

UNIVERSITÉ DE NANTES
UFR SCIENCES ET TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE 3MPL – MATIERE, MOLECULES, MATERIAUX
EN PAYS DE LA LOIRE

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Année 2010

Elaboration et caractérisation de nanocomposites
organiques à matrice de silicium poreux.
Exemple du Poly (3'- acide acétique -2,2'-5',2'' ter thiophène)
et de ses complexes.

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Chimie des matériaux
Spécialité : Science des matériaux

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Diyana BADEVA

Le 26 avril 2010, devant le jury ci-dessous

Président CHAUVET Olivier, Professeur à l'école polytechnique de Nantes, France.
Rapporteurs TRAN-VAN François, Professeur, Université de Tours, France.
CHEVROT Claude, Professeur Emérite, Université de Cergy Pontoise, France.
Examineurs FROYER Gérard, Professeur à l'IUT de Nantes, France.
CHAUVET Olivier, Professeur à l'école polytechnique de Nantes, France.
MARKOVA-DENEVA Ivania, Maître de conférences, Université de Technologie
Chimique et de Métallurgie (UTCM) à Sofia, Bulgarie.
STAMBOLIEVA Todora, Maître de conférences, Université de Technologie
Chimique et de Métallurgie (UTCM) à Sofia, Bulgarie.

*Directeur de thèse : FROYER Gérard, Professeur à l'IUT de Nantes, France.
Co-directeur : MARKOVA-D. Ivania, Maître de conférences à UTCM de Sofia, Bulgarie
Co-encadrant : STAMBOLIEVA Todora Maître de conférences à UTCM de Sofia, Bulgarie*

*ED :
(Uniquement pour STIM et MTGC)*

Remerciements

Cette étude a été réalisée en cotutelle au sein du Laboratoire Métallurgie des Métaux Non-ferreux et Technologie des Semiconducteurs de l'Université UICM à Sofia et de L'équipe de Physique des Matériaux et Nanostructures à IMN à Nantes. Je souhaite ici remercier les nombreuses personnes qui ont contribué à l'élaboration de ces travaux.

Je tiens à remercier Mme Ivania Markova d'avoir accepté d'être directeur de cette thèse en Bulgarie et pour l'attention qu'elle a portée à ce travail.

Je tiens à remercier à M. Gérard Froyer d'avoir accepté d'être directeur de la thèse en France. Je le remercie chaleureusement pour la confiance qu'il m'a accordée dès mes "premiers pas", (il y a bien longtemps), en tant que stagiaire au laboratoire et pour tout le soutien qu'il m'a apporté tout le temps afin de terminer ce travail dans les meilleurs conditions.

J'exprime mes sincères remerciements à Mme Todor Racheva Stambolieva pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail en étant mon co-encadrant ces années, pour son expérience et ces conseils judicieux pour l'aboutissement de ces travaux.

Je tiens tout particulièrement à remercier M. Claude Chevrot et M. François Tran-Van d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

Je remercie également M. Olivier Chauvet pour avoir examiné ces travaux et de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury.

Je n'oublierais pas à remercier à Luc Vellutini qui en fait était la personne avec laquelle j'ai débuté dans ce sujet-là il y a longtemps, qui a su me communiquer son savoir, son dynamisme et son bon humeur au travers de nos discussions scientifiques.

Je remercie vivement à mon collègue Fady El Haber pour ses remarques pertinentes lors de la relecture de ce manuscrit. Qu'il trouve ici mon grand merci également pour son amitié, son bon humeur, merci de m'avoir supporté dans le bureau durant ces années surtout quand il m'arrivait de parler à haute voix par téléphone avec ma famille.

Je remercie également à mon collègue Florian Massuyeau d'avoir partagé le même bureau, merci Flo pour ta gentillesse et patience et les discussions pour les enfants.

Que Mme Françoise Lari, trouve ici toute ma reconnaissance du fait qu'elle était ma deuxième main, durant ces années de recherche, dans la salle de chimie, de son grand amitié et de la « mission »- merci Françoise !

Puis je tiens à remercier largement les techniciens Jean-François Berthelot et Alain Bleteau, qui se sont grandement investis respectivement dans la conception des cellules de chimie et de l'électrochimie à nos

applications ainsi que pour tout le bricolage magique et du dispositif de chauffage et le contrôle régulier du dispositif de l'électrochimie qui m'a fait autant de soucis.

Que Mesdames Annie Simon, Thérèse Hizembert, Mauricette Chabot-Drouin et Marie-Paule Besland trouvent ici ma reconnaissance pour le travail impeccable avec moi, et leur touche personnel dont j'ai beaucoup apprécié.

Je voudrais adresser de vifs remerciements à Mme Isabelle Bardin et M. Richard Baschera pour tous les services techniques, leur humeur sympa et leur amitié également.

Je remercie les doctorants de l'IMN: Boryana Todorova, Chia-Erh Liu, Cristian Vaju, Dahbia Ammi, Elsy Bacha, Jean-Marc Lorcy, Karla Balaa, Malak Kanso, Mariana Massafra, Tahereh Makjabadî et Victor Le Nader, pour la bonne ambiance générale et les nombreuses discussions (scientifiques ou non) et l'amitié de chacun.

J'ajoute des remerciements groupés à tout le reste de l'IMN. Ces années passées auprès de vous ont été riches en événements et en amitié. J'ai trouvé ici parmi vous une deuxième famille qu'il me sera difficile de quitter.

J'adresse mes remerciements sincères à mes collègues d'UCTM et de tous mes amis en Bulgarie pour leur encouragement et leur grande amitié.

Pour finir, mes remerciements sans limites vont à ma mère et à mon beau-père qui m'ont beaucoup aidé durant ces années d'études, ainsi qu'à mon mari pour tout le soutien, l'humeur original et l'amour infini qui m'ont permis de tenir le coup jusqu'au bout. Enfin, un merci très spécial à mon fils Alexandar qui a été le bébé le plus gentil et mignon au monde, qui n'a jamais été malade et qui a laissé sa maman dormir tranquille pour que je puisse rédiger ce manuscrit à l'aise et finir les dernières corrections rapidement pour la reproduction finale.

Je dédicace cette thèse à mes deux Alexandars - le Petit et le Grand !

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....1

CHAPITRE I.....5

I-1. INTRODUCTION. PROBLEMATIQUE.....7

I-2. RESEAUX DE TRANSPORT DE TELECOMMUNICATIONS.....8

 I-2.1. Système général.....8

 I-2.2. Effet Kerr optique.....9

I-3. OPTIQUE NON LINEAIRE D'ORDRES 2 ET 3.....9

 I-3.1. Ondes électromagnétiques.....9

 I-3.2. Equation d'onde en optique non linéaire.....10

 I-3.3. Polarisation microscopique.....11

 I-3.4. Milieux non-linéaires, milieux Kerr.....12

I-4. MATERIAUX ACTIFS POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE ET PLUS
PRECISEMENT POUR L'APPLICATION DANS DES DISPOSITIFS « OPTO-
OPTIQUES ».....13

 I-4.1. Polymères conjugués.....14

 I-4.1.1. Facteur influençant la susceptibilité χ14

 I-4.1.2. Exemples des matériaux à χ^3 élevée.....15

 I-4.2. Choix des matériaux actifs dans cette étude.....16

I-5. SILICIUM POREUX COMME MATERIAU DE BASE DANS LA FONCTION DE
TRANSMISSION POUR LE « TOUT OPTIQUE ».....16

 I-5.1. Propriétés optiques du silicium poreux.....17

 I-5.1.1. L'indice de réfraction (n) du silicium poreux.....17

 I-5.1.2. Transmission optique.....18

 I-5.1.3. Rigidité mécanique.....18

 I-5.2. Guides d'onde.....18

 I-5.3. Exemple de guide d'onde de silicium poreux.....19

 I-5.4. Elaboration du silicium poreux.....19

 I-5.4.1. Silicium monocristallin.....20

 I-5.4.1.1. Types du silicium monocristallin.....20

 I-5.4.1.2. Dissolution électrochimique du silicium monocristallin.....20

I-5.4.2. Silicium poreux.....	21
<i>I-5.4.2.1. Historique</i>	21
<i>I-5.4.2.2. Classification du silicium poreux (Si-poreux)</i>	21
<i>I-5.4.2.3. Différentes méthodes pour la fabrication du silicium poreux</i>	21
<i>I-5.4.2.4. Le Régime de formation</i>	22
<i>I-5.4.2.5. Réactions mises en jeu</i>	26
<i>I-5.4.2.6. Morphologie du Silicium poreux</i>	28
<i>I-5.4.2.7. Couches minces de silicium poreux</i>	30
I-6. MODIFICATION CHIMIQUES DE LA SURFACE DU SILICIUM POREUX PAR GREFFAGE D'ORGANOSILANES	33
I-6.1. Surface du silicium poreux	33
I-6.1.1. Groupements chimiques présents en surface	33
I-6.1.2. Réactivité de surface	34
I-6.2. Les organosilanes	35
I-6.2.1. Définition d'un organosilane	35
I-6.2.2. Réactivité chimique d'un organosilane	35
I-6.3. Modification chimique de la surface du silicium poreux par greffage d'organosilanes	36
I-6.3.1. Mécanisme de greffage d'organosilanes sur le silicium poreux.....	36
<i>I-6.3.1.1. Mécanisme classique</i>	36
I-6.3.2. Paramètres influencent le greffage d'organosilanes	37
<i>I-6.3.2.1. Temps de réaction et influence de la température</i>	37
<i>I-6.3.2.2. Concentration et solubilité de l'organosilane en solution</i>	37
I-6.4. Applications du silicium poreux greffé	38
CONCLUSION DU CHAPITRE	39
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	40
CHAPITRE II	45
II-1. DETAILS EXPERIMENTAUX	47
II-1.1. Introduction	47
II-1.2. Fabrication du silicium poreux.....	47
II-1.2.1. Le substrat	47
II-1.2.2. Montage du dispositif électrochimique d'anodisation	48
II-1.2.3. Conditions électrochimiques	49

<i>II-1.2.3.1. Electrolyte</i>	49
<i>II-1.2.3.2. Potentiel</i>	50
<i>II-1.2.3.3. Illumination</i>	51
II-1.2.4. Temps de réaction	52
II-1.2.5. Agitation	53
II-1.2.6. Traitement avant et après formation de la couche poreuse	53
II-1.2.7. Fabrication de couches de Si-poreux de type <i>p</i> et <i>n</i> à différentes épaisseurs.....	54
II-2. CARACTERISATION DE LA SURFACE DES COUCHES POREUSES DU SILICIUM.....	55
II-2.1. Microscopie électronique à balayage	55
II-2.1.1. Résultats de la mesure	55
II-2.1.2. Traitement de la surface de silicium poreux	58
<i>II-2.1.2.1. Traitement chimique en solution</i>	60
<i>II-2.1.2.2. Traitement chimique par plasma</i>	61
II-2.1.3. Elaboration des couches poreuses avec une épaisseur plus importante	64
II-2.2. Microscopie électronique à transmission	66
II-2.2.1. Préparation des échantillons	66
II-2.2.2. Morphologie des pores des substrats Si-poreux-p et Si-poreux-n.....	67
II-2.3. Caractérisation par spectroscopie d'absorption Infra-rouge à transformée de Fourier en mode ATR	69
II-2.4. Mesure de la surface spécifique et de la distribution de la taille des pores.....	73
II-2.4.1. Principe.....	73
II-2.4.2. Mesures	74
CONCLUSION DU CHAPITRE	79
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	80
CHAPITRE III	81
III-1. INTRODUCTION.....	83
III-2. MODIFICATION ET CARACTERISATION DES PROPRIETES DE LA SURFACE DE SILICIUM POREUX	85
III-2.1. Oxydation de la surface du silicium poreux	85
III-2.1.1. Traitement chimique	85
<i>III-2.1.1.1. Méthode RCA sur des surfaces planes</i>	85
<i>III-2.1.1.2. Solution piranha</i>	85

III-2.1.2. Traitement thermique	86
III-2.2. Caractérisation de la surface du Si-poreux oxydé.....	87
III-2.2.1. Spectroscopie d'absorption Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	87
III-2.2.2. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	90
III-2.2.3. Conclusion partielle	91
III-3. MODIFICATION DES PROPRIETES DE SURFACE DE Si-POREUX PAR GREFFAGE D'ORGANOSILANES	91
III-3.1. Caractéristiques physico-chimiques des précurseurs, hydrolyse, caractérisation, réactions possibles à la surface du Si-poreux.....	91
III-3.1.1. Présentation des réactifs pour le greffage de la surface de Si-poreux	91
III-3.1.2. Hydrolyse des précurseurs	92
<i>III-3.1.2.1. Procédure d'hydrolyse</i>	<i>93</i>
<i>III-3.1.2.2. Caractérisation des précurseurs hydrolysés par spectroscopie d'absorption IRTF</i>	<i>94</i>
III-3.1.3. Réactions possibles suite au greffage de la surface de Si-poreux avec les précurseurs	97
III-3.1.4. Mode opératoire de greffage des silanes sur le silicium poreux	99
III-3.2. Greffage de Trichloro (1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl) silane (RSiCl ₃) sur des substrats de Si-poreux-p-10/500.....	100
III-3.2.1. Evaluation de la méthode d'oxydation par greffage de RSiCl ₃ sur les substrats oxydés.....	100
III-3.2.2. Caractérisation	101
<i>III-3.2.2.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IRTF)</i>	<i>101</i>
<i>III-3.2.2.2. Etude par analyse élémentaire EDX</i>	<i>103</i>
<i>III-3.2.2.3. Morphologie par (MEB)</i>	<i>105</i>
<i>III-3.2.2.4. Conclusion partielle</i>	<i>106</i>
III-3.2.3. Optimisation des conditions de greffage.....	106
<i>III-3.2.3.1. Caractérisations physico-chimiques</i>	<i>107</i>
<i>III-3.2.3.2. Conclusion partielle</i>	<i>112</i>
III-3.2.4. Greffage en fonction de l'épaisseur de la couche poreuse.....	113
<i>III-3.2.4.1. Données expérimentales</i>	<i>113</i>
III-3.3. Greffage de (3-Aminopropyl)-triéthoxysilane (APTES) sur du Si-poreux-p-10/500, préalablement oxydé par piranha.	114
III-3.3.1. Données expérimentales	114

III-3.3.2. Greffage en fonction de l'épaisseur de la couche poreuse.....	114
III-3.4. Greffage du (3-Aminopropyl)-triméthoxysilane (APTMS) sur du Si-poreux-p-10/500, préalablement oxydé par piranha.....	115
III-3.4.1. Greffage en fonction de l'épaisseur de la couche poreuse.....	116
III-3.5. Caractérisation de surfaces modifiées par les réactifs RSiCl_3 , APTES et APTMS.....	116
III-3.5.1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) en mode ATR ...	116
III-3.5.2. Etude par analyse élémentaire EDX	120
III-3.5.3. Etude par microscopie électronique à balayage (MEB).....	125
III-3.5.4. Etude par XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy).....	130
CONCLUSION DU CHAPITRE	133
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	135
CHAPITRE IV	137
IV-1. INTRODUCTION.....	139
IV-2. REMPLISSAGE DES MATRICES POREUSES PAR DES SYSTEMES CONJUGUES OU NON.....	141
IV-2.1. Synthèse du polymère par voie électrochimique.....	141
IV-2.2. Modes de remplissage de la matrice poreuse	142
IV-2.2.1. Remplissage par électrochimie (incorporation et polymérisation simultanée)..	143
<i>IV-2.2.1.1. Principe de la méthode d'incorporation et polymérisation simultanée ...</i>	143
<i>IV-2.2.1.2. Protocole de remplissage.....</i>	144
IV-2.2.2. Remplissage en température (incorporation puis polymérisation)	145
<i>IV-2.2.2.1. Principe de la méthode en température</i>	145
<i>IV-2.2.2.2. Protocole de remplissage.....</i>	146
IV-2.3. Monomères utilisés et leurs caractéristiques	146
IV-2.3.1. Monomères et leurs formules développées.....	146
<i>IV-2.3.1.1. Monomère 3'-acide acétique -2,2'-5',2'' ter thiophène – (3TAA)</i>	147
<i>IV-2.3.1.2. Assemblage du 3TAA avec des dérivés pyridines</i>	147
IV-2.3.2. Analyse thermique par DSC des monomères	149
IV-2.4. Remplissage des matrices du silicium poreux par le monomère 3TAA et ces complexes.....	151
IV-2.4.1. Types des matrices de silicium poreux utilisées lors du remplissage.....	151
IV-2.5. Etude du remplissage par analyse élémentaire EDX.....	151

IV-2.5.1. Principe de la mesure	151
IV-2.5.2. Résultats de remplissage des matrices poreuses avec le complexe (3TAA) x-TMBipy, x=1	152
IV-2.5.2. Résultats de remplissage des matrices poreuses avec le complexe (3TAA) x-Bipy, x=1	154
IV-2.5.4. Résultat de remplissage des matrices poreuses avec le complexe (3TAA) _x -Bipy, x=2.....	156
IV-2.5.5. Résultat de remplissage des matrices poreuses par le monomère 3TAA	157
IV-3. POLYMERISATION DU 3TAA DANS LE COMPOSITE Si-POREUX-n-40/85 µm, CARACTERISATIONS PHYSICOCHIMIQUES ET ETUDES DES PROPRIETES OPTIQUES.	159
IV-3.1. Caractéristique du polymère déposé sur un substrat d'ITO (Indium Tin Oxyde). 159	
IV-3.1.1. Dépôts de Poly (3TAA) sur ITO.....	159
IV-3.1.1.1. L'acétonitrile comme solvant pour le dépôt de Poly3TAA sur ITO	160
IV-3.1.1.2. Les liquides ioniques comme solvant pour le dépôt de P3TAA sur ITO...163	
IV-3.1.2. Contrôle de l'absorption optique du polymère	164
IV-3.2. Polymérisation « in situ » du 3TAA dans les pores de Si-poreux-n - 40/85µm....	165
IV-3.2.1. Electrochimie	165
IV-3.2.2. Contrôle de la polymérisation par spectroscopies vibrationnelles.....	166
IV-3.2.2.1. Spectroscopie Infra Rouge.....	166
IV-3.2.2.2. Spectroscopie Raman.....	171
IV-3.2.2.3. Etude par XPS.....	172
IV-3.2.3. Caractérisation de l'orientation des molécules actives dans les pores par IRTF en lumière polarisée.	174
IV-3.2.4. Contrôle de l'indice de réfraction (n)	177
IV-3.2.5. Caractérisation optique non-linéaire	180
IV-3.2.5.1. Préparation de l'échantillon pour les mesures optiques	181
IV-3.2.5.2. Mesures en optique non linéaire.....	181
CONCLUSION DU CHAPITRE	183
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	184
CONCLUSION GENERALE	187
ANNEXES.....	191

INTRODUCTION GENERALE

Depuis une dizaine d'années on observe un changement important dans la technologie des réseaux de télécommunications et un développement considérable de l'optoélectronique. Le débit croissant de transport de l'information a amené à réfléchir à un autre mode d'amplification où de régénération du signal pour la prochaine génération de composants qui devront opérer à grande vitesse. Cela doit éliminer la conversion du signal optique en signal électrique et l'étape inverse. Pour des raisons de consommation électrique une telle transformation n'est plus envisageable. La solution semble être basée sur des nouveaux dispositifs "tout-optique".

Dans ce contexte, l'équipe de Physique des Matériaux et Nanostructures à IMN a développé une nouvelle recherche qui avait pour objectif d'étudier et d'élaborer de nouveaux matériaux nanocomposites polymères organiques-matériaux inorganiques (Si-poreux ou silice) cumulant à la fois des potentialités pour la transmission optique, la régénération, l'amplification ou la conversion du signal optique. Ces nanocomposites sont potentiellement intéressants comme matériaux de base de composants utilisés dans le traitement du signal optique, comme nous venons de le dire.

La recherche, développée à Nantes en collaboration avec plusieurs laboratoires, s'est concrétisée tout d'abord dans le cadre d'un contrat interrégional Bretagne-Pays de la Loire (Thèse de N. Errien). Le travail s'est poursuivi ensuite, en élargissant les collaborations dans d'autres cadres contractuels, mais toujours en utilisant une matrice de silicium poreux (Si-poreux) dont les pores étaient remplis avec un matériau organique optiquement actif.

Cette démarche fait aussi l'objet de ma thèse – en cotutelle entre l'Université de Technologie Chimique et de Métallurgie de Sofia et l'Université de Nantes - en collaboration avec le Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Interfaces (LPPI), de l'Université de Cergy Pontoise, l'UMR FOTON de l'ENSSAT de Lannion et de l'UMR 5209I de l'Université de Bourgogne.

Dans le travail de thèse de N. Errien, le silicium poreux était obtenu en couche mince (5 et 10 μm) à partir d'un substrat de silicium monocristallin dopé p . Ce substrat conférait une bonne résistance mécanique à l'ensemble, mais malheureusement empêchait toute mesure optique par transmission à la longueur d'onde des télécommunications (1,3 – 1,5 μm) du fait de sa forte absorption optique à ces longueur d'onde.

Ma recherche a consisté à développer des nanocomposites avec une matrice poreuse épaisse (100 μm et au-delà) à partir de silicium monocristallin dopé soit p , soit n , de façon à

faire varier la morphologie de la couche poreuse et à diminuer au maximum l'épaisseur du silicium monocristallin servant de support. Dans cette configuration on pouvait espérer mesurer le nanocomposite que l'on souhaitait obtenir en transmission.

Le travail précédent a montré qu'il était possible d'obtenir un remplissage correct de la couche mince de silicium poreux par des poly (diacétyléniques), et des polymères thiophéniques. Si une orientation préférentielle des chaînes polymères a bien été constatée avec le premier type de polymère qui donne des monocristaux, aucune orientation susceptible d'exalter le signal optique n'a été observé dans le cas des polythiophéniques qui sont amorphes.

Notre travail a consisté à reprendre ce point avec des monomères pouvant s'auto organiser dans les pores. Nous avons choisi un monomère capable d'établir des liaisons hydrogène avec les parois des pores ou avec des petites molécules conduisant ainsi à des complexes qui peuvent cristalliser au sein de la matrice. Cette démarche devrait nous conduire à l'obtention d'une orientation préférentielle des chaînes polymères dans le nanocomposite.

Le manuscrit de thèse va être organisé de la façon suivante :

- Dans le chapitre I nous présenterons la problématique des réseaux de télécommunications du futur avec la nécessité d'un traitement « tout-optique » du signal. Comme nous l'avons mentionné précédemment il est nécessaire d'avoir de nouveaux matériaux présentant des propriétés optiques non linéaires importantes, comme l'effet Kerr optique. Nous développerons le cas des polymères conjugués qui seront associés à une matrice de silicium poreux, éventuellement modifié chimiquement à la surface pour constituer des matériaux nanocomposites.
- Le chapitre II traitera de l'élaboration en couche épaisse du silicium poreux à partir de silicium monocristallin dopé soit p , soit n . Les caractérisations morphologiques et physico-chimiques seront également présentées dans ce chapitre, montrant l'évolution de la chimie de surface à l'air.
- Pour bien maîtriser la chimie de surface du silicium poreux nous avons été amené à oxyder, puis à greffer des silanes fonctionnalisés, sur cette surface. Les résultats obtenus, sur les différents types de matrices poreuses, en fonction de l'épaisseur, sont présentés dans le chapitre III. Les caractérisations morphologiques et physico-chimiques seront présentées de même que les potentialités de ces matrices vis-à-vis d'un remplissage par les polymères conjugués.

- Enfin le dernier chapitre sera consacré à l'élaboration d'un nanocomposite constitué d'une matrice de silicium poreux de différentes épaisseurs et de poly (3'-acide acétique -2,2'-5',2" ter thiophène) – Poly (3TAA), et ses complexes par liaisons hydrogène avec des bipyridines obtenu par électrochimie. Certains échantillons choisis ont été caractérisés de façon plus approfondie. Parmi ceux-ci des mesures d'indice de réfraction, de l'orientation moléculaire et de l'indice non linéaire du troisième ordre ont été tentées avec un succès limité.

CHAPITRE I

ASPECTS BIBLIOGRAPHIQUES

I-1. INTRODUCTION. PROBLEMATIQUE

Dans les réseaux de télécommunication l'information est transmise sous forme de lumière dans une fibre de silice (fibre optique) (à une longueur d'onde dans le Proche Infra-Rouge). La perte d'intensité du signal optique lors de sa transmission nécessite des relais électroniques pour réamplifier le signal. Les répéteurs-régénérateurs optoélectroniques actuels limitent la capacité de transmission et leur coût ne cesse d'augmenter avec l'accroissement du débit. La solution serait de prévoir des composants du traitement de l'information en mode « tout optique » ultrarapide.

La nouvelle génération du transport du signal optique se faisant par la fibre optique monomode et se régénérant par le répéteur-régénérateur opto-optique donnera naissance au traitement du signal dit « tout optique ».

Des capacités qui se mesureront en milliers de milliards de bits d'information par seconde (térabits par seconde ou Tbit/s), puis en millions de milliards de bits par seconde (petabits par seconde ou Pbit/s).

C'est pourquoi il est essentiel de réaliser de nouveaux matériaux qui seront à la base de nouveaux composants opto-optique pour la réalisation des répéteurs-régénérateurs opto-optique.

L'enjeu scientifique à présent porte sur l'élaboration des dispositifs dits « opto-optique » qui cumulent à la fois les propriétés de la silice des fibres optiques (fonction de transmission) et celles d'un matériau optiquement actif (fonction d'amplification, de régénération, de conversion du signal), pour le traitement du signal de télécommunication « tout-optique ».

Dans ce contexte ce chapitre inclut des notions générales qui caractérisent le réseau du transport d'information actuel et sa façon d'amplification. Différentes classes de matériaux extensivement étudiés, vont être ensuite présentées, pour le développement des dispositifs pour la future génération du réseau de télécommunication « tout-optique ». D'où l'intérêt des matériaux organiques conjugués avec des propriétés optique non linéaires et des matériaux minéraux tel que le silicium poreux.

Enfin un état de l'art va détailler les matériaux organiques déjà utilisés dans ce type de dispositifs, et ceux qui feront l'objet de cette étude.

Une attention particulière va être apportée au matériau principal pour l'élaboration des nanocomposites, pour le traitement du signal « tout-optique », le silicium poreux.

I-2. RESEAUX DE TRANSPORT DE TELECOMMUNICATIONS [1]

I-2.1. Système général

Une liaison de télécommunications comporte trois éléments principaux : un émetteur qui prend l'information et la convertit en signal électrique, optique ou radioélectrique, un média de transmission, pouvant être une ligne de transmission, une fibre optique ou l'espace radioélectrique, qui relie émetteur et récepteur et un récepteur qui reçoit le signal et le convertit en information utilisable. Le schéma d'un tel réseau de télécommunication optique est montré ci-dessous (figure I-1) :

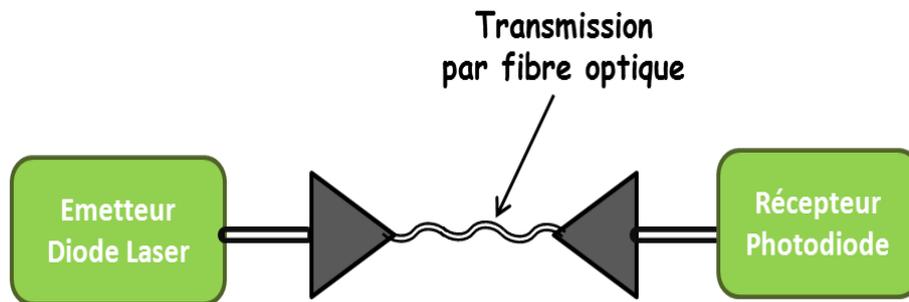


Figure I-1: Schéma d'un réseau de télécommunications

Dans les premiers systèmes à fibres optiques, les signaux optiques devaient être souvent régénérés ou amplifiés électroniquement car la puissance du signal s'affaiblit avec la distance parcourue. Actuellement, l'optique est utilisée dans toutes les transmissions hauts-débits des réseaux de télécommunications (fenêtre de transmission 1,3-1,5 μm) et, aussi bien pour les transmissions sous-marines que terrestres. Grâce à la grande capacité de transmission disponible dans la fibre avec la technique de multiplexage en longueur d'onde (WDM : Wavelength Division Multiplexing), de grandes capacités peuvent être transmises dans une seule fibre (800Gbit/s dans les systèmes de recherche et 10Tbit/s pour les records en laboratoires de recherche). De plus, l'amplificateur optique (EDFA : Erbium Fiber Amplifier) permet d'allonger les distances de transmission. Cependant, les nœuds de routage restent essentiellement électroniques.

Les systèmes d'amplification, de régénération et de commutation du signal optique ont besoin d'utiliser une nouvelle génération de matériaux qui possèdent des propriétés optiques non linéaires, comme l'effet Kerr optique.

I-2.2. Effet Kerr optique

Cette propriété des matériaux se traduit par une variation de leur indice de réfraction en fonction de l'intensité du faisceau lumineux. La lumière se réfracte au moment de sa propagation dans des matériaux transparents avec des indices de réfractons variables. Cet effet est utilisé pour éviter la dispersion chromatique lors de la transmission de la lumière. Elle va être préservée tout au long de son parcours, évitant ainsi la détérioration de l'information.

Lorsqu'un milieu matériel est mis en présence d'un champ électrique \vec{E} il est susceptible de modifier ce champ en créant une polarisation \vec{P} . Cette réponse du matériau peut dépendre du champ de différentes façons. L'optique non linéaire regroupe l'ensemble des phénomènes optiques présentant une réponse non linéaire par rapport à ce champ électrique.

I-3. OPTIQUE NON LINEAIRE D'ORDRES 2 ET 3

I-3.1. Ondes électromagnétiques

Les ondes lumineuses sont des ondes électromagnétiques. Dans le vide, une telle onde est classiquement représentée par un couple de champs de vecteurs : le champ électrique \vec{E} (exprimé en $V.m^{-1}$) et le champ magnétique \vec{H} (exprimé en $A.m^{-1}$). Ces deux champs ne sont pas indépendants, leur relation faisant notamment intervenir les caractéristiques du milieu de propagation. La direction définie par le champ électrique s'appelle la direction de polarisation de l'onde électromagnétique. Lorsqu'une onde électromagnétique se propage dans un milieu matériel homogène, les champs lumineux ont pour effets possibles d'induire dans la matière une polarisation \vec{P} , une aimantation \vec{M} et une densité de courant \vec{J} [2]. Dans ce travail, les matériaux sont considérés comme non magnétiques, c'est-à-dire sans aimantation induite, et sont tous des diélectriques pour lesquels la densité de courant induite est nulle. Le seul effet est finalement de nature électrique et se traduit par l'apparition d'une polarisation du matériau sous l'effet du champ électrique de l'onde. Ce nouveau champ de polarisation \vec{P} est localisé dans le milieu diélectrique et peut avoir plusieurs origines dont les principales sont les suivantes :

- la polarisation électronique traduit la modification de la répartition des charges internes à chaque atome, sous l'effet du champ électrique, les barycentres des charges positives du noyau et négatives du nuage électronique se dissocient,

donnant naissance à un moment dipolaire induit. Cet effet est extrêmement rapide.

- la polarisation ionique correspond, sous l'effet du champ électrique, au déplacement des ions au sein de l'édifice auquel ils appartiennent,
- la polarisation d'orientation apparaît lorsque le milieu comporte des entités polaires dont le moment dipolaire est susceptible d'être réorienté sous l'action du champ électrique. Ce processus est relativement lent.

Dans certains milieux ordonnés, certaines propriétés optiques fondamentales ne sont plus les mêmes dans toutes les directions de l'espace. Ces milieux sont alors désignés comme optiquement anisotropes. Pour ces matériaux, les tenseurs de susceptibilité électrique linéaire, de permittivité diélectrique relative et d'indice de réfraction ne peuvent pas s'écrire sous forme scalaire, comme c'est le cas pour les matériaux optiquement isotropes. On parle alors des matériaux non linéaires. En présence d'une onde électromagnétique du domaine de l'optique (longueur d'onde de l'ordre de 1000 nm), beaucoup de matériaux sont transparents et certains d'entre eux non linéaires. C'est qu'ils ont la possibilité de modifier la fréquence de l'onde ou de faire interagir deux ondes par l'intermédiaire du matériau.

I-3.2. Equation d'onde en optique non linéaire

La lumière ou plus généralement l'onde électromagnétique se propagent dans un milieu matériel est décrite par les équations de Maxwell.

Dans le cas où les milieux étudiés sont sans charge et électriquement neutre, ρ et \vec{J} (les charges libres et le courant libre dans le matériau) sont nulles elles se réduisent à :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \quad (1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (4)$$

Ces équations sont complétées par les équations de constitution sous la forme :

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \text{ et } \vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad (5)$$

où \vec{D} , \vec{P} et \vec{M} désignent respectivement l'induction électrique, les polarisations électrique et magnétique.

Les milieux étudiés étant des diélectriques non magnétiques, \vec{M} est nul. On a alors $\vec{B} = \vec{H}$.

On peut alors en déduire la relation suivante :

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} = 0 \quad (6)$$

En remplaçant le vecteur de l'induction électrique \vec{D} par son expression, nous obtenons l'équation d'onde en optique non linéaire [3]:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (7)$$

I-3.3. Polarisation microscopique

Les susceptibilités $\chi_{ijk}^{<n>}$, définies de manière macroscopique comme étant la réponse d'un milieu à un signal optique, peuvent être reliées aux paramètres moléculaires du milieu comme les niveaux d'énergie ou les moments dipolaires. Dans le cas d'un système conjugué de N entités identiques soumises à l'excitation d'une irradiation optique et dans l'hypothèse où l'interaction entre chaque entité et la lumière est indépendante de l'interaction des autres (on néglige les interactions entre les dipôles induits), le système est considéré comme homogène et à réponse locale. A l'application des grandeurs microscopiques, le vecteur de la polarisation électrique non linéaire dans la fonction du champ électrique externe appliqué devient :

$$\vec{P} = N(\alpha^* \vec{E}_{loc} + \beta^* \vec{E}_{loc}^2 + \gamma^* \vec{E}_{loc}^3 + \dots) \quad (8)$$

où N désigne la densité volumique des particules (nombre de particules par unité de volume), \vec{E}_{loc} le champ électrique local, α^* la polarisabilité linéaire, β^* l'hyperpolarisabilité optique du second ordre et γ^* l'hyperpolarisabilité optique du troisième ordre (rencontré souvent sous terme γ). Ces facteurs ont le même sens que $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$.

I-3.4. Milieux non-linéaires, milieux Kerr

Lorsque l'on parle d' « Optique non linéaire », la propriété de non-linéarité concerne le milieu traversé par la lumière, et non la lumière elle-même.

Aucun phénomène non linéaire ne peut apparaître quand la lumière se propage dans l'espace libre. Lorsque deux faisceaux interagissent dans un milieu optique, c'est qu'un faisceau explore le milieu alors qu'il est modifié par l'autre : la lumière interagit avec la lumière par l'intermédiaire du milieu.

