réactionnel de la silanisation avec l'alkoxysilanes	72
Figure 2.10.	Réaction de silanisation d'OSP avec l'APTES	73
Figure 2.11.	Agents de silanisation majeurs dans l'immobilisation des biorécepteurs	73
Figure 2.12.	Schémas des couches de silane formées à la surface d'une couche de silice poreuse correspondant à des concentrations de MPTS de $5.10^{-3}M$ (a), $2.10^{-2}M$ (b) et $4.10^{-2}M$ (c)	75
Figure 2.13.	Structure de couche réalisées par silanisation :a) dans des conditions anhydres : couche monomérique, b) en présence d'eau dans le mélange réactionnel : couche polymérisée	75
Figure 2.14.	Mécanisme d'immobilisation des biorécepteurs	77
Figure 2.15.	Schéma représentatif de la modification de la surface silanisée (c) couplage et (d) greffage biomolécules	80
Figure 2.16.	Exemples d'agents de couplage (a. glutaraldéhyde, b. 1,4-phénylendiisothiocyanate, c. bis-imidate et d. N-hydroxy-succinimide ester), (e. Sulfosuccinimidyl 4-(N-maleimidomethyl) cyclohexane-1-carboxylate, f. N-(γ -maleimidobutyryloxy) succinimide ester et g. acide N-hydroxysuccinimidyl-4-azidobenzoïque) (f. les dendrimers)	82
Figure 3.1.	Plaquette du silicium monocristallin de type CZ polie une face	86
Figure 3.2.	Schéma de principe du montage électrochimique à trois électrodes	87
Figure 3.3.	Schéma de principe du montage électrochimique à deux électrodes	88
Figure 3.4.	Principe de fonctionnement d'un four d'oxydation thermique	92
Figure 4.1.	Caractéristiques courant-tension I(E) du Si-p (100) résistivité (0,5-2,5) Ωcm^2 , HF-eau (5%), T= 25°C, à l'obscurité	96
Figure 4.2.	Micrographie MEB illustrant les régimes de dissolution du silicium : porosification, transition et électropolissage	100
Figure 4.3.	Comportement I(E) du Si-p/HF-eau en fonction de la concentration en HF(a) 2M, (b) 3M et (c) 5M, T= 25°C	101

Figure 4.4.	Diagrammes de Nyquist de l'interface Si-p / HF-eau à différents potentiels cathodiques (-0,7, -0,5, -0,3V/ECS), T=25°C à l'obscurité	103
Figure 4.5.	Diagrammes de Nyquist de l'interface Si-p/ HF-eau à différents potentiels anodiques (0,1, 0,2 et 0,3 V/ECS), T=25°C à l'obscurité	104
Figure 4.6.	Diagrammes de Nyquist de l'interface Si-p/HF-eau à 0,4 et 0,5V/ECS, T=25°C à l'obscurité	106
Figure 4.7.	Interface Si-p/HF : (a) distribution de charge; (b) présence d'une couche isolante	107
Figure 4.8.	Modèle de circuit équivalent en polarisation anodique : Rs : résistance de l'électrolyte; Rtc : résistance de transfert de charge, Cdl (CPE) : la capacité de la double couche, L : inductance	109
Figure 4.9.	Modèle de circuit équivalent en polarisation cathodique : Rs : résistance de l'électrolyte, Rtc : résistance de transfert de charge, Cdl (CPE), la capacité de double couche	110
Figure 5.1.	Spectre FTIR du silicium monocristallin type-p non traité de résistivité (0,5-2,5) Ωcm et d'orientation cristalline (100)	114
Figure 5.2.	Surface du SP fraîchement anodisée recouverte de liaisons Si-Hx	115
Figure 5.3.	Spectres FTIR des différents échantillons de SP anodisés à différentes densités de courant (5, 10, 15, 30, 40 mA/cm ²), HF/éthanol (24%vHF), T= 25°C, t=5min/agrandissement de la zone des liaisons Si-Hx	115
Figure 5.4.	Représentation du spectre FTIR dans la gamme [450-1200 cm ⁻¹] d'un échantillon préparé à 15 mA/cm ² , HF/éthanol (24%vHF), t= 5min, T= 25°C	117
Figure 5.5.	Vieillissement du SP à l'air pendant 7, 24 et 48h d'exposition	118
Figure 5.6.	Spectres EDS de SP fraîchement anodisés : (a)10mA/cm ² et (b) 15mA/cm ² et (c) 20mA/cm ² , HF/éthanol (24%vHF), t=5min, T= 25°C	120
Figure 5.7.	Spectre DRX du SP avant et après anodisation d'un échantillon anodisé à 15mA/cm ² , HF/éthanol (24%v), t=5min, T=25°C	121

Figure 5.8.	Variation de la porosité en fonction de la densité de courant pour un échantillon anodisé à 15mA/cm ² , HF/éthanol [(24%vHF) et (36%vHF)], t=5min, T=25°C	122
Figure 5.9.	Variation de la Porosité en fonction de la concentration pour un échantillon anodisé à 15mA/cm ² HF/éthanol [(16 %v, 24%v, 32%v, 36% v)], t= 5min, T= 25°C	123
Figure 5.10.	Epaisseur de la couche poreuse en fonction de la durée d'anodisation pour un échantillon anodisé à 15mA/cm ² , HF/éthanol (24%vHF) t=5min, T=25°C	124
Figure 5.11.	Image MEB du SP ((a) 10, (b) 15, (c) 20mA/cm ²) pendant 5min (d) 20mA/cm ² pendant 30min, HF/éthanol (24%vHF), T=25°C	126
Figure 5.12.	Vu en clivage de la surface poreuse du SP, ((a)10, (b) 15 (c) 20 et (d) 30 mA/cm ²) pendant 30min, HF/éthanol (24%v), T=25°C/plus une représentation schématique d'un pore avec ses branches	127
Figure 5.13.	Image MEB du silicium anodisé (a) 30mA/cm ² , HF/éthanol (24%HFv) t= 5min, T= 25°C, porosité 74%	128
Figure 5.14.	Micrographie MEB du silicium anodisé à 40mA/cm ² pendant 5min avec différents agrandissements	132
Figure 5.15.	Micrographie MEB du SP obtenu à 50mA/cm ² HF : éthanol (24%HFv), t=5 min, T= 25°C avec deux agrandissements	132
Figure 5.16.	Micrographie MEB obtenue avec une densité de courant de 65mA/cm ² HF/éthanol (24%HFv), t=5min, T= 25°C	133
Figure 5.17.	Evolution de la taille des pores en fonction de la densité de courant HF/éthanol (24%vHF), t = 5min, T=25°C	133
Figure 6.1.	Evolution de la tension en fonction du temps d'oxydation anodique d'un échantillon du SP anodisé à 15mA/cm ² pendant 5min dans une solution de H ₂ SO ₄ (0,2M) à 5 mA/cm ² , T=25°C, Sa =0.25cm ² , Sc= 1cm ²	138
Figure 6.2.	Spectre FTIR de deux échantillons du SP anodisés à 15mA/cm ² pendant 5min et oxydés à (1 et 5 mA/cm ²), H ₂ SO ₄ (0,2M), T=25°C	139
Figure 6.3.	Spectres FTIR d'un échantillon du SP anodisé à 15mA/cm ² pendant 5min et oxydé par voie thermique humide à différentes température d'oxydation pendant 60min	140
Figure 6.4.	Spectres FTIR du SP oxydé à 200°C sous air en fonction de la durée d'oxydation, agrandissement de la zone SiHx et OxSiH	141

Figure 6.5.	Spectres FTIR du SP oxydé à 200°C sous air en fonction de la durée d'oxydation/ Agrandissement de la zone des sites Si-OH (libre et liés)	141
Figure 6.6.	Spectre FTIR du SP oxydé thermiquement sous O ₂ sec en fonction de la température (300, 400 et 500°C) pendant 1h	143
Figure 6.7.	Protocole d'oxydation thermique sèche du SP proposé	146
Figure 6.8.	Spectre EDS de SP oxydé par voie électrochimique (a) 1mA/cm ² et (b) 5mA/cm ² , H ₂ SO ₄ (0,2M), T=25°C	146
Figure 6.9.	Spectre EDS des échantillons de SP oxydés par voie thermique sous O ₂ sec : (a) 500°C 1 h, (b) 500°C 2h et (c) 700°C 1h, T=25°C	147
Figure 6.10.	Fraction oxydée en fonction de la durée d'oxydation pour un échantillon anodisé à 15mA/cm ² pendant 5min ensuite oxydé thermiquement sous O ₂ sec à 300 °C et 500°C	148
Figure 6.11.	Fraction oxydée en fonction de la température d'oxydation sous O ₂ sec pour des échantillons anodisés à 10 et 30mA/cm ² , porosité (39%,75%)	149
Figure 6.12.	Spectre de réflectance totale du silicium type-p (100), résistivité (0,5-2,5) Ωcm avant et après anodisation	150
Figure 6.13.	Spectres de réflectance d'une couche de SP (15mA/cm ² pendant 5min) après oxydation sous O ₂ sec à 500°C, S _{anode} =1cm ²	151
Figure 6.14.	Spectres de réflectance d'une couche de SP après anodisation (15mA/cm ² pendant 5min) et après oxydation à 700°C sous O ₂ sec, S _{anode} =1cm ²	152
Figure 6.15.	Spectre DRX du SP avant et après oxydation d'un échantillon anodisé à 15mA/cm ² et oxydé voie électrochimique à 5mA/cm ²	154
Figure 6.16.	Spectre DRX d'OSP en fonction de la température d'oxydation 100, 200, 300, 400, 500 et 700°C sous O ₂ sec	156
Figure 6.17.	Représentation schématique du changement de la structure colonnaire de SP mésoporeux : (a) non oxydé, (b) oxydée	157
Figure 6.18.	Micrographie MEB d'échantillons anodisés ((a)15 b) 20 et c) 30mA/cm ²) pendant 5min ensuite, pré-oxydé à 300°C puis oxydé à 500°C pendant1h	158

Figure 6.19.	Protocol de densification d'OSP sous N ₂	159
Figure 6.20.	Schéma montrant le mécanisme de réactivité de la surface du SP (SP ₀ , SP ₁ , SP ₂ et SP ₃)	161
Figure 6.21.	Spectre FTIR du SP (20mA/cm ² , 5min) oxydé à 300°C puis densifié sous N ₂ à 500°C et 700°C	161
Figure 7.1.	Schéma des différentes étapes de fonctionnalisation de la surface du SP	164
Figure 7.2.	Réaction de silanisation par immersion dans une solution (APTES + Toluène)	166
Figure 7.3.	Spectres FTIR agrandissement de la zone spectrale [1300-1900cm ⁻¹] après silanisation (2%APTES), temps d'immersion=20min, temps de rinçage =15min	168
Figure 7.4.	Spectre FTIR après silanisation : agrandissement de la zone spectrale [2800 3000 cm ⁻¹] (2%APTES), temps d'immersion=20min, temps de rinçage =15min	168
Figure 7.5.	Spectres de réflectance d'une couche de silice poreuse silanisée à différents temps d'immersion. S _{anode} = 1cm ² (2% APTES), t _{rinçage} =15min	170
Figure 7.6.	Spectres de réflectance d'une couche de silice poreuse silanisée avec différents temps de rinçage. S _{anode} =1cm ² , (2% APTES), t _{immersion} =20min	171
Figure 7.7.	Spectres FTIR des couches de silice poreuse silanisées à différentes concentrations d'APTES (2, 4, 8 et 12%), agrandissement de la zone des CHx (3000-2800 cm ⁻¹)	172
Figure 7.8.	Spectres de réflectance d'une couche de silice poreuse silanisée à différentes concentrations (2, 4, 8 et 12%), S _a =1 cm ²	173
Figure 7.9.	Réaction de fixation de l'agent de couplage glutaraldéhyde	174
Figure 7.10.	Spectres FTIR en transmission entre (1300 – 1900cm ⁻¹) d'une couche de SP après : a) oxydation, b) silanisation (APTES), c) couplage (glutaraldéhyde)	175
Figure 7.11.	Spectres FTIR en transmission entre (2400-4000cm ⁻¹) d'une couche de SP après a) oxydation, b) silanisation (APTES) et c) couplage (glutaraldéhyde)	176
Figure 7.12.	Spectres de réflectance d'une couche de SP après : silanisation (APTES), et couplage (glutaraldéhyde), S _a =1cm ²	177
Figure 7.13.	Surface de la silice poreuse fonctionnalisée	177

Tableau 1.1.	Les différentes classes du SP selon la taille des pores	46
Tableau 1.2.	Biocapteurs commercialisé	61
Tableau 2.1.	Exemples d'agents de couplage bifonctionnels	81
Tableau 3.1.	Concentrations des solutions éthanoïques d'HF	91
Tableau 4.1.	Valeurs de composants R_{tc} , CPE, R, CPE, et L obtenues en polarisation négative et positive	111
Tableau 6.1.	Conditions d'oxydation et de densification	159
Tableau 7.1.	Tableau récapitulatif des paramètres d'anodisation électrochimiques de deux couches poreuses	167

INTRODUCTION

Le silicium poreux (SP) est un matériau cristallin obtenu par structuration des pores dans un substrat monocristallin. Sa surface spécifique importante et sa forte réactivité en font un excellent candidat pour différentes applications : photoluminescence (PL) [1], imagerie médicale [2], dispositifs photovoltaïques [3], dispositifs optiques [4,5] et technologie chimique (capteurs de gaz ou biocapteurs) [6].

Cependant, le SP est un matériau peu stable qu'il convient de lui faire subir une opération de passivation lui conférant une stabilité satisfaisante afin qu'il puisse résister aux protocoles de prétraitement, de fonctionnalisation, de silanisation, d'activation et/ou de greffage.

En effet, la surface du SP anodisée, fraîchement préparée, offre des terminaisons de liaisons (Si-H) qui, selon Grösman *et al.* [7] et Jarvis *et al.* [8], la pourvoient d'un caractère hydrophobe. Ces surfaces ne présentent aucune résistance à l'air ambiant et aux milieux alcalins de traitement. Le contact de la surface avec l'air provoque ainsi une oxydation aléatoire et non contrôlée qui affecte fortement la stabilité des couches par la formation d'un oxyde superficiel (SiOSi) de structure imparfaite.

Afin de stabiliser les couches superficielles du SP et améliorer leurs propriétés (structurale, morphologique, cristalline et optique), une oxydation renforcée s'avère nécessaire. Les deux principales méthodes d'oxydation sont : la méthode électrochimique et la méthode thermique, humide ou sèche. Elles permettent de former de la silice poreuse (SPO), riche en sites actifs de type siloxane (SiOSi) et silanol (SiOH) qui sont, par ailleurs, nécessaires à la silanisation et la réactivité de la surface poreuse. En effet, cette dernière a été exploitée par Imai [9] qui est le premier à avoir procédé à une opération d'oxydation en vue de réaliser des couches diélectriques isolantes, étant à la base du procédé FIPOS (Full isolation by porous oxidized silicon).

Disposant d'une structure à indice de réfraction modulable, et une compatibilité avec les milieux biologiques, le SP est considéré comme un composant de choix pour une transduction optique dans un dispositif de biodétection directe [10,11]. La transduction consiste à la transformation du phénomène biochimique résultant de l'interaction entre la sonde et l'analyte en un signal mesurable, cette transduction nécessite la préparation préalable de la surface interne du SP par des procédés chimiques de bio-fonctionnalisation. Cette application a engendré l'intégration de plusieurs techniques de détection optique, mais celle basée sur l'interféromètre de Fabry-Perot [12,13] est la plus répandue. Son principe est basé sur le décalage des franges d'interférences constructives et destructives indiquant une variation de l'indice de réfraction et de l'indice optique sur les interactions moléculaires des espèces en solution avec les molécules organiques et les biorécepteurs immobilisés à l'intérieur des pores [13].

En effet, il s'agit dans ce travail d'étudier, dans un premier temps, la mise au point d'un protocole expérimental permettant une maîtrise et un contrôle appropriés de la stabilité de la surface spécifique du SP par la formation de la silice poreuse (SP / SP -SiO₂) et l'amélioration des propriétés structurales, morphologiques, optiques et cristallines. Une étude comparative des deux types d'oxydation, thermique et électrochimique, en fonction des conditions opératoires et des différents paramètres d'anodisation, d'oxydation et de densification ainsi que les conditions de fonctionnalisation par silanisation a été réalisée. Il s'agit de suivre la taille des pores, la porosité et la qualité de l'oxyde formé en fonction de la température, la nature du gaz oxydant, la durée, la densité de courant, la concentration de l'électrolyte.

En outre, dans un deuxième temps, nous avons mis en œuvre un protocole de fonctionnalisation de la surface active du SP. L'approche que nous avons proposée consiste en l'immobilisation du premier revêtement organique sur la surface des pores des échantillons de SP préalablement oxydés par silanisation. Cela consiste en un greffage des groupements amines tels que le 3-aminopropyl triéthoxysilane (APTES) et leur répartition homogène par liaisons covalentes sur toute la surface interne d'OSP. La silanisation est suivie par la fixation d'une deuxième molécule (le glutaraldéhyde). Cette dernière joue le rôle d'un agent de

couplage bifonctionnel servant à la fixation des groupements amines par l'une de ses extrémités aldéhydes, et l'autre extrémité permettra dans un deuxième temps la fixation du biorécepteur.

Les caractéristiques structurales, morphologiques, cristallines et de réflectivité optique définissant la qualité du SP et d'OSP ont été déterminées par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), microscope électronique à balayage (MEB), spectrométrie X par dispersion en énergie (EDS), diffraction des rayons X (DRX) et spectrophotométrie UV-visible (UV-vis).

Par conséquent, ce manuscrit se présente en deux parties, l'une fondamentale et l'autre expérimentale.

La partie fondamentale comporte deux chapitres. Dans le premier, nous exposons quelques aspects bibliographiques importants sur le SP, le mécanisme de dissolution, l'influence des paramètres opératoires, les différentes propriétés (structurales, morphologiques, optiques et cristallines) ainsi que les différentes applications en particulier, la biodétection.

Le second chapitre, traite des méthodes d'oxydation et de stabilisation du SP, des principaux procédés de fonctionnalisation, notamment par silanisation ainsi que des procédés d'immobilisation des biorécepteurs, en particulier, l'immobilisation par couplage covalent.

La partie expérimentale comporte, quant à elle, la méthodologie adoptée et l'ensemble des résultats et discussions.

En fin, nous achèverons notre étude par une conclusion générale et des perspectives pour la mise en œuvre d'un biocapteur à base de SP qui sera le fruit d'une réalisation multi disciplinaire incluant des compétences en microélectronique pour la conception et la technologie de fabrication, en chimie pour la fonctionnalisation de la partie sensible de la surface, ainsi qu'en biochimie pour la définition de la sélectivité.

CHAPITRE 1

SILICIUM POREUX : ETAT DE L'ART

Dans ce chapitre nous présentons un état de l'art sur le mécanisme de dissolution du silicium par voie électrochimique, les paramètres opératoires d'anodisation (densité de courant, concentration d'électrolyte, durée d'électrolyse,...etc), les propriétés structurales, morphologiques (diamètre des pores, épaisseur, porosité,), chimiques, réflectivités optiques et les propriétés de biodégradabilité et de biocompatibilité. Ainsi que les différentes applications du SP, notamment en biodétection.

1.1. Historique

Le SP a été découvert accidentellement en 1956, par Ulhir [14], Fuller et Ditzemberg [14,15,16] dans les laboratoires Bell (Bell Telephone Laboratories) alors qu'ils travaillaient sur le développement des techniques de polissage électrochimique du silicium dans des solutions d'acide fluorhydrique (HF). Au cours de ces expériences, ils ont constaté qu'à une concentration donnée en HF, le polissage du silicium nécessitait l'application d'une densité de courant dépassant un certain seuil en dessous duquel la surface du matériau se couvrait d'un film coloré. Durant plusieurs années la nature de cette couche resta inexpliquée. Ce n'est qu'au début des années soixante-dix que la structure poreuse du film a été révélée par Watanabe et Sakai [17] et Theunissen [18]. Ils ont conclu qu'il ne s'agit pas d'un dépôt d'oxyde mais d'une dissolution localisée du substrat de silicium. Dès lors, le SP a été utilisé comme isolant électrique de type SOI (Silicon On Insulator) par Imai et Watanabe en 1981 [19] jusqu'au début des années 1990 [20]. En revanche, l'intérêt du SP n'a été suscité qu'avec la découverte par Canham *et al.* [21,22] de l'intense PL émise par le SP à température ambiante. Depuis, un grand nombre d'études a été réalisé afin de mieux comprendre les propriétés physiques du SP et de l'adapter à diverses applications.

1.2. Aperçu sur le silicium

Le silicium est un élément du groupe IV du tableau périodique, inséré entre le carbone et le germanium. C'est un élément tétravalent qui cristallise dans une maille de type diamant (structure cubique à faces centrées avec quatre des huit sites tétraédriques occupés) selon la figure 1.1, ou chaque atome est positionné au centre d'un tétraèdre et attaché à ses quatre atomes voisins par des liaisons covalentes.

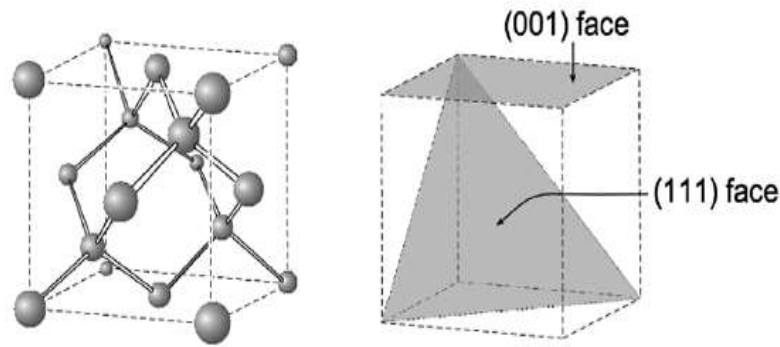


Figure 1.1 : Maille élémentaire du réseau cristallin du silicium, chaque atome de silicium lié à quatre autres atomes de silicium dans un environnement de coordination tétraédrique.

Le silicium cristallin est un semi-conducteur intrinsèque. Il ne présente donc des propriétés de conduction qu'à des températures élevées ou s'il est dopé. Le dopage des semi-conducteurs consiste en l'introduction, au sein de la maille de l'élément pur, d'impuretés ayant un électron en plus ou en moins dans leur couche de valence. Ainsi le silicium peut être dopé de deux façons. On dit que le silicium est dopé n (négativement) si certains atomes de silicium sont substitués par des atomes ayant (05) cinq électrons de valence, comme le phosphore. La conduction sera alors assurée par ces électrons supplémentaires. On dit que le silicium est dopé p (positivement) si certains atomes de silicium sont substitués par des atomes ayant (03) trois électrons de valence, comme le bore. La conduction sera alors assurée par les lacunes électroniques ainsi générées. Le silicium est un semi-conducteur à gap indirect qui signifie que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne coïncide pas dans l'espace du vecteur d'onde. La probabilité de recombinaison radiative pour le silicium est très faible. Le silicium n'émet pratiquement pas de lumière, l'énergie de recombinaison électron-trou étant, dans l'immense majorité des cas, dissipée sous forme de chaleur. De plus, la valeur du gap est faible (1,12 eV) à température ambiante ce qui conduit à une émission de photons dans le domaine de l'infrarouge.

Dans tout ce travail de thèse, le silicium choisi est de type-p faiblement dopé au bore, sa résistivité est de (0,5-2,5) Ωcm et d'une orientation cristalline (100)

1.3. Interface semi-conducteur/électrolyte

Lorsqu'on met en contact un semi-conducteur et un électrolyte, l'équilibre thermodynamique est atteint par l'égalisation des potentiels chimiques, qui se traduit par un échange électronique entre les deux milieux. Dans le semi-conducteur, cela conduit à la création d'une couche appauvrie en porteurs majoritaires, ou zone de charge d'espace (ZCE), dont la largeur peut varier de 100 Å pour un semi-conducteur fortement dopé (10^{19} porteurs cm^{-3}) à quelques microns s'il est faiblement dopé (10^{16} cm^{-3}). Une couche similaire, constituée d'ions de charge opposée à celle de la ZCE, existe du côté de l'électrolyte. Lorsque ce dernier a une concentration en ions supérieure à 0,1 M (soit environ 10^{20} ions cm^{-3}), pratiquement toute la charge ionique se trouve concentrée dans la couche de Helmholtz, c'est-à-dire dans un plan situé à quelques Å de l'interface avec le semi-conducteur [23].

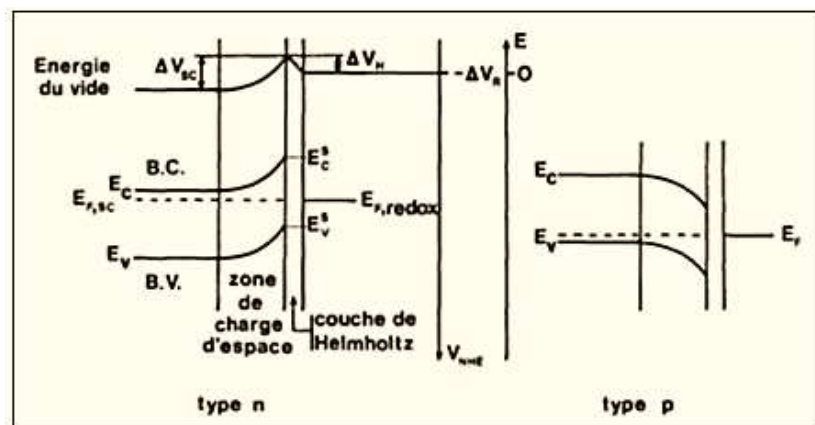


Figure 1.2 : Diagramme énergétique de l'interface semi-conducteur/électrolyte de type p et n. B.C. : bande de conduction, B.V. : bande de valence [23].

La figure 1.2 montre un diagramme énergétique de l'interface semi-conducteur/électrolyte. Le potentiel chimique du semi-conducteur, c'est-à-dire son niveau de Fermi $E_{F,sc}$ est défini par rapport à l'énergie de l'électron dans le vide. Dans l'électrolyte, $E_{F,redox}$ correspond au potentiel redox des couples oxydo-réducteurs présents dans la solution; il est défini par rapport à une électrode de référence qui est par convention l'électrode standard à hydrogène (ESH) (Dans la pratique, on utilise souvent l'électrode au calomel saturé (ECS)). Les deux échelles (figure.1.2), celle de l'électrochimie (a) et celle de physique des solides (b), peuvent être mises en coïncidence par la détermination de la différence de potentiel ΔV_R entre le niveau du vide et le niveau redox de référence. Des valeurs allant de -4,5 à -4,73V ont été obtenues pour le ESH.

Il a été montré que la chute de potentiel à travers la couche de Helmholtz ne dépend pratiquement que de la composition de l'électrolyte, et non de la ZCE du semi-conducteur. En conséquence, lorsqu'on fait varier le potentiel de l'électrode semi-conductrice par l'application d'une tension extérieure, seule varie la chute de potentiel à travers sa ZCE.

Les niveaux des bords des bandes E^{s_c} et E^{s_v} à la surface du semi-conducteur restent fixes par rapport au niveau de Fermi de l'électrolyte, et donc aussi par rapport à l'électrode de référence. La détermination du potentiel de bande plate, V_{fb} , c'est-à-dire du niveau de Fermi du semi-conducteur lorsque la chute de potentiel à travers sa ZCE s'annule, permet donc la détermination de E^{s_c} et E^{s_v} [23].

1.4. Le silicium poreux

Le SP est une forme texturée du silicium et peut être décrit comme une structuration du silicium comprenant des pores et des cristallites, il est obtenu indifféremment à partir d'un substrat monocristallin, polycristallin ou amorphe.

1.4.1. Procédés d'élaboration du silicium poreux

En principe, la dissolution du silicium et la formation de pores peut se faire par différentes méthodes :

Une technique de porosification assistée par un champ magnétique est un développement intéressant qui a été étudié en 1992, par Koshida *et al.* [24]. Dans la même année, Fathauer *et al.* [25] ont développé une autre technique de porosification par la dissolution chimique, appelée aussi « Stain-Etching ». La formation de couches de SP à l'aide de cette méthode nécessite simplement d'immerger le substrat de silicium dans une solution chimique adéquate (composée d'HF, HNO₃ et H₂O). Néanmoins, cette technique est marquée selon Chandler *et al.* [26] par une mauvaise homogénéité et selon Kelly *et al.* [27] par des problèmes de reproductibilité.

Hummel *et al.* [28] ont également prospecté une autre voie de porosification par gravure plasma ou « spark-etching », cependant Rüter *et al.* [29] ont rapporté que cette méthode était favorisée pour des substrats de faible résistivité, dont des couches de quelques dizaines de microns peuvent être obtenues.

Une autre technique par pulvérisation a été mise au point en 1997, par Dimovamalinovska *et al.* [30] permettant la pulvérisation d'HF sur un substrat chaud de silicium. Appelée aussi « spray-etching », cette technique permet d'obtenir des couches poreuses minces et homogènes.

La méthode électrochimique est réalisée en mode potentiostatique ou intensitatique. Les différents électrolytes employés selon Föll *et al.* [31] sont :

- Electrolytes dérivés d'un mélange HF-H₂O additionné d'éthanol (C₂H₅OH) ou d'acide acétique (CH₃COOH).
- Electrolytes dérivés d'un mélange HF additionné des solvants organiques (l'acétonitrile (MeCN), le diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO))

Une autre méthode dite gravure par voie gazeuse a été développée par plusieurs auteurs [32,33]. Elle consiste à placer le silicium en présence d'un mélange gazeux d'oxygène, de dioxyde d'azote, d'HF et d'eau. Le principe de

cette technique repose sur la formation d'acide nitrique qui va oxyder le silicium, qui sera ensuite attaqué par l'HF.

En effet, les trois grandes méthodes d'élaboration du SP utilisées sont la dissolution chimique et l'anodisation électrochimique pour la voie dite « humide » et la structuration superficielle par plasma « spark-etching » pour la voie dite « sèche ».

La figure 1.3 donne des vues en clivage de SP obtenues par MEB par différentes méthodes de gravure, a) stain-etching [34], b) spark-etching [28] et c) par anodisation électrochimique [35] d'une couche d'environ 90 μ m d'épaisseur. Cependant, la méthode électrochimique s'avère la plus efficace [31,36,37], en raisons de la simplicité de sa mise en œuvre et l'obtention d'une grande variété de SP, aussi bien en termes d'épaisseur (>10 μ m), de morphologie et de porosité. Les propriétés mécaniques, électriques, optiques ou encore thermiques sont ajustables suivant les conditions de formation et permettent d'intégrer le SP dans de nombreux dispositifs. Cette méthode a été utilisée dans ce travail et sa mise en œuvre est décrite dans ce chapitre.

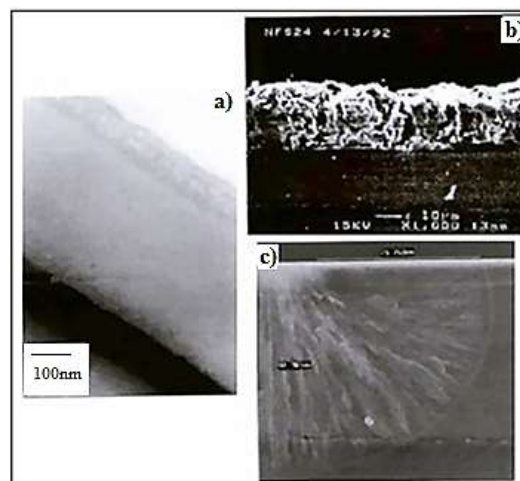


Figure 1.3: Vues en clivage d'une surface de SP obtenu par différentes méthodes de gravure, a) stain-etching, b) spark-etching et c) par anodisation électrochimique [28,34,35].

1.4.2. Procédé électrochimique

L'attaque électrochimique du silicium monocristallin se fait par passage d'un courant dans un système silicium massif/électrolyte (HF souvent dilué avec de l'eau et de l'éthanol). Les charges électriques positives sont injectées par le générateur de courant, à travers le wafer de silicium, jusqu'à l'interface avec l'électrolyte. Les ions fluorure migrent également vers cette interface, sous l'effet du champ électrique. Par action combinée des ions F^- et des charges électriques h^+ , des atomes de silicium vont être arrachés au wafer.

Différentes cellules peuvent être utilisées comme schématisé sur la figure 1.4.

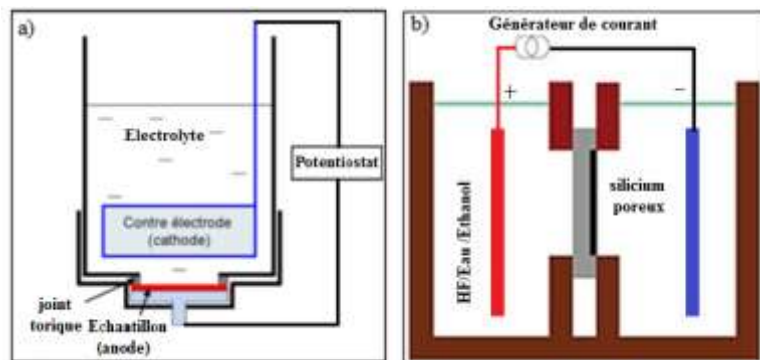


Figure 1.4 : Différents schémas de cellules d'anodisation électrochimique (a) contact face arrière (b) double contact.

Plusieurs mécanismes physiques et chimiques ont été proposés pour expliquer la dissolution du silicium ; le mécanisme de Turner en 1958 [15], de Memming en 1966 [38], de Lehmann et Gosele en 1991 [39], de Ronga-Lefebvre en 1991 [40] et de Gerisher en 1993 [41]. Cependant, les modèles proposés par Lehmann et Gosele [39] sont à l'heure actuelle largement admis et utilisés.

1.4.2.1. Mécanisme réactionnel de dissolution

- Modèle de Lehmann et Gosele

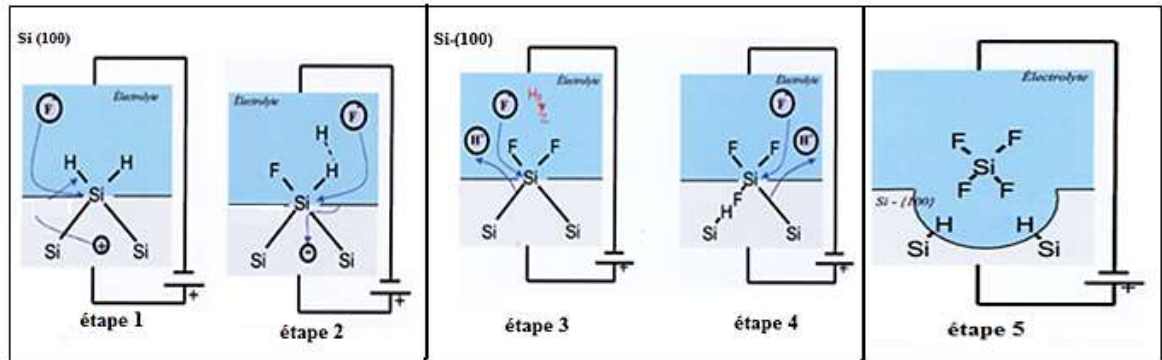


Figure 1.5 : Mécanisme de dissolution du silicium selon Lehmann et Gosele (étapes 1,2, 3 4 et 5) [39].

La réaction de dissolution du silicium est la résultante d'un équilibre entre le transport de masse dans l'électrolyte et le transfert de charge des porteurs à la surface de l'électrode. Dans ce qui suit, nous détaillerons les mécanismes de dissolution du silicium (100) dans un électrolyte aqueux.

Lorsque la plaquette du silicium est plongée dans l'électrolyte, les ions H^+ viennent spontanément passiver les liaisons pendantes du silicium. Dans cette configuration le silicium est inerte face à l' HF . En effet, l'électronégativité de l'hydrogène est proche de celle du silicium ce qui induit une faible polarisation. Lorsqu'un trou (p), injecté par polarisation extérieure, rejoint la surface de la plaquette, les ions fluor se substituent aux ions hydrogène par attaque nucléophile pour former une liaison Si-F, figure 1.5 (étapes 1 et 2).

Du fait de la polarisation induite par le groupe Si-F, un autre ion F^- se substitue à l'ion H^+ et vient former une 2^{ème} liaison Si-F. En effet, le fluor présente une forte électronégativité par rapport à l'hydrogène. Du H_2 est alors généré puis libéré sous forme gazeuse dans la solution. Un électron est également injecté

dans l'électrode négative. Deux trous (p) sont nécessaires pour former les liaisons Si-F, la réaction est donc divalente (figure 1.5 (étapes 3 et 4)).

A cet instant, les liaisons Si-Si affaiblies par les groupements Si-F peuvent être attaquées par l'HF. Du SiF₄ est alors libéré dans la solution. Cette molécule réagit avec l'HF selon la réaction (1.1):



Le processus de dissolution continue sur les nouvelles liaisons pendantes avec la répétition des étapes 1 à 4. Les trous (p) contenus dans l'électrode privilégiant le chemin le plus court pour rejoindre l'interface silicium/électrolyte, vont donc traverser la plaquette pour converger préférentiellement au fond de cette dépression et former un pore, figure 1.5 (étape 5)

1.4.2.2. Mécanisme d'initiation de pores

Si les réactions chimiques et électrochimiques sont relativement bien comprises, il demeure une grande incertitude sur les mécanismes responsables de la dissolution localisée du silicium et la formation des pores. Toutefois, suivant les conditions expérimentales d'anodisation, il est possible qu'il y ait des endroits plus favorables à l'attaque électrochimique, à cause d'une activité chimique différente des différents points de la surface du substrat de silicium due, par exemple, aux défauts du réseau cristallin et les liaisons pendantes. Ces défauts qui sont présents même dans le silicium de très haute qualité, deviennent d'une part, des endroits énergétiquement privilégiés et d'autre part ils catalysent les réactions superficielles et provoquent la formation d'un grand nombre de cavités élémentaires à la surface comme le montre la figure 1.6 (a). [42].

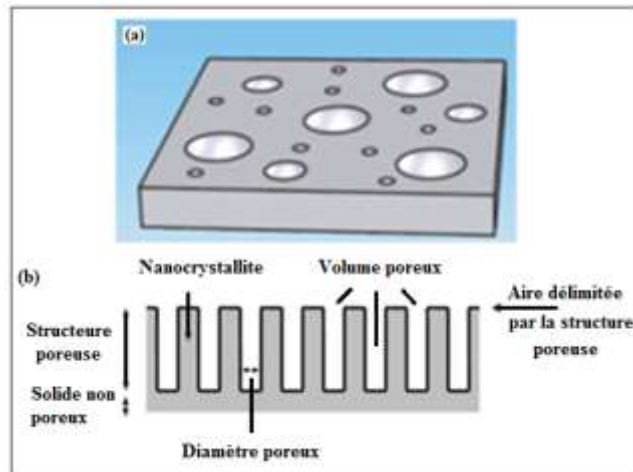


Figure 1.6: (a) Nucléation fractale des pores sur la surface du silicium et (b) représentation d'une couche poreuse [42].

Ces petites cavités représentent des zones privilégiées pour l'attaque électrochimique, ce sont des sites de nucléation. En effet, l'attaque du matériau commence au niveau de ces cavités, car elles constituent de très petits trous (faible rayon de courbure) sur la surface du silicium. Plus le rayon de courbure de la cavité est faible plus le champ électrique à son niveau est fort, d'où une différence de courant entre le trou et la zone voisine qui accélère la dissolution à l'intérieur des cavités. Par ce mécanisme, certains trous disparaissent, tandis que d'autres augmentent de taille et coalescent, le système n'est pas immédiatement dans un état stable. Peu de temps après on atteint une certaine stabilisation de la propagation des pores et la structure microscopique habituelle connue du SP se développe.

1.4.3. Effet des paramètres d'anodisation

Toutes les propriétés de la couche de SP, comme la porosité, l'épaisseur et le diamètre de pores, dépendent étroitement des paramètres d'anodisation suivants :

- La concentration d'électrolyte ;
- La densité de courant ;

- La durée d'anodisation ;
- Le dopage du substrat de silicium ;
- L'orientation cristalline.

On pourra noter aussi que l'effet de l'éclairement du substrat est un paramètre aussi important, dans le cas des substrats du silicium de type-n ou de type-p+ (fortement résistifs). En contrôlant attentivement ces paramètres, la maîtrise du processus de formation et la reproductibilité des résultats deviennent possibles.

1.4.3.1. Effet de la concentration de l'électrolyte

La concentration d'HF à une grande influence sur la dissolution du silicium. Pour une densité de courant fixe, une concentration élevée en HF provoque une diminution de la porosité du silicium [43,44] et permet selon Kan *et al* [45] d'atteindre rapidement le seuil d'électropolissage. Tandis que Dian *et al.* [46], Kumar *et al.* [47] ont constaté qu'une variation de la concentration en HF pour une densité de courant fixe provoque un changement remarquable des caractéristiques du SP notamment en termes de diamètre de pore.

Les travaux de Kan *et al.* [45], Kumar *et al.* [47] et Slimani *et al.* [48] sur un substrat de type-p, ont montré qu'une diminution de la concentration en HF entraîne un élargissement et une croissance de la taille de pores pouvant conduire à l'obtention des pores larges et cylindriques de l'ordre des macropores. La quantité d'ions fluorure participant à la gravure, est limitée et induit ainsi une gravure lente favorisant une propagation latérale plutôt isotrope des pores et donc leur élargissement. Tandis que, pour une forte concentration en HF, la gravure est rapide, ce qui favorise une croissance anisotrope avec une gravure au fond des pores.

Toutefois, les électrolytes sont classés en deux catégories : les électrolytes aqueux (HF + eau) et les électrolytes organiques (HF + solvants organiques). Mais, l'électrolyte utilisé doit répondre à deux impératifs : le premier est d'alimenter l'interface silicium / électrolyte en ions fluorure, le deuxième est de permettre à la

solution de pénétrer dans les pores et de solubiliser l'hydrogène qui se forme durant la réaction électrochimique. Une solution d'HF pur ne pénètre pas facilement dans les pores lors de la dissolution, en raison de la mouillabilité et les phénomènes capillaires. Le second objectif est atteint par l'ajout des agents mouillants additionnés au composant de base qui est l'HF. Parmi les agents mouillants les plus utilisés selon Solanki *et al.* [49], sont l'éthanol et l'acide acétique, tandis que selon Föll *et al.* [31], les plus pertinents sont le MeCN, le DMF et le DMSO. Avec ces types d'électrolytes la formation de bulles d'hydrogène est limitée par l'absence du pic de courant correspondant au régime d'électropolissage.

Cependant, le mélange HF/éthanol, selon Allongue [50], a été utilisé par la plupart des groupes de recherche comme un électrolyte standard jusqu'à 1997, où l'éthanol était considéré comme un additif avec une simple action tensio-actif et son effet sur la cinétique des phénomènes électrochimiques de dissolution n'a jamais été l'objet d'étude. Ce manque d'étude fondamentale d'un système d'intérêt pratique est surprenant, vu que, l'addition de l'alcool affecte la constante diélectrique et les propriétés de solvation du milieu et permet ainsi de modifier les équilibres des espèces fluorhydriques en solution.

Ce n'est qu'en 1998 que les études sur l'effet du solvant sur la dissolution et la formation des pores commence à avoir lieu. Min *et al.* [51] ont constaté que la nature du solvant additionné à l'HF a une influence sur la cinétique et la morphologie du SP. Ils ont remarqué également que la substitution de l'éthanol par le MeCN ou DMF donne une gravure anisotrope, une distribution des pores plus uniforme et plus homogène avec des couches plus épaisses et une rugosité plus améliorée par rapport à l'utilisation de l'éthanol qui donne une surface rugueuse, piquée avec non uniformité de la distribution de la taille de pores. Leurs constatations étaient en accord avec les travaux de Archer *et al.* [52] et Astrova *et al.* [36] mais pas avec ceux de Shailesh *et al.* [53], qui ont confirmé l'efficacité du mélange HF/éthanol sur l'amélioration des propriétés du SP par une étude comparative avec des échantillons anodisés avec un mélange HF/H₂O₂. Il s'est avéré également que l'éthanol pénètre parfaitement dans les pores grâce à ses

propriétés de mouillabilité et de capillarité, qui va permettre aux bulles d'hydrogène formées lors de l'anodisation électrochimique de quitter plus facilement la surface favorisant ainsi une diminution de la tension superficielle et une gravure homogène en profondeur.

En outre, selon les travaux d'Aithamouda [54], une concentration en éthanol de l'ordre de 30% permet d'obtenir un état de surface de bonne qualité puisque la diminution de la taille des bulles et leur faible accrochage ne perturbe plus la circulation du courant dans le bain. De plus, les couches des substrats ne présentent aucune irrégularité : après dissolution de la couche poreuse, on ne peut détecter que de faibles ondulations sur toute la surface anodisée. Par ailleurs, avec un électrolyte contenant moins de 30% d'éthanol les surfaces rugueuses obtenues sont difficiles à manipuler (figure 1.7).

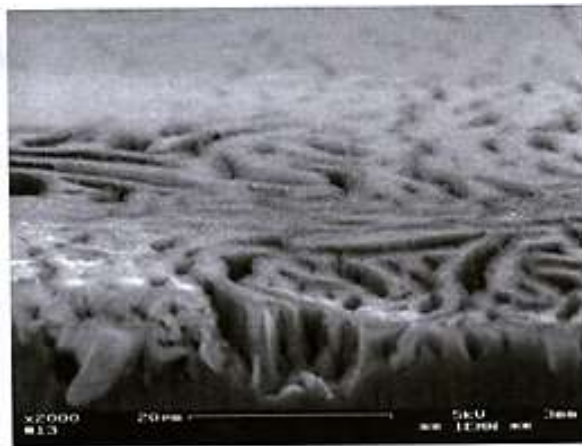


Figure 1.7 : Etat de surface d'un échantillon élaboré avec moins de 30% d'éthanol [54].

En conséquence, la majorité des travaux ont confirmé l'efficacité de l'éthanol additionnée à l'HF pour l'obtention d'un taux de dissolution beaucoup plus élevé [4, 55, 56,57].

1.4.3.2. Effet de la densité de courant

La densité de courant détermine le régime de dissolution du silicium (porosification, électropolissage) et a un grand effet sur les propriétés structurales et optiques des nanostructures du SP [58, 59].

Selon Ilham *et al.* [60] pour les conditions d'anodisation et pour tous les types de dopage, plus la densité de courant est élevée plus la porosité et la vitesse d'attaque sont importantes, jusqu'au seuil d'électropolissage. En augmentant plus la densité de courant les pores deviennent plus grands et plus droits [61]. Tandis que pour des densités de courant faibles, la structure des pores devient très aléatoire et de type éponge [62].

En outre, la rugosité et l'intensité de PL augmentent avec l'augmentation de la densité de courant [60,63]. (L'effet de ce paramètre sera étudié plus en détail dans les chapitres 4 et 5 de la partie expérimentale)

1.4.3.3. Effet de la durée d'anodisation

La durée d'anodisation détermine l'épaisseur de la couche poreuse formée ainsi que la quantité de charge échangée. Pour une densité de courant et une concentration d'électrolyte constante, l'épaisseur de la couche du SP croît linéairement avec le temps d'anodisation [64, 65]. Ce dernier est contrôlé en fonction de l'épaisseur de la couche poreuse voulue.

En 1992, Smith et Collins [66] ont constaté qu'une durée d'anodisation prolongée donne des pores plus profonds et assure une gravure du wafer en profondeur en quelques microns et si la durée est assez longue, une couche poreuse constituée de nombreuses monocouches de nanoparticules est obtenue. Des années plus tard, le même travail a été rapporté par Archer *et al.* [52] constatant qu'une durée d'anodisation prolongée conduit à la non-uniformité de la propagation des pores. Une cause possible de cette non-uniformité pourrait être

due à l'appauvrissement du silicium en porteurs de charge et que les trous ne sont pas disponibles pour le processus de dissolution.

1.4.3.4. Effet de la température

La température à laquelle le silicium est anodisé par voie électrochimique influe sur la valeur critique de la densité de courant, selon un comportement de type Arrhenius avec une énergie d'activation de 0,345 eV pour du silicium de type-p anodisé avec une concentration en HF de 1 à 10% [67]. Selon Blackwood *et al.* [68], cette valeur passe typiquement de 50 à 200 mA/cm² lorsque la température augmente de 17 à 50°C. Ce qui signifie, qu'à température élevée, la réaction de dissolution du silicium évolue du mode de porosification au mode d'électropolissage.

D'autres investigations ont été réalisées par Balagurov *et al.* [69]. Ils ont constaté qu'à des températures élevées, outre la dissolution électrochimique, la dissolution chimique prend part dans le processus de formation du SP, même pour des solutions concentrées en HF. Ils ont montré que la dissolution chimique augmente avec la température, entraînant une augmentation de la porosité [70,71]. Ils ont conclu que les ions OH⁻ jouent un rôle majeur dans l'attaque chimique. L'attaque électrochimique permet de fabriquer du SP uniforme pour des températures inférieures à 65 °C et des concentrations élevées en HF.

Ainsi, la cinétique d'une réaction électrochimique est croissante avec la température. La vitesse d'attaque à -40 °C est presque 30 à 100 fois inférieure à celle de la température ambiante pour une même porosité.

A basse température, la viscosité de l'électrolyte augmente, ce qui conduit à une meilleure mouillabilité et facilite donc la libération de l'H₂. Ainsi, une diminution importante de la rugosité de l'interface silicium/SP est obtenue en diminuant la température, ce qui est très important afin d'obtenir du SP de bonne qualité de point de vue structural [71].

Hormis ces constatations, pour une densité de courant donnée la température n'a que très peu d'influence sur la vitesse de croissance des couches de SP pour des substrats de type-p, tandis que pour des substrats de type-n faiblement dopé, la porosification nécessite une illumination en face arrière. L'utilisation d'une lampe halogène sans filtrage des infrarouges élèvera la température de l'électrolyte et de la plaquette pendant l'anodisation. L'impact de la variation de la température sur la morphologie du SP pour le type-n est donc un paramètre à prendre en considération [72].

1.4.3.5. Effet de l'orientation cristalline du substrat

Levy-Clement *et al.* [73] ont établi une relation entre l'anisotropie de la propagation des pores et l'orientation cristalline des substrats de silicium soumis à une attaque anodique dans une solution HF/HNO₃/éthanol. Les substrats orientés (111) et (100) possèdent des pores reposant dans les plans (111), dans la direction (100), ce qui explique une meilleure dissolution le long des directions où les impuretés de dopage dans le silicium sont préférentiellement localisées. Ainsi, pour tous les types de dopage de silicium, Smith et colins [66] prouvent une propagation préférentielle des pores selon la direction cristallographique (100). Cette direction coïncide avec celle des lignes de courant lors de l'anodisation électrochimique. Les pores se propagent donc perpendiculairement à la surface délimitant ainsi une structure colonnaire.

En 1999, d'autres remarques ont été soulevées par Rönnebeck *et al.* [74]. Ils ont montré qu'après anodisation la passivation par des liaisons hydrogène est plus élevée sur du silicium orienté (111) que sur le silicium orienté (100) en raison du nombre de liaisons pendantes qui doivent être significativement plus élevées sur (100) que sur le (111).

Les mêmes travaux ont été rapportés en 2004 par Lysenko *et al.* [75] puis par Martin *et al.* [76] montrant que les plans cristallins pour la direction (100) sont recouverts de monohydruure (Si-H) ou dihydrures (SiH₂), tandis que pour la direction (111) les échantillons sont recouverts par des espèces Si-H isolés.

En outre, selon Guendouz *et al* [77], la vitesse de croissance des pores suivant la direction (100) est supérieure à celle relative à la direction (111). Pour un substrat orienté (100), deux directions (100) sont équivalentes : les pores ne suivront plus les lignes de courant mais présenteront une structure en « zig-zag ». Pour un substrat (111) trois directions (100) sont équivalentes : les pores se propagent alors perpendiculairement à la surface suivant approximativement la direction (111).

Il a été montré que, pour un substrat orienté (100), les macropores sont de forme carrée, tandis que dans le cas de substrats (111) les pores sont plutôt de forme triangulaire, comme il est montré sur la figure 1.8 [73]. Zhang [78] a confirmé que l'orientation cristalline dépend du type de SP (nano, méso, macroporeux) et des conditions d'injection et de diffusion des trous.

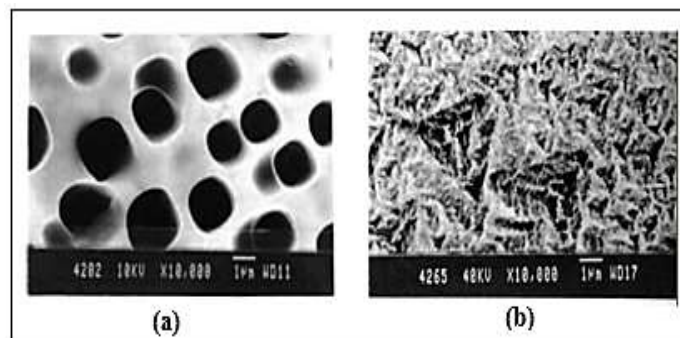


Figure. 1.8 : Images MEB de la surface de silicium macroporeux réalisée sur un substrat : a) type n orienté (100) ; b) type n orienté (111) [73].