Pour décrire un milieu non-linéaire, on se place dans l'hypothèse où les non-linéarités restent faibles, et la densité de polarisation \vec{P} est développée selon le champ électrique \vec{E} :

$$P = \epsilon_0 \left(\chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} \cdot \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \cdot \vec{E}^3 + \dots \right) \quad (9)$$

Dans cette expression, le premier terme $\chi^{(1)}$, présente la susceptibilité linéaire et domine pour les faibles champs électriques. Il est directement lié à la constante diélectrique du milieu ϵ par la relation :

$$\epsilon = 1 + \chi^{(1)} \quad (10)$$

$\chi^{(2)}$ est la susceptibilité non-linéaire du deuxième ordre. Pour que ce terme ne soit pas nul, l'existence d'un dipôle résultant permanent dans le matériau s'avère nécessaire. Cela implique que seuls les systèmes non centrosymétriques peuvent avoir un coefficient $\chi^{(2)}$ non nul.

$\chi^{(3)}$ la susceptibilité non linéaire d'ordre trois. Ce terme existe dans tous les matériaux. Il n'y a aucune condition de symétrie pour qu'il puisse être présent. C'est grâce à ce coefficient qu'il est possible de modifier l'indice du matériau en fonction de l'intensité d'un faisceau. Cet effet est appelé effet Kerr optique.

L'effet Kerr optique a deux implications importantes [4]. Lorsque l'onde optique imposée dans le milieu est une onde plane progressive, l'indice de réfraction s'écrit :

$$n = n_0 + n_2 I, \quad \text{avec} \quad n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{\epsilon_0 n^2} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \quad (11)$$

où I est l'intensité (W/m^2) de l'onde progressive de laquelle dépend la valeur de l'indice. La vitesse de phase de cette onde est donnée par :

$$\frac{c}{n(I)} = \frac{c}{n + n_2 I} \quad (12)$$

Elle dépend donc de l'intensité de l'onde électromagnétique.

Le déphasage ϕ de l'onde optique entre deux plans d'onde distants de L , vaut alors

$$\varphi = \frac{\omega}{c} n(I)L, \text{ soit :} \quad (13)$$

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda_0} nL + \frac{2\pi n_2 L}{\lambda_0} I, \quad (14)$$

φ est ainsi modifié d'une quantité proportionnelle à l'intensité de l'onde. Ce phénomène est appelé *auto-modulation* de phase.

Un autre phénomène intéressant associé à l'effet Kerr optique est l'*auto-focalisation* d'un faisceau se propageant dans un milieu non-linéaire d'ordre trois. Si une onde optique intense est transmise au travers d'une mince tranche d'un milieu Kerr, elle en sort focalisée.

Lorsqu'un faisceau lumineux intense se propage sur une grande épaisseur d'un milieu Kerr, le profil d'indice de réfraction créé vaut $n(x) = n + n_2 I(x)$. Ainsi, le milieu agit sur l'onde progressive comme *un guide d'onde* à gradient d'indice, guide formé par l'onde elle-même. Si l'intensité lumineuse du faisceau $I(x)$ possède la même distribution spatiale suivant x que l'un des modes de propagation du guide auto-formé, alors l'onde lumineuse se propage dans le milieu sans changement de son profil spatial d'intensité. Une telle onde auto-guidée est appelé *un soliton spatial*.

I-4. MATERIAUX ACTIFS POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE ET PLUS PRECISEMENT POUR L'APPLICATION DANS DES DISPOSITIFS « OPTO-OPTIQUES »

Les matériaux pour l'optique non-linéaire sont de natures très différentes. Les semiconducteurs organiques sont parmi les plus étudiés. Leurs propriétés sont différentes selon qu'ils soient sous forme massive, structurée ou nanocristalline. Les cristaux photoréfractifs inorganiques restent la référence pour les matériaux non-linéaires fonctionnant à faible illumination. Les matériaux organiques (polymères, verres ou cristaux liquides) occupent cependant une place croissante en raison de leur faible coût potentiel et des possibilités d'ingénierie qu'ils offrent. L'étude de molécules organiques et de polymères pour les effets du second et du troisième ordres contribue à des applications futures pour la propagation guidée et permettent d'imaginer l'opération tout optique de dispositifs, en particulier dans le domaine des télécommunications et du traitement du signal optique [5]. Par la suite nous allons nous intéresser à ce type des matériaux en présentant plus particulièrement les polymères conjugués.

I-4.1. Polymères conjugués

Vers la fin des années 1970 en 1977 A.J. Heeger, A.G. Mac Diarmid et H. Shirakawa, ont montré l'évidence de la propriété de conduction du premier polymère organique conducteur c'est le polyacétylène [6], qu'après certaines modifications, un polymère peut devenir conducteur de l'électricité. Pour ce faire, le polymère doit être conjugué, c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples, de plus il doit être dopé ce qui consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à en ajouter (par réduction). Ces « trous » ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer le long de la chaîne polymère qui devient ainsi conductrice d'électricité. Par la suite, les recherches ont porté sur la découverte de nouvelles familles de polymères conducteurs organiques tels que les polyacétylènes, les polypyrroles, les polythiophènes, les polyanilines et les poly (vinylène-phénylène).

Les résultats tant expérimentaux que théoriques montrent ainsi que les polymères conjugués, avec de nombreux électrons π , présentent une large susceptibilité non linéaire du troisième ordre. Ces polymères, à fort $\chi^{(3)}$, supportent un système de densité de charge délocalisé. Plus communément, ils sont représentés par des chaînes qui comportent des électrons π conjugués dont les orbitales $2p_z$, entre sites adjacents, se recouvrent suffisamment pour former une bande d'énergie. Il est à noter que bien que la plupart de ces polymères conjugués sont conducteurs, une fois dopée, Ce n'est pas un pré requis pour une forte susceptibilité non linéaire. Ces deux phénomènes, cependant, coexistent.

I-4.1.1. Facteur influençant la susceptibilité χ .

Une grande longueur de conjugaison π , favorise des propriétés optiques non linéaires élevées. L'indice de réfraction n_2 (appelé encore coefficient Kerr) de polymères à forte longueur de conjugaison est reliée à leur χ^3 par [9] :

$$n_2(\text{cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}) = \frac{12\pi^2}{n_0^2 c} 10\chi^{(3)}(\text{esu}) \quad (15)$$

$$n_2 = \frac{0.0359}{n_0^2} \chi^{(3)}(\text{esu}) \quad (16)$$

Plus grande est la valeur de n_2 , dans les polymères conjugués plus ces matériaux posséderont un avantage pour le développement des dispositifs « opto-optiques ».

De plus ces matériaux possèdent un temps de réponse ultra-rapide, ils sont transparents dans le proche infra-rouge (les longueurs d'onde de télécommunication) à l'état cristallin et ont une grande stabilité environnementale.

Tout cela en fait de bons candidats pour l'élaboration des dispositifs pour le traitement du signal « tout optique ». L'avantage de ces matériaux, est que c'est la délocalisation des électrons π qui est en jeu, ce qui induit une vitesse de commutation très rapide (de l'ordre de la centaine de femtosecondes). Ceci est très prometteur pour le traitement du signal tout optique à haut débit.

I-4.1.2. Exemples des matériaux à χ^3 élevée

Dans le tableau I-1, ci-dessous sont rapportés quelques exemples de matériaux à χ^3 élevée ainsi que les valeurs du coefficient Kerr à une longueur d'onde de télécommunication (1300-1550 nm). Les premiers trois sont des semiconducteurs et les suivants sont des matériaux organiques. Les valeurs de n_2 pour les matériaux mentionnés sont différentes et cette différence est négligeable, ce qui compte est la valeur de l'ensemble $n_2 I$ (voir équation 11 dans ce chapitre). Il suffit que $n_2 I$ soit égale à 10^{-2} , cette valeur est largement suffisante pour que le faisceau lumineux se propage à la longueur d'onde d'interaction.

Matériau	Longueur d'onde λ (nm)	$n_2 \times 10^{-16}$ (cm ² . W ⁻¹)	Ref.
SiO ₂ SMF	1550	2.6	[8]
GaAs	1064	-330	[9]
As ₂ S ₃	1550	292	[10]
Poly (3-OctylThiophène)	1540	1470	[11]
Poly (3-HexylThiophène)	1550	2930	[12]
Poly (Méthacrylate de méthyl) fonctionnalisé avec DR1 (Disperse Red1)	1320	-3600	[13]
Poly (Diacétylène)	1500	9000	[14]
Dérivés du Poly(Thiophène)	1500	10 000	[15]
Polyuréthane avec fullerènes C ₆₀	1550	20 000	[16]
Poly (p-Phénylène Vinylène)	1500	20 000	[17]

Tableau I-1 : Données optiques des matériaux actifs.

Dans les matériaux utilisés en optique non linéaire, la susceptibilité non linéaire d'ordre deux vaut de $\sim 10^{-24}$ à 10^{-21} esu (unité électrostatique). Pour les milieux non-linéaires d'ordre trois $\sim 10^{-34}$ à 10^{-29} esu en pratique.

I-4.2. Choix des matériaux actifs dans cette étude

Nous venons de voir que les matériaux organiques π conjugués, grâce à leurs propriétés optiques non linéaires [18], présentent un grand intérêt pour le développement des dispositifs « tout optique ».

Cependant dans la littérature l'intérêt se focalise sur deux grandes familles de matériaux : les polythiophènes et les polyacétylènes. On voit à partir du tableau I-1 qu'ils possèdent effectivement de très bonnes propriétés χ^3 .

Cette étude est basée à sur deux grandes familles de polymères. Nous avons vérifié ce qui était déjà étudié dans la littérature et nous avons voulu expérimenter de nouvelles molécules de ces familles pour l'élaboration des dispositifs pour le traitement du signal « tout optique ». En collaboration avec le laboratoire LPPI-(Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Interfaces), Cergy Pontoise nous avons concentré notre attention sur le 3'-acide acétique -2,2'-5',2" ter thiophène – (3TAA), et ses complexes par liaisons hydrogène avec des bipyridines - complexe (3'-acétique acide-2,2'-5',2" ter thiophène) $_x$ – 4'4' Bipyridine où $x=1$ et 2, [Ass(3TAA) $_x$ – Bipy], et complexe (3'-acétique acide-2,2'-5',2" ter thiophène) $_x$ – 4'4' triméthylènebipyridine où ($x=1$), [Ass(3TAA) $_x$ – TMBipy]. Ces matériaux actifs sont peu étudiés jusqu'à nos jours.

I-5. SILICIUM POREUX COMME MATERIAU DE BASE DANS LA FONCTION DE TRANSMISSION POUR LE « TOUT OPTIQUE »

La réalisation de l'optique guidée via des matériaux peu absorbants et peu coûteux est indispensable. Nous avons mis au profit les propriétés non linéaires d'ordre trois des polymères conjugués comme avantage pour l'obtention d'un guide d'onde optiquement actif (fonction d'amplification).

Le matériau le plus compatible aux propriétés de la silice de la fibre optique (fonction de transmission) est bien le silicium et plus précisément le silicium poreux.

Le silicium poreux possède des propriétés optiques remarquables telles que la photoluminescence [19], l'électroluminescence [20, 21], liées à sa nature poreuse. Nous présentons dans cette partie, certaines propriétés de ce matériau qui le font un bon candidat pour l'élaboration de nanocomposites pour le traitement du signal en mode « tout optique ».

Nous allons citer également quelques exemples de dispositifs à base de Silicium poreux pour le guidage de la lumière et nous allons finir par un état de l'art détaillé sur le silicium poreux lui-même comme matériau de base dans cette étude.

I-5.1. Propriétés optiques du silicium poreux

I-5.1.1. L'indice de réfraction (n) du silicium poreux

Le silicium poreux peut être décrit comme un milieu moyen entre l'air et le silicium [22] dont l'indice varie sur une grande gamme entre celui du silicium et celui de l'air. Le tableau I-2, donne les valeurs n de quelques milieux à la longueur d'onde de nm. L'indice de réfraction varie avec la porosité. Lorsque la porosité augmente il diminue, comme l'illustre la figure I-2, référence PSi. Il est très difficile de calculer avec précision la valeur de l'indice pour les différentes porosités mais pour cela il y a plusieurs modèles élaborés [23, 24]. Si on oxyde le silicium poreux (voir tableau I-2, référence OPSi) il subit alors une diminution de son indice de réfraction qui dépend des conditions d'oxydation et de la porosité initiale [25, 26]. Par contre la silanisation entraîne au contraire une augmentation de l'indice ($n=1.46$). Ceci est dû à la fixation des groupements sur la surface interne des pores remplaçant ainsi en partie l'air.

Milieu	Vide	Air	Eau	Verre	Diamant	Silicium	Si-poreux
Indice de réfraction n	1	1,0003	1,33	1,5 à 1,8	2,42	4,24	1,0003-4,24

Tableau I-2: Valeurs de l'indice de réfraction pour quelques milieux dans l'infra rouge proche.

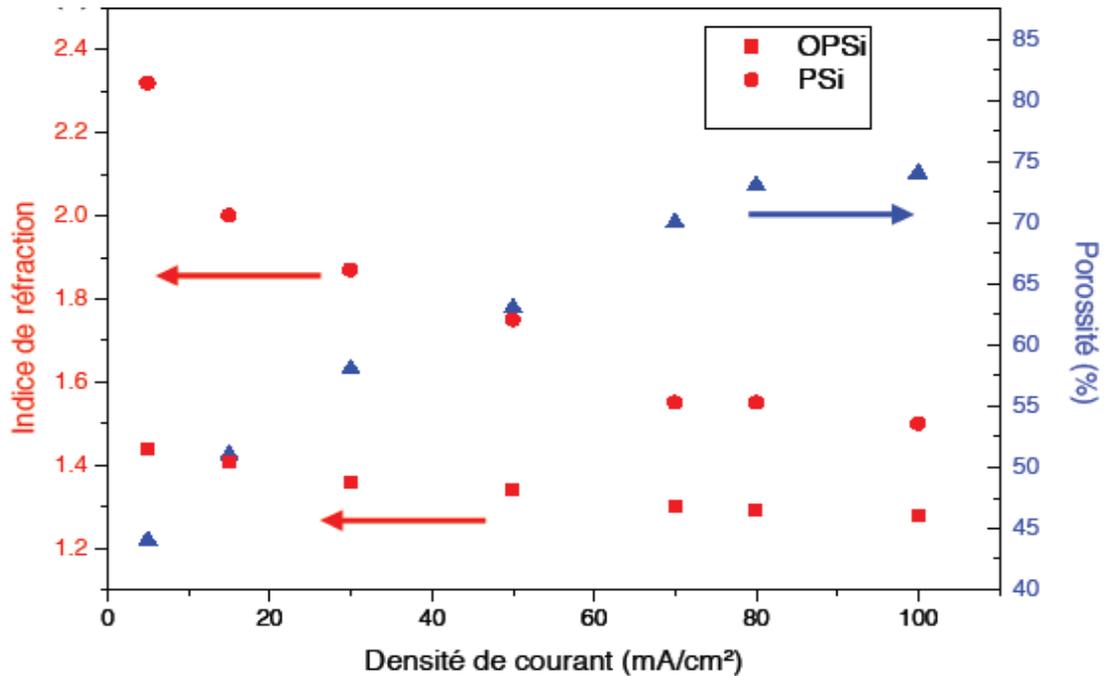


Figure I-2: Variation de l'indice de réfraction en fonction de la porosité pour un substrat de silicium dopé avec 10^{19}cm^{-3} de bore [27].

I-5.1.2. Transmission optique

Le silicium monocristallin absorbe la lumière donc il n'est pas transparent, tandis que le Si-poreux transmet la lumière dans le proche Infra Rouge, ce qui rend le matériau excellent pour la transmission de la lumière dans des dispositifs de télécommunications.

I-5.1.3. Rigidité mécanique

Des études sur le silicium poreux montrent que la structure monocristalline reste conservée après dissolution électrochimique [28], ce qui le rend un matériau avec une bonne rigidité mécanique. Il est à noter aussi que ce substrat est compatible avec la technologie du silicium.

L'ensemble de ces avantages contribuent à ce matériau d'être bon candidat pour la réalisation de guides d'ondes actifs pour le traitement du signal de télécommunication.

I-5.2. Guides d'onde

Les guides d'onde sont formés d'un cœur où la lumière va se propager (indice de réfraction élevé) et de deux couches de confinement (indice de réfraction plus faible), la figure I-3 illustre le principe d'un guide d'onde.

La lumière injectée dans le cœur subit une réflexion à l'interface des couches de confinement n_1 - n_2 et n_2 - n_3 ($n_1 < n_2 > n_3$) sous différents angles. Pour des angles au-dessous d'un angle critique θ_c la lumière ne subira que des réflexions (loi de Descartes).

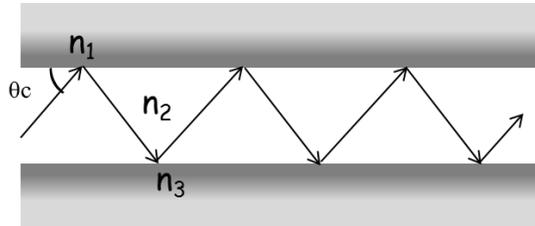


Figure I-3 : Principe d'un guide d'onde.

I-5.3. Exemple de guide d'onde de silicium poreux

Jusqu'à présent ils existent quelques types de guides d'onde à base de Si-poreux tel que :

- Guide d'onde de silicium poreux couche épitaxée – Sur une couche de silicium poreux une autre couche poreuse est déposée par épitaxie, qui jouera le rôle de couche guidant entre le silicium poreux et l'air [29, 30]. Les pertes optiques de ce type de guide sont élevées à cause des défauts dans la couche épitaxée.
- Guides d'onde basés sur des multicouches de Si-poreux [31], une couche de porosité faible encadrée par deux pores de porosité supérieure. Les pertes optiques dans ces guides sont inférieures à 10dB/cm.

Partant du principe d'un guide d'onde présenté dans le paragraphe ci-dessus I-4.2.1, nous avons choisi le silicium poreux qui jouera le rôle d'une couche de confinement. Nous allons remplir les pores de la couche poreuse avec le matériau actif qui va jouer le rôle de la couche guidant. L'ensemble va nous amener à un nanocomposite avec des propriétés d'un guide optiquement actif.

I-5.4. Elaboration du silicium poreux

Cette partie a pour objectif de présenter de manière générale comment on obtient le matériau servant de base du silicium poreux. Après une rapide présentation du silicium cristallin, une première partie traitera de la dissolution électrochimique de ce matériau aboutissant à la formation du silicium poreux. Les parties suivantes seront consacrées à ces

propriétés morphologiques ainsi qu'aux différents aspects expérimentaux intervenant dans la fabrication et la caractérisation des couches de silicium poreux. Nous allons finir en concluant sur le choix du type de silicium poreux utilisé pour l'obtention des nanocomposites qui seront utilisés comme dispositifs du traitement du signal « tout-optique ».

I-5.4.1. Silicium monocristallin

Le silicium, de symbole chimique Si, est un semi-conducteur de la colonne IV du tableau de la classification périodique. Il possède une structure cristalline de type diamant de périodicité 5,43 Å. Sa densité atomique est de $5 \cdot 10^{22}$ atomes/cm³.

Deux méthodes de croissance sont principalement pratiquées : Czochralski et « float zone » [32]. La résistivité des substrats est ajustée lors du titrage du lingot de silicium par la concentration des atomes de bore ou de phosphore produisant ainsi des substrats de type p ou n respectivement.

Ce matériau est utilisé en micro-électronique sous forme de plaquettes circulaires de diamètre et d'épaisseur variables (voir le chapitre II). C'est à partir de ces plaquettes que le silicium poreux est obtenu.

I-5.4.1.1. Types du silicium monocristallin

Dans notre travail, nous allons utiliser deux types du silicium monocristallin: de type dopé-*p* et de type dopé-*n*. Ils sont dégénérés c'est à dire très dopés. Le silicium dopé-*n*, comporte des donneurs et le courant électrique y est porté par des électrons, porteurs négatifs, très majoritaires devant les trous. Dans le cas du cristal dopé-*p*, les électrons sont des porteurs minoritaires et le transport du courant électrique se fait par les trous porteurs majoritaires.

I-5.4.1.2. Dissolution électrochimique du silicium monocristallin

Pour obtenir le silicium poreux nous pratiquons une « dissolution électrochimique ». Pendant la dissolution électrochimique du Si monocristallin dopé-*p*, une illumination n'est pas nécessaire, tandis que chez le dopé-*n* elle est nécessaire. C'est parce qu'il faudra obtenir un état excité où on a un électron dans la bande de conduction et une place vide dans la bande de valence. Cet état s'obtient en illuminant le cristal avec une radiation électromagnétique d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite.

I-5.4.2. Silicium poreux

I-5.4.2.1. Historique

C'est lors d'une étude de l'électropolissage du silicium cristallin en milieu acide fluorhydrique concentré que le silicium poreux fût découvert en 1956 par Uhlirs et Turner [33, 34]. Au contact de la solution, la surface du silicium présente un dépôt plutôt sombre (brun), différent de l'aspect métallique du silicium cristallin après polissage, qu'ils assimilent à une couche d'oxydation particulière. Fuller et Ditzemberg (1956) font la même observation alors qu'ils étudient la réaction de polissage du silicium par une solution d'HF – HNO₃ [35]. Ils analyserent le dépôt sombre et conclurent qu'en réalité, celui-ci forme une couche poreuse. Il faudra ensuite attendre 1981 pour connaître la première utilisation du silicium poreux avec son application en tant qu'isolant électrique par Imai [36]. L'utilisation du silicium poreux comme isolant électrique (Silicon-On-Insulator, SOI) prédomine jusqu'en 1990. Ensuite, Cullis et Canham (1991) [37] ainsi que Lehman et Goësele (1991) [38] découvrent les propriétés de photoluminescence du silicium poreux dues aux modifications du gap d'énergie par rapport à celui du silicium dense. L'intérêt porté aux propriétés physiques du silicium poreux, par Vial et Derrien (1994) [39] entre autres, a permis l'utilisation de ces nouveaux matériaux dans des domaines variés, en tant que matériau photoluminescent (Koshida et al., 1992) [40], couche sacrificielle ou encore couche sensible dans les capteurs de gaz ou les dispositifs photovoltaïques (Ould Abbes et al., 2001) [41].

I-5.4.2.2. Classification du silicium poreux (Si-poreux)

Les recommandations d'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) le silicium poreux se classe en trois types selon la dimension des pores, (tableau I-3) [42].

Type du silicium poreux	Microporeux	Mesoporeux	Macroporeux
Taille des pores (nm)	< 2	2 - 50	>50

Tableau I-3: Classification des types du silicium poreux.

I-5.4.2.3. Différentes méthodes pour la fabrication du silicium poreux

Trois méthodes de fabrication du silicium poreux sont répertoriées: la dissolution chimique ou « stain etching » [43], la structuration de surface par gravure plasma ou « spark etching » [44] et l'anodisation électrochimique [45, 46]. Les deux premières méthodes restent

limitées aux faibles épaisseurs de l'ordre de quelques nanomètres et présentent des inhomogénéités de porosité en fonction de l'épaisseur. L'anodisation électrochimique permet l'obtention de couches épaisses de silicium poreux et l'accès à un large éventail de morphologies. Cette méthode a été utilisée pour ce travail et sa mise en œuvre est décrite par la suite.

I-5.4.2.4. Le Régime de formation

L'électrochimie de formation du silicium poreux dépend de quatre paramètres principaux :

- l'orientation cristallographique, le type et la concentration du dopant du silicium monocristallin,
- la concentration d'acide fluorhydrique dans l'électrolyte,
- la densité de courant appliquée,
- la température de la solution et l'éclairement de la cellule.

Pendant l'électrochimie de formation du silicium poreux il y a deux processus conjugués - oxydation anodique avec une dissolution d'oxyde et réduction cathodique. Si la densité du courant est faible pendant l'oxydation anodique le silicium se couvre avec une couche brune d'oxyde, qui contient SiF_2 . La formation d'une surface polie se réalise à une concentration faible de l'acide fluorhydrique (HF) entre 2,5-8%.

La dissolution électrochimique et le polissage du silicium monocristallin peuvent être obtenus dans un même électrolyte. La formation du silicium poreux se fait pour des faibles courants $0,01\text{A}/\text{cm}^2$ alors que l'électropolissage est observé pour des courants beaucoup plus élevés – au-dessus de $1\text{A}/\text{cm}^2$. Les conditions de formation du silicium poreux pour un substrat et électrolyte donnés varient donc en fonction de la densité de courant anodique appliquée. La figure I-4, montre une courbe caractéristique de densité de courant appliquée en fonction de la tension [47] lors de la synthèse du Si-poreux.

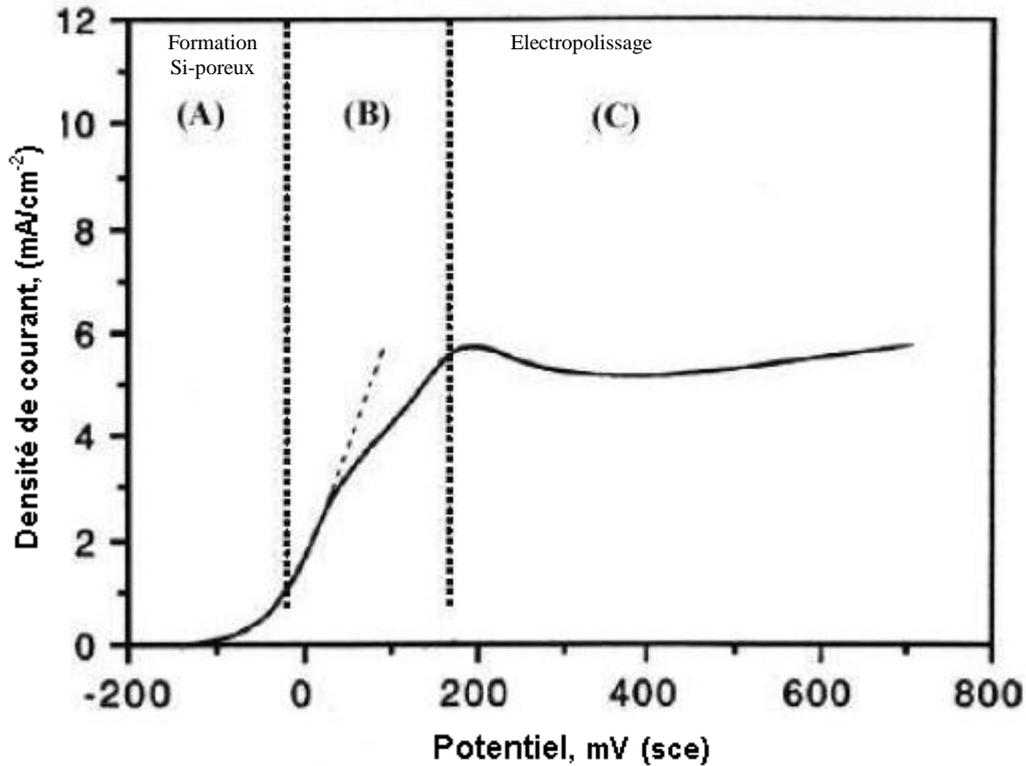


Figure I-4 : Potentiel d'anodisation caractéristique i-V (courant-tension) d'un substrat Si-P pour $[HF] = 1\%$.

Nous pouvons distinguer trois zones (A, B et C). A très faibles tensions, il y a formation d'une couche de silicium poreux mal définie (zone A). Pour des tensions plus grandes, inférieures à une valeur critique, il y a formation d'une couche poreuse (zone B). Le domaine des fortes tensions correspond à la dissolution homogène du silicium conduisant à ce qu'on appelle l'électropolissage (zone C).

On définit ainsi le courant critique, début d'une phase de transition entre ces deux régimes. Plus la concentration en HF est importante plus le courant critique est élevé. La figure I-5 représente en échelle logarithmique l'augmentation du courant critique en fonction de la concentration en acide HF de la solution [47]. Qualitativement quelle que soit la concentration en HF, les courbes obtenues sont les mêmes. Elles ne se distinguent que par des courants critiques différents comme la montre figure I-5.

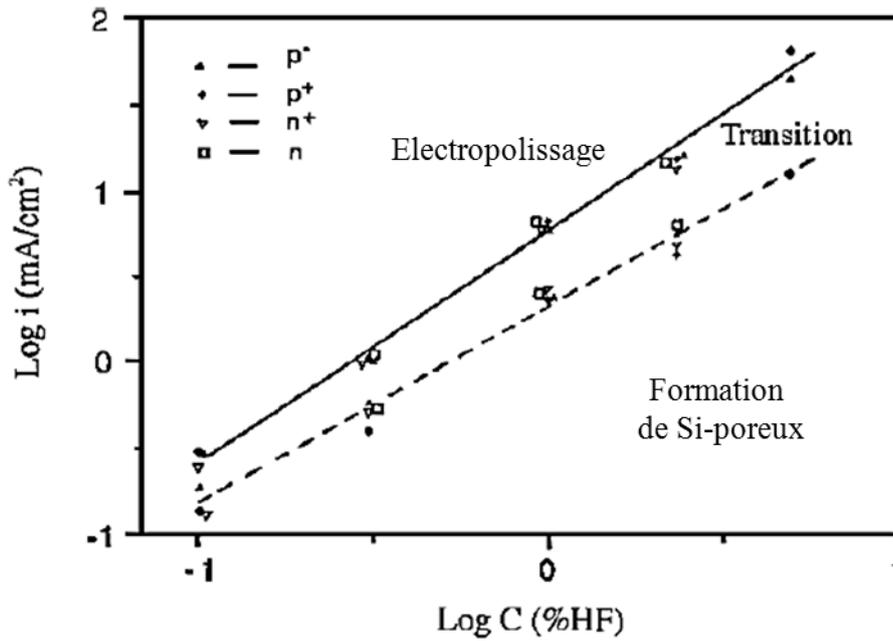


Figure I-5 : Courant critique de formation en fonction de la concentration en acide fluorhydrique de l'électrolyte pour tous les types de substrats.

On constate que la plus grande plage de densité de courant de formation est obtenue pour des concentrations élevées, supérieures à 25%. Cette propriété sera utilisée pour la fabrication du silicium poreux.

L'orientation cristallographique du silicium monocristallin déterminera la nature des dislocations dans le cristal sous l'attaque d'électrolyte et ainsi la forme des pores. La figure I-6, montre les principales orientations cristallographiques dans une maille cubique ainsi que les formes poreuses obtenue après dissolution pour chaque orientation [32].

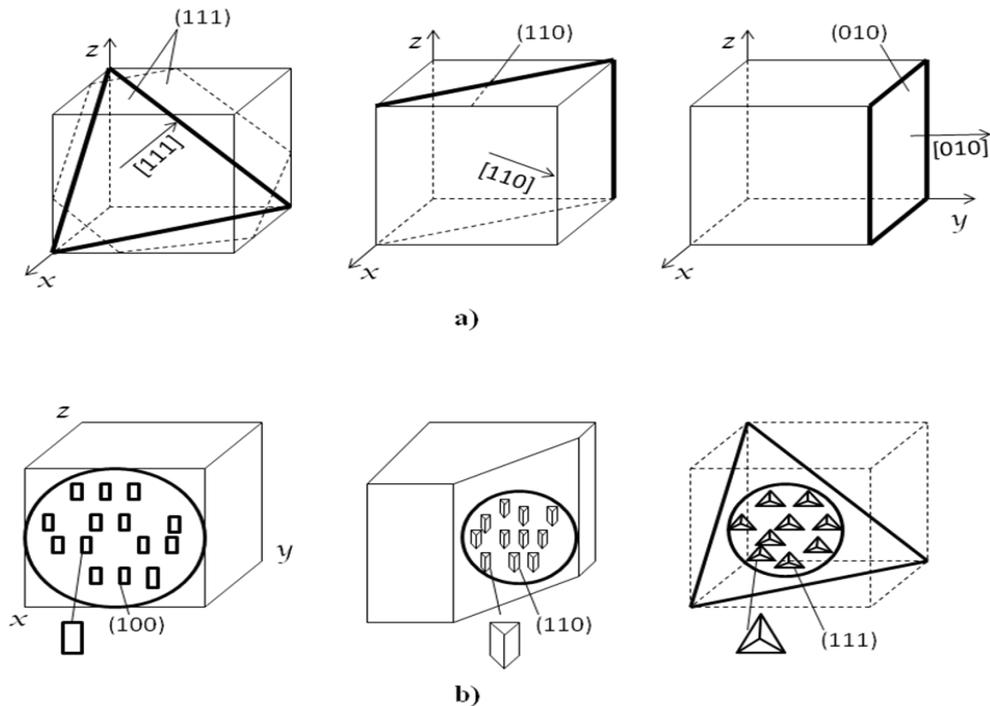


Figure I-6 : a) - Principales orientations cristallographiques dans la maille cubique; b) – Formes poreuses obtenues après dissolution pour chaque orientation (111), (100), (110).

Les différentes formes de dislocation qui apparaissent pour chaque type d'orientation cristallographique sont dues aux différents atomes dopants ainsi qu'aux contraintes mécaniques. L'énergie d'activation de la réaction sur des zones où il y a plus grand nombre de dopants est moins élevée et une dissolution qui s'effectue à plus grande vitesse. Sur les zones où il n'y a pas des dopants la dissolution n'apparaît pas.

Donc le type et le niveau du dopage jouent un rôle sur la vitesse de formation, la géométrie et l'épaisseur des pores. La vitesse de formation du silicium poreux augmente avec la concentration des trous dans le monocristal. Le silicium dopé-p se dissout plus vite que le dopé-n. Le Si dopé-p, avec une résistivité plus faible, se dissout avec une plus grande vitesse que celui avec une forte résistivité - la vitesse de la dissolution électrochimique est plus faible. Chez le silicium dopé-n c'est l'inverse. Cela est dû à l'influence de la lumière pendant la formation des pores puisqu'elle augmente la densité des trous à la surface, donc la dissolution s'accélère.

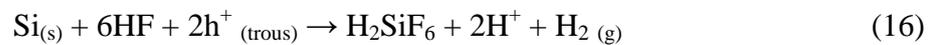
Pour résumer, nous pouvons dire que le régime de formation du silicium poreux correspond plutôt à de faibles densités de courant et à de fortes concentrations en acide fluorhydrique. Le Si monocristallin dopé p ou n est également favorable pour former une couche poreuse mais il est préférable qu'il soit fortement dopé pour une répartition des pores

plus homogène et pour l'obtention d'une surface spécifique plus importante. Quant à l'épaisseur des couches poreuses, elle dépend uniquement du temps d'anodisation.

La température, quant à elle, ne joue que sur la valeur du courant critique : plus elle augmente et plus cette valeur est élevée.

I-5.4.2.5. Réactions mises en jeu

Les mécanismes physiques et chimiques de formation du silicium poreux ont été beaucoup étudiés. Ils ont fait l'objet de nombreuses discussions en raison de leur complexité. Plusieurs modèles ont été proposés [48, 49]. Les différentes réactions de dissolution du Si-poreux peuvent se résumer par l'équation suivante la plus fréquemment utilisée [38] :



La figure I-7 présente d'une manière plus détaillée le mécanisme de la dissolution électrochimique du silicium.