On note également que pour le silicium de type-n faiblement dopé, l'orientation cristallographique semble avoir un effet significatif sur la morphologie de la couche poreuse [31,73]. Il en résulte des macropores qui ne sont pas forcément perpendiculaires à la surface mais qui croissent plutôt selon la direction des plans cristallins (100) et (113), ce qui donne une morphologie finale sous forme d'un pore principal dans l'une de ces deux directions avec des branches dans les autres directions.

Dans le cas de pores de petits diamètres (<10nm) aucune orientation n'est clairement définie [78]. Au contraire, pour des pores de diamètre plus important, à l'exemple du silicium macroporeux formé dans un silicium de type-n illuminé en face arrière, cette orientation est clairement définie et a été observée par Ronnebeck et al. [74] et Föll *et al.* [31]. Dans un silicium de plan (100), les pores primaires croissent préférentiellement suivant la direction (100) et présentent un branchage peu prononcé (figure 1.9a), cependant, dans les autres cas une formation de pores secondaires est observée si l'angle entre la surface de la plaquette et le plan (100) est important. La formation de pores secondaires est d'autant plus marquée que cet angle est prononcé (figure 1.9 b et c).

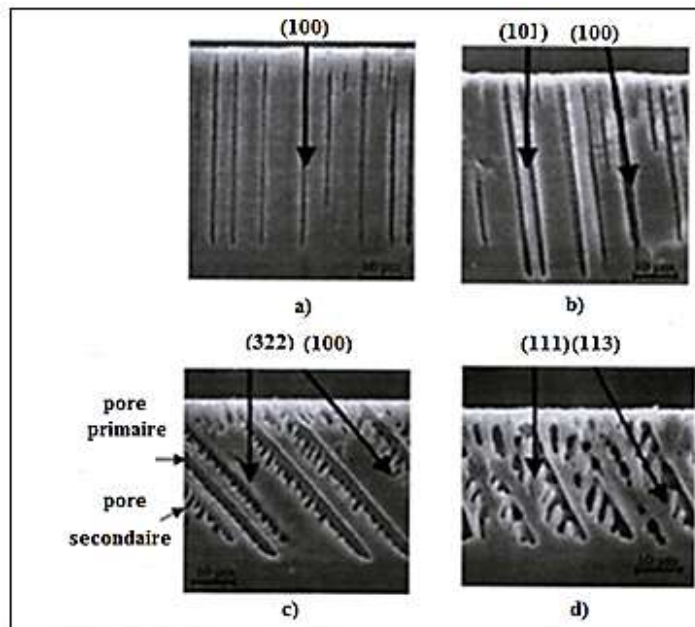


Figure 1.9 : Dépendance de l'orientation de macropores réalisés dans un silicium type n illuminé en face arrière. La surface est orientée (100) pour a) (101) pour b) (322) pour c) et (111) pour d) [31].

Dans le cas particulier d'un silicium d'orientation (111), une croissance des macropores primaires suivant la direction (113) est clairement observée ainsi qu'un branchage dans la direction (111) (figure 1.9d). Pour les pores de diamètres intermédiaires (silicium mésoporeux) les tendances de croissance sont similaires

à celles relevées pour le silicium macroporeux. Le pore principal croît suivant la direction (100) lors de l'utilisation d'un substrat de plan (100) et suivant la direction (113) pour une plaquette de silicium de plan (111).

1.4.3.6. Influence de type et niveau de dopage du silicium

La figure 1.10, illustre les quatre images montrant les morphologies du SP obtenues respectivement sur substrats de type p, n, p+ et n+ [66].

Le SP de type-p possédant un léger dopage de type accepteur (un dopage au Bore avec une concentration de dopants comprise entre 10^{14} et 10^{17} atomes dopants/cm³) et présente une structure homogène et isotrope constituée de pores de forme quasiment sphérique, de taille nanométrique et interconnectés entre eux : structure spongieuse (figure 1.10 (a)). Dans des substrats de type-p, la polarisation anodique par rapport à l'électrolyte correspond à une polarisation directe de la jonction silicium/électrolyte. Les trous étant la population majoritaire et l'attaque peut être réalisée directement. Pour ce type de substrat et pour les mêmes conditions d'anodisation, une augmentation de la concentration du dopant entraîne une augmentation de la taille des pores [79]. Ainsi, il est possible de passer pour des dopages p de 10^{15} - 10^{16} atomes dopants/cm³, d'une morphologie de type « sponge-like » à une morphologie anisotrope constituée de longs pores parallèles à la direction (100) pour des dopages p de 10^{18} - 10^{19} atomes dopants/cm³ [7]. Dans ce type de substrat, les pores peuvent présenter deux distributions distinctes et continues de diamètre de pores. Ainsi il est possible d'obtenir de larges pores de l'ordre de micromètres ou des petits pores de l'ordre du nanomètre et il est également possible d'obtenir des macropores contenant des nanopores. Ces distributions dépendent du potentiel appliqué, de la nature et de la concentration d'électrolyte [48,61,72].

La structure du type p⁺ (figure 1.10 (c)), avec un dopage fort (concentration de dopants supérieure à 10^{18} atomes dopants/cm³) est assez différente du type p car elle est anisotrope. Les pores sont sous forme colonnaire (canaux) de tailles

plus grandes et avec un espacement plus important. La propagation de ces pores s'effectue perpendiculairement à la surface anodisée

Cependant, la structure observée dans le cas du type n^+ (figure 1.10 (d)), est sensiblement identique à celle du type p^+ . La formation de SP à partir de substrats de type n^+ est possible sans éclairage. L'oxydation d'un atome à la surface a lieu par injection d'électrons dans la bande de conduction. Ce transfert a lieu par effet tunnel et il est rendu possible par la très faible largeur de la ZCE du matériau très fortement dopé.

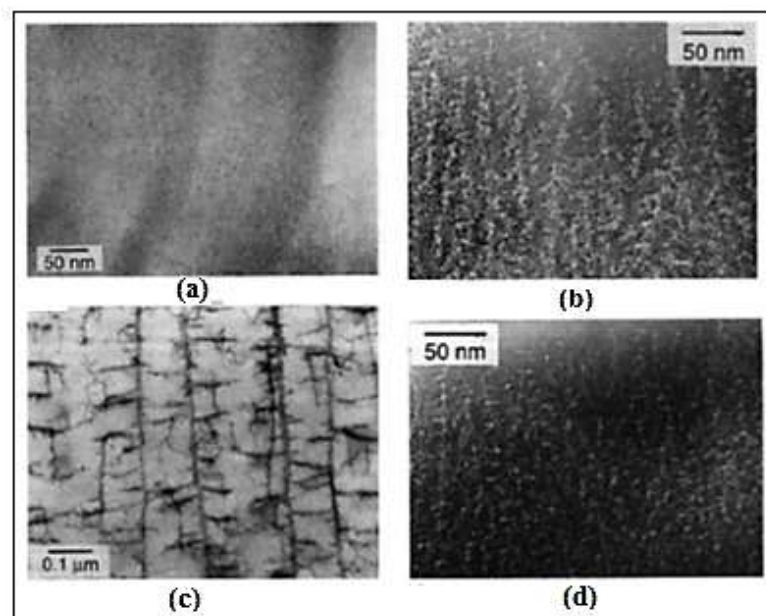


Figure 1.10: Micrographie TEM de quatre échantillons de SP : type p (a), type n (b), type p^+ (c), type n^+ (d) anodisé à (49% en HF et $i = 10 \text{ mA/cm}^2$) [66].

Le cas du substrat de type-n (figure 1.10 (b)) avec un léger dopage de type donneur (un dopage au phosphore, avec une concentration de dopants comprise entre 10^{14} et 10^{17} atomes dopants / cm^3) est assez particulier. Pour fabriquer du SP sur un substrat de type-n, il est nécessaire d'éclairer soit sur la face arrière de l'échantillon soit sur la face avant du côté de l'électrolyte.

1.5. Propriétés du silicium poreux

1.5.1. Propriétés morphologiques

Les propriétés morphologiques du SP, telles que la porosité, la forme et la taille des pores, l'épaisseur de la couche poreuse sont fortement dépendantes des conditions opératoires précitées.

1.5.1.1. Porosité

La porosité correspond à la fraction volumique d'air contenu dans la couche poreuse. Elle dépend du courant d'anodisation et de la concentration en HF. Généralement, trois niveaux de porosité sont proposés : basse, moyenne et élevée avec un niveau de vide respectivement de 0- 30% de 30- 70% et de 70% à 100% [39]. Il est très important de noter que la porosité est une caractéristique importante mais elle ne nous donne pas de renseignements concernant la morphologie des échantillons ; deux échantillons ayant la même porosité peuvent en effet montrer des morphologies complètement différentes [80].

Le silicium macroporeux présente des porosités faibles à moyennes à l'inverse de nanoporeux présentant généralement des porosités élevées. Les travaux de Cullis et Canham [81] montrent respectivement que l'on peut obtenir des porosités aussi faibles que 4% dans le cas des macroporeux et une porosité élevée de près de 97% dans le cas de nanoporeux. Cette faible porosité a été obtenue pour un substrat de silicium de type-n, de résistivité 0,3 Ωcm anodisé dans un électrolyte HF (20%)/éthanol avec une densité de courant de 10mA/cm². Une porosité élevée a été obtenue pour un substrat de type-p, de résistivité 0,03 Ωcm anodisé dans un électrolyte HF (10%)/éthanol avec une densité de courant de 50mA/cm². Une porosité très élevée nécessite un rinçage et un séchage particulier afin que le matériau n'éclate pas lors de la libération des contraintes lors du retrait du liquide remplissant les pores.

La porosité augmente avec la densité de courant d'anodisation, tandis qu'elle diminue avec l'augmentation de la concentration en HF [43-45]. La porosité

est d'autant plus grande que la couche poreuse est épaisse (une couche plus épaisse demeure dans l'acide plus longtemps, d'où une dissolution chimique plus importante du silicium que dans le cas d'une couche fine) [82].

La porosité est souvent déterminée par des mesures gravimétriques [83-85]. Cette méthode nous donne la valeur moyenne de ce paramètre et ne tient pas compte de la variation éventuelle au cours de l'anodisation. La méthode gravimétrique est facile et extrêmement simple à utiliser mais elle présente l'énorme inconvénient d'être destructive et plus adaptée pour des valeurs de porosités intermédiaires (de 30 à 70 %) [84].

1.5.1.2. Epaisseur de la couche poreuse

L'épaisseur de la couche formée au cours d'une anodisation en mode galvanostatique est liée directement à la quantité de charge échangée, donc à la durée d'anodisation. En première approximation, l'épaisseur de la couche poreuse augmente linéairement avec la durée d'anodisation, pour des durées d'anodisation courtes (inférieurs à une dizaine de minutes) et cela pour des couches poreuses réalisées avec des substrats de type-p et p⁺ [86]. Tandis que, pour des durées plus longues, selon Halimaoui [87] l'épaisseur de la couche poreuse devient importante (>10 µm) et sa variation n'est plus linéaire en fonction de la durée d'anodisation. Il en résulte alors un appauvrissement de la solution qui a pour effet de ralentir la vitesse de formation. L'obtention de couches épaisses (> 80 µm) de mesoporeux se heurte souvent à des faiblesses de la tenue mécanique. Roussel et Lysenko [86] ont établi également la possibilité d'obtenir des couches très épaisses de silicium mesoporeux, de structure stables toute en évitant l'électropolissage et la destruction de la couche.

Expérimentalement, l'épaisseur de la couche poreuse est déterminée directement par MEB.

1.5.1.3. Forme et la taille moyenne des pores

La morphologie (la taille et la forme des pores) du SP est assez complexe et variée en fonction du nombre élevé de paramètres entrant en jeu à savoir, la nature du substrat et les conditions de fabrication. Le SP peut prendre différentes formes morphologiques (spongieuse, colonnaire, isotope) qui sont principalement déterminées par le type et le niveau de dopage du substrat initial [88].

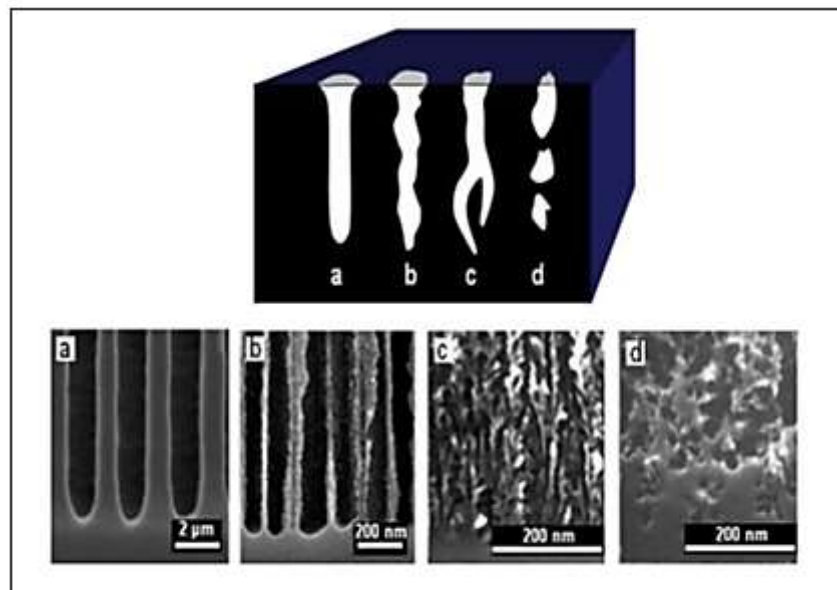


Figure 1.11 : Micrographie MEB des principales structures poreuses : pores continus non ramifiés de forme cylindrique (a), pores continus non ramifiés de forme géométrique irrégulière (b), pores ramifiés (c) et des pores discontinus de forme aléatoire (d) [88].

Les pores ont été classés par Canham en quatre principaux types [88] (figure 1.11) : (a) des pores continus non ramifiés de forme cylindrique, (b) des pores continus non ramifiés de forme géométrique irrégulière, (c) des pores ramifiés et (d) des pores discontinus de forme aléatoire.

En effet, l'infiltration homogène et rapide de solutions dans tout le volume poreux du SP lors de la fonctionnalisation, nous semble être indispensable pour la biodétection. Cette infiltration nécessite d'abord l'absence de volumes poreux

isolés comme ceux observés avec les pores discontinus de formes aléatoires (figure 1.11d).

La ramification d'un pore souvent accompagnée d'un rétrécissement de sa section, peut être à l'origine d'un remplissage inhomogène et la rétention préférentielle des substances organiques dans les parties supérieures du volume (figure 1.11c). Ce phénomène est essentiellement prévisible avec les solutions colloïdales de biomolécules de grande taille. L'écoulement d'un liquide dans tout le volume poreux et avec une répartition homogène des substances véhiculées nous semble être possible dans des pores suffisamment ouverts, de forme continue et sans ramifications (figures 1.11a et b). Sachant que l'obtention de l'une ou l'autre morphologie des pores ne dépend que des conditions expérimentales d'anodisation.

Les travaux de Zhang [78] ont permis de décrire de manière très exhaustive les différentes morphologies que revêt le SP produit par anodisation du silicium. La synthèse de ce travail bibliographique est résumée sur la figure 1.12. Les morphologies qui y sont exposées sont classées suivant six caractéristiques.

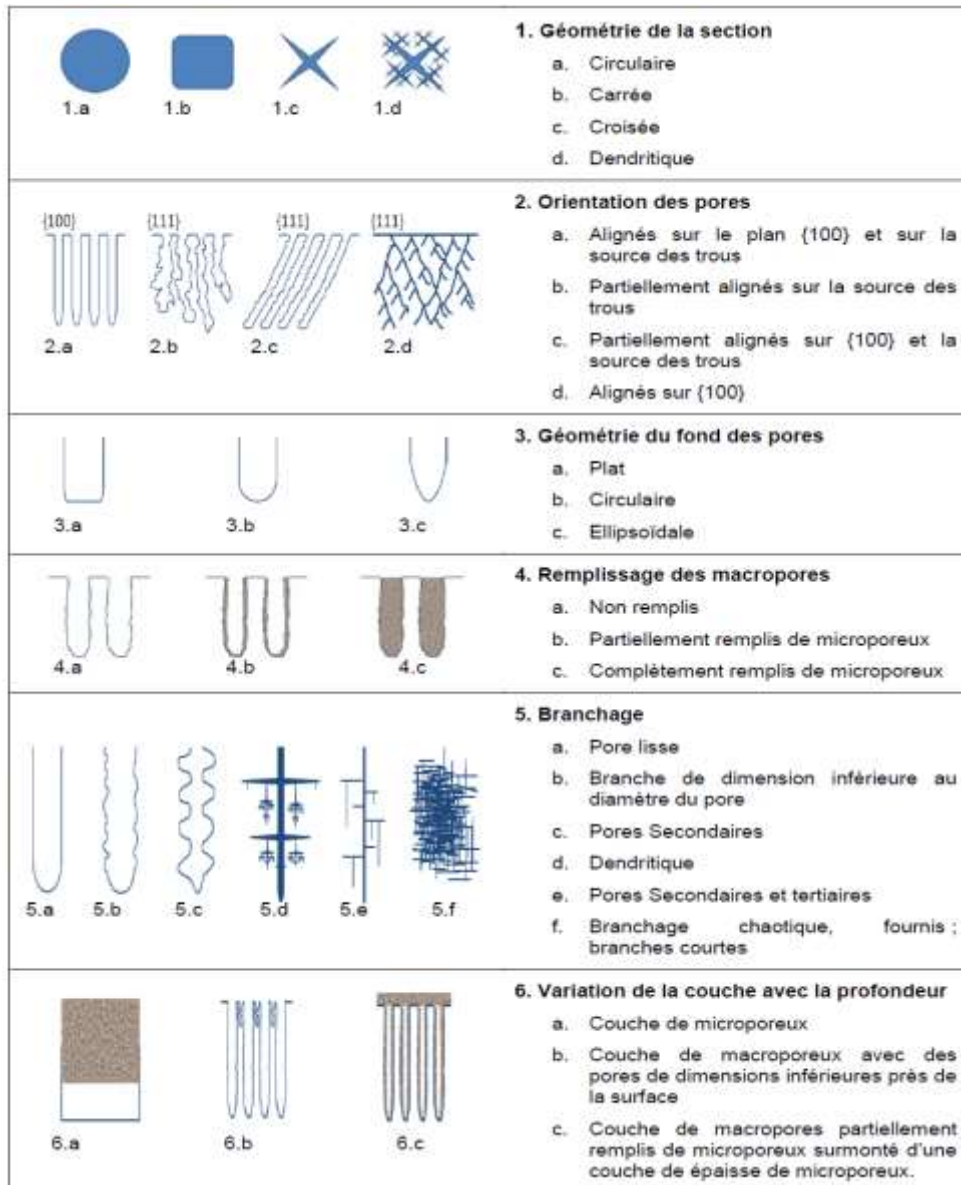


Figure 1.12: Différentes structures du SP [78].

La forme de pore principal (figure 1.12. (1a)) peut-être circulaire, carrée, croisée ou dendritique. Ce type de géométrie se rencontre généralement dans les macropores. Ces derniers peuvent avoir les parois couvertes ou être remplis de silicium microporeux (figure 1.12 (4)).

Une même couche poreuse peut comprendre différentes morphologies (figure 1.12 (6)), ainsi, s'il est possible d'obtenir une couche homogène de silicium microporeux, il est également courant d'observer une couche macroporeuse surmontée d'une couche microporeuse.

D'autre part, les pores peuvent être plus ou moins branchés comme l'indique la figure 1.12 (5), jusqu'à former un enchevêtrement chaotique de branche courte. Cette dernière morphologie est typique du silicium microporeux dont les pores sont fortement interconnectés et ne suivent aucune orientation préférentielle. La gravure préférentielle (figure 1.12 (2)) se rencontre généralement dans les couches mésoporeuses ou macroporeuses. L'orientation peut être cristallographique ou alors être gouvernée par la direction de la diffusion des trous responsables de la réaction d'anodisation. La même remarque peut être faite en ce qui concerne la forme du fond des pores (figure 1.12 (3)).

La taille moyenne (ou diamètre moyen) des pores est la caractéristique principale à contrôler pour la bio-fonctionnalisation du SP [85,13] puisque elle permet une libre circulation (diffusion) des biomolécules dans la couche poreuse. Ce paramètre comme on l'a déjà mentionné est contrôlé par les conditions d'anodisation et le choix du substrat de départ. L'objectif de cette étude est donc de déterminer la densité de courant adéquate pour obtenir des pores suffisamment ouverts, de forme continue et sans ramification avec des substrats de silicium de type-p, dopés avec des atomes de bore (B) et de résistivité comprise entre 0.5 et 2.5 Ωcm .

1.5.1.3.1. Classification du SP selon la taille des pores

Il existe en fait une grande variété de morphologies de la structure poreuse. On peut parler essentiellement de trois familles différentes définies en fonction du diamètre moyen « d » des trous : le macroporeux ($d > 50 \text{ nm}$), le mésoporeux ($5 < d < 50 \text{ nm}$) et le nanoporeux ($d < 5 \text{ nm}$) (voir tableau 1.1). On précise que cette classification porte sur la taille maximale des pores. Il est tout à fait possible d'obtenir plusieurs types de pores dans une même structure poreuse [61].

Tableau 1.1 : Les différentes classes du SP selon la taille des pores.

Type du substrat	Morphologie de la couche poreuse	Nature du silicium poreux	Diamètres des pores (nm)
p	Homogène et isotope	Nanoporeux	< 5
p+, n+	Structure colonnaire	Mésoporeux	5-50
n (sous éclaircissement)	Structure spongieuse	Macroporeux	>50

- Silicium nanoporeux

Les couches du silicium nanoporeux peuvent être assimilées à un arrangement aléatoire de nano cristallites de silicium quasi-sphériques de rayon 1 à 3 nm séparées par des pores de même taille, et leur morphologie est spongieuse, homogène et isotrope avec des cavités quasi-sphériques et interconnectées entre elles (figure 1.13) [54]. Le silicium nano-poreux peut être obtenu à partir de silicium de type-p ou de type-n sous éclaircissement.

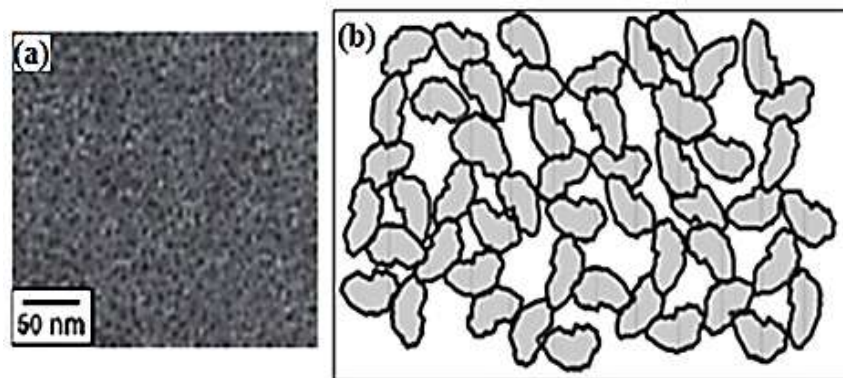


Figure 1.13 : Micrographie MEB d'une couche de silicium nanoporeux (a) vue en surface et (b) représentation structurale [54].

- Silicium mésoporeux

Le silicium mésoporeux est constitué de structures colonnaires claires et de longs pores parcourant perpendiculairement la surface du wafer avec de petites ramifications (figure 1.14). Les mésopores sont obtenus avec des substrats fortement dopés de type (p⁺) ou de type (n⁺) sous éclaircissement. L'attaque s'effectue

facilement du fait de la forte concentration des porteurs dans le matériau. Les pores obtenus sont des canaux orientés dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon et présentent de multiples ramifications. Les mésoporeux présentent une double distribution des pores : une fine distribution des cristallites dont la taille est supérieure à 5 nm et une distribution beaucoup plus large pouvant aller jusqu'à quelques dizaines de nanomètres (figure 1.14) [54].

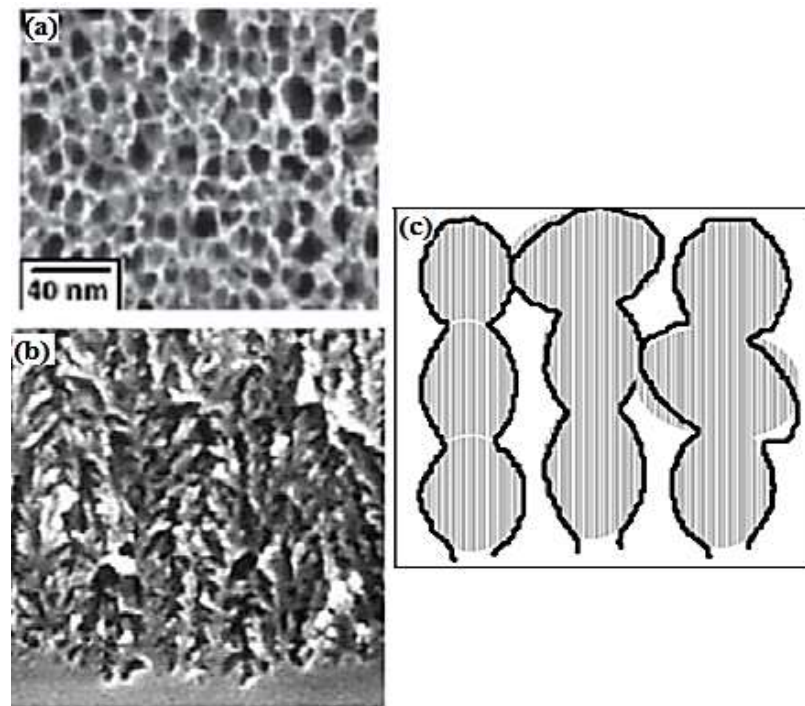


Figure 1.14: Micrographie MEB du silicium mésoporeux de type p+ (a) vues en surface, (b) et (c) représentation structurale [54].

- Silicium macroporeux

Le silicium macroporeux est obtenu avec des substrats de type n. Il est à noter qu'avec ce type de substrat, à température ambiante, la concentration intrinsèque en trous h^+ est trop faible pour une attaque électrochimique conduisant à la formation du SP. Il est donc nécessaire d'effectuer l'anodisation sous éclairage afin de générer suffisamment de charges électriques pour la réaction avec les ions fluorure.

On observe alors la formation de pores de taille de l'ordre du micron comme le montre la figure 1.15. Les pores sont colonnaires et perpendiculaires à la surface du substrat et leur diamètre varie entre 0.1 et 1 μm .

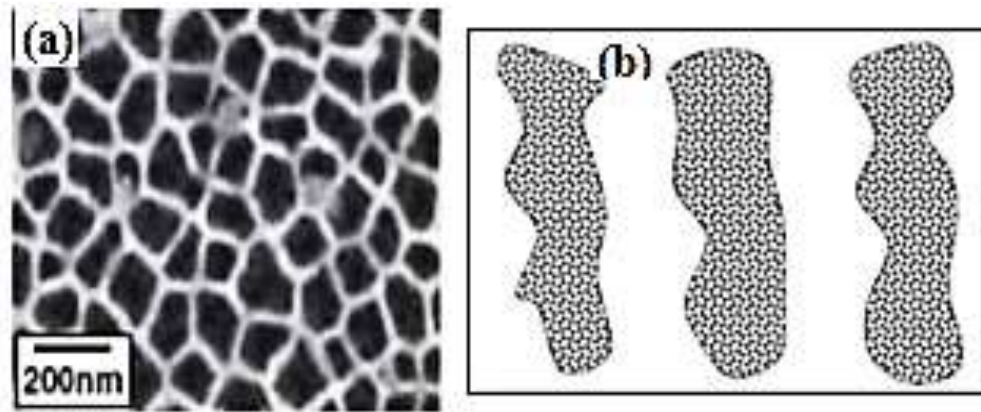


Figure 1.15 : Micrographie MEB du silicium macroporeux(a) vues en surface,(b) représentation structurale [54].

1.5.1.3.2. Croissance des tailles des pores sur silicium de type-p

La formation des macropores pour le type-n a été découverte en 1972 par Theunissen [18] puis étudiée en détail en 1990 par Lehmann et Wii [89]. Tandis que, la possibilité de formation des macropores pour le type-p faiblement dopé n'a été étudiée qu'en 1994 par Probst et Kohl [90]. Depuis, des études systématiques ont été réalisées sur ce sujet [48,61,91-95]. Toutefois, l'intérêt des macropores obtenus sur des substrats de type-p présente plusieurs avantages par rapport à ceux obtenus sur des substrats de type-n, vis-à-vis de la non nécessité d'éclaircissement et l'obtention de couches de grande porosité.

Des études réalisées par Bettotti *et al.* [43] ont montré que la croissance des macropores sur du silicium de type-p est accélérée par l'addition à l'HF de solvants organiques (alcool isopropylique (IPA), le diméthylformamide (DMF) et le diméthylsulfoxyde (DMSO)). En effet, d'autres techniques alternatives pour la croissance et l'élargissement des pores ont été étudiées par Tinsley-Bown *et al.* [96] et Ouyang et Fauchet. [97] qui consistent en l'immersion des couches poreuses dans des solutions riches en KOH ou en NaOH (0,1-1 M).

1.5.1.3.3. Influence du mode de conduction sur la taille des pores

En effet, selon Lehmann [67], la formation de SP est fondamentalement le résultat d'une attaque anisotrope : les réactions chimiques ont lieu au fond des pores et non sur leurs parois. On relie alors la morphologie des pores au mode de passivation des parois et aux mécanismes de conduction des charges au travers de la ZCE.

Dans le cas du silicium nanoporeux, la passivation des parois intervient par des effets de confinement quantique. Lorsque deux pores sont assez proches séparés par des nanocristallites de silicium, la présence d'une barrière de potentiel plus élevée empêche le transfert de charges et par conséquent, l'attaque devient impossible au niveau des parois.

Dans le cas du silicium macro ou mésoporeux, la passivation est réalisée par la ZCE. Une cristallite est alors complètement passivée lorsque son épaisseur est inférieure ou égale à deux fois la largeur de la ZCE. Cette épaisseur varie avec la densité de courant appliquée et le dopage du substrat. D'autres parts, le passage du courant dépend de la largeur de la ZCE ; il est limité par l'effet tunnel pour un substrat fortement dopé (la ZCE est fine) alors qu'il dépend de l'agitation thermique pour un substrat p faiblement dopé (la ZCE est large) [67].

1.5.1.3.4. Répartition des molécules biologiques selon la taille des pores

Dépendant de la taille des pores, qui s'étend de quelques nanomètres à quelques micromètres, la possibilité d'introduire des biomolécules de différentes tailles allant de petites molécules telles que l'ADN aux grosses molécules telles que les bactéries est réalisable. La figure 1.16, présente à titre d'illustration une comparaison entre les dimensions de quelques entités biologiques et la taille des pores accessibles.

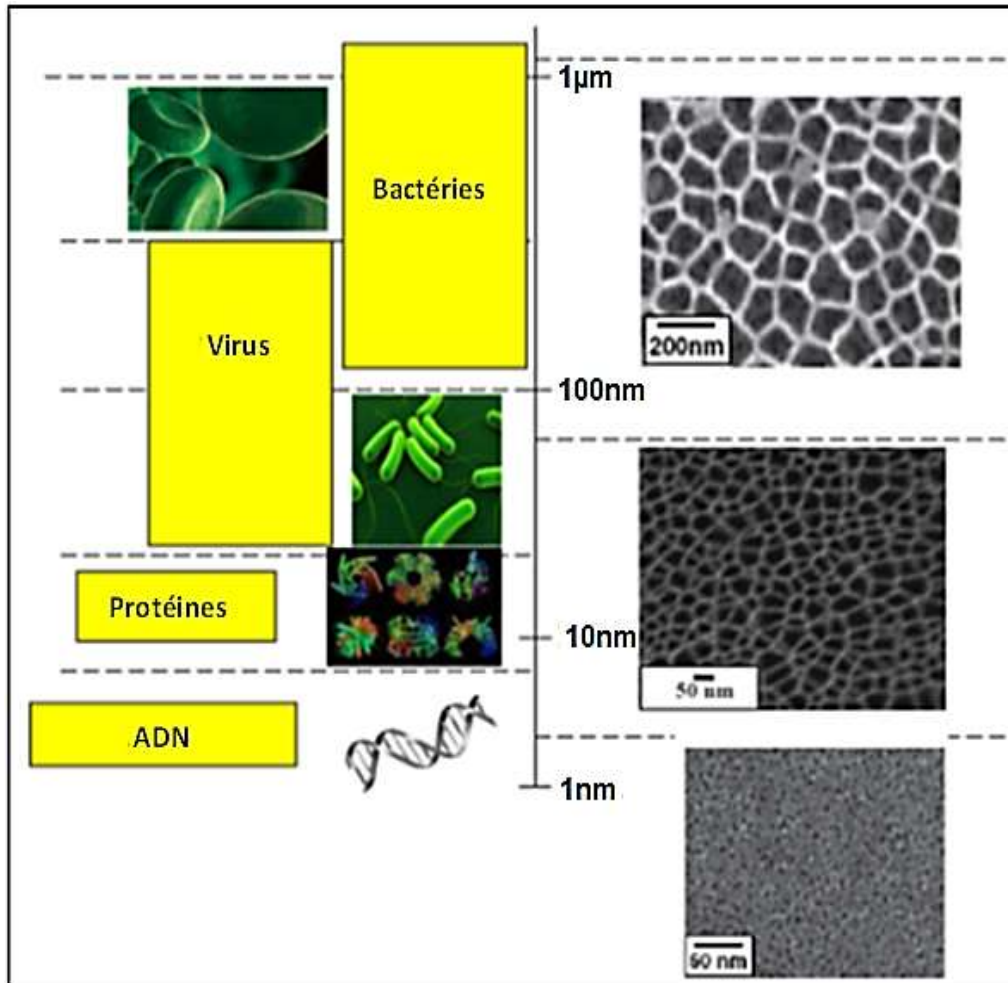


Figure 1.16 : Comparaison de la taille de différentes entités biologiques avec les différentes morphologies du SP.

Le silicium macroporeux avec une taille de pore adéquate conviendrait le mieux pour introduire des bactéries et des virus de grande taille, mais un diamètre de pores très élevé rend le SP très fragile selon la micrographie représentée sur la figure 1.17 [54], ce qui freine la réalisation de plusieurs étapes technologiques. Quant au silicium nanoporeux, il a été écarté à cause de la très faible taille des pores, qui minimise l'infiltration de molécules ainsi que par son oxydation complète après recuits qui provoque une obstruction des pores. Ces inconvénients limitent l'exploitation des nanoporeux en biodétection.

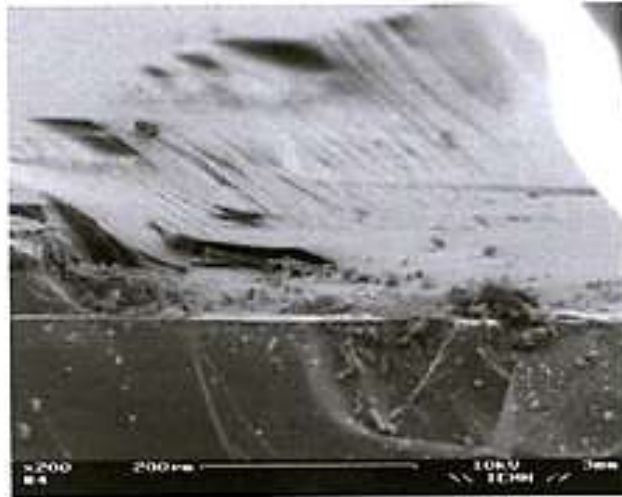


Figure 1.17:Etat de surface du silicium macroporeux [54].

En définitive, le choix idéal s'est porté sur le silicium mésoporeux et macroporeux (taille des pores optimisée) pour leur faculté de se prêter parfaitement aux micro-technologies capteurs et notamment aux processus à haute température. Il permet facilement l'introduction des biomolécules de différentes tailles (protéines, bactéries, virus) dans un diamètre de pores compris entre (50 et 500nm).

L'identification de la forme et l'estimation de la taille moyenne des pores sont généralement obtenues par MEB, par TEM et par la microscopie à force atomique (AFM) [98].

1.5.2. Surface spécifique

L'objectif d'utiliser une surface spécifique importante du SP constitue l'avantage principal de son exploitation en biodétection afin de favoriser et d'augmenter les capacités de détection et de quantification sur un intervalle large de concentration.

La surface spécifique du SP correspond à la surface développée par les parois des pores de l'échantillon. Elle représente toute la surface interne par unité de masse ou par unité de volume (en m^2cm^{-3}) occupée par la couche poreuse. La

grande réactivité de la surface du SP permet l'introduction d'une nouvelle phase au sein de sa nanostructure par un traitement chimique constitue un levier supplémentaire achevant le contrôle et la stabilisation de ses différentes propriétés.

Halimaoui *et al.* [82] ont étudié l'évolution de la surface spécifique du SP de type-p en fonction de la porosité (figure 1.18). Ils ont constaté que le SP présente une surface développée très importante qui diminue suite à l'augmentation de la porosité. Cette surface spécifique varie de 800 à 200 m^2/cm^3 pour des porosités allant d'environ 60 à 90 % [82]. Tandis que, selon Elhouichet *et al.* [99] pour un échantillon de type-p et de porosité 70 %, la surface spécifique est de l'ordre de 500 m^2/cm^3 alors que pour des substrats de type-p⁺ la surface spécifique est de l'ordre de 200 m^2/cm^3 .

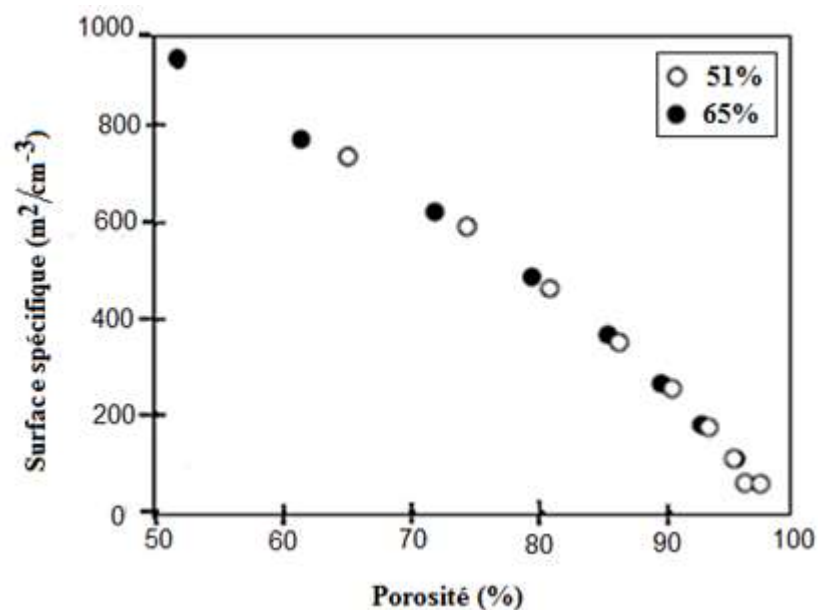


Figure 1.18 : Variation de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux porosités initiales différentes, 51% et 65% [82].

Pendant l'étape de la fonctionnalisation, la détermination de la surface spécifique peut être reliée à la fraction volumique des biomolécules contenues dans les pores permettant, comme nous le verrons plus loin, d'estimer l'épaisseur de la couche de silane fixée et la densité de recouvrement des cristallites par des

éléments biologiques. La détermination de la surface spécifique est essentiellement assurée par la méthode BET pour des surfaces spécifiques allant de 50 à 900 m²cm⁻³ [82,100].

1.5.3. Propriétés chimiques

Durant la formation du SP, la surface oscille de manière alternative entre une couverture par des liaisons Si-F et une couverture par des liaisons Si-H, tant que l'injection de trous h⁺, est assurée suivant les mécanismes réactionnels de Lehmann et Gosele [39]. En fin de réaction, c'est-à-dire lorsque cesse tout apport de trous, la surface finale est saturée par des atomes H. L'hydrogène est lié à la surface du SP dans les phases SiH, SiH₂ et sous une troisième forme SiH₃ [75,76].

A cause de la grande surface spécifique, le SP a été suspecté de contenir de grandes quantités d'impuretés après une exposition prolongée à l'air. En effet, Canham *et al.* [22] ont été les premiers à mettre en évidence l'accentuation des effets de vieillissement sous air des échantillons du SP. Ils ont montré que des couches ayant séjourné à l'air durant quelques semaines étaient susceptibles de se contaminer par différentes espèces chimiques présentes dans l'atmosphère, par le carbone mais surtout par l'oxygène [22]. De ce fait les propriétés structurales et électriques peuvent continuellement évoluer avec le temps. Ainsi, la surface passivée avec de l'hydrogène se convertit lentement en une couche d'oxyde contaminée [37,101,102]. La vitesse et la croissance naturelle de l'oxyde s'arrête typiquement après environ 1 an. Et puisqu'il y a une variabilité considérable dans la composition de l'air ambiant, la composition et la structure de l'oxyde natif qui se développe peuvent aussi être fortement variables. Cependant, dans la plupart des cas, la contamination induite par le stockage affecte principalement les propriétés de luminescence du SP par l'introduction de processus non radiatifs. Il a été montré que plusieurs espèces organiques et inorganiques adsorbées à la surface interne du SP diminuent son rendement de PI [103].

En effet, deux approches ont été mises en œuvre pour stabiliser et fonctionnaliser les couches poreuses. La première approche concerne l'oxydation préalable de la surface de SP par l'incorporation d'oxygène dans le réseau de silicium pour former des terminaisons Si-O-Si et Si-OH. L'autre approche utilise la chimie organométallique pour former des monocouches organiques liées à la surface à travers la liaison Si-C. Dans ce cas, ce sont les terminaisons hydrures qui servent de surface de départ à travers laquelle les modifications chimiques sont réalisées [104,105].

1.5.4. Propriétés de biocompatibilité et de biodégradabilité

Pour des applications dans le domaine du vivant, il est important que le matériau utilisé soit biocompatible et biodégradable. Canham [106] a été le premier à montrer la biocompatibilité du SP en 1995. Depuis, de nombreuses études ont confirmé sa biocompatibilité et sa biorésorbabilité [107,108]

Anderson *et al.* [109] ont montré que la dissolution du SP dans des conditions physiologiques était contrôlée par la porosité et la taille des pores. Le silicium à porosité élevée (porosité > 70%) se dissout dans tous les fluides corporels simulés, à l'exception du fluide gastrique simulé ; à porosité moyenne (porosité < 70%), le SP est bioactif et lentement biodégradable. Lorsqu'il est macroporeux ou de très faible porosité, il est bioinerte. De nombreuses études *in vitro* ont été menées ; ainsi il a été prouvé que le SP peut être un support non toxique pour la culture de cellules et de tissus de mammifères [110]. La cytotoxicité de particules de SP a été montrée comme dépendante de la taille des particules [111]. Il peut se comporter comme un matériau bioactif entraînant la formation d'hydroxyapatite ou la calcification [112]. La biocompatibilité du SP dans l'œil *in vivo* a également été montrée [113]. Les nanoparticules de SP ont été injectées par voie intraveineuse chez la souris, et leur dégradation a été observée sans génération d'aucun effet secondaire toxique [108].

1.5.5. Propriétés optiques

Le SP possède des propriétés de réflectivité optique due à des phénomènes d'interférences. L'avantage de pouvoir élaborer le SP avec un indice de réfraction modulable nous a orientés vers le choix d'une technique optique pour le suivi de la fonctionnalisation. Une technique qui est basée sur la variation d'indice de réfraction du milieu remplissant les pores et des phénomènes biochimiques exploités dans la biodétection. Trois catégories de phénomènes optiques sont exploitées: l'interférométrie, la réflexion totale interne et la résonance plasmonique de surface. Nous nous intéresserons plus particulièrement dans ce travail à la technique d'interférométrie qui semble permettre une fonctionnalisation et une biodétection plus sensible avec les matériaux poreux. Les principales méthodes interférométriques utilisées pour la biodétection, sont l'Interféromètre de Mach-Zehnder, l'Interféromètre de Young, l'Interféromètre de Hartman, l'Interférométrie par rétrodiffusion et enfin l'Interféromètre de Fabry-Pérot. Le Fabry-Pérot est pratiquement la seule technique interférométrique, qui a exploité le SP pour la biodétection et va être exposé en détail dans ce qui suit [13].

1.5.5.1. Interféromètre de Fabry-Pérot

L'interféromètre de Fabry-Pérot est constitué de deux miroirs plans et partiellement réfléchissants, maintenus parallèles et séparés d'une distance L . Entre ces deux miroirs est placé un milieu d'indice de réfraction n , tandis qu'à l'extérieur des miroirs l'indice est supposé égal à 1. Lorsqu'une onde électromagnétique est envoyée sur un Fabry-Pérot, elle subit des réflexions multiples entre les deux miroirs. Les ondes peuvent interférer constructivement ou destructivement suivant leurs déphasages relatifs. Déphasages qui dépendent du rapport du chemin optique du Fabry-Pérot à la longueur d'onde de la lumière envoyée. Pour des applications de biodétection, les principales structures exploitées avec cette technique interférométrique, sont les fibres optiques et les nanostructures en SP.

1.5.5.1.1. Fibre optique

La première application biocapteur de l'interféromètre de Fabry-Pérot a été obtenue sur des fibres optiques. Certains dispositifs biocapteurs ont été élaborés par l'insertion d'une pièce de fibre creuse entre deux morceaux de fibre optique ou entre deux réseaux de Bragg fibrés, voir figure 1.19 (A) et (B) [114, 115]. Avec ces configurations, la réflectance de la lumière est sensible à la variation d'indice de réfraction à l'extrémité de la fibre. Avec d'autres configurations une pièce de fibre optique conique a été insérée entre deux réseaux de Bragg fibrés [115] et c'est la section de la fibre de faible diamètre qui est sensible à la variation d'indice de réfraction (figure 1.19C).

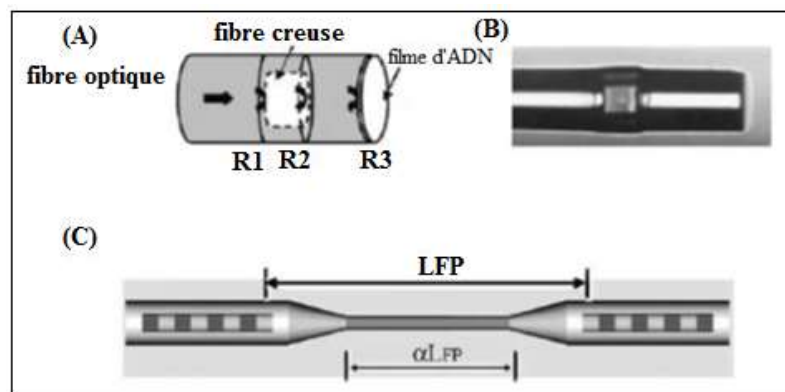


Figure 1.19 : Exemples de structures fibrées exploitant l'interférométrie de Fabry-Pérot pour la biodétection [114, 115].

1.5.5.1.2. Nanostructures en SP

La deuxième application biocapteur de l'interféromètre de Fabry-Pérot a été obtenue sur des nanostructures en SP. Des monocouches et des multicouches couramment appelées "microcavités" [116].

- Structure mono couche

Le dispositif de détection optique en SP a été fabriqué en 1997 par Lin *et al.* [117]. Ils ont observé la diminution de l'épaisseur optique d'une monocouche de silicium macroporeux (diamètre des pores égal à 200 nm environ) associée à l'augmentation de la quantité d'analyte détectée. Ils ont rapporté, dans un premier temps, la possibilité de détecter des fragments d'ADN de 16 nucléotides sur cette couche poreuse dont la surface a été préalablement fonctionnalisée par des oligomères nucléotidiques. La détection optique a été faite par réflectivité, et un décalage des franges d'interférences de Fabry Perrot a été observé avec une variation de l'indice de réfraction de la couche poreuse (figure 1.20). En effet, la lumière envoyée à la surface de l'échantillon est réfléchiée au niveau des deux interfaces air/SP et SP/substrat de silicium (figure 1.20a). L'interférence à la surface du matériau poreux des ondes réfléchies entraîne la formation de franges appelées "franges de Fabry-Pérot" [13]. Ces franges peuvent être visualisées par un spectromètre CCD sous forme d'un spectre d'interférence présenté sur la figure 1.20b.

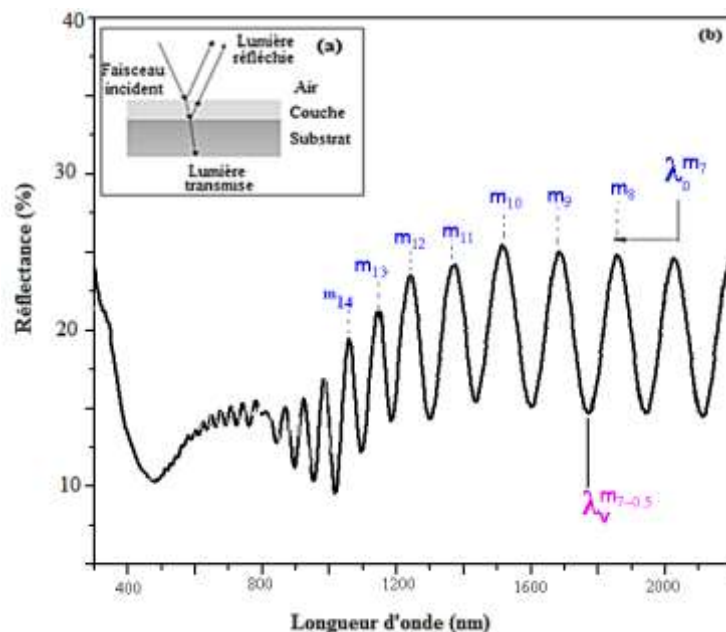


Figure 1.20 : (a) Propagation de la lumière dans des couches simples de SP (b) réponse spectrale d'une monocouche de SP [13].

Les maxima de réflectivité observés sont localisés à des longueurs d'onde λ données par la relation suivante (équation 1.2) :

$$m\lambda = 2ne \quad (1.2)$$

où "m" est l'ordre d'interférence à une longueur d'onde " λ ", "n" est l'indice de réfraction du milieu et "e" est l'épaisseur du film poreux. Le facteur "2" exprime le chemin parcouru par la lumière dans le film poreux et correspond à deux fois l'épaisseur du film poreux quand la réflectivité est mesurée en incidence normale. L'indice de réfraction est un indice composite qui est, en fait une moyenne pondérée par la porosité entre l'indice de réfraction du silicium monocristallin et l'indice du milieu remplissant les pores. Ainsi, tout changement dans la composition de ce milieu provoqué, par exemple par la fixation de l'analyte à un biorécepteur spécifique préalablement immobilisé à la surface des pores, entraîne une variation de l'indice de réfraction du film poreux et un déplacement des franges de Fabry-Pérot.

- Structure multicouches

Les premiers travaux exploitent des structures multicouches photoniques à base de SP telle que la microcavité pour une application de biodétection sont menés en 2003 par Anderson [109]. Une microcavité est une structure verticale constituée par deux miroirs (Miroir 1 et Miroir 2) séparés par une couche active de porosité p_1 (figure. I.21). Les deux miroirs sont constitués par un empilement périodique de deux couches de porosité p_1 et p_2 et donc d'indice de réfraction n_1 et n_2 respectivement avec des épaisseurs optiques égales ($n_1e_1 = n_2e_2$). L'épaisseur optique de chaque couche doit être égale à un quart de la longueur d'onde d'excitation. Par contre, l'épaisseur optique de la couche active n_1e_c doit correspondre à une demi-longueur d'onde.

La réflectivité d'une microcavité (figure I.22) montre la présence de deux bandes spectrales de réflectivité élevées séparées par un minimum qui présente la longueur d'onde de résonance de la cavité de Fabry-Pérot à une longueur d'onde

spécifique. Cette longueur d'onde est sensible aux variations d'indice de réfraction de ces couches du fait qu'elle est liée à l'épaisseur optique des différentes couches. Donc, suite à un attachement des biomolécules à la surface interne des pores, l'indice de chaque couche poreuse augmente à cause de la diminution de sa porosité. Par conséquent, un déplacement de la longueur d'onde de résonance est noté. En mesurant, avant et après la détection des biomolécules, le déplacement de la longueur d'onde de résonance de la microcavité nous pouvons déduire la quantité des biomolécules détectées. Cependant pour cette structure photonique le problème d'infiltration des molécules biologiques le long de la matrice poreuse présente un point critique surtout pour la détection des molécules de taille élevée, qui ne peuvent pas infiltrer les couches de faible porosité.

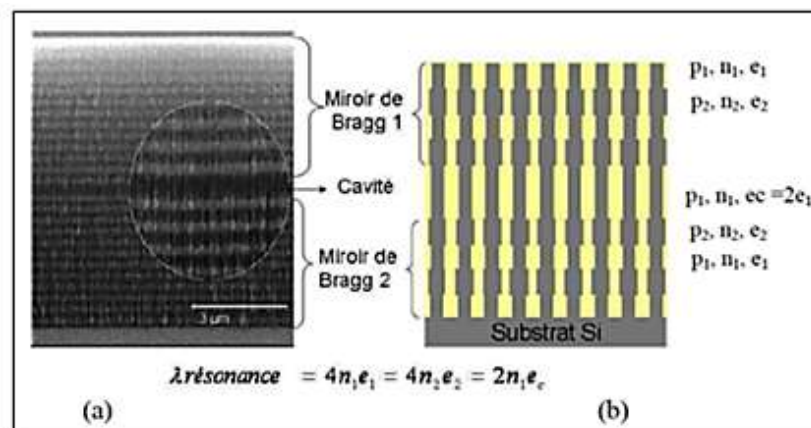


Figure 1.21 : (a) Image MEB d'une coupe transversale d'une microcavité en SP. (b) structure constituée d'une couche centrale : la cavité séparant deux miroirs de Bragg réalisés par l'alternance de couches de différentes porosités p_1 et p_2 et épaisseur de la cavité e_1 et e_2 [109].

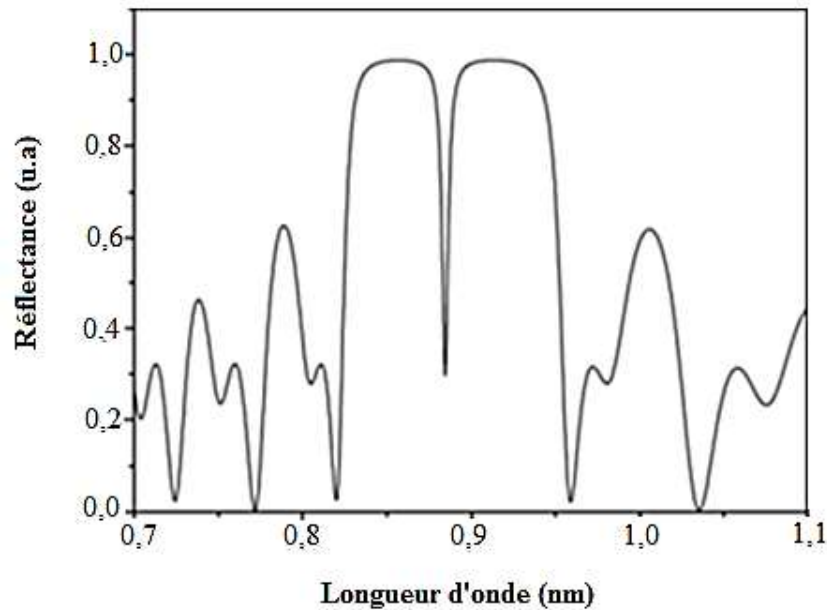


Figure 1.22 : Spectre théorique de réflectivité d'une microcavité [109].

1.6. Application du SP

Grâce à ses propriétés chimiques, physiques et texturales intéressantes, le SP est exploité dans différents domaines d'applications, en particulier les biocapteurs à transduction optique (la sécurité alimentaire et nutritionnelle, la protection de l'environnement) et l'imagerie médicale. [118].

1.6.1. Application en biodétection

Les biocapteurs à transduction optique ont été établis pour la première fois pour la détection d'ADN en 1997 par Lin *et al.* [117] puis par Chan *et al.* [119]. Depuis, cette application ne cesse d'être développée par d'autres travaux, tels que présentés très récemment par Pacholski *et al.* [120] et Zhang [121] pour la détection des interactions biomoléculaires, telles que l'hybridation de l'ADN et des liaisons antigène / anticorps. La détection des protéines et des peptides était également le but de plusieurs études [122,123]. La détection de la pénicilline et les triglycérides par l'immobilisation des enzymes pénicillinase et la lipase sur la surface du SP a été réalisé en 2003 par Reddy *et al.* [134]. Un biocapteur pour la détection de bactéries telles que l'*Escherichia coli* dans les aliments ont été réalisé en 2005, par Mathew *et al.* [125]. En 2007, un immuno-capteur pour la détection

d'antigène a été fabriqué par Meskini *et al.* [126] ainsi qu'un capteur pour la détection des virus MS2 de bactériophage par Rossi [127]. Un biocapteur optique de glucagon à base de nanostructures photoniques en SP pour l'immuno-détection optique d'une hormone hypoglycémiant, le glucagon a été réalisé en 2010, par Dribek. [13] ainsi qu'un biocapteur de glucose réalisé en 2011, par Melikjanyan et Martirosyan [5]. Pour des applications environnementales, un nouveau biocapteur immunitaire basé sur le silicium nanoporeux structuré a été réalisé par Starodub *et al.* [5] pour le contrôle des mycotoxines. Ainsi, une autre application très importante a été développée très récemment par Gupta *et al.* [6], concernant la fonctionnalisation du SP comme un biocapteur accentué sur la surveillance des cellules *in vivo* et *in vitro* concernant le développement de surface de culture et la croissance cellulaire afin d'évaluer en temps réel la viabilité cellulaire.

Le tableau 1.2 : rassemble un certain nombre de biocapteurs actuellement commercialisés et pouvant être destinés au contrôle environnemental

Tableau 1.2 : Biocapteurs commercialisés

Biocapteur	commercialisé par	Fonctionnement
Cellsense	Euroclon Ltd (Grande Bretagne) http://euroclone.net	Basé sur la modification du métabolisme cellulaire (respiration)
Biocapteur enzymatique	Universal Sensor (Irland) http://Intel.uce.ie/sensors/universal	Détection ampérométrique ou potentiométrique (Uréase...)
Biocapteur à nitrate réductase	Nitrate elimination company Etat-Unis http://www.nitrate.com	Basé sur la détection du nitrate réductase
LASys plus	Affinity Sensors Grande Bretagne http://affinity-sensors.com	immunocapteur

1.6.2. Application en imagerie et en thérapie médicale

D'autres applications ont été développées en 2009, concernant le domaine du vivant pour l'imagerie et la thérapie. Le groupe pionnier dans ce domaine est celui de Sailor [108]. Ce groupe a été le premier à publier une étude sur des nanoparticules de SP luminescentes biodégradables utilisées en imagerie *in vivo*. Dans ce travail, Park *et al.* [108] ont démontré que des nanoparticules du SP luminescentes de taille hydrodynamique d'environ 126 nm étaient capables de s'accumuler dans certains organes, plus particulièrement dans ceux du système phagocytaire mononucléaire comme la rate et le foie, mais aussi dans des tumeurs. Plusieurs études ont porté sur l'utilisation des nanoparticules du SP dans le traitement contre le cancer par Xue *et al.* [129] par l'insertion d'un système de nanovalves en sortie des pores afin de bloquer un agent anti-cancéreux. Ainsi l'encapsulation et la vectorisation d'agents cancéreux par des microparticules de SP biocompatibles et biodégradables, sont très étudiées [123, 130]. Le système le plus avancé à ce jour est celui étudié par pSiMedica pour le traitement de cancer, du nom de Brachysil, qui est actuellement au stade d'essai clinique. Il s'agit d'une combinaison de SP et de l'isotope ³² du phosphore (un agent anticancéreux connu) [131].

Après la découverte de la capacité du SP à générer de l'O₂, deux groupes de chercheurs celui de Sailor et celui de Timoshenko [132,133] sont intéressés à l'étude des nanoparticules du SP de petite taille (de 2 à 5 nm) photoluminescentes pour la thérapie photodynamique *in vitro* (imagerie couplée à de la thérapie photodynamique). La dernière étude concernant l'immunothérapie a été réalisée par Gu *et al.* [132] du laboratoire de Sailor en 2012 et de celui de Savage *et al.* [134].

En conclusion, le SP est un matériau qui présente des propriétés intéressantes notamment les propriétés de biocompatibilité, biodégradabilité et optiques reposant sur la modulation de son indice de réfraction pour sa fonctionnalisation en biodétection. Comme nous allons le voir, les couches poreuses obtenues à partir de substrats de type-p présentent une structure

spongieuse et interconnectés entre eux, des pores de forme quasiment sphérique et de taille modulable dépendant des paramètres d'anodisation. Ces propriétés vont nous permettre donc de discuter la possibilité d'obtenir des couches poreuses possédant des pores ouverts autorisant l'infiltration et l'immobilisation de biorécepteurs à l'intérieur des pores.

La morphologie du SP est un paramètre fondamental. Une connaissance précise de la porosité, la taille des pores, et la surface spécifique est donc indispensable.

Nous avons présenté les principales applications du SP en biodétection, notamment par réflectivité optique, méthode que nous avons choisi d'exploiter dans les perspectives de cette thèse. Cette étude sur le SP et ces applications dans la biodétection va nous aider à choisir une application innovante de biocapteur.

CHAPITRE 2

OXYDATION ET FONCTIONNALISATION DU SP

Dans ce deuxième chapitre, nous décrivons le protocole de fonctionnalisation utilisé pour la modification de la surface poreuse par le greffage de monocouches moléculaires pouvant conduire à une détection rapide et efficace d'un analyte cible. L'intérêt de cette fonctionnalisation est de créer des groupements fonctionnels pouvant interagir spécifiquement avec d'autres groupements en solution (peptides, protéines, cellules). Un accent particulier est porté aux étapes d'oxydation et de silanisation. La silanisation est le processus par lequel on immobilise le premier revêtement organique sur la surface des pores préalablement oxydés par greffage d'alkoxysilanes. Ensuite, nous aborderons les techniques générales d'assemblage et d'immobilisation des biorécepteurs.

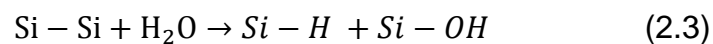
2.1. Oxydation

L'oxydation a été exploitée pour la première fois par Imai qui a mis en œuvre l'oxydation thermique complète du SP pour la réalisation de couches diélectriques isolantes utilisées dans le procédé FIPOS (Full isolation by porous oxidized silicon) [117]. L'oxydation change la nature de la surface du SP d'une surface hydrophobe en une surface hydrophile [102]. Elle consiste, d'une part, à faire croître une fine couche d'oxyde à la surface interne du SP afin de la stabiliser vis-à-vis des conditions d'oxydations spontanées (air, milieux aqueux, impuretés.), et, d'autre part, elle permet la fonctionnalisation de la surface du SP via les sites Si-OH [135].

D'une manière générale, quelque soit la méthode d'oxydation le principe est le même et consiste à insérer des atomes d'oxygène en pont dans les liaisons arrière Si-Si plutôt que dans les liaisons superficielles Si-H à cause de la différence entre les énergies des liaisons $E_{\text{Si-H}}$ et $E_{\text{Si-Si}}$. En d'autres termes, le processus représenté par l'équation (2.1) est favorisé par rapport au processus représenté par l'équation (2.2).



En présence d'eau, compte tenu des données de la thermodynamique, le silicium devrait se transformer en oxyde selon l'équation (2.3).



Différentes voies d'oxydation peuvent être élaborées, néanmoins les plus utilisées sont l'oxydation thermique (sèche ou humide) [124], l'oxydation thermique rapide (OTR) [136,137], l'oxydation électrochimique [138] et l'oxydation par l'ozone [139].

2.1.1. Oxydation électrochimique

L'oxydation électrochimique est une technique couramment utilisée pour stabiliser la surface très réactive du SP frais [138,140]. Son principe repose sur l'oxydation de la surface du SP par anodisation dans des solutions d'acide minéraux, comme l'acide sulfurique H_2SO_4 et l'acide chlorhydrique [150]. Ce procédé d'oxydation, en fait provoque l'isolement électrique au niveau du SP empêchant la circulation du courant, ce qui provoque selon Letant *et al.* [141] et Boukherroub *et al.* [138], une oxydation partielle du SP tout en conservant la majorité des liaisons Si-H_x non convertis en O_xSiH_x. Selon Bisi *et al.* [83] environ 40 à 50% de la structure du silicium reste non oxydé à la fin du processus d'oxydation anodique. Ce procédé est caractérisé par la charge échangée au cours du processus d'oxydation ce qui permet de mesurer le niveau d'oxydation anodique de l'échantillon [142].

2.1.2. Oxydation thermique

La stabilisation des surfaces du SP par oxydation thermique est l'un des moyens les plus utilisés. L'insertion de l'oxygène dans les liaisons arrière de Si-Si conduit à la formation de O_y-SiH, O_ySi-OH et Si-O-Si. Tandis que l'insertion d'oxygène sur les liaisons Si-H mène à la formation d'espèces Si-OH selon la figure 2.1 [143]

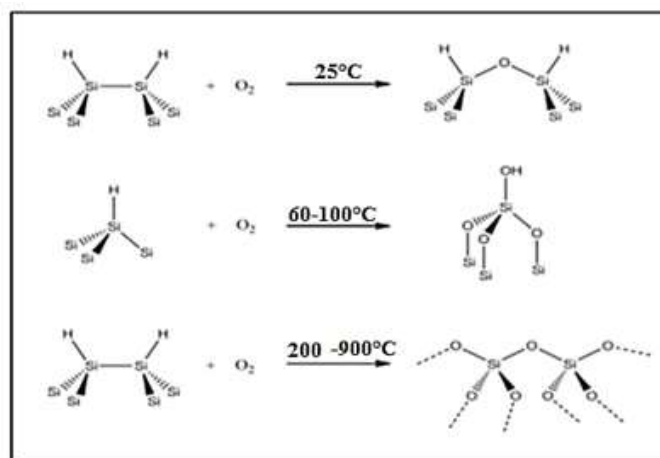


Figure 2.1 : Schéma d'oxydation thermique du SP en fonction de la température [143].

L'oxydation thermique peut se faire à l'air ou sous O₂ contrôlé. En général, les températures utilisées sont comprises entre 300°C et 1000°C. En fonction des paramètres de formation, les couches du SP sont ensuite partiellement ou totalement transformées en SiO₂. Par conséquent, la température d'oxydation ne doit pas dépasser 1000°C, sauf si une étape de pré-oxydation à 300 °C est effectuée comme précaution pour pallier à l'instabilité du SP vis-à-vis des traitements thermiques à haute température. L'oxydation forme une couche de SiO₂ sur la surface de SP, ce qui entraîne une diminution du diamètre des pores. Elle conduit à une surface d'autant plus stable chimiquement que la température utilisée est élevée. Une oxydation prolongée à 900°C convertira totalement le SP en silice. Cette oxydation conduit à la perte des hydrures de silicium et à une déshydroxylation par la formation de groupements Si-O-Si. Tandis qu'à des températures inférieures à 200°C, des fonctions Si-OH peuvent être générées à la surface par adsorption d'eau [83].

2.1.3. Oxydation thermique rapide

La croissance de l'oxyde peut être très rapide. Cette technique d'oxydation consiste à disposer les substrats et les chauffer très rapidement en présence d'une atmosphère oxydante. La durée de l'opération peut être inférieure à la minute. Il faut par contre parfaitement contrôler la montée en température des substrats afin d'éviter leur éclatement par gradient de contraintes thermiques. L'oxydation ne se fait que sur une seule face ce qui permet d'éviter le dépôt d'une couche protectrice où des gravures postérieures [136,137]

Un autre procédé d'oxydation thermique complexe est utilisé par certains auteurs [144] comme une alternative au procédé d'oxydation thermique classique. Il consiste à combiner une oxydation thermique classique (500 °C, 1 h à H₂O/O₂) avec un processus OTR (1050°C ; 1 min). Ce procédé améliore les caractéristiques d'isolation des films d' SPO.

2.1.4. Oxydation à l'ozone

L'utilisation d'ozone en combinaison avec une lumière UV est également une méthode exploitée pour l'oxydation du SP, figure 2.2. L'oxydation par l'ozone se fait généralement, à température ambiante en quelques minutes d'exposition au gaz. Elle conduit à un oxyde plus hydraté avec une surface assez hydrophile qui se dissout rapidement dans les milieux aqueux grâce aux groupements Si-OH. Comparée à la voie thermique, l'oxyde formé par cette méthode est moins stable chimiquement et se dissout assez rapidement en milieu aqueux selon Frotscher *et al.* [139] et Dancil *et al.* [145].

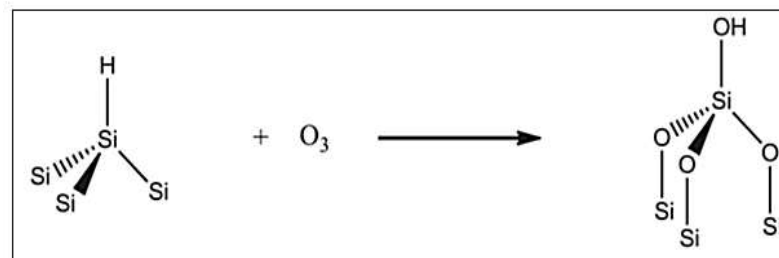


Figure 2.2 : Schéma de la réaction d'oxydation du SP par l'ozone

2.2. Fonctionnalisation

Afin de permettre l'immobilisation de grandes quantités de biomolécules dans un volume donné, une fonctionnalisation de la surface du SP s'avère indispensable [125].

La figure 2.3, représente les méthodes de fonctionnalisation les plus utilisées pour la biodétection : l'hydrosililation et la silanisation.

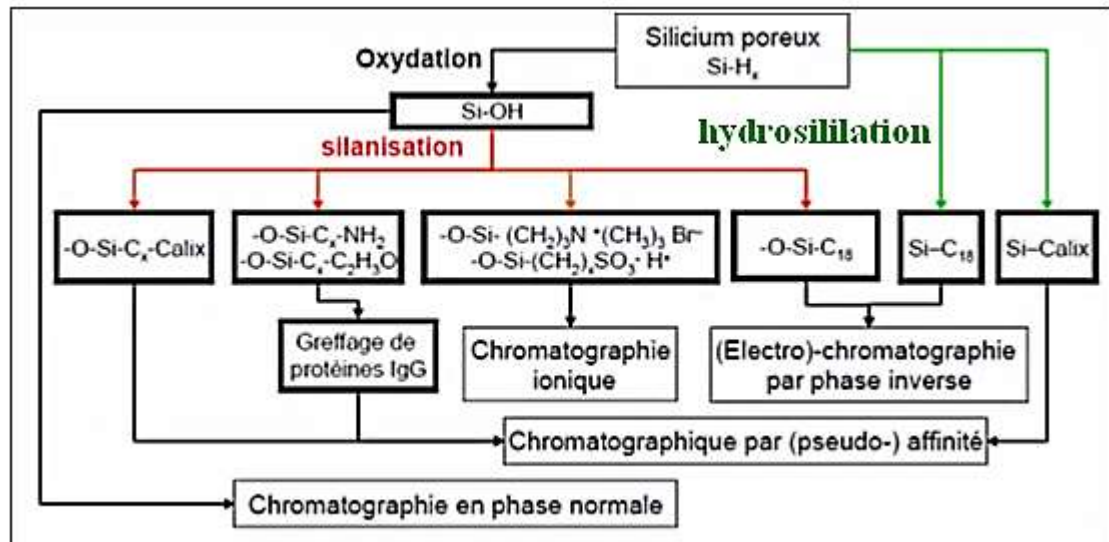


Figure 2.3 : Organigramme de chimie de surface montrant les principales voies de fonctionnalisation du SP [125].

2.2.1. Fonctionnalisation par hydrosilylation

L'hydrosilylation est basée sur la réaction d'un alcène avec la surface du SP « frais » comme illustrée sur le schéma ci-dessous

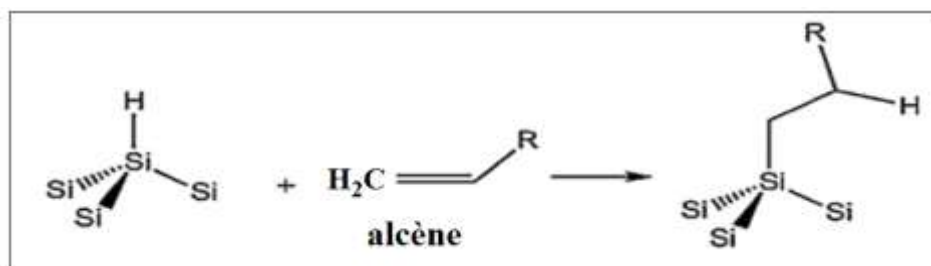


Figure 2.4. Réaction d'hydrosilylation du SP avec un alcène [146].

La réaction d'hydrosilylation a été réalisée pour la première fois sur des surfaces de SP en 1999 par Buriak *et al.* [146] sur des alcènes catalysés par des acides de Lewis (AlEtCl₂) ou des métaux de transition selon une réaction non radicalaire [104, 147, 148]. Dans cette réaction, l'échantillon de SP hydrogéné est placé au contact d'une quantité suffisante d'alcène au cours duquel, une liaison de

coordination se forme entre l'alcène et la molécule EtAlCl_2 . La liaison insaturée C-C déficiente en électrons, est ensuite attaquée par la surface de silicium hydrogénée et finalement, une liaison covalente Si-C se forme (figure 2.4). Néanmoins, l'encombrement stérique en surface est alors à l'origine du faible taux de greffage des molécules organiques.

D'autres méthodes d'hydrosililation alternatives à la méthode de Buriak existent, soit l'hydrosililation par activation thermique proposé par Boukherroub *et al.* [149], soit par réaction photochimique (lumière blanche ou UV) proposé par Stewart *et al.* [150]. De très nombreuses fonctions ont pu être greffées sur du SP grâce à ces méthodes.

2.2.2. Fonctionnalisation par silanisation

Ce procédé de fonctionnalisation selon Kilian *et al.* [151], concerne le greffage de molécules porteuses de groupements amines via les groupements Si-OH de la couche fine de silice formée par oxydation de la surface du SP selon le schéma illustré sur la figure 2.5.

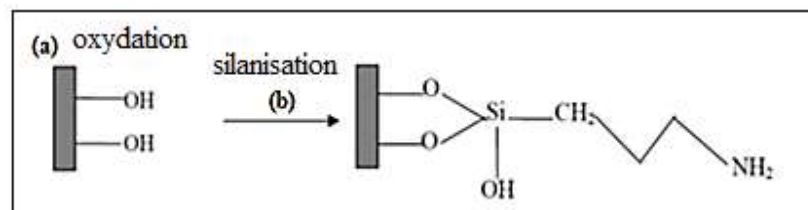


Figure 2.5 : Schéma représentatif de la modification de la surface interne de SP
(a) oxydation (SPO) (b) silanisation,

La silice est constituée d'un réseau de tétraèdres SiO_4 . Les atomes de silicium de surface conservent leur coordination avec quatre atomes d'oxygène sous forme de groupements Si-OH ou de ponts Si-O-Si (figure 2.6 a,b). Pour être réactifs, les groupements de surface doivent être sous leur forme Si-OH car la fixation de molécules organiques (comme les silanes) à la surface de la silice

implique un greffage covalent où les sites Si-OH en surface réagissent avec un organosilane (figure 2.6c) [152].

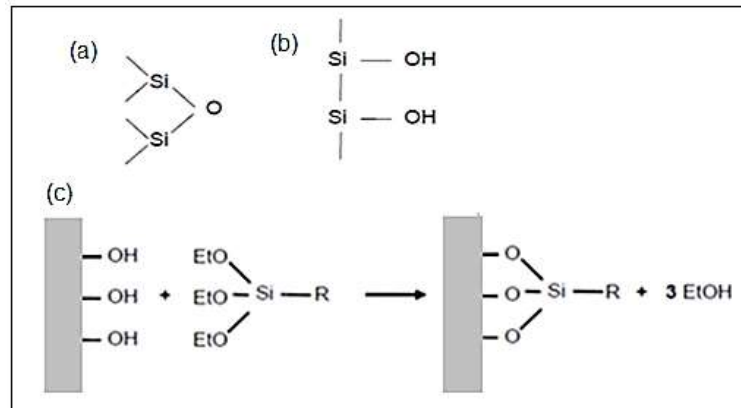


Figure 2.6 : Pont Si-O-Si (a) et groupe Si-OH (b), présents sur les surfaces de silice (c) Schéma d'une réaction de silanisation entre les Si-OH et les organosilane tri- fonctionnel [152].

En effet, la molécule de silane comporte, à une extrémité, un groupement d'ancrage (X) qui lui permet de créer une liaison covalente avec la surface et, à l'autre extrémité, un groupement fonctionnel (figure 2.7). L'espaceur est un morceau de chaîne d'un alcane ou d'un cycloalcane.

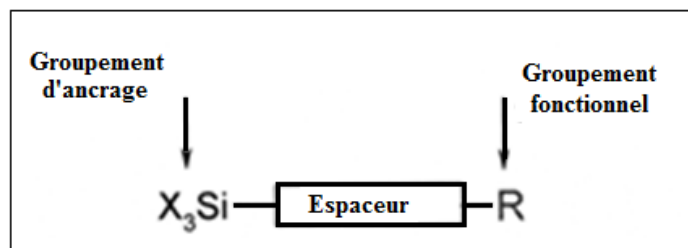


Figure 2.7 : Schéma d'un silane avec X=Cl, OCxH_{2x-1}, etc., et R=COOH, NH₂, CH₃.

Comme illustré sur la figure 2.8, la silanisation est basée sur la réaction des groupements d'ancrage du silane avec les groupements Si-OH de la surface.

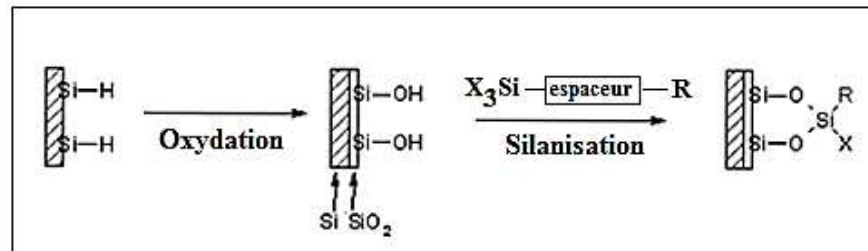


Figure 2.8 : Principe de greffage d'un silane sur une surface d'SPO

2.2.2.1. Mécanisme réactionnel avec l'alkoxysilanes

La figure 2.9, représente le mécanisme réactionnel de la silanisation avec les alkoxysilanes. En plus du rôle principal des alkoxysilanes à fixer l'agent de couplage tel que le glutaraldéhyde pour l'immobilisation des différentes molécules biologiques (anticorps...etc). Ces molécules permettent l'amélioration de la mouillabilité de la surface poreuse en la couvrant par des groupements fonctionnels polaires (-NH₂) [153]. La première réaction mise en jeu lors de la silanisation est l'hydrolyse des molécules de trialkoxysilane entraînant la formation de silanetriols. 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 et, d'autre part la polymérisation des silanes (figure 2.9) [152]

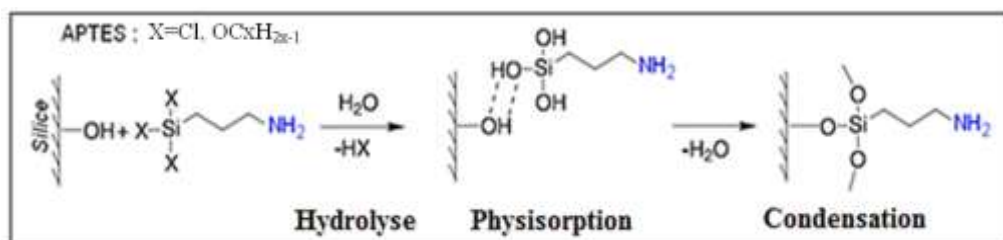


Figure 2.9 : Mécanisme réactionnel de la silanisation avec l'alkoxysilanes.

Dans la plupart des travaux réalisés, la fonctionnalisation de la surface est assurée par un greffage covalent de l'APTES. Les groupements Si-OH créés par l'oxydation réagissent avec l'atome de silicium de l'APTES, comme il est montré sur la figure 2.10. Les groupements amines NH₂ sont greffés à la surface du silicium grâce à la formation de liaisons Si-O-Si entre les atomes de silicium de la surface et ceux de l'APTES.

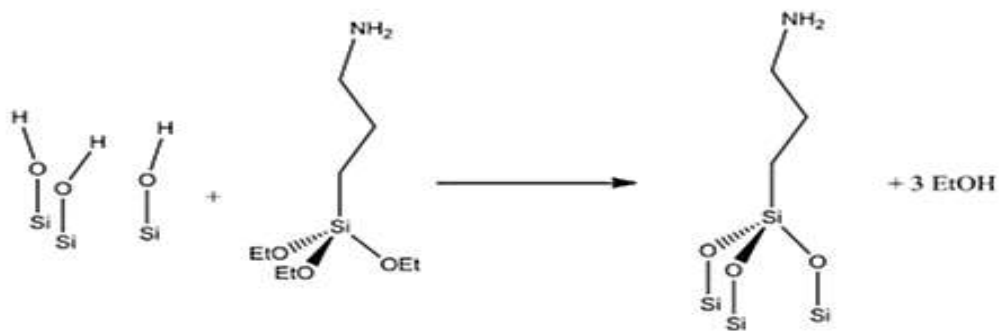


Figure 2.10 : Réaction de silanisation d'SPO avec l'APTES

Les alcoxysilanes représentés dans la figure 2.11 sont les agents de silanisation les plus employés pour l'activation des surfaces de silice.

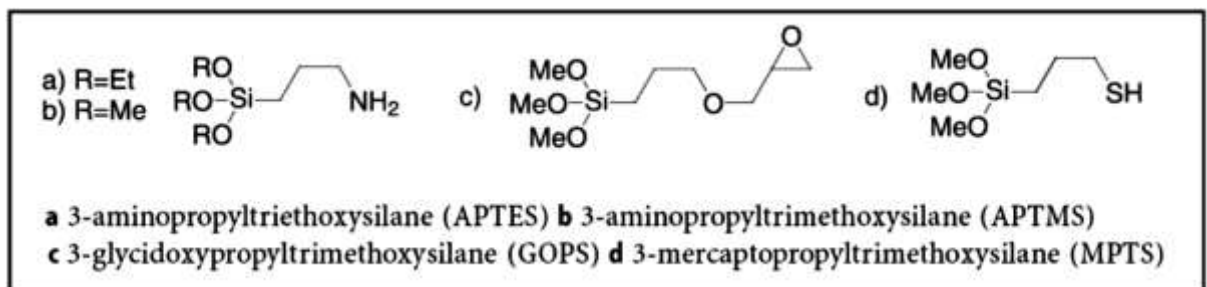


Figure 2.11 : Agents de silanisation majeurs dans l'immobilisation des biorécepteurs [152].

Ces alkoxy-silanes permettent de greffer de courtes chaînes hydrocarbonées portant à leurs terminaisons les groupements fonctionnels amines, époxy ou thiol (figure 2.11). L'organisation homogène en monocouche est plus difficile à atteindre avec ces courtes chaînes moléculaires qu'avec les longues chaînes des alkyls trichlorosilanes. A cette difficulté, s'ajoute le problème d'adsorption des groupements fonctionnels (surtout les amines des APTES et des APTMS (3-aminopropyltriméthoxysilane)) à la surface hydroxylée ainsi que la possibilité de formation d'agglomérats de polysilanes par réaction entre les alkoxy-silanes au dépend de leurs fixations sur des sites hydroxyles libres. Malgré ces inconvénients les alkoxy-silanes de courtes chaînes hydrocarbonées 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. M. Hu *et al.* [154] ont étudié l'effet de la concentration de la solution de silanisation en MPTS (3-mercaptopropyltriméthoxy silane) sur l'homogénéité de la couche de silane formée à la surface de silice traitée.

Sur la figure 2.12, sont présentés les schémas des surfaces obtenues à la fin des procédés de silanisation au MPTS à des concentrations de $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ et $4 \cdot 10^{-2} \text{M}$ (figure 2.16 a,b,c) montrant l'évolution du niveau d'irrégularité de la couche de silane en fonction de la quantité d'alkoxy-silane utilisée.

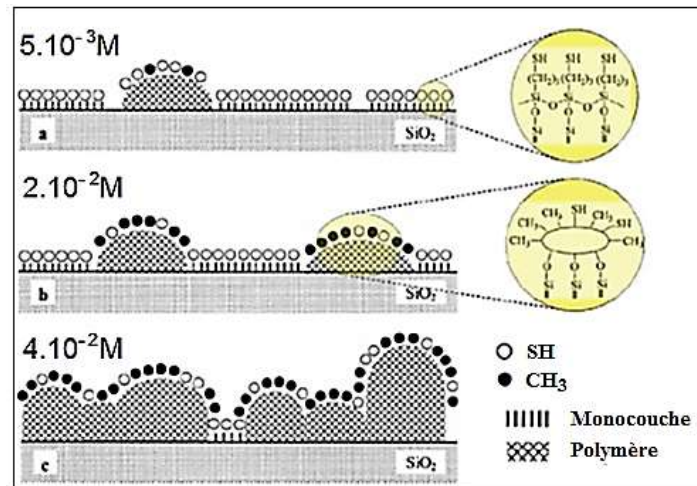


Figure 2.12 : Schémas des couches de silane formées à la surface d'une couche de silice poreuse correspondant à des concentrations de MPTS de $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (a), $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (b) et $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (c) [154].

Selon Alekseev *et al.* [155], la structure de la couche formée par silanisation dépend fortement de la présence d'eau dans le mélange réactionnel. Une couverture monomérique est habituellement obtenue dans des conditions anhydres (figure 2.13a). L'addition d'eau dans le mélange réactionnel entraîne la formation d'une couche polymérisée avec la création de ponts Si-O-Si entre les molécules de silane. On obtient une couche constituée de fragments de couche polymérisée sur la surface (figure 2.13b).

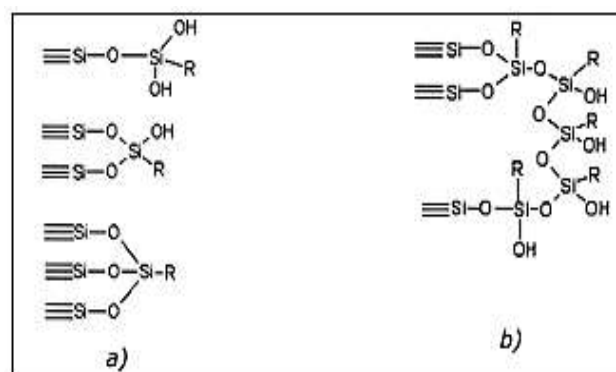


Figure 2.13 : Structure de couche réalisées par silanisation : a) dans des conditions anhydres : couche monomérique, b) en présence d'eau dans le mélange réactionnel : couche polymérisée [155]

Cependant, la maîtrise d'autres paramètres tels que la propreté de la surface à silaniser ainsi que son taux de recouvrement en groupement Si-OH favorise la formation de films mono-moléculaires denses de silanes. Ainsi, un prétraitement de surfaces à activer utilisant des solutions de nettoyage basiques et/ou acides est généralement préconisé avant l'étape de silanisation. L'addition d'un agent de silanisation pegylé (fonctionnalisé avec du PEG; polyéthylène glycol) aux alkoxy-silanes classiques ainsi que certaines méthodes de lavage de fin de procédé ont été proposées afin de réduire les phénomènes d'interaction intermoléculaires et donc améliorer la qualité du film de silane greffé [13].

2.3. Techniques d'immobilisation des biorécepteurs

L'immobilisation du bio-récepteur est l'une des étapes les plus délicates dans la conception d'un biocapteur. C'est elle qui va conditionner l'utilisation de toutes les potentialités du bio-récepteur et du transducteur. Le biorécepteur doit être immobilisé sur la surface ou au voisinage du transducteur généralement sous forme d'un film, tout en conservant ses propriétés de reconnaissance moléculaire vis-à-vis de l'analyte d'intérêt. En effet, la qualité de cet assemblage bio-récepteur/transducteur s'avère essentielle pour le bon fonctionnement du biocapteur, et doit satisfaire certains critères à savoir [156] :

- utilisations faciles avec un faible coût économique
- Les biorécepteurs ne doivent pas perdre leur activité biologique une fois immobilisés sur la surface.
- La couche biologique ainsi immobilisée doit acquérir une stabilité pendant un temps suffisamment long pour l'analyse (longue durée de vie).
- Les biorécepteurs doivent être spécifiques pour un analyte donné.

Plusieurs procédés d'immobilisation de biomolécules sur des supports solides ont été développés : l'électropolymérisation, la photopolymérisation et l'immobilisation par chimie douce. Les mécanismes employés par ces procédés sont résumés dans le schéma de la figure 2.14 et sont soit de nature physique impliquant des phénomènes de piégeage (rétention physique) tels que l'inclusion

dans une matrice ou le confinement membranaire, soit de nature chimique par liaison au support ou réticulation.

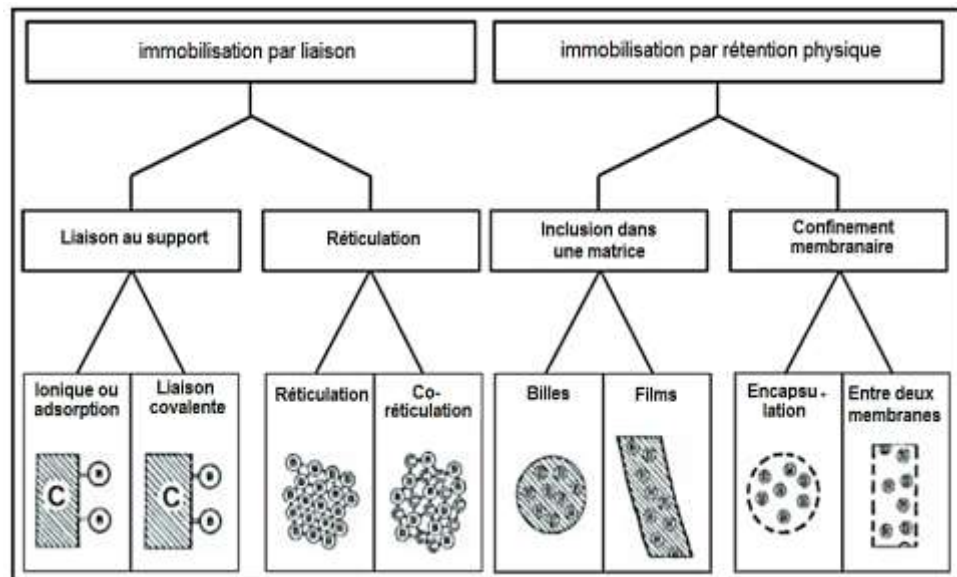


Figure 2.14: Mécanisme d'immobilisation des biorécepteurs [157].

2.3.1. L'électropolymérisation

L'électropolymérisation est un procédé électrochimique de fabrication de film de polymère sur un substrat qui constitue l'électrode de travail, à partir d'une solution électrolytique contenant le monomère [158]. L'incorporation d'éléments biologiques dans l'électrolyte permet leur fixation à la surface de l'électrode. Cette technique d'immobilisation a connu des avancées importantes ces dernières années et a suscité une attention considérable pour le développement de biocapteurs, particulièrement à transduction électrochimique. En effet, en faisant varier la nature du monomère, plusieurs approches ont été mises en place. Des films de polymères électrogénérés de très bonne reproductibilité ont pu être élaborés par Cosnier *et al.* [159]. La robustesse de la biodétection a pu être améliorée, d'une part par l'efficacité de la rétention physique des biorécepteurs au sein de ces films et, d'autre part par l'établissement dans certains procédés des liaisons covalente entre les monomères et les éléments de reconnaissance biologique.

2.3.2. La photopolymérisation

Ce procédé consiste en une polymérisation ultra-rapide d'une résine sans solvant intervenant sélectivement dans les zones éclairées. Cette résine est dite "photoréticulable", elle est constituée de monomères ou oligomères possédant plusieurs fonctions polymérisables, de photoamorceurs qui libèrent des espèces actives lors de l'exposition à la lumière (radicaux libres ou acides protoniques) ainsi que de biomolécules à immobiliser.

La photopolymérisation peut être conduite par l'une des deux approches: le photocouplage direct et la photo-déprotection [160].

L'électropolymérisation et la photopolymérisation sont des procédés d'immobilisation adaptés le plus souvent pour la fixation de biorécepteurs sur des surfaces planes et régulières. Cependant, des procédés d'immobilisation issus de la chimie douce semblent avoir un spectre d'application plus large et permettent la bio-fonctionnalisation de surfaces nano-confinées et/ou irrégulières comme celle du SP.

2.3.3. Immobilisation par chimie douce

L'immobilisation par chimie douce a pour objectif la création de liaisons intermoléculaires fortes dans des conditions ambiantes. Contrairement aux procédés de polymérisation, ce procédé présente deux approches, l'une requiert la synthèse d'hybrides organo-minéraux sans aucun apport énergétique. L'autre approche permet d'immobiliser des molécules aussi fragiles que des enzymes, des anticorps et même des cellules vivantes au sein de matrices de SP.

En effet, les éléments biologiques disposent souvent de plusieurs groupements fonctionnels réactifs du type carboxylique (-COOH), amine (-NH₂), hydroxyle (-OH) ou thiol (-SH). Cette variété de groupements permet de choisir la technique la plus adaptée à l'immobilisation de biorécepteurs selon la nature de la surface du transducteur. Cependant, selon Hermanson [161], une liste assez large de méthodes de couplage de biomolécules existe, et peuvent être répertoriées en

trois classes selon le type de liaison que l'on souhaite créer, entre les biorécepteurs et les surfaces fonctionnalisées des biocapteurs :

1. l'immobilisation par liaisons ioniques ;
2. l'immobilisation par affinité ;
3. l'immobilisation par liaison covalente.

En effet, l'immobilisation par liaisons ioniques permet d'immobiliser des biomolécules sur des surfaces fonctionnalisées par des monocouches auto-assemblées via des interactions électrostatiques. Elle permet d'obtenir le système d'assemblage le plus fragile et donc le moins stable. En effet des petites variations de pH ou de forces ioniques peuvent altérer considérablement la qualité des interactions électrostatiques entre les éléments chargés du système et affecter l'intégrité de l'assemblage biorécepteur/transducteur [152].

L'immobilisation par affinité repose sur la formation de complexes de type ligand-substrat entre les biorécepteurs et des sites spécifiques couvrant la surface activée. Est un moyen d'immobilisation orientée et stable des molécules biologiques qui permet de préserver le maximum de sites actifs et donc une meilleure sensibilité de biodétection. En revanche, cette méthode d'assemblage nécessite des moyens biotechnologiques supplémentaires et donc un coût plus onéreux que l'immobilisation par liaisons ioniques [162].

Au contraire, l'immobilisation par liaisons covalentes est l'objet de plusieurs études, elle semble être très intéressante car elle permet un assemblage irréversible et stable de biorécepteur et transducteur et elle est facile à mettre en œuvre aussi [163].

Généralement, les biomolécules disposent à leurs surfaces de groupements fonctionnels réactifs leur permettant de se greffer par liaisons covalentes sur certaines fonctions chimiques activant la surface du transducteur. Ce greffage est immédiat lorsque les deux partenaires de la réaction présentent deux fonctions directement réactives l'une envers l'autre (amine avec aldéhyde, chlorométhyl ou époxy et époxy avec hydroxyle ou thiol). Dans le cas contraire (fonctions non réactives entre elles (carboxyl-amine ou amine-amine)) la méthode

d'assemblage fait intervenir des agents de conjugaisons moléculaires dans des réactions supplémentaires. Ces agents agissent essentiellement de deux façons :

- La première consiste à faire évoluer la surface activée vers un état transitoire plus réactif pour pouvoir fixer les biomolécules par la suite.

- La deuxième concerne des substances chimiques appelées "agents de couplage". C'est le cas de notre travail. Il s'agit de molécules de "pontage" capables dans un premier temps de se greffer d'une façon covalente sur la surface activée et dans un deuxième temps d'accueillir les biomolécules et de les fixer (figure 2.15). Un agent de couplage est souvent bifonctionnel, c'est à dire constitué d'une chaîne alkyl entre deux extrémités réactives. Quand les groupements fonctionnels constituant ces deux extrémités sont de même nature, l'agent de couplage est dit homobifonctionnel. Lorsque les deux fonctions sont différentes, l'agent est hétérobifonctionnel.

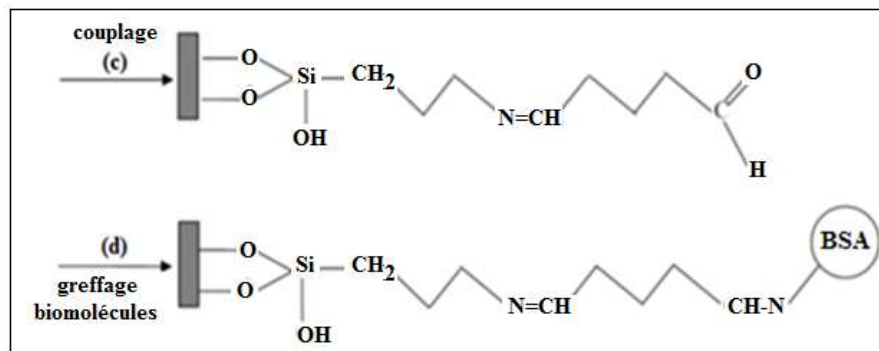


Figure 2.15 : Schéma représentatif de la modification de la surface silanisée (c) couplage et (d) greffage biomolécules.

Une liste de réactifs de couplage couramment utilisés, les longueurs de chaînes correspondantes ainsi que les groupements cibles sont présentés dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Exemples d'agents de couplage bifonctionnels [152, 164]

Agent de couplage	Fonctions couples
Glutaraldéhyde 1,4 phénylendiisothiocyanate Bis-imidates N-hydroxysulccinimide ester	-NH ₂NH ₂ -NH ₂NH ₂ -NH ₂NH ₂ -NH ₂NH ₂
Sulfo-SMCC N- (γ-maleimidobutyryloxy)succinimide ester (GMBS) HSAB Carboimide (R ₁ -N=C=N-R ₂) chlorotriazine (C ₃ N ₃ Cl ₂)	-SH...NH ₂ - -SH...NH ₂ - -CH...NH ₂ -COOH...NH ₂ -OH...NH ₂

D'autres exemples d'agent de couplage homobifonctionnels sont présentés sur la figure 2.16. Le 1,4- phénylendiisothiocyanate (figure 2.16b) est aussi une molécule qui lie les amines et elle est de taille comparable avec celle du glutaraldéhyde mais avec une structure cyclique et deux groupements réactifs isothiocyanates (-N=C=S). Les bis-imidates et les succinimide esters (figure 2.16-c et d) sont deux familles de molécules avec des chaînes alkyls de différentes longueurs offrant ainsi la possibilité d'établir des pontages moléculaires de tailles plus importantes entre des partenaires organiques aminés.

Un deuxième type d'agent de couplage appelé "hétérobifonctionnel" est utilisé et cela lorsque les sites fonctionnels à relier sont différents. Le Sulfo-SMCC (Sulfosuccinimidyl 4-(N-maleimidométhyl) cyclohexane-1-carboxylate) (figure 2.16e) est un agent de couplage disposant à ses extrémités un groupement N-hydroxysuccinimide ester (NHS) réactif avec les amines primaires (-NH₂) et un groupement maléimide réactif avec les groupements sulfhydriles (-SH). Le GMBS (N- (γ-maleimidobutyryloxy) succinimide ester) (figure 2.16f) assure aussi le pontage entre des fonctions amines et sulfhydriles. Souvent le couplage moléculaire avec cette substance commence par la fixation de l'élément aminé par l'extrémité NHS et la formation d'une liaison amide. Par la suite, l'extrémité maléimide du GMBS réagit avec le groupement sulfhydrile pour créer une liaison Thio-éther.

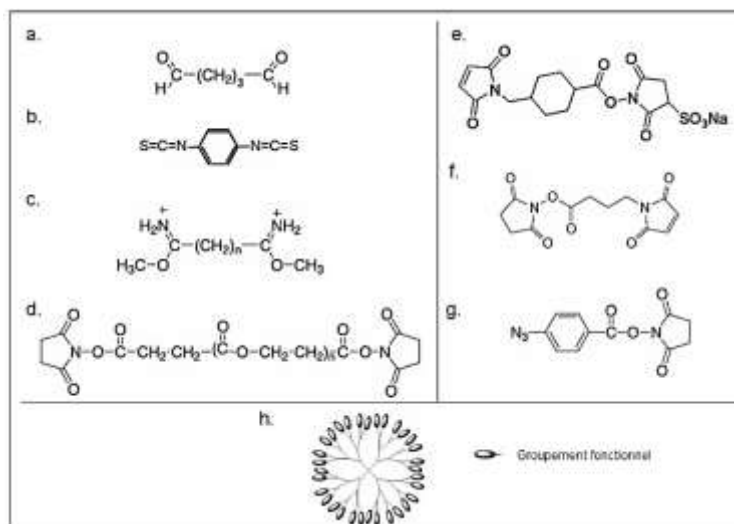


Figure 2.16: Exemples d'agents de couplage (a. glutaraldéhyde, b. 1,4-phénylendiisothiocyanate, c. bis-imidate et d. N-hydroxy-succinimide ester), (e. Sulfosuccinimidyl 4-(N-maleimidométhyl) cyclohexane-1-carboxylate, f. N-(γ-maleimidobutyryloxy) succinimide ester et g. acide N-hydroxysuccinimidyl-4-azidobenzoïque) (f. les dendrimères). [152, 164]

Le HSAB (acide N-hydroxysuccinimidyl-4-azidobenzoïque) (figure 2.16g) est également un agent de couplage hétérobifonctionnel utilisé pour assurer le greffage des fonctions amines sur des liaisons C-H. En effet, en plus de sa réactivité sur des amines, le HSAB dispose d'une fonction phényl-azide photoactive (activée par irradiation ultraviolette à une longueur d'onde comprise entre (260 et 305 nm) pour réagir avec des liaisons C-H.

A ces deux catégories classiques d'agents de couplage bifonctionnels, des études réalisées par Le Berre *et al.* [165] ont démontré l'intérêt d'utiliser des polymères de structure hyperbranchée appelés dendrimères comme agents de couplage plurifonctionnels. Un dendrimère est une macromolécule, constituée de monomères qui s'associent selon un processus arborescent autour d'un cœur central plurivalent. La construction arborescente s'effectue par la répétition d'une même séquence de réactions jusqu'à l'obtention à la fin de chaque cycle réactionnel, d'une nouvelle génération et d'un nombre croissant de branches identiques (figure 2.16h).

En outre, l'immobilisation par des liaisons covalentes a été développée par plusieurs groupes de recherche jusqu'à nos jours. En 1997, Mlika *et al.* [166] ont réalisé un dispositif pour la détection du Fer par l'immobilisation de l'acide dicarboxylique sur une surface de silice à l'aide d'agent de couplage le chlorure de p-toluènes sulfonyle. En 2003, Schöning *et al.* [167], ont étudié l'immobilisation d'acétylcholin-estéraseorgano-phosphate hydrolase sur une surface de silice pour la détection d'organophosphate. Dans la même année, Sant *et al.* [168], ont étudié l'immobilisation de l'uréase couplé par des carbodiimide sur une surface de silice permettant la détection de l'urée. Ainsi, Narducci *et al.* [169] ont réalisé un système de détection de NO_x, SO_x, CO, NH₃ par l'immobilisation de chaînes aromatiques fixées sur la surface du SP par des réactifs de grignards, espèces lithium aryl. Tandis qu'en 2004, DeLouise et Miller [170], ont étudié la capacité d'immobilisation d'enzyme sur la surface du SP par l'utilisation du glutathion-S-transférase (GST).

En 2006, Zhi *et al.* [171], ont étudié la détection de l'hybridation de l'ADN par l'immobilisation des olégonucléotide fixés sur la surface de la silice par l'APTES. Ainsi, Xia *et al.* [101] ont réalisé une bio-fonctionnalisation par silanisation par l'APTES à l'aide d'une molécule organique (diisopropyléthylamine). Dans leurs travaux, l'amine primaire a été mise en réaction avec un agent de réticulation homobifonctionnel, le bis (N-succinimidyl) carbonate. Ils ont montré également qu'une fonctionnalisation similaire pourrait être faite en utilisant un ester est un groupe amino-réactif (N, N-bis (p-maléimidophényl) méthylène au lieu de bis (N succinimidyle) carbonate Succinimidyl, pour le greffage d'anticorps monoclonal de souris portant des groupes amines.

En 2008, Fernandez *et al.* [172], ont effectué une procédure qui permet d'immobiliser d'une manière covalente le pseudo Monascepacia lipase sur une surface de SP oxydée puis silanisée avec de l'APTES à l'aide d'un agent de couplage bi-fonctionnelle qui est le glutaraldéhyde.

En 2009, Meskini *et al.* [173] ont étudié la possibilité d'utiliser du SP modifié par silanisation avec l'APTES en tant que matériau transducteur pour la réalisation d'un capteur potentiométrique d'ions. Dans la même année Liang *et al.* [174] a modifié la surface du SP par silanisation des molécules $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ afin de stabiliser le SP pour des applications en PL.

En 2010, Dribek [13] a exploré la détection optique de l'hormone hyperglycémiant "glucagon" par l'immobilisation des anticorps monoclonaux anti-glucagon de type IgG1 à l'aide d'un agent de couplage bifonctionnelle le glutaraldehyde sur des surfaces du SP silanisées par l'APTES.

En 2012, Hiraoui *et al.* [175] ont envisagé une autre possibilité de biodétection utilisant des guides ARROW enterrés et intégrés dans un interféromètre de Mach-Zehnder. Les surface du SP ont été fonctionnalisés par silanisation par l'APTES et couplage covalent par le glutaraldehyde.

En effet, après avoir décrit les différents composants d'un biocapteur, à savoir le biorécepteur et le transducteur, nous avons présenté dans ce chapitre les moyens et les techniques utilisés pour l'assemblage de ces deux constituants. Vu la nature irrégulière de la surface du SP, nous avons particulièrement développé les méthodes de la chimie douce par couplage covalent. Ce dernier, permet un assemblage stable et irréversible.