Lors de la formation du Si-poreux par attaque électrochimique dans une solution d'acide fluorhydrique, la réaction d'anodisation s'effectue lorsque le courant délivre des trous issus du matériau vers le front d'anodisation [48]. Juste avant l'application du courant, la surface de silicium présente une surface saturée par des liaisons Si-H qui stabilisent la structure. Lors de l'anodisation, un électron arrive à la cathode et un trou est créé à l'anode. La formation d'une liaison Si-F est établie après la rupture de celle de Si-H. Par la suite, un autre ion F⁻ peut prendre la place d'un atome de H pour former une deuxième liaison Si-F. Une fois que la couche de passivation par l'hydrogène a été complètement éliminée, les ions fluor peuvent alors attaquer directement les liaisons Si-Si. Cette réaction est accompagnée d'un dégagement de bulles de dihydrogène ce qui est effectivement constaté lors de la formation et de formation de H₂SiF₆ en solution.

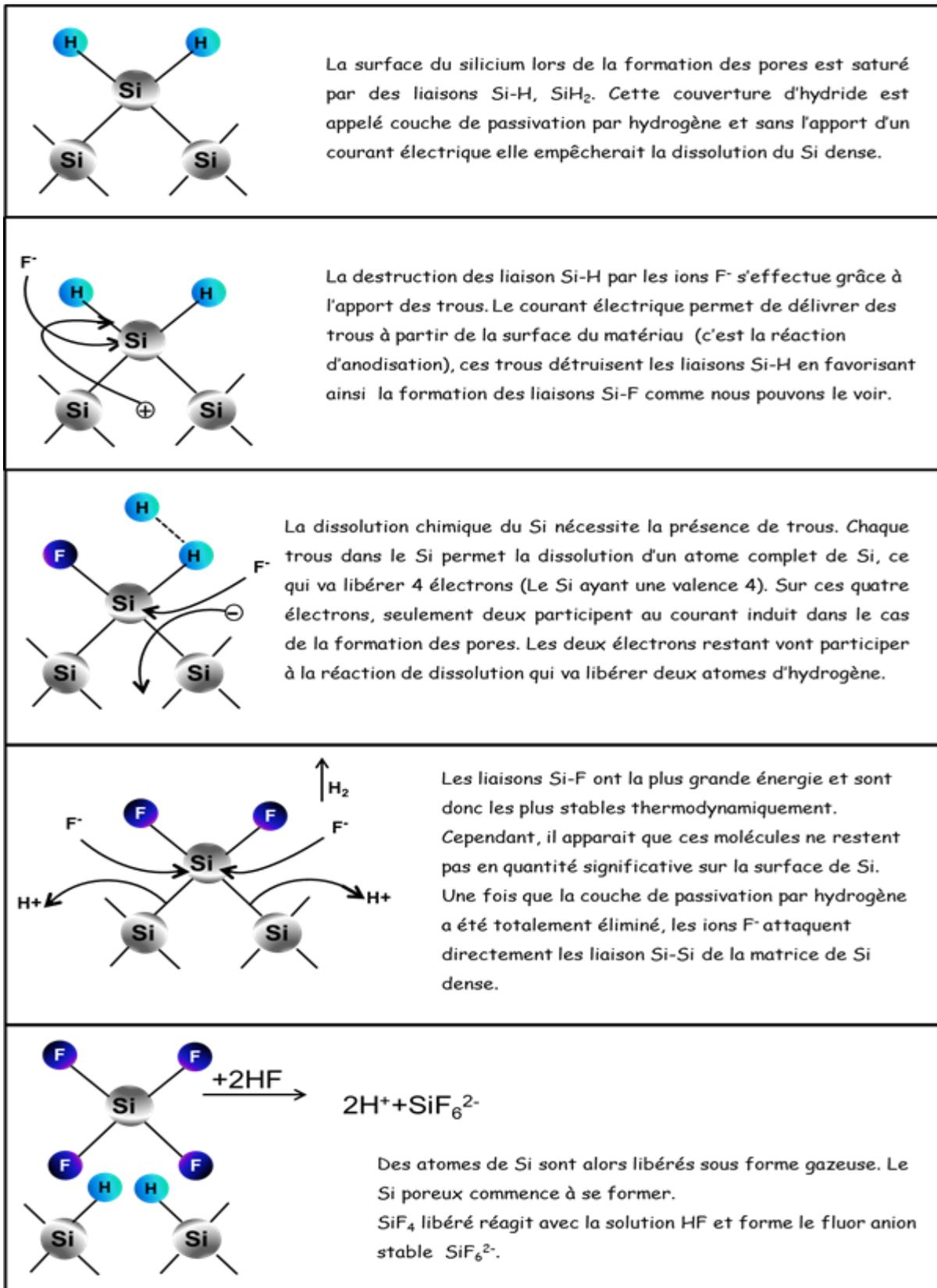


Figure I-7 : Schéma proposé du mécanisme de dissolution électrochimique du silicium [38].

I-5.4.2.6. Morphologie du Silicium poreux

Les différents types de morphologie de silicium poreux sont essentiellement liés au type de dopage du substrat de départ (voir tableau I-4), à la résistivité mais aussi selon les conditions d'illumination.

Type du substrat	Morphologie de la couche poreuse
p	Homogène et isotrope
p^+, n^+	Structure colonnaire
n (sous éclairement)	Structure spongieuse

Tableau I-4 : Différents types de morphologie pour chaque type de silicium.

Trois catégories de porosité sont distinguées selon la résistivité (figure I-8) :

- Si-poreux de type p de valeur de la résistivité ρ supérieure ou égale à $1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$: la structure de ce type est en éponge, elle est homogène et isotrope, les pores ont une forme d'ellipsoïdes de taille nanométrique interconnectés (microporeux, nano-poreux représentés sur la figure I-8-a).

- Si-poreux de type p^+ ou n^+ - comme la taille des pores augmente avec le niveau de dopage, la microstructure du Si-poreux préparée à partir d'un substrat p^+ (résistivité $\rho \sim 10^{-3} - 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) est de forme colonnaire et anisotrope, les pores quasi-cylindriques d'une taille de quelques dizaines de nanomètre (le diamètre moyen compris entre 10 et 100nm) possèdent de nombreuses ramifications latérales (mésoporeux, illustré sur la figure I-8-b).

- La structure observée dans le cas du type n^+ est sensiblement identique à celle du type p^+ - (figure I-8-c).

- Si-poreux de type n – la résistivité de l'ordre de $1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ la formation de la couche nécessite un apport de trous sous éclairement. A faible épaisseur, la structure est similaire à celle obtenue sur du Si-poreux de type p , mais les dimensions des pores et des cristallites de silicium sont de l'ordre du micromètre (0,1 et $1 \mu\text{m}$) (Le matériau obtenu est le Si macroporeux, représenté sur la figure I-8-d)).

Après la formation du poreux, le caractère monocristallin du substrat est conservé.

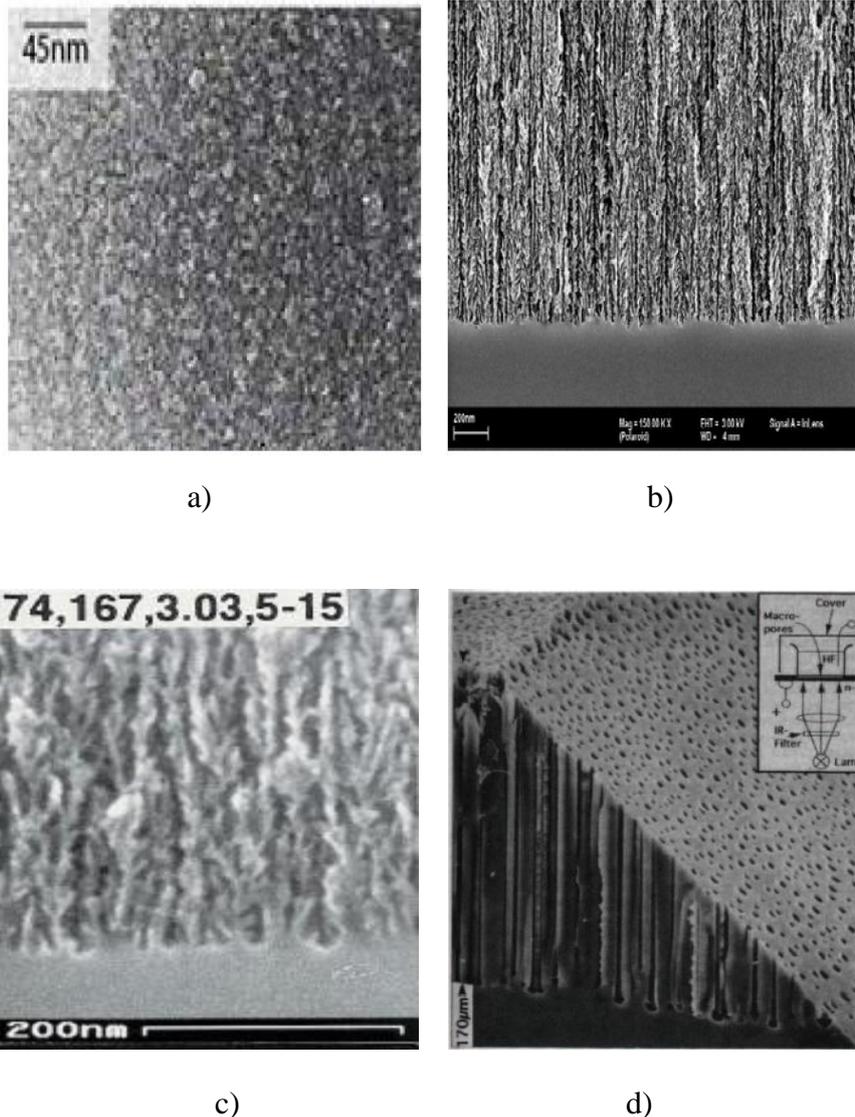


Figure I-8 : Clichés de Microscopie Electronique à Balayage de différentes morphologies des couches poreuses : a) Si microporeux (type p) selon [49], b) Si mésoporeux (type p^+), selon [50], c) Si mésoporeux (type n^+), selon [51], d) Si macroporeux (type n , éclairé en face arrière), selon [52].

Les méthodes de caractérisation morphologique

- La microscopie électronique à transmission (MET)

Cette technique, nécessitant une préparation minutieuse des échantillons, permet d’observer individuellement la forme de chaque pore des couches de Si-poreux et d’en quantifier la taille [19, 53-56].

- Les principes et résultats principaux concernant la nano caractérisation du Si-poreux par MET ont été collectés et décrits par Berbezier [56].
- La microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique est utilisée principalement pour observer la morphologie du macroporeux qui présente un relief compatible avec la résolution spatiale du MEB. Elle est également utilisée pour l'évaluation de l'épaisseur des couches de silicium poreux.

- L'adsorption et la désorption de gaz à basse température

Cette méthode non destructive permet de mesurer la surface effective dans la couche de Si-poreux et ainsi de retrouver la dimension des pores en s'appuyant sur un modèle mathématique de l'adsorption de gaz à basse température.

La méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller) [57] est basée sur le volume du gaz absorbé par l'échantillon en fonction de sa pression.

La méthode BJH (Barret-Joyner-Halendra) [58] utilise la dépendance qui existe entre la cinétique de changement de gaz et le rayon des pores.

I-5.4.2.7. Couches minces de silicium poreux

Porosité

Une couche de Si-poreux se caractérise premièrement par sa porosité (P) qui représente le pourcentage du vide par rapport au volume total de la couche de Si-poreux. Cette grandeur se détermine par gravimétrie à l'aide de la relation (17) :

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100 \quad (17)$$

Avec m_1 et m_2 la masse de l'échantillon avant et après anodisation, respectivement m_3 est la masse après dissolution totale de la couche poreuse dans la soude (NaOH) (ou KOH).

La porosité est une valeur moyenne. Il est important de noter que pour une même porosité, différentes morphologies de matériau peuvent être obtenues.

Le contrôle de porosité s'effectue via les paramètres de formation de la couche poreuse telle que la densité de courant d'anodisation ainsi que la concentration en HF.

La figure I-9, montre la variation de la porosité en fonction de la densité de courant et la concentration en HF. Pour une concentration donnée d'HF, la porosité est proportionnelle à la densité du courant; pour une densité de courant fixée, la porosité est inversement proportionnelle à la concentration de l'électrolyte.

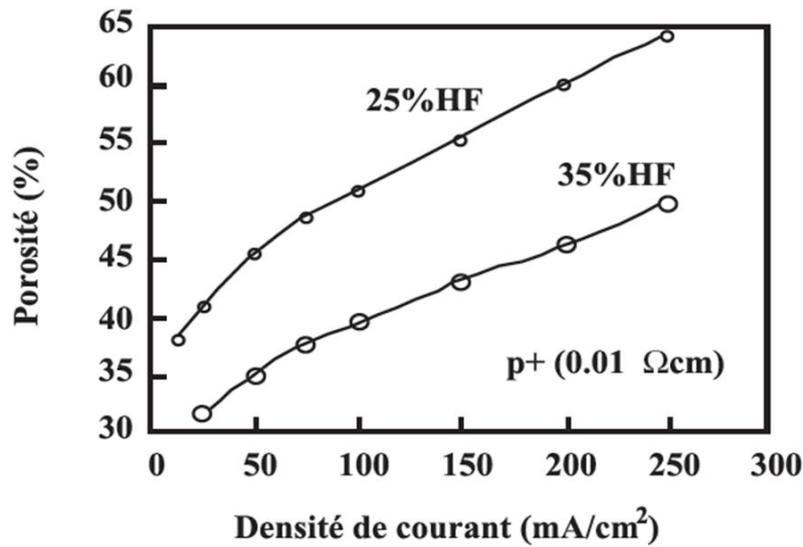


Figure I-9 : La variation de la porosité en fonction de la densité de courant pour deux différentes concentrations en acide HF sur un substrat de Si-poreux de type p^+ [59].

Epaisseur

La couche poreuse se caractérise également par son épaisseur. Elle est proportionnelle à la quantité de charges échangées et à la durée d’anodisation. Ce phénomène est illustré sur la figure 10. On observe une linéarité remarquable entre l’épaisseur de la couche et le temps de dissolution pour un courant d’anodisation et concentration en HF donnés.

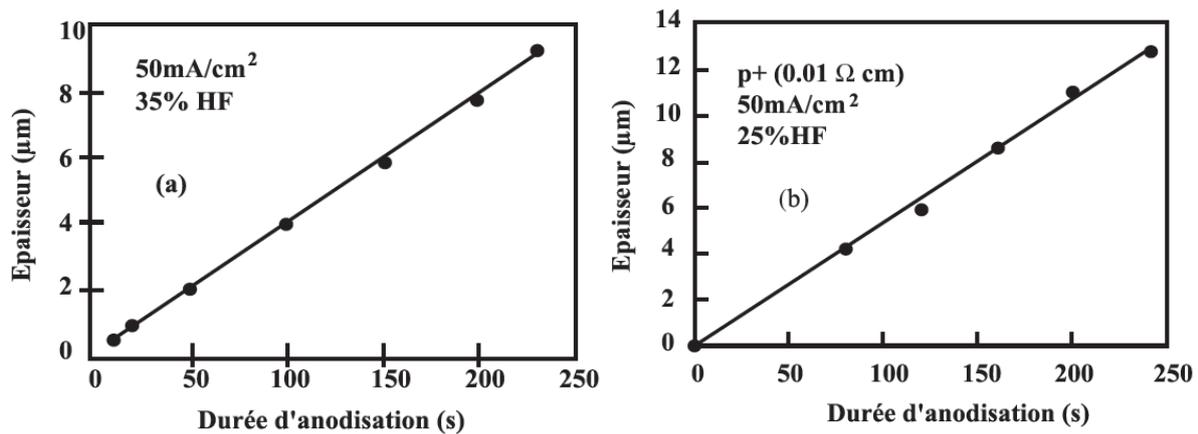


Figure I-10 : Variation de l’épaisseur de la couche poreuse en fonction de temps d’anodisation pour un substrat de Si-poreux de type p^+ [59].

Cette tendance est valable quels que soient le courant d’anodisation, la concentration en acide HF, ainsi que le type du substrat utilisé.

Surface spécifique

La détermination de la surface spécifique du silicium poreux est mesurée par la méthode BET, la technique la plus utilisée [60, 61]. Son principe est présenté dans le chapitre II, paragraphe II-2.4.

La couche de silicium poreux présente une surface spécifique ou surface interne très grande. Cela s'explique par la dimension nanométrique des pores. En effet, la perte de masse mesurée par gravimétrie est directement proportionnelle à la surface spécifique. Cela est bien démontré sur la figure I-11, où la surface spécifique du matériau poreux de type p évolue en fonction de la porosité [59].

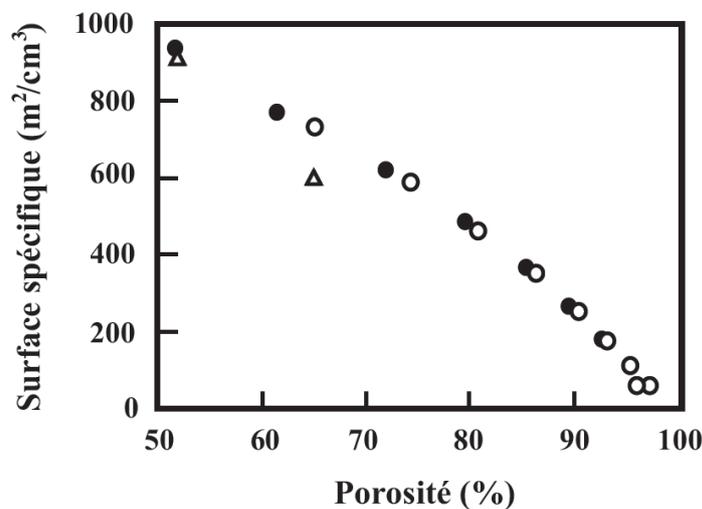


Figure I-11 : Variation de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux porosités initiales différentes.

Conclusion partielle

Le silicium mésoporeux présente les avantages d'une part d'être transparent dans les longueurs d'onde de télécommunications et d'autre part d'avoir une surface spécifique élevée permettant d'introduire des matériaux actifs et de moduler aisément son indice de réfraction afin de réaliser des guides d'ondes optiques.

I-6. MODIFICATION CHIMIQUES DE LA SURFACE DU SILICIUM POREUX PAR GREFFAGE D'ORGANOSILANES

Afin de pouvoir introduire des matériaux dans les pores du silicium poreux il est nécessaire que les parois des pores soient « mouillables ».

Comme nous allons voir dans le paragraphe suivant la surface poreuse du silicium fraîchement préparé est hydrophobe c'est-à-dire non mouillante. Pour améliorer la mouillabilité de cette surface hydrophobe bien évidemment il faudra la rendre hydrophile.

L'amélioration de la mouillabilité des pores par les matériaux actifs nécessite de jouer sur la chimie de la surface poreuse. Les agents de modification (hydrophyle/hydrophobe) de surface les plus couramment utilisés dans l'industrie et la littérature sont les silanes. Leur type est choisi en fonction de leur compatibilité et de leur réactivité vis-à-vis du matériau organique afin de nous ramener à une surface hydrophile/hydrophobe. Ainsi les silanes jouent le rôle de ponts moléculaires à l'interface entre la matrice poreuse et les matériaux que l'on veut introduire et contribuent à une interaction chimique entre les deux ce qui est très important pour le remplissage des matrices poreuses en vue l'élaboration des nanocomposites.

Nous avons donc étudié la réactivité des organosilanes, les différentes méthodes disponibles de greffage sur les surfaces ainsi que tous les paramètres influençant leur réactivité et de les associer aux modifications de surface de Si-poreux et lui conférer des propriétés de surface suivant les besoins.

I-6.1. Surface du silicium poreux

L'étude de la surface du silicium poreux consiste essentiellement à déterminer la nature des groupements chimiques. Différents groupements chimiques peuvent être présents à la surface du silicium poreux.

I-6.1.1. Groupements chimiques présents en surface

La surface du silicium poreux native est composée en général de groupements Si-H, mais s'oxyde assez vite à l'air.

La surface du silicium poreux oxydé est constituée essentiellement de deux types de groupements les ponts siloxanes Si-O-Si et les groupements silanols Si-OH. Ce sont ces derniers qui peuvent être à l'origine d'interaction et/ou de réactions chimiques (greffage)

entre les particules de silicium poreux oxydé et des alcoxysilanes, ou des chaînes de polymères, ou des composés possédant une fonction réactive vis-à-vis des silanols.

Pour un silicium poreux oxydé, le nombre de silanols superficiels dépendra non seulement du nombre d'atomes de silicium par unité de surface, mais également du nombre de groupements hydroxyles susceptibles d'être porté par un atome de silicium.

On distingue trois types de groupements silanols de surface (figure I-12) qui possèdent des réactivités différentes [62]:

- Les groupements **silanols isolés ou libres**, pour lesquels l'atome de silicium forme trois liaisons covalentes avec des atomes d'oxygène de cœur et un quatrième avec un hydroxyle de surface.
- Les groupements **silanols vicinaux ou pontants**, au deux fonctions hydroxyles liées à des atomes de silicium différents sont suffisamment proches pour interagir par liaison hydrogène.
- Les groupements **silanols géminés**, où deux fonctions hydroxyles sont liées à un même atome de silicium. Ils sont trop proches pour établir entre eux une liaison hydrogène. Ces silanols sont minoritaires [63].

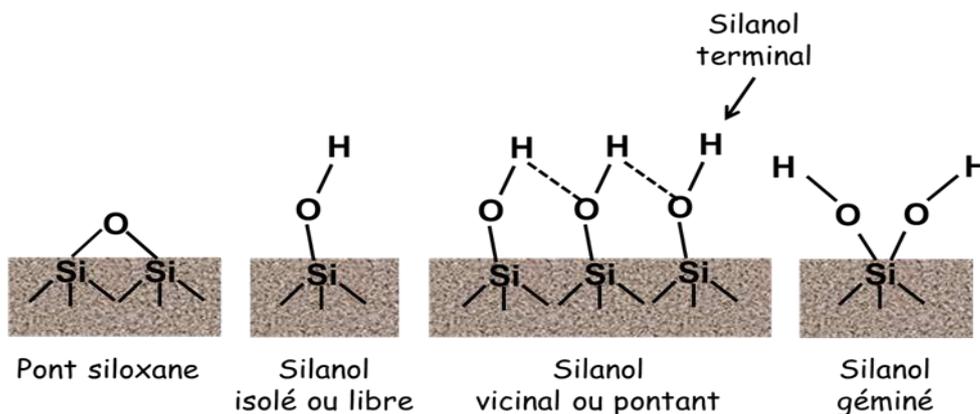


Figure I-12 : Différents groupements en surface de silicium poreux après oxydation.

I.6.1.2. Réactivité de surface

On l'a dit, la réactivité de surface de Si-poreux est due généralement aux groupements silanols. Les ponts siloxanes sont très peu réactifs chimiquement à température ambiante. Les silanols ont différentes réactivités en fonction des composés qui vont être greffés et du type de groupement hydrophile à la surface. Les groupements les plus réactifs sont les silanols

libres et géminés. Tandis que les silanols vicinaux ont une réactivité plus faible due aux liaisons hydrogènes formées entre eux.

La concentration des silanols les plus réactifs et leur répartition homogène dans les pores va déterminer l'homogénéité du taux de greffage.

I-6.2. Les organosilanes

I-6.2.1. Définition d'un organosilane

Un organosilane est un composé organique fonctionnel de formule générale $R_nSiX_{(4-n)}$ ($n=1, 2, 3$) où X désigne un groupement hydrolysable (alcoxy, halogénure ou carboxylate $R'CO_2^-$) [64, 65], et R un groupement organique non hydrolysable pouvant être porteur d'une fonction potentiellement intéressante pour interagir avec le milieu d'application. Le terme fonctionnalité de l'organosilane désigne le nombre de groupements hydrolysables présents sur la molécule. Par la suite, nous nous focaliserons principalement sur les organoalcoxysilanes de formule $R_nSiX_{(4-n)}$ et $R_nSi(OR')_{(4-n)}$.

I-6.2.2. Réactivité chimique d'un organosilane

La réactivité des organosilanes a largement été décrite dans la littérature [66-68]. Lorsqu'un organoalcoxysilane se trouve en présence d'eau, la première réaction qui a lieu est l'hydrolyse (figure I-13-1) des groupements alcoxy en silanols ; dès la première hydrolyse réalisée, le silane peut condenser (figure I-13-2) sur lui-même (homocondensation) pour former des oligomères, ou sur une surface d'oxyde (greffage) afin d'en modifier les propriétés, ce que nous cherchons dans ce travail.

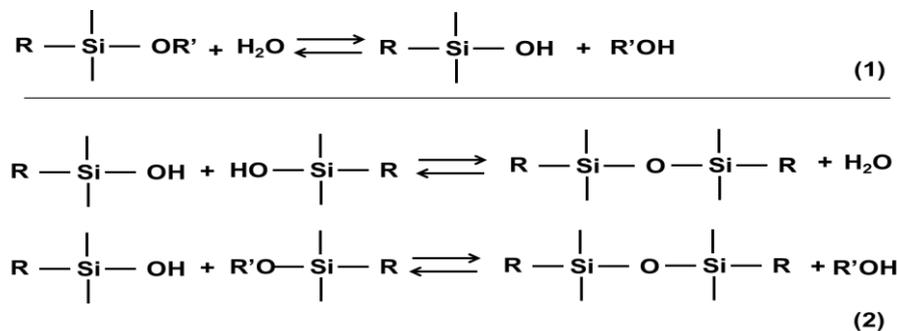


Figure I-13: Hydrolyse (1) et condensation (2) d'un organosilane.

Le temps d'hydrolyse est très variable selon les conditions expérimentales. Il peut aller de quelques minutes à plusieurs semaines, selon la nature du silane.

I-6.3. Modification chimique de la surface du silicium poreux par greffage d'organosilane

Il existe différentes méthodes pour modifier chimiquement la surface du silicium par une fonction organique. Les principales sont :

- La réaction entre un organosilane ou une molécule organique et la surface hydrogénée du silicium. Les molécules sont greffées *directement* et de manière covalente sur le silicium par substitution des atomes d'hydrogène.
- La réaction entre un organosilane ou une molécule organique et la surface oxydée du silicium. Les molécules sont greffées via l'interaction des silanols de la surface

Par la suite, nous limiterons notre discussion à la deuxième méthode.

I-6.3.1. Mécanisme de greffage d'organosilanes sur le silicium poreux

Selon les applications visées, les cahiers des charges pourront être très différents, notamment en ce qui concerne la nature des fonctions à immobiliser sur la surface. Dans la plupart des cas, un recouvrement optimal, c'est-à-dire maximal et homogène, est recherché. L'obtention d'un tel recouvrement étant également notre objectif, la compréhension des mécanismes mis en jeu, ainsi que les paramètres influents, semblent indispensables.

Cependant, assez peu de travaux dans la littérature sont consacrés aux mécanismes de greffage proprement dit. Il est généralement admis que le greffage d'une molécule organique sur le silicium a lieu via son interaction avec les silanols de la surface. Pourtant, dans certaines conditions, un mécanisme de fonctionnalisation par ouverture des ponts siloxanes est envisagé.

I-6.3.1.1. Mécanisme classique

Le mécanisme est montré sur la figure I-14 et consiste tout d'abord en l'hydrolyse des groupements alcoxy du silane. Celui-ci peut alors se condenser sur lui-même et/ou peut simultanément s'absorber par liaisons hydrogène sur la surface du silicium. Dans une dernière étape, il y a condensation entre le silane hydrolysé et les groupements silanols du silicium [69].

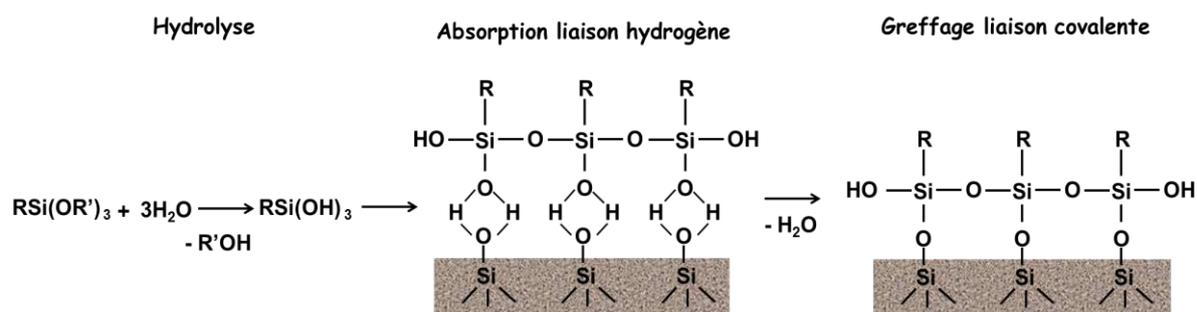


Figure I-14 : Mécanisme de greffage d'un trialkoxysilane à la surface du silicium oxydé.

Il faut noter que le mécanisme représenté illustre un cas idéal de greffage. En réalité la réaction est assez sensible à toutes les conditions opératoires et peut produire des structures de surface très variées [70]. Le choix des conditions expérimentales est donc déterminant. Par exemple l'absorption des silanes ne peut pas avoir lieu en absence d'eau et par contre la présence d'eau peut aboutir à un greffage du produit polymérisé. Le mode de synthèse choisi nous donnera la possibilité de greffage d'une monocouche de silane en surface du silicium poreux.

I-6.3.2. Paramètres influencent le greffage d'organosilanes

I-6.3.2.1. Temps de réaction et influence de la température

En fonction du silane choisi pour le greffage le temps de réaction peut être très variable allant de quelques minutes jusqu'à quelques jours. Pour un même type de greffage et de silane, le temps de réaction diffère en fonction des autres conditions telles que la température du milieu, la présence du catalyseur qui peuvent à la fois favoriser les réactions d'hydrolyse et de condensation et accélérer le greffage.

I-6.3.2.2. Concentration et solubilité de l'organosilane en solution

La formation d'une monocouche sur la surface poreuse dépend de la concentration du silane en solution. En augmentant la concentration en solution cela permet d'augmenter le tapissage complet de la surface. D'autre part, si le greffage des silanes s'effectue à l'entrée des pores, il y a alors un fort risque de distribution inhomogène des fonctions. En effet, le phénomène de diffusion des espèces dans les canaux serait dans ce cas fortement perturbé. Les revues traitant de fonctionnalisation par post-greffage sont extrêmement nombreuses [71-77].

La concentration optimale va dépendre de la nature chimique et du groupement fonctionnel du silane, de la surface spécifique du silicium poreux ainsi que du taux de silanols de surface avant le greffage.

Il est donc primordial d'optimiser les conditions expérimentales par un choix judicieux de tous les paramètres influençant le greffage.

I-6.4. Applications du silicium poreux greffé

Au début le silicium poreux modifié de surface était utilisé principalement comme phase stationnaire en chromatographie gazeuse et liquide pour la séparation de produits organiques.

De plus en plus, d'autres domaines d'applications sont apparus notamment dans le domaine de la catalyse. Le Si-poreux modifié en surface sert comme support pour immobiliser des catalyseurs.

Un autre domaine d'application très développé actuellement est le renforcement de polymères comme les élastomères. Le greffage d'agents de couplage modifie de façon radicale les propriétés de surface des particules et par conséquent les interactions avec l'élastomère les renforts, ce qui modifie les propriétés mécaniques des matériaux.

Plus récemment, le silicium poreux modifié de surface, a trouvé des applications dans le domaine de la biologie. Des surfaces modifiées par des fonctions aminées peuvent être utilisées pour immobiliser des protéines dans l'objectif de réaliser des bioréacteurs.

CONCLUSION DU CHAPITRE

Dans cette première partie nous avons présenté la problématique sur laquelle ce travail est basé. L'optique non linéaire est introduite pour nous aider à mieux comprendre l'avantage des matériaux qui possèdent de propriétés non linéaire basé sur l'effet Kerr pour le guidage de la lumière. Ensuite quelques exemples des matériaux Kerr sont présentés comme de bons candidats pour l'obtention de dispositifs pour le traitement du signal en mode « tout optique ». Par la suite le substrat principal qui nous a servi pour l'élaboration des nanocomposites dans cette étude est démontré- le silicium poreux. Un état de l'art présente en détail les méthodes via lesquelles ce substrat peut être obtenu, ainsi que tous les paramètres influençant sa morphologie. Des caractéristiques physico-chimiques sont également présentées afin de prévoir l'orientation expérimentale pour l'élaboration une matrice poreuse d'une morphologie et chimie de surface souhaité.

Le contexte bibliographique sur les deux types de matériau – silicium poreux comme matrice conductrice de la lumière (matériau transparent dans l'infrarouge proche) et les polymères conducteurs présentant de bonnes propriétés d'optique non linéaire (matériau optiquement actif) – nous a montré qu'il serait possible et intéressant l'obtention d'un guide optiquement actif pour le traitement tout optique du signal.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. Vandamme, M. Joindot, S. Gosselin, « L'optique et les réseaux de transport : transmission et capacité », Les mémentos techniques des Conférences France Télécom Recherche du Conseil scientifique du Groupe, 19 (2002).
- [2] M. Born, and E. Wolf, *Principles of optics*, Pergamon Press, Oxford, 5 (1986).
- [3] N. Bloembergen, *Nonlinear Optics*, W.A. Benjamin Inc., New York (1965).
- [4] F. Bernardot, *Introduction à l'optique non linéaire*, Maîtrise de physique, Université Paris 7, U.F.R. de Physique, (2003-04).
- [5] R. Lévy et J.M. Jonathan, *L'optique non linéaire et ses matériaux*, EDP, Sciences, Paris, 6 (2000).
- [6] H. Shirakawa, E.J.Louis, A.G. Mac Diarmid, C.K. Chiang and A.J. Heeger, J. Chem. Soc. Commun, **16**, 580 (1977).
- [7] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*. Academic press: New York, (1992)
- [8] G. P. Agrawal, *Fiber-optic Communication systems*, Wiley-Interscience, 3rd ed, New York, 64 (2002).
- [9] M. C. Gupta, *Handbook of Photonics*. CRC Press, Boca Raton, Fla., 146 (1997).
- [10] M. D. Pelusi, V.G. Ta'eed, S. Madden, D. Choi, B. Luther-Davies, Eggleton BJ. Proceedings of ECOC, 3: We\06.3.2. (2007).
- [11] H. Okawa, T. Hattori, A. Yanase, et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sec. B: Nonlinear Opt. **3**, 169 (1992).
- [12] H. Kishida, K. Hirota, T. Wakabayashi, H. Okamoto, H. Kokubo, T. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. **87**, 121902 (2005).
- [13] G. Vitrant, R. Reinisch, F. Kajzar, Opt. Eng. **34**(12), 3418 (1995).
- [14] S. Polyakov, F. Yoshino, M. Liu, G. Stegeman, Phys. Rev. **B6**, 9115421 (2004).
- [15] W. Schrof, R. Andreaus, H. Mohwald, S. Rouzouvan, E. Van Keuren, T. Wakebe, Nonlinear Opt. **22**, 295 (1999).
- [16] Q. Chen, L. Kuang, E.H. Sargent, Z.Y. Wang, Appl. Phys. Lett. **83**(11), 2115 (2003).
- [17] M. Samoc, A. Samoc, B. Luther-Davies, Opt. Express, **11**(15) 1787 (2003).
- [18] J. Messier, F. Kajzar, P. Prasad, D. Lrich, *Nonlinear optical effects in organic polymers*, Editors, NATO ASI Series E. Applied Sciences, Kluwer. Dodrecht : Netherlands, 162 (1989)
- [19] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
- [20] A. Halimaoui, G. Bomchill, C. Oules, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon and F. Muller, Appl. Phys. Lett. **59**, 304 (1991).