Deux étapes sont nécessaires à l'immobilisation des biorécepteurs sur la surface de la silice poreuse. L'étape d'activation chimique généralement assurée par une réaction de silanisation et l'étape d'immobilisation des éléments de reconnaissance moléculaires aux surfaces préalablement activées. Souvent cette étape utilise des molécules de couplage assurant un pontage covalent entre la surface activée et les biorécepteurs.

CHAPITRE 3

CONDITIONS OPERATOIRES ET METHODOLOGIE

Dans ce chapitre sont présentés les méthodes, les protocoles expérimentaux et les différentes techniques de caractérisation utilisées.

3.1. Substrat et montage

3.1.1. Substrat

Les échantillons utilisés sont des substrats de silicium monocristallin Czochralski (CZ) de type-p, dopés au bore, de résistivité (0,5-2,5 Ωcm), d'une épaisseur de $387 \pm 14\mu\text{m}$, d'une face polie d'orientation cristallographique (100) (figure 3.1).



Figure 3.1 : Plaquette du silicium monocristallin de type CZ polie une face

3.1.2. Préparation de l'anode de silicium

3.1.2.1 Nettoyage du substrat

La qualité et la reproductibilité des couches poreuses dépendent fortement de l'état de surface du silicium. Il est donc fondamental de disposer d'une surface chimiquement propre et d'un bon contact arrière lors de l'anodisation. Les propriétés électriques et la stabilité du SP sont considérablement affectées par les contaminants introduits lors de multiples étapes intervenant dans le processus de nettoyage et de fabrication des échantillons. Afin d'éliminer toutes les impuretés et graisses présentes à la surface, la plaquette de silicium subit un nettoyage par immersions successives dans des bains d'acétone et de trichloréthane suivies d'un rinçage abondant à l'eau déminéralisée (ED) pendant 5 minutes. L'échantillon subit un séchage à l'azote. Un décapage chimique dans une solution HF (5%v):H₂O durant 30 secondes est effectué avant chaque expérience afin d'enlever la couche d'oxyde natif formée naturellement à la surface du substrat.

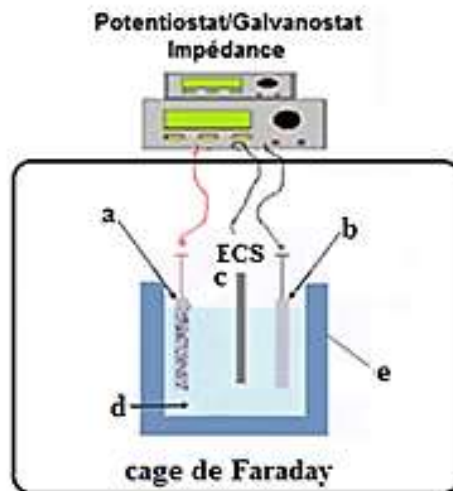
3.1.2.2. Contact arrière

Le contact ohmique en face arrière est réalisé à l'aide d'un mélange eutectique indium-Gallium. La plaquette de silicium est fixée sur une tige en cuivre à l'aide de la pâte d'argent. L'ensemble est enrobé ensuite avec de la résine époxy type Alteco résistant à l'HF.

3.1.3. Montage expérimental

3.1.3.1. Montage à trois électrodes

L'étude de l'interface silicium/électrolyte est réalisée dans une cellule rectangulaire en téflon, d'une capacité de 100 mL, à trois électrodes : l'anode en silicium, une contre électrode en platine de forme carrée 1cmx1cm et une électrode de référence au calomel saturé (ECS). Le courant est fourni par un potentiostat /galvanostat de type 273A (figure 3.2). La dissolution du silicium peut être réalisé soit en fixant le courant (mode galvanostatique), soit en fixant le potentiel de l'électrode de travail (mode potentiostatique).



- a: plaquette de silicium (électrode de travail)
- b: électrode de platine (contre électrode)
- c: électrode de référence (ECS)
- d: électrolyte
- e: cellule en Téflon

Figure 3.2 : Schéma de principe du montage électrochimique à trois électrodes

3.1.3.2. Montage à deux électrodes

L'électrolyse et la formation des pores sont réalisées à l'aide d'un montage à deux électrodes : une plaquette de silicium comme anode et une électrode en platine comme cathode.

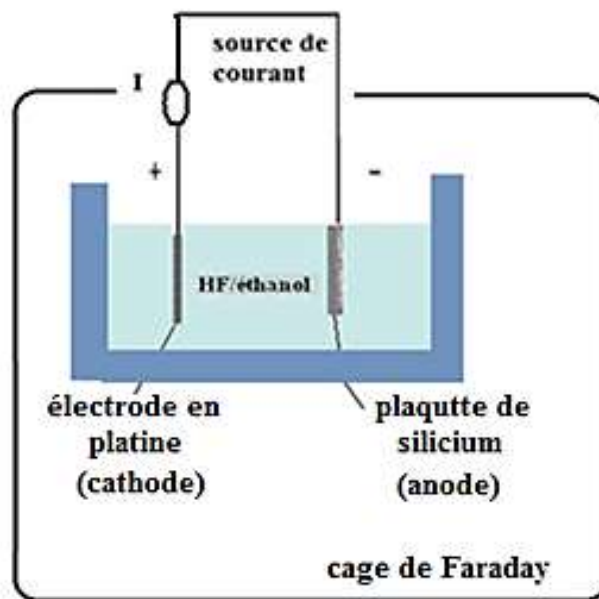


Figure 3.3 : Schéma de principe du montage électrochimique à deux électrodes

3.2. Produits chimiques, réactifs et solutions utilisés

3.2.1. Produits chimiques

- Indium 99,95% (Sigma-Aldrich)
- Gallium 99,99% (Sigma-Aldrich)
- Acide fluorhydrique (HF) 48% (wt) (Sigma-Aldrich)
- Acide sulfurique (H₂SO₄) 98% (Sigma-Aldrich)
- Chlorure de potassium (KCl) 99.0-100.5% (Sigma-Aldrich)
- Ethanol (C₂H₅OH) 99.5% (Sigma-Aldrich)
- Trichloréthane ≥99% (Sigma-Aldrich)
- Acétone ≥99.5% (Sigma-Aldrich)
- Pâte d'argent

3.2.2. Réactifs de fonctionnalisation

Des solutions tampons, et de lavage ont été préparées afin de réaliser les différentes étapes de fonctionnalisation des échantillons de SP. Les réactifs utilisés pour la préparation de ces solutions sont les suivants :

- (3-aminopropyl) triéthoxysilane (APTES) 99 % (Sigma-Aldrich)
- solution aqueuse de glutaraldéhyde 50 % (Sigma-Aldrich)
- acide chlorhydrique 37% (Sigma-Aldrich)
- Toluène 99,8% (Sigma-Aldrich)
- chlorure de sodium > 99,0% (NaCl)
- soude caustique NaOH 97,0% (Sigma-Aldrich)
- solution tampon Acide 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipérazine éthane sulfonique "HEPES" $C_8H_{18}N_2O_4S$ (Sigma-Aldrich)
- solution aqueuse de cyanoborohydrure de sodium 95% ($NaBH_3(CN)$ 5 M (Sigma-Aldrich), contenant du chlorure de sodium 1M

3.2.3. Préparation des solutions de fonctionnalisation

3.2.3.1. Préparation de la solution APTES 2%

On prélève 160 μ L de volume à partir d'une solution d'APTES et on ajoute de l'eau eau déminéralisée (ED) et du toluène (1:1v/v)

3.2.3.2. Préparation de la solution de Glutaraldéhyde 2,5 %

On prélève 1,5 mL à partir d'une solution de glutaraldéhyde et on lui ajoute un volume de 50mL d'ED. Le pH de la solution, déjà préparée, est ajusté pour avoir un pH aux alentours de 7. Toutes les solutions sont préparées avec de l'ED ultra pure (18 M Ω) obtenue à l'aide de la station d'ED du centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique (CRTSE).

3.3. Méthodologie

3.3.1. Etude de l'interface silicium/électrolyte

3.3.1.1. Caractérisation potentiodynamique de l'interface Si-p/HF-eau

L'étude potentiodynamique $I(E)$ du comportement du silicium en milieu HF-eau à différentes concentrations d'HF à l'obscurité est réalisée entre (-1,2 et 2,5 V/ECS) avec une vitesse de balayage de 2mV/s, la surface de l'échantillon est de 0,25cm².

3.3.1.2. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance permettent de déceler les phénomènes ayant lieu à l'interface, d'évaluer les paramètres y afférant et donner une lecture plus adaptée de la distribution des charges de part et d'autre de l'interface (double couche électrique (DCE) et ZCE). Les diagrammes sont représentés dans l'espace de Nyquist définis par Z imaginaire = f (Z réel) dans le domaine de fréquences comprises entre 10^5 et 10^{-2} Hz avec une faible amplitude d'excitation de 10 mV.

3.3.2. Procédé d'anodisation

3.3.2.1. Formation des pores

La formation des pores est réalisée par anodisation électrochimique dans un mélange (HF/éthanol) en fonction des paramètres d'anodisation (concentration d'électrolyte, densité de courant et durée d'électrolyse). La densité de courant représente le rapport entre l'intensité du courant appliquée et la surface du substrat du silicium anodisée (en contact avec l'électrolyte d'anodisation). Plusieurs densités de courant (de 5-70 mA/cm²) ont été expérimentées pour l'élaboration de nos échantillons de SP.

L'effet de la concentration d'électrolyte est étudié avec les pourcentages illustrés dans le tableau 3.1. Une concentration de 24%v (HF/éthanol (1 :1)) est considérée comme référence.

Tableau 3.1 : Concentrations des solutions éthanoïques d'HF

Concentration d'HF	Volume en mL HF (48%wt)	Volume ajouté d'éthanol (mL)
16%	1	2
24%	1	1
32%	2	1
36%	3	1

La solution électrolytique a été préparée avec HF (48% wt) diluée dans l'éthanol, selon la relation suivante :

$$\text{HF}(\%) = \frac{48\% \times V_{\text{HF}}}{V_{\text{HF}} + V_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}} \quad (3.1)$$

V_{HF} : volume de la solution HF (48% wt) et $V_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}$: volume de la solution d'éthanol

Après anodisation, un rinçage est assuré avec l'ED. Lorsque la structure formée possède de forte porosité, ce rinçage est suivi d'un rinçage à l'éthanol puis au pentane. Afin d'accroître la stabilité mécanique des couches en diminuant les contraintes lors du séchage.

3.3.3. Procédé d'oxydation

La formation du SP est suivie d'une étape d'oxydation par deux méthodes : électrochimique et thermique.

3.3.3.1. Procédé d'oxydation électrochimique

L'oxydation électrochimique du SP se produit dans des solutions électrolytiques en mode potentiostatique avec un montage à deux électrodes (cathode en platine (1cm²), anode en silicium (0,25cm²)). La solution d'HF est remplacée par une solution aqueuse d'acide sulfurique H₂SO₄ (0,2 M). L'oxydation est effectuée en fonction de la densité de courant (1 et 5 mA/cm²) en présence de

la lumière avec une agitation modérée afin d'assurer l'homogénéité de la solution. L'oxydation est contrôlée par l'évolution du potentiel en fonction du temps d'électrolyse, jusqu'à rupture du courant. Après oxydation les échantillons sont rincés avec de l'éthanol.

3.3.3.2. Procédé d'oxydation thermique du SP

L'oxydation thermique est une méthode alternative au procédé électrochimique, son objectif est de transformer la couche de SP en un film d'oxyde homogène ayant des propriétés diélectriques semblables ou proches de celles de l'oxyde de silicium thermique (SiO_2). Les opérations d'oxydation s'effectuent dans un four de diffusion et d'oxydation thermique (Tempress) du CRTSE, son principe est schématisé sur la figure 3.4.

Durant le processus d'oxydation thermique, un gaz responsable de l'oxydation est envoyé dans le four. Ce gaz peut être de l'oxygène pour une oxydation sèche, ou de la vapeur d'eau pour une oxydation humide. Ce four est muni d'un régulateur de température de 100 à 1200°C. Il faut noter que la pureté chimique des gaz employés est très importante (moins de 10mg/L d'impuretés totales).

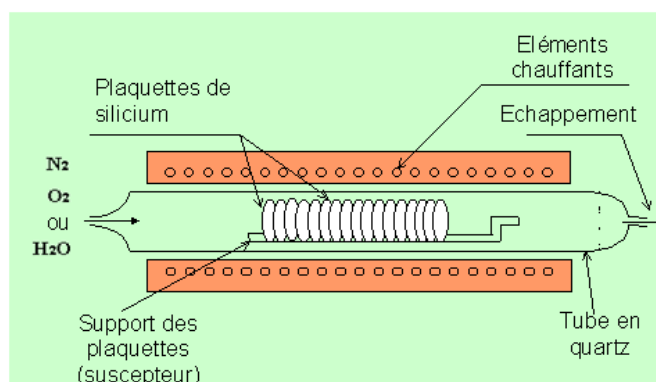


Figure 3.4 : Principe de fonctionnement d'un four d'oxydation thermique

3.3.4. Fonctionnalisation

La fonctionnalisation comprend l'étape du greffage d'APTES par silanisation et le couplage covalent de glutaraldéhyde

3.4. Techniques de caractérisation

3.4.1. Microbalance pour mesures gravimétriques

La détermination de l'épaisseur et de la porosité consiste à peser le substrat de silicium avec une balance de précision 10^{-6} g avant anodisation (m_1), après anodisation (m_2) et après dissolution de la totalité de la couche poreuse dans une solution de soude caustique (NaOH) (2M) (m_3). La porosité « P » et l'épaisseur « e » sont données par les relations suivantes :

$$P(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100 \quad (3.2)$$

$$e = \frac{m_1 - m_3}{S \cdot d} \quad (3.3)$$

Où d est la masse volumique du silicium massif ($d = 2,321 \text{ g/cm}^3$) et S est la surface exposée à la solution d'HF au moment de l'anodisation.

3.4.2. Analyse par spectroscopie FTIR

La spectroscopie FTIR permet de mettre en évidence les spectres caractéristiques du SP formé en fonction des paramètres expérimentaux. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier Thermo-Nicolet« Nexus » 670, de résolution 4 cm^{-1} et de 32 balayages. Tous les spectres ont été collectés en mode absorbance entre 4000 et 400 cm^{-1} à l'aide d'un logiciel « OMNIC ».

3.4.3. Analyse par spectroscopie UV-visible

Les propriétés de réflectivité optique des couches du SP et d'SPO sont contrôlées par une technique spectroscopique interférométrique, qui consiste à envoyer un faisceau lumineux monochromatique sur la surface du SP (face polie) et à récolter par la suite la lumière réfléchi par cette surface. En faisant varier la longueur d'onde de la lumière incidente, un spectre de réflectance constitué de franges d'interférences caractéristiques des couches situées à la surface de l'échantillon est obtenu. L'appareillage que nous avons utilisé au cours de cette thèse est un spectromètre UV/VIS/NIR "Lambda 900" (Perkin Elmer) équipé d'un accessoire de réflectance spéculaire (angle 6°) et couvrant la zone spectrale 200 - 2000 nm. Cet appareil présente l'avantage de travailler en proche infrarouge (1000 nm à 2000 nm) en donnant la réflectance totale en fonction de la longueur d'onde. En effet, sur cette zone spectrale (à partir de 1100 nm), le silicium est transparent. Il en découle une meilleure exploitation du spectre de réflectance pour la détermination de l'indice de réfraction de l'échantillon de SP analysé.

3.4.4. Caractérisation par MEB et Microanalyse EDS

La morphologie, le diamètre moyen des pores ainsi que l'épaisseur des couches poreuses ont été déterminés par MEB, de type Joël 5300 du CRNA (Centre Nucléaire D'Alger). Le MEB est équipé d'un détecteur EDAX qui permet l'analyse élémentaire de la surface. Les échantillons du SP sont métallisés avec de l'or avant chaque expérience.

3.4.5. Caractérisation par DRX

La structure cristalline du SP a été déterminée par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre D8 Bruker AXS du CDTA dont la longueur d'onde est de 1.5418 Å.

CHAPITRE 4

ETUDE DE L'INTERFACE SILICIUM/ELECTROLYTE

L'objectif de ce chapitre, est d'étudier le comportement électrochimique du silicium dans un milieu fluorhydrique par deux méthodes électrochimiques : la polarisation en régime potentiodynamique, par le tracé de la courbe intensité potentiel $I(E)$ et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

4.1. Caractérisation potentiodynamique de l'interface Si-p/HF-H₂O

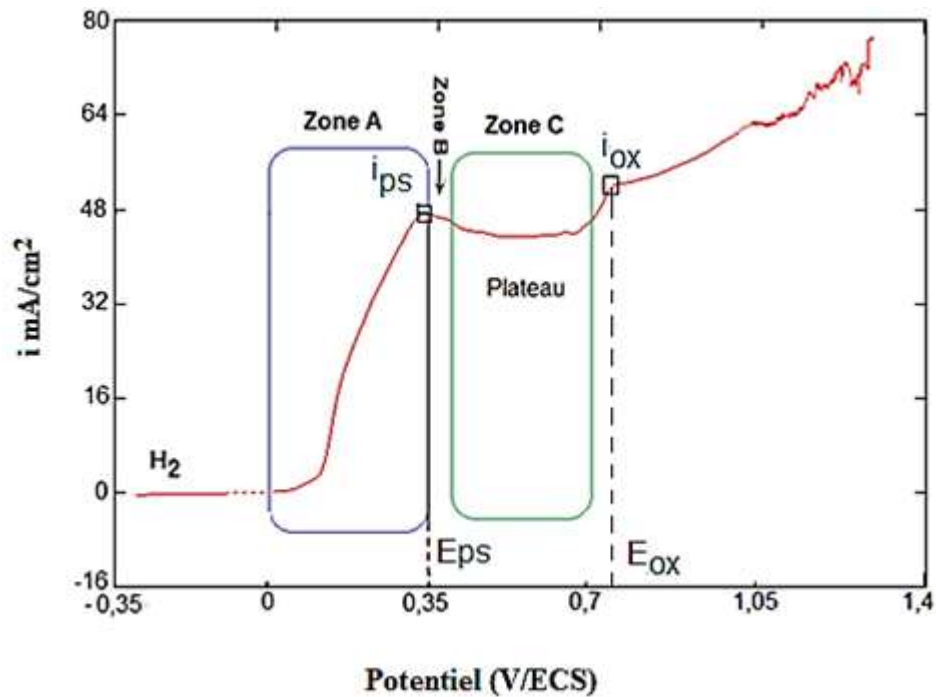


Figure 4.1 : Caractéristique courant-tension $I(E)$ du Si-p (100) résistivité (0,5-2,5) Ωcm , HF-eau (5%), $T = 25^\circ\text{C}$, à l'obscurité

La figure 4.1, donne un balayage de potentiel entre (-0,35 et 1,4) V/ECS, la courbe $I(E)$ correspondante est caractérisée par trois zones : la zone (A) de porosification et la zone (C) d'électropolissage séparée par une zone (B) de transition. La zone d'électropolissage est représentée par un plateau délimité par deux pics, le pic d'électropolissage i_{SP} et le pic d'oxydation i_{ox} .

Sous polarisation cathodique, à un potentiel inférieur au potentiel à courant nul ($\approx + 0,008\text{V/ECS}$) (Figure 4.1), la réaction de transfert de charge cathodique est le dégagement d' H_2 , selon l'équation (4.1) [67]



Dans ce cas, la vitesse de dégagement d'hydrogène dépend fortement de l'excès d'électrons à la surface de l'électrode de silicium plutôt que de la concentration des ions H^+ dans la solution.

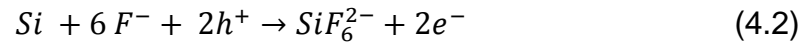
Sous polarisation anodique, qui commence au potentiel à courant nul (+ 0,008 V/ECS), on observe une forte augmentation du courant, jusqu'à un potentiel égal à +0,35V/ECS, défini par un pic i_{sp} . La zone d'électropolissage est caractérisée par un plateau de courant pratiquement constant délimité par deux pics, le 1^{er} à +0,35V/ECS et le 2^{eme} à 0,8V/ECS.

La partie montante du voltammogramme, (zone A), est associée à la génération du SP. L'étude de l'interface par FTIR confirme que la surface est recouverte de liaisons Si-H jusqu'au 1^{er} pic. Sur le plateau d'électropolissage, des pics caractéristiques de groupements Si-OH apparaissent, mais une fraction des Si-H subsiste, suggérant la présence d'une couche superficielle désordonnée, constituée d'un matériau du type $SiH(OH)_y$. Tandis qu'au-delà du 2^{eme} pic $i > i_{ox}$, le potentiel augmente et une réaction d'oxydation et d'oscillation a lieu. En effet à forts potentiels anodiques, comme il a été constaté par Chazalviel *et al.* [179], des oscillations sont observées, attribuées à des fluctuations de l'épaisseur de l'oxyde formé. À ces potentiels, la vitesse d'oxydation et de formation étant importante, un oxyde plus ou moins régulier riche en défauts est formé. L'attaque chimique de l'oxyde par l'HF continue pour un potentiel constant, ce qui engendre des fluctuations de surface réactionnelle qui se traduit par des fluctuations instantanées du courant. Les fluctuations de la surface et la dissolution de l'oxyde se créent dans certains sites en formation et dissolution selon un 2^{eme} phénomène de passivation/dépassivation

D'autre part, Gerischer [41] et Foca *et al.* [180] ont suggéré que ces oscillations peuvent être causées par une corrélation non linéaire existant entre la formation et la dissolution de l'oxyde.

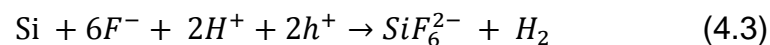
4.1.1. Anodisation et formation des pores

La réaction de dissolution électrochimique qui se produit à l'interface au niveau de l'anode est l'oxydation du silicium, selon l'équation (4.2) :



(h^{+}) représente des lacunes électroniques dans le cas du dopage p.

Lors du passage du courant, les ions fluorures provenant d'HF attaquent les espèces hydrures de silicium, ce qui permet la formation de liaisons Si-F, ainsi que la libération de l' H_2 . Les attaques successives de F^{-} conduisent à la formation d'espèces SiF_6^{2-} , solubles dans la solution et responsables de la formation des pores selon la réaction suivante (équation (4.3)) :



Selon Archer *et al.* [52], les bulles d'hydrogène gazeux formées peuvent éventuellement adhérer à la surface de la plaquette du silicium, ce qui pourrait contribuer à l'apparition de pores incomplets et conduire à la non-uniformité de la structure du poreux. Lors de la progression de la dissolution, les atomes de silicium de surface deviennent liés à des atomes d'hydrogène, ce qui permet à la porosité de se faire en profondeur. Dans la zone de transition, le processus prédominant est un processus à 4 électrons, représenté par l'équation (4.4) :



Ce processus se produit lorsque les ions F^{-} ne sont plus capables d'atteindre assez rapidement la surface pour extraire le silicium, c'est-à-dire quand la concentration de la solution d'HF est trop faible ou quand le courant est trop élevé. Les atomes de silicium, étant oxydés trop rapidement ne peuvent être attaqués par les ions F^{-} , ce sont les molécules d'eau qui prennent le rôle de nucléophile. Il y a donc formation de liaison Si-O et les ions F^{-} étant manquant, cet oxyde ne peut

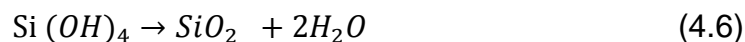
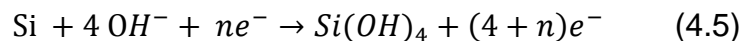
être dissous, et une couche d'oxyde isolante termine donc la croissance du pore. Les atomes de silicium sont retirés de façon isotrope, et le film de SP se décolle du substrat de silicium cristallin.

4.1.2. Dissolution homogène et électropolissage

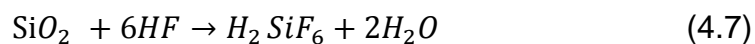
Selon la courbe $I(E)$ de la figure 4.1, pour des densités de courant élevées au-dessus de $i_{SP}=50\text{mA/cm}^2$, l'aspect de la surface est différent de son aspect lorsqu'il y a formation de pores. La surface de l'échantillon après anodisation présente une couleur peau d'orange. Lehmann *et al.* [93] ont suggéré qu'au-dessus de cette valeur critique, la dissolution électrochimique du silicium est largement divalente et conduit à la formation d'une couche épaisse de SP. Une fois formée cette couche réagit lentement avec H^+ de l'électrolyte pour donner naissance à la formation d'un silicium tétravalent avec un dégagement de H_2

Une compétition entre la formation d'oxyde divalent et la dissolution tétravalente par H^+ de l'électrolyte est engagée. Le résultat conduit à un phénomène d'électropolissage qui apparaît à l'examen de la surface une fois retirée (figure 4.2). La dissolution de ce film est limitée par la diffusion des ions fluorure de la solution vers la surface de l'électrode. En effet, cela se traduit par les réactions suivantes :

Réaction d'oxydation et formation d'oxyde:



Réaction de dissolution de l'oxyde :



Par ailleurs, Chazaviel [176] a constaté que l'électropolissage commence quand une couche de SiO_2 est formée à la surface de l'électrode et que le pouvoir d' HF à dissoudre chimiquement cette couche est faible. Il a considéré également

que la formation du SP est comme une compétition entre formation et dissolution de l'oxyde, ce qui signifie que pour de faibles potentiels, la vitesse de formation de l'oxyde est trop faible par rapport à la dissolution du silicium. Pour de forts potentiels, la vitesse de formation de l'oxyde dépasse sa vitesse de dissolution d'où l'électropolissage.

En effet, selon plusieurs auteurs [66,67,177], l'électropolissage dépend principalement de la composition de l'électrolyte, de la densité de courant et peu de la nature du substrat.

La figure 4.2, donne une représentation morphologique des différents régimes de dissolution du silicium dans un milieu HF [178].

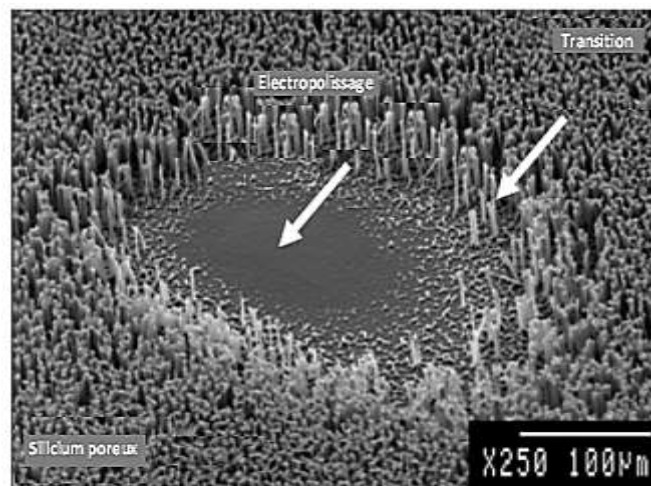


Figure 4.2. Micrographie MEB illustrant les régimes de dissolution du silicium : porosification, transition et électropolissage [178].

4.1.2.1. Influence de la concentration en HF de l'interface Si-p/HF-eau

La figure 4.3, donne les caractéristiques $I(E)$ du silicium dans un milieu HF-eau à différentes concentrations. Sur la courbe, le potentiel limitant la formation de pores pour une concentration en HF égale à 2M est situé aux environs de $E_{SP} = +0,35$ V/ECS, pour une concentration égale à 3M le potentiel est situé aux

environs de +0,6 V/ECS, tandis que pour une concentration de 5M, le potentiel est aux environs de 0,8V/ECS.

Il est bien clair que pour des concentrations différentes en HF, les courbes I(E) obtenues sont les mêmes. Elles ne se distinguent que par des potentiels différents. Le potentiel augmente en fonction de la concentration en HF. Plus la concentration est importante plus le potentiel est élevé. Donc pour le même substrat les caractéristiques I(E) dépendent de la concentration de l'électrolyte.

Ces résultats sont en accord avec les travaux de Quercia *et al.* [181] et Jakubowicz *et al* [182]. Ces auteurs ont suggéré qu'indépendamment du type de dopage, l'influence de la concentration en HF sur les caractéristiques I(E) conduit au même résultat, sauf que le potentiel du courant critique augmente avec la concentration et l'electropolissage apparaît pour des potentiels plus élevés.

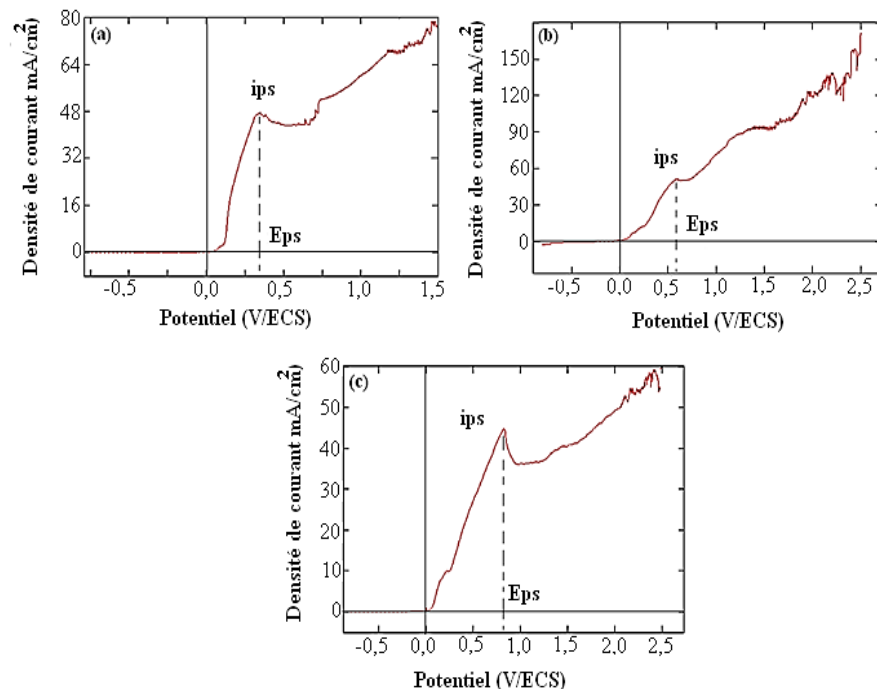
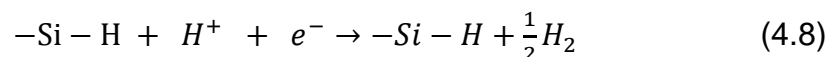


Figure 4.3 : Comportement I(E) du Si-p/HF-eau en fonction de la concentration en HF(a) 2M, (b) 3M et (c) 5M, T= 25°C

4.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique

4.2.1. Mesures de l'impédance au potentiel cathodique

La figure 4.4, illustre les diagrammes de Nyquist obtenus à des valeurs négatives de potentiel qui sont respectivement -0,3V, -0,5V et -0,7 V (/ECS) dans une solution fluorhydrique (5%v HF). Cette figure montre clairement que le comportement de l'interface est caractérisé par un arc semi-circulaire. C'est-à-dire deux demi-boucles capacitives à faible et à hautes fréquences. Il est intéressant de signaler que les mesures sont bien reproductibles, également on observe une diminution de la résistance avec le potentiel négatif, elle est de l'ordre de 40 kΩcm² à -0.7V et de 20kΩcm² à -0.3V. Cela est dû selon Chemla *et al.* [183] à la réaction électrochimique qui est principalement contrôlée à la fois, par la résistance de transfert de charge à l'interface et de la résistance de la ZCE. Cette gamme de potentiels négatifs correspond à l'apparition d'une couche de déplétion [185, 186] pour laquelle la ZCE peut atteindre des valeurs très élevées. En utilisant cette notion, l'interprétation du voltammogramme correspondant à la figure 4.1 devient plus facile. Lorsque l'électrode est polarisée négativement la réaction de dégagement d'hydrogène se déroulera à la suite du transfert d'électrons selon l'équation (4.8).



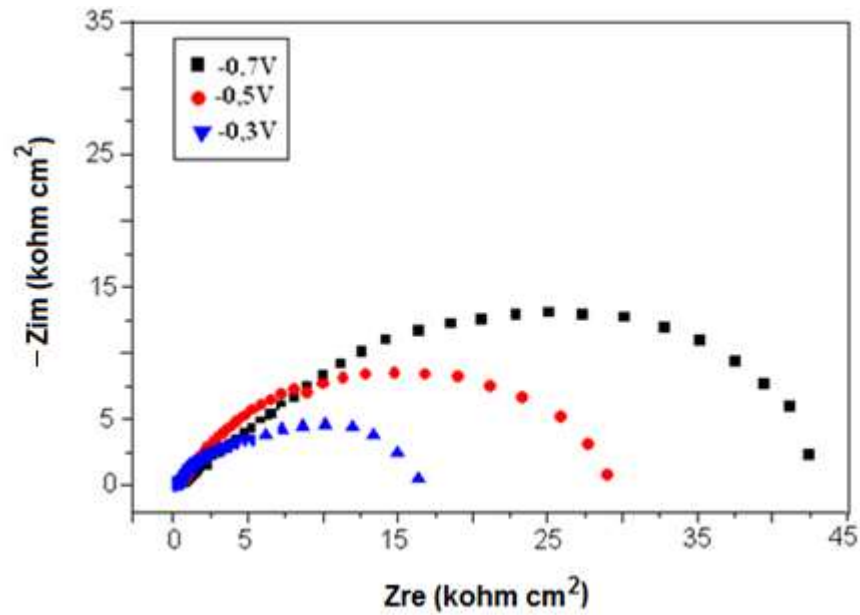


Figure 4.4 : Diagrammes de Nyquist de l'interface Si-p / HF-eau à différents potentiels cathodiques (-0,7, -0,5, -0,3V/ECS), T=25°C à l'obscurité.

4.2.2. Mesures de l'impédance au potentiel anodique

La figure 4.5 donne les différents diagrammes d'impédance réalisés avec l'interface Si-p/HF-eau dans la gamme de potentiels correspondant à la zone de porosification entre $0 < E < E_{SP}$. Les différents diagrammes sont illustrés en représentation Nyquist.

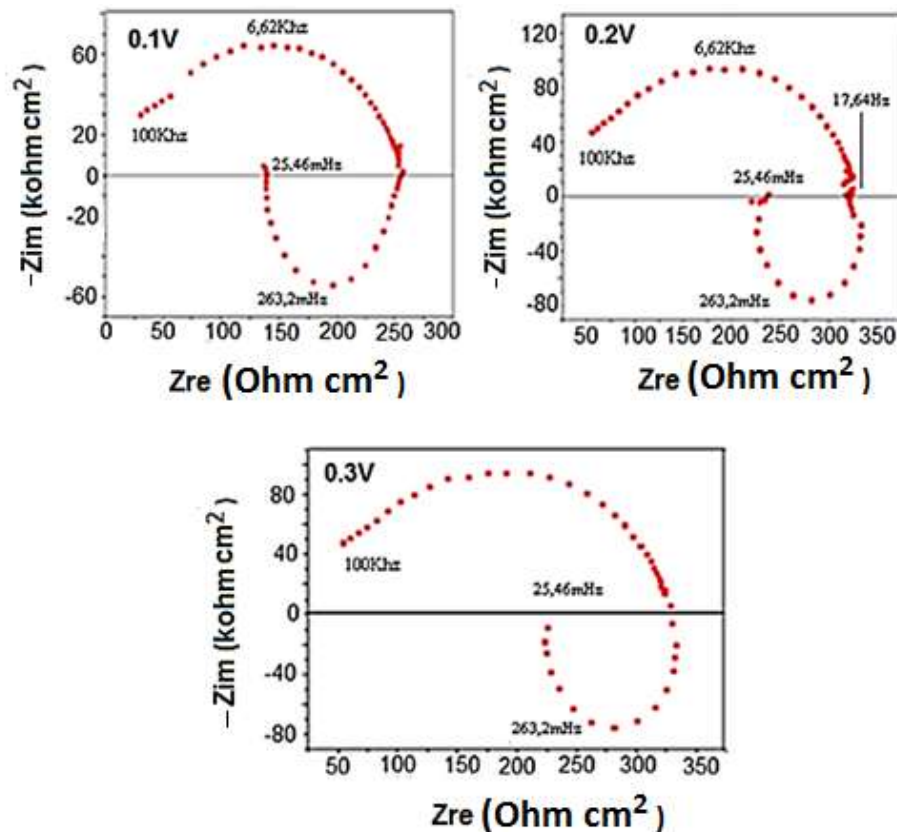
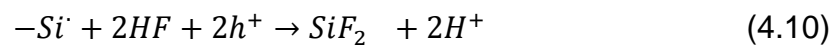
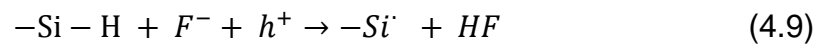


Figure 4.5: Diagrammes de Nyquist de l'interface Si-p/ HF-eau à différents potentiels anodiques (0,1, 0,2 et 0,3 V/ECS), $T=25^{\circ}\text{C}$ à l'obscurité

Après retrait des échantillons, à la fin des mesures d'impédance en polarisation positive, on note la présence d'une légère couleur brune dorée de la surface, caractéristique de la présence des pores. Les diagrammes de Nyquist ainsi obtenus représentés sur la figure 4.5, n'ont pas l'allure de demi-cercle parfait à hautes fréquences, d'une part et présentent des boucles inductives à basses fréquences inférieures à 0,5Hz, d'autre part. Ce comportement est reproductible à différents potentiels testés. Contrairement à la partie cathodique, de faibles résistances de transfert sont obtenues de l'ordre de $300\Omega\text{cm}^2$ aux meilleurs des cas. Ces résultats sont en parfait accord avec les travaux de Rappich *et al.* [184] et de Chemla *et al.* [183].

Le comportement inductif de l'interface à basses fréquences est interprété par une réactivité importante de la surface vis-à-vis de la dissolution anodique

conduisant à la formation de pores et donc à l'évolution de la surface électrochimique. Toutefois, le comportement capacitif de l'interface est attribué à la présence de la ZCE, les états de surface de la bande interdite du semi-conducteur et de la capacité de double couche à travers les pores. Néanmoins, les faibles valeurs de résistance, justifiées selon Chemla *et al.* [183] par un changement de la concentration ionique à l'intérieur des pores et la croissance longitudinale des pores. En effet, lorsque le silicium est polarisé positivement Rappich [184] suggère l'apparition d'une couche d'accumulation et le courant se trouve ainsi contrôlé uniquement par la réaction électrochimique selon le mécanisme suivant (4.9 et 4.10):



Le composé soluble divalent SiF_2 est transformé par dismutation en SiF_6^{2-} et en silicium amorphe [184,185]. Il est à noter que sous polarisation positive la densité des trous augmente ainsi que la vitesse de réaction électrochimique, ce qui conduit à une surface très réactive caractérisée par une modification de la structure, à la fois par un processus d'oxydation électrochimique et un processus de dissolution corrosive rapide. Ce qui engendre des résistances surfaciques faibles [183].

4.2.3. Comportement de l'électrode dans la zone de transition

D'autres mesures d'impédance ont été réalisées à l'extrémité avec des potentiels de +0,4 et +0,5V dans la zone de transition où l'électropolissage n'est pas encore atteint. Les diagrammes de Nyquist correspondants sont illustrés sur la figure 4.6. Ces diagrammes révèlent également la présence d'un phénomène inductif confirmant ainsi la formation de pores dans cette gamme de potentiel. Par comparaison avec les mesures d'impédances illustrées sur la figure 4.5, on remarque une dispersion différente des fréquences pour des potentiels plus élevés, proche de la zone d'électropolissage. En conformité avec Lasia [186] on peut conclure que cette dispersion en fréquence est due à une différence dans la

forme et la taille des pores, ce qui signifie que les diagrammes d'impédances dépendent fortement de la morphologie et de la géométrie des pores.

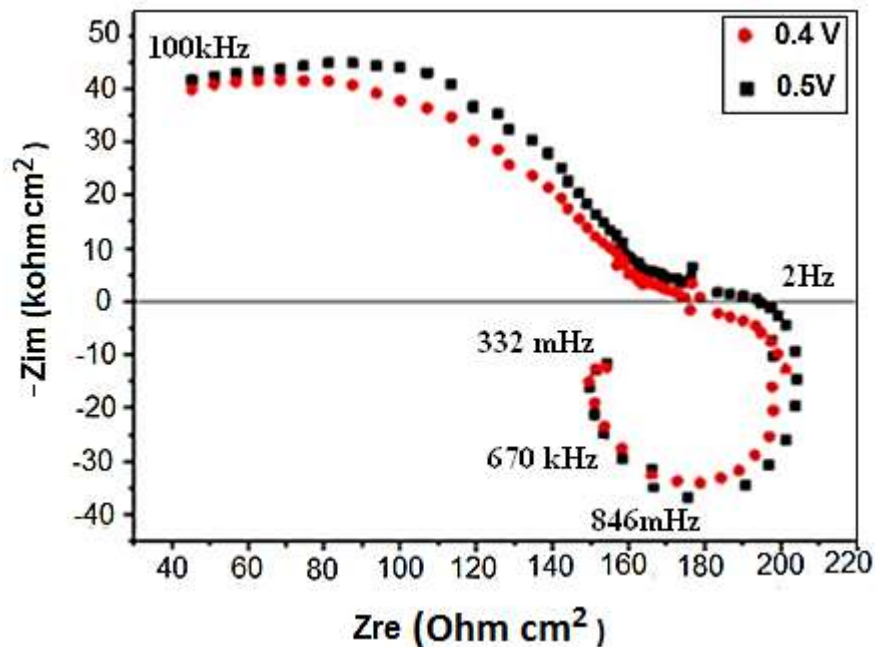


Figure 4.6 : Diagrammes de Nyquist de l'interface Si-p/HF-eau à 0,4 et 0,5V/ECS, T=25°C à l'obscurité.

En effet, combinant les deux méthodes électrochimiques (I(E) et la SIE), on peut conclure que pour des valeurs de potentiels, jusqu'au premier pic de courant (i_{sp}) (figure. 4.1), la principale caractéristique de l'impédance est le composant inductif. Pour des potentiels plus élevés, correspondant au premier palier (région d'électropolissage) les principales contributions de l'impédance proviennent de la couche d'oxyde formée sur la surface de silicium. Au-delà du 2^{ème} maximum, le voltammogramme, de la figure 4.1, présente de petites oscillations de courant. Une étude réalisée par Chazalviel *et al.* [187] a montré qu'il ne s'agit pas là d'un comportement oscillant de l'interface à proprement dit mais plutôt résonnant: en présence d'un potentiel constant, le système atteint un régime stationnaire, caractérisé par un courant constant. Toutefois, en présence d'une petite perturbation de potentiel, le courant présente un comportement transitoire oscillant, qui s'amortit lorsque la perturbation n'est plus appliquée

La figure 4.7, donne une bonne compréhension des caractéristiques de l'interface silicium/électrolyte indiquées sur les figures 4.4 et 4.5. Comme on l'a déjà mentionnée, la croissance du SP est associée à la dissolution de silicium, la formation d'oxyde et l'électropolissage. Dans tous ces cas, l'interface est principalement étudiée entre le SP/ électrolyte et le SP/ SiOx / électrolyte (figure.4.7 a, b) [178]. Ainsi, dans le régime de formation des pores coexistent à la fois la ZCE et la double couche de Helmholtz, ce qui conduit à la répartition du potentiel d'électrode appliqué sur les deux régions. La formation de la ZCE a lieu à l'intérieur du semi-conducteur, qui sera composé d'accepteurs ionisés et des ions denses chargés positivement formant une couche de Helmholtz à l'extérieur.

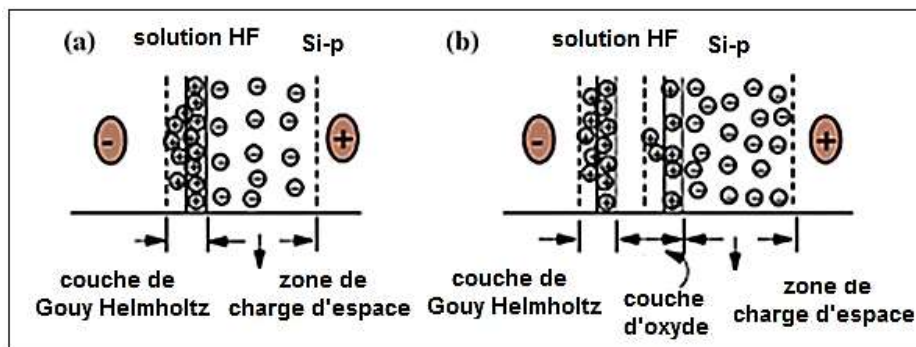


Figure 4.7 : Interface Si-p/HF : (a) distribution de charge; (b) présence d'une couche isolante [178].

4.3. Modélisation par circuit équivalent

Dans cette partie l'interface silicium/électrolyte est modélisée par un circuit électrique équivalent. Toutefois, pour un semi-conducteur idéalement poli, l'interface semi-conducteur/électrolyte peut être représentée par une combinaison en parallèle d'une résistance réelle et d'un condensateur qui se traduit par un demi-cercle parfait. Cependant, pour une interface silicium/électrolyte ce n'est pas le cas. Le circuit équivalent de ce système est représenté par une dispersion de fréquence, certains de ces éléments sont considérés comme distribués et modélisés avec des modèles en tant qu'élément à charge Q dans le circuit équivalent. Ce dernier est appelé un élément de phase constante (CPE) et il est

indispensable lors de l'ajustement des fitting aux circuits électriques équivalents [188]. L'apparition du comportement CPE, peut être reliée à plusieurs phénomènes physiques, en particulier la porosité, la distribution de courant, et la rugosité. Concernant les électrodes poreuses les pores sont assimilés à des cylindres infinis et la double couche qui s'établit à la surface de leurs parois est associée à une capacité. Lasia [186], a remplacé cette capacité de double couche par un CPE pour affiner le modèle. Le remplacement de cette capacité (Cdl) par un CPE conduit à un demi-cercle aplati.

Dans les diagrammes d'impédance représentés sur les figures 4.4 et 4.5, nous constatons un déphasage par rapport à l'axe des réelles, qui pourra être expliqué par l'inhomogénéité de la surface. C'est par un élément à phase constante (CPE) donné par l'équation (4.11), que l'on rend compte des inhomogénéités de surface [188].

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C} (j\omega)^{-\alpha} \quad (4.11)$$

Z_{CPE} : Élément à phase constante;

C : Capacité;

j : Nombre complexe; $j^2 = -1$

ω : Pulsation;

α : Déphasage

α : la valeur de la variation de phase (déphasage) obtenue à partir du fitting.

Cet exposant du CPE peut varier entre 0 et 1 et est généralement aux environs de 0,8 [189]. En effet, si α est proche de 0, le CPE représente une résistance pure, si $\alpha = 0,5$, le CPE est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg, tandis que le CPE devient égal à la capacité quand le coefficient de déphasage α est égal ou proche de 1.

Les diagrammes d'impédance présentent ici un comportement CPE traduit par un paramètre α aux alentours de 0,7, donc le CPE est traduit par une capacité (équation 4.12).

$$Z_{dc} = \frac{-j}{C\omega} \quad (4.12)$$

Z_{dc} : Impédance de la capacité double couche.

Une variété de modèles de circuits équivalents de l'interface Si-p/ HF-eau sont proposés, mais les circuits équivalents de la figure 4.8 et 4.9 réalisés avec logiciel ZSimpWin, fournissent un bon fitting des données avec un nombre raisonnable d'éléments de circuit.

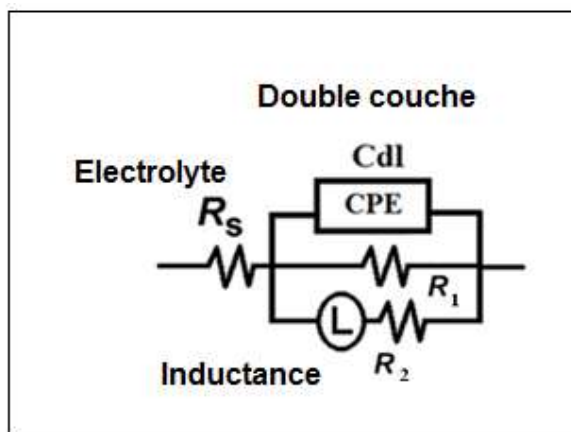


Figure 4.8 : Modèle de circuit équivalent en polarisation anodique : R_s : résistance de l'électrolyte; R_{tc} : résistance de transfert de charge, Cdl (CPE) : la capacité de la double couche, L : inductance.

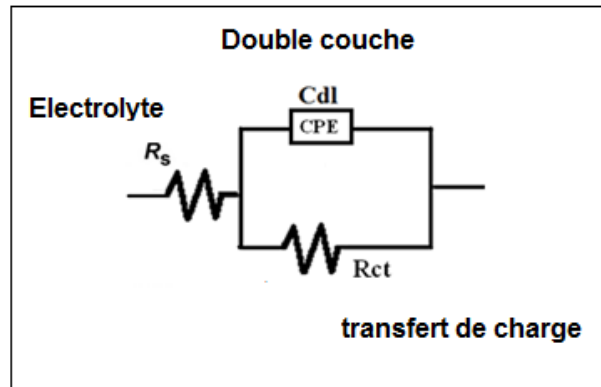


Figure 4.9 : Modèle de circuit équivalent en polarisation cathodique : R_s : résistance de l'électrolyte, R_{ct} : résistance de transfert de charge, C_{dl} (CPE), la capacité de double couche.

Le premier circuit équivalent représenté sur la figure 4.8, R [QR(LR)] a été choisi pour modéliser le comportement d'impédance d'une électrode de silicium soumise en régime de formation des pores. Dans cette figure, le circuit équivalent est modélisé par une résistance de l'électrolyte (R_s) avec une capacité de double-couche représentée par un CPE qui est attribuée à la porosité de la couche de silicium et la répartition de la réactivité de surface, le CPE étant en parallèle avec R_1 et l'élément inductif (L) qui est en série avec (R_2). $R_1 + R_2$ correspond à la résistance de transfert de charge (R_{ct}). R_{ct} est supposée se produire au fond des pores.

Les résultats de la SIE montrent que le comportement de la surface libre de pores est similaire à celui de la double couche électrique (DCE), c'est à dire qu'il ne peut pas être considéré comme parfaitement polarisé parce que le mouvement de la charge électrique est possible. Néanmoins, les surfaces des pores peuvent être partiellement et sélectivement polarisées.

Les principales caractéristiques de l'DCE obtenues par cette méthode sont la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et la valeur de la charge électrique cumulée dans la couche.

Le deuxième circuit équivalent représenté sur la figure. 4.9 a été choisi pour modéliser le comportement de l'interface silicium/HF sous polarisation négative. Le modèle est représenté par une R(Q)R, le circuit comprend une résistance de la solution (R_s), une résistance de transfert de charge (R_{tc}) et un CPE qui est équivalent physiquement à un condensateur.

Le fitting des modèles théoriques par rapport aux courbes expérimentales à l'aide du logiciel ZSimpWin, nous a conduit à calculer les différents composants de circuit équivalent. Les valeurs sont illustrées dans le tableau 4.1

Tableau 4.1 : Valeurs de composants R_{tc} , CPE, R, CPE, et L obtenues en polarisation négative et positive

Polarisation (V/ ESC)	-0,3	-0,5	-0,7
Résistance de transfert de charge R_{tc} ($k\Omega cm^2$)	16,7	29,03	42,36
CPE ($\mu F/cm^2$)	0,702	0,542	0,324
Polarisation (V/ ESC)	+0,1	+0,2	+0,3
Résistance de transfert de charge R_{tc} (Ωcm^2)	505,5	869,9	899
CPE ($\mu F/cm^2$)	0,117	0,1062	0,101
Inductance (L) ($H cm^2$)	137,9	546	640

Les diagrammes d'impédance dans la zone anodique conduisent à des valeurs de capacité égales à $0,1 \mu F/cm^2$ et des valeurs faibles de résistance de l'ordre de $300 \Omega cm^2$. Tandis que dans la zone cathodique, des résistances extrêmement élevées $>40 k\Omega cm^2$ sont obtenues. Une telle résistance ohmique élevée permet une bonne description des caractéristiques $I(E)$ entre $[-1$ et $0V]$, tandis que les faibles résistances obtenues en polarisation anodique (tableau 4.1) permettent de bien rendre compte des phénomènes déclenchant la formation des pores.

En conclusion, durant le processus d'anodisation, la dissolution du silicium se déroule préférentiellement à l'interface entre le SP et le substrat silicium.

Cette étude montre la pertinence et la sensibilité élevée des mesures $I(E)$ et de la SIE pour la caractérisation de l'interface Si-p/HF-eau. Ce qui contribue, ainsi, à la clarification du mécanisme de dissolution et de l'électropolissage.

En polarisation anodique, les diagrammes d'impédance présentent une boucle inductive à faibles fréquences, qui est due à une réactivation élevée de l'interface silicium / électrolyte conduisant à la formation des pores.

Les mesures d'impédance en polarisation cathodique conduisent à des valeurs de résistances extrêmement élevées de l'ordre de ($40 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$), ce qui donne une bonne compréhension du comportement $I(E)$ entre (-1 et 0V).

Il est important de mentionner qu'une dispersion en fréquences au-delà du 1^{er} pic, induit une variété de caractéristiques telles que, la distribution de taille de pores, la géométrie et la forme des pores, ainsi que l'anisotropie de la structure.

CHAPITRE 5

SILICIUM POREUX : FORMATION ET CARACTERISATION

L'objectif de cette partie est de déterminer les conditions favorables à l'obtention de couches de SP ayant une structure photonique, de surface spécifique élevée et des pores plus ou moins larges adaptés à l'insertion de molécules cibles en vue de conception de biocapteurs optiques.

Afin de mettre en évidence l'influence des paramètres opératoires de l'anodisation (densité de courant, concentration d'électrolyte et durée d'électrolyse) sur l'aspect morphologique (forme et taille des pores, porosité et épaisseur de la couche poreuse), chimique et structurale, une étude préliminaire s'est avérée indispensable. Cette étude nous a permis de qualifier la morphologie (ramifiée, continue ou discontinue) par observation MEB, de déterminer la composition chimique par FTIR et EDS, d'une part et décrire le caractère structural cristallin par DRX, d'autre part.

5.1. Composition chimique de la surface du SP

5.1.1. Caractérisation FTIR

5.1.1.1 Avant anodisation

La figure 5.1 présente le spectre FTIR du silicium monocristallin avant traitement. Dans cette figure, on remarque la présence d'un pic aux alentours de 1100 cm^{-1} , correspondant à la vibration d'élongation de la liaison Si-O, [83] (O est l'oxygène présent dans les sites interstitiels du réseau cristallin du silicium) et un autre pic plus intense autour de 611 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons Si-Si [83]

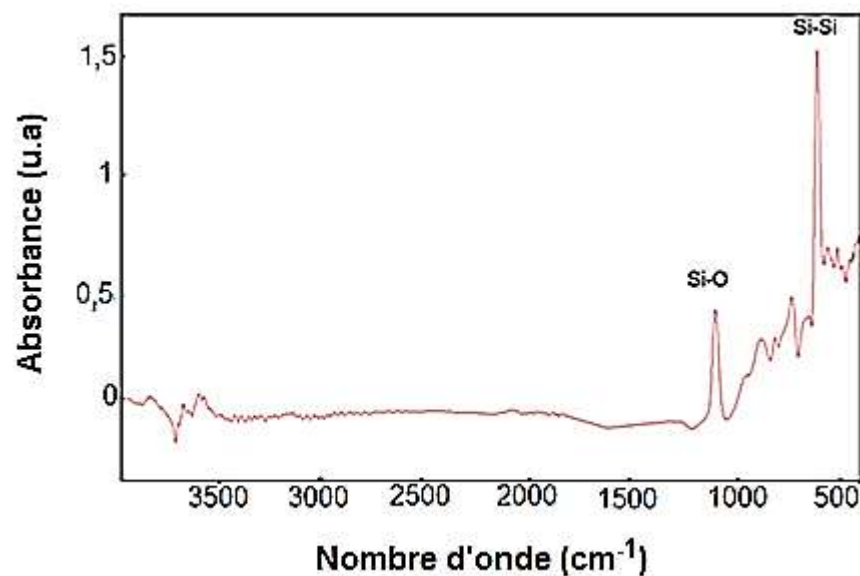


Figure 5.1 : Spectre FTIR du silicium monocristallin type-p non traité de résistivité $(0,5-2,5)\ \Omega\text{cm}$ et d'orientation cristalline (100).

5.1.1.2. Après anodisation

Après anodisation, la surface du SP est recouverte de liaisons Si-H selon le schéma représenté sur la figure 5.2. Pour des échantillons anodisés à différentes densités de courant entre 5 et 40 mA/cm^2 dans un bain (HF : éthanol) pendant 5 min , la figure 5.3, montre que le spectre FTIR est mis en évidence par les vibrations d'élongations des liaisons monohydure (Si-H), dihydure (SiH₂) et

trihydure (SiH_3); à 2083, 2107, 2137 cm^{-1} respectivement. Ces bandes se présentent sous la forme d'un doublet à 2083 et 2107 cm^{-1} , flanqué d'un épaulement à 2137 cm^{-1} [190, 191].

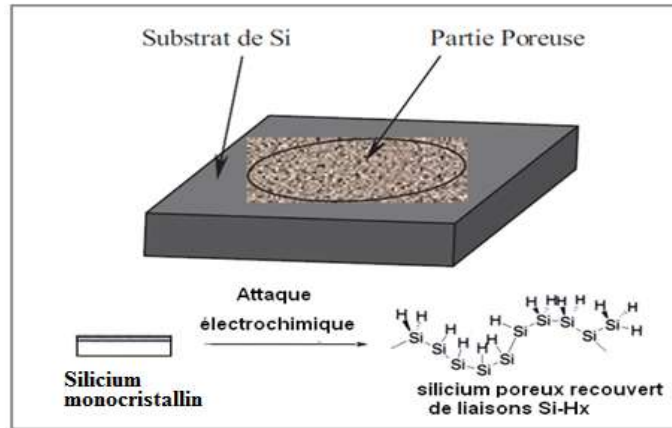


Figure 5.2: Surface du SP fraîchement anodisée recouverte de liaisons Si-Hx.

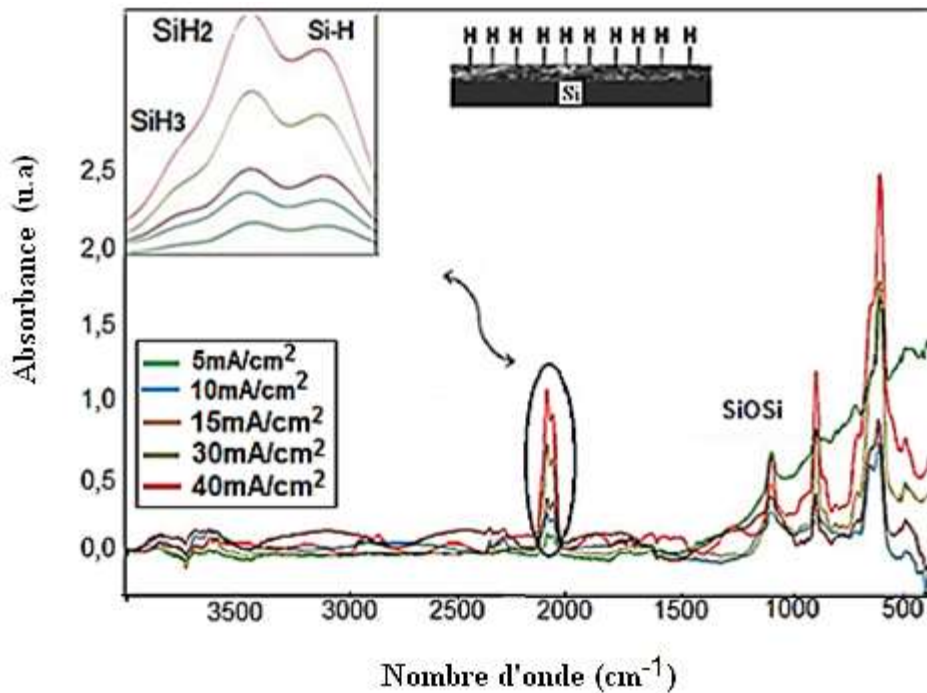


Figure 5.3: Spectres FTIR des différents échantillons de SP anodisés à différentes densités de courant (5, 10, 15, 30, 40 mA/cm^2), (HF : éthanol)(1 :1), $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 5\text{min}$ /agrandissement de la zone des liaisons Si-Hx.

Le pic à 2107 cm^{-1} est attribué au mode d'élongation de Si-H dans la configuration SiH_2 et celui à 2083 cm^{-1} , au même mode de vibration dans la configuration Si-H. L'épaule à 2137 cm^{-1} est attribué soit au mode d'élongation de Si-H dans le groupement SiH_3 [190], soit il est dû, également, à un mode d'élongation différent de Si-H dans SiH_2 , [191] où dans des configurations $-\text{OySiH}_x$ qui résultent de l'oxydation des liaisons arrières Si-Si.

L'agrandissement de la zone Si-H, montre que l'intensité des bandes correspondantes aux liaisons Si-H, SiH_2 , SiH_3 augmentent avec l'augmentation de la densité de courant. Aussi les vibrations de déformation des liaisons Si-H sont caractérisées par la bande située à 770 cm^{-1} , une faible bande située dans la région $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$, attribuée aux liaisons O-H (présence d' H_2O). Ainsi, les vibrations d'élongation des liaisons Si-OH sont caractérisées par le pic situé à 832 cm^{-1} .

La figure 5.4 donne l'agrandissement de la zone $[1200\text{-}450]\text{ cm}^{-1}$. Le pic centré autour de 910 cm^{-1} peut englober deux contributions, le mode de cisaillement de SiH_2 et le mode de déformation de SiH_3 . La large bande comprise entre 1000 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} montre un pic autour de 1075 cm^{-1} et un épaulement vers 1170 cm^{-1} attribués aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si confirmant ainsi la formation d'un oxyde sur la surface du SP [192]. La présence de ce pic dans le SP fraîchement préparé est due à la présence d'oxygène dans le substrat du silicium de type Cz [193].

Des structures de moindre importance apparaissent également avec l'oxydation. Un pic à 508 cm^{-1} accompagné d'un épaulement à 460 cm^{-1} qui correspond au mode de bascule de Si-O dans Si-O-Si. Une bande de faible intensité autour de 980 cm^{-1} est attribuée au mode d'élongation asymétrique de Si-O dans Si-O-Si.

Une bande plus intense apparaît vers 620 cm^{-1} . Elle est flanquée d'une contribution de plus faible intensité à 660 cm^{-1} . Les aires de ces deux bandes

variaient avec la concentration d'hydrogène. La bande à 620 cm^{-1} peut être due au mode de flexion de la liaison Si-H dans les groupements Si-H et la bande à 660 cm^{-1} peut être associée au mode de balancement de la même liaison dans les groupements Si-H_x (x = 1-3). Le pic centré autour de 910 cm^{-1} peut englober deux contributions, un mode de cisaillement de SiH₂ et un mode de déformation de SiH₃ [192].

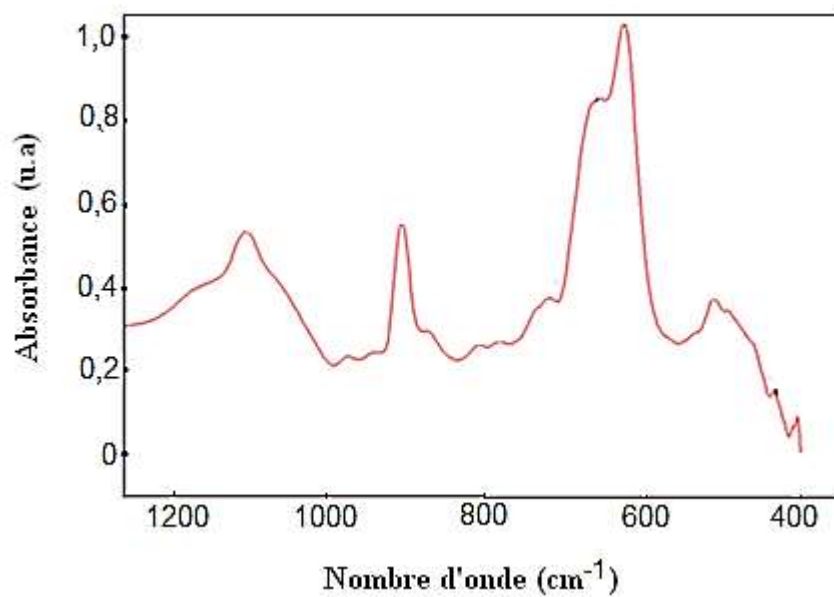


Figure 5.4 : Représentation du spectre FTIR dans la gamme [$450\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$] d'un échantillon préparé à 15 mA/cm^2 , HF/éthanol (24%vHF), $t = 5\text{ min}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

5.1.1.3. Vieillissement à l'air

La figure 5.5 donne l'évolution des spectres FTIR des échantillons exposés pendant quelques heures à l'air libre.

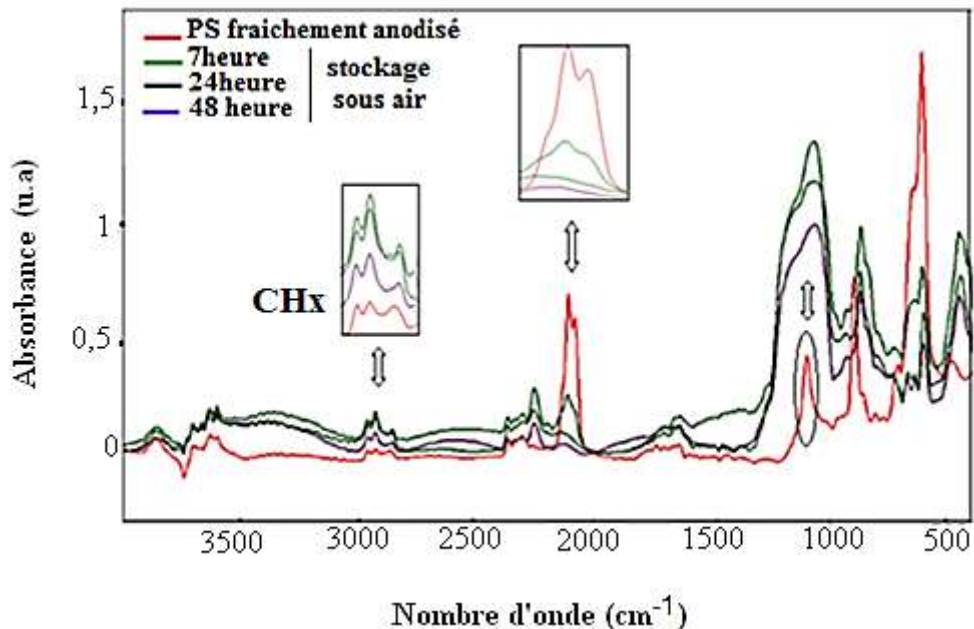


Figure 5.5: Vieillissement du SP à l'air pendant 7, 24 et 48h d'exposition.

Le SP fraîchement anodisé comme nous l'avons déjà mentionné se termine par des liaisons Si-Hx, caractérisées par des pics dans la région (2050-2150 cm⁻¹). Exposé pendant quelques heures à l'air libre, l'analyse montre (figure 5.5) que les aires des pics diminuent et des pics à 2200-2250cm⁻¹ apparaissent, caractéristiques des vibrations O_x-Si-H, qui dénotent une oxydation des liaisons arrières du silicium [194,195]. Ainsi ces spectres indiquent l'apparition de nouveaux pics caractéristiques des groupements de chaînes carbonées CH_x à 2855 cm⁻¹ et à 2925 cm⁻¹ et une bande large et intense autour de 1062 cm⁻¹ correspondant au mode d'élongation des liaisons Si-O-Si. La présence de groupement Si-O-Si est en faveur d'une oxydation spontanée, et superficielle des cristallites du silicium. En raison de l'effet de vieillissement, les propriétés structurales [194], électriques et optiques [195] changent avec le temps.

Le SP soumis à l'air à température ambiante, s'oxyde facilement mais dès que la couche d'oxyde natif atteint 2 ou 3 couches atomiques, avec une épaisseur de quelques angströms [196], le phénomène d'oxydation se bloque. Afin de pallier à ce phénomène et améliorer la stabilité chimique une oxydation est provoquée par un traitement thermique sous gaz oxydant où par oxydation électrochimique.

5.1.2. Analyse par EDS

Dans les couches poreuses fraîchement anodisées, la plupart des atomes de silicium à la surface des pores possèdent une terminaison soit avec de l'hydrogène soit avec des atomes de fluor. Lorsqu'ils sont exposés à l'air ambiant, une oxydation lente de SP a lieu, ce qui rend sa grande surface spécifique très sensible aux différentes contaminations par une variété d'espèces comme l'oxygène et le carbone,...etc. Toutefois, l'intérêt d'étudier les différentes propriétés physiques et chimiques du SP a donné lieu à un très grand nombre de travaux sur ce sujet, tandis qu'un nombre très limité s'est intéressé à la composition atomique du SP, notamment la teneur en fluor [197,198].

Selon l'analyse FTIR effectuée sur des échantillons du SP, les bandes d'absorption associées à la présence d'hydrogène, d'oxygène et de fluor se trouvent dans cinq domaines de fréquences principaux: (425-470) cm^{-1} , (610-670) cm^{-1} , (800-1000) cm^{-1} , (1165-1175) cm^{-1} et (2080-2250) cm^{-1} . Néanmoins, la présence de fluor à la surface des échantillons poreux est souvent difficile à détecter par cette analyse [39]. Puisque les modes d'élongation des liaisons Si-F sont des modes localisés qui apparaissent dans le domaine (825-1025) cm^{-1} alors que les modes de déformation (flexion et balancement) dans les groupements Si-F, SiF₂ et SiF₃ sont des modes résonants de fréquences inférieures à 400 cm^{-1} . Et comme la concentration de fluor est généralement très faible dans le SP, les bandes d'absorption associées aux modes d'élongation de Si-F sont masquées par les bandes dues aux modes de déformation de Si-H et d'élongation de Si-O [76].

L'analyse FTIR a été suivie par une analyse EDS sur la tranche clivée du wafer depuis la surface du SP jusqu'à la frontière SP/ silicium. L'analyse est effectuée sur des échantillons anodisés à 10 ,15 et 20 mA/cm² dans un bain HF/éthanol (24%v HF) pendant 5min. Les résultats sont illustrés sur la figure 5.6 (a, b et c).

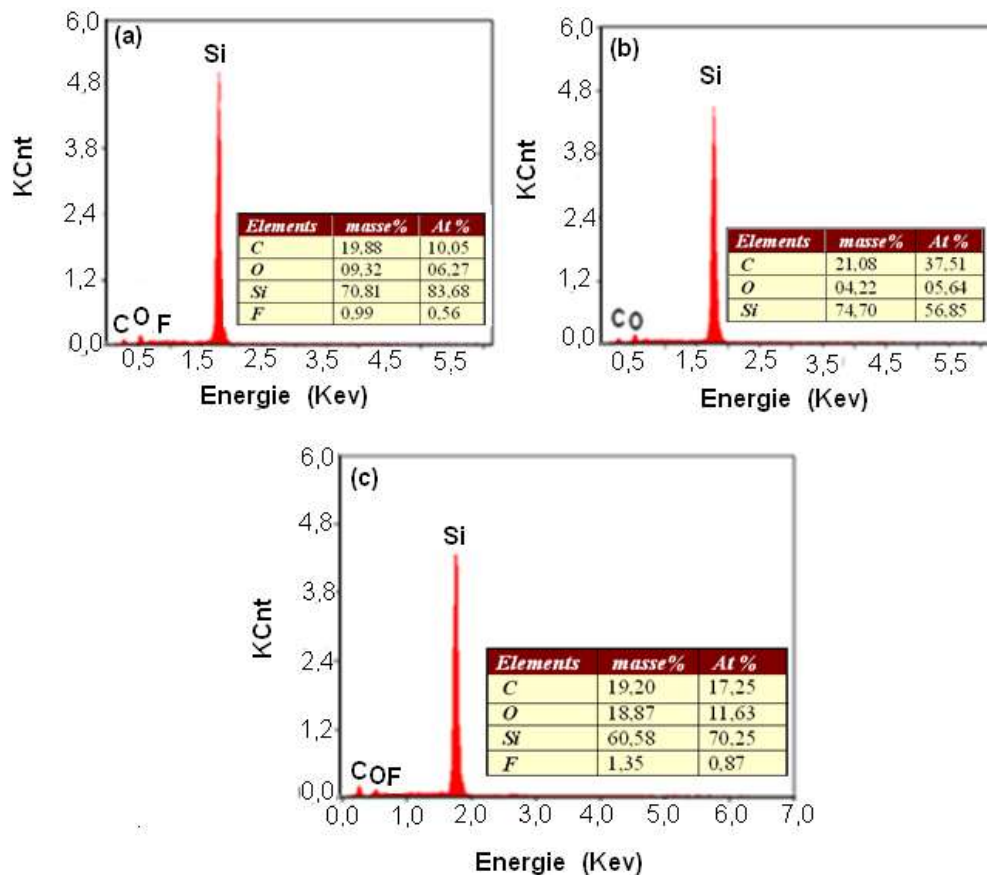


Figure 5.6: Spectres EDS de SP fraîchement anodisés : (a)10mA/cm² et (b) 15mA/cm² et (c) 20mA/cm², HF/éthanol (24%vHF), t=5min, T= 25°C.

Les différents spectres représentés sur la figure 5.6, donnent les proportions atomiques du fluor, du carbone, et de l'oxygène. La faible proportion d'O₂ est due à la formation de l'oxyde natif (SiO₂) à la surface du SP après anodisation, témoignant de l'instabilité chimique de la surface spécifique du SP. Le faible pourcentage du carbone provient, d'une part de la contamination rapide de la surface [193] et d'autre part, de la résine utilisée pour l'enrobage de la face arrière. Une très faible proportion du fluor est détectée (figure 5.6 (a et c)).

Durant la formation du SP, sa surface oscille de manière alternative entre une couverture par des liaisons Si-F et une couverture par des liaisons Si-H, dépendant de l'injection de trous h^+ selon le mécanisme réactionnel de Lehmann et Gosele [39]. L'adsorption de fluor à la surface du SP est une étape aussi importante dans la formation du matériau que celle de l'hydrogène. L'énergie de la liaison Si-F étant élevée, on s'attend à trouver une concentration finale de fluor nettement plus importante que celle d'hydrogène à la surface [7]. Ce n'est pas le cas ici, puisqu'un certain nombre de mesures spectroscopiques (SIMS) [199], analyses nucléaires NRA et RBS [200], XPS [201] ont montré que les couches poreuses ne contiennent en fait qu'une faible quantité de cet élément (< 1 at%) voir figure 5.6 (a et c). De plus, il semble que les liaisons Si-F en surface se transforment en groupements Si-OH et Si-H en présence d'eau (réaction d'hydrolyse) ce qui confirme son absence dans certains cas comme l'indique la figure 5.6 (b).

5.2. Caractérisation par DRX

Une analyse par diffraction des rayons X a été menée sur un échantillon du SP. La figure 5.7, présente deux pics intenses identiques à $2\theta = 69,15^\circ$ de silicium monocristallin et du SP confirmant le maintien du caractère cristallin après porosification.

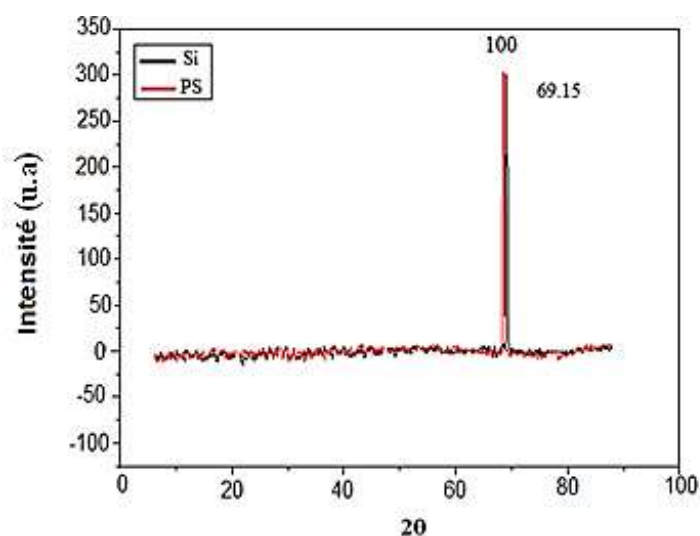


Figure 5.7 : Spectre DRX du SP avant et après anodisation d'un échantillon anodisé à 15mA/cm^2 , HF/éthanol (24%v), $t=5\text{min}$, $T=25^\circ\text{C}$.

5.3. Influence des conditions opératoires

5.3.1. Influence de la densité de courant

La figure 5.8, présente la variation de la porosité en fonction de la densité de courant dans un bain (HF/éthanol) pour deux concentrations 24% (v) et 36%(v) pour une durée d'électrolyse de 5min.

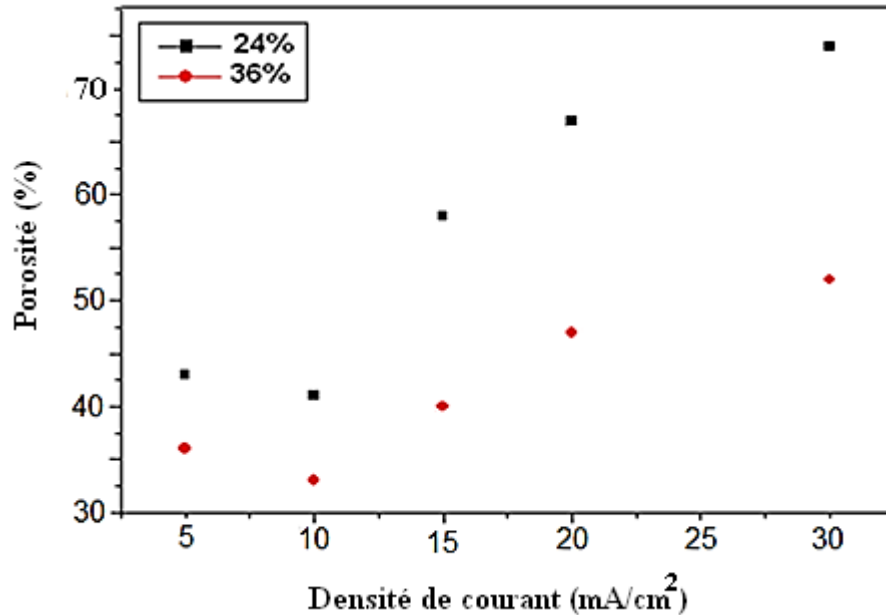


Figure 5.8 : Variation de la porosité en fonction de la densité de courant pour un échantillon anodisé à 15mA/cm², HF/éthanol [(24%vHF) et (36%vHF)], t=5min, T=25°C.

Comme le montre la figure 5.8, la porosité du SP en fonction de la densité de courant est une dépendance non linéaire dont le minimum est situé autour de 33% à une densité de 10mA/cm² et une concentration de 36%v. Le maximum est situé autour de 74% à 30mA/cm² pour une concentration de 24%v. Néanmoins, pour des faibles densités de courant (< 10mA/cm²), la porosité a légèrement augmentée, de 10 à 5mA/cm² pour les deux concentrations en HF. Tandis qu'au-delà de 10mA/cm² la porosité augmente avec l'augmentation de la densité de courant. Cela se traduit, en fait par une vitesse de dissolution chimique plus importante que la vitesse de dissolution électrochimique. Ce qui conduit à une légère augmentation sur la porosité, en accord avec les travaux d'Ilham *et al.* [60].

5.3.2. Influence de la concentration de l'électrolyte

La figure 5.9, représente la variation de la porosité en fonction de la concentration de l'électrolyte (16 %, 24%, 32%, 36%) pour une densité de courant de 15mA/cm^2 et une durée d'électrolyse de 5min.

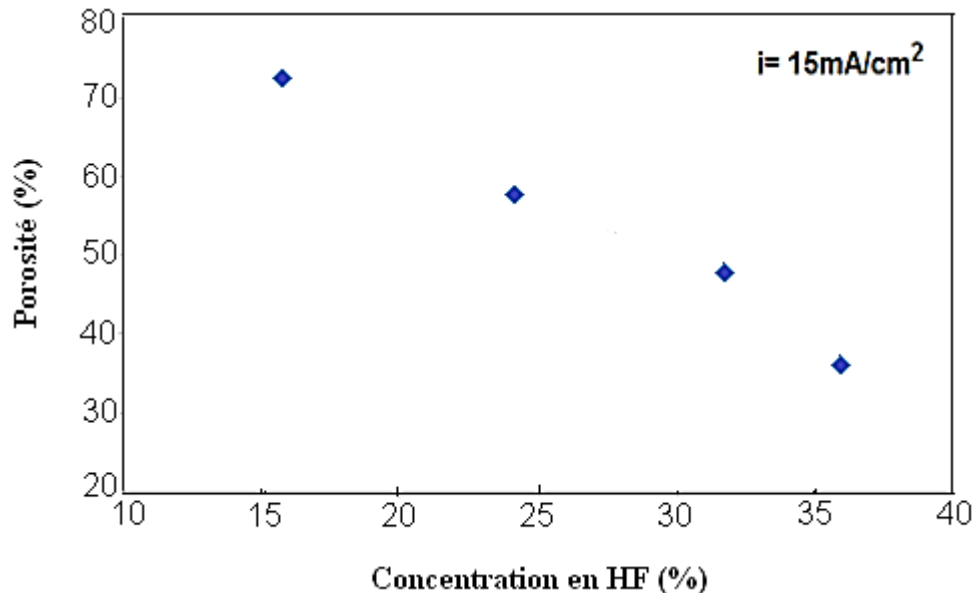


Figure 5.9 : Variation de la Porosité en fonction de la concentration pour un échantillon anodisé à 15mA/cm^2 HF/éthanol [(16 %v, 24%v, 32%v, 36% v)], $t=5\text{min}$, $T=25^\circ\text{C}$.

Nous remarquons que pour une densité de courant constante, la porosité diminue avec l'augmentation de la concentration en HF. Pour une concentration de 16%v la porosité est au environ de 75%, tandis que pour une concentration de 36%v, la porosité diminue jusqu'à 38%. Il est évident donc que les faibles concentrations d'HF donnent des structures plus poreuses que les fortes concentrations.

En réalité, concernant l'effet de la concentration, ce n'est pas la quantité d'ion fluorure qu'il faut prendre en compte, mais plutôt le rapport entre l'HF et l'éthanol. Comme on l'a déjà mentionné dans la partie théorique. Une diminution de la quantité d'éthanol dégrade la mouillabilité de la solution [202]. Une gamme

de porosité pourra être obtenue simplement en faisant varier le ratio HF/éthanol [43,44, 45].

5.3.3. Influence de la durée d'électrolyse sur l'épaisseur

La figure 5.10, nous donne l'épaisseur de la couche poreuse en fonction de la durée d'anodisation pour un échantillon anodisé à 15mA/cm^2 dans une solution HF/éthanol (24%v).

Il est bien clair que pour une densité de courant donnée l'épaisseur de la couche poreuse augmente avec la durée d'anodisation. Ce que signifie que, pour une épaisseur souhaitée, il suffit simplement de contrôler la durée. Toutefois, selon Roussel *et al.* [100], l'évolution de l'épaisseur de la couche poreuse devient de plus en plus faible à très fortes densités de courant.

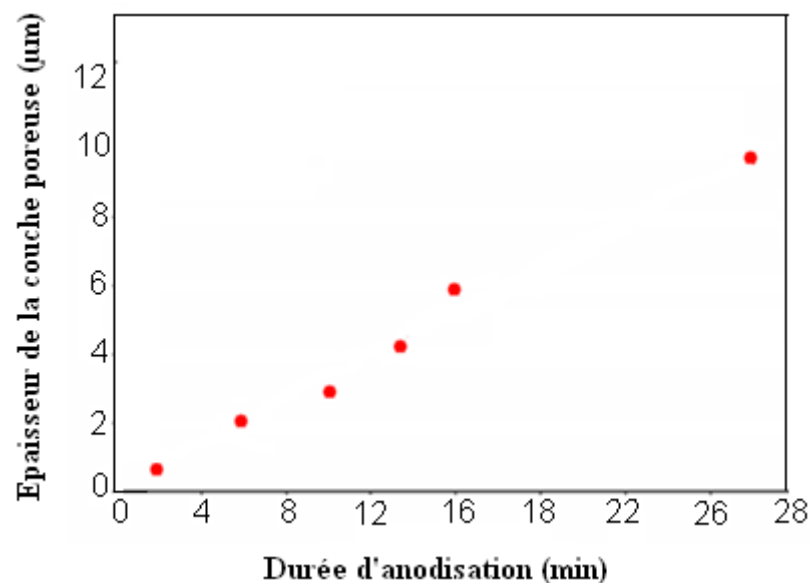


Figure 5.10: Epaisseur de la couche poreuse en fonction de la durée d'anodisation pour un échantillon anodisé à 15mA/cm^2 , HF/éthanol (24%vHF) $t=5\text{min}$, $T=25^\circ\text{C}$.

5.4. Caractérisation morphologique

5.4.1. Formation des pores en régime de dissolution

Les micrographes MEB de la figure 5.11 ont été réalisées à 10, 15 et 20mA/cm² pendant 5 min dans un bain HF : éthanol (24%v). La figure 5.12, donne des vues en clivage de ces surfaces poreuses pour les mêmes densités de courant.

L'observation microscopique de la surface montre que la forme et l'espacement de pore reflètent une variété de tailles des mésopores (figure 5.11). La surface est composée de réseau de pores (en noir) séparé par des cristallites de silicium (en blanc). Bien que tous les pores n'ont pas la même taille, ils sont uniformément répartis et apparaissent sous forme de taches sombres par rapport à la surface du silicium [203].

Pour l'échantillon (a), la valeur moyenne de la taille des pores est d'environ 14 nm, avec une distribution presque symétrique. Pour l'échantillon (b) la taille des pores varie entre 7 et 35 nm, avec une distribution toujours presque symétrique, et la valeur moyenne serait autour de 21 nm. Tandis que pour les échantillons (c et d) la taille moyenne est aux alentours de 52 nm et 67nm. Néanmoins, vu la durée d'anodisation la couche poreuse pour l'échantillon (d) est plus épaisse.

Les échantillons présentent une structure homogène, isotrope, constituée de pores de forme quasiment ronde et interconnectés entre eux : une structure spongieuse.

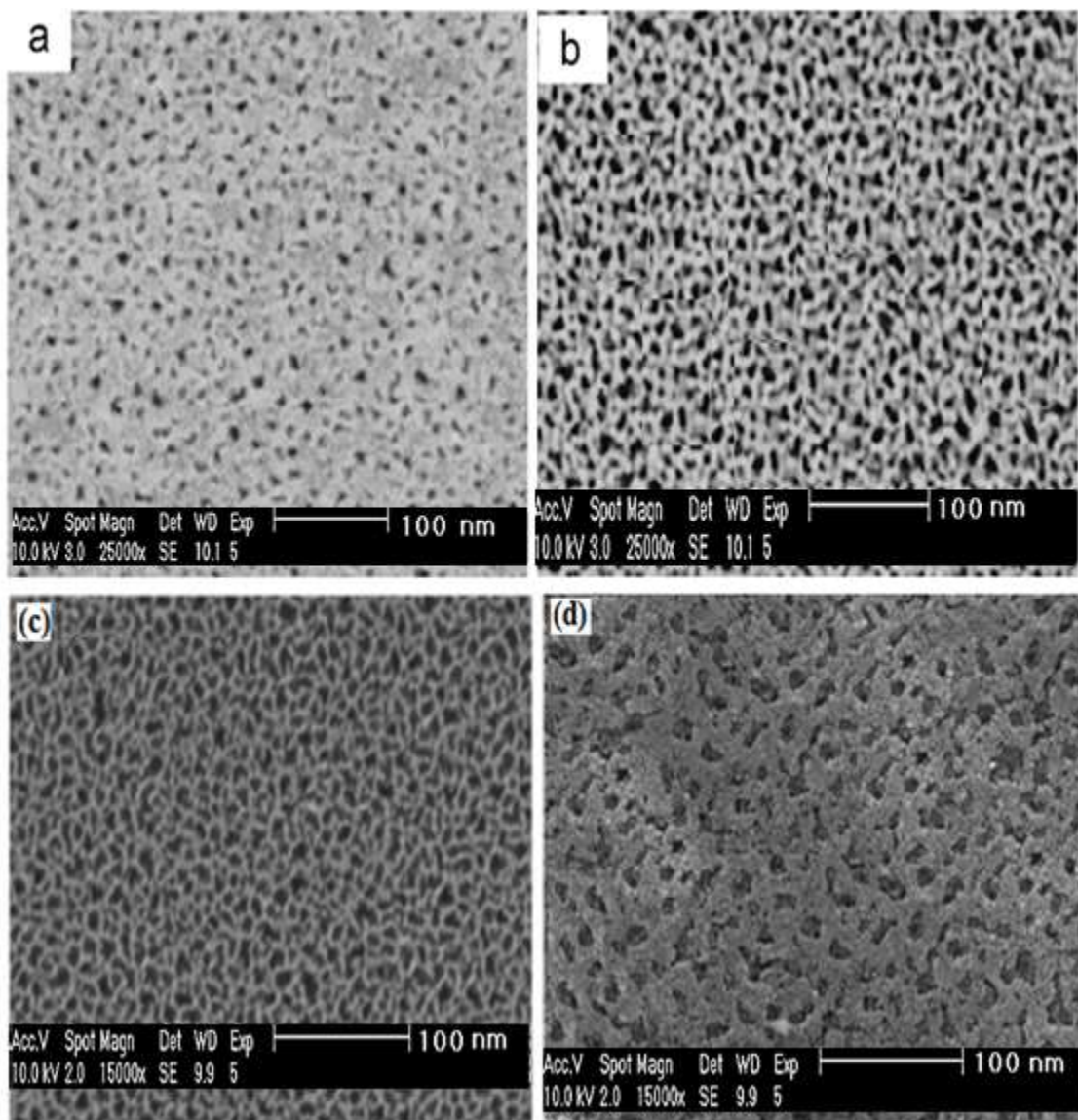


Figure 5.11 : Image MEB du SP ((a) 10, (b) 15, (c) 20mA/cm²) pendant 5min (d) 20mA/cm² pendant 30min, HF/éthanol (24%vHF), T=25°C.

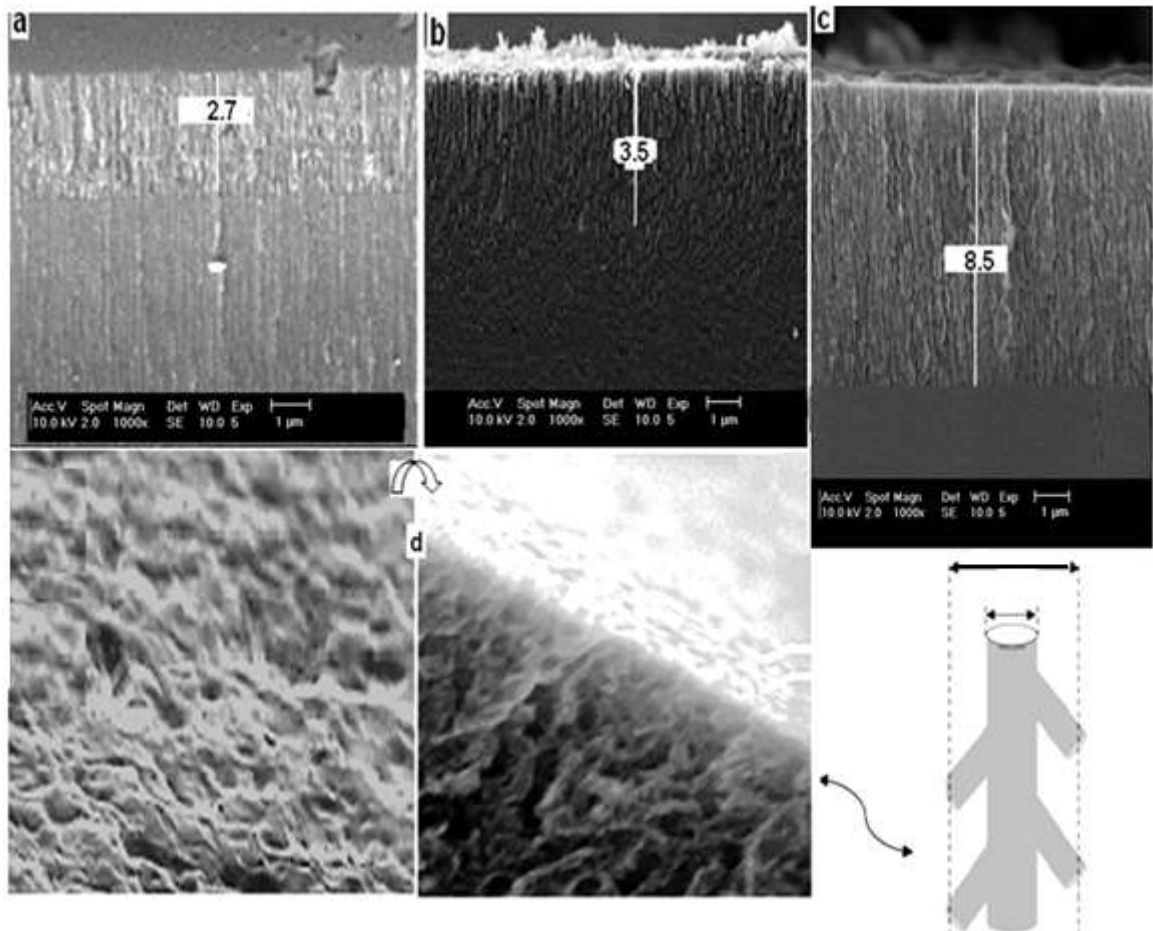


Figure 5.12: Vu en clivage de la surface poreuse du SP, ((a)10, (b) 15 (c) 20 et (d) 30 mA/cm²) pendant 30min, HF/éthanol (24%v), T=25°C/plus une représentation schématique d'un pore avec ses branches.

Selon Gold *et al.* [62], pour des densités de courant d'anodisation faibles <10mA/cm², la structure des pores devient très aléatoire et de type éponge, tandis que pour des densités de courant élevées, les pores deviennent plus grands et plus droits. Ainsi, la densité de courant a une grande influence sur l'évolution du diamètre et la forme des pores [204]. Le diamètre de pores augmente avec l'augmentation de la densité de courant.

5.4.2. Formation des pores en régime transitoire

5.4.2.1. Effet de la densité de courant sur la taille des pores

Afin de contrôler la morphologie de la surface du silicium dans la zone de transition, une étude a été menée à des potentiels plus élevés que le potentiel du premier pic et inférieurs au second pic. (figure 4.1 du chapitre précédent). Des expériences ont été réalisées au-delà de 20mA/cm^2 , à des valeurs de 30, 40, 50, 70mA/cm^2 avec (24%v HF/éthanol / pendant 5min).

Après anodisation, la surface résultante des échantillons présente un aspect peau d'orange. L'analyse MEB, effectuée sur ces échantillons, comme l'illustre le micrographe représenté sur la figure 5.13, confirme la présence de pores. L'échantillon de SP, anodisé à 30mA/cm^2 pendant 5 min, présente une surface plus homogène composée de pores ordonnés plus ouverts et plus larges de forme polygonale, séparés par des cristallites de silicium.

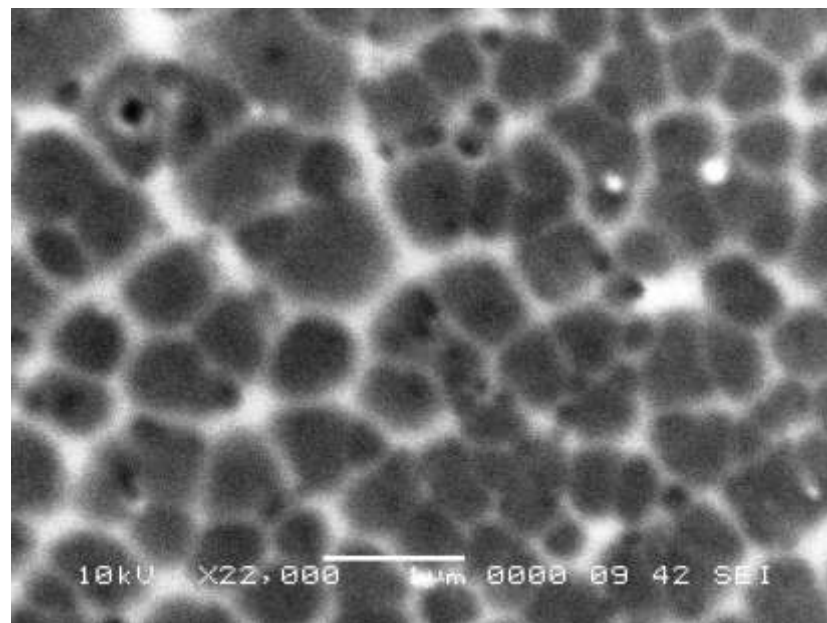


Figure 5.13: Image MEB du silicium anodisé (a) 30mA/cm^2 , HF/éthanol (24%HFv)
 $t = 5\text{min}$, $T = 25^\circ\text{C}$, porosité 74%.

Il ressort de l'analyse de cette image que la taille des pores varie entre 350 et 500 nm et que 56 % des pores ont des diamètres supérieurs ou égaux à 400 nm. Le diamètre moyen de ces pores est estimé égal à 470 nm avec une incertitude de ± 5 nm. L'incertitude avec laquelle le diamètre a été estimé dépend de la qualité et de l'agrandissement utilisé de l'image obtenue par MEB.

Il serait intéressant de signaler d'après la micrographie présentée sur la figure 5.13, qu'en passant de 20 à 30 mA/cm², la taille des pores a augmenté rapidement de 50nm à 470nm. Avec l'augmentation de la densité de courant, la surface accessible aux trous s'accroît et on observe un élargissement des pores. Ces résultats confirment que la structure qui en résulte, à l'intérieur de la région de transition, est de nature poreuse et les diamètres de pores augmentent rapidement lorsqu'on atteint le potentiel d'électropolissage.

Les travaux réalisés par Hecini *et al.* [61] ont montré que la distribution des pores et la formation des macropores dépendent fortement du potentiel appliqué et pas forcément de la nature du solvant.

Les résultats obtenus confirment les travaux réalisés par EL-Zayat *et al.* [205] Bulakh *et al.* [206]. Ils montrent que les échantillons de silicium de type-p préparés à faible densité de courant (moins de 10 mA/cm²) sont nanoporeux, tandis que les échantillons anodisés pour des densités de courant élevées (plus de 25 mA/cm²) sont macroporeux.

Ces résultats corroborent aussi les constatations de Bazrafkan *et al* [207]. Ces derniers ont étudié la croissance des pores dans deux électrolytes le HF/DMF et le HF/eau/éthanol, ils ont constaté ainsi qu'une augmentation de la densité de courant de 10 mA/cm² à 20 mA/cm² donne un film de silicium macroporeux. Néanmoins, il est très important de mentionner que le diamètre moyen de pores obtenus dans ce travail, en passant de 20mA/cm² à 30 mA/cm², est beaucoup plus grand (470nm) que celui obtenu avec les travaux antérieurs [206, 207].

Des études antérieures réalisées par Valance *et al.* [208], Kang et Jorne [209], ont montré également que le transport des trous dans le silicium et les ions dans l'électrolyte peuvent rendre l'interface de la dissolution instable, ce qui est attribué à la formation des macropores. Les mêmes constatations ont été soulignées par Chazalviel *et al.* [210]. Ce dernier a confirmé que la croissance des pores est instable et que, selon les conditions expérimentales imposées, la structure nanoporeuse atteint finalement un état stationnaire de croissance lorsqu'elle évolue vers des macropores. Ainsi, dans ce régime stationnaire, pour un courant suffisamment élevé, la densité de courant aux extrémités des pores est considérée identique à i_{SP} , (la densité de courant correspondant à l'état d'équilibre entre la formation d'oxyde et la dissolution).

En parallèle, Chazalviel *et al.* [210], ont constaté que la formation des macropores sur des substrats de type-p est très favorisée pour des orientations cristallines de (100). Ainsi, selon Lehmann *et al.* [93], la formation des macropores est plus observée pour des substrats de résistivité aux alentours de 5 Ωcm dans une solution d'HF à différentes concentrations, ce qui est en accord avec nos résultats.

En effet, les différents résultats obtenus montrent que la morphologie du SP dépend du processus électrochimique. Le passage du régime de formation des pores au régime d'électropolissage ne se fait pas de manière brutale. Il existe une plage assez étroite de paramètres d'anodisation pour laquelle la formation des pores est possible et l'électropolissage n'est pas encore atteint. Le choix des conditions est basé sur les caractéristiques $I(E)$ de la jonction silicium/électrolyte. Il est à noter que la connaissance de la densité de courant de transition à partir de laquelle il y a électropolissage est essentielle.

5.4.3. Inhomogénéité des tailles de pores

La micrographie MEB représentée sur la figure 5.14 est obtenu à 40 mA/cm² pendant 5 min dans un électrolyte (HF : éthanol). Cette image montre que les macropores ont une structure interne méso et nanoporeuse qui résulte d'une croissance instable des pores.

Toutefois, à une certaine densité de courant et pour des concentrations élevées en HF [93], la croissance de SP devient instable avec l'apparition d'une transition de nano-pores homogènes aux macropores ayant une structure interne nanoporeuse. Ces distributions selon Desplobain [72] dépendent du potentiel appliqué et de la nature de l'électrolyte. Lorsqu'on augmente la densité de courant (jusqu'à 50mA/cm²) (figure 5.15), la forme des pores commence à devenir aléatoire et la morphologie des pores change. Elle passe d'un arrondi à un profil en forme de V [48].

Cependant, selon Aithamouda [54], en augmentant la densité de courant les couches poreuses deviennent extrêmement fragiles avec l'apparition de fissures, et la porosité ne peut être déterminée avec précision en raison de la faible tenue mécanique. La formation de pores dans ce cas est parfois difficile.

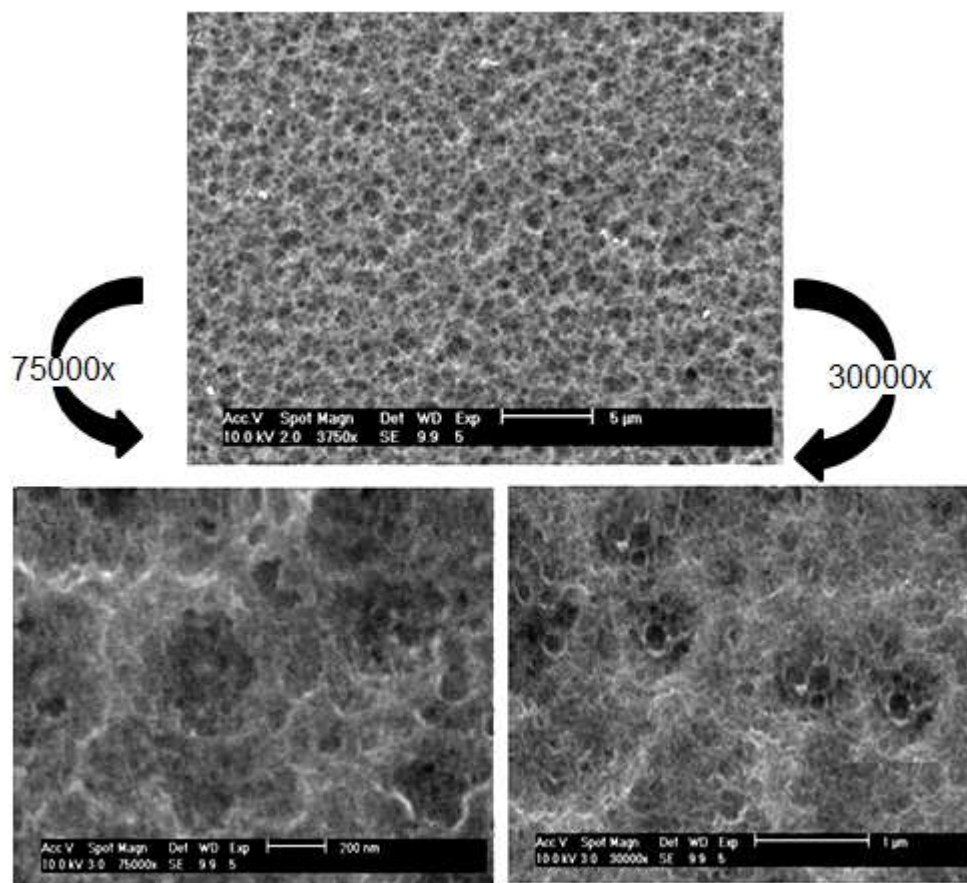


Figure 5.14 : Micrographie MEB du silicium anodisé à $40\text{mA}/\text{cm}^2$ pendant 5min avec différents agrandissements.

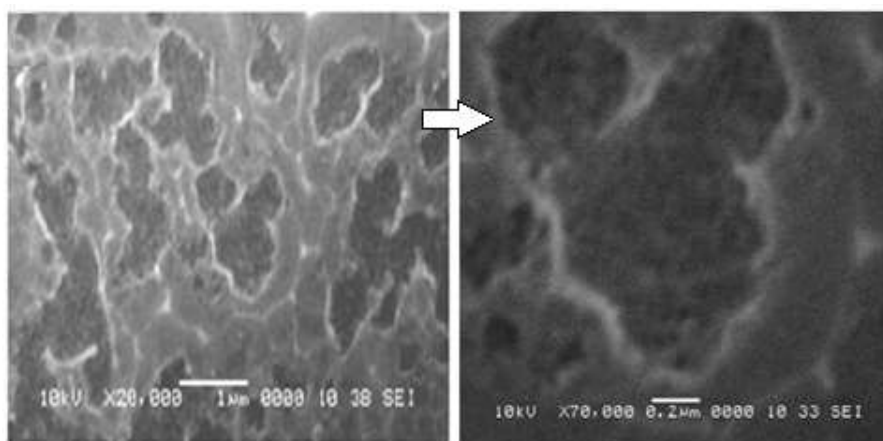


Figure 5.15 : Micrographie MEB du SP obtenu à $50\text{mA}/\text{cm}^2$ HF : éthanol (24%HFv), $t=5$ min, $T= 25^\circ\text{C}$ avec deux agrandissements.