- [21] A. Bsiesy, J. C. Vial, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, A. Wasiela, A. Halimaoui and G. Bomchil, *Surf. Sci.* **254**, 195 (1991).
- [22] C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson, and R. Greff. *Thin Solid Films*, **125**, 157 (1985).
- [23] D. E. Aspnes, *Thin Solid Films* **89**, 249 (1982).
- [24] H. Looyenga, *Physica (Amsterdam)*, **31**, 401 (1965).
- [25] W. Theiss. *In Structural and optical properties of porous silicon nanostructures*. Eds G. Amato, C. Delerue, H. J. Von Bardeleben – Gordon Breach, (1997).
- [26] M. G. Berger. “*Poröse silicium für die mikrooptik, mikrostruktur und optische eigenshafte von einzelschichten und schichtsystemen*”. PhD thesis, Forschungszentrum Julich, (1996).
- [27] J. Charrier, Y. Boucher, M. Gadonna, Miroir de Bragg et microcavités en silicium poreux : effet de l’oxydation, « 27-èmes Journées nationales d’optique guidée (JNOG), Lannion, France (2008) ».
- [28] A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82**(3), 909 (1997).
- [29] J. Schmidtchen, A. Splett, A. Schüppert, and K. Peterman, *Electron. Lett.* **27**, 1486 (1991).
- [30] G. K. Celler, S. Cristoloveanu, *J. Appl. Phys.* **93**, 9 (2003).
- [31] A. Loni, L. T. Canham, M. G. Berger, R. Arens-Fischer, H. Munder, H. Luth, H. F. Arrand and T. M. Benson, *Thin Solid Films* **276**, 143 (1996).
- [32] T.M. Racheva-Stambolieva, “*Tehnologichni osnovi na microelektronikata*”, MON-Sofia, 382 (1991).
- [33] A. Uhlirs, *Bell Syst. Tech. J.* **35**, 333(1956).
- [34] D.R. Turner, *Electrochem. Soc.* **105**, 402(1958).
- [35] C.S. Fuller et J.A. Ditzenberger, *J. Appl. Phys.* **27**, 544 (1957).
- [36] K. Imai, *Solid- State Electronics* **24**, 159 (1981).
- [37] L.T. Canham, *J. Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [38] V. Lehmann and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 856 (1991).
- [39] J.-C. Vial and J. Derrien, Editors, *Porous Silicon Science and Technology*, Springer Verlag, Berlin, Les Editions de Physique (France) 137 (1994).
- [40] N. Koshida et al., *Nanotechnology* **3**, 192 (1992).
- [41] A. Ould-Abbes, S. Quozola, S. Berger, S. Perichon, K. Kerbal, A. Kaminski, A. Fave, D. Barbier, N. E. Chabane-Sari, A. Laugier, *Caractérisation de couche de Silicium poreux sacrificielle pour application photovoltaïque*, Congrès Euro-Méditerranéen de la Matière Condensée, Tlemcen, Algérie, (2001).

- [42] A. G. Cullis, L. T. Canham and D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82**, 3, 911 (1997).
- [43] D. Dimova-Malinovska, M. Sendova-Vassileva, N. Tzenov, M. Kamenova, *Thin Solid Films* **297**, 9 (1997).
- [44] R. E. Hummel, A. Morrone, M. Ludwig, S. S. Chang, *J. Appl. Phys.* **63**, 2771 (1993).
- [45] R. L. Smith, S. D. Collins, *J. A. P.* **71**, 8, R1-R7 (1992).
- [46] V. Lehmann, U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 856 (1991).
- [47] G. Zhang, S. D. Collins, and R. L. Smith, *Journal of Electrochemical Society*, **136**(5), 1561 (1989).
- [48] H. Gerisher, P. Allongue, and V. Costa Kieling. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **97**, 753 (1993).
- [49] G. Bombchil, A. Hallimaoui, I. Sagnes, I. Berbezier, P. Perret, B. Lambert, G. Vincent, L. Garchery, J.L. Regolini, *Applied Surface Science*, **65/66**, 394 (1993).
- [50] A. Feyh, F. Laermer, S. Kronmüller, W. Mokwa, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **202**, 8, 1597 (2005).
- [51] V. Lehmann, R. Stengl, A. Luigart, *Materials Science & Engineering B*, **69-70**, 11 (2000).
- [52] V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon. Instrumentation, Science, Materials and Applications*, Wiley-Vch. Weinheim, 277 (2002).
- [53] M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew and A.G. Cullis, *J. Cryst. Growth* **73**, 622 (1985).
- [54] S. Shih, K.H. Jung, R.Z. Qian, D.L. Kwong, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 467 (1993).
- [55] S.F. Chuang, S.D. Collins and R.L. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1540 (1989).
- [56] I. Berbezier, *Nanocaracterisation of porous silicon by TEM in porous silicon : Science and technology*, Vial J.C. and Derrien J. (eds), Berlin, Springer – Verlag and Les Ulis, Les Editions de Physique, 207-223 (1995).
- [57] S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
- [58] E.P. Barret, L.G. Joyner and P.P. Halendra, *Amer. Chem. Soc.* **73**, 373 (1951).
- [59] A. Halimaoui. *Porous silicon: material processing properties and applications*, Les éditions de la Physique, Les Ulis, France 33 (1995).
- [60] G. Bomchil, R. Hérino, K. Barla, and J. C. Pfister, *J. Electrochem. Soc.* **130** (7), 1611 (1983).
- [61] R. Hérino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand, and J. L. Ginoux, *J. Electrochem. Soc.* **134** (8), 1994 (1987).
- [62] R.K. Iler, *The Chemistry of silica*, Wiley, New York, (1979).

- [63] L. Delattre, F. Babonneau, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **346**, 365 (1994).
- [64] L. Rösch, P. John, R. Reitmeier, *Silicon Compounds*, Organic, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, ed VCH, 21 (1993).
- [65] E. P. Plueddemann, *Interfaces in polymer matrix composites*, Academic Press, New-York, (1974).
- [66] F. D. Osterholtz, E. R. Pohl, *J. Adhesion Sci. Technol.* **6**, 127 (1992).
- [67] C. J. Brinker, G. W. Scherrer, *Sol-Gel Science, The physics and chemistry of the Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, (1989).
- [68] C. R. Kessel, S. Granick, *Langmuir*, **7**, 532 (1991).
- [69] B. Arkles, *Chemtech*, **7**(12), 766 (1977).
- [70] L. D. White and C. P. Tripp, *J. Colloid and Interfaces Science*, **232**, 400 (2000).
- [71] D. Brunel, *Microporous Mesoporous Mater.* **27**, 329, (1999).
- [72] D. Brunel, A. Cauvel, F. Fajula, F. DiRenzo, *Zeolites*, **97**, 173 (1995).
- [73] D. Brunel, N. Bellocq, P. Sutra, A. Cauvel, M. Lasperas, P. Moreau, F. Di Renzo, A. Galarneau, F. Fajula, *Coord. Chem. Rev.*, **180**, 1085 (1998).
- [74] D. Brunel, A. C. Blanc, A. Galarneau, F. Fajula, *Catal. Today*, **73**, 139 (2002).
- [75] A. Taguchi, F. Schuth, *Microporous Mesoporous Mater.* **77**, 1 (2005).
- [76] D. E. De Vos, M. Dams, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Chem. Rev.*, **102**, 3615 (2002).
- [77] A. P. Wight, M. E. Davis, *Chem. Rev.*, **102**, 3589 (2002).

CHAPITRE II

ELABORATION ET CARACTERISATION DU SILICIUM POREUX

II-1. DETAILS EXPERIMENTAUX

II-1.1. Introduction

Avant de présenter les détails expérimentaux nous allons rappeler pourquoi nous voulons des substrats de silicium poreux avec les paramètres souhaités : couche poreuse avec une forte porosité, un diamètre des pores dans la gamme de mésoporeux, une couche poreuse avec une épaisseur importante de façon à pouvoir traiter le substrat et élaborer le composite (greffage, remplissage) qui devra tout de même garder une bonne tenue mécanique. Toutes ces contraintes ont déjà obtenu des éléments de réponses (thèse de Nicolas Errien) [1].

Dans ce chapitre nous allons présenter le substrat de départ, le dispositif expérimental servant à la fabrication des substrats de Si poreux et les conditions électrochimiques. De la même façon nous présenterons les résultats de la caractérisation physico-chimique du substrat obtenu et analysé par les techniques classiques - la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET), la spectroscopie d'absorption Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF), la mesure de surface par BET (Brunauer, Emmet et Teller) et la spectrophotométrie XPS (X-ray photo-electron spectroscopy). Les détails pour le principe des techniques MEB, IRTF et XPS sont présenté dans l'annexe A.5. Ceux pour la technique MET, et BET sont détaillé dans ce chapitre.

II-1.2. Fabrication du silicium poreux

II-1.2.1. Le substrat

Pour la fabrication du silicium poreux par voie électrochimique nous avons utilisé deux types de substrats commerciaux des siliciums monocristallins dopés *p* et *n* avec une orientation cristallographique (100), fournis par la société Siltronix. Les lamelles que nous avons utilisées pour la dissolution présentent une face avant polie avec une rugosité inférieure à 1 nm et l'autre non polie avec une rugosité qui ne dépasse pas 1 μm . Dans le tableau II-1, nous présentons les principales caractéristiques des substrats utilisés lors de cette étude.

Diamètre des lamelles (mm)	Orientation Type/Dop	Résistivité ρ (Ωcm)	Densité de l'élément dopant (cm^{-3})	Orientation cristalline	Epaisseur (μm)
100	P-Bore	0,003-0,007	1×10^{20}	(100) $\pm 0,5^\circ$	500
100	N-Phosphore	0,002-0,010	7×10^{19}	(100) $\pm 0,5^\circ$	65-85
75-85	N-Phosphore	0,004-0,006	1×10^{19}	(100) $\pm 0,5^\circ$	300-400
100	P-Bore	0,003-0,007	1×10^{20}	(100) $\pm 0,5^\circ$	85-115
76-77	N-Phosphore	3,6-5,4	1×10^{15}	(100) $\pm 0,5^\circ$	366-396

Tableau II-1. Caractéristiques des différents substrats utilisés lors de cette étude. Substrats dopés par la méthode Czochralski [2].

II-1.2.2. Montage du dispositif électrochimique d'anodisation

La figure II-1, ci-dessous représente le dispositif électrochimique qui a servi pour la fabrication du silicium poreux de type p et de type n .

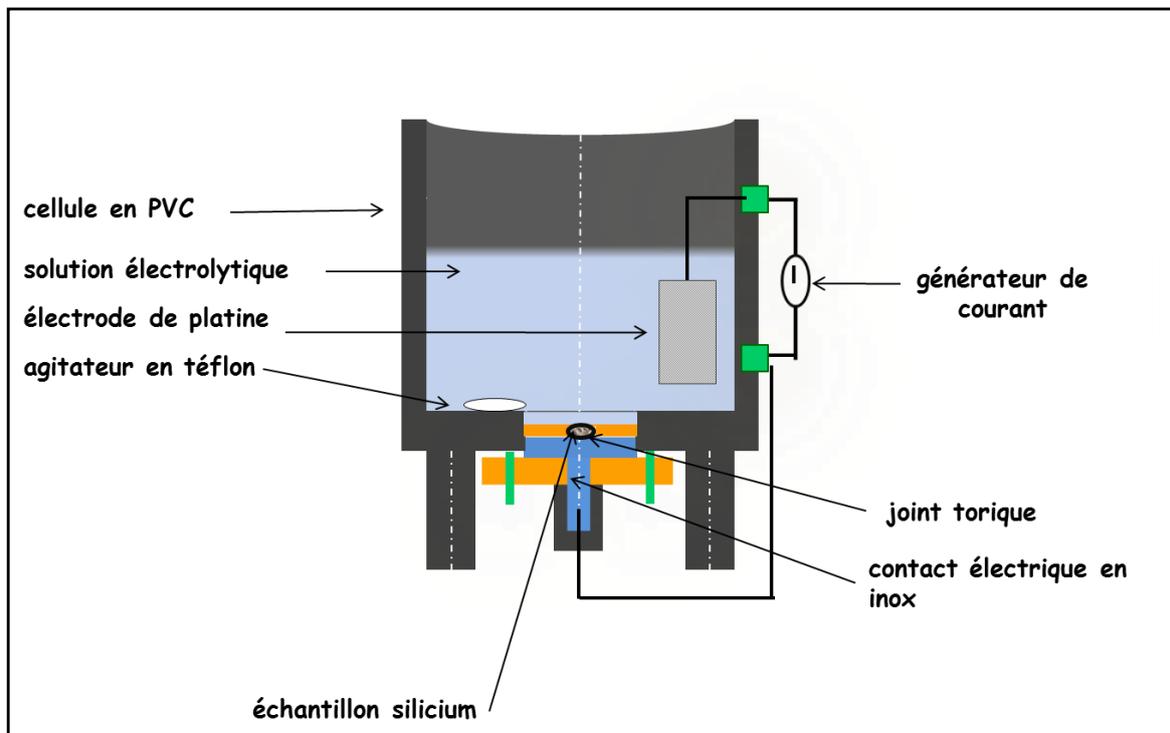


Figure II-1 : Cellule d'anodisation de Silicium.

Pour l'anodisation électrochimique du silicium nous avons utilisé un galvanostat comme source de courant constant. Son système électronique nous a permis d'imposer la valeur du courant avant la dissolution et aussi de la faire varier lors de la formation des pores si nécessaire.

Le galvanostat est relié à la cellule d'électrolyse. Cette cellule est fabriquée en PVC, matériaux résistant à l'attaque de l'acide fluorhydrique. Le silicium constitue l'anode de la cellule d'électrolyse et il est placé au fond de la cellule et sa face polie est en contact direct avec la solution d'électrolyte, la face arrière de notre échantillon est isolée de la solution HF/Ethanol par un joint torique de diamètre $\Phi = 10$ mm, résistant chimiquement, définissant ainsi le diamètre de la surface poreuse.

Le contact électrique entre l'anode et la source de courant constant est assuré par un disque en inox qui est pressé mécaniquement vers la face arrière du silicium (anode) pour améliorer le contact. Une électrode de platine de 4 cm^2 joue le rôle de cathode, et assure le contact électrique entre le liquide conducteur et le substrat de silicium. Un barreau magnétique en téflon est placé dans la cellule pour assurer l'agitation de la solution. La vitesse d'agitation est constante et permet d'éviter la formation des bulles d'hydrogène, qui dégagent suite à la dissolution du monocristal, sur la surface attaquée du substrat. Pour la dissolution électrochimique du silicium dopé n une illumination frontale de la surface du silicium monocristallin est effectuée à l'aide d'une lampe halogène de 50 et 150W d'une distance de 10 cm.

L'ensemble du dispositif est placé sous la hotte pour assurer l'évacuation des vapeurs dues à la solution fluorhydrique (voir précaution du travail avec HF dans l'annexe A.1). L'élaboration du silicium poreux se faisant à température ambiante.

L'ensemble du dispositif électrochimique présente l'intérêt d'être rapidement mis en œuvre et permet l'obtention de couches de silicium poreux uniformes et homogènes. Il permet également une bonne maîtrise de l'épaisseur et de la porosité des couches par un contrôle du courant et du temps d'exposition.

II-1.2.3. Conditions électrochimiques

II-1.2.3.1. Electrolyte

L'électrolyte est constitué en proportion variable d'acide fluorhydrique (49%) (Sigma-Aldrich), d'eau désionisée ($18 \text{ M}\Omega$) et d'éthanol absolu (Fluka), selon le type du Si monocristallin utilisé (p ou n).

L'acide fluorhydrique est une solution de fluorure d'hydrogène pur (HF) dans de l'eau. Elle ne réagit pas directement en contact avec la surface du Si monocristallin. L'ajout de l'eau est indispensable pour la dissolution du monocristal. L'acide se dissocie suivant la réaction ci-dessous :



En solution, l'atome de fluor dans son état excité, étant très électronégatif, réagit avec le silicium monocristallin suivant la réaction (2) :



Le dégagement de SiF₄ sous forme de gaz nécessite un travail sous la hotte.

L'ajout d'un agent mouillant dans la solution électrolytique favorise le contrôle de la concentration des ions F⁻ qui est importante pour une dissolution locale et homogène du Si monocristallin. Dans la littérature l'éthanol, le méthanol, la glycérine et le glycol sont couramment utilisés [1, 2].

Composition de l'électrolyte pour l'élaboration du Si-poreux de type p et n

La figure II-2 a) et b) présente la composition exacte de la solution électrolytique pour l'élaboration de Si-poreux de type p et n respectivement.

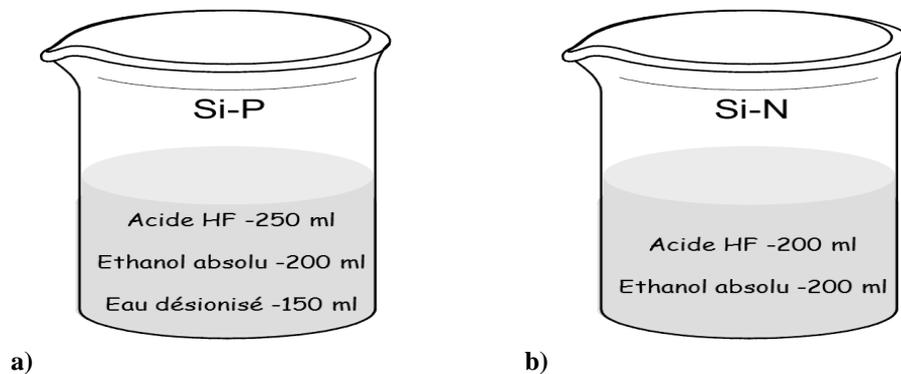


Figure II-2 : Composition de l'électrolyte pour l'élaboration du Si-poreux de type p et n.

II-1.2.3.2. Potentiel

Comme nous l'avons précisé précédemment (chapitre I), la dissolution électrochimique du Si monocristallin s'effectue à de densités de courant faibles – 0,01A/cm². Elle peut avoir lieu à courant constant (dissolution galvanostatique) ainsi qu'à tension constante (dissolution potentiostatique).

Nous avons choisi le régime de courant constant. Le courant constant imposé pour une surface de l'échantillon de $0,8\text{cm}^2$ (surface déterminée par le joint torique dans la cellule d'anodisation) est de 80 mA (densité de courant 100 mA/cm^2) pour le Si-poreux-pet de 270 mA (densité de courant 344 mA/cm^2) pour le Si-poreux-n.

II-1.2.3.3. Illumination

L'illumination dans le cas de l'élaboration des couches poreuses issues du Si-dopé n est nécessaire et a un effet significatif au niveau de la vitesse de formation de la couche poreuse, ainsi que sa morphologie [3]. Pendant l'anodisation électrochimique le mécanisme indique qu'il est nécessaire d'avoir des trous (+). Dans le Si dopé p avec du Bore les trous sont les porteurs majoritaires minoritaire des électrons, (figure II-3-a). Le Si dopé n avec du Phosphore possède des électrons comme porteurs majoritaires et les trous sont minoritaire (figure II-3-b).

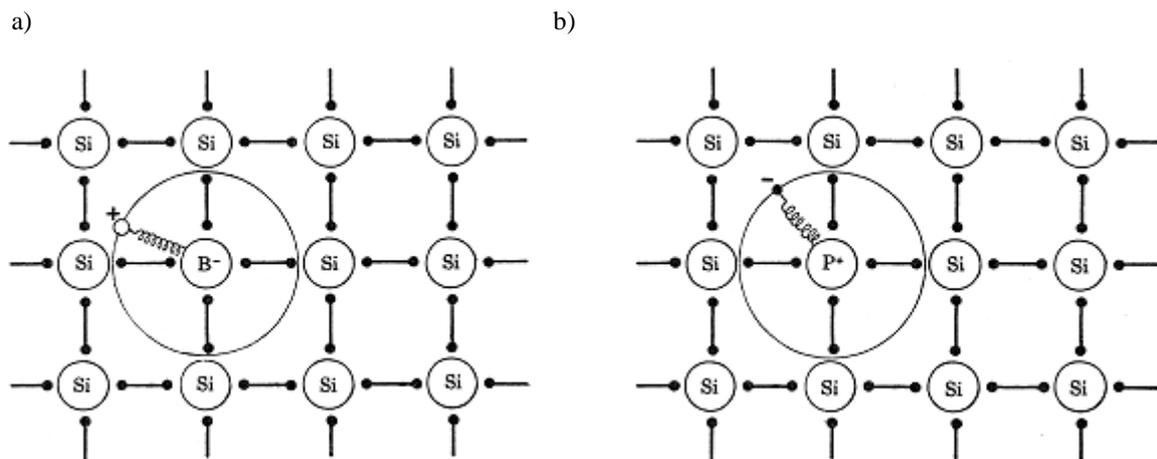


Figure II-3: a) Atome de Bore (accepteur) comme impureté dans un réseau de Si. Il possède un trou qui se libère pour se placer dans la bande de conduction. b) Atome de phosphore (donneur) comme impureté dans un réseau de Si. Il possède un électron libre qui se libère pour se placer dans la bande de conduction.

La notion de trous se comprend comme une bande de valence pleine d'électrons sauf une place vide, comme schématisée (figure II-4-a). En présence d'un champ électrique la place vide peut être comblée par un électron d'une autre liaison qui se déplace sous l'effet du champ et dans son sens, (figure II-4-b).

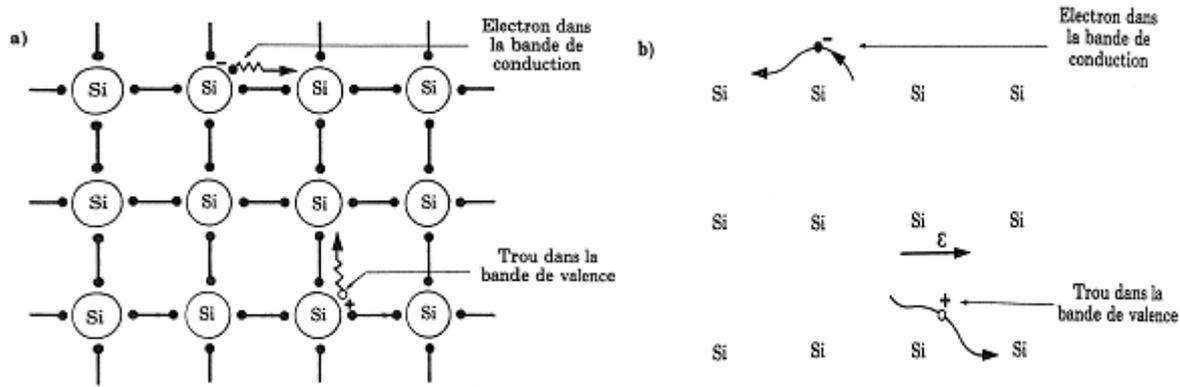


Figure II-4: a) Formation d'une paire électron-trou dans du silicium par absorption d'un photon ; b) Déplacement des charges sous l'action d'un champ électrique E appliqué.

En illuminant le cristal avec une radiation électromagnétique d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite, un photon peut être absorbé en donnant un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction, créant ainsi une paire électron-trou.

Dans le cas du Si-dopé n , une illumination frontale de la surface du silicium monocristallin est nécessaire par une source puissante (lampe halogène de 50 et 150W).

II-1.2.4. Temps de réaction

La vitesse de la formation d'une couche poreuse dans le monocristal du silicium est liée à la composition de l'électrolyte, la densité de courant, la température, l'agitation. Le type de substrat, son niveau du dopage ainsi que l'illumination ont aussi une influence. La vitesse de formation augmente avec la concentration de trous dans le substrat. Sous l'influence de la lumière la densité des trous augmente, donc la vitesse de la dissolution électrochimique augmente aussi.

Nous avons étudié l'influence du temps d'anodisation ainsi que celle de la densité de courant sur l'épaisseur et la porosité de la couche poreuse.

En travaillant à des conditions constantes pour un temps donné nous obtenons une couche avec une même épaisseur. En augmentant le temps de la réaction l'épaisseur de la couche poreuse augmente proportionnellement. L'avantage de la dissolution électrochimique est qu'elle permet un contrôle précis de l'épaisseur.

Dans le tableau II-2 les valeurs de temps de réaction et l'épaisseur poreuse obtenue pour chaque type de substrat de Si-poreux sont rassemblés. Il faut noter que pour des

substrats avec une épaisseur de la couche poreuse de 20 μm par exemple le temps de réaction indiqué dans le tableau sera doublé, la proportionnalité est strictement respectée.

Substrat	Temps d'anodisation (s)	Epaisseur de la couche poreuse formée (μm)
Si-dopé p	240	10
Si-dopé n	35	10

Tableau II-2 : Temps de réaction pour la formation d'une couche poreuse sur un substrat de Si-dopé *p* et Si-dopé *n*, d'épaisseur de 10 μm .

Par des résultats obtenus, nous voyons que le Si-dopé *p* se dissout plus lentement que le Si-dopé *n*. Cette différence est due à la plus grande concentration de trous suite à l'illumination du substrat Si-dopé *n*.

II-1.2.5. Agitation

Lors de la dissolution électrochimique du monocristal il y a la formation des bulles suite au dégagement de l'hydrogène à la surface sous l'attaque électrochimique. La quantité importante de la solution électrolytique et sa pression hydrostatique ne permet pas au gaz formé de s'éliminer facilement ce qui peut provoquer une répartition inhomogène des pores. Lorsqu'on introduit une agitation tempérée, elle permet de renouveler la solution et facilite le dégagement des bulles de la surface. Un agitateur à vitesse de rotation constante (100 tr/min) est utilisé pour l'élaboration des deux types de Si-poreux.

II-1.2.6. Traitement avant et après formation de la couche poreuse

Avant de procéder à l'anodisation électrochimique nous avons prédécoupé des petits carrés de la lamelle du Si monocristallin à l'aide d'une pointe de diamant. Chaque échantillon est trempé dans une solution de HF : H₂O (désionisée) = 1 : 10 (v/v) pour 30s, ensuite bien rincé à l'eau désionisée et séché dans un dispositif sous vide. L'échantillon ainsi traité est soumis à l'attaque électrochimique. Une fois le silicium poreux fabriqué, l'échantillon est toujours bien rincé à l'eau désionisée, séché et conservé dans un sécateur sous vide avant toute autre utilisation.

II-1.2.7. Fabrication de couches de Si-poreux de type *p* et *n* à différentes épaisseurs

L'ensemble de toutes les conditions utilisées pour la fabrication des couches poreuses est réuni dans le tableau II-3 avec les épaisseurs obtenues.

Les conditions d'élaboration du silicium mésoporeux à partir du silicium dopé *p* et dopé *n*, étaient choisies en fonction de ce qui était décrit dans la littérature [4,5] et en fonction de ce qu'on voulait obtenir.

Conditions expérimentales							
Substrat (Voir tableau 1)	Epaisseur du substrat initiale (μm)	Composition de l'électrolyte	Densité de courant (mA.cm ⁻²)	Conditions supplémentaires	Temps de réaction t (s)	Epaisseur couche poreuse (μm)	
Si-p dopé B	500	HF/EtOH/H ₂ O 2 :2 :1(v/v/v)	100	agitation	240	10	
					12000	500	
	100	HF/EtOH/H ₂ O 2 :2 :1(v/v/v)	100	agitation	240	10	
					1440	60	
				2400	100		
Si-n dopé P	80-85	HF/EtOH/ 1 :1(v/v)	344	- agitation - Illumination-lampe halogène 150W	35	10	
					140	40	
					280	80	
				344	- agitation - Illumination-lampe halogène 50W	60	15
	300-400	HF/EtOH 1 :1(v/v)	100	- agitation - Illumination-lampe halogène 50W	240	40	
	366-396	HF/EtOH/ 1 :1(v/v)	64	- agitation - Illumination-lampe halogène 50W	240	45	

Tableau II-3 : Conditions d'anodisation électrochimique et différentes épaisseurs des couches poreuses obtenues.

II-2. CARACTERISATION DE LA SURFACE DES COUCHES POREUSES DU SILICIUM

II-2.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (microscope SEM JEOL 6800) a été utilisée pour observer la surface et la tranche obtenue par clivage des échantillons de silicium poreux et déterminer la morphologie des couches poreuses. Le fonctionnement de cette technique est détaillé dans l'Annexe A.5. Pour nos analyses, nous nous sommes servis des échantillons de silicium poreux préparés sur des substrats p et n, et qui possèdent une épaisseur de couche poreuse supérieure à 10 μm .

II-2.1.1. Résultats de la mesure

La figure II-6 présente les photographies MEB de la surface et de la tranche des échantillons de Si-poreux préparés par anodisation électrochimique. Les conditions opératoires pour chaque échantillon, en fonction du type de silicium utilisé et de l'épaisseur du substrat initial sont indiquées à côté de chaque image, et détaillées dans le tableau II-3 dans de ce chapitre.

La première observation ne montre pas de pores ouverts. Nous visualisons à peine des petits trous (noms - Sip45, Sin82), des « ouvertures » (noms - Sip2, Sin45) et une surface lisse (nom - Sin14). La surface de tous les échantillons est plus ou moins obstruée par une couche superficielle ce qui peut empêcher la future utilisation de ces échantillons poreux pour le remplissage, afin d'obtenir des nanocomposites à matrice de Si-poreux.

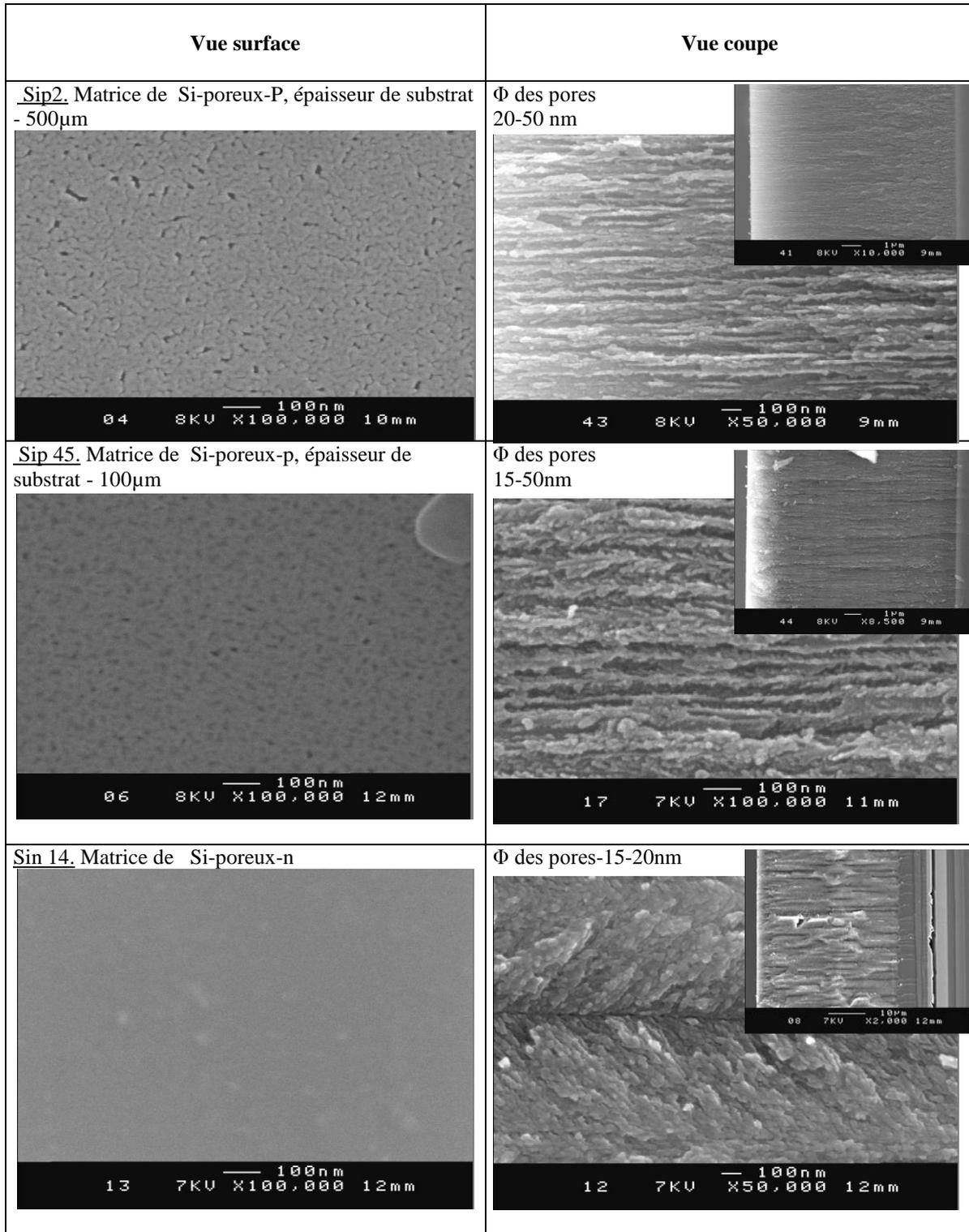
Par contre la coupe de tous les échantillons présente une structure poreuse. La mesure sur l'épaisseur de la couche poreuse du diamètre des pores se fait grâce au programme Viziomètre [6]. L'épaisseur de la matrice Sip2 est de 10 μm et le diamètre moyen des pores se situe entre 20 et 50 nm.

Ils sont bien répartis dans le cristal. L'échantillon Sip45 à la même épaisseur de la couche poreuse, sur la coupe nous distinguons des pores plus petits d'un diamètre entre 15 et 50 nm. Ces deux substrats préparés dans les mêmes conditions sur du Si monocristallin à une différente épaisseur présentent plus ou moins la même morphologie en tubes.

La matrice Sin14 préparé sur un substrat de Si-dopé n a une résistivité plus faible présente une couche poreuse d'environ 40 μm d'épaisseur et des pores avec un diamètre de 10 à 15 nm qui ont des ramifications fines.

Une telle géométrie des pores semble intéressante et peut conduire à un bon remplissage avec des matériaux.