5. 4. 4. Régime d'électropolissage

Au-delà du 2^{ème} pic, la morphologie résultante commence à donner des surfaces non poreuses ou peu poreuses comme l'indiquent la figure 5.16, ainsi l'électropolissage commence à avoir lieu au-delà d'une densité de 50mA/cm².

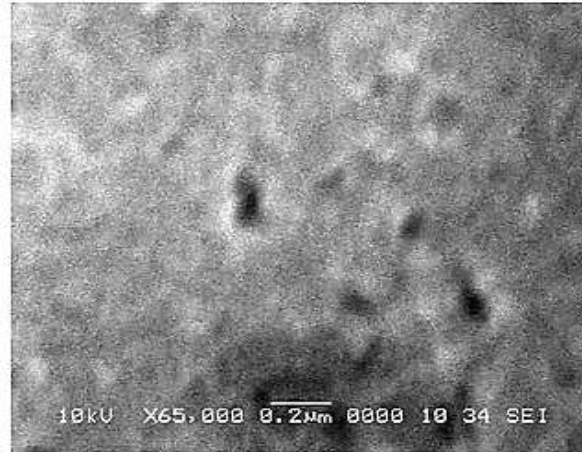


Figure 5.16 : Micrographie MEB obtenue avec une densité de courant de 65mA/cm² HF/éthanol (24%HFv), t=5min, T= 25°C.

Afin de mieux illustrer cette évolution morphologique du SP nous avons présenté les résultats sous forme de courbe (figure 5.17).

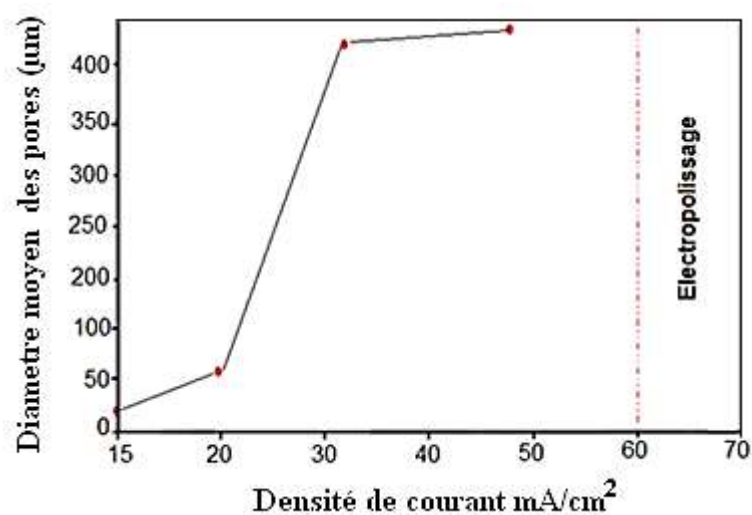


Figure 5.17 : Evolution de la taille des pores en fonction de la densité de courant HF/éthanol (24%vHF), t = 5min, T=25°C.

Sur la figure 5.17, nous avons constaté que l'évolution du diamètre moyen des pores en fonction de l'augmentation de la densité de courant suit une courbe croissante composée de trois phases.

Une première phase ($10 \text{ mA/cm}^2 < J < 20 \text{ mA/cm}^2$) faiblement ascendante sur laquelle les ouvertures des pores sont élargies de l'ordre de 5nm par mA/cm^2 . Les monocouches poreuses formées sous ces densités de courant sont de type mésoporeux dont le diamètre moyen des pores est $< 50 \text{ nm}$. L'élargissement des pores est beaucoup plus rapide (40 nm par mA/cm^2) en augmentant la densité de courant de 20 à 30 mA/cm^2 , d'où la forte pente de la courbe à ce niveau. Cette partie de la courbe représente le passage du type mésoporeux au type macroporeux. La troisième partie de la courbe, (de pente faible) marque la limite de l'élargissement des pores pour une densité de courant au-delà de 50 mA/cm^2 . En effet l'application d'une densité de courant entre 60 et 70 mA/cm^2 a entraîné l'apparition du phénomène d'électropolissage sur une partie de l'échantillon. Au-delà, nous n'avons pas obtenu de couche poreuse et l'électropolissage s'est étendu sur toute la surface du substrat de silicium anodisé.

En conclusion, la taille des pores, dépend fortement des conditions d'anodisation (densité de courant et concentration d'électrolyte). Une des caractéristiques importante de ce type de substrat (type-p /0.5-2.5 Ωcm) réside dans l'élargissement des pores, allant des mésopores aux macropores.

Cette étude nous a permis, en premier lieu d'élaborer par anodisation électrochimique des morphologies macroporeuses ordonnées tout à fait originales sur silicium de type-p de résistivité (0.5- 2.5) Ωcm , en particulier, dans un bain HF-éthanol (1 :1) pour des densités de courant proches de celles de l'électropolissage. La taille des pores obtenus est plus importante que celle donnée dans la littérature.

On peut conclure que pour des faibles densités de courant on aura une gravure au fond des pores. Pour des fortes densités de courant la surface

accessible aux trous s'accroît et on observe un élargissement des pores. Tandis que, pour une très forte densité de courant on atteint le régime d'électropolissage.

La maîtrise et le contrôle des paramètres opératoires d'anodisation nous a permis d'élaborer des couches poreuses homogènes auto-organisées avec des pores suffisamment ouverts (50-400nm). Ceux-là nous permettrons ainsi, l'insertion de molécules de taille allant de petites molécules aux grosses molécules.

CHAPITRE 6

TECHNIQUES D'OXYDATION DU SP ET CARACTERISATIONS

L'objectif de ce chapitre est de pouvoir stabiliser et activer la surface du SP par l'application de deux procédés d'oxydation, thermique et électrochimique. Les effets des différents paramètres opératoires d'oxydation (la durée d'oxydation, la densité de courant, la température d'oxydation et le gaz oxydant) sont évalués en fonction du taux d'oxygène et de la fraction oxydée.

L'évolution des spectres FTIR de la surface, la forme et le diamètre des pores analysés par MEB, le taux d'oxydation déterminé par EDS, la variation d'indice de réfraction des couches poreuses, sur la réflectivité du milieu effectif par UV-Vis ont été suivi en fonction des paramètres opératoires d'oxydation.

6.1. Oxydation du SP

Dans ce travail, deux méthodes d'oxydation du SP sont utilisées, l'oxydation électrochimique et l'oxydation thermique, selon la nature du gaz introduit dans le four d'oxydation thermique nous avons deux types, oxydation humide où le gaz est la vapeur d'H₂O, oxydation sèche où le gaz est de dioxygène.

6.1.1. Oxydation électrochimique du SP

6.1.1.1. Evolution de la tension en fonction de la durée d'électrolyse

La figure 6.1, donne l'évolution de la tension en fonction de la durée d'électrolyse d'un échantillon de SP anodisé à 15mA/cm² pendant 5min et oxydé à 5mA/cm² dans H₂SO₄ (0,2mol/L) avec un montage à deux électrodes (anode en SP (0.25cm²), cathode en platine (1cm²)). Il est bien clair d'après cette figure que l'oxydation s'accompagne de variations très lentes de potentiel au cours du temps, jusqu'à ce qu'une valeur critique de potentiel V_0 soit atteinte aux alentours de 0,60 V. C'est la valeur (V_0) à laquelle l'interruption du contact électrique se produit. Au-delà de cette valeur une augmentation brusque de la tension, jusqu'à 1V est enregistrée.

Le changement dans l'allure de la courbe E(t) traduit en fait un changement dans l'état de surface lorsqu'on soumet l'échantillon à un courant constant. Dans les premières minutes, la tension est constante et on assiste à la formation d'une couche d'oxyde isolante bien répartie. Cette couche masque complètement la surface, la tension augmente et le courant chute, ce qui provoque sa destruction par un processus de dissolution chimique. Au-delà, une partie ou la totalité de la surface est détruite, la tension retourne à la normale mais la qualité de l'oxyde semble prendre un coup et on assiste ultérieurement à la formation d'un oxyde de mauvaise qualité.

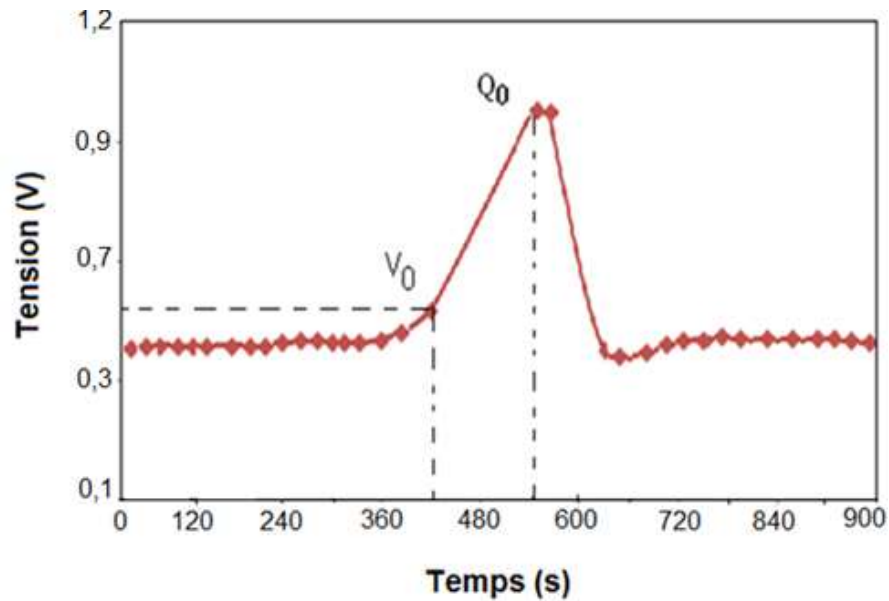


Figure 6.1 : Evolution de la tension en fonction du temps d'oxydation anodique d'un échantillon du SP anodisé à 15mA/cm^2 pendant 5min dans une solution de H_2SO_4 (0,2M) à 5mA/cm^2 , $T=25^\circ\text{C}$, $S_a=0.25\text{cm}^2$, $S_c=1\text{cm}^2$.

6.1.1.2. Caractérisation FTIR des couches oxydées par voie électrochimique

Les spectres FTIR des échantillons oxydés par voie électrochimique sont illustrés sur la figure 6.2. Les spectres montrent l'apparition d'une bande large entre 3000 et 3750cm^{-1} caractéristiques des groupements Si-OH libres et liés [190] et des groupements $\nu(\text{O}_2\text{SiH})$ à 2208cm^{-1} et $\nu(\text{O}_3\text{SiH})$ à 2264cm^{-1} sans l'absence des groupements Si-Hx. Par conséquent, l'oxydation anodique n'a pas entraîné la disparition complète des pics relatifs aux groupements Si-Hx, c-à-d que ce type d'oxydation ne transforme pas complètement les groupements Si-H en O_xSiH . La large bande comprise entre 1000cm^{-1} et 1200cm^{-1} montre un pic autour de 1075cm^{-1} et un épaulement vers 1170cm^{-1} attribués aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si confirmant ainsi la formation d'un oxyde sur la surface du SP.

Ces constatations, sont en accord avec les travaux réalisés par Bisi *et al.* [83] Boukherroub *et al.* [138]. Ces derniers ont montré que l'oxygène présent dans les couches oxydées par voie électrochimique n'est pas complètement sous forme de SiO_2 et que dans certains cas, l'oxydation a lieu au fond des pores et reste

confinée principalement dans cette région, c'est-à-dire une inhomogénéité de la distribution d'oxygène sur toute l'épaisseur de la couche est observée.

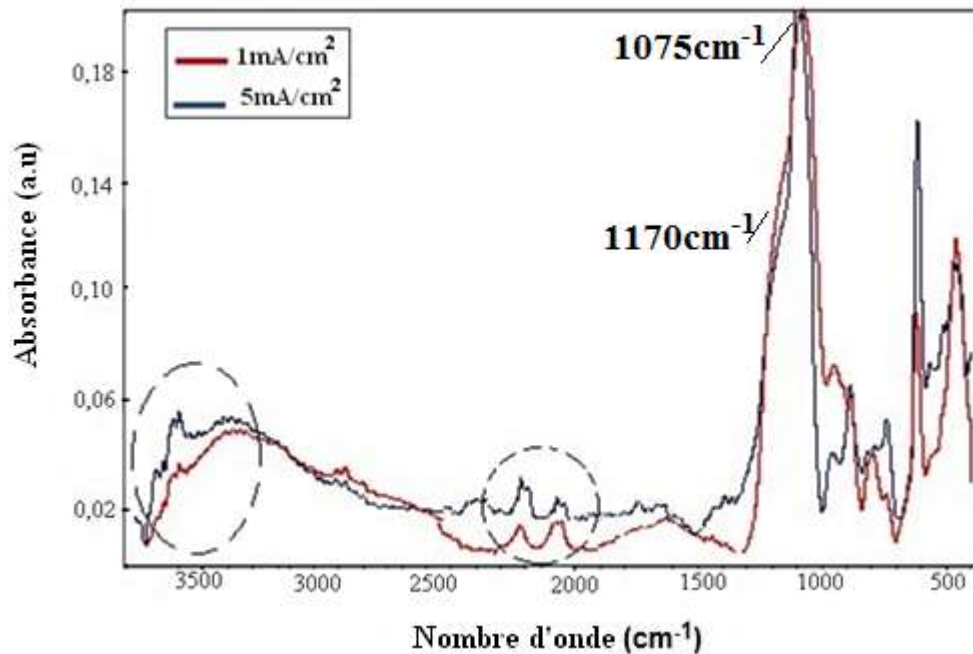


Figure 6.2 : Spectre FTIR de deux échantillons du SP anodisés à 15 mA/cm² pendant 5 min et oxydés à (1 et 5 mA/cm²), H₂SO₄ (0,2M), T=25°C.

6.1.2. Oxydation thermique

6.1.2.1. Oxydation thermique humide

6.1.2.1.1. Effet de la température d'oxydation

La figure 6.3, donne les différents spectres FTIR obtenus à différentes températures d'oxydation d'un échantillon du SP oxydé par voie thermique humide pendant 60min. Au-delà de 200°C et 1 heure d'oxydation, on remarque la disparition totale des pics relatifs aux groupements Si-Hx, avec l'apparition des groupements $\nu(\text{O}_2\text{SiH})$ à 2208 cm⁻¹ et $\nu(\text{O}_3\text{SiH})$ à 2264 cm⁻¹ jusqu'à 300°C. Au-delà ces groupements s'annulent (absence à 500°C et à 700°C) accompagnés de l'apparition des bandes caractéristiques des OH⁻ entre (3600-3800 cm⁻¹). L'intensité de ces bandes augmente en fonction de la température. Ainsi, une large bande située entre 1000 cm⁻¹ et 1200 cm⁻¹ montre un pic autour de 1075 cm⁻¹

¹ et un épaulement vers 1170 cm^{-1} attribués aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si confirmant la formation d'un oxyde sur la surface du SP.

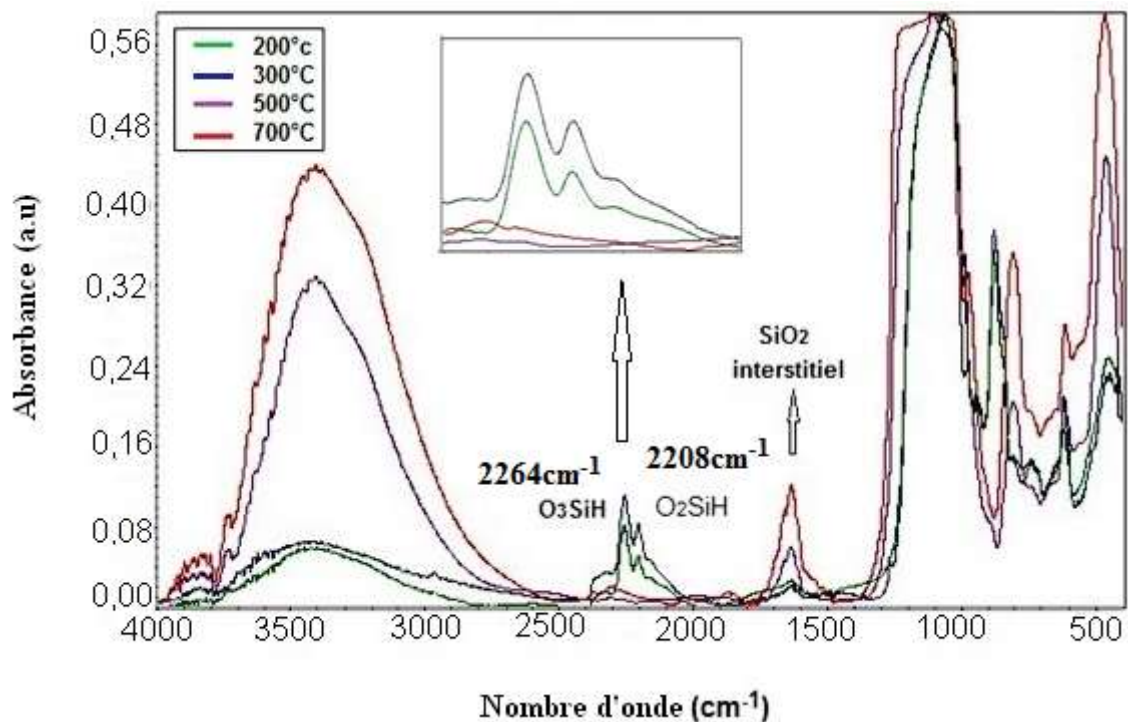


Figure 6.3 : Spectres FTIR d'un échantillon du SP anodisé à $15\text{mA}/\text{cm}^2$ pendant 5min et oxydé par voie thermique humide à différentes température d'oxydation pendant 60min.

En parallèle, on constate l'apparition d'un pic bien défini à 1640cm^{-1} . Ce pic correspond d'après Charittat *et al.* [211] à la présence d'oxyde interstitiel asymétrique avec une intensité qui augmente avec la température d'oxydation. La forme et l'intensité de ce pic révèlent que la densité des sites interstitiels est d'autant plus importante que la température est élevée. La présence de ce pic confirme l'apparition de contraintes mécaniques à la surface du SP [211]. L'oxydation thermique sous air tend à produire un oxyde relativement stable si la température d'oxydation est inférieure à $600\text{ }^\circ\text{C}$. Nos résultats sont en accord avec les travaux de Petrova *et al.* [196] et Pacholski *et al.* [212].

6.1.2.1.2. Effet de la durée d'oxydation

Afin de suivre la vitesse d'oxydation thermique humide, une oxydation a été réalisée à 200°C, pour des durées allant de 5min à 60min. La figure 6.4, donne les spectres relatifs à ces échantillons.

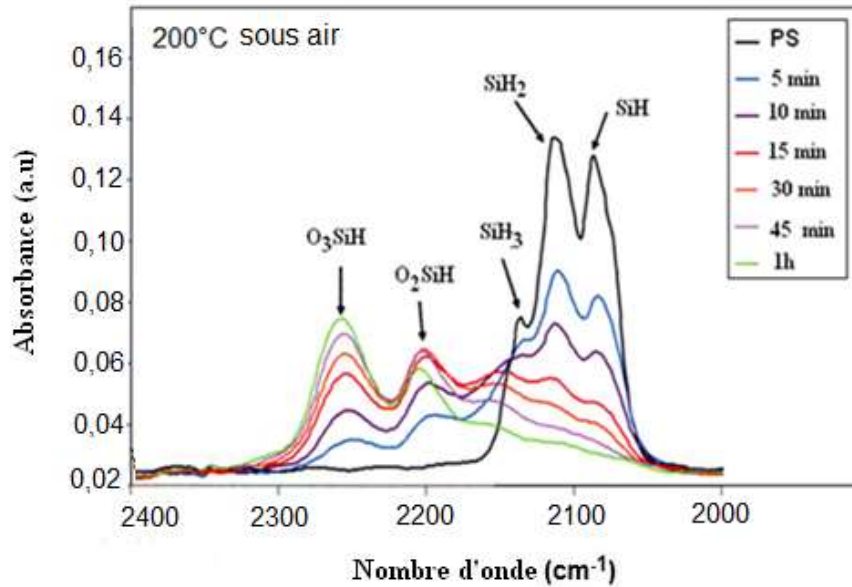


Figure 6.4 : Spectres FTIR du SP oxydé à 200°C sous air en fonction de la durée d'oxydation, agrandissement de la zone SiH_x et OxSiH.

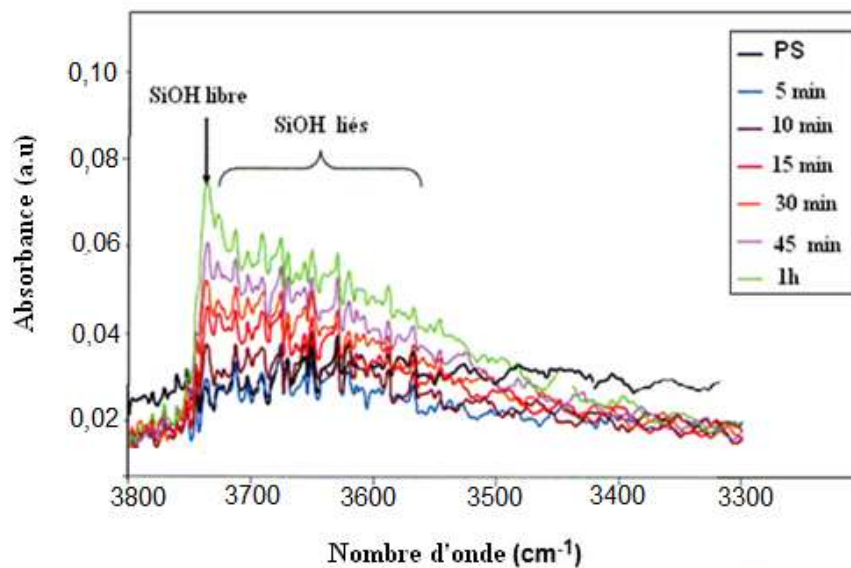


Figure 6.5: Spectres FTIR du SP oxydé à 200°C sous air en fonction de la durée d'oxydation/ Agrandissement de la zone des sites Si-OH (libre et liés).

D'après les différents spectres représentés sur la figure 6.4, nous constatons une diminution de l'intensité des pics relatifs aux Si-Hx avec une augmentation rapide des pics correspondant aux groupements O_2SiH et O_3SiH . Une caractérisation FTIR nous a permis de vérifier qu'une température d'oxydation de $200^\circ C$ et un temps d'oxydation de 30min étant suffisant à la disparition totale des bandes caractéristiques des vibrations Si-Hx, et l'apparition des bandes caractéristiques des OH^- entre ($3600-3800\text{ cm}^{-1}$) comme illustré sur la figure 6.5. Cela révèle la présence de groupements Si-OH nécessaires au greffage des groupements amines. Cette étude nous a permis de confirmer que la vitesse de croissance de l'oxyde dans une atmosphère humide est très rapide. Elle est effective à partir d'une température de $200^\circ C$ et 30 minutes d'oxydation.

6.1.2.2. Oxydation thermique sèche

6.1.2.2.1. Effet de la température d'oxydation

La figure 6.6, donne une caractérisation FTIR de SP oxydé sous O_2 sec à 300 , 400 et $500^\circ C$. Les trois spectres, montrent que les pics caractéristiques des vibrations d'élongation des groupements SiHx : $\nu(SiH_3)$ à 2137cm^{-1} , $\nu(SiH_2)$ à 2114cm^{-1} et $\nu(SiH)$ à 2088cm^{-1} diminuent progressivement avec l'apparition des groupements O_xSiH : $\nu(O_2SiH)$ à 2208 cm^{-1} et $\nu(O_3SiH)$ à 2264cm^{-1} suivi de l'apparition des pics correspondant aux vibrations du réseau SiOSi, $\nu(SiOSi)$ à 875cm^{-1} $\nu(SiOSi)$ et $\delta(SiOSi)$ entre $980-1210\text{cm}^{-1}$, indiquant la formation d'une couche d'oxyde à la surface du SP [190].

La vitesse de croissance de l'oxyde, par voie thermique sèche est très lente. La couche n'est oxydée qu'au-delà d'une heure à $300^\circ C$. Elle est caractérisée par l'absence de l'oxyde interstitiel (situé à 1640cm^{-1}). Charittat [211] a signalé, en effet que les contraintes en surface sont plus présentes dans le cas d'une oxydation humide que sèche. En outre, la surface d'oxyde du SP obtenue sous O_2 sec, est composée de ponts Si-O-Si et d'une intensité très faible de groupements Si-OH.

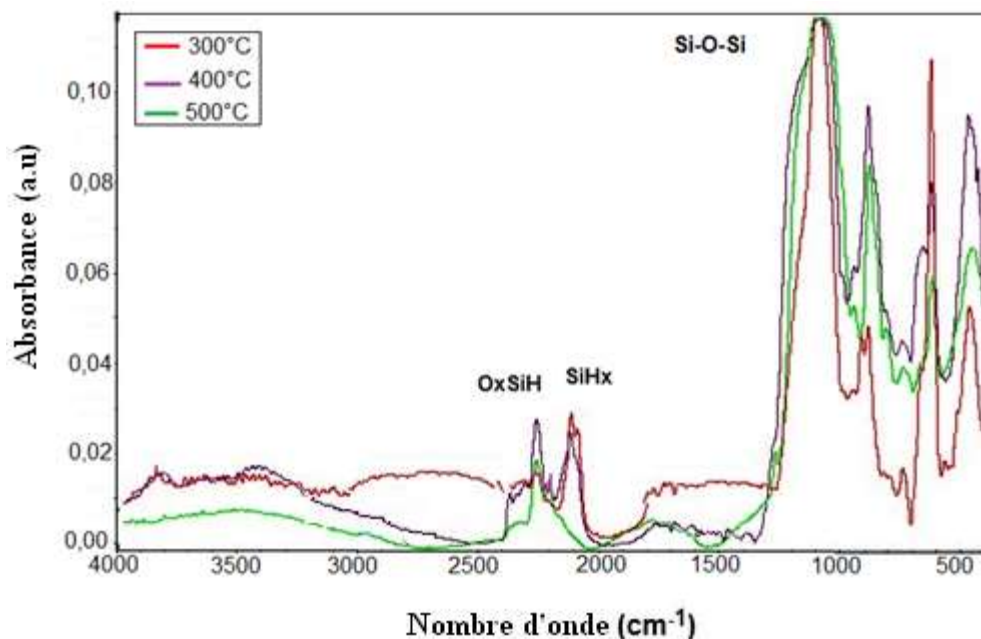


Figure 6.6: Spectre FTIR du SP oxydé thermiquement sous O₂ sec en fonction de la température (300, 400 et 500°C) pendant 1h.

6.2. Analyse comparative

En effet, l'oxydation sous ses différentes formes permet de transformer les groupements hydrophobes en groupement hydrophiles, ce qui permettra d'une part, la mouillabilité des échantillons par l'infiltration des solutions aqueuses à l'intérieur des pores et d'autre part, l'amélioration de la stabilité chimique des structures poreuses dans le temps.

L'oxydation thermique humide à température élevée et l'oxydation électrochimique sont caractérisées par l'apparition d'une bande large entre 3000 et 3750 cm⁻¹. Ces bandes sont dues aux vibrations des molécules d'eau adsorbées à la surface oxydée du SP et celles des groupements Si-OH liés à ces molécules par des liaisons hydrogènes entraînant leurs élargissements.

La libération de trihydruure SiH₃ a été confirmée en étudiant le comportement des spectres FTIR dans le domaine des modes d'élongation de la liaison Si-H. Les courbes représentées précédemment montrent, en particulier,

que l'intensité de la bande d'absorption à 2140 cm^{-1} , qui correspond aux configurations SiH_3 , diminue rapidement lorsque la température augmente jusqu'à une disparition complète à 400 °C . Ces entités désorbent entre 200 et 400 °C . Par contre, les intensités des bandes d'absorption à 2080 et à 2110 cm^{-1} , qui sont respectivement associées aux configurations Si-H et SiH_2 , diminuent progressivement sous O_2 sec et s'annulent totalement au-delà de 300 °C sous vapeur d'eau.

Parallèlement à la décroissance de ces bandes (2080 et 2110 cm^{-1}), on voit constamment l'apparition de deux structures O_2SiH et O_3SiH autour de 2208 et 2264 cm^{-1} qui correspondent à l'oxydation durant le recuit thermique des liaisons arrière Si-Si des sites Si-H_x . Ces bandes ne sont pas totalement éliminées par oxydation sèche à 500 °C , à l'instar de l'oxydation humide où elles sont totalement éliminées.

Bien que, la vitesse de croissance de l'oxyde est plus rapide dans le cas d'une oxydation humide et conduit à des couches plus épaisses (température $>200\text{ °C}$), l'oxyde obtenu est de moins bonne qualité comparé à l'oxyde obtenu sous O_2 sec. Ce dernier est fin et présente d'excellentes propriétés électriques et thermiques, à l'interface SiO_2/Si [213,214].

En outre, afin d'oxyder le SP à des températures au-delà de 700 °C , nous avons procédé à des essais d'oxydation de mésoporeux entre ($800-1000\text{ °C}$) en fonction de la durée d'oxydation. Il a été remarqué que la destruction de la couche poreuse commence à se produire au-delà de 800 °C pour des durées d'oxydation inférieures à 10 min. De ce fait et afin d'éviter toute sorte d'altération de la couche, l'oxydation au-delà de 700 °C ne se fait pas par une oxydation thermique classique. Une oxydation thermique rapide (OTR) est indispensable. Les substrats seront disposés dans le four d'oxydation et chauffés très rapidement en présence d'une atmosphère oxydante, pendant des durées ne dépassant pas quelques minutes, sans destruction de l'échantillon. Au-delà de 700 °C , une OTR est donc préférable à condition d'assurer un contrôle parfait de la montée en

température et éviter ainsi l'éclatement du substrat, dû au gradient de contraintes thermiques [136, 137,190].

L'objectif de l'étape d'oxydation est de conserver la morphologie du SP toute en faisant croître un oxyde de bonne qualité pour le fonctionnement et l'utilisation en milieu biologique et /ou chimique. En effet, il s'avère que l'oxydation thermique en particulier, l'oxydation sèche est préférable par rapport à l'oxydation électrochimique [138]. Mais, avant d'entamer une oxydation à des températures élevées, une étape de pré-oxydation à faible température est nécessaire.

6.3. Pré-oxydation

En effet, du fait de sa grande surface spécifique, la nanostructure du SP est très sensible aux traitements thermiques directs à hautes températures. Dès 400°C des changements structuraux tendent à faire diminuer cette surface par un phénomène de coalescence des grains. Ce phénomène peut être évité en effectuant une pré-oxydation d'une heure à 300°C avant une oxydation à plus haute température. Cela permet de faire désorber l'hydrogène [190]. Cette étape entraîne la croissance d'une fine couche d'oxyde de silicium (vibration, Si-O-Si, à 1110 cm^{-1}) dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre sur la surface interne du SP, donc elle conduit à une stabilité accrue.

Suite à ces constatations, nous avons opté pour un protocole d'oxydation sèche bien défini en deux étapes, une pré-oxydation (300°C) suivie d'une oxydation à température élevée (Jusqu'à 700°C). L'ensemble du processus d'oxydation est schématisé sur la figure 6.7. Le temps de montée et de descente, sont limitées par la cinétique de four (environ 10° C / min).

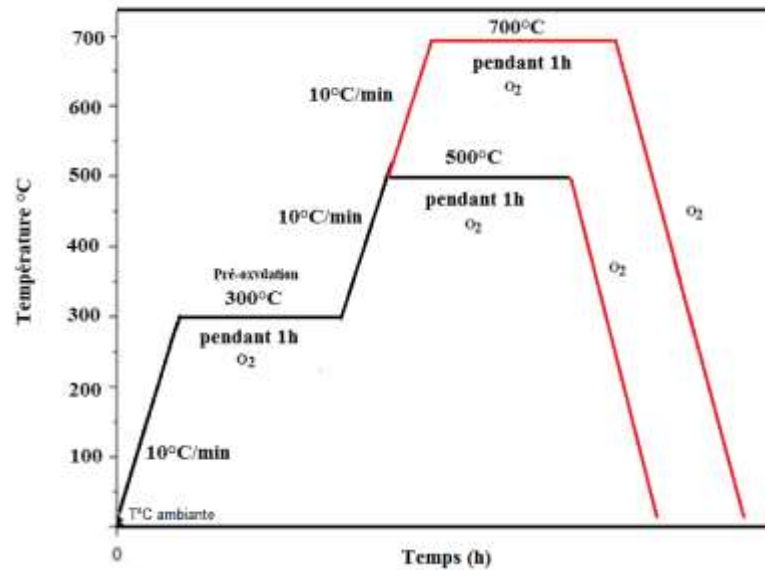


Figure 6.7 : Protocol d'oxydation thermique sèche du SP proposé.

6.4 Caractérisation des couches poreuses oxydées

6.4.1. Caractérisation par EDS

Quel que soit la méthode et les conditions d'oxydation employées, les spectres EDS représentés sur les figures 6.8 et 6.9, montrent deux pics: l'un avec une intensité plus élevée centrée à 1,7 keV par rapport au silicium cristallin constituant le squelette de SP. L'autre, centré à 0,5 keV relatif à l'oxygène présent à la surface de SP soumise à l'effet de l'oxydation.

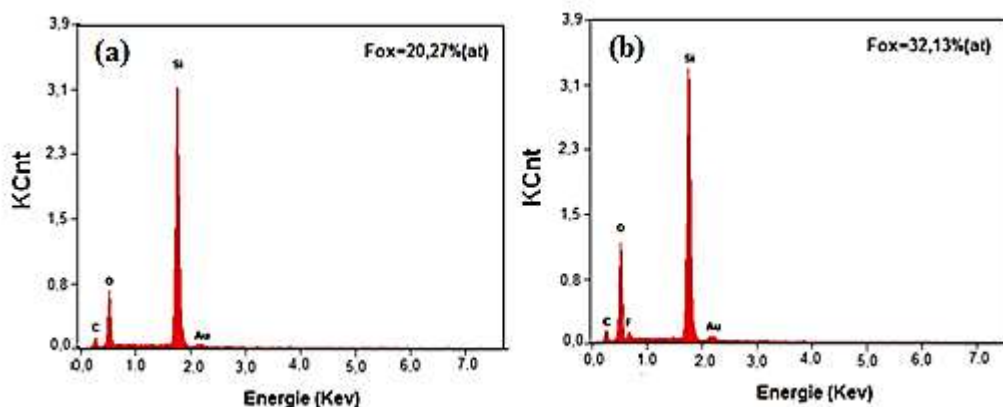


Figure 6.8: Spectre EDS de SP oxydé par voie électrochimique (a) $1\text{mA}/\text{cm}^2$ et (b) $5\text{mA}/\text{cm}^2$, H_2SO_4 (0,2M), $T=25^\circ\text{C}$

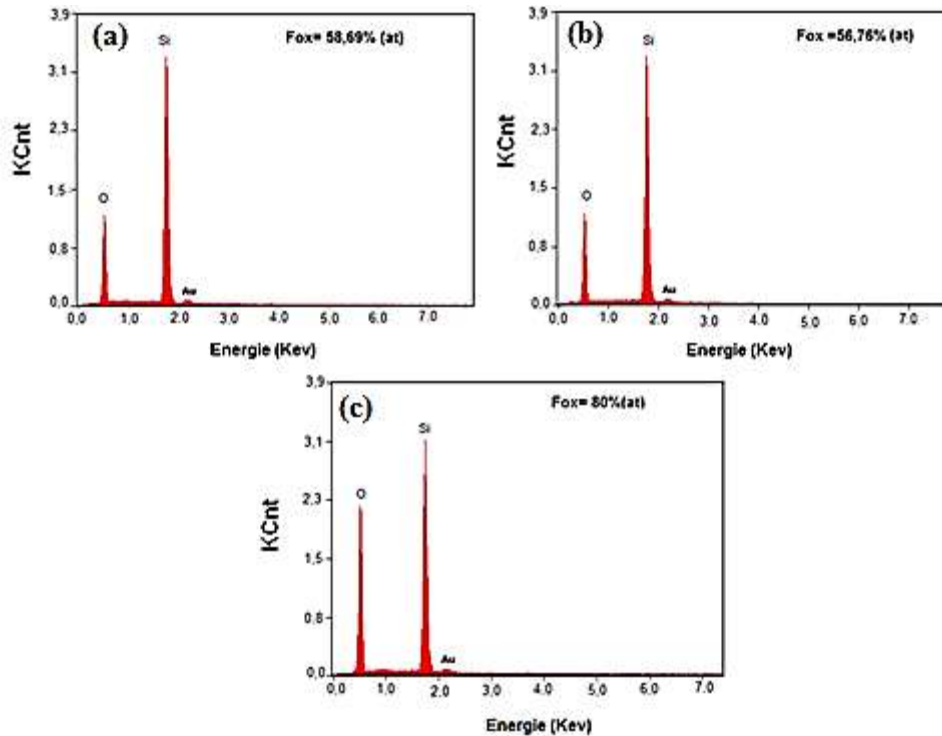


Figure 6.9: Spectre EDS des échantillons de SP oxydés par voie thermique sous O_2 sec : (a) $500^\circ C$ 1 h, (b) $500^\circ C$ 2h et (c) $700^\circ C$ 1h, $T=25^\circ C$.

6.4.1.1. Etude de la cinétique d'oxydation du SP

La cinétique d'oxydation du SP dépend à la fois de la température et de la durée d'oxydation. Elle est évaluée à partir de sa fraction oxydée F_{ox} , définie comme étant le rapport entre le pourcentage atomique d'oxygène et celui du silicium (équation 6.1). Les teneurs en oxygène et en silicium ont été évaluées par EDS.

$$F_{OX} = \frac{\%O}{\%Si \times 2} 100 \quad (6.1)$$

Avec :

% O : le pourcentage atomique d'oxygène à la surface

% Si : le pourcentage atomique du silicium à la surface

6.4.1.1.1. Fraction oxydée en fonction de la durée d'oxydation

La figure 6.10, donne la fraction oxydée en fonction de la durée d'oxydation pour un échantillon du SP oxydé à 300°C et à 500°C sous O₂ sec.

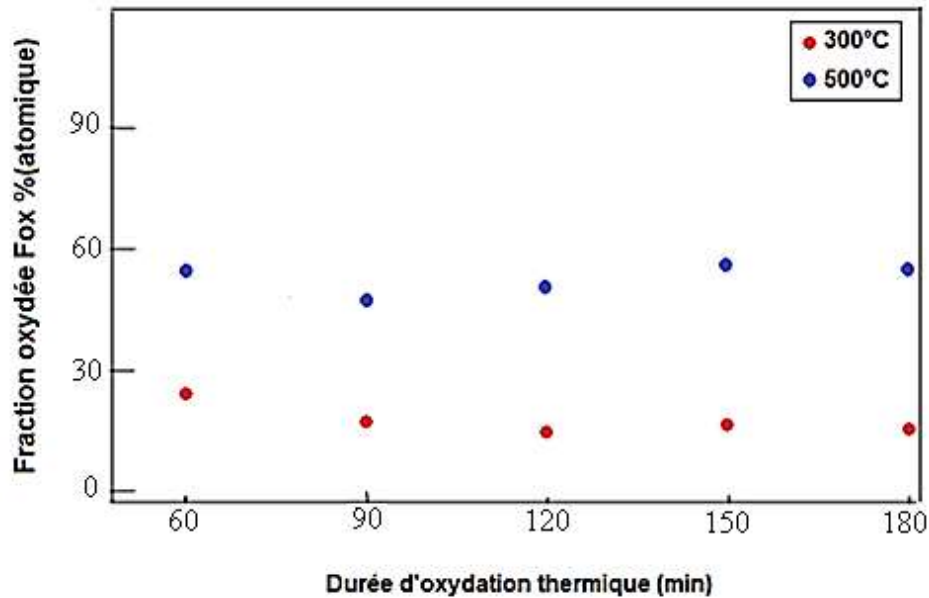


Figure 6.10 : Fraction oxydée en fonction de la durée d'oxydation pour un échantillon anodisé à 15mA/cm² pendant 5min ensuite oxydé thermiquement sous O₂ sec à 300 °C et 500°C.

D'après la figure 6.10, on remarque que la fraction oxydée maximale qu'on a pu atteindre ne dépasse guère 27% après 3 heure d'oxydation à 300°C et 59% à 500°C. Il s'avère que l'équilibre de saturation est atteint pour des durées de moins d'une heure, puisque le taux d'oxydation reste stable quel que soit la durée (supérieure à 60min). Pour une température donnée, le taux d'oxydation n'évolue pas au cours du temps même en faisant varier la durée d'oxydation dans une large gamme, c'est à dire, il n'y a pas une grande dépendance entre la durée d'oxydation et le taux d'oxygène, ce qui indique que, le niveau d'oxydation est incontrôlable pendant le processus d'oxydation thermique.

6.4.1.1.2. Fraction oxydée en fonction de la température d'oxydation

La figure 6.11, donne la fraction oxydée en fonction de la température d'oxydation pour deux échantillons à forte et à faible porosité (39%,75%) anodisés à 10 et 30mA/cm². Il est bien clair que la fraction oxydée augmente avec l'augmentation de la température. Si on prend l'échantillon de porosité égale à 75%, on trouve que la fraction oxydée est de 57% pour une température de 400°C, tandis qu'elle augmente jusqu'à 80% pour une température de 700°C. Ainsi, pour une porosité de 39%, la fraction oxydée est de 42% à 400°C et de 57% à 700°C.

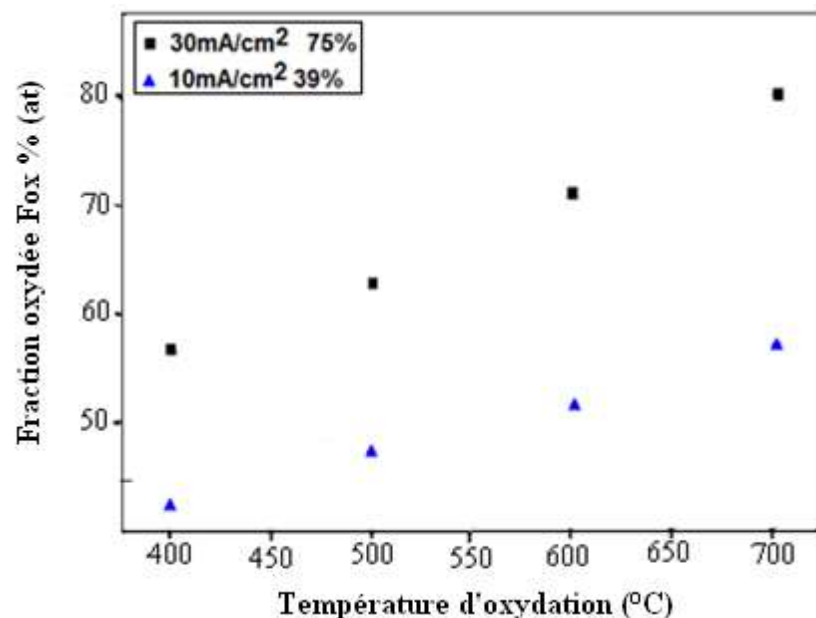


Figure 6.11 : Fraction oxydée en fonction de la température d'oxydation sous O₂ sec pour des échantillons anodisés à 10 et 30mA/cm², porosité (39%,75%).

La bonne perméabilité de la couche de SP à l'O₂ permet au gaz de diffuser jusqu'au fond de la couche mais oxyde préférentiellement le centre de la couche [215]. Ce phénomène est d'autant plus significatif que la température d'oxydation est importante et la porosité élevée. Un taux d'oxydation de 80% est obtenu à 700°C pour une porosité de 75%, et de 57% pour une porosité faible de 39%. Les valeurs, plus faibles, du taux d'oxydation peuvent être expliquées par une faible densité de courant qui a contribué à l'obtention d'une porosité moins importante.

Cette porosité réduite peut empêcher la diffusion de l'oxygène dans les couches les plus profondes.

Selon Kan *et al.* [45] une couche de faible porosité ne sera jamais complètement oxydée. Tandis que, dans le cas des couches macroporeuses d'une porosité très élevée, une structure très fragile est obtenue et par conséquent une très faible épaisseur poreuse. La relation entre la porosité du SP et l'oxydation est très importante. Faible porosité ($P < 40\%$) conduit à une oxydation incomplète du SP, alors qu'une porosité élevée ($>75\%$) contribue à l'apparition de fissures dans la couche d'SPO [45].

6.4.2. Caractérisation par UV-Visible

La figure 6.12, donne le spectre de réflectance totale du silicium monocristallin avant et après anodisation.

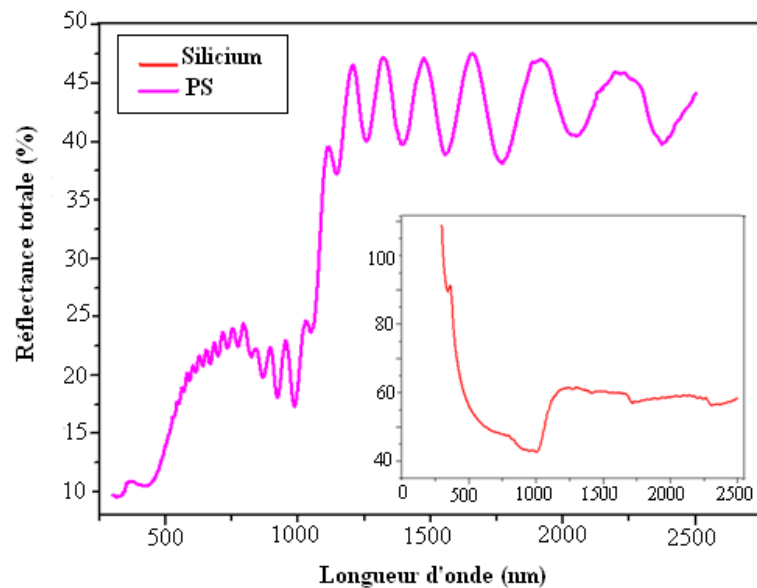


Figure 6.12 : Spectre de réflectance totale du silicium type-p (100), résistivité (0,5-2,5) Ωcm avant et après anodisation.

6.4.2.1. Effet de la température d'oxydation

La figure 6.13, donne les spectres de réflectivité d'une monocouche de SP obtenus après anodisation ($15\text{mA}/\text{cm}^2$ pendant 5min) et oxydation à ($500^\circ\text{C}/1\text{h}$). L'observation directe du spectre de réflectance de la couche poreuse après traitement thermique, montre une diminution du nombre de franges d'interférence accompagnée par une réduction de leur visibilité. Ceci est dû à l'augmentation de la rugosité de l'échantillon au niveau de l'interface couche poreuse/air et la diminution de l'épaisseur optique de la monocouche analysée [11].

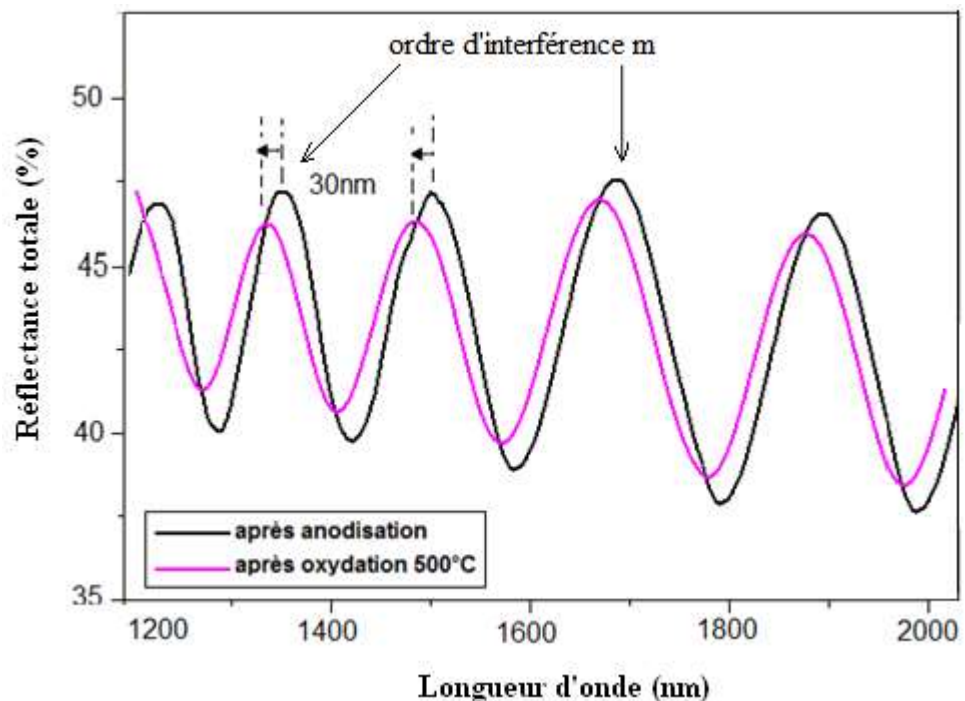


Figure 6.13 : Spectres de réflectance d'une couche de SP ($15\text{mA}/\text{cm}^2$ pendant 5min) après oxydation sous O_2 sec à 500°C , $S_{\text{anode}}=1\text{cm}^2$.

En outre, la transformation spectrale observée sur cette figure se limite également à un déplacement des franges d'interférences d'une trentaine de nanomètres (30nm) vers les plus basses longueurs d'onde. Un décalage dans le spectre de réflectivité optique correspond à un changement de l'indice de réfraction de la couche poreuse, qui est lié à sa composition lorsque le film de SP

s'oxyde et ainsi lorsque les molécules sont transportées vers l'intérieur ou en dehors de la couche [11, 216, 217].

Le traitement thermique utilisant des conditions expérimentales différentes (700°C/60 min), a entraîné un déplacement spectral de même signe (vers les plus basses longueurs d'onde) mais de valeur plus importante d'une centaine de nm (100nm) comme l'indique la figure 6.14. D'après Dribek [13], ce déplacement spectral est associé à un taux d'oxydation plus élevé.

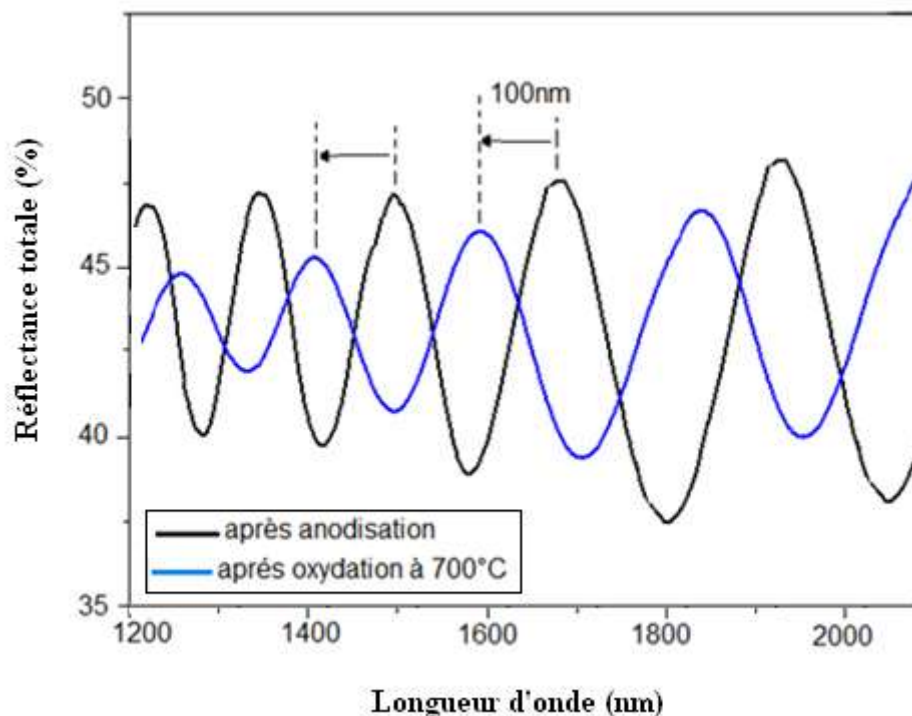


Figure 6.14 : Spectres de réflectance d'une couche de SP après anodisation (15mA/cm² pendant 5min) et après oxydation à 700°C sous O₂ sec, S_{anode}=1cm².

Cependant, ce déplacement spectral dépend du taux d'oxydation, plus la température d'oxydation est élevée plus le taux d'oxydation est élevé et plus le déplacement spectral est grand. On a enregistré un déplacement de l'ordre de ≈ 100 nm à 700°C (figure 6.14) et de ≈ 30 nm à 500°C (figure 6.13).

D'autre part, une température élevée de 700°C, laisse supposer que l'expansion volumique des cristaux de silicium situés au niveau de l'interface couche poreuse/substrat serait responsable d'une obstruction des pores dans la partie inférieure de la couche poreuse [190], ce qui provoque un décalage élevé. Afin d'éviter un tel effet de l'oxydation sur la structure poreuse, nous devons utiliser un traitement thermique moins oxydant.

D'après Lorrain *et al.* [218], ce déplacement spectral est plus important en augmentant la température, ce qui est probablement associé à une oxydation totale de la couche poreuse. Il révèle une augmentation de la rugosité de l'échantillon au niveau de l'interface couche poreuse/air et provoque une diffraction de la lumière et donc des pertes optiques plus importantes. [218]. Ce déplacement spectral est dû à la transformation d'une proportion des cristallites de silicium séparant les pores en silice. Etant donné que la silice a un indice de réfraction ($n = 1,46$ à $\lambda = 2 \mu\text{m}$), plus faible que celui du silicium ($n = 3,47$ à $\lambda = 2 \mu\text{m}$) l'indice de réfraction de la couche poreuse diminue après oxydation thermique [13, 218].

Nos résultats corroborent avec ceux de Lorrain *et al.* [218], Hiraoui *et al.* [175 217] et Charrier [11]. Ils ont montré qu'ils existent une épaisseur optimale de l'oxyde à atteindre sur les parois des pores, conduisant à la fixation et l'infiltration des molécules d'APTES en monocouche. Une température de 500°C semble être raisonnable pour assurer l'oxydation nécessaire afin de limiter les variations de l'indice de réfraction, et surtout éviter que les pores ne se resserrent, à cause de l'expansion volumique de la silice par rapport au silicium. Néanmoins, la silanisation par l'APTES nécessite la réactivation de la surface par des sites actifs (Si-OH), donc une oxydation à 500°C sous O₂ sec nécessite une 2^{ème} étape d'activation par des procédés chimique afin d'augmenter les sites Si-OH nécessaire à la silanisation en monocouche.

6.4.3. Caractérisation par DRX

6.4.3.1. Etude de la cristallinité après oxydation

La figure 6.15, donne un spectre DRX d'un échantillon de SP avant et après oxydation. Cette figure présente deux pics, le plus intense est dû au SP ($2\theta = 69,15^\circ$) l'autre au SPO traité à 300°C ($2\theta = 64,95^\circ$). La largeur à mi-hauteur du pic d'SPO est très proche de celle du silicium cristallin et témoigne de la bonne cristallinité du SP après oxydation. L'écart angulaire entre les deux pics indique une légère elongation du paramètre de maille du réseau cristallin dans le SP dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Cela est attribué aux contraintes liées à la présence de liaisons Si-H [219]. La différence de paramètre de maille résultant d'une éventuelle désorientation induirait un décalage entre les deux pics, décalage inférieur à la limite de résolution de la technique employée [220,219,216].

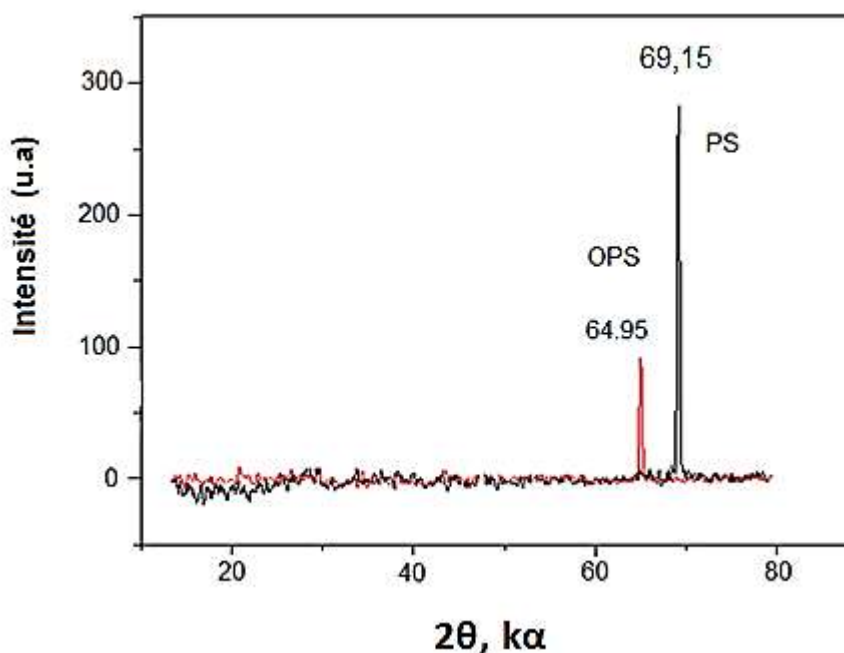


Figure 6.15 : Spectre DRX du SP avant et après oxydation d'un échantillon anodisé à $15\text{mA}/\text{cm}^2$ et oxydé voie électrochimique à $5\text{mA}/\text{cm}^2$.

6.4.3.2. Evolution de la cristallinité en fonction de la température d'oxydation

La figure 6.16, donne les spectres DRX des échantillons du SP oxydés entre 100 et 700°C sous O₂ sec. Les échantillons traités entre 100 et 200°C ne présentent aucun changement structural en comparaison avec les échantillons fraîchement anodisés. Néanmoins, l'intensité du pic à $2\theta=69,15^\circ$ diminue, ce qui est due d'après Cisneros et al [220], Banerjee *et al.* [216] à une certaine perte de cristallinité. Un traitement thermique jusqu'à 300°C n'altère pas la cristallinité de la couche poreuse, par contre, les échantillons traités au-delà de 300 °C jusqu'à 700°C présentent des nouveaux pics localisés à $2\theta = 56^\circ$ et à $2\theta = 77^\circ$ correspondant au plan (311) et (511), et un autre pic d'oxyde (SiO₂) situé à $2\theta=29^\circ$. La présence d'autres pics d'après Cisneros *et al.* [220] indique que l'orientation préférentielle n'est pas totalement préservée sous ces conditions thermiques et que le SP commence un processus de poly-cristallisation à partir de 400°C.

Pour des températures au-delà de 400°C et pour des valeurs plus basses de θ entre (10° - 35°), les échantillons commencent à présenter un mélange entre la structure cristalline et amorphe [216,220], donc l'orientation préférentielle tend à disparaître et l'échantillon commence à devenir polycristallin avec la présence de structures amorphes à 700°C.

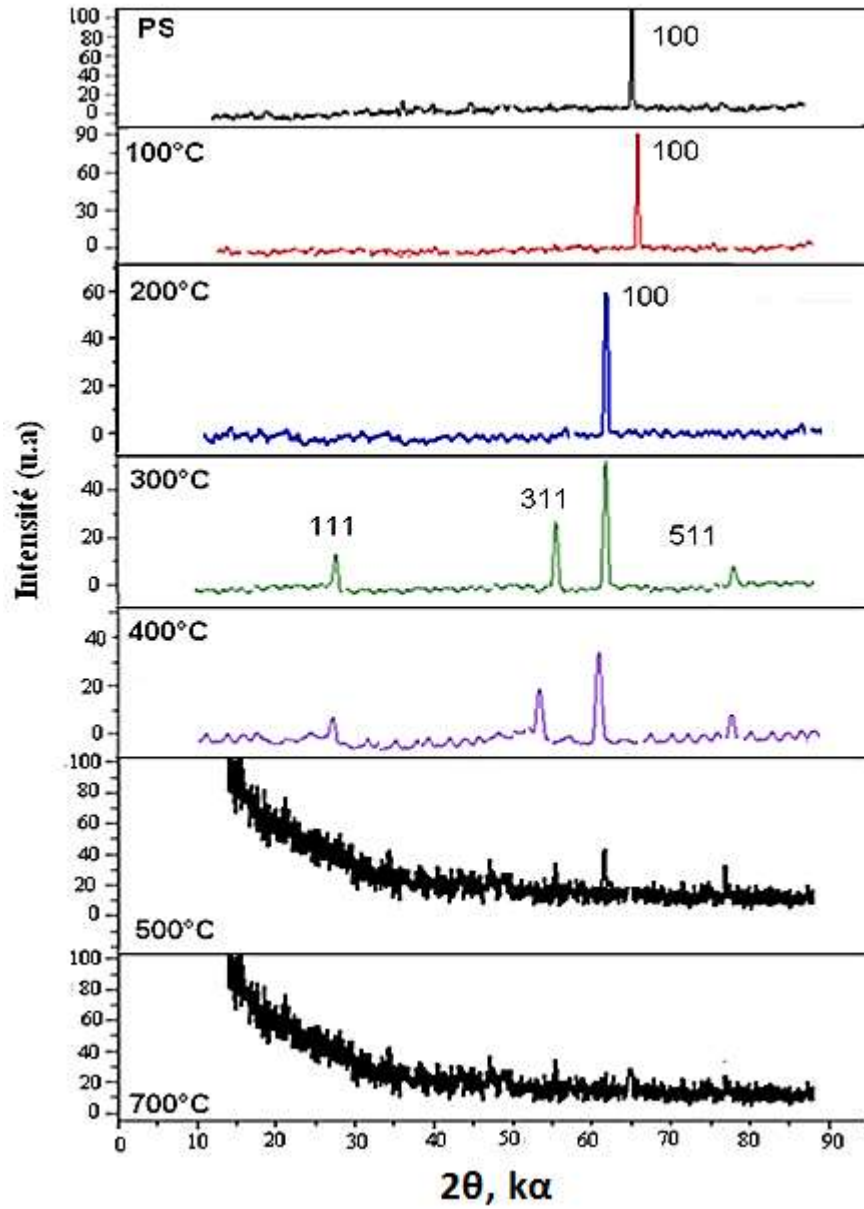


Figure 6.16: Spectre DRX d'SPO en fonction de la température d'oxydation 100, 200, 300, 400, 500 et 700°C sous O_2 sec.

6.4.4. Caractérisation par MEB

La figure 6.17, donne une représentation schématique du changement de la structure colonnaire du SP avant et après oxydation.

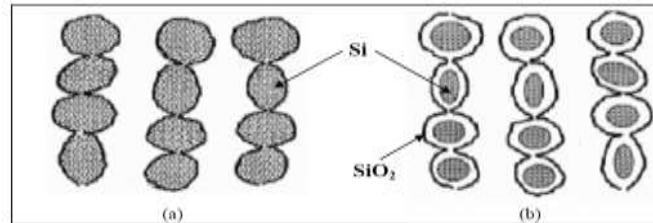


Figure 6.17: Représentation schématique du changement de la structure colonnaire de SP mésoporeux : (a) non oxydé, (b) oxydé.

- Evolution du diamètre de pores après oxydation

Les micrographies MEB représentés sur la figure 6.18, donne la morphologie du SP avant et après oxydation thermiques des échantillons anodisés au chapitre précédent l'échantillon (a) $15\text{mA}/\text{cm}^2$, l'échantillon (b) $20\text{mA}/\text{cm}^2$ et l'échantillon (c) $30\text{mA}/\text{cm}^2$ pendant 5min, pré-oxydé à 300°C puis oxydés à 500°C pendant 1h. Le diamètre moyen des pores de l'échantillon (a) était de 21 nm avant oxydation et de 19nm après oxydation, pour l'échantillon (b) le diamètre était de 52 nm avant oxydation et de 48nm après oxydation, alors que pour l'échantillon (c) le diamètre était de 470 nm avant oxydation et de 450 nm après oxydation.

D'après ces micrographes, on peut dire que l'oxydation réduit la taille moyenne des pores, tandis que la forme des pores est conservée. Selon Kan *et al.* [60] quel que soit la méthode d'oxydation utilisée, les pores deviennent graduellement plus petits que l'oxydation progresse.

La silice ayant une densité proche de celle du silicium cristallin ($2,3\text{ g}/\text{cm}^3$), l'apport d'atomes d'oxygène au cours de l'oxydation conduit à une diminution de la taille des pores car le volume du substrat augmente. Après oxydation, la porosité

diminue également, tandis que, la densité des pores reste la même, et l'expansion de volume, due à l'oxydation, est isotrope selon Parasteh *et al.* [203] Charrier *et al.* [11].

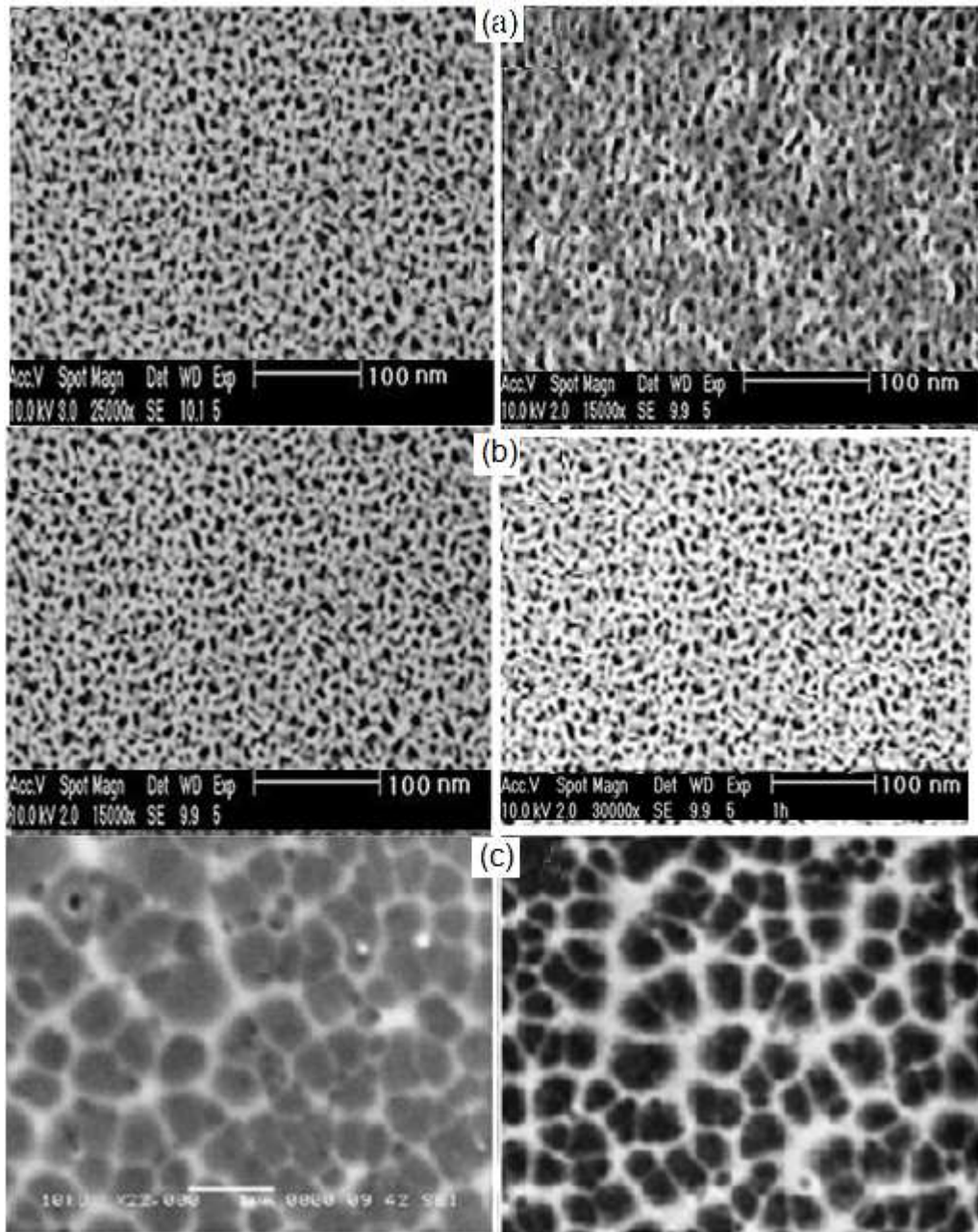


Figure 6.18: Micrographie MEB d'échantillons anodisés ((a)15 b) 20 et c) 30mA/cm²) pendant 5min ensuite, pré-oxydé à 300°C puis oxydé à 500°C pendant 1h.

6.5. Densification des couches poreuses oxydées

Afin d'évaluer l'impact de l'étape de la densification sous N_2 sur la réactivité de la surface conduisant à l'augmentation des sites actifs (Si-OH) et avoir la possibilité de greffer des molécules en monocouche sur une fine couche d'oxyde. Une densification sous N_2 s'avère une méthode alternative aux procédés chimiques (activation par H_2SO_4 et autres). Une étude en fonction de la température de densification a été réalisée selon le protocole schématisé sur la figure 6.19. Le tableau 6.1, donne les conditions d'oxydation et de densification effectuées. Les schémas représentant l'activation de la surface et les spectres FTIR sont illustrés sur les figures 6.20 et 6.21.

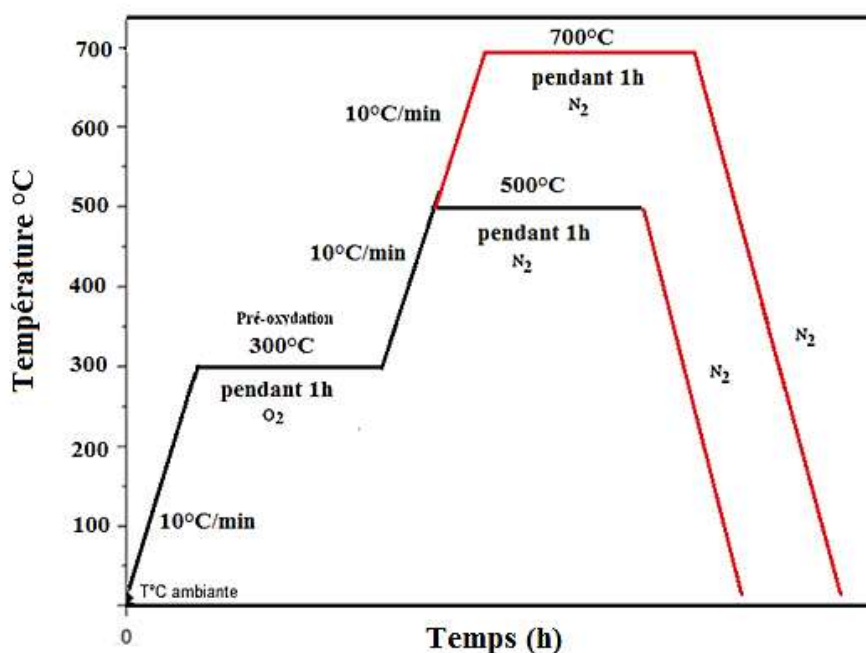


Figure 6.19 : Protocole de densification d'SPO sous N_2 .

Tableau 6.1 : Conditions d'oxydation et de densification.

Echantillons	Oxydation			Densification		
	T (°C)	Durée (h)	Gaz oxydant	T (°C)	Durée (h)	Gaz neutre
SP ₁	300	1	O ₂ sec	-	-	-
SP ₂	300	1	O ₂ sec	500	1	N ₂
SP ₃	300	1	O ₂ sec	700	1	N ₂

L'oxydation à 300°C pendant 1 heure entraîne la diminution des vibrations de liaison Si-Hx par rapport à l'échantillon du SP frais (SP₀) avec l'apparition des modes de vibration $\nu(\text{O}_2\text{SiH})$ à 2208 cm^{-1} et $\nu(\text{O}_3\text{SiH})$ à 2264 cm^{-1} et des bandes intenses à 880 cm^{-1} , à 470 cm^{-1} et entre 1200 et 1000 cm^{-1} , qui sont attribuées aux vibrations du réseau de la couche d'oxyde et des groupements Si-OH (figure 6.6)

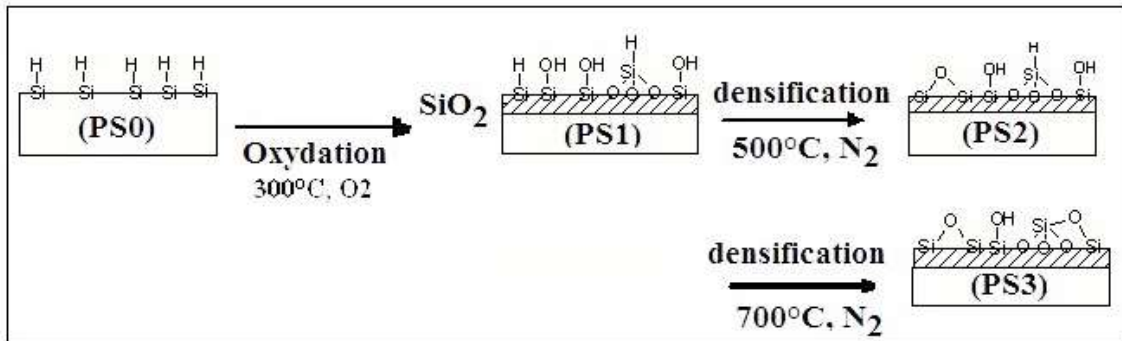


Figure 6.20 : Schéma montrant le mécanisme de réactivité de la surface du SP (SP₀, SP₁, SP₂ et SP₃).

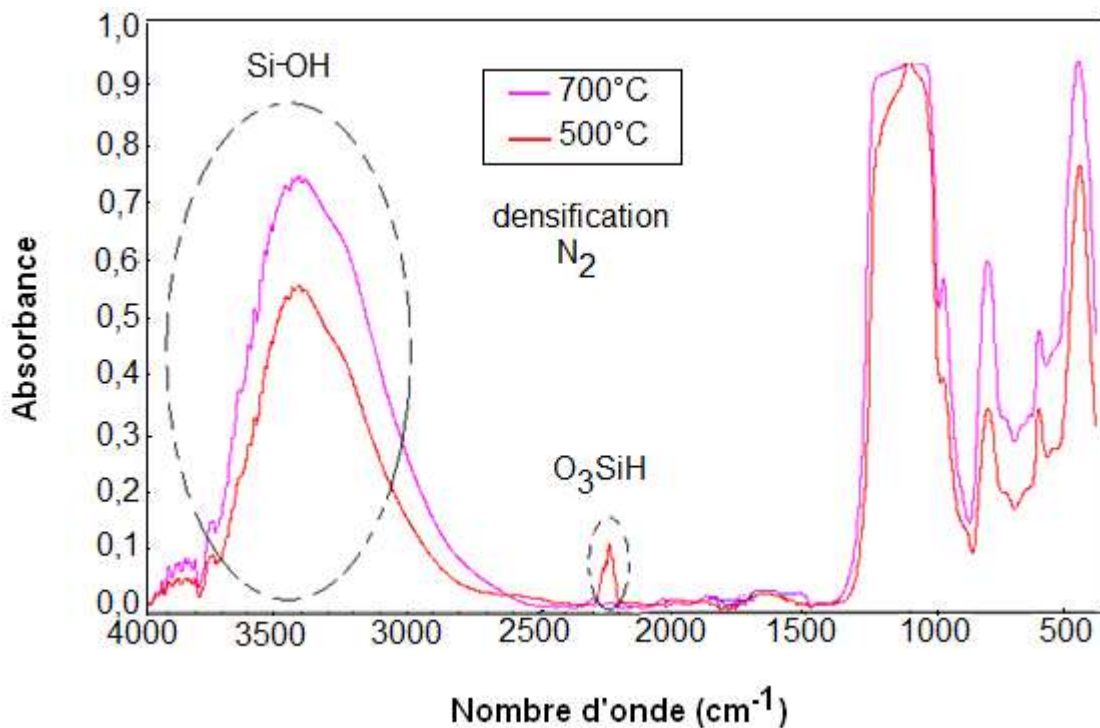


Figure 6.21 : Spectre FTIR du SP (20mA/cm², 5min) oxydé à 300°C puis densifié sous N₂ à 500°C et 700°C

La densification de la couche d'oxyde à 500°C (SP₂) pendant 1 heure entraîne la disparition complète des pics relatifs au Si-Hx et O₂SiH, tandis que le pic correspondant aux groupements (O₃SiH) reste inchangé et l'intensité des pics de Si-OH « libre » augmente (3745cm⁻¹) (figure 6.21). La densification à 700°C (SP₃) entraîne la disparition totale des bandes de vibration des groupements (O_xSiH) et une nouvelle augmentation du pic des groupements Si-OH « libres ».

Comme les sites Si-OH sont connus pour être les sites actifs lors de la réaction de silanisation les échantillons du SP oxydés ayant subi une densification à 500°C sont plus denses et plus résistants aux attaques physico-chimiques, donc les plus propices pour une bio-fonctionnalisation [13,85]. Toutefois, à des températures plus élevées, on se trouve confronté à une instabilité thermique du SP, qui peut entraîner des changements morphologiques pouvant aller jusqu'à une coalescence en raison de la diffusion des atomes de silicium le long des pores.

En conséquence, parmi les différentes techniques de passivation possibles, nous avons opté pour la technique d'oxydation thermique de la surface de SP. Une pré-oxydation thermique à une température de 300 °C sous O₂ sec est réalisée afin de stabiliser l'ensemble de la structure par la formation d'une couche très stable de SiO₂ et permettre de procéder à des traitements thermiques, à des températures élevées.

Nous avons montré que l'oxydation préserve la morphologie (la forme des pores), tandis que le diamètre des pores diminue. Une grande porosité conduit à une oxydation complète mais avec une structure trop fragile, tandis qu'une faible porosité provoque une oxydation partielle avec moins d'oxyde poreux.

Une densification sous N₂ à 500°C permet le recouvrement de la surface du SP par des sites actifs Si-OH, favorables au greffage d'amines en monocouche sur SPO.

Une caractérisation DRX nous a permis de confirmer que le SP commence à avoir une structure désordonnée au-delà de 300°C, donnant lieu à une combinaison entre caractère cristallin et polycristallin avec la présence d'une amorphisation à 700°C due à la diffusion importante d'O₂ dans le SP.

CHAPITRE 7

MISE EN ŒUVRE DU PROCÉDE DE FONCTIONNALISATION DU SILICIUM POREUX

La silanisation par des molécules d'APTÉS est le procédé chimique que nous avons choisi pour immobiliser le premier revêtement organique sur la surface des pores des échantillons de SP. En plus de son rôle principal de fixer l'agent de couplage, glutaraldéhyde, pour l'immobilisation des biorécepteurs, cette étape de fonctionnalisation permet l'amélioration de la mouillabilité de la surface poreuse en la couvrant par des groupements fonctionnels polaires (-NH₂). Le suivi des étapes de la fonctionnalisation a été réalisé par FTIR et par une méthode optique (réflectométrie UV-Vis-NIR).

7.1. Fonctionnalisation par silanisation

Pour la conception d'un biocapteur, on a choisi un schéma de protocole à quatre étapes, comme illustré sur la figure 7.1. Ce protocole commence par un traitement thermique pour oxyder la surface interne de SP (étape 1), suivi par une réaction de silanisation (étape 2) puis un couplage dialdéhyde (étape 3). Après cette troisième étape la surface du SP sera prête pour un greffage covalent des biomolécules cibles (étape 4).

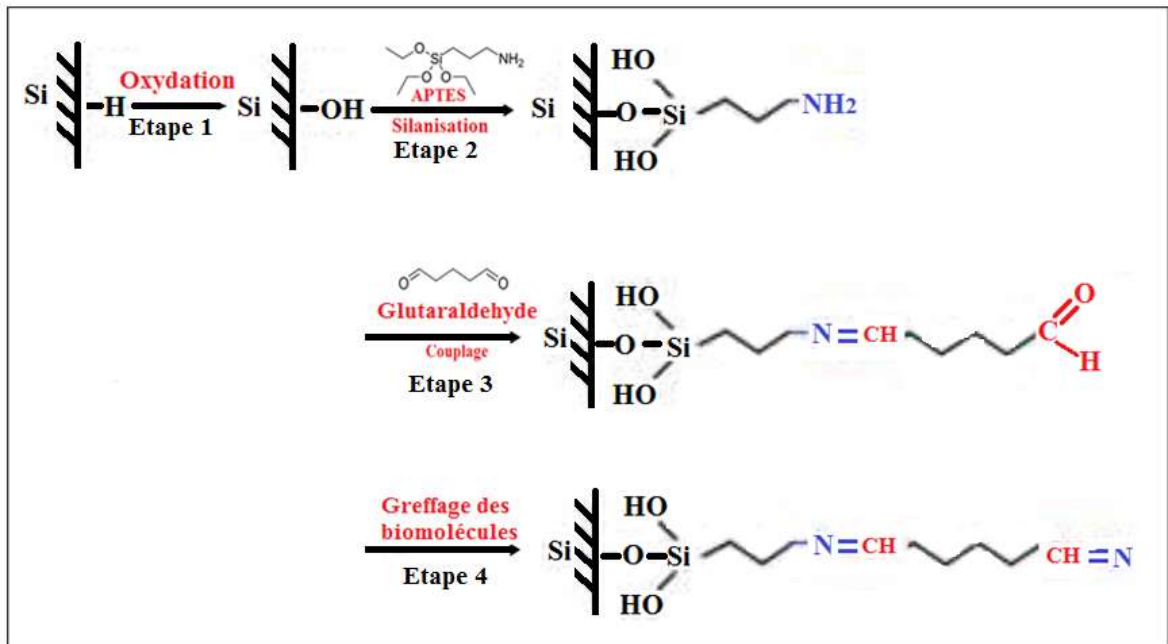


Figure 7.1 : Schéma des différentes étapes de fonctionnalisation de la surface du SP.

Étape 1 : Oxydation du SP

Les échantillons choisis (réalisés aux chapitres 5 et 6) ont des diamètres de pores compris entre 50 et 400 nm obtenus par anodisation à 20 et à 30 mA/cm², pré-oxydés à 300°C puis densifiés sous azote à 500°C (voir chapitre 5&6).

Étape 2: Silanisation par greffage d'APTES (molécule 1)

La silanisation permet la fixation covalente des silanes à groupements réactifs aminés ($-\text{O-Si}-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}_2$) sur les groupements Si-OH créés après

oxydation. les groupements Si-OH réagissent avec l'atome de silicium de l'APTES engendrant ainsi le greffage des groupements réactifs aminés ($-\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}_2$) à la surface interne de la silice poreuse (figure 7.1). La silanisation consiste en l'immersion de l'échantillon poreux dans 5 mL d'une solution anhydre (APTES + Toluène) pendant 1 heure suivie par un séchage à 150°C pendant 15 heures. Néanmoins, ce traitement consistait en plusieurs étapes : [121,221]

- 1) les plaquettes du SP sont chauffées à 100°C pendant une heure. Cette étape assure un séchage complet de la surface à traiter car la présence de l'eau rend impossible la réaction entre l'APTES et les groupements ($-\text{Si}-\text{OH}$);
- 2) les substrats du SP sont immergés dans une solution assez suffisante pour tremper tout l'échantillon à une concentration d'APTES de 2% ;
- 3) la quantité du réactif de silanisation doit être en excès par rapport à la quantité d'hydroxyde recouvrant la surface à traiter;
- 4) l'utilisation d'un solvant organique tel que le toluène pur dans la solution favorise l'organisation homogène de la couche de silane en évitant l'adsorption électrostatique des molécules d'APTES par leurs groupements ionisés NH_3^+ à la surface oxydée du matériau traité;
- 5) l'ensemble (SP et solution d'APTES) a été maintenu en contact pendant une durée qui ne dépasse pas une heure à température ambiante et sous une agitation de faible vitesse, afin de favoriser la formation d'un revêtement de silanes organisé en monocouches.
- 6) à la fin de réaction, chaque échantillon de SP subit des étapes successives de lavage à l'ED et à l'éthanol pendant 10min, puis séché sous un flux d'azote pour subir enfin un séchage prolongé de 15h dans une étuve à 150°C. Ce séchage permet la désorption des molécules d'APTES n'ayant pas réagi et la stabilisation de la couche de silane fixée à la surface par des liaisons covalentes.

Etape 3: Couplage d'agent homobifonctionnel (molécule 2)

Cette étape est caractérisée par la fixation d'un agent de couplage, le glutaraldéhyde (fréquemment utilisé pour le couplage des protéines), (figure 7.1 étape 3). Cette molécule est symétrique et présente deux extrémités aldéhyde ($-\text{CH}=\text{O}$). Cette étape consiste à faire réagir une des deux extrémités avec le

groupement amine primaire (-NH₂) généré par la silanisation. Une solution de 50 µl de glutaraldéhyde à 2,5 % dans un tampon acide 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipérazine éthane sulfonique (HEPES) à pH 7 est déposée. Un µL d'une solution de cyanoborohydrure de sodium (5M) dans du NaOH (1M) est ensuite rajouté pour réagir avec la solution précédente et l'échantillon pendant 2 heures. Les échantillons sont nettoyés avec une solution tampon de HEPES et de l'ED pour éliminer les molécules de glutaraldéhyde n'ayant pas réagi (donc celles qui sont en excès).

Etape 4 : Greffage de biomolécule cible selon l'application envisagée en perspective

7.1.1. Mécanisme réactionnel de la silanisation par immersion

Le greffage de molécules d'APTES à la surface du SP se fait par immersion dans une solution anhydre (APTES + Toluène) via les groupements Si-OH, selon la réaction schématisé sur la figure 7.2. Les molécules d'APTES sont assemblées à la surface de la silice poreuse dans les pores. Ces molécules contiennent un groupement amino-NH₂ qui favorise l'adhérence entre les substrats de silice et les matières organiques. En raison de l'infiltration des molécules d'APTES, il est nécessaire que la couche d'oxyde formée soit mince, afin de limiter les variations de l'indice de réfraction, et surtout éviter que les pores ne se resserrent à cause de l'expansion volumique de la silice par rapport au silicium.

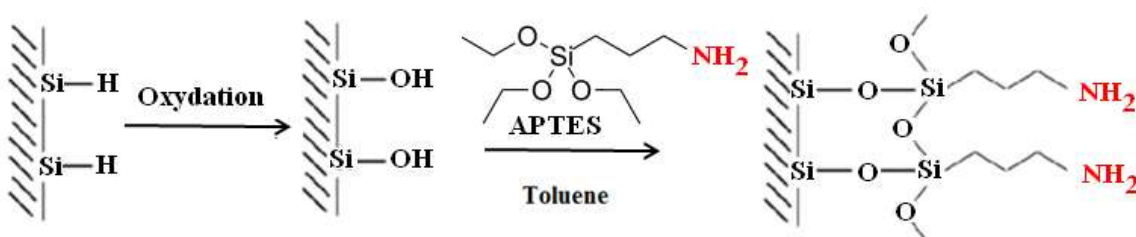


Figure 7.2. Réaction de silanisation par immersion dans une solution (APTES + Toluène)

7.1.2. Effet des conditions de silanisation par immersion

Pour optimiser les conditions de silanisation du SP, différents paramètres sont étudiés à savoir :

1. Effet de la porosité
2. Effet du rinçage
3. Effet du temps d'immersion
4. Effet de la concentration d'APTÉS

7.1.2.1. Effet de la porosité

Les paramètres d'anodisation de deux couches de SP utilisées sont regroupés dans le tableau 7.1. La durée d'anodisation a été adaptée pour l'obtention d'une couche poreuse d'épaisseur égale à 4 μm . Les réactions de silanisation sont réalisées pour une concentration d'APTÉS de 2%, un temps d'immersion de 20 min et un temps de rinçage dans l'ED de 15 minutes.

Tableau 7.1 : Tableau récapitulatif des paramètres d'anodisation électrochimiques de deux couches poreuses.

Echantillons	i (mA/cm²)	Porosité
1	20	67
2	30	75

Des caractérisations FTIR en mode transmittance des échantillons du SP silanisés par l'APTÉS sont présentées sur les figures 7.3 et 7.4. Ces figures indiquent que l'intensité des pics associés aux modes de vibrations (NH_2 , NH , CH_x), qui sont fonction de la quantité de molécules d'APTÉS greffées, diminuent avec l'augmentation de la porosité. Ce qui signifie, que dans les couches poreuses les pores seront plus accessibles à l'oxygène quand la porosité augmente. Par conséquent, la fraction oxydée augmente avec la porosité et l'oxyde recouvre une plus grande proportion de la surface du SP. Néanmoins, une augmentation de la porosité est suivie par une diminution de la surface spécifique

[33], ce qui explique la diminution de la quantité de molécules d'APTES greffées pour l'échantillon (2).

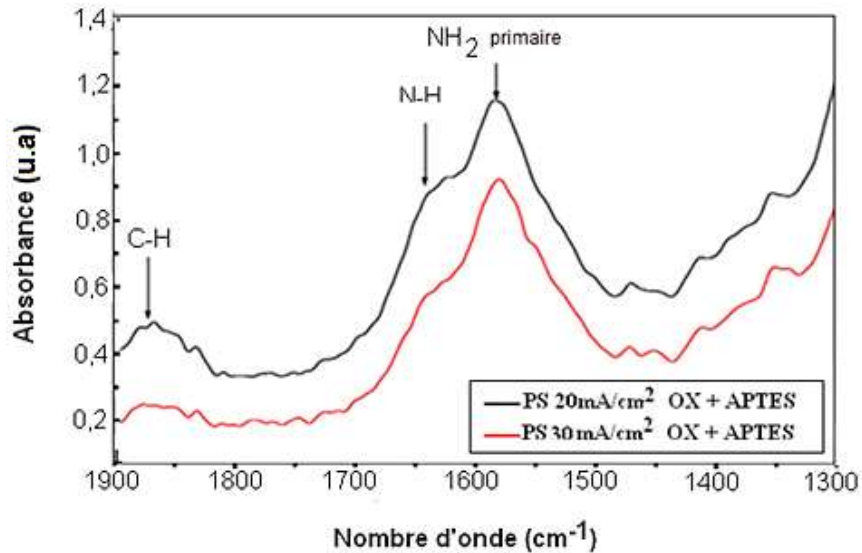


Figure 7.3 : Spectres FTIR agrandissement de la zone spectrale [1300-1900 cm^{-1}] après silanisation (2%APTES), temps d'immersion=20min, temps de rinçage =15min.

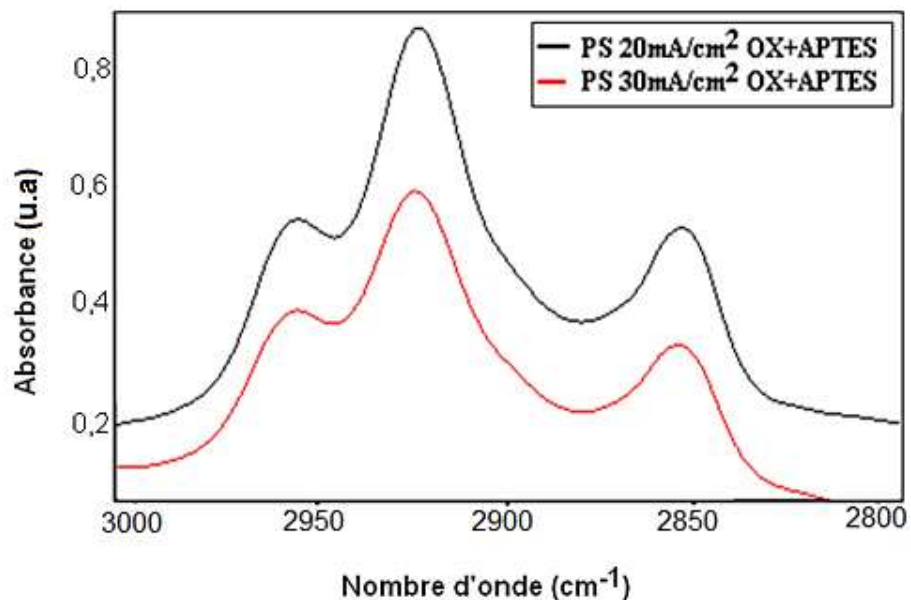


Figure 7.4 : Spectre FTIR après silanisation : agrandissement de la zone spectrale [2800 3000 cm^{-1}] (2% APTES), temps d'immersion=20min, temps de rinçage =15min.

Afin de mieux contrôler l'efficacité du greffage pour une surface spécifique adéquate. L'effet des autres paramètres seront étudiés sur des échantillons anodisés à $20\text{mA}/\text{cm}^2$ (porosité 67%).

7.1.2.2. Effet du temps d'immersion

Dans cette partie, on a étudié l'effet du temps d'immersion sur le greffage d'APTES par l'exploitation des propriétés de réflectivité optique des monocouches de silice poreuse silanisées à différents temps d'immersion de 20 min, 40 min et 60 min à une concentration de 2% d'APTES et un temps de rinçage dans l'ED de 15 minutes. Les spectres correspondant sont reportés sur la figure 7.5. Cette figure montre qu'après silanisation la transformation spectrale observée se limite également à un déplacement, des franges d'interférences, d'une trentaine de nanomètres mais ici vers les longueurs d'onde les plus élevées. Ce déplacement selon plusieurs auteurs [11,85] est associé à une augmentation de l'épaisseur optique des couches poreuses. En supposant que ces traitements n'avaient pas d'effet sur l'épaisseur physique de la couche poreuse, les variations subies par l'épaisseur optique seraient dues à l'augmentation de l'indice de réfraction de la couche poreuse. Ainsi, cette figure montre clairement qu'il n'y a pas de différence significative dans le décalage des spectres pour des temps d'immersion supérieurs à 20 minutes. Cela signifie que, l'augmentation du temps d'immersion au-delà de 20min n'as pas d'influence significatif. En conséquence, nous déduisons que les molécules restantes sont liées de manière covalente à la surface de la silice poreuse, et donc les molécules d'APTES fixées sont ainsi limitées par la surface développée.

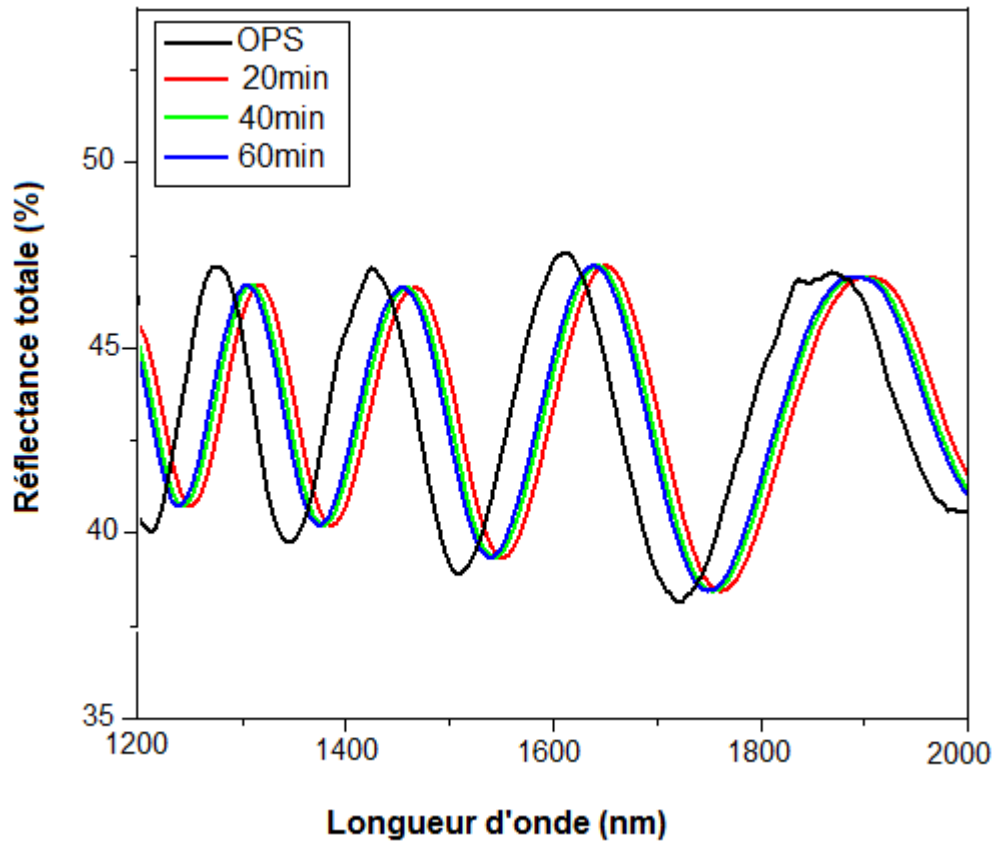


Figure 7.5: Spectres de réflectance d'une couche de silice poreuse silanisée à différents temps d'immersion. $S_{\text{anode}} = 1 \text{ cm}^2$ (2% APTES), $t_{\text{rinçage}} = 15 \text{ min}$.

7.1.2.3. Effet du temps de rinçage

Le rinçage à l'ED est une étape importante de la silanisation. Il permet d'éliminer les molécules d'APTES en excès et d'obtenir ainsi une monocouche d'APTES à la surface de la silice poreuse ; la formation de plusieurs couches ou d'agrégats d'APTES n'étant pas souhaitable.

Nous avons fait varier le temps de rinçage entre (5 et 20 min) pour un temps d'immersion de 20 minutes et une concentration d'APTES de 2 %. Les spectres sont illustrés sur la figure 7.6. On remarque que le décalage spectral est effectif à des temps de rinçage de 5, 10 et 15 min. Au-delà une superposition de spectres est obtenue entre 15 et 20min, ce qui indique que la fraction volumique d'APTES est constante au-delà de 15min. Le temps de rinçage a donc été fixé à

15 minutes et les molécules qui restent sont liées de manière covalente à la surface de la silice poreuse.

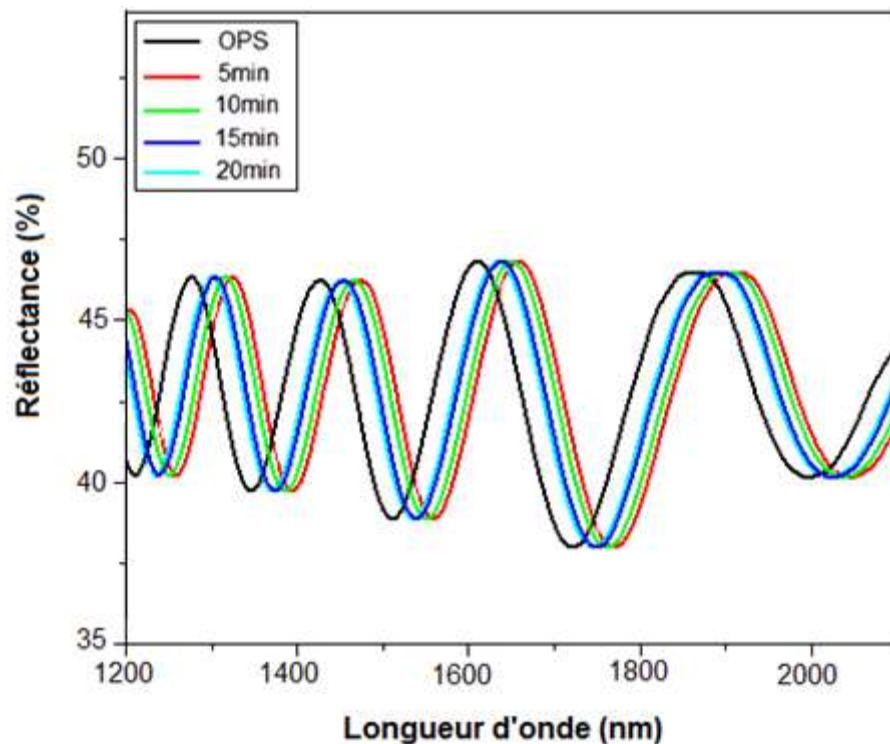


Figure 7.6 : Spectres de réflectance d'une couche de silice poreuse silanisée avec différents temps de rinçage. $S_{\text{anode}}=1\text{cm}^2$, (2%APTÉS), $t_{\text{immersion}}=20\text{min}$.

7.1.2.4. Effet de la concentration d'APTÉS

Nous avons également étudié l'effet de la concentration d'APTÉS afin d'améliorer la fixation de la biomolécule à détecter. Après densification à 500°C, les échantillons du SP ont été silanisés en utilisant des solutions contenant de l'APTÉS à des concentrations différentes : $C_1=2\%$, $C_2=4\%$, $C_3=8\%$, et $C_4=12\%$. La figure 7.7, donne les spectres FTIR des couches de la silice poreuse silanisées à différentes concentrations d'APTÉS (2, 4, 8 et 12%) dans la gamme de fréquence (3000-2800 cm^{-1}).

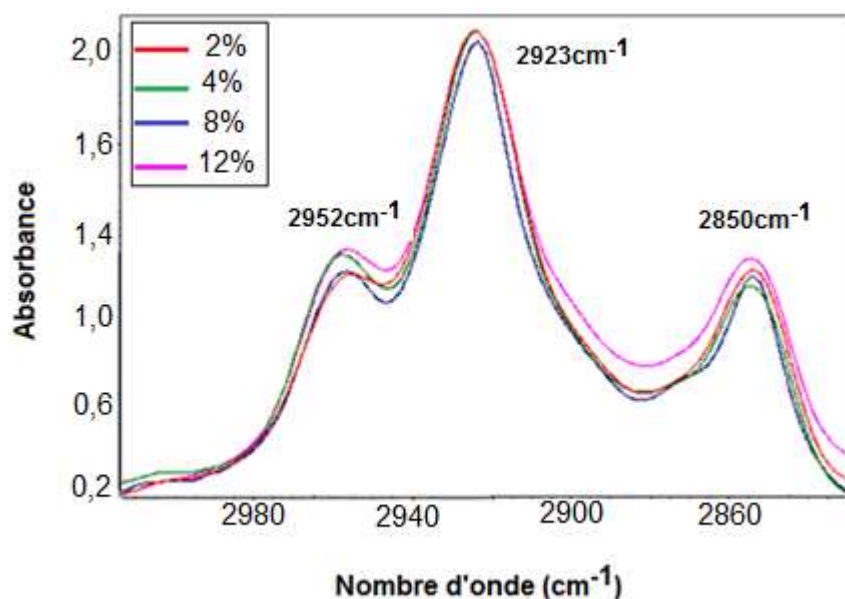


Figure 7.7 : Spectres FTIR des couches de silice poreuse silanisées à différentes concentrations d'APTES (2, 4, 8 et 12%), agrandissement de la zone des CHx (3000-2800 cm^{-1}).

Ces spectres FTIR ne révèlent aucune différence significative de l'intensité intégrée dans cette gamme de concentration d'APTES. Cela peut être expliqué par la fixation des molécules d'APTES sur un même nombre de sites de fixation accessibles du fait que les échantillons ont tous la même porosité et donc une surface développée identique.

Nos résultats sont en accord avec ceux de Hiraoui *et al* [175,217]. Ce dernier a confirmé que la fraction volumique, l'indice de réfraction de la couche silanisée et l'épaisseur de la couche des molécules d'APTES chimisorbées ne sont pas dépendants de la concentration d'APTES.

Afin de confirmer ces constatations nous avons effectué une caractérisation par spectroscopie Uv-Vis afin de voir l'évolution des franges d'interférences en fonction de la concentration d'APTES. Les spectres sont illustrés sur la figure 7.8:

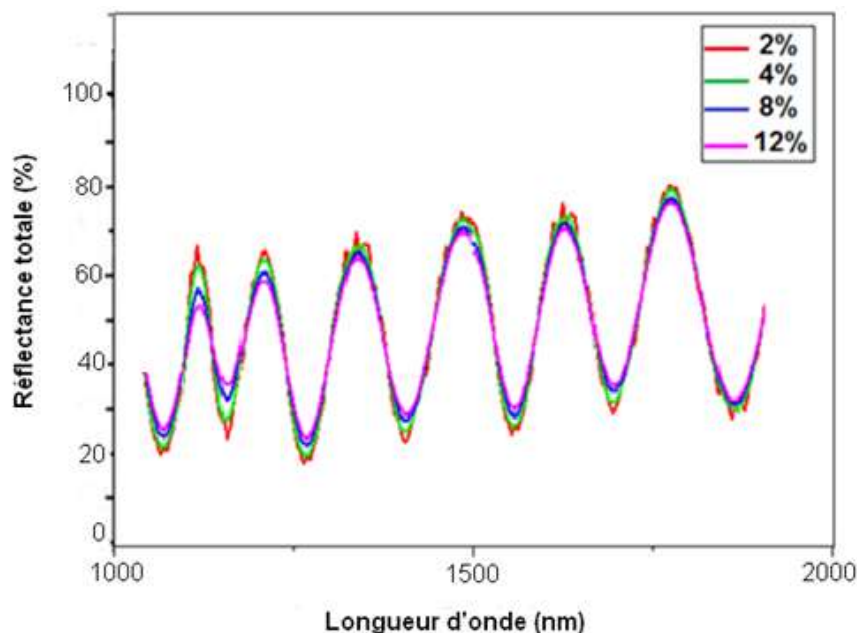


Figure 7.8: Spectres de réflectance d'une couche de silice poreuse silanisée à différentes concentrations (2, 4, 8 et 12%), $S_a=1 \text{ cm}^2$.

Les traitements réalisés à différentes concentrations n'ont présenté pratiquement aucun déplacement des franges d'interférence de Fabry Parrot.

En effet, les résultats obtenus confirment l'efficacité de la silanisation effectuée sur la surface interne de la couche de silice poreuse. Les conditions optimales conduisant à une silanisation efficace sont comme suit : une concentration d'APTÉS 2 %, un temps d'immersion de 20 minutes et un temps de rinçage de 15 minutes.

7.2. Couplage covalent de glutaraldehyde

Après avoir établi les conditions expérimentales favorisant une silanisation efficace de la surface interne de la couche poreuse, nous allons compléter la fonctionnalisation par la fixation d'un agent de couplage bifonctionnel (le glutaraldéhyde).