Figure II-6 : Photographies MEB sur la surface et coupe de différentes matrices de Si-poreux



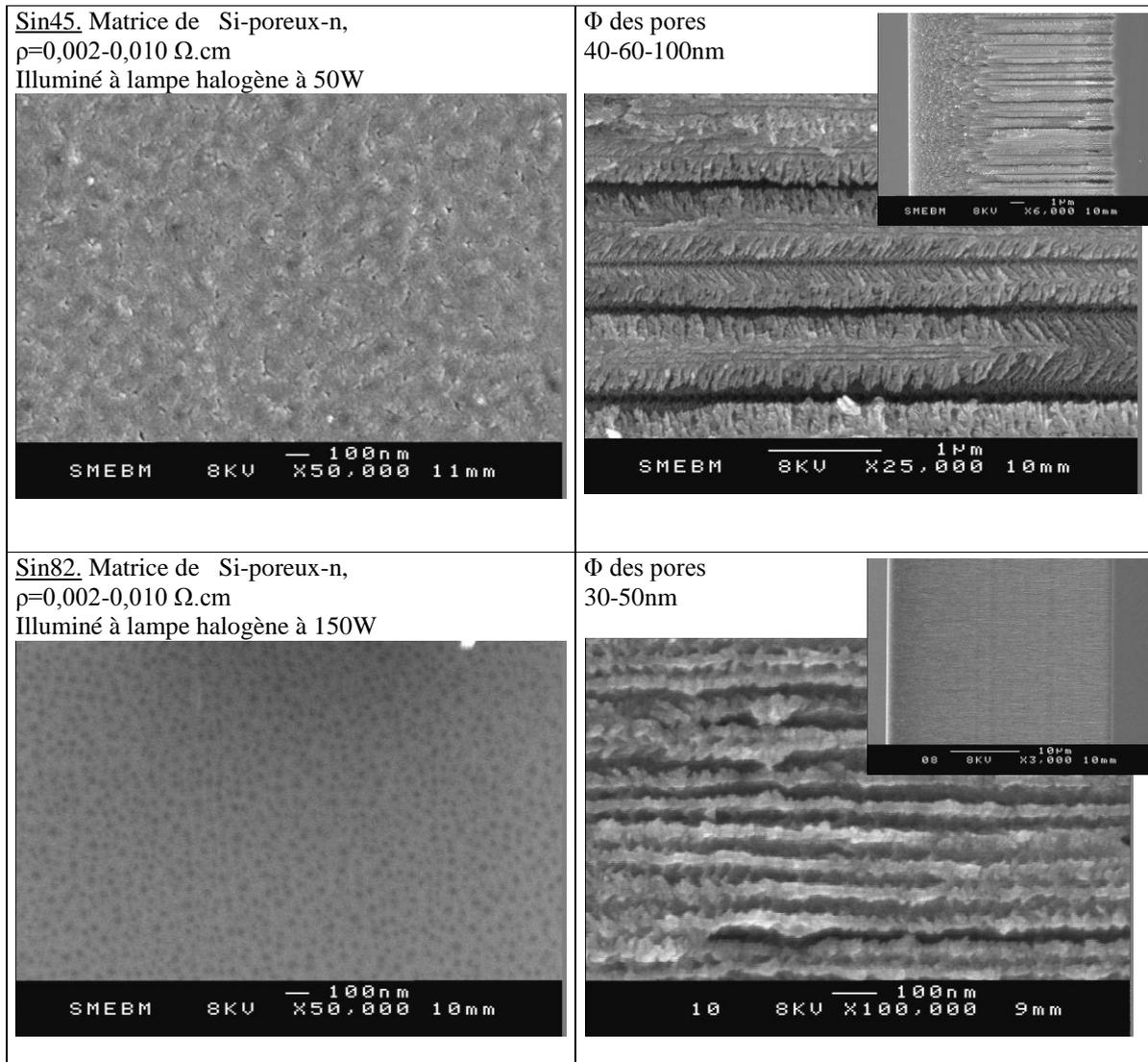


Figure II-6 : Photographies MEB sur la surface et coupe de différentes matrices de Si-poreux.

D'après les dimensions des pores, nous obtenons du silicium mesoporeux (2-50 nm), mais nous voyons bien que leur concentration n'est pas élevée dans le cristal, la distance entre chaque pore est environ 1 μm , ce qui fait une faible porosité pour ce type de couche poreuse.

Si on observe maintenant la matrice poreuse Sin45 obtenue dans les mêmes conditions que Sin14 mais sur un Si monocristallin avec une résistivité plus forte nous remarquons tout de suite la différence. Les pores sont plus larges leur diamètre est se situe 40 et 100 nm (Si meso-macroporeux). Le long de chaque pore il y a des ramifications assez profondes avec une distance entre elles d'environ 5-10 μm . Cette structure présente une morphologie originale - en « plumes ».

La dernière matrice poreuse Sin85 présentée dans la figure II-6 est sur un substrat Si-dopé *n* à forte résistivité comme Sin45, dans les mêmes conditions électrochimiques sauf l'intensité de l'illumination. Cette matrice est obtenue avec une illumination de 150W par rapport à Sin45 qui elle était issue d'une illumination avec une lampe de 50W. Nous voyons tout de suite la différence, lorsqu'on travaille avec des substrats de Si monocristallin, fortement dégénéré et à une intensité d'illumination plus élevée la morphologie des pores devient beaucoup plus uniforme. Une épaisseur de la couche poreuse d'environ 30 μm avec des pores droit, bien répartis dans le volume du cristal et à un diamètre de 30 à 50 nm.

Pour la suite nous allons focaliser notre attention sur les substrats élaborés à partir du Si-dopé *p* de 500 à 100 μm d'épaisseur initiale du cristal et sur celui du Si-dopé *n* à 85 μm . Pour ces substrats nous avons obtenu des couches poreuses avec des pores bien répartis (forte porosité) dans le volume dont le diamètre se situe entre 20 et 50 nm (Si mesoporeux).

II-2.1.2. Traitement de la surface de silicium poreux

La présence d'un film parasite qui obstrue l'entrée des pores paraît normale et a été déjà discutée par d'autres équipes [7, 8, 9].

D'après Chamard et al. [7] elle est due à une pollution suite à la préparation du Si monocristallin. Il propose un traitement thermique à 300°C pour enlever ce film. N. Errien et al. [9] propose un traitement chimique par attaque de NaOH en solution, qui n'enlève pas complètement cette contamination, mais une autre méthode qui est proposé par la même équipe c'est le traitement Plasma, qui est reproductible et ouvre les pores de surface correctement.

Nous nous sommes basé sur ce qui était décrit dans la littérature, afin de trouver une méthode par laquelle déboucher l'entrée des pores des matrices poreuses obtenues, et nous avons essayé d'expliquer l'origine de ce film.

Le silicium possède une grande affinité pour l'oxygène. A température ambiante il réagit vite et un film fin se forme à la surface de l'ordre de 1-1,5 nm. Lors du travail avec les plaquettes nous ne pouvons pas éviter la formation de cette couche oxydée sur la surface. Nous supposons que la dissolution du monocristal s'effectue à travers de la couche. D'un autre côté comme le silicium avec lequel nous travaillons est dégénéré, c'est-à-dire que l'élément dopant est en grande quantité, il est possible que des liaisons chimiques stables se forment entre le silicium et l'élément dopant, qui ne peuvent pas se dissoudre dans la solution HF. Les éléments dopants peuvent former des ségrégations dans le silicium et se concentrer à

l'interface entre Si et SiO₂ [2]. Après l'attaque électrochimique à la surface du silicium ces liaisons restent stables non dissoutes et forment ce voile au-dessus des pores.

Inversement si le silicium est moins dégénéré la formation d'une telle couche est peu probable à cause de la faible concentration en élément dopant. Nous avons vérifié cela avec un essai (Sin29) sur un substrat de Si monocristallin de type n (dopé avec phosphore) présentant une concentration d'élément dopant faible égale à $1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $\rho=3,6-5,4 \ \Omega.\text{cm}$. L'électrolyte avait une composition 1 :1 (v/v) – HF : EtOH et la densité de courant était de 64 mA.cm^{-2} . La figure II-7 présente des photographies MEB de la surface et de la tranche de cet échantillon.

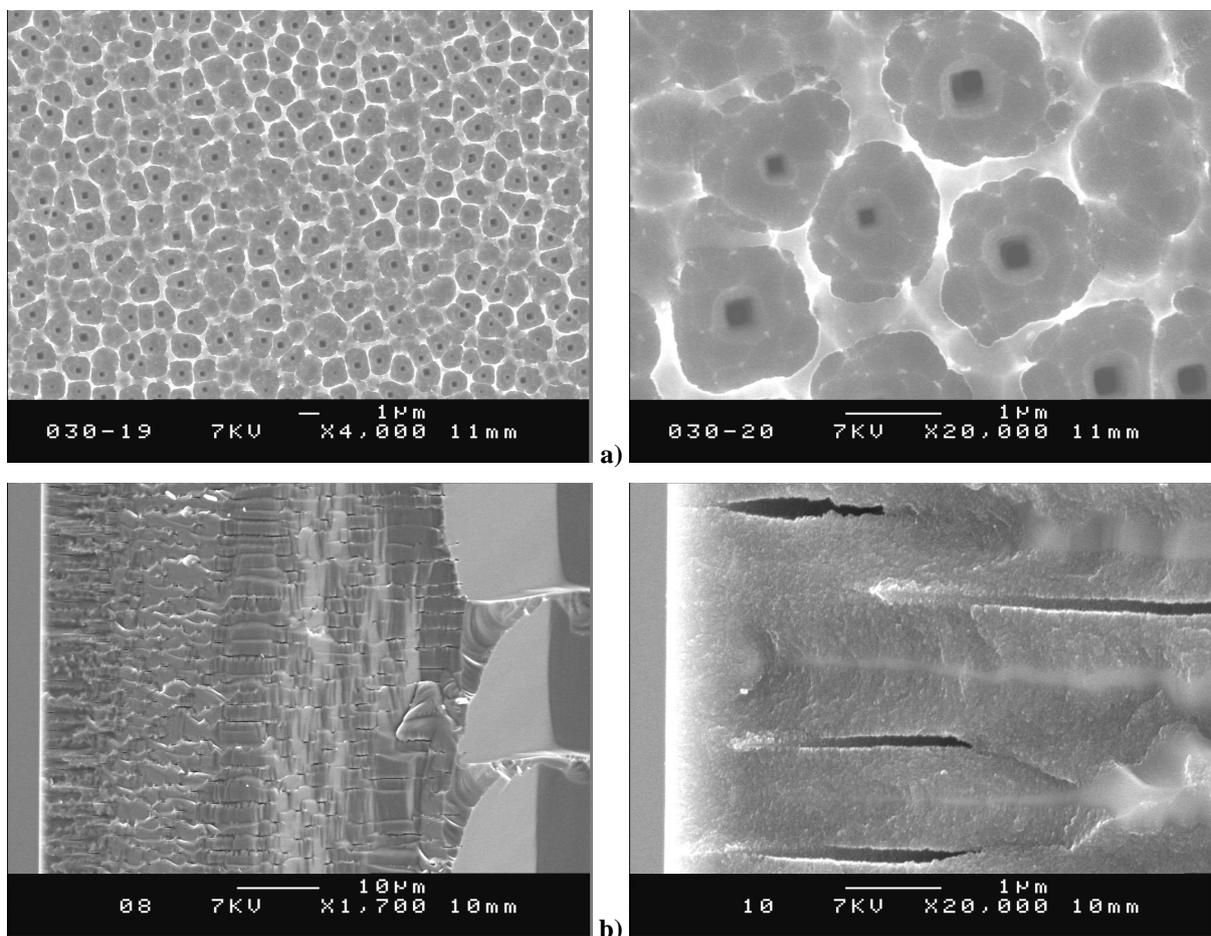


Figure II-7 : Photographies MEB de Sin29 a) de la surface à grossissement 4.000 et 20.000 et b) de la coupe à grossissement 1.700 et 20.000.

Sur les images de la surface nous n'observons pas la présence d'un film parasite, les entrées des pores sont bien ouvertes et visibles. Par contre sur l'image qui est faite à plus haute résolution nous pouvons mesurer la distance entre les trous qui est de plus de $1 \ \mu\text{m}$. Cela

s'explique du fait que le substrat de départ n'est pas fortement dopé donc la dissolution du monocristal à lieu uniquement aux endroits où la concentration de l'élément dopant est élevée.

La coupe de cet échantillon est présentée sur figure II-7-b). L'image MEB prise à faible résolution nous montre bien l'épaisseur de la couche poreuse formée lors de la dissolution électrochimique pour un temps de 4 min, qui est d'environ 45 μm . Nous pouvons distinguer la faible répartition des pores dans le cristal avec au minimum 1 μm de distance entre chaque pore, l'image prise à plus haute résolution montre cette distance ainsi que le diamètre des pores qui est au-dessous de 100 nm. C'est un silicium macroporeux.

Ce type de morphologie ne présente pas d'intérêt pour l'élaboration des nanocomposites envisagés. Par contre, cette étude montre que c'est probablement l'élément dopant qui joue un rôle pour la formation d'un film qui bouche les pores au-dessus de la surface poreuse formée, et empêche un futur remplissage par des matériaux.

Par la suite nous n'avons pas approfondi cette étude car nous souhaitons du Si mesoporeux avec une forte porosité et une bonne tenue mécanique.

Malheureusement avec le Si moins dopé nous ne pouvons pas obtenir la morphologie souhaitée même si on obtient directement une structure poreuse avec des pores ouverts.

Dès lors nous avons plutôt cherché une méthode pour nous permettre à moindre coût d'enlever la couche parasite au-dessus de la surface des substrats qui présentent une morphologie intéressante.

II-2.1.2.1. Traitement chimique en solution

Nous avons testé différentes méthodes chimiques qui sont utilisés dans la technologie microélectronique pour le nettoyage final des lamelles de silicium. Quatre différentes solutions sont utilisées pour le traitement de la surface du Si-poreux. La composition de chaque solution est présentée dans l'annexe 2.

Les résultats de ces prétraitements sont présentés ci-dessous :

Résultats MEB

La figure II-8 montre des images MEB obtenues pour un substrat de Si-poreux-p traité par les différentes méthodes chimiques.

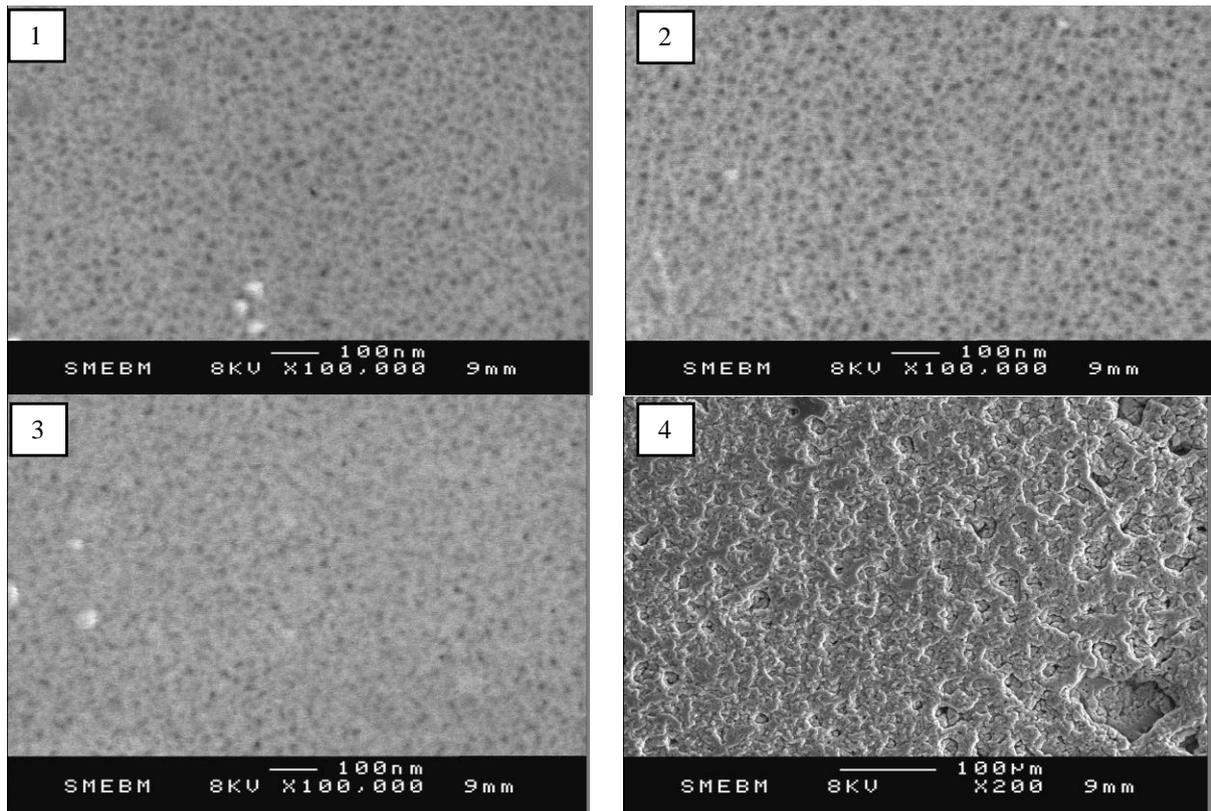


Figure II-8 : Images MEB de surface sur des substrats de Si-poreux-p traité par les solutions 1, 2, 3, et 4.

La vue de surface pour les quatre échantillons traités par les 4 solutions différentes ne semble pas présenter d'amélioration par rapport au substrat avant traitement dont Sip45 (Figure II-7).

Sur la surface des échantillons 1, 2 et 3 il y a toujours cette couche obstruante les entrées des pores, par contre sur la surface 4 il y a un dépôt supplémentaire qui s'est formé au-dessus.

Un traitement chimique ne semble pas éliminer le voile obstruant l'entrée des pores. Par la suite nous avons fait appel à d'autres méthodes utilisées dans la technologie de la microélectronique.

II-2.1.2.2. Traitement chimique par plasma

Dans la technologie planaire le nettoyage des surfaces de Si s'effectue souvent par des plasmas de différents gaz, tels que SiCl_4 , H_2S , SF_6 ...C'est un processus de gravure isotrope, qui possède une bonne sélectivité. Il n'est pas aussi simple qu'un traitement chimique mais propose un grand avantage de traitement de surface. Le principe de cette méthode ainsi que la technologie sont détaillés dans l'annexe 3.

Nous nous sommes basés sur ce qui était obtenu par N. Errien et al. [9] et nous avons réalisé un traitement par plasma sur tous les types de substrats obtenus en collaboration avec l'équipe des Plasmas et des Couches minces à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (Collaboration Christophe Cardinaud, directeur de recherche CNRS).

Conditions de gravure

Dans la littérature [10, 11] il est très fréquent d'utiliser des gaz fluorés pour graver le silicium et ses alliages. Le gaz que nous avons choisi est le SF₆. Le silicium réagit avec des molécules en état gazeux suivant les réactions décrites ci-dessous :



En effet lors de la gravure d'une telle surface, il y a formation de molécules de type SiF₄, molécules à l'état gazeux dans les conditions expérimentales. Les autres paramètres qui sont importants pour un traitement plasma sont la puissance, le débit du (des) gaz choisi(s), la valeur de la polarisation, et enfin, le temps du traitement.

Nous nous sommes placés dans des conditions standards de gravure d'une surface de silicium, c'est à dire à un débit de gaz de 40 sccm (cm³/min à 0°C, 101.3 KPa), avec une pression dans l'enceinte de 10 mTorr, une polarisation de 100 V et une puissance de 1500 W. Le temps de gravure nécessaire est directement lié à l'épaisseur de la couche superficielle. Il est apparu qu'un temps de gravure entre 15 et 20 secondes était nécessaire afin de retirer totalement la couche obstruant les pores sans graver la couche poreuse.

Résultats MEB après traitement plasma

La figure II-9 collecte les images MEB de surface après le traitement plasma, pour les matrices poreuses qui portent les noms - Sip2, Sip45, Sin14, Sin45 et Sin82.

Le résultat après le traitement plasma est remarquable. La surface pour tous les types de matrices présente des pores bien ouverts sans traces du film parasite. La morphologie n'est pas détruite et le diamètre préservé de mêmes dimensions. Par contre les photographies MEB pour Sin14 et Sin45 confirment encore une fois que les pores ne sont pas bien répartis dans le volume ce qui veut dire que la porosité de ces matrices de Si-poreux poreux ne sera pas élevée. Par ces résultats nous voyons que le traitement plasma permet de déboucher

parfaitement les pores. Par la suite après l'élaboration électrochimique des matrices poreuses leur surface sera traitée par le plasma avant toute autre utilisation.

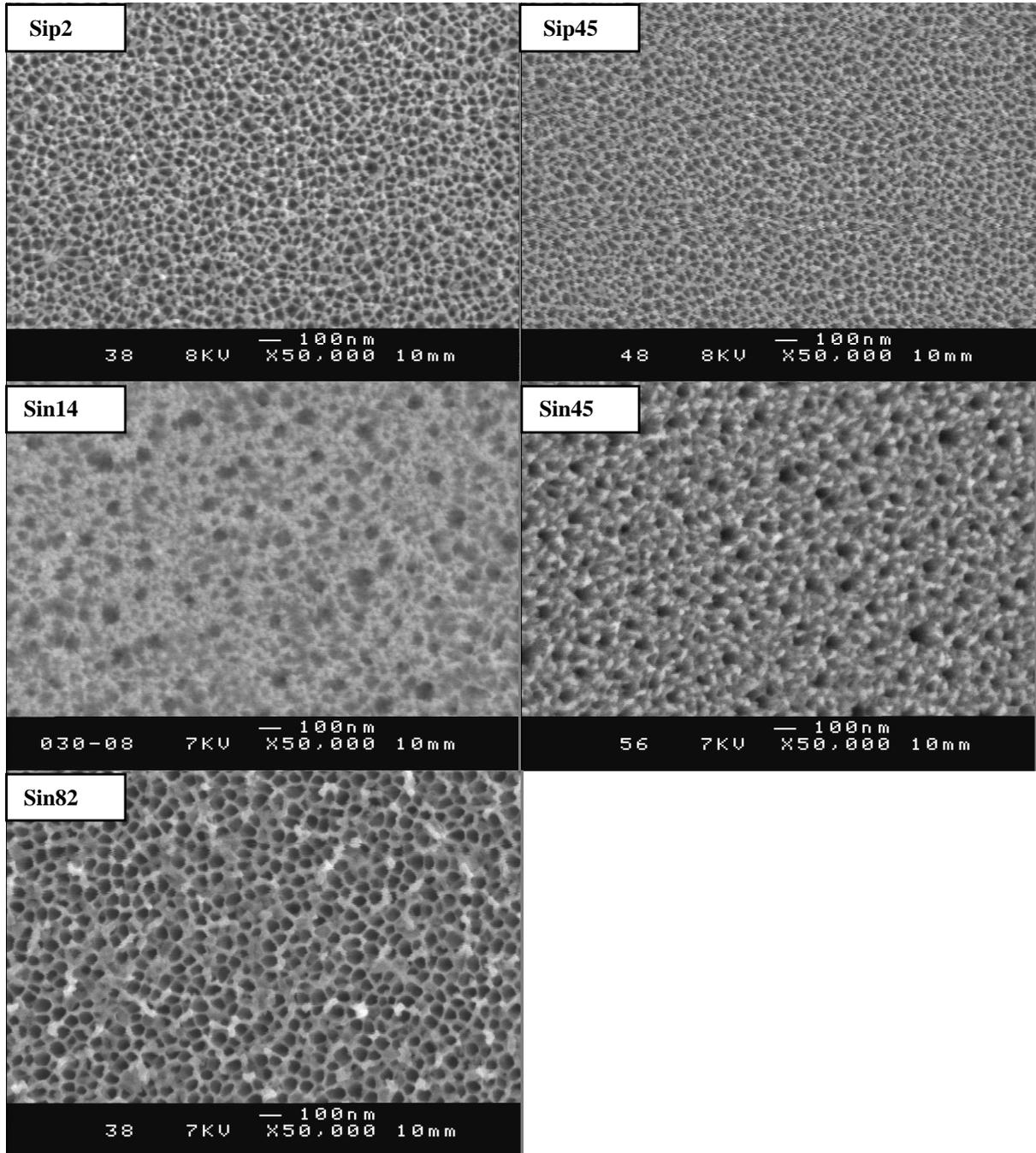


Figure II-9 : Surface du silicium poreux après le traitement plasma pour les matrices poreuses Sip2, Sip45, Sin14, Sin45 et Sin82.

II-2.1.3. Elaboration des couches poreuses avec une épaisseur plus importante

Pour faire des mesures optiques en transmission dans le domaine du proche infra-rouge (longueur d'onde des télécommunications : 1.3 ou 1.55 μm) il est nécessaire de diminuer au maximum l'épaisseur du substrat sinon toute la lumière est absorbée.

Nous avons établi les paramètres pour la fabrication du silicium mesoporeux à partir des substrats de type *p* et *n*, nous avons réalisé des couches poreuses dans les substrats d'une épaisseur qui varie de 10 μm pour le Si-dopé *p* et *n* jusqu'à 40 et 60 μm pour le Si-dopé *n* et *p* respectivement. Ensuite nous avons réalisé une dissolution électrochimique sur la totalité de l'épaisseur initiale de chaque type de substrat 100 μm et 500 μm , pour le Si-*p* et 85 μm pour le Si-*n*-85 respectivement. Pour ces manipulations nous avons utilisé les mêmes conditions opératoires décrites dans le tableau II-3, en changeant seulement le temps d'anodisation électrochimique qui est le facteur influent l'épaisseur de la couche poreuse. La valeur du temps est calculée et donnée dans le même tableau.

Cette élaboration d'une couche poreuse avec une épaisseur plus importante avait pour but d'éliminer presque complètement la partie monocristalline en la transformant en couche poreuse pour éviter l'absorption due au monocristal dans les mesures en Spectroscopie IR et en mesures Optiques.

La figure II-10, ci-dessous présente les photographies MEB prises sur la coupe de l'échantillon Si-poreux-p-500. Le résultat obtenu pour Si-poreux-p-500 montre que la fabrication d'une couche poreuse avec une épaisseur importante est possible, et que la morphologie des pores est préservée et similaire à la surface ainsi qu'au bout des pores (figures II-10-b) mais la tenue mécanique est instable. Figure II-10-a) montre une partie de la

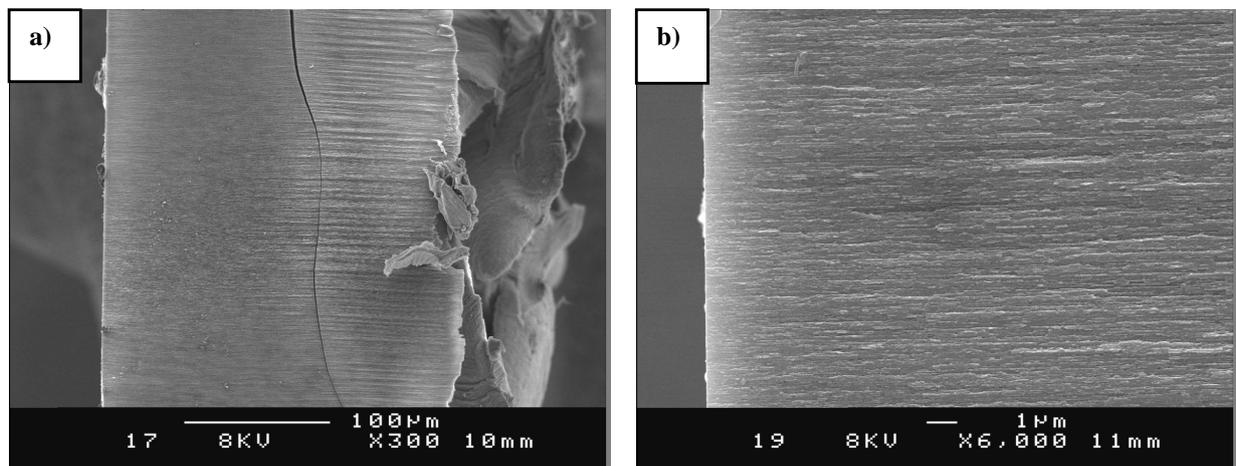


Figure II-10 : Images MEB sur la tranche totale du silicium poreux obtenue à partir de Si-poreux-p-500 μm

couche poreuse, qui semble découpée en deux à 200 μm de profondeur et le reste jusqu'à 500 μm complètement détruit.

Il est évident que plus la couche poreuse est importante, plus la tenue mécanique est instable due aux contraintes mécaniques engendrées lors du traitement électrochimique.

Ensuite nous avons élaboré une couche poreuse sur la totalité de l'épaisseur d'un substrat Si-poreux-p-100. La figure II-11, montre la coupe de l'échantillon Si-poreux-p-100 où la totalité de la couche poreuse est bien préservée (figure II-11-a), et la morphologie est homogène sur toute l'épaisseur, la figure II-11-b) présente l'un des bord de la couche dont la morphologie est similaire tout le long de la tranche.

Il semble qu'une couche poreuse élaborée sur la totalité de l'épaisseur du substrat préserve sa morphologie et n'engendre pas de craquements dû aux contraintes.

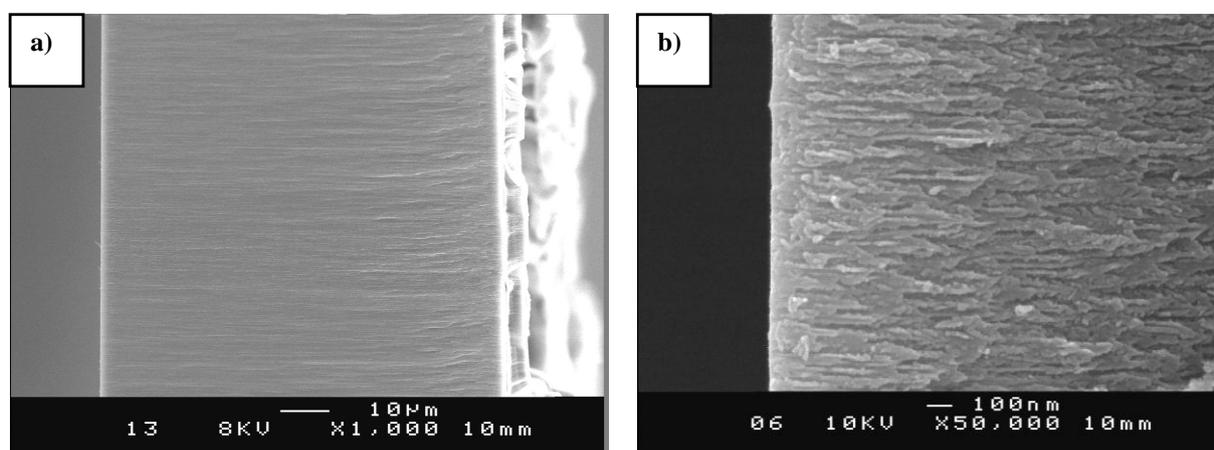


Figure II-11 : Images MEB sur la tranche du silicium poreux obtenu à partir de Si-poreux-p-100 μm

Finalement nous avons élaboré et caractérisé la couche poreuse obtenue sur un substrat de Si-dopé-n-85. La tranche de cet échantillon est présentée sur la figure II-12. Nous avons observé qu'au-delà de 40 μm de couche poreuse formée dans la totalité de l'épaisseur du monocristal, dont 85 μm , la couche se découpe du monocristal. Par ce résultat obtenu nous avons fabriqué par la suite des couches poreuses de 40 μm , pour lesquelles la tenue mécanique est préservée et la partie monocristalline sert comme support, la vue de cette coupe est présentée sur figure II-12-a). La morphologie de la couche poreuse est préservée sur toute l'épaisseur. Nous distinguons bien la distribution des pores sur la figure II-12-b).

Par les résultats obtenus nous avons constaté qu'une couche poreuse avec une épaisseur importante de 100 μm et au-delà peut être obtenue et sa morphologie ne change pas

tout le long de la profondeur. Par contre la tenue mécanique devient instable avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche poreuse.

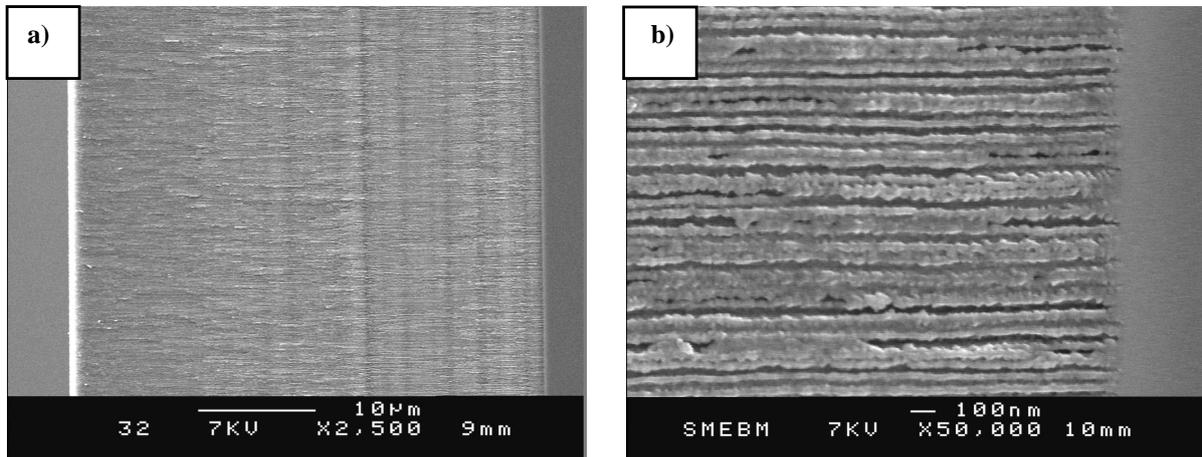


Figure II-12: Images MEB sur la tranche totale du silicium poreux obtenue à partir de Si-poreux-n-85 µm

II-2.2. Microscopie électronique à transmission

Afin de visualiser plus finement la géométrie des pores, il est nécessaire de regarder la tranche du silicium poreux par microscopie électronique à transmission. L'appareil que nous avons utilisé est un Hitachi HF2000 avec une source d'électrons FEG d'une tension d'accélération de 200 KV [12]. Les détails sur la technique et le principe de la mesure sont donnés dans l'annexe A.5.

II-2.2.1. Préparation des échantillons

Afin d'observer par microscopie à transmission, il est nécessaire d'amincir le substrat par la procédure suivante :

- découper à la scie diamantée un silicium poreux en deux parties égales,
- coller en « sandwich » des deux couches têtes bêtes,
- découper d'un rectangle de 5 mm*1 mm*1 mm,
- amincir la tranche jusqu'à obtention d'une couche de 50 µm,
- amincir par bombardement ionique de la tranche jusqu'à la formation d'un trou conique débouchant.

Cette procédure a été utilisée lors de la préparation de l'échantillon de Si type p. Plus tard lorsque nous avons préparé des couches poreuses d'épaisseurs plus élevées nous avons utilisé une autre procédure plus rapide mais toujours efficace. Elle comprend les étapes suivantes :

- élaboration d'un échantillon de silicium poreux sans le monocristal,
- découpe d'un petit morceau de la partie poreuse,
- mettre le morceau dans un tube avec de l'éthanol,
- attaque sous ultra-sons pendant 30s dans l'éthanol.

A la suite pour vérifier la morphologie des échantillons par MET les échantillons de Si-poreux-n étaient préparés par la deuxième procédure. Elle ne conduit à aucune différence au niveau du résultat de la caractérisation et elle est plus facile et rapide à exploiter.