Les substrats du SP ont été immergés dans une solution de glutaraldehyde (2,5%), ajusté à pH 7 et ont été conservés dans cette solution pendant 1 h à

température ambiante. Les échantillons ont subi par la suite des rinçages successifs avec de l'ED afin d'éliminer tout excès de glutaraldehyde. Dans cette réaction, l'agent de couplage est fixé sur la surface déjà silanisée par l'intermédiaire de l'une de ses fonctions aldéhyde (-COH). La fonction (-COH) va former une liaison chimique avec le groupement amine (-NH₂) de l'APTES en formant une liaison stable selon le mécanisme représenté sur la figure 7.9

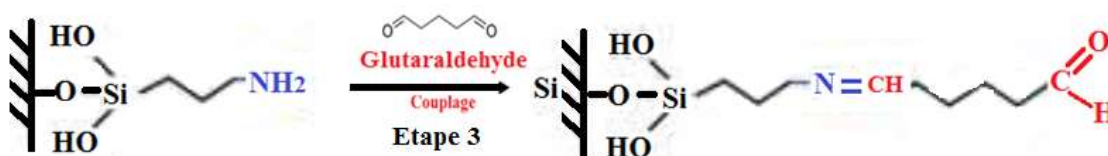


Figure 7.9: Réaction de fixation de l'agent de couplage glutaraldéhyde

7.2.1. Caractérisation par FTIR

Les spectres FTIR en transmission enregistrés après chaque étape de fonctionnalisation sont reportés sur les figure 7.10 et 7.11. Après silanisation de nombreux pics apparaissent dans la gamme comprise entre 1400–1650cm⁻¹. Les pics observés à 1581 et 1641 cm⁻¹(figure. 7.10b) sont attribués respectivement aux vibrations de l'amine primaire NH₂ [222] et au mode de cisaillement des liaisons NH [223]. Les pics à 1467 et 1457cm⁻¹ sont attribués aux bandes CHx. Par conséquent, on déduit que l'APTES réside sur la surface externe du SP. Cela pourrait être un bon signe montrant que les molécules glutaraldéhyde ne réagissent pas par tous leurs groupements carbonyles avec les groupements amines silanisés du SP, laissant des groupements carbonyles libres pour le greffage des biomolécules. L'apparition d'un pic distinct à 1710cm⁻¹ est attribuée à la présence d'un groupement carbonyle de molécules glutaraldéhyde.

La figure. 7.10 (c) nous renseigne sur la modification de la surface après l'étape de couplage ; deux bandes attribuées à la déformation de CH₂ et la vibration d'étirement C=O sont observées respectivement à 1407 et 1720 cm⁻¹ [224]. De plus une autre vibration, présente à 1637 cm⁻¹, est attribuée au mode de

vibration N=C [223] due à la formation de la liaison entre la surface silanisée et les molécules glutaraldehyde [11,225]

Dans la deuxième gamme (2500-4000 cm^{-1}) (figure. 7.11b), nous notons la disparition de la bande large à 3400 cm^{-1} qui prouve que presque la totalité des liaisons Si-OH sont liées aux aminosilanes par l'intermédiaire des liaisons Si-O-Si. De plus, une autre bande large apparaît à 3205 cm^{-1} est affectée à la vibration NH_2 . La présence des modes d'étirement CH asymétrique et symétrique à 2850, 2923, et 2952 cm^{-1} [108, 226] qui sont liés au groupement CH_2 de la molécule d'APTES [223], prouve l'attachement des groupements aliphatiques et confirme la fixation des molécules d'APTES sur la surface de la silice poreuse.

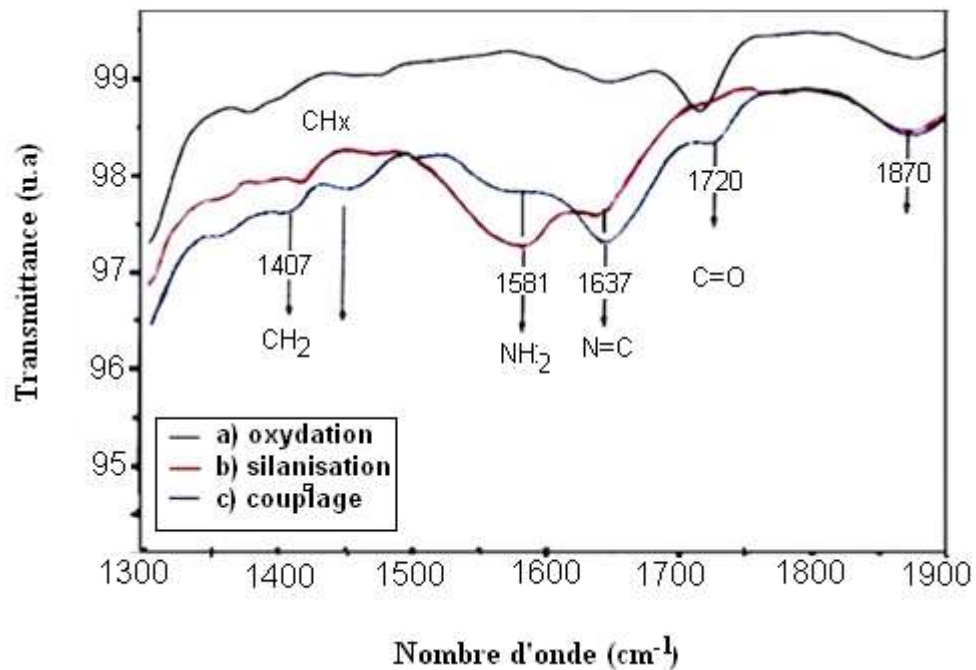


Figure 7. 10 : Spectres FTIR en transmission entre (1300 – 1900 cm^{-1}) d'une couche de SP après : a) oxydation, b) silanisation (APTES), c) couplage (glutaraldehyde)

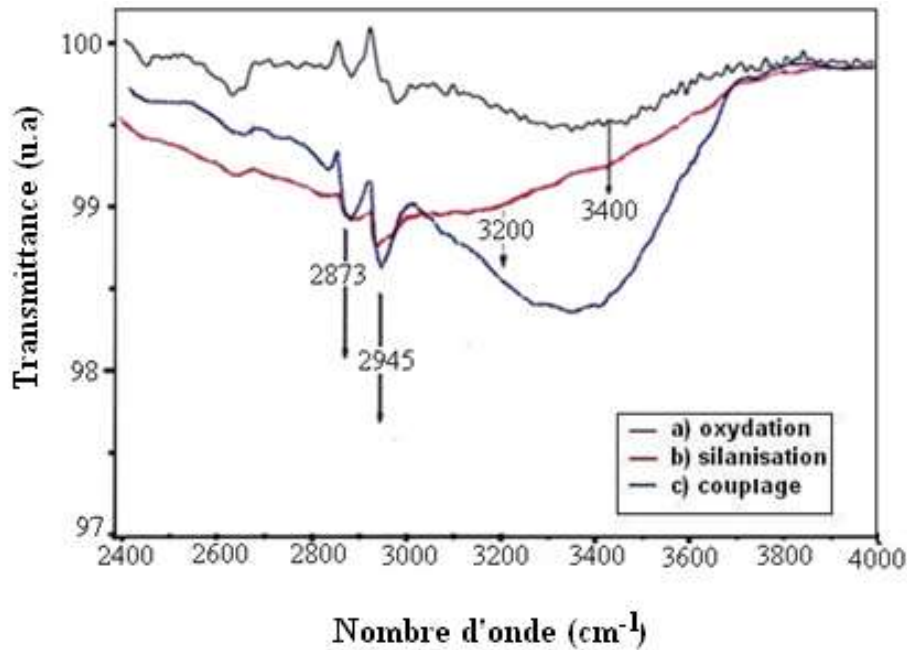


Figure 7.11 : Spectres FTIR en transmission entre ($2400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$) d'une couche de SP après a) oxydation, b) silanisation (APTES) et c) couplage (glutaraldehyde)

7.2.2. Caractérisation par UV-Vis

Après avoir exploité les propriétés de réflectivité optique d'une monocouche poreuse après oxydation et silanisation, nous allons maintenant par la même méthode contrôler le déroulement de l'étape de couplage de glutaraldéhyde. Les spectres de réflectance expérimentaux après silanisation (SPO/APTES) et couplage (SPO /APTES/glutaraldéhyde) obtenus sont présentés sur la figure 7.12. La fixation des molécules de glutaraldéhyde sur la surface interne est détectée par un déplacement des franges, qui est lié nécessairement à un changement de l'indice de réfraction. L'étape de couplage par le glutaraldéhyde (SPO/APTES/glutaraldéhyde) (figure 7.12) a entraîné un deuxième déplacement spectral de signe positif qui est associé à une augmentation de l'indice de réfraction de la couche poreuse. Ces déplacements confirment l'efficacité de la fonctionnalisation et corroborent les résultats donnés par Hiraoui et Dribek [85, 13].

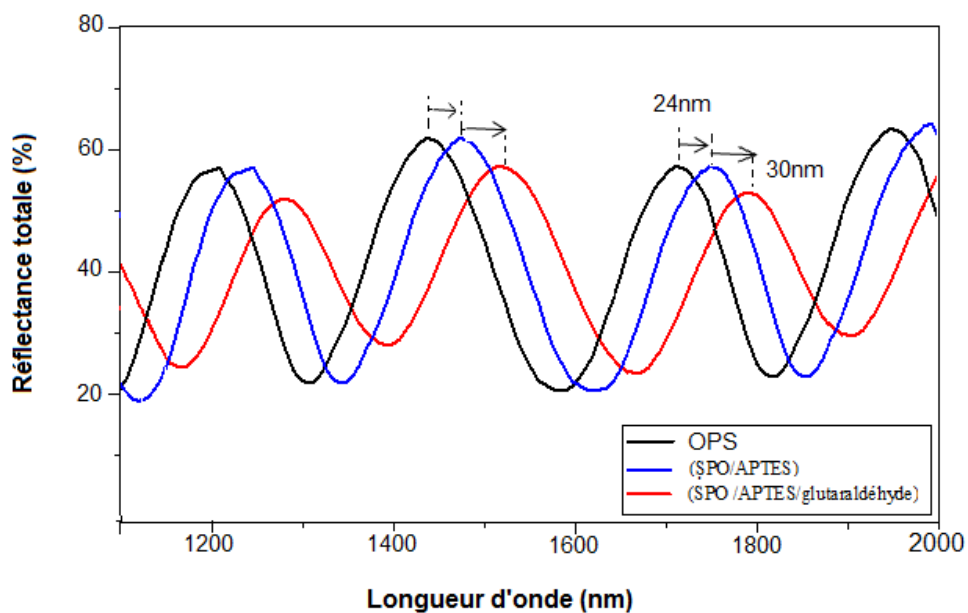


Figure 7.12 : Spectres de réflectance d'une couche de SP après : silanisation (APTES), et couplage (glutaraldéhyde), $S_a=1\text{cm}^2$

La figure 7.13, donne la surface de SP après greffage de la première molécule d'APTES et couplage de la deuxième molécule de glutaraldéhyde

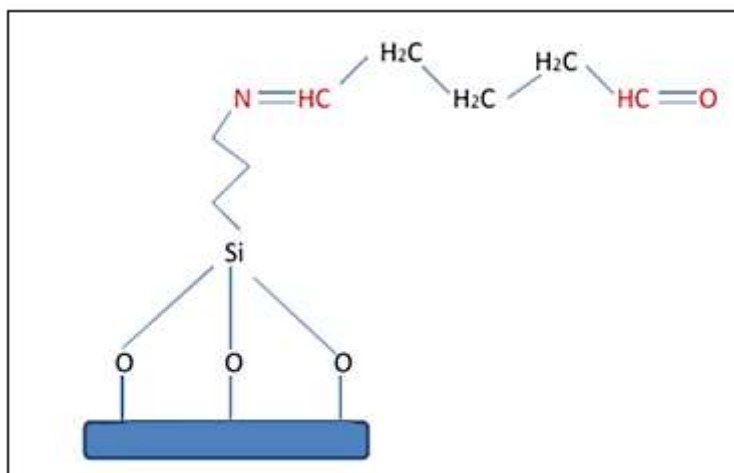


Figure 7.13 : Surface de la silice poreuse fonctionnalisée

Finalement, dans ce chapitre, nous avons déterminé les conditions optimales de silanisation afin d'obtenir une seule couche d'APTES liée de façon covalente à la surface de la silice poreuse. Une concentration d'APTES de 2 %, un temps d'immersion de 20 minutes et un temps de rinçage de 15 minutes conduisent à une silanisation efficace en monocouche d'APTES

La réflectométrie optique nous a permis de prévoir l'influence de la température d'oxydation, le degré d'oxydation et la porosité sur la sensibilité de la réponse spectrale sur une large gamme de longueur d'onde. Ainsi, de déduire que la réponse optique exprimée (déplacement spectrale) relative au SP et au SPO et due à la présence de substances organiques à une amplitude d'autant plus importante que le degré d'oxydation est réduit.

L'étude réalisée dans ce chapitre sur des couches d'SPO constitue une première étape pour la réalisation d'un biocapteur à transduction optique à base de SP

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail était de réaliser dans un premier temps des structures poreuses stables de SP par dissolution électrochimique du silicium monocristallin dans un milieu fluorhydrique. Dans un deuxième temps, de mettre à profit la grande surface spécifique obtenue ainsi que les nouvelles propriétés morphologiques et optiques du SP et d'SPO, afin d'assurer une bio-fonctionnalisation de la surface du SP. En effet, les différents résultats obtenus nous permettent de tirer les conclusions suivantes:

Quant à la porosification anodique, il a été montré que la taille des pores dépend fortement de la densité de courant. Des morphologies macroporeuses homogènes auto-organisées, tout à fait originales sur silicium de type-p de résistivité (0,5-2,5) Ωcm , sont obtenues, en particulier dans un bain HF-éthanol (1 :1) avec des densités de courant proches de celles de l'électropolissage. La taille moyenne des pores ($\approx 470\text{nm}$) est plus importante que celle généralement admise dans la littérature.

Par ailleurs, il a été constaté que l'oxydation améliore nettement la stabilité du SP et préserve la morphologie (la forme des pores), alors que, simultanément, elle réduit le diamètre des pores et la porosité d'une manière générale. La température d'oxydation influe sur le caractère cristallin du SP ; en effet, plus la température est élevée ($> 300^\circ\text{C}$) plus le SP perd ce caractère ordonné en virant à une structure désordonnée, joignant à la fois les caractères cristallin, polycristallin et amorphe. Cela est expliqué par une diffusion importante d' O_2 dans le SP.

D'autre part, il a été montré qu'une densification sous N_2 augmente les sites actifs Si-OH. Ainsi, les échantillons du SP ayant subi une pré-oxydation (300°C) et une densification (500°C) sont plus favorables à un greffage d'APTES par silanisation.

Les analyses UV-Vis confirment que les réponses optiques (exprimées en déplacement spectrale des franges d'interférence) relatives au SP et au SPO

dépendent du diamètre des pores et du degré d'oxydation. Plus la température d'oxydation est élevée plus le déplacement spectrale est élevé. Cela engendre des variations d'indice de réfraction et des pertes optiques plus importantes. En conséquence, ce déplacement spectrale nous a permis de confirmer le greffage des APTES et la fixation de glutaraldehyde.

D'un autre côté, comme il apparaît que la surface spécifique diminue avec l'augmentation de la porosité, il est important de signaler que le greffage sur des couches de porosité moyenne 67% (20mA/cm²) conduit à une quantité de molécules d'APTES greffées plus importante par rapport aux échantillons de porosité plus élevée 75% (30mA/cm²). D'autre part, l'indice de réfraction de la couche silanisée et l'épaisseur de la couche des molécules d'APTES chimisorbées ne s'avèrent pas dépendants de la concentration d'APTES. Une concentration d'APTES de 2 %, un temps d'immersion de 20 minutes et un temps de rinçage de 15 minutes semblent être par conséquent les conditions optimales pour un greffage homogène d'APTES en monocouche.

Enfin, un revêtement moléculaire homogène de l'assemblage (APTES-glutaraldéhyde-biorécepteur) a été réalisé avec succès sur du silicium mésoporeux ($\approx 50\text{nm}$), une étape essentielle conduisant au greffage covalent des biomolécules de petite taille.

Au terme de ce travail et suite aux conclusions énoncées ci-dessus, de nombreuses perspectives sont envisageables en ce qui concerne, en particuliers, les méthodes de fonctionnalisation et la conception de dispositifs biocapteurs. L'étude continuatrice consiste à développer d'autres techniques de fonctionnalisation de surface moins toxiques telles que la silanisation par imprégnation et le greffage électrochimique, d'exploiter d'autres structures multicouches photoniques en biodétection, basées sur une transduction optique afin d'avoir des dispositifs biocapteurs ayant une sensibilité plus élevée. Aussi, il serait intéressant de développer un programme de simulation de spectres de réflectance de structures optiques à base de SP permettant de simuler la réponse spectrale des structures poreuses monocouches et multicouches à différentes étapes de leur préparation.

APPENDICE A

LISTE DES ABREVIATIONS

PS	: Silicium poreux
Si-O-Si	: Siloxane
Si-OH	: Silanols
OPS	: Silicium poreux oxydé
ED	: eau désionisée
HF	: Acide fluorhydrique
APTES	: (3-Aminopropyl)triéthoxysilane)
DMF	: Diméthylformamide
DMSO	: Diméthylsulfoxyde
ZCE	: Zone de charge d'espace
PL	: Photoluminescence
I(E)	: Courbe courant potentiel
CDL	: Capacité de double couche
DCE	: Double couche électrique
CPE	: Élément de phase constante
L	: Inductance
Rs	: Résistance de l'électrolyte
Sa	: Surface de l'anode
ECS	: Electrode au calomel saturé
OTR	: Oxydation thermique rapide
Rtc	: Résistance de transfert de charge
MEB	: Microscope électronique à balayage
EDS	: Microanalyse X-ray spectroscopie à dispersion d'énergie
FTIR	: Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier
SIE	: Spectroscopie d'impédance électrochimique
DRX	: Diffraction des rayons X
UV-Vis	: Spectrophotomètre UV-Visible

APPENDICE B

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

Publications

- M. Hecini, A. Khelifa, B. Bouzid, N. Drouiche, S. Aoudj, H. Hamitouche « Study of formation, stabilization and properties of porous silicon and porous silica », Journal of Physics and Chemistry of Solids 74 (2013)1227-1234.
- M. Hecini, A. Khelifa, B. Palahouane, S. Aoudj & H. Hamitouche, «A new advance in the study of ptype silicon/electrolyte interface by electrochemical impedance spectroscopy» Research on Chemical Intermediates DOI 10.1007/s11164-013-1195-z 2013
- B. Palahouane, N. Drouiche, K. Bensadok, S. Aoudj, M. Hecini, "Remediation of Post Treated Fluorinated Photovoltaic Wastewater by Electrocoagulation Chemical" Engineering Research and Design 32 (2013) 25-30.
- S. Aoudj, A. Khelifa, N. Drouiche, M. Hecini, H. Hamitouche, «Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry » Chemical Engineering and Processing 49 (2010) 1176-1182.
- N. Drouiche, S Aoudj, M Hecini, N Ghaffour, H Lounici, N. Mameri, « Study on the treatment of photovoltaic wastewater using electrocoagulation: fluoride removal with aluminium electrodes-characteristics of products ». Journal of hazardous materials; 169 (2009) 65-69.
- A. Khelifa, S. E. Aoudj, S. Moulay, M. Hecini, M. De Petris-Wery «Degradation of EDTA by in-situ electrogenerated active chlorine in an electroflotation cell » Desalination and Water Treatment 7 (2009)119-123.
- N. Drouiche, M. Hecini « Chemical and electrochemical treatment of effluents generated by photovoltaic industry » International Journal of solar technology energy environment 36 (2007) 13-21

Communications

- M. Hecini, A. Khelifa, N. Drouiche, S. Aoudj, B. Palahouane « Formation and stability of porous silicon thin film: investigation for environmental application as gas sensor detection" Communication à la Conférence Internationale des Energies Renouvelables ~ICRE 2010~ Damas Syrie 05 - 08 Avril 2010

- M. Hecini, A. Khelifa, B. Palahouane « Characterization of p-type porous silicon prepared by electrochemical anodization of silicon: study of porous layer properties and stability » Communication au Congrès de la société algérienne de chimie (SAC 2009) 26-28 Mai Béjaïa 2009 (Algérie)
- M. Hecini, N. Drouiche, A. Khelifa « Management and Enhancement of waste Photovoltaic Industry» communication présentée au Congrès International sur la Gestion des Déchets Solides et le Développement Durable E3D Hammamet – Tunisie 27-30/April/2008

Cours intensifs

- Participation au Workshop on reinforcing nanostructured material research” en coopération entre le « Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l’Energétique » (CRTSE) et « the European research area », Alger 2012.
- Certificat de participation au cours intensif sur le traitement et la purification de l'eau par les énergies renouvelables FTEEER’ 2011 organisé par L’UNESCO et l’unité de développement des équipements solaires (UDES) 2011
- Certificat de participation à la 3^{eme} école franco-maghrébine Science et Technologie des Membrane (STM3) organisé par the Chaire UNESCO SIMEV Alger 2006

REFERENCES

1. M.B. delaMora, J.Bornacelli, R.Nava, R.Zanella, J.A.Reyes-Esqueda, J Lumin 146 (2014) 247–255
2. H.A. Santos, L.M. Bimbo, B. Herranz, M.A. Shahbazi, J. Hirvonen, J. Salonen, J. Mater.Res. 28 (2013)152–164.
3. J. Charrier, A. Najar, P. Pirasteh, Appl. Surf. Sci 283 (2013) 828– 832
4. A.V. Pavlikov, A.V. Lartsev, I.A. Gayduchenko, V.Y. Timoshenko, Microelectron. Eng. 90 (2012) 96–98
5. N.F. Starodub, N.F. Slishek, I.V. Pylypenko, L.N. Pylypenko Nanotech 3 (2012) 311- 314
6. B. Gupta, Y. Zhu , B. Guan, P.J. Reece , J.J. Gooding, Analyst 138 (2013) 3593-615
7. A. Grosman, C. Ortega, in: L.T. Canham (Ed.), Properties of Porous Silicon, Short Run Press Ltd., London, 1997, p. 145.
8. K.L. Jarvis, T.J. Barnes, C.A. Prestidge, Langmuir 24 (2008) 14222– 14226
9. K. Imai, Solid. State. Electron. 24 (1981)159-164.
10. B. M. Bulakh, N. E. Korsunskaya, L. Yu. Khomenkova, T. R. Staraya, M. K. Sheinkman, Semiconductors 40 (2006) 614–620.
11. J. Charrier and M. Dribek, J. App. Phys., 107 (2010) 044905-1.
12. N. Lorrain, M. Hiraouia, M. Guendouz, L. Haji, Mat. Sci. Eng., B-Solid, 176 (2011) 1047– 1053
13. M. Dribek « Etude et réalisation de nanostructures photoniques à base de silicium poreux chimiquement fonctionnalisé en vue d'une application biocapteur »Thèse de doctorat de l'université de rennes 1, 2010
14. A. Ulhir, Bell Syst. Tech. J. 35 (1956) 333-347
15. D.R. Turner, J Electrochem Soc., 105 (1958) 402-408.
16. C. S. Fuller. and J. A. Ditzenberger, J. Appl. Phys., 27(1956) 544-553.
17. Y. Watanabe and T. Sakai, Rev. Electron. Commun. Labs.19 (1971) 899-903
18. M. J. J. Theunissen, J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 351-360
19. K. Imai and Y. Watanabe, Analytica Chimica Acta, 130 (1981) 377-383
20. N. J. Thomas, J. R. Davis, J.M. Keen, J. G. Castledine, D. Brumhead, M.Goulding, J. Alderman, J. P. G. Farr L. G. Earwaker, J. L. Ecuyer, I. M. Sturland and J. M. Cole, IEEE Electron. Device Lett.,10 (1989)129-131
21. L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 57 (1990) 1046-1048
22. L.T. Canham, M.R. Houlton, W.Y. Leong, C. Pickering and J.M. Keen, J. Appl. Phys.70 (1991) 422-431
23. H. Gerischer, in “Advances in Electrochemistry and Electrochemical ... Academic Press, New York, 1970
24. N. Koshida and H. Koyama, Jpn. J. Appl. Phys. 130 (1992) 373-375
25. R.W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov and R.P. Vasquez, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 995-997
26. R.R. Chandler-Anderson, J.L. Coffey and L.A. Filleseler, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 166-168
27. M.T. Kelly, J.K.M. Chun and A.B. Bocarsly, Appl. Phys. Lett. 64 (1994)1693-1695
28. R.E. Hummel, S.S. Chang, Appl. Phys. Lett. 61(1992) 1965-1967
29. D. Rüter, T. Kunze, W. Bauhofer, App. Phys. Lett., 64 (1994) 3006-3008

30. D. Dimovamalinovska, M. Sendovavassileva, N. Tzenov, M. Kamenova, *Thin Solid Films* 297 (1997) 9-12.
31. H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen. *Mater Sci Eng* 39 (2002) 93-141.
32. K. W. Kolasinski, *Curr. Op. Solid State & Mater.Sci.* 9 (2005)73-83
33. S. Boughaba and K. Wang, *Thin Solid Films* 497 (2006) 83-89
34. É Vázsonyi, E Szilágyi, P Petrik, Z.E Horváth, T Lohner, M Fried, and G Jalsovszky, *Thin Solid Films* 388 (2001) 295-302
35. A. Splinter, O. Bartels, W. Benecke, *Sensors Actuator B: Chemical*, 76 (2001) 354-360
36. E V Astrova, T N Borovinskaya, A V Tkachenko, S Balakrishnan, T S Perova, A Rafferty, Y K Gun'ko, *J. Micromech. Microeng.* 14 (2004)1022-1028,
37. G. Korotcenkov and B. K. Cho, *Crit Rev Solid State*, 35 (2010) 153–260
38. R. Memming and G. Schwandt, *Surf Sci* 4 (1966)109-204
39. V. Lehmann, U. Gosele: *Appl. Phys. Lett.* 58(1991) 856-858
40. I. Ronga-Lefebvre, *Etude des mécanismes de formation du silicium poreux* Ph .D. Thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble (1991)
41. H. Gerischer, P. Allongue, V. Costa Kieling, *Phys. Chem.* 97 (1993) 753–757
42. V.M. Aroutiounian, M.Zh. Goolinian, H. Tribuch , *Appl. Surf. Scien* 122 (2000) 162-163
43. P. Bettotti, L. Dal Negro, Z. Gaburro, L. Pavesi, A. Lui, M. Galli, M. Patrini, F. Marabelli, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 6966-6972
44. P.Y.Y. Kan, T. Finstad, H. Kristiansen, S.E. Foss, *Phys. Scripta* 114 (2004)77-79.
45. P. Y. Y. Kan, S. E. Foss, T. G. Finstad, *Phys Status Solidi A* 202 (2005) 1533–1538
46. J. Dian, A. Macek, D. Niznansky, I. Nemeč, V. Vrkoslavc, T. Chvojka, I. Jelinek, *Appl Surf Sci*, 238 (2004) 169 174
47. P. Kumar, P. Lemmens, M. Ghosh, F. Ludwig and M. Schilling, *J. Nanomater*, 2009 (2009)1-7
48. A. Slimani, A. Iratni, J.N. Chazalviel, N. Gabouze, F. Ozanam, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 3139–3144
49. C.S. Solanki, R.R. Bilyalov, J. Poortmans, J. -P. Celis and J. Nijs, *Physica Status Solidi –A* 197 (2003) 507-511.
50. P. Allongue, In: L. Canham (Ed.), *Properties of Porous Silicon*, EMIS Data reviews Series No. 18, IEE, Exeter, 1997, pp. 3–11.
51. N. K. Min, C. G. Kang, C. W. Lee, J. Y. Ko and S. K. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* 37(2000) 918-923
52. M. Archer, M. Christophersen, P. M. Fauchet, D. Persaud, and K. D. Hirschman, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* 782 (2004) 385-391
53. S.N. Sharma, R.K. Sharma, S.T. Lakshmikummar, *Physica E* 28 (2005) 264–272
54. Malika Yala-Aithammouda « Étude et réalisation de microcapteurs de flux thermique en technologie silicium » Université des sciences et technologies de Lille, 2007
55. D. S. Gaev et S. Sh. Rekhviashvili, *Semiconductors* 46 (2012) 137-140
56. Y. S. Milovanov, V. A. Skryshevsky, V. P. Tolstoy, L. B. Gulina, I. V. Gavrilchenko, G. V. Kuznetsov, *Curr Appl Phys*, 13 (2013) 1625-1629
57. J-M. Ji, X-X He, Q. Duan, Z-X Wang, *Chinese J Anal Chem*41(2013) 698–703.

58. M. Li, M. Hu, D. Jia, S. Ma, W. Yan, *Sensor Actuat B-Chem*, 186 (2013) 140-147
59. N. Naderi, M.R. Hashim, T.S.T. Amran, *Superlattice Microst* 51 (2012) 626–634
60. A. N. Ilham, H. A. Rifaie, S. Abdullah, M. Rusop, *AIP Conference Proceedings*, 1136 (2009) 815-819
61. M. Hecini, A. Khelifa, B. Bouzid, N. Drouiche, S. Aoudj, H. Hamitouche, *J Phys Chem Solids* 74(2013)1227-1234.
62. S. Gold, K.-L. Chu, C. Lu, M. A. Shannon, R.I. Masel, *J. Power Sources* 135 (2004) 198–203
63. B. Cho, B-Y. Lee, H-C. Kim, H-G.Woo, H. Sohn, *J Nanosci Nanotechnol*, 12 (2012) 4159-4162
64. Aurélie Beaumont « Adaptation du procédé de fragilisation par faisceau d'ions pour la réalisation de couches minces de silicium monocristallin : application au photovoltaïque » thèses de l'INSA de Lyon, 2003
65. Sébastien Quoizola « Epitaxie en phase vapeur de silicium sur silicium mésoporeux pour report sur substrats économiques et application photovoltaïque bas coût ». Laboratoire de Physique de la Matière de L'INSA de Lyon, 2003
66. R.L. Smith, S.D. Collins, *J Appl Phys*, 71 (1992) R1–R22
67. V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Federal Republic of Germany, ISBN 3-527-29321-3. 2002 Book review
68. D.J. Blackwood, Y. Zhang, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 623-630
69. L.A. Balagurova, B.A. Loginov, E.A. Petrova, A. Sapelkin, B. Unal, D.G. Yarkin *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2938–2941
70. P. Y. Y. Kan and T. G. Finstad, *Appl. Phys. Lett.*, 90 (2007) 09117
71. S. Setzu, S. Salis, V. Demontis, A. Salis, M. Monduzzi, G. Mula. *Physica Status Solidi (A)* 204 (2007) 1434-1438
72. Sébastien Desplombain « Etude et réalisation de couches de diffusion de gaz en silicium poreux appliquées à la fabrication de micropiles à hydrogène » Thèse de doctorat, université François Rabelais de tours, 2009
73. C. Levy-Clement, A. Lagoubi and M. Tomkiewicz, *Electrochem. Soc*, 141(1994) 958-967.
74. S. Rönnebeck, S. Ottow, J. Carstensen, H. Föll, *J. Electrochem. Soc. Lett.* 2 (1999) 126-128
75. V. Lysenko, J. Vitiello, B. Remaki, D. Barbier, and V. Skryshevsky, *Appl. Surf. Sci* 230 (2004) 425-430
76. R.J. Martín-Palma, V. Torres-Costa, M. Arroyo-Hernández, M. Manso, J. Pérez-Rigueiro and J.M. Martínez-Duart. *Microelectr J* 35 (2004) 45-48
77. M. Guendouz, P. Joubert, M. Sarret, *Mat Sci EngB* 69-70 (2000) 43-47
78. X.G. Zhang, *J. Electrochem. Soc*, 151(2004) C69-C80.
79. A. Janshoff, K-P.S. Dancil, C. Steinem, D.P. Greiner, VS-Y. Lin, C. Gurtner, K. Motesharei, M.J. Sailor, M.R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc* 120 (1998) 12108-12116.
80. G. Panzarini, L.C. Andreani, A. Armitage, D. Baxter, M.S. Skolnick, V.N. Astratov, J.S. Roberts, A.V. Kavokin, M.R. Vladimirova, M. A. Kaliteevski, *Phys Sol St*, 41(1999) 1223-1238
81. A. G. Cullis, L. T. Canham, and O. D. Dosser. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 256 (1992) 7-12

82. A. Halimaoui , Porous silicon science and technology, lecture 3, 33-50, Les Editions de Physique-Springer, (1994).
83. O. Bisi S. Ossicini, L. Pavesi. Surf. Sci. Rep. 38 (2000) 1-126
84. Dorra ABIDI « Couches minces et membranes auto supportées de silicium poreux : nanocomposites hybrides et apport de a diffusion Raman infrarouge » thèse de doctorat université pierre et marie curie, 2009
85. M. Hiraoui « Etude et réalisation de nano-structures photoniques antirésonantes à base de silicium poreux oxydé et fonctionnalisé : Application aux biocapteurs » Thèse de doctorat, Université de Tunis El Manar, 2012
86. Ph. Roussel, V. Lysenko, B. Remaki,G. Delhomme, A. Dittmar, D. Barbier, Sensors actuator A, 74(1999) 100-103
87. A. Halimaoui. « Porous silicon: material processing, properties and applications »: Porous Silicon Science and Technology, Centre de Physique des Houches 1 (1995) 33-52
88. L. T. Canham, C. L. Reeves, J. P. Newey, M. R. Houlton, T. I. Cox, J. M. Buriak, M. P. Stewart. Adv. Mater 11(1999)1505–1507
89. V. Lehmann and H. Wii. J. Electrochem. Soc. 137(1990) 653
90. E. K. Probst and P. A. Kohl, J. Electrochem. Soc., 141(1994)1006-1013
91. J- H. Kim, K-P. Kim, H-K. Lyuand S-H. Woo, J. Korean Phys. Soc, 55 (2009) 5-9
92. T. Urata, K. Fukami, T. Sakkaand Y. H. Ogata, Nanoscale Res.Lett 7 (2012) 329
93. V. Lehmann, S. Ottow, R. Stengl, H. Reisinger, H. Wendt, European Patent WO9961147 (1999).
94. R.B. Wehrspohn (Ed.), Ordered Porous Nanostructures and Applications, Springer Science, Business Media, Inc., New York, 2005
95. S. Desplobain, G. Gautier, J. Semai, L. Ventura, M. Roy, physica status solidi (c) 4 (2007) 2180–2184
96. A.M. Tinsley-Bown, L.T. Canham, M. Hollings, M.H. Anderson, C.L. Reeves,T.I. Cox, S. Nicklin, D.J. Squirrell, E. Perkins, A. Hutchinson, M.J. Sailor, A. Wun, physica status solidi (a) 182 (2000) 547–553
97. H. Ouyang, and P. M. Fauchet, Spie Optics East (2005) 600508-600515
98. B. Coasne, A. Grosman, C. Ortega et M. Simon, Phys. Rev. Lett., 88, 256102 (2002).
99. H. Elhouichet, M. Oueslati, Appl Surf Sci 191(2002)11-19
100. L. Canham « Pore type shape, size, volume and surface area ». L. Canham, editor, Porous silicon in properties of porous silicon. London (1997) 84 Ref 39.
101. B. Xia, , S.-J. Xiao, D.-J. Guo, J. Wang, J. Chao, H.-B. Liu, J. Pei, Y.-Q. Chen, Y.-C. Tang and J.-N. Liu, J Mater Chem 16 (2006) 570-578
102. J. Salonen and V-P. Lehto, Chem. Eng. J. 137 (2008)162-72.
103. L.T. Canham, A. Loni, P.D.J. Calcott, A.J. Simons, C. Reeves, M.R. Houlton, J.P. Newey, K.J. Nash and T.I. Cox, Thin Solid Films 276 (1996)112-115
104. J. M. Buriak, Chem. Rev. 102 (2002) 1272-1308
105. S. E. Létant, B. R. Hart, S. R. Kane, M. Z. Hadi, S. J. Shieldss. Adv.Mater.16 (2004) 689-693
106. L.T. Canham, Adv. Mater.7 (1995) 1033-1037

107. L.M. Bimbo, M. Sarparanta, H.A. Santos, A.J. Alraksinen, E. Mäkilä, T. Laaksonen, *ACS Nano* 4 (2010) 3023-3032.
108. JH Park, L Gu, G von Maltzahn, E Ruoslahti, S.N. Bhatia, M.J. Sailor, *Nature Mater* 8 (2009) 331-336
109. Anderson, S. H. C., H. Elliot, D. J. Wallis, L. T. Canham and J. J. Powell, *Physica Status Solidi A Appl. Res* 197 (2003) 331-335
110. S.P. Low, K.A. Williams, L.T. Canham, N.H. Voelcker, *Biomaterials* 27 (2006) 4538-46.
111. H.A Santos, J. Riikonen, J. Salonen, E. Mäkilä, T. Heikkilä, T. Laaksonen, L. Peltonen, V.P. Lehto, J. Hirvonen, *Acta biomaterialia*, 6/7(2721-31) (2010)1742-7061
112. A. Rosengren, L .Wallman, M. Bengtsson, T. Laurell, N. Danielsen, L.M. Bjursten, *Physica Status Solidi A*182 (2000) 527-31.
113. S.P. Low., N.H. Voelcker, L.T Canham, K.A.Williams, 30 (2009) 2873-2880
114. X. Wang, K. L. Cooper, A. Wang, J. Xu, Z. Wang, Y. Zhang, and Z. Tu, *Appl. Phys. Lett*, 89 (2006)163901-163903
115. W. Liang, Y. Huang, Y. Xu, R. K. Lee, and A. Yariv, *Appl. Phys. Lett*,86 (2005)151122 (1-3)
116. L. A. DeLouise, P. M. Kou, and B. L.Miller. *Anal. Chem.*, 77(2005) 3222-3230
117. V. S.-Y. Lin, K. Motesharei, K.P.S. Dancil, M. J. Sailor, M. R. Ghadiri, *Science* 278 (1997) 840-843
118. A. Jane, R. Dronov, A. Hodges, N.H. Voelcker, *Trends Biotechnol*, 27 (2009) 230-23
119. S. Chan, P.M. Fauchet, Y. Li, L.J. Rothberg, B.L. Miller, *Phys. Status Solidi A- Appl. Res.* 182 (2000) 541–546.
120. C. Pacholski *Sensors* 13 (2013) 4694-4713
121. H. Zhang, Z. Jia ,X. Lv , J. Zhou, L. Chen, R. Liu, J. Ma, *Biosens Bioelectron* 44 (2013) 89–94
122. C. C. Striemer, R. T. Gaborski, J.L. McGrath, P. M. Fauchet, *Nature*, 445 (2007) 749-753
123. M. Kilpelainen, J. Monkare, M.A. Vlasova, J. Riikonen, V.P. Lehto, J. Salonen, K. Järvinen, K. H. Herzig, *Eur. J. Pharm. Biopharm* 77 (2011) 20-5.
124. R.R.K. Reddy, I. Basu, E. Bhattacharya, A. Chadha, *Curr. Appl. Phys.* 3 (2003) 155-161.
125. F.P. Mathew and E.C. Alocilja, *Biosens Bioelectron*, 20 (2005) 1656–1661
126. O. Meskini , A. Abdelghani, A. Tlili, R. Mgaïeth, N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, *Talanta* 71 (2007) 1430–1433
127. A. M. Rossi, L.Wang , V. Reipa, T.E. Murphy, *Biosensors and Bioelectronics* 23 (2007) 741–745
128. G.A. Melikjanyan and Kh.S. Martirosyan, *Armen. j. phys.* 4 (2011) 225-227
129. M Xue, X. Zhong, Z.Shaposhnik, Y.Qu , F.Tamanoi,X. Duan, J.I. Zink . *J Am Chem Soc.* 133 (2011) 8798-801
130. E.C. Wu, J.S. Andrew, L. Cheng, W.R. Freeman, L. Pearson, M.J. Sailor. *Biomaterials* 32 (2011)1957-66.
131. A.S.W. Goh, A.Y.F. Chung, R.H.G. Lo, T.N. Lau, S.W.K. Yu, M. Chng,*Int J Radiat Oncol Biol Phys* 67 (2007) 786-92.
132. L. Gu, L.E Ruff, Z. Qin, M.Corr, S.M. Hedrick, M.J. Sailor, *Adv Mater.* 24 (2012) 3981-3987.

133. L. A. Osminkina, K.P. Tamarov, A.P. Sviridov, R.A. Galkin, M.B. Gongalsky, V.V. Solovyev, *J. Biophotonics* 5 (2012) 529-35.
134. D.J. Savage, X. Liu, S.A. Curley, M. Ferrari, R.E. Serda, *Curr Opin Pharmacol.* 13 (2013) 834-841
135. S. Borini, S. D'Auria, M. Rossi, A.M. Rossi, *Lab Chip* 5 (2005) 1048–1052.
136. K.S. Khashan, A.A. Awaad, M. A. Mohamed, *J. Eng. Technol* 27 (2009) 663-676
137. A.M. Alwan, N. Z. Abdulzahra, N. M. Ahmed, N. H. A. Halim, *Int. J. Nanoelectron. Mater.*, 2 (2009) 157-161
138. R. Boukherroub, D.D. M. Wayner, D. J. Lockwood, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 601-603
139. U. Frotscher, U. Rossow, M. Ebert, C. Pietryga, W. Richter, M.G. Berger, R. Arens-Fischer, H. Mtinder, *Thin Solid Films* 276 (1996) 36-39
140. A. Salis, F. Cugia, S. Setzu, G. Mula and M. Monduzzi *J. Colloid Interface Sci*, 345 (2010) 448-453
141. S. Létant, M. J. Sailor, *Advanced Materials*, 12 (2000) 355–359
142. Ahmed GHARBI, « Développement de nouveaux procédés d'isolation électrique par anodisation localisée du silicium » thèse de doctorat l'institut national des sciences appliquees de lyon, 2011
143. A. Takazawa, T. Tamura, M. Yamada, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 2489-2495
144. J-Y.Park, J-H. Lee, *Mater. Chem. Phys* 82 (2003) 134–139
145. K.P.S. Dancil, D.P. Greiner, M.J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 7925–7930.
146. J. Buriak, M. Allen, *J. Lumin.* 80 (1999) 29-35.
147. L.C. de Smet, H. Zuilhof, E.J. Sudhölter, L.H. Lie, A. Houlton, B.R. Horrocks, *J Phys Chem B.* 109(2005)12020-31.
148. M.P. Schwartz, A.M. Derfus, S.D. Alvarez, S.N. Bhatia, M.J. Sailor, *Langmuir* 22 (2006) 7084-90
149. R. Boukherroub, D. D. M. Wayner, G. I. Sproule, D. J. Lockwood, L. T. Canham, *Nano Lett.* 1 (2001) 713- 717
150. M.P. Stewart, J.M. Buriak, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 7821-7830
151. K.A. Kilian, L.M.H. Lai, A. Magenau, S. Cartland, T. Böcking, N. Di Girolamo, M. Gal, K. Gaus, J.J. Gooding, *Nano Lett* 9 (2009) 2021-2025
152. F. Luderer and U. Walschus, *Top. Curr. Chem.* 260 (2005) 37-56
153. D. G. Kurth and T. Bein, *Langmuir*, 11(1995) 3061-3067
154. M. Hu, S. Noda, T. Okubo, Y. Yamaguchi, and H. Komiyama, *Appl Surf Sci*, 181(2001) 307-316
155. S.A. Alekseev, V.N. Zaitsev, J. Fraissard, *Russ Chem B*, 52(2003) 364-369
156. C.R. Lowe. "Overview of biosensor and bioarray technologies. In handbook of biosensors and biochips, Eds. Marks R.S. et al, Wiley-Interscience, pp. 7-22, 2007
157. A. T. Mai. "Exploitation de signaux biologiques pour la réalisation de capteurs environnementaux: Application à la construction d'un biocapteur à micro-algues immobilisées et d'une bioélectrode à enzyme immobilisée". PhD thesis, Ecole nationale supérieure des mines, (2003).
158. A. D. Bruyne. "Contribution à l'étude de la formation et des propriétés des films de poly-2-vinylpyridine et de polypyrrole obtenus par électropolymérisation en solutions aqueuses". PhD thèse, Université libre de Bruxelles, (1996).
159. S. Cosnier, *Anal Bioanal Chem*, 377 (2003) 507-520

160. A. A. G. Mayes. "Biomolécular sensors". Taylor and Francis, London, England, (2002).
161. G.T. Hermanson. "Bioconjugate techniques". Academic Press, San Diego, United States, (1996)
162. J. S. Shumaker-Parry, M. H. Zareie, R. Aebersold, and C. T. Campbell, *Anal. Chem.*, 76 (2004) 918-929
163. T. W. Hamann, and N. S. Lewis, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 22291-22294
164. M.R. Lee and P. M. Fauchet, *Opt. Express* 15 (2007) 4530-4535.
165. V. Le Berre, E. Trevisiol, A. Dagkessamanskaia, S. Sokol, A.M. Caminade, J. P. Majoral, B. Meunier, and J. François. *Nucleic Acids Res*, 31 (2003).
166. R. Mlika, H. B. Ouada, R. Kalfat, G. Gamoudi, F. Mhenni, and N. Jaffrezic-Renault, *Synthetic Met*, 90 (1997) 239-243
167. M. J. Schöning, M. Arzdorf, P. Mulchandani, W. Chen, and A. Mulchandani, *Sensor Actuat B*.91 (2003) 92–97.
168. W. Sant, M. L. Pourciel, J. Launay, T. Do Conto, A. Martinez, and P. Temple-Boyer *Sensor Actuat B*.95 (2003) 309–314.
169. D. Narducci, P. Bernardinello, and M. Oldani, *Appl Surf Sci*.212–213 (2003) 491–496
170. L. A. DeLouise, and B. L. Miller. *Anal. Chem.*, 76 (2004) 6915-6920
171. Z.-L. Zhi, V. Drazan, O. S. Wolfbeis, and V. M. Mirsky, *Bioelectrochem* 68 (2006)1- 6.
172. R. E. Fernandez, E. Bhattacharya and A. Chadha. *Appl Surf Sci*, 254 (2008) 4512-4519
173. O. Meskini, A. Tlili, R. M'ghaïeth, N. Jaffrezic-Renault, A. Abdelghani, *Sensor Lett* 7 (2009) 913-916
174. H.L. Li, Y. Zhu, D. Xu, Y. Wan, L. Xia, and X-S. Zhao, *J. Appl Phys* 105 (2009)11.
175. M. Hiraoui, L. Haji, M. Guendouz, N. Lorrain, A. Moadhen, M. Oueslati, *Biosens Bioelectron* 36 (2012) 212–216
176. Chazalviel J.-N., Dubin V.M., Mandal K.C. et Ozanam F., *Appl. Spec*, 47, 1411 (1993).
177. A. Uhlir and I. W. Uhlir. *Phys Status Solid C* 2 (2005) 3185–3187
178. B.K. Patel, S.N. Sahu, *Mat Sci Eng A* 304-306 (2001) 914-917
179. J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, 55 (2010) 656–665
180. E. Foca, J. Carstensen, H. Föll, *J. Electroanal. Chem.*, 603 (2007) 175-202.
181. L. Quercia, F. Cerullo, V. La Ferrara, G. Di Francia, C. Baratto and G. Faglia, *Phys. Stat. Sol. A*182 (2000) 473-477
182. J. Jakubowicz, H. Jungblut, and H.J. Lewerenz, *Electrochimica Acta*, 49, (2003) 137-146
183. M. Chemla, J.F. Dufrêche, I. Darolles, F. Rouelle, D. Devilliers, S. Petitdidier, D. Lévy, *Electrochim Acta* 51 (2005) 665–676
184. J. Rappich, *Phys. Status Solidi. C* 1 (2004) 1169–1178
185. R. Outemzabet, M. Cherkaoui, N. Gabouze, F. Ozanam, N. Kesri, J.N. Chazalviel, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006)108–116
186. A. Lasia, Modeling of Impedance of Porous Electrodes, *Mod Aspect Electroc*, 43 (2009) 67-137
187. J.N. Chazalviel, M. Etman, F. Ozanam, *Materials* 4 (2011) 825–844
188. E. Barsoukov and J. R. Macdonald, editors, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2nd edition (New York: Wiley-Interscience, 2005).

189. M.R. Shoar Abouzari, F. Berkemeier, G. Schmitz, and D. Wilmer, *Solid State Ionics*, 180 (2009) 922.
190. Y.H. Ogata, T Ikeda, T Sakka, T Kobayashi *Electrochim Acta*, 45(2000) 2219-2225
191. E.J. Anglin, M.P. Schwartz, V.P. Ng, L.A. Perelman, and M.J. Sailor, *Langmuir*, 20 (2004) 11264-11269.
192. M.A. Vásquez-A, G. Águila Rodríguez, G. García-Salgado, G. Romero-Paredes, and R. Peña-Sierra, *Rev Mex Fis*, 53 (2007) 431-435.
193. J. Dian, M. Konečný, G. Broncová, M. Kronďák, I. Matolínová, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 1559-1572
194. E.V. Astrova, V.V. Ratnikov, A.D. Remenyuk, I. L. Shulpina, *Semiconductors*, 36 (2002) 1033-1042
195. T. Karacali, B. Cakmak, H. Efeoglu, *Optics Express* 11(2003) 1237-1242.
196. Petrova, E.A., Bogoslovskaya, K.N., Balagurov, L.A. & Kochoradze, G.I. *Mater. Sci. Eng. B* 69-70 (2000) 152.
197. H. Krzyzanowska, A. P. Kobzev, J. Žuk, M. Kulik, *J Non-Cryst Solids*; 354 (2008) 4367-4374.
198. V. Torres-Costa, R.J. Martín-Palma, F. Paszti, A. Climent-Font, J.M. Martínez-Duart, *J Non-Cryst Solids* 352 (2006) 2521-2525
199. J. C. Barbour, D. Dimos, T. R. Guilinger, M. J. Kelly, S. S. Tsao: *Appl. Phys. Lett.* 59, 2088 (1991)
200. C. Ortega, J. Siejka and G. Vizkelethy, *Nucl Instrum Methods Phys Res. B* 45 (1990) 622-626
201. T. Sunada, T. Yasaka, M. Takakura, T. Sugiyama, S. Miyazaki, and M. Hirose, *Jpn. J. Appl. Phys*, 29 (1990) 2408 - 241
202. Guillermain Elisa « Dispositifs nanophotoniques à ondes de surface en silicium poreux : technologie et application à la bio-détection » Thèse INL. INSA de Lyon, 2007
203. P. Parasteh , J. Charrier, A. Soltani , S. Haesaert, L. Haji, C. Godon , N. Errien, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1999–2002
204. B. M. Bulakh, B. R. Jumayev, N. O. Korsunskaya, O. S. Litvin, T. V. Torchynskaya, L. Yu. Khomenkova, V. O. Yukhymchuk, *Semiconductors* 36 (2002) 558-563
205. M.Y. El Zayat, *Egypt J Solids*, 26 (2003) 67-82
206. B. Bulakh, N. Korsunskaya, L. Khomenkova, T. Stara, Ye. Venger, T. Kryshchuk, A. Kryvko, *J. Mater. Sci. Mater. Electron* 20 (2009) 226–229
207. I. Bazrafkan and R. S. Dariani, *Physica B* 404 (2009) 1638-1642
208. A. Valance, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 9706-9715
209. Y. Kang, J. Jorne, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2258–2265.
210. J.-N. Chazalviel, R.B. Wehrspohn, F. Ozanam, *Mater. Sci. Eng. B* 1 (2000) 69-70
211. G. Charittat and A. Martinez, *J. Appl. Phys.*, 55 (1984) 909-913
212. C. Pacholski, M. Sartor , M.J. Sailor , F. Cunin , G.M. Miskelly . *J Am Chem Soc.* 127 (2005) 11636-11645.
213. Emeline Mery « Intégration du silicium poreux dans des microsystèmes fluidiques : application au laboratoire sur puce » thèse de doctorat institut national des sciences appliquées de Lyon, 2006
214. A. Ould-Abbas, M. Bouchaour, M. Madani, D. Trari, O. Zeggai, M. Boukais, N.-E. Chabane-Sari. *World Academy of Science, Engineering and Technology* 61 (2012) 1311-1313

215. Valeria Demontis « Porous Silicon applications in biotechnology » thèse de doctorat, 2006
216. M. Banerjee, E. Bontempi, A.K. Tyagi, S. Basu, H. Saha, *Appl.Surf.Sci.*254 (2008)1837–1841
217. Hiraoui, M., Guendouz, M., Lorrain, N., Moadhen, A., Haji, L., Oueslati, M., *Mater Chem Phys* 128 (2011) 151–156
218. N. Lorrain, L. Rowell, LiTay, R. Boukherroub, D.J. Lockwood. *Surf Sci.* 601 (2007) 2566-2570.
219. M. Jayachandran, M. Paramasivam, K.R. Murali, D.C. Trivedi, M. Raghavan, *Mater. Phys. Mech.*4 (2001)143–147
220. R. Cisneros, H. Pfeiffer, and C. Wang, *Nanoscale Res Lett.*2010; 5(4): 686–691
221. G. Priano, L.N. Acquaroli, L.C. Lasave, F. Battaglini, R.D. Arce , R.R. Koropecski, *Thin Solid Films* 520 (2012) 6434–6439
222. A. Tlili, M. Ali Jarboui, A. Abdelghani, D.M. Fathala, M.A. Maaref. *Mater.Sci. Eng.C.* 25 (2005) 490-495.
223. A. S. M. Chong and X. S. Zhao. *J. Phys.Chem. B.* 107 (2003)12650- 12657
224. N.L. Rowell, Lilin Tay, R. Boukherroub, D.J. Lockwood. *Surf Sci.* 601 (2007) 2566-2570
225. A. Bragaru, M. simion, M.Miu, T. Ignat, I. Kleps, V. Schromanian, *Rom J Inform Sci Tech* 11 (2008) 397- 407
226. M. Beeks, P. Lasch, D. Naumann..*Veterinary Microbiology.* 123(2007) 305-319.