II-2.2.2. Morphologie des pores des substrats Si-poreux-p et Si-poreux-n

Que ce soit avec une couche poreuse d'épaisseur plus petite ou plus grande, obtenue sur un substrat épais de 500 ou de 100 μm nous obtenons des résultats similaires. Le diamètre des pores (en gris) se situe entre 20 et 50 nm, (figure II-13-a) et b). Les parois (en noir) sont un peu ondulées et non rectilignes ce qui peut provoquer des rétrécissements qui, par la suite, pourraient gêner le remplissage.

La morphologie des pores d'un substrat Si-poreux-n est présentée sur les images de la figure II-13-c) et d). Les photographies présentent la coupe et la surface. Le diamètre des pores se situe entre 40 et 50 nm, les pores sont rectilignes et grâce à l'image de la surface nous observons une répartition régulière et un arrangement ordonné des pores.

Les figures II-14 a) et b) présentent de clichés de diffraction de quelques parois de pores de Si-poreux-p et Si-poreux-n respectivement. La surface analysée est de 1,8 μm de diamètre. Chaque tache de diffraction correspond à la périodicité d'une famille de plans interréticulaires.

Les axes de zone sont générés à l'aide d'un logiciel JEMS et pour les deux types de matrices poreuses les paramètres de maille indiquent le Si cubique face centré (CFC).

Le silicium des parois de Si-poreux-p, dans le cas général, garde sa cristallinité comme nous le montre le cliché de diffraction figure II-14-a). La présence des anneaux

signifie qu'une légère déstructuration du système monocristallin s'est produite avec apparition de petites cristallites.

Parcontre, la répétition des plans ordonnés pour le silicium des parois de Si-poreux-n – figure II-14-b), correspond à une nature cristalline du silicium préservée. L'absence d'anneaux prouve qu'il n'y a pas des cristallites sur les parois ou que leur nombre est très petit.

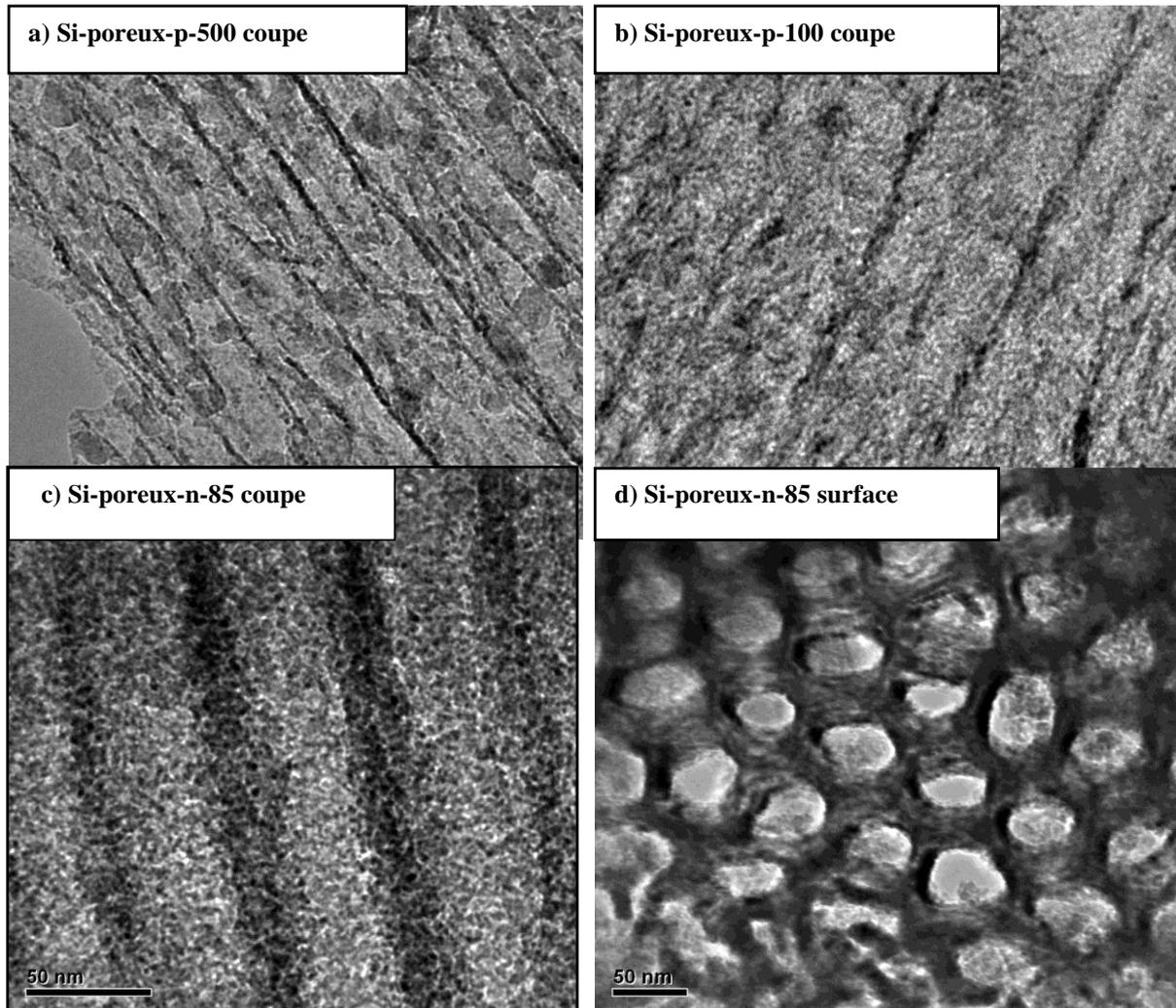


Figure II-13 : a) et b) Images MET d'une tranche de silicium poreux type *p* (100 et 500 μm), c) et d) Images MET d'une tranche et la surface de silicium poreux type *n*.

Cette caractérisation nous a précisé le diamètre des pores, pour le Si-poreux-*p* ils sont entre 20 et 50 nm et pour le Si-poreux-*n* entre 30 et 50 nm. Quant à la morphologie des pores, les images TEM nous montrent des pores bien rectilignes et répartis d'une manière homogène. Les clichés de diffraction pour les deux types de matrices de Si-poreux nous ont

montré la présence de quelques cristallites dans les parois pour le Si-poreux-p et l'absence de telles cristallites dans celles du Si-poreux-n.

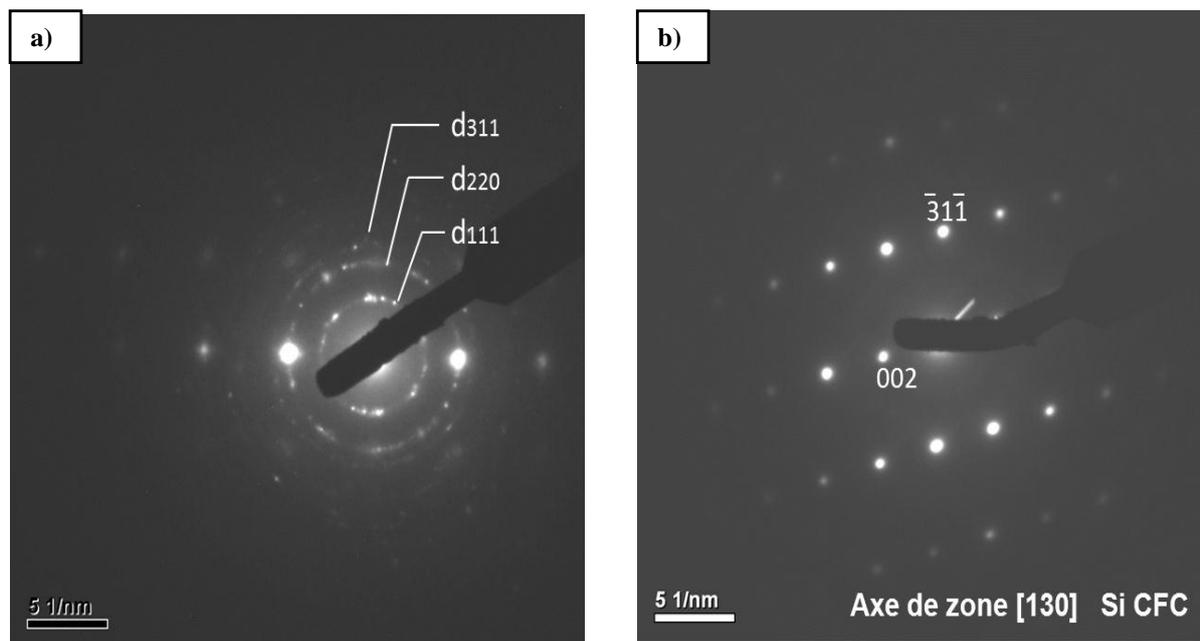


Figure II-14 : Cliché de diffraction des parois de silicium poreux, a) Si-poreux-p; b) Si-poreux-n.

D'une manière qualitative nous pouvons conclure que les deux types de matrices de Si-poreux sont mésoporeuses.

II-2.3. Caractérisation par spectroscopie d'absorption Infra-rouge à transformée de Fourier en mode ATR

Nous avons étudié par spectroscopie d'absorption Infrarouge à Transformée de Fourier en mode ATR (Réflexion Totale Atténuée) (IRTF-ATR) dans l'infrarouge moyen ($400-4000\text{ cm}^{-1}$) la surface des échantillons de silicium poreux. Ce mode permet de coupler le rayon infra-rouge avec l'échantillon par l'intermédiaire d'un diamant et de sonder l'échantillon sur une épaisseur de plusieurs centaines de nm à partir de sa surface.

Les mesures IRTF ont été réalisées à température ambiante avec 100 balayages et une résolution de 4 cm^{-1} . Le tableau II-4, ci-dessous réunit les vibrations correspondantes à des bandes d'absorption du silicium poreux qui sont bien connues dans la littérature [13, 14].

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution
3690	vSi-OH libre
3400-3200	vSi-OH lié par liaison H
2248	vSi-H dans O ₃ -SiH
2197	vSi-H dans SiO ₂ -SiH
2165	vSi-H dans Si ₂ O-SiH
2110	vSi-H dans Si ₂ H-SiH
2085	vSi-H dans Si ₃ -SiH
1130-1000	Elongation v _{as} Si-O dans (Si-O-Si)
830-950	Elongation vSi-O (Si-OH)
982	δSiH dans Si ₂ -H-SiH
939	δSiH dans Si ₂ -H-SiH
905	SiH ₂ cisaillement
853	SiH ₂ wag
827	δSiO dans OSiO
662	SiH wag
624-614	δSiH dans Si ₃ -SiH
510	Si-Si monocristallin

Tableau II-4 : Répertoire des bandes de vibration importantes du silicium poreux.

Le résultat de l'anodisation électrochimique du Si-poreux est le recouvrement de la surface avec des liaisons hydrogène. En effet, pour le silicium poreux de type p et n, les seules liaisons visibles sont les liaisons Si-H du Si-poreux fraîchement préparé, Si-OH ainsi que Si-O du Si-poreux qui s'oxyde assez vite à l'air.

La surface du silicium poreux fraîchement préparée que ce soit de type *p* ou *n* est recouverte d'atomes hydrogène avec une excellente homogénéité (>99% H terminaison) et cela est prouvé aussi par les bandes à forte intensité qui apparaissent dans la figure 15 a) et b) à (~2109cm⁻¹) pour les deux types du Si-poreux (mode stretching Si-H).

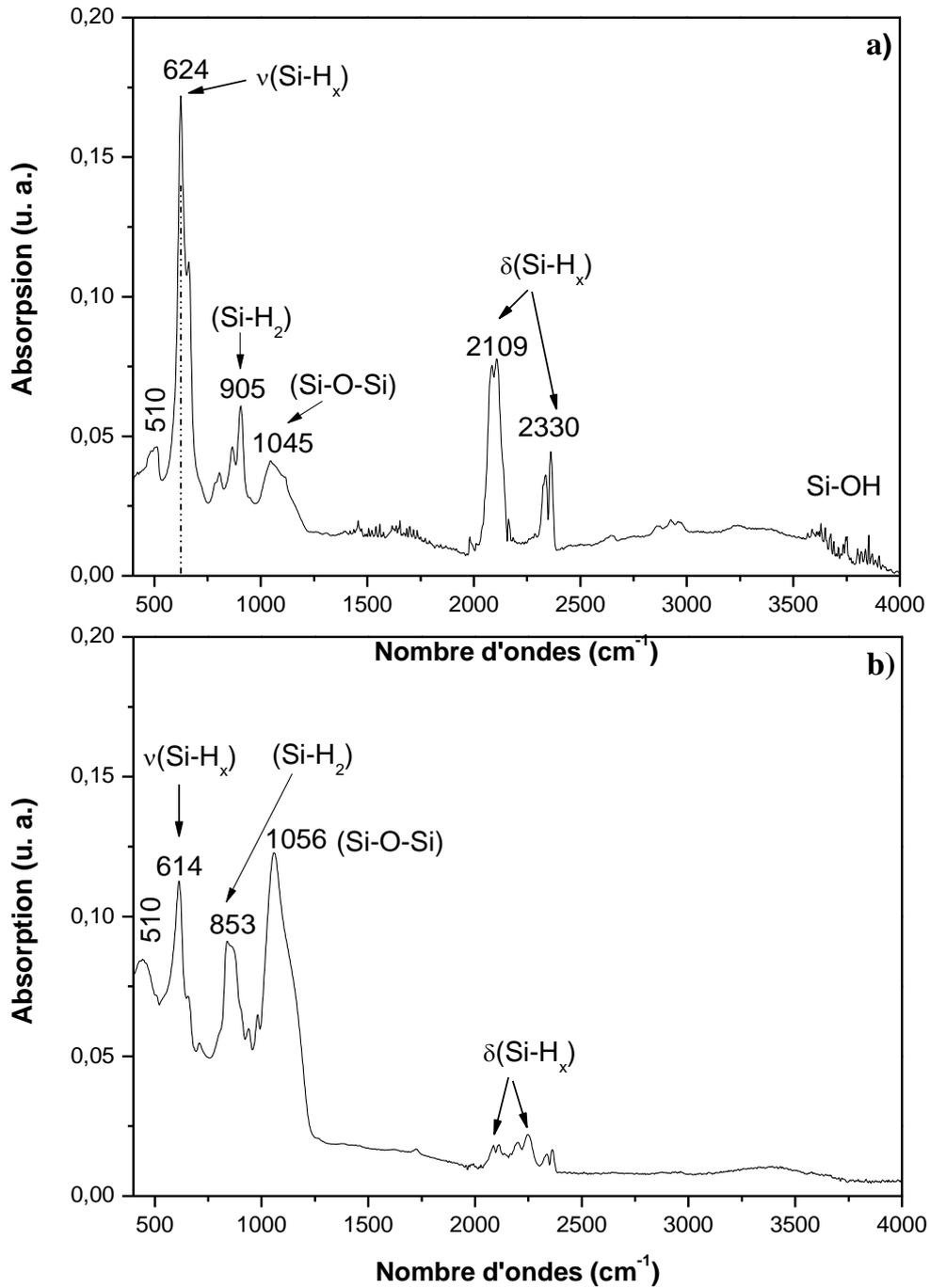


Figure 15 : Spectres IRFT du Si-poreux a)-type *p*, b)-type *n*

Une variété de groupements $-\text{SiH}_3$, $=\text{SiH}_2$ et $\equiv\text{SiH}$, est présente à la surface ce qui est dû à la grande rugosité, comme le schéma illustre sur la figure II-16 qui représente cette variété [15].

Le groupement $-\text{SiH}_3$ a deux bandes d'absorption dans la région située entre $950\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ (déformation asymétrique et symétrique). Dans cette région le groupement $=\text{SiH}_2$ peut aussi avoir une bande SH_2 de déformation. Pour le Si-poreux-p nous observons ce mode de vibrations à 905 cm^{-1} avec une bande à forte intensité et pour le Si-poreux-n à 939 cm^{-1} à l'intensité plus faible (cisaillement Si-H₂).

La région entre $900\text{-}845\text{ cm}^{-1}$ est attribué groupement $=\text{SiH}_2$. Pour le Si-poreux-p l'absorption apparaît à 865 cm^{-1} à faible intensité et pour le Si-poreux-n à 853 cm^{-1} avec une intensité plus forte en fonction de la concentration des groupements.

L'absorption à $945\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à $\equiv\text{SiH}$. Ce groupement peut avoir lieu aussi dans la région entre $630\text{-}610\text{ cm}^{-1}$. Nous retrouvons pour les deux types de Si-poreux cette bande à 624 cm^{-1} pour Si-poreux-p et 614 cm^{-1} pour Si-poreux-n (δ Si-H).

La bande qui apparaît à 510 cm^{-1} correspond au groupement Si-Si en mode stretching vibration du Si monocristallin [16].

Les bandes caractéristiques qui apparaissent à $785, 806, 1045\text{ cm}^{-1}$, pour le Si-poreux-p et $709, 982, 1056\text{ cm}^{-1}$ pour le Si-poreux-n correspondent à l'absorption des liaisons Si-O dues à une faible oxydation dans l'air.

La région entre $3750\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ est contribué aux liaisons Si-OH. L'apparition de ce groupement pour le Si-poreux-p est évidente avec les pics de faible intensité dans cette région, par contre pour le Si-poreux-n il y a absence de ce groupement à l'exception d'une légère bosse dans à 3400 cm^{-1} .

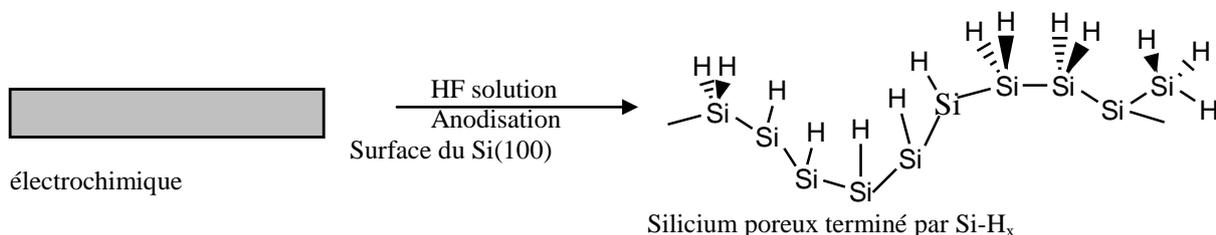


Figure II-16 : Chimie de la surface du silicium poreux

II-2.4. Mesure de la surface spécifique et de la distribution de la taille des pores

Les dimensions caractéristiques des pores au microscope ont été quantitativement caractérisées par une méthode plus globale : BET (Brunauer, Emmet et Teller) [17].

II-2.4.1. Principe

La technique BET consiste à mesurer la quantité de gaz condensée à l'état liquide, sous faible pression et à basse température, sur l'échantillon dont on veut déterminer la surface spécifique. Dans la technique la plus classique, la température d'expérience est celle de l'ébullition de l'azote liquide (-196°C), le gaz adsorbé est de l'azote pur et les pressions d'absorption sont de l'ordre de 5 à 25 cm de Hg. Les courbes (isothermes) d'absorption-désorption du gaz au niveau de la porosité permettent l'évaluation de la répartition statistique de la taille des pores, l'estimation de la surface spécifique en m^2g^{-1} , ainsi que celle de la forme des pores (par comparaison des types de boucles d'hystérésis des isothermes). De Boer a proposé cinq formes de boucles d'hystérésis associables à des formes de pores. L'appareil utilisé dans les exemples ici est un Microméritic ASAP2010.

Lors de la mesure BET, on enregistre deux isothermes :

- L'isotherme d'adsorption est obtenu en mesurant les quantités de gaz adsorbées pour des valeurs croissantes de P/P_0 (P_0 = Pression atmosphérique)
- L'isotherme de désorption est obtenu en mesurant les quantités de gaz desorbées, à partir de la saturation du solide qui a lieu pour une pression relative proche de l'unité, pour des valeurs décroissantes de P/P_0

Dans de nombreux cas, dont celui des matériaux poreux, l'isotherme d'adsorption ne correspond pas à l'isotherme de désorption : c'est le phénomène d'hystérésis. La forme des isothermes ainsi que l'allure de la boucle d'hystérésis sont caractéristiques de la texture de l'adsorbant (figure II-17).

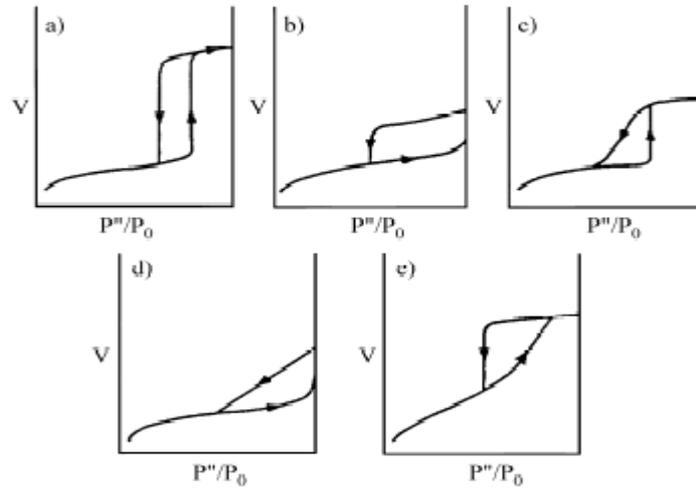


Figure II-17 : - Les différents types d'hystérésis selon DE BOER [18].

- L'hystérésis de type **a** correspond à des pores tubulaires, ouverts aux deux extrémités, et dont la section, circulaire ou polygonale, varie peu sur toute la longueur du tube.
- L'hystérésis de type **b** est essentiellement liée aux pores dits « en fente », c'est-à-dire ceux qui sont constitués de la superposition de plaquettes cristallines parallèles entre elles mais séparées par de très petites particules ou par des défauts d'empilement.
- Les hystérésis de type **c** et **d** dérivent respectivement des types A et B ; elles correspondent à des pores coniques ou pyramidaux (type c) où à des pores formés par des plaquettes cristallines non parallèles entre elles (type d).
- L'hystérésis de type **e**, très répandue, indique la présence de pores dits « en bouteille » ; c'est-à-dire constitués d'un diamètre assez important terminé par un goulot étroit. Elle est aussi caractéristique des solides constitués par des agglomérats de très petites particules sphéroïdales.

II-2.4.2. Mesures

Pour cette analyse nous n'avons besoin que de la partie poreuse d'un échantillon et un minimum de masse (1 mg). Il a été nécessaire d'effectuer une dissolution totale de l'épaisseur de silicium monocristallin pour chaque type Si le *p* (100 et 500 μm) et le *n* (85 μm) afin d'obtenir une couche poreuse seule avec une épaisseur importante.

La figure II-18 représente les isothermes d'absorption et de désorption d'une couche poreuse de Si-poreux-p-500 - a), de Si-poreux-p-100 -b) et de Si-poreux-n-85 -c). Le gaz utilisé est le diazote. La forme de l'hystérésis est de type **a** pour les trois substrats de silicium. Nous pouvons donc conclure que les pores sont tubulaires.

A l'aide de cette isotherme nous pouvons mettre en évidence la distribution de la taille des pores. Cette dernière est représentée sur la figure II-19-a), b) et c) pour les trois types de Si-poreux. La courbe en noir représente le cumul de l'absorption et de désorption des pores et la courbe en rouge la dérivée par rapport à ce cumul.

La distribution de diamètre des pores est comprise entre 5 et 50 nm pour la matrice de Si-poreux-p-500 (figure II-19-a). La majorité des diamètres des pores est située entre 5 et 22 nm.

La matrice Si-poreux-p-100 comprend des pores dont le diamètre varie entre 3 et 38 nm (figure II-19-b), avec une majorité des diamètres des pores situés entre 5 et 8, et 10-13 nm.

La figure II-19-c) présente la distribution des pores de la matrice Si-poreux-n-85 dont le diamètre est compris entre 3 et 38 nm, et une majorité des diamètres situé entre 8 et 18 nm.

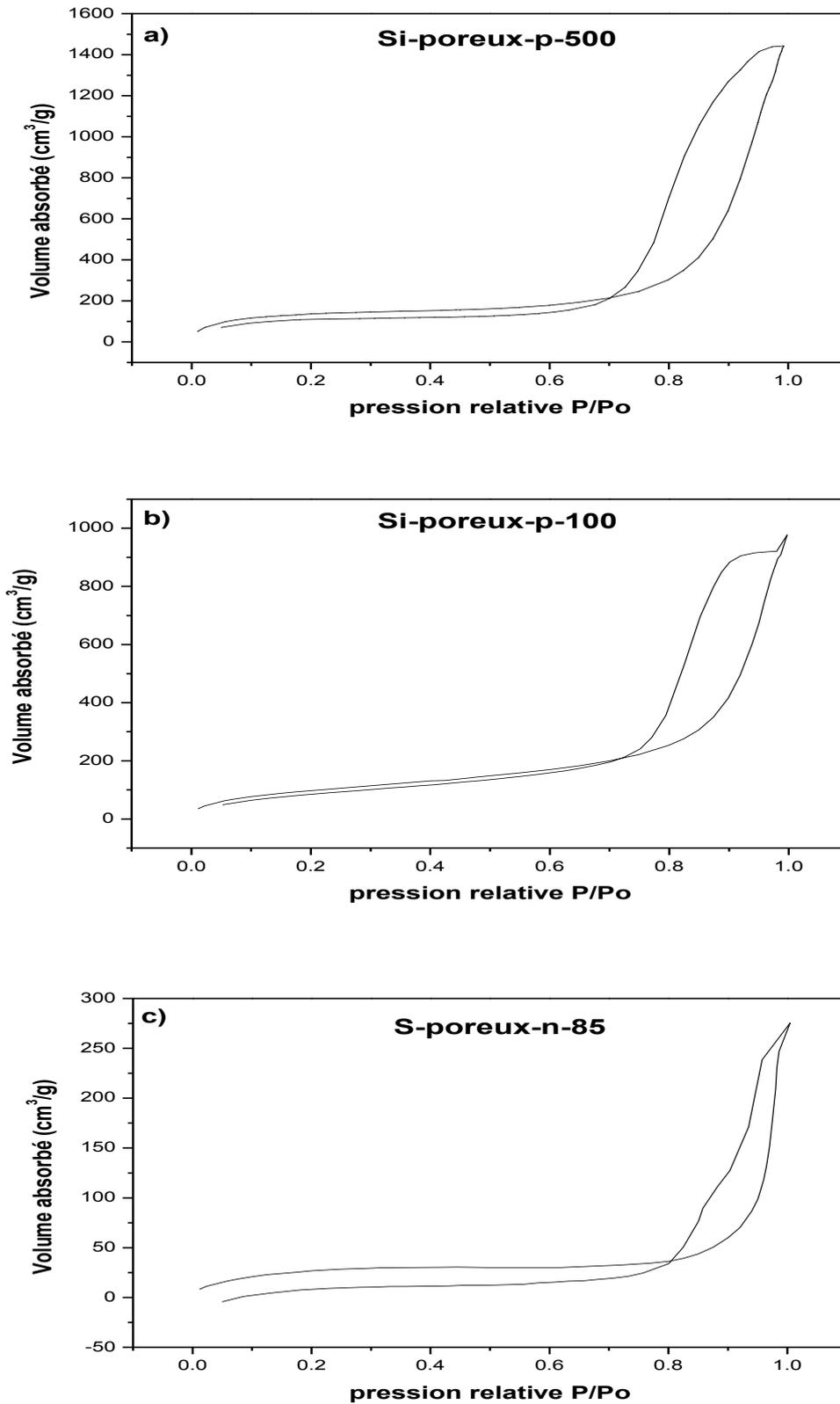
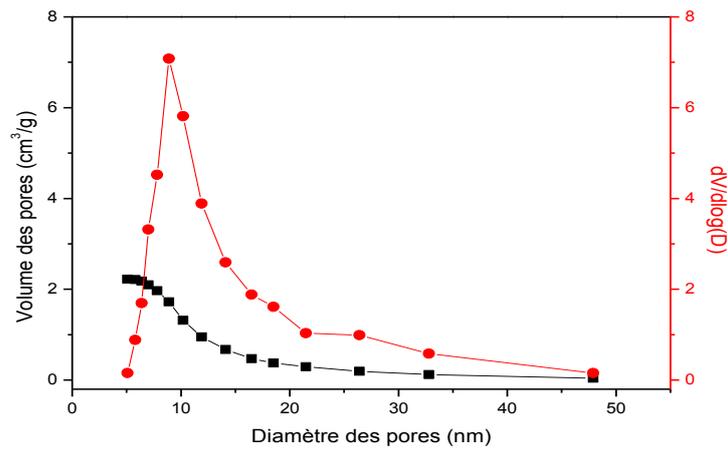
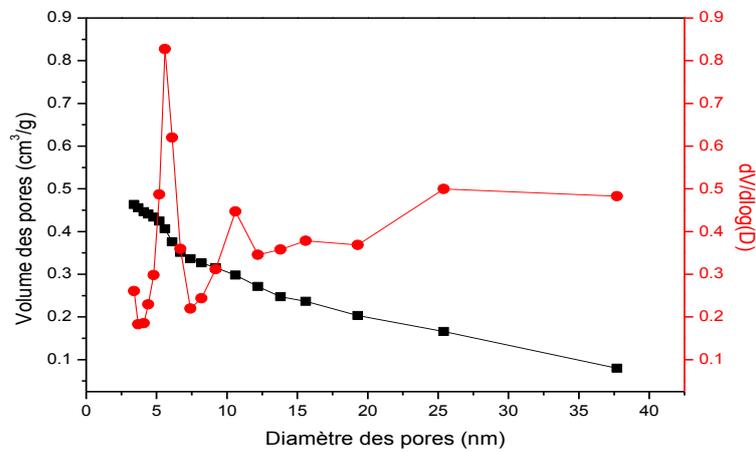


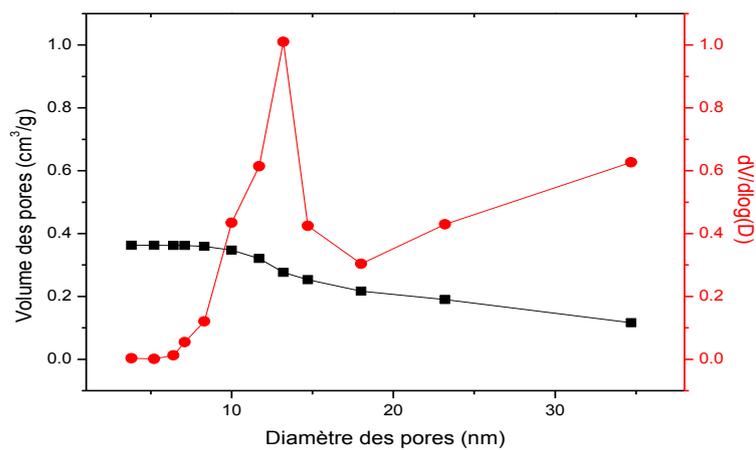
Figure II-18 : Isothermes d'absorption et de désorption pour un échantillon de silicium de type p – Si-poreux-p-500 -a) et Si-poreux-p-100 -b), et de type n – Si-poreux-n-85 -c).



a) Matrice Si-poreux-p-500, avec un diamètre moyen calculé par BET de $17 \pm 1,5$ nm.



b) Matrice Si-poreux-p-100, avec un diamètre moyen calculé par BET de 13 ± 1 nm.



c) Matrice Si-poreux-n-85, avec un diamètre moyen calculé par BET de 21 ± 2 nm.

Figure II-19 : Distribution de la taille des pores - a) dans la matrice Si-poreux-p-500, b) dans la matrice Si-poreux-p-100 et c) dans la matrice Si-poreux-n-85.

Cette distribution donne un diamètre moyen qui semble plus petit que celui observé par MEB ou par MET. Ceci peut être attribué à l'existence des étranglements dans les pores qui ont été observés par microscopie électronique à balayage (MEB) et également à la légère oxydation que la surface poreuse subit juste après formation du silicium poreux.

La surface spécifique calculée par BET dans chaque matrice poreuse est indiquée dans le tableau II-5 ou un récapitulatif des données morphologiques des pores est donné.

Type de substrat	Forme des pores	Diamètre moyen des pores (nm)	Surface spécifique (m ² /g)
Si-poreux-p-500	tubulaire	17.49 ± 1	460
Si-poreux-p-100	tubulaire	13.22 ± 0,7	350
Si-poreux-n-85	tubulaire	21.48 ± 1,5	140

Tableau II-5 : Données morphologiques des matrices poreuses.

CONCLUSION CHAPITRE

L'élaboration de la matrice poreuse a été obtenue à partir de deux types de substrats - silicium dopé p et dopé n dégénérés. Les dimensions caractéristiques des pores ont été mesurées par les techniques MEB, BET et MET : le diamètre de la matrice de Si-poreux de type p se situe aux alentours de 20 nm et pour la matrice de Si-poreux de type n entre 20-30 nm. La morphologie a été mise en évidence - des pores peu rugueux pour la matrice type p et rectiligne pour la matrice type n . Des épaisseurs différentes de la couche poreuse ont été obtenues – 10, 40 et 60 μm .

Maintenant que nous maîtrisons la morphologie souhaitée de la couche poreuse, une fonctionnalisation de surface par des groupements chimiques, ainsi que le remplissage par des matériaux actifs à l'intérieur des pores peuvent être envisagés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] N. Errien “*Elaboration et caractérisation de nanocomposites: Silicium (ou silice) poreux (se) rempli(e) par des polymères à propriétés optiques non linéaires*”, Thèse de Doctorat-IMN-LPMN-Nantes, 79 et 130 (2004).
- [2] T. M. Racheva-Stambolieva, *Tehnologichni osnovi na microelectronikata*, Sofia, (1991)
- [3] Y. Arite and Y. Sunohara, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 2, 285 (1977).
- [4] P. C. Searson, J. M. Macaulay, S. M. Prokes, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 11, 3373 (1992).
- [5] V. Lehman, R. Stengl, A. Luigart, **B69-70**, 11 (2000).
- [6] http://www.sciences-techniques.univ-nantes.fr/93480225/0/fishe_pagelibre/&RH
- [7] V. Chamard, G. Dolino, F. Muller, *J. Appl. Phys.* **84**, 6659 (1998).
- [8] D. Buttard, G. Dolino, D. Bellet, T. Baumbach, *Mater. Res. Soc. Proc.* **452**, 437 (1997).
- [9] N. Errien, L. Vellutini, G. Louarn, G. Froyer, *Appl. Surface Science*, 7265 (2007).
- [10] P. Verdonck, M. Massi, H. S. Maciel et R. D. Mansano, *Thin Solid Films* **343-344**, 378 (1999).
- [11] M. C. Peignon, G. Turban, C. Charles and R. W. Boswell, *Surface and Coatings Technology* **97**, 465 (1997).
- [12] Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes (IMN), <http://www.cnrs-imn.fr/Equipements/Equipements.htm>.
- [13] A. Borghesi, A. Sassella, B. Pivac, L. Pavesi, *Solid State Commun.* **87** (1993).
- [14] A. Borghesi et al, *Solid State Commun.* **89**, 615 (1994).
- [15] R. C. Anderson, R. S. Muller, C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1393 (1993).
- [16] Y. Kang, Y. Qiu, Z. Lei, M. Hu, *Opt. Lasers Eng.* **43** (8), 847 (2005).
- [17] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
- [18] B.C. Lippens, J.H. De Boer, *J. of Catalysis* **4**, 319 (1965).

CHAPITRE III

MODIFICATION DES PROPRIETES DE SURFACE DU SILICIUM POREUX

III-1. INTRODUCTION

Ce chapitre traite de la modification chimique de la surface du silicium poreux de types *p* et *n*. Comme nous l'avons précédemment décrit dans le premier chapitre la surface interne du Si-poreux, juste après sa préparation est constituée essentiellement de groupements SiH, SiH₂ et SiH₃ [1] qui la rendent hydrophobe.

L'introduction des matériaux actifs dans les pores d'une matrice poreuse dépend fortement des propriétés et de la chimie de surface (hydrophile/hydrophobe). L'affinité de la surface de Si-poreux hydrophobe, la morphologie poreuse du substrat (mésoporeux 2-50 nm) ne sont pas très favorable pour réussir un bon remplissage avec les monomères. Le remplissage d'une matrice poreuse par des matériaux actifs a fait l'objet de travail par différentes équipes [2, 3]. Leur expérience nous a amené à la nécessité de modifier la nature chimique de la surface poreuse pour optimiser l'introduction des matériaux actifs dans la structure poreuse.

La silanisation des surfaces est bien connue dans la littérature. Cette méthode modifie les propriétés des surfaces et les enrichit par une densité élevée des groupements réactifs. Une grande variété de protocoles de silanisation [4-8] existe (modification des surfaces par greffage des silanes), mais la plupart des procédures, sont décrites comme idéales, concernent des surfaces planes.

Notre objectif était d'appliquer des procédures de silanisation sur une surface poreuse, de pouvoir modifier cette surface (la rendre hydrophile ou hydrophobe) d'une manière contrôlée en fonction des applications visées à la suite.

Dans ce contexte nous avons choisi trois types de silanes parmi les plus utilisés dans la littérature le *trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silane* à *groupement réactif chloré* et deux autres qui sont le *(3-Aminopropyl)-triéthoxysilane* et le *(3-Aminopropyl)-triméthoxysilane* à *groupements réactifs alcoxy*, qui comporte un groupement (NH₂) permettant une future réaction.

Les protocoles de silanisation nécessitent la présence des groupements siloxanes (Si-OH) à la surface via lesquels les réactifs vont se greffer.

Comme nous l'avons dit, le silicium poreux fraîchement préparé possède une surface hydrophobe (Si-H). Une fois exposée à l'air cette surface poreuse subit des modifications progressives et s'oxyde facilement [9, 10]. L'oxydation est généralement à la surface de la couche poreuse et moins dans les pores, la surface reste à la fois peu stable et hydrophobe. Pour hydrophiliser, enrichir cette surface avec des groupements réactifs, un traitement oxydatif est nécessaire.

Dans ce contexte nous allons montrer différents protocoles pour oxyder (générer des groupements Si-OH, Si=O, Si-O-Si) et en optimiser un à partir duquel nous procédons à la modification de la surface par greffage des trois types de silanes. Les modifications de propriétés de surface de Si-poreux sont effectuées sur des substrats de différentes épaisseurs poreuses – 10, 40, 60 μm , afin de s'assurer que la réaction se fera aussi au fond des pores.

Le suivi de l'évolution de la modification chimique de la surface du silicium poreux a été effectué par la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF), la spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX) et la spectroscopie de photoélectrons émis sous rayons X (XPS - X-ray Photoelectron Spectroscopy). Nous avons suivi également l'état de la morphologie de la surface par la microscopie électronique à balayage (MEB).

III-2. MODIFICATION ET CARACTERISATION DES PROPRIETES DE LA SURFACE DE SILICIUM POREUX

III.2.1. Oxydation de la surface du silicium poreux

Une série de traitements oxydants (chimique et thermique) a été effectuée. Les échantillons qui étaient pris pour cette étude sont du Si-poreux de type p avec une épaisseur du substrat monocristallin de 500 μm et couche poreuse de 10 μm – Si-poreux-p-10/500.

III-2.1.1. Traitement chimique

III-2.1.1.1. Méthode RCA sur des surfaces planes [11]

La méthode RCA a été appliquée sur un échantillon de Si-poreux-p-10/500 qui porte le nom D20. Cette méthode comprend quatre traitements successifs. La procédure de traitement est montrée dans le tableau III-1, ci-dessous :

	Solution d'attaque dans l'ordre	Température T (°C)	Temps de réaction t (min)
D20	1. Solution Piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ v/v)	90	10
	2. Solution HF (HF/ NH_4F à 0,5M = 1:7 v/v)	20	1
	3. $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5 v/v)	80	10
	4. $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:6 v/v)	80	10

Tableau III-1 : Conditions expérimentales pour les échantillons D20 et Si-poreux.

III-2.1.1.2. Solution piranha

La solution **piranha** est un mélange à concentrations variables d'acide sulfurique (H_2SO_4) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Celui-ci sert à nettoyer les résidus organiques sur les substrats. Le mélange, étant un fort oxydant, nettoie tout ce qui est organique et hydroxyle la plupart des surfaces métalliques (créé des groupes OH) et les rend hydrophiles. La solution piranha est largement utilisée dans l'industrie microélectronique, surtout pour le nettoyage des résines photo résistives des plaquettes de silicium [12].

L'efficacité du mélange est due à la transformation chimique des réactifs en solution. La réaction est décrite ci-dessous :



Le peroxyde d'hydrogène se déshydrate et forme des ions d'hydroxonium (H_3O^+), des ions bisulfate et un atome d'oxygène.

Nous avons utilisé la solution piranha pour oxyder la surface du silicium poreux chimiquement. Pour notre travail expérimental, nous avons utilisé un mélange typique ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ v/v) d'acide sulfurique concentré et peroxyde d'hydrogène à 30% en solution.

Le type de matrice de silicium poreux utilisé pour ces manipulations est le Si-poreux-p-10/500. Quatre matrices sont utilisées pour les quatre traitements qui portent le nom SD2, SD3, DS6 et DS5b. Les différentes conditions expérimentales de traitement chimique sont rassemblées dans le tableau III-2 :

Nom	Solution d'attaque	Température T (°C)	Temps de réaction t (min)
SD2	Solution Piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ v/v)	ambiante	1 sous attaque ultrasons
SD3	Solution Piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ v/v)	<u>1.</u> ambiante <u>2.</u> 80	<u>1.</u> 1 sous attaque ultrasons <u>2.</u> 60
DS6	Solution Piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ v/v)	<u>1.</u> ambiante <u>2.</u> ambiante	1 sous attaque ultrasons 15
DS5b	Solution Piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$ v/v) + Na_2CrO_7	90	85

Tableau III-2 : Conditions expérimentales pour échantillons SD1, SD2, SD3, DS6, DS5b.

III-2.1.2. Traitement thermique

L'oxydation thermique de différentes structures est connue pour son efficacité. Nous avons fait appel à ce traitement afin d'évaluer la meilleure méthode d'oxydation du silicium

poreux pour la suite. Nous nous sommes basé sur tout ce qui est utilisé pour le silicium poreux [13-16]. Trois substrats de type Si-poreux-p-10/500 sont oxydés d'une manière différente qui portent le nom DS7, DS8 et DS12.

Les conditions de traitement thermique sont indiquées dans le tableau III-3 :

Nom	Température T (°C)	Temps de réaction t (min)
DS7	1. Prétraitement NaOH 0,001M	1. 0.5
	2. 120	2. 120
DS8	120	120
DS12	400	120

Tableau III-3 : Conditions expérimentales pour échantillons DS7, DS8, DS12.

III-2.2. Caractérisation de la surface du Si-poreux oxydé

III-2.2.1. Spectroscopie d'absorption Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par cette technique va nous donner un résultat qualitatif sur la chimie de surface des échantillons oxydés. La mesure pour chaque échantillon est faite à la surface de la couche poreuse. Les spectres IR pour chaque échantillon sont collectés et comparés avec le spectre IR d'un Si-poreux fraîchement préparé, avant tout traitement.

La figure III-1 montre les spectres (IR) de tous les échantillons dans un ordre successif des traitements de surface effectués.

Le spectre IR de l'échantillon D20 oxydé par la méthode RCA, les spectres des échantillons SD2, DS5b, DS6, SD3 oxydés par la solution piranha et ceux oxydés thermiquement dont DS7, DS8, DS12 sont comparés avec le spectre d'un échantillon avant tout traitement Si-poreux-p-10/500. Un pic à forte intensité à 1059 cm^{-1} qui est attribué à la liaison ($\nu\text{Si-O-Si}$) [17], apparaît sur le spectre de D20. Parallèlement à l'apparition de la bande caractéristique de l'oxydation, nous observons une diminution dans l'intensité du pic à 624 cm^{-1} attribué au groupement Si-H. La bande de faible intensité à 974 cm^{-1} correspond à la vibration Si-O dans Si-OH. L'ensemble de ces observations semble donc indiquer une oxydation de la surface du silicium poreux.

Les échantillons SD2, SD3, DS6 et DS5b traités par la solution piranha sont présentés à la suite dans la même figure III-1.

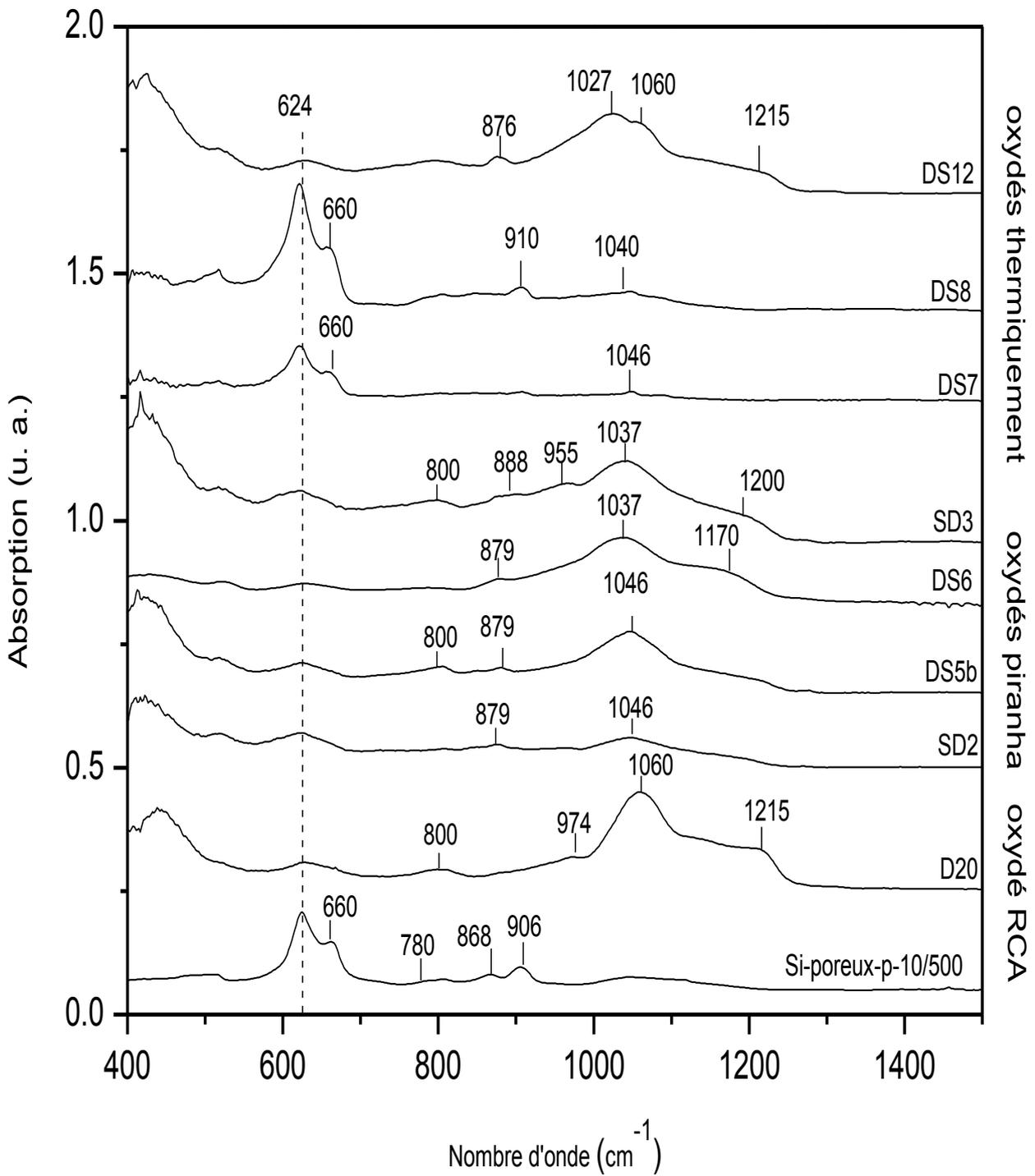


Figure III-1 : Spectre IR des échantillons de Si-poreux-p-500 oxydés différemment.

La présence des bandes à 624 cm^{-1} (δ Si-H), 660 cm^{-1} (wag SiH) et 906 cm^{-1} (cisaillement Si-H₂) rendent compte de la présence de Si-H pour le Si-poreux fraîchement préparé (Si-poreux-p-10/500) [18]. La bande à 624 cm^{-1} est fortement atténuée après un traitement oxydatif (SD2, SD3, DS6, DS5b).

Ces différents traitements provoquent une oxydation de la surface. En effet les vibrations des liaisons Si-O-Si apparaissent sous la forme d'une bande large à 1046 cm^{-1} pour SD2 et DS5b, et à 1037 cm^{-1} pour DS6 et SD3.

Des bandes de plus faible intensité, apparaissent également entre 1000 cm^{-1} et 700 cm^{-1} . Celles-ci sont difficilement attribuables car dans cette zone coexistent des modes Si-H et Si-OH. Néanmoins la bande à 974 cm^{-1} (D20) pourrait être caractéristique de la vibration Si-O dans Si-OH.

Le traitement SD2 n'est pas suffisant pour oxyder la surface car l'intensité de la bande ν Si-O-Si à 1046 cm^{-1} est faible.

Par contre le massif des ν Si-O-Si est beaucoup plus intense pour SD3, DS6 et DS5b. La présence de l'épaule à 964 cm^{-1} (Si-OH) semble indiquer une meilleure oxydation pour les échantillons SD3 et DS6.

La solution Piranha génère donc des groupements silanols en grand nombre à la surface du silicium poreux.

Les échantillons DS7 et DS8 traités thermiquement semblent peu oxydés car le massif centré à 1027 cm^{-1} (Si-O-Si) est faible. Ces composés présentent majoritairement à leur surface des groupes SiH. En effet les bandes à 624 cm^{-1} et 660 cm^{-1} caractéristiques des SiH sont très intenses.

L'échantillon DS12 traité à 400°C pendant 2h est très oxydé. Le massif à 1027 et 1060 cm^{-1} des ν Si-O-Si est très intense.

III-2.2.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

A l'aide de cette caractérisation nous pouvons évaluer l'état de surface de la couche poreuse. Des images à haute résolution sont prises sur la surface des échantillons D20 et DS6 qui semblent mieux oxydés pour vérifier l'état de la surface. La figure III-2 montre les photographies MEB.

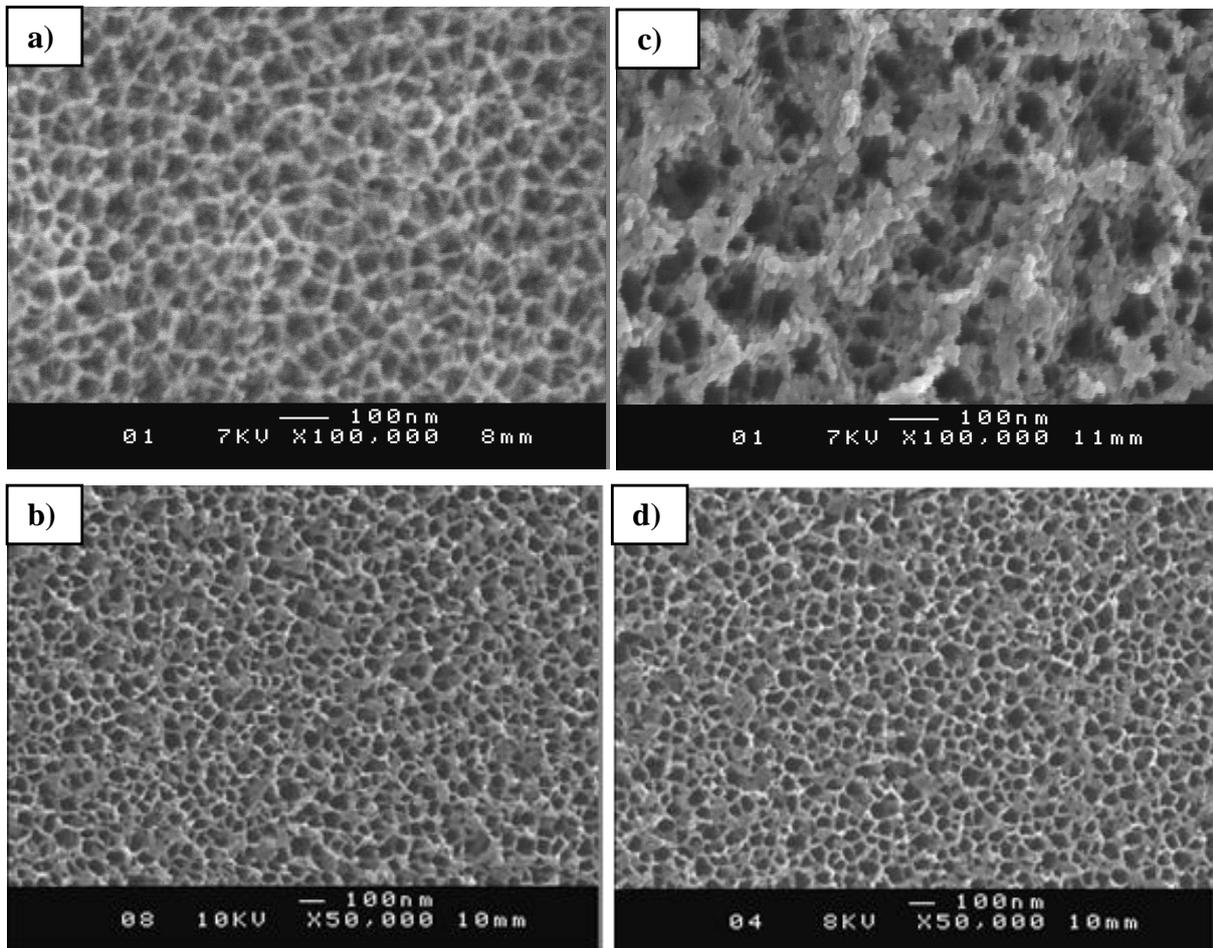


Figure III-2: Image MEB de la surface du Si-poreux-10/500 fraîchement préparé, a) – un grossissement de 100 000, b) – Si-poreux-10/500 fraîchement préparé à un grossissement de 50 000, c) - D20 oxydé par la méthode RCA, et d) - DS6 oxydé par piranha.

La figure III-2-a) montre la surface du Si-poreux fraîchement préparé avant tout traitement qui présente des pores ouverts. Après le traitement RCA la surface de l'échantillon, nommé D20 est fortement détruite à la figure III-2-c) comparée au substrat de départ. Lors de la manipulation nous avons pu constater également une perte de propriétés mécaniques parce que celui-ci est extrêmement fragile.

Nous pouvons en conclure que cette méthode RCA est trop agressive vis-à-vis de la nanostructure du silicium poreux. Il convient donc d'explorer des méthodes d'oxydation « plus douces » afin de préserver les propriétés mécaniques du substrat.

Les images MEB de surface de l'échantillon de départ et celui traité par la solution piranha - DS6, sont présentées à la figure III-2-b) et d). Les surfaces sont presque identiques, ce qui nous indique que le traitement par la solution piranha oxyde bien la surface (caractérisation par IRTF) et préserve la qualité de surface ainsi que les propriétés mécaniques.

III-2.2.3. Conclusion partielle

Il ressort de cette étude préliminaire que les échantillons les mieux oxydés sont: DS6 (oxydation chimique par solution piranha ($H_2SO_4/H_2O_2 = 3:1$ v/v -T=ambiante, 1min sous ultrasons et t=15 min sans ultrasons), DS12 (oxydation thermique, T=400°C, t=2h). Par conséquent, ces deux échantillons ont été retenus pour l'opération de greffage du trichloro(1H, 1H, 2H, 2H – perfluorooctyl)silane ($RSiCl_3$). Nous avons également choisi DS8 qui est légèrement oxydé pour des essais de greffage, à titre de comparaison.

III-3. MODIFICATION DES PROPRIETES DE SURFACE DE Si-POREUX PAR GREFFAGE D'ORGANOSILANES

La surface du silicium poreux a été oxydée avec succès - chimiquement par solution Piranha et thermiquement, pour générer des groupements silanols nécessaires pour le greffage. Nous pouvons maintenant silaniser la surface.

III-3.1. Caractéristiques physico-chimiques des précurseurs, hydrolyse, caractérisation, réactions possibles à la surface du Si-poreux.

On va s'interroger maintenant sur les silanes.

III-3.1.1. Présentation des réactifs pour le greffage de la surface de Si-poreux

Les propriétés physico-chimiques pour les trois types de silanes utilisés pour la modification des propriétés de surface de Si-poreux par greffage, sont présentés dans les tableaux III-4, 5, 6.

Trichloro(1H,1H,2H ,2H-perfluorooctyl)silane (RSiCl ₃)	
Formule linéaire	CF ₃ (CF ₂) ₅ CH ₂ CH ₂ SiCl ₃
Etat physique et indice de réfraction	liquide n=1.352
Masse molaire (M=g/mole)	481,55
Température d'ébullition (T _{éb} =°C)	192
Densité à 25 °C	1.3

Tableau III-4 : Caractéristiques physico-chimiques de Trichloro(1H,1H,2H ,2H-perfluorooctyl)silane.

(3-Aminopropyl)-triéthoxysilane (APTES)	
Formule linéaire	(CH ₃ CH ₂ O) ₃ Si-(CH ₂) ₃ -NH ₂
Etat physique et indice de réfraction	liquide n=1.422
Masse molaire (M=g/mole)	221,37
Température d'ébullition (T _{éb} =°C)	217
Densité à 25 °C	0,946

Tableau III-5 : Caractéristiques physico-chimiques de (3-Aminopropyl)-triéthoxysilane (APTES).

(3-Aminopropyl)-triméthoxysilane (APTMS)	
Formule linéaire	(CH ₃ O) ₃ Si-(CH ₂) ₃ -NH ₂
Etat physique et indice de réfraction	liquide n=1.424
Masse molaire (M=g/mole)	179,29
Température d'ébullition (T _{éb} =°C)	91-92
Densité à 25 °C	1,027

Tableau III-6 : Caractéristiques physico-chimiques de (3-Aminopropyl)-triméthoxysilane.

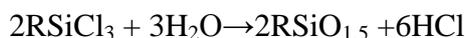
III-3.1.2. Hydrolyse des précurseurs

Afin de connaître la signature infrarouge des trois réactifs RSiCl₃, APTES et APTMS nous avons hydrolysé les précurseurs dans différentes conditions. Néanmoins les trois composés sont très réactifs à l'air, mais il importait de les convertir totalement à titre de référence.

III-3.1.2.1. Procédure d'hydrolyse

RSiCl₃

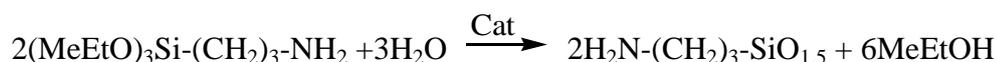
Le réactif RSiCl₃ est transformé en oxyde selon la réaction :



Une quantité d'eau requise est mélangée avec une quantité du réactif jusqu'à l'obtention d'un gel. Le mélange est ensuite séché, la poudre broyée et analysée par la spectroscopie IRTF.

APTES

Nous avons transformé le précurseur APTES en oxyde selon la réaction :



Trois différents catalyseurs étaient mis en jeu. Ils sont les plus utilisés dans la littérature pour les silanes afin d'optimiser l'hydrolyse du réactif. Ce sont l'acide chlorhydrique (HCl), le fluorure d'ammonium (NH₄F) et la triéthylamine (TEA).

La figure III-3 présente les quantités de chaque produit qui étaient mis en jeu.

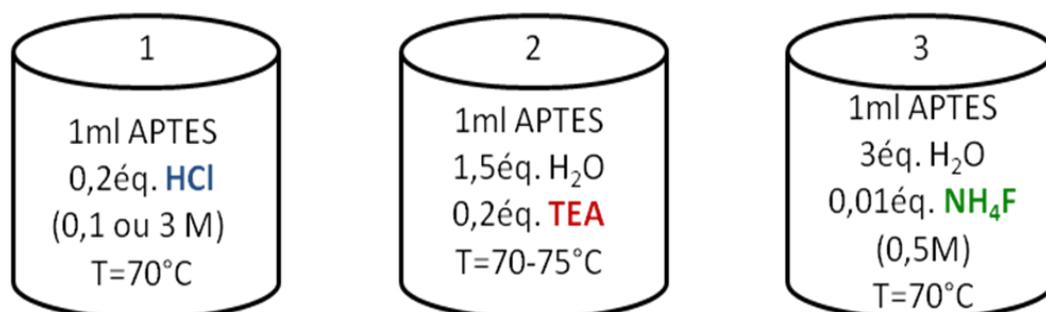


Figure III-3 : Composition de mélanges réactionnels d'hydrolyse d'APTES pour chaque type de catalyseur.

Pour une même quantité du précurseur nous avons fait varier la quantité des autres composés de chaque mélange.

Le mélange 1 n'a pas subi une gélification ni à température ambiante ni à température élevée pendant une semaine et même en changeant la concentration du catalyseur HCl.

Par contre, le mélange 2 se solidifie plus vite, au bout de 24 heures il se transforme en gel.

Pour l'hydrolyse d'APTES dont le catalyseur est NH₄F, nous avons observé une légère gélification. Pour ce mélange l'état n'a pas changé durant une semaine.

Les deux gels de mélanges 2 et 3 sont repris pour les analyser en spectrométrie IR. La description détaillée de ces mélanges est présentée dans l'annexe 3.

APTMEs

Le précurseur APTMEs est transformé en oxyde (D37) selon la réaction ci-dessous :



Le descriptif détaillé du mélange d'hydrolyse du précurseur APTES est présenté dans l'annexe A.4.

La poudre blanche obtenue est séchée sous vide pendant 1h puis analysée en IRTF.

III-3.1.2.2. Caractérisation des précurseurs hydrolysés par spectroscopie d'absorption IRTF

La figure III-4-a) présente le spectre du réactif RSiCl_3 comparé avec celui d'un Si-poreux-p-500 oxydé par la solution piranha. Les groupes CF_3 et CF_2 du précurseur sont difficiles à différencier en infrarouge. Le groupe CF_3 absorbe fortement dans la zone 1350-1120 cm^{-1} et CF_2 dans la zone 1280-1120 cm^{-1} . Néanmoins, les vibrations à 1235 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{CF}_3$) et 1140 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{CF}_2$) sont identifiées par Buriak et al. [19], elles sont présentes sur le spectre que nous avons obtenu.

Les spectres IR du précurseur hydrolysé APTES par différents catalyseurs et celui de l'échantillon Si-poreux-p-10/500, oxydé (piranha) sont collectés dans la figure III-4-b). Les deux spectres d'APTES ont la même allure mais celle du réactif hydrolysé à l'aide du TEA est plus nette et intense. Ce catalyseur sera utilisé pour les essais de greffages avec APTES.

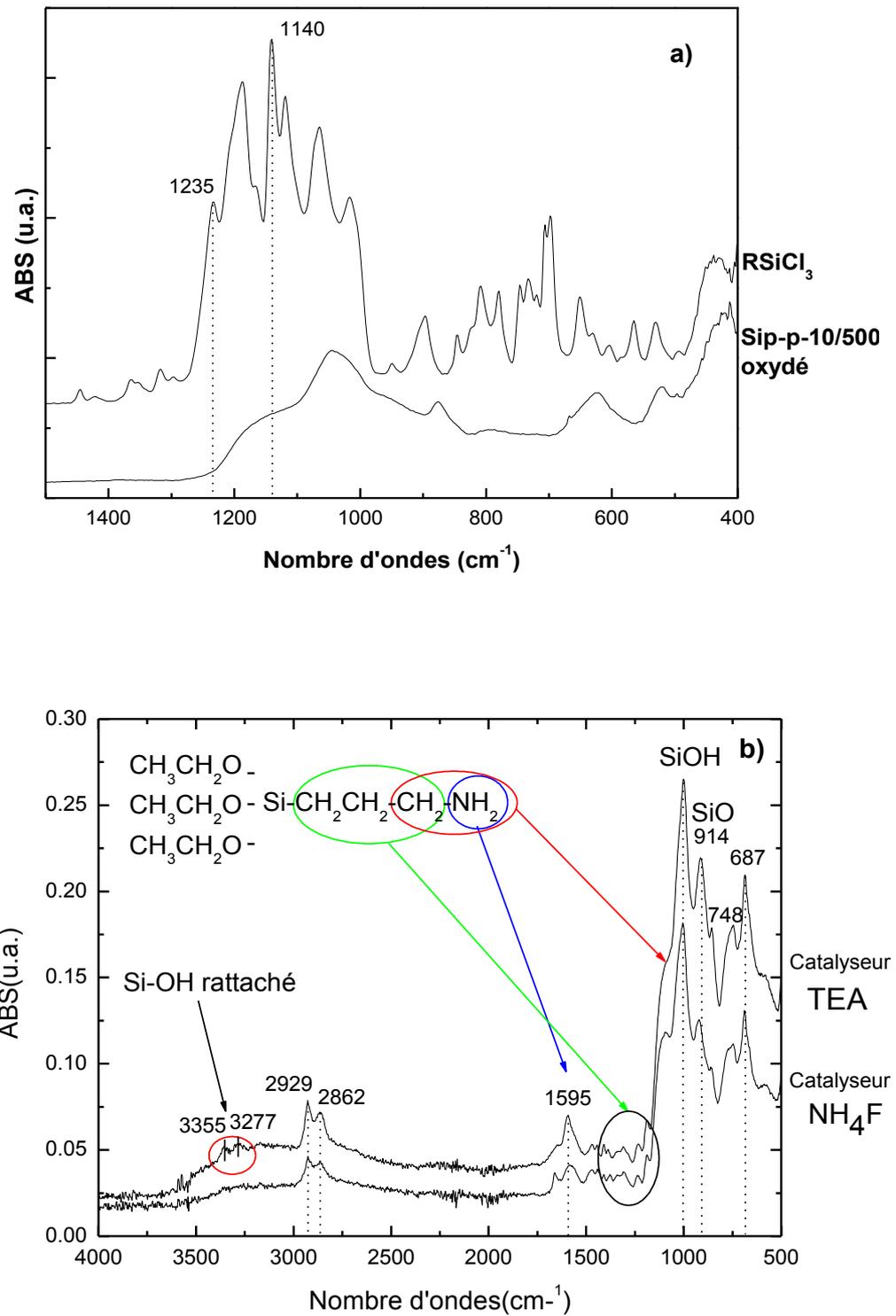


Figure III-4: Spectres IR des précurseurs hydrolysés -a) RSiCl_3 , b) APTES hydrolysé par le catalyseur TEA et NH_4F , c) APTMES.

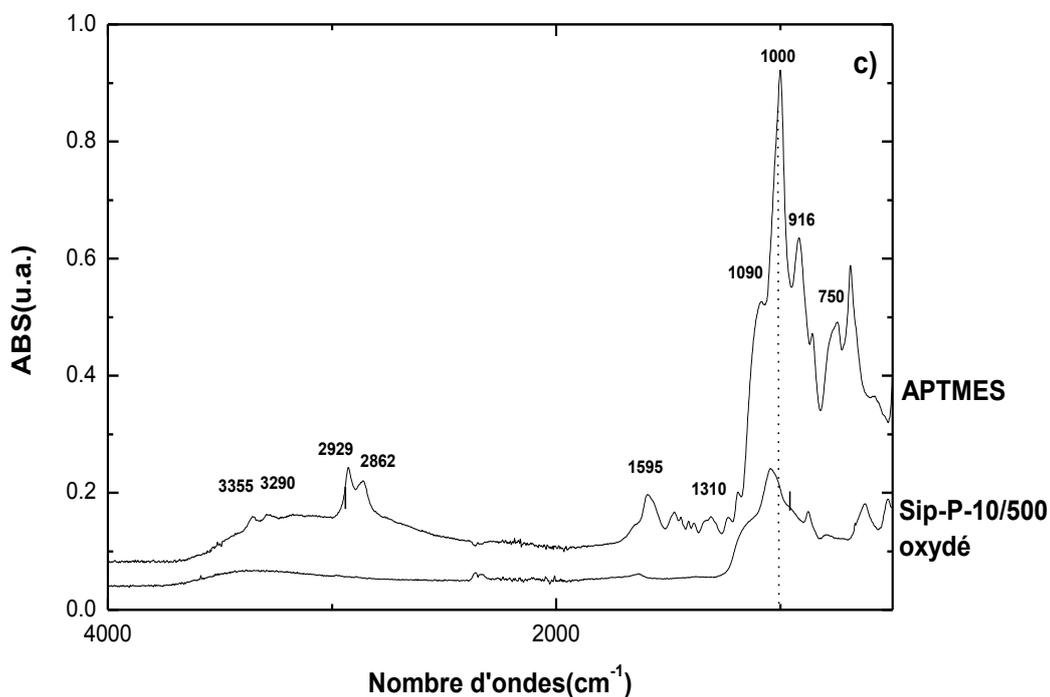


Figure III-4: Spectres IR des précurseurs hydrolysés -a) RSiCl_3 , b) APTES hydrolysé par le catalyseur TEA et NH_4F , c) APTMES.

L'APTMES hydrolysé est présenté à la figure III-4-c). Son spectre est identique à celui d'APTES. Les vibrations infrarouges des bandes des groupements chimiques caractéristiques de ces composés sont présentées dans le tableau III-7.

Cette étude préliminaire nous permet de connaître les spectres IR des composés hydrolysés qui montrent bien les zones importantes des vibrations des groupements caractéristiques de chaque précurseurs dont $-\text{CF}_2$, $-\text{CF}_3$, $-\text{NH}_2$. Ces références vont nous servir lors de greffage pour reconnaître les groupements fonctionnels à la surface poreuse de chaque matrice.

Groupement	Commentaires
CH ₂	2925±10 cm ⁻¹ hors de phase ou élasticité asymétrique
	2855±10 cm ⁻¹ en phase ou élasticité symétrique
	760-670 cm ⁻¹ correspond à une chaîne linéaire de CH ₂ (rock)
	CH ₂ - NH ₂ apparaît sous une bande à 1090-1068 cm ⁻¹ dont l'intensité est moyenne. CH ₂ groupement attaché à CH ₂ en chaîne : - wag (1382-1170 cm ⁻¹) - déformation (1295-1063 cm ⁻¹) intensité faible - roch (1174-724 cm ⁻¹)
NH ₂	Le groupement apparaît sous la forme de deux doublets avec une distance entre eux de 70cm ⁻¹ dans la région 3550-3250 cm ⁻¹ . Les amines primaires ont une bande de déformation à 1650-1590 cm ⁻¹ .
Si-OH _(as)	Dans un état condensé une large bande et très intense près de la région 1030 cm ⁻¹ . Les Si-OH libres apparaissent à 3690 cm ⁻¹
SiO	Vibration d'élongation dans la région de 910-830 cm ⁻¹

Tableau III-7 : Groupements chimiques et leurs bandes de vibration IR pour les réactifs APTES et APTMES [20, 26].

III-3.1.3. Réactions possibles suite au greffage de la surface de Si-poreux avec les précurseurs [21]

Le schéma III-1 ci-dessous montre des exemples possibles de greffage du précurseur RSiCl₃ à la surface du Si-poreux préalablement oxydé.

Le greffage ainsi schématisé présente un aspect de greffage homogène.

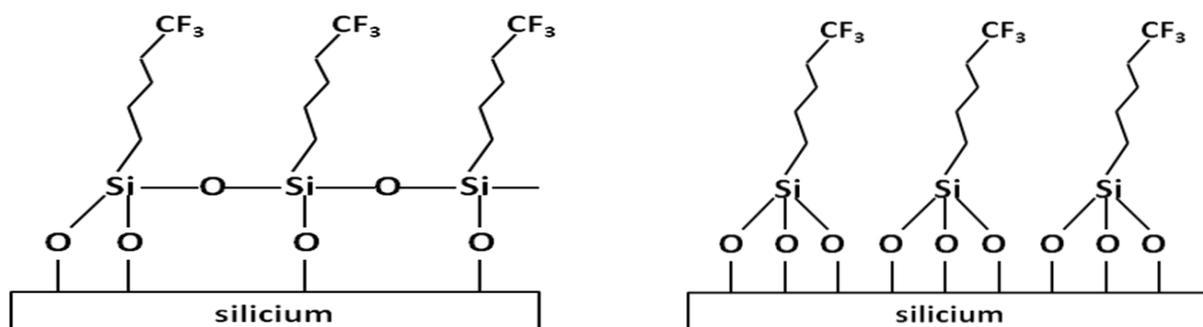


Schéma III-1 : Réactions possibles suite au greffage par RSiCl₃ sur la surface du Si-poreux.

Par contre le cas de greffage avec les précurseurs APTES et AMTMES peut présenter des cas assez particuliers (voir schéma III-2)

La surface du Si-poreux modifiée par APTES ou APTMES peut être reproduite selon une structure idéale représentée sur le schéma III-2- 1). Le précurseur est greffé à la surface et les groupements réactifs primaires de NH_2 sont capables de réagir avec d'autres fonctionnalités.

En absence de l'eau le silane ne peut pas aboutir à une absorption à la surface, mais en présence d'eau (suivant les quantités) il est possible que le réactif polymérise, voir schéma III-2-2).

Le schéma III-2-3) présente un autre cas de structure, lorsque le groupement amine réagit avec un groupement silanol par liaison hydrogène à la surface oxydée du Si-poreux. Dans ce cas le groupement amine n'est pas capable de réagir avec d'autres fonctionnalités.

La modification de la surface du Si-poreux par APTES ou APTMES dépend de plusieurs conditions et donne naissance à différentes structures à la surface. Dans ce travail nous allons essayer de regrouper les conditions favorables à un greffage uniforme et complet.

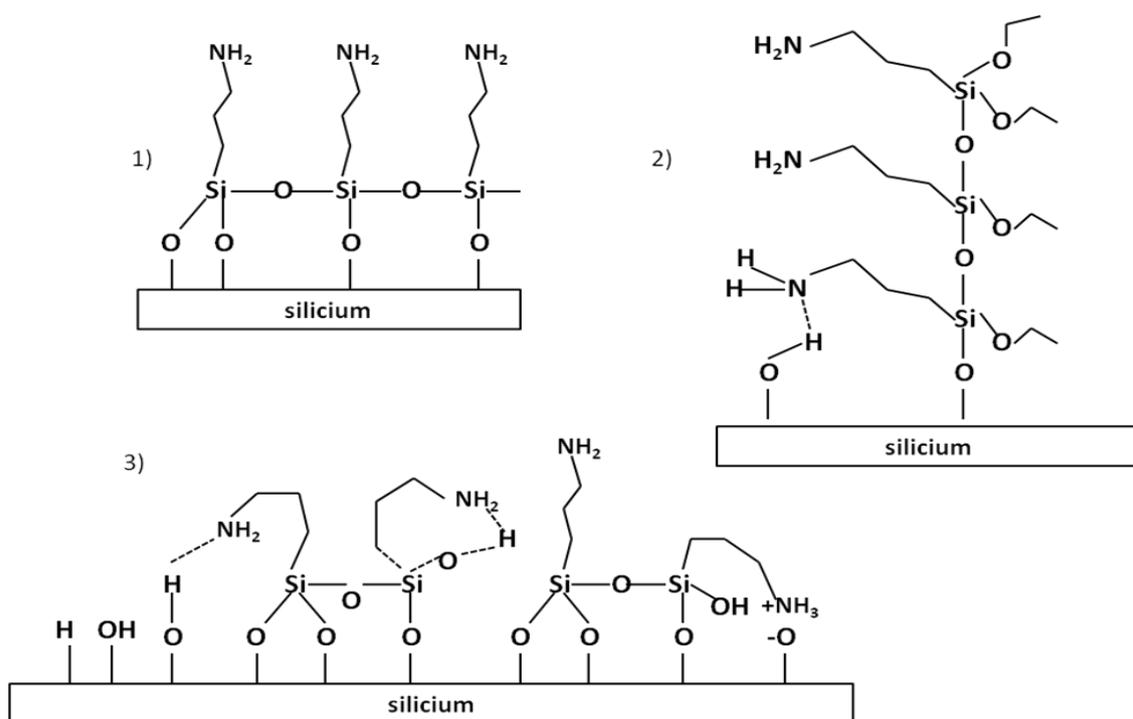


Schéma III-2: Différentes structure de greffage avec APTES et APTMES à la surface du Si-poreux.

III-3.1.4. Mode opératoire de greffage des silanes sur le silicium poreux

Le greffage des silanes est réalisé sur la surface d'un Si-poreux préalablement oxydé par solution Piranha (voir tableau III-2, DS6) afin de générer des groupements silanols (SiOH) à la surface en nous servant du dispositif illustré à la figure III-5.

La matrice de Si-poreux est mise sous vide pendant 10 min, ainsi que le réacteur en téflon. Ensuite le réacteur est rempli d'argon. L'échantillon est introduit dans le réacteur à contre courant d'argon. Ce réacteur est équipé d'un barreau aimanté. A l'aide d'une seringue, 15 ml de toluène anhydre ($C_6H_5CH_3$) sont introduit dans le réacteur à contre courant d'argon. Le réactif pour le greffage est introduit à l'aide d'une seringue dans le réacteur toujours à contre courant d'argon.

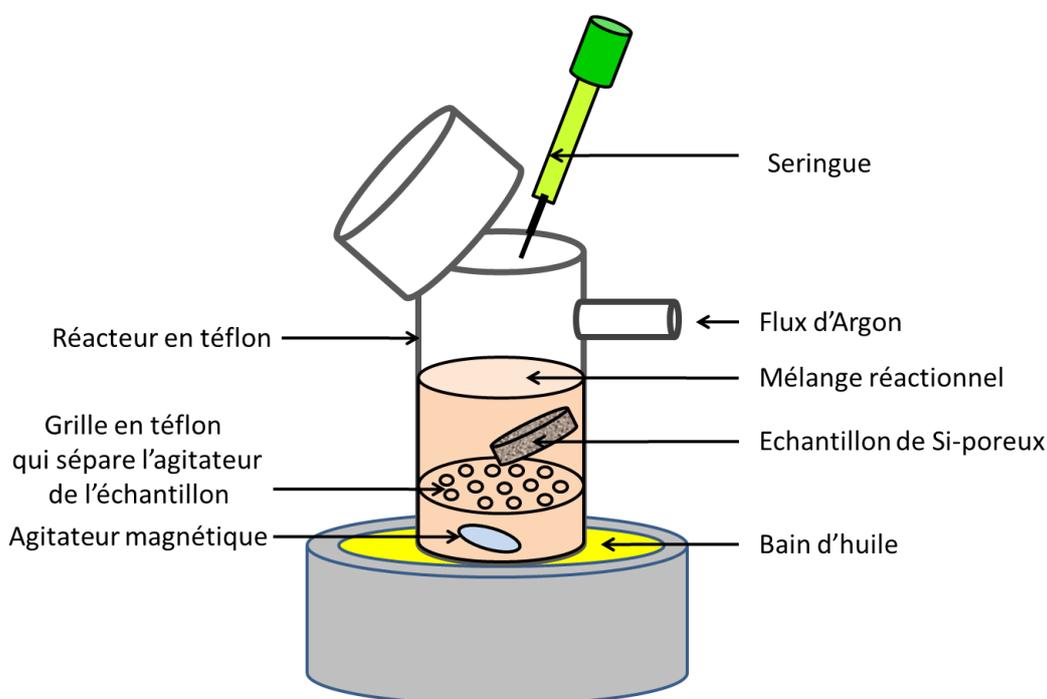


Figure III-5. Montage pour la fonctionnalisation chimique constitué d'un réacteur en téflon.

Il est à noter que pour limiter le blocage des pores par rapport au greffage et assurer *a priori* une répartition plus homogène des fonctions, nous devons travailler avec une concentration molaire limite en précurseurs au-delà de laquelle le matériau peut être totalement désordonné. Dans ce cas, la quantité de fonctions introduites est généralement plus faible qu'attendue.

Ensuite le réacteur est fermé et placé sur un agitateur magnétique pendant la durée de la réaction à la température désirée.

Nettoyage de l'échantillon après le greffage

L'échantillon greffé sorti du réacteur est rincé 3 fois avec du toluène anhydre ($C_6H_5CH_3$). Ensuite il est plongé dans un bain de toluène pendant 5 minutes aux ultrasons. Puis il est rincé avec de l'éthanol (absolu) une fois et il est séché sous vide. Cette procédure est appliquée pour chaque échantillon greffé pour enlever l'excès du produit de greffage qui peut être physisorbé à la surface.

III-3.2. Greffage de Trichloro (1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl) silane ($RSiCl_3$) sur des substrats de Si-poreux-p-10/500.

III-3.2.1. Evaluation de la méthode d'oxydation par greffage de $RSiCl_3$ sur les substrats oxydés.

Nous avons montré que c'est possible d'oxyder la surface de Si-poreux par différentes méthodes. Nous avons présentés les possibilités que ces surfaces oxydées soient greffées. On cherche maintenant à optimiser une seule méthode par laquelle tous les substrats seront oxydés.

Dans le but d'évaluer la meilleure méthode pour oxyder la surface du silicium poreux des essais de greffage ont été réalisés avec le $RSiCl_3$. Le protocole de greffage est celui décrit dans le paragraphe III-3.1.4. Des conditions de greffage identiques sont utilisées pour tous les échantillons oxydés différemment (voir paragraphe III-2.1.). Elles sont présentées dans le tableau III-8 ci-dessous :

Nom de l'échantillon Greffé par $RSiCl_3$	Echantillon oxydé utilisé	$RSiCl_3$ à 0,01M	Température T/°C	Temps de réaction (heure ou jours)
DS11	DS6	m=0,0788g	ambiante	1h
DS13	DS8	m=0,0570g	ambiante	1h
DS16	DS12	m=0,0716g	ambiante	1h

Tableau III-8 : Données expérimentales pour le greffage avec $RSiCl_3$ sur des substrats de type Si-poreux-p-10/500

III-3.2.2. Caractérisation

III-3.2.2.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IRTF)

Des études par la spectroscopie IR sur les échantillons différemment oxydés puis greffés par RSiCl_3 sont effectuées.

Les spectres infrarouges (IRTF) de chaque échantillon oxydé est collecté avec celui greffé à la suite et comparé avec le spectre référence du précurseur hydrolysé.

La figure III-6 montre le spectre du matériau oxydé DS12 et greffé DS16.

L'échantillon DS12 a été greffé avec RSiCl_3 pour donner le DS16. Le profil du spectre infrarouge de DS16 semble indiquer que la surface a été greffée.

En effet, les bandes d'une faible intensité apparaissent à 1232 cm^{-1} et à 1143 cm^{-1} correspondant au précurseur.

L'échantillon DS8 oxydé a été greffé - DS13. La figure III-7 présente les spectres IRTF de DS8 et DS13.

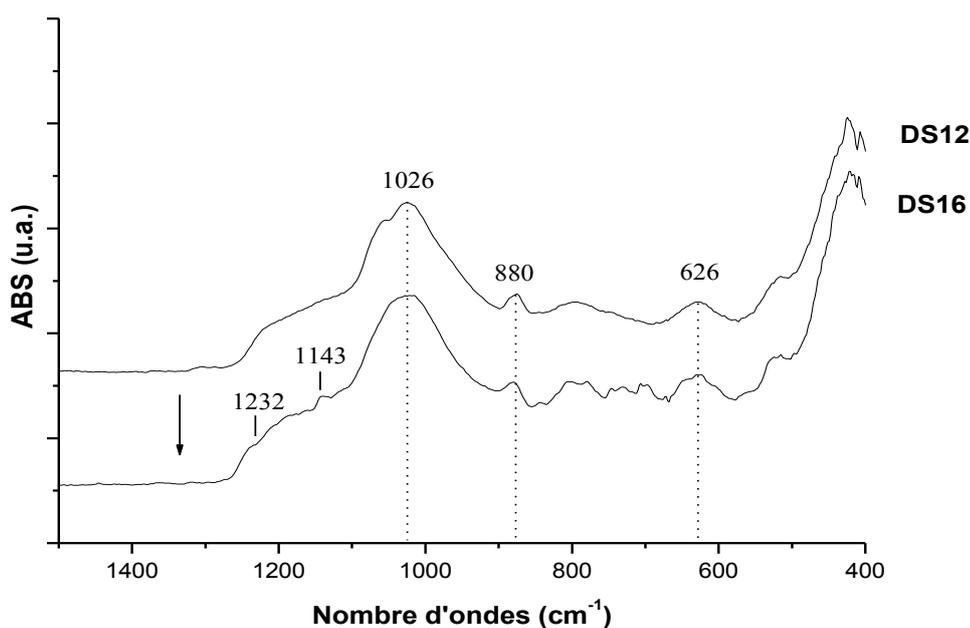


Figure III-6: Spectres IRTF du DS12 oxydé comparé avec DS16 greffé par RSiCl_3 .

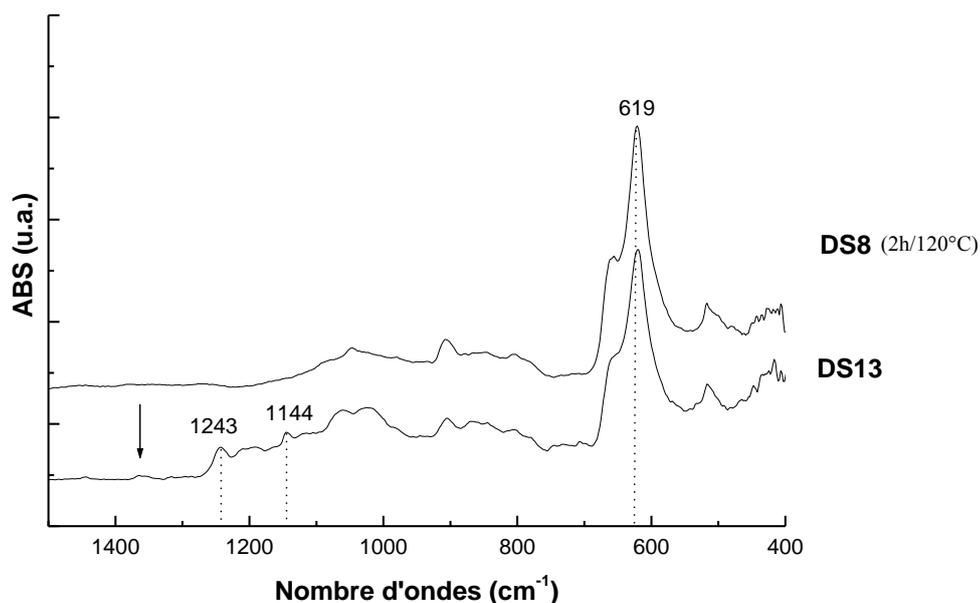


Figure III-7: Spectres IRTF du DS8 oxydé comparé avec DS13 greffé par RSiCl_3 .

Après greffage (DS13), il y a apparition de nouvelles bandes notamment à 1243 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{CF}_3$) et 1144 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{CF}_2$) caractéristiques du précurseur. Le traitement à 120°C génère donc des silanols disponibles pour la fonctionnalisation de la surface.

La figure III-8 présente les spectres infrarouges des échantillons DS6 et DS11.

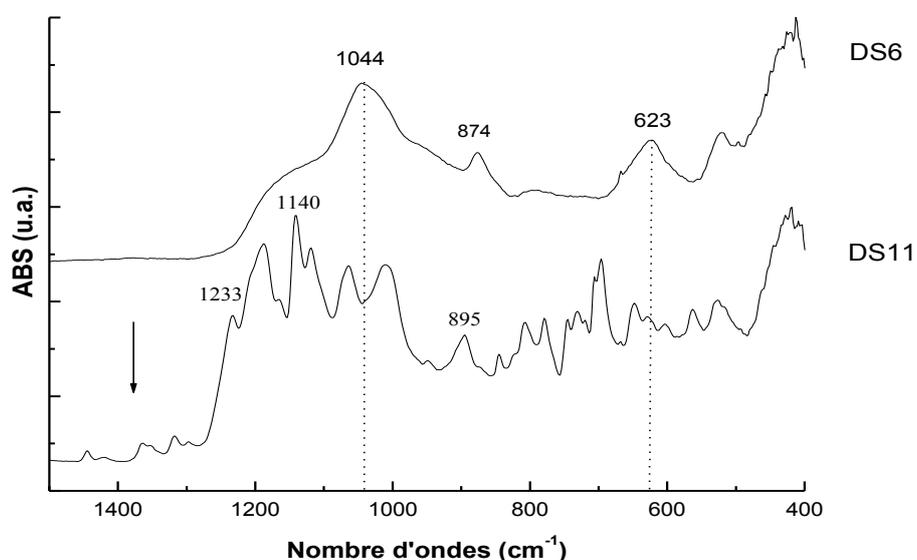


Figure III-8: Spectres IRTF du DS6 oxydé comparé avec DS11 greffé par RSiCl_3 .

Dans le cas de l'échantillon après greffage DS11, il y a l'apparition très intense de nouvelle bande à 1233 cm^{-1} et 1140 cm^{-1} correspondant au produit de greffage. De façon qualitative en comparaison avec DS16 et DS13 il semble que le greffage est meilleur pour DS11. En effet les bandes sont plus intenses.

Une surface traitée avec une solution piranha (DS6) semble donc générer plus de groupements silanols, comme nous l'avons vu précédemment.

L'étude par la spectroscopie IRTF nous a donné des réponses qualitatives sur l'oxydation et le greffage des matrices poreuses au niveau de la surface de chaque échantillon. Il est indispensable de connaître la chimie de la surface à l'intérieur des pores de chaque matrice poreuse. A la suite la coupe des échantillons greffés sera étudiée par l'analyse EDX.

III-3.2.2.2. Etude par analyse élémentaire EDX

L'analyse élémentaire EDX nous permet de faire des mesures quantitatives des éléments chimiques dans les pores. Dans le cas des échantillons DS11, DS13 et DS16 le produit de greffage est caractérisé par le fluor. Systématiquement sur chaque échantillon trois mesures sont effectuées dans la profondeur des pores au niveau de la surface, au milieu et au fond de la couche poreuse de chaque échantillon afin d'établir un profil de concentration de l'élément Fluor.

La figure III-9 présente le profil d'un échantillon clivé, obtenu au MEB.

L'analyse EDX est faite à 7 kV.

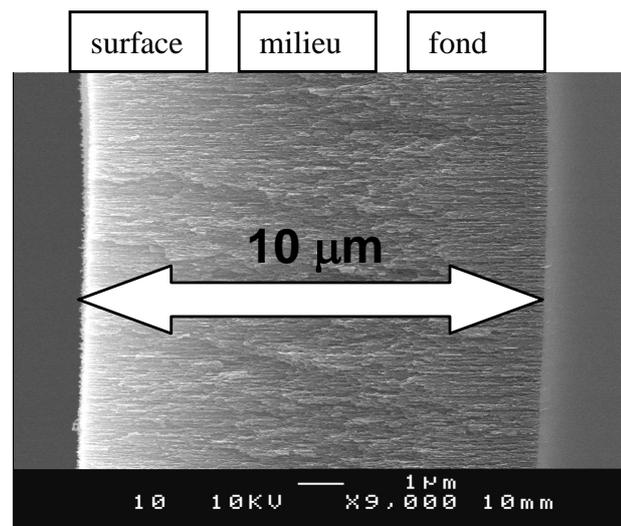


Figure III-9: Image MEB de la tranche d'un échantillon de silicium poreux clivé analysé à EDX.

Le taux de greffage est déterminé par le pourcentage atomique de l'élément fluor (13 atomes de fluor par molécule). En sachant que la distance entre deux atomes de Si est environ 5 Å et la distance entre 3 sites de silanols, qui sont nécessaire pour le greffage de maximum une molécule d'organosilane, est de 10 Å, nous pouvons déterminer le nombre maximal de molécules d'organosilane sur une surface de $1\mu\text{m}^2$ dont est $1,3 \cdot 10^6$ molécules. A partir de ce calcul et le nombre d'atomes (Fluor ou Azote) présent dans une molécule nous déterminons le greffage optimal qui pour le silane fluoré est de $17 \cdot 10^6/\mu\text{m}^2$ atomes fluor et les silanes aminé $1,3 \cdot 10^6/\mu\text{m}^2$ atomes azote.

Les mesures sont effectuées sur la tranche d'un échantillon greffé.

La figure III-10 ci-dessous présente le pourcentage atomique du fluor dans la profondeur des pores.

Nous pouvons constater pour tous les échantillons que le remplissage est réparti d'une manière assez homogène dans la profondeur des pores.

Le taux de greffage optimal est obtenu pour DS11 contenant en moyenne 15% de fluor.

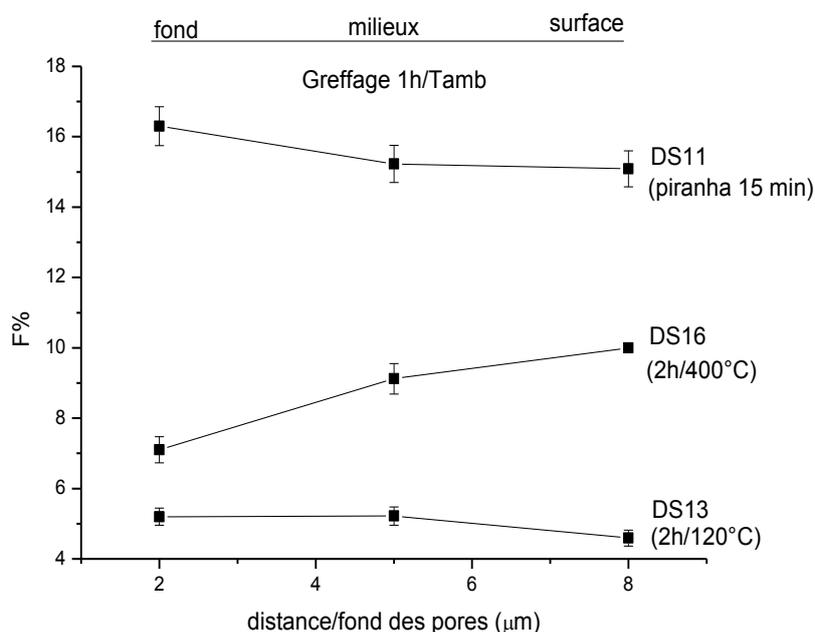


Figure III-10 : Analyse EDX, étude du pourcentage atomique du fluor dans la profondeur des pores.

L'oxydation de la surface par la solution Piranha génère beaucoup plus de groupements silanols que l'oxydation à 120°C (DS13) et 400°C (DS16) puisque le taux de greffage est respectivement de 5% et de 9%, ce qui explique bien ce résultat.

L'analyse élémentaire EDX confirme donc les résultats obtenus en IRTF. Le traitement oxydant le plus efficace pour générer des silanols à la surface est d'utiliser la solution Piranha.

Avant de conclure définitivement sur la qualité de greffage sur les matrices poreuses oxydées et d'évaluer la meilleure méthode d'oxydation de la surface poreuse de Si-poreux, il est nécessaire d'étudier leur état. Une morphologie poreuse bien préservée et des entrées des pores ouvertes sont les critères que les échantillons doivent posséder. La caractérisation de la surface pour vérifier cela est effectuée par la microscopie MEB.

III-3.2.2.3. Morphologie par (MEB)

L'analyse MEB est primordiale pour étudier l'accessibilité des pores après l'étape de greffage pour permettre ultérieurement leur remplissage. La figure III-11 présente les photographies MEB de surface des échantillons greffés comparés avec une surface de Si-poreux fraîchement préparée.

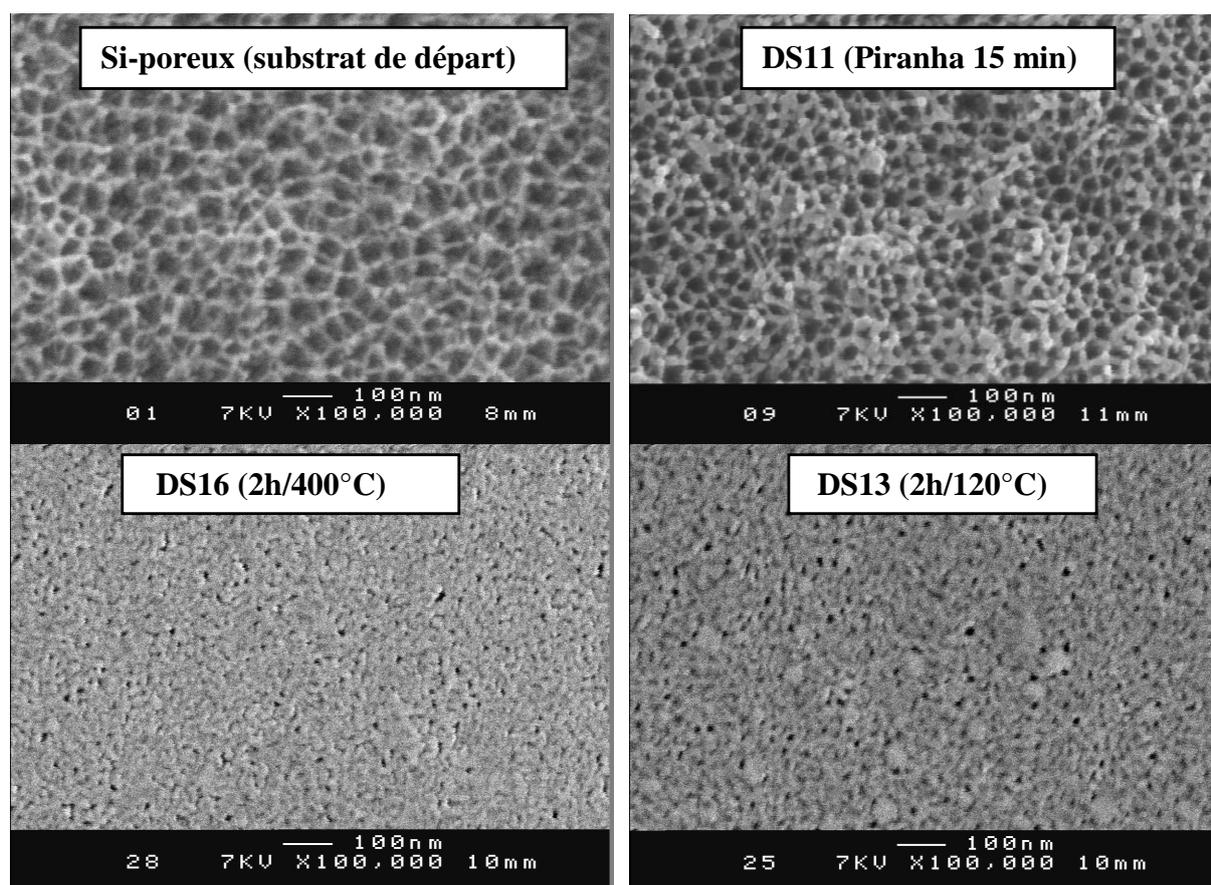


Figure III-11 : Photographies MEB de Si-poreux-p-10/500 comparées avec celles de DS11, DS16 et DS13.

L'image MEB de notre substrat de Si-poreux de départ nous montre une surface avec des pores débouchés et accessibles. En comparant cette image avec l'image de l'échantillon oxydé chimiquement par piranha (DS11) nous pouvons observer que l'entrée des pores est ouverte. A certains endroits on remarque de tous petits agglomérats, probablement du précurseur, qui ne peuvent pas empêcher un futur remplissage sur ce type de substrat. Cependant la morphologie de surface est aussi bien préservée. Dans le cas des traitements thermiques oxydatifs DS16 et DS13 les pores sont partiellement fermés. Une couche provenant du produit obstrue leurs entrées. De manière qualitative il semble que la surface la plus convenable (pores accessibles) est celle de l'échantillon DS11, traité avec la solution Piranha

III-3.2.2.4. Conclusion partielle

Les essais de greffage effectués dans les mêmes conditions sur différents échantillons de Si-poreux-P-10/500 préalablement oxydés nous ont permis de déterminer les meilleures conditions pour oxyder la surface du substrat. La meilleure oxydation est obtenue par la solution Piranha. Sur une telle surface le taux de greffage le plus élevé est obtenu (15% F à l'EDX). La méthode d'oxydation par la solution Piranha $H_2SO_4/H_2O_2=3:1$ v/v, pendant 15 minutes à température ambiante semble efficace pour générer plus de groupements silanols à la surface de Si-poreux que les traitements thermiques.

Par la suite pour les surfaces poreuses de silicium dont nous avons besoin, les groupements silanols seront générés par cette méthode.

III-3.2.3. Optimisation des conditions de greffage

Dans le but d'optimiser la fonctionnalisation de surface, nous avons réalisé le greffage de $RSiCl_3$ à des températures et des temps de réaction différents sur du Si-poreux-p-10/500 préalablement traité comme DS6 (Oxydé par la solution piranha, T=ambiante, t=15 min). Le protocole de greffage suivi est celui décrit dans III-3.1.4. . Le tableau III-9 réunit les conditions de greffage pour les quatre Si-poreux-p-10/500 oxydé par la méthode piranha. Ils portent le nom D1, D2, SD3, DS19.

Nom	Temps de réaction	Température T(C°)
D1	30 min	ambiante
D2	30 min	55-60
D3	60 min	ambiante
DS19	3 jours	60-70

Tableau III-9 : Conditions expérimentales pour les échantillons D1, D2, SD3, DS19.

III-3.2.3.1. Caractérisations physico-chimiques

Etude par spectroscopie IRTF en mode ATR

La chimie de la surface a été étudiée par la spectroscopie IRTF en mode ATR. La figure III-12 présente les spectres IRTF du produit de greffage RSiCl_3 hydrolysé préalablement (DS21), du Si-poreux-p-10/500 oxydés par piranha, avant greffage et des échantillons D1, D2, D3 et DS19 greffés sous différentes conditions décrites dans le tableau III-9.

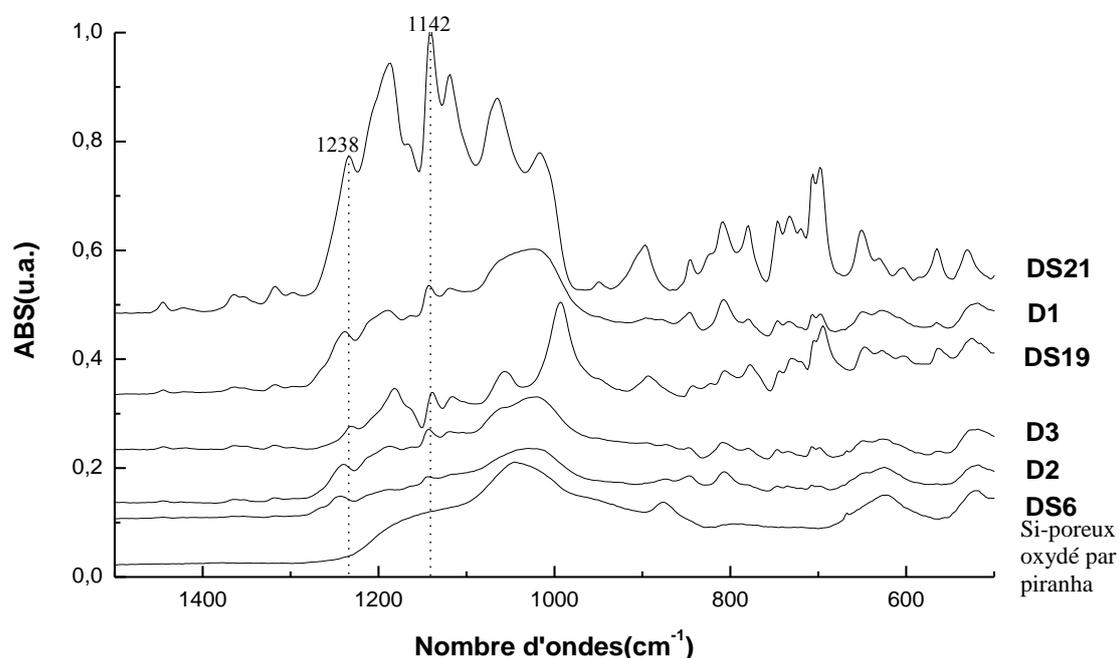


Figure III-12: Spectres IRTF des échantillons greffés par RSiCl_3 , comparés avec celui du précurseur et de l'échantillon oxydé.

En comparant la signature infra-rouge de notre précurseur hydrolysé avec celle des échantillons greffés différemment on retrouve dans leurs spectres une signature équivalente. Dans le cas des quatre échantillons, il y a apparition d'une bande à 1238 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$) et 1142 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{CF}_2$) correspondant au produit de greffage. De façon qualitative, il semble que les quatre échantillons sont greffés. Cependant, les mesures IRTF montrent des intensités de bandes caractéristiques du produit de greffage beaucoup plus fortes dans le cas de DS19 en comparaison avec D1 et D3.

Par conséquent, le greffage semble meilleur après 3 jours à $T=60-70^\circ\text{C}$.

Pour quantifier le greffage dans les pores nous avons effectué des caractérisations par microscopie EDX à la suite.

Etude par analyse élémentaire EDX

La coupe des échantillons D1, D2, D3 et DS19 est analysée par EDX en mesurant le pourcentage atomique de F sur trois points le long de l'épaisseur.

La figure III-13 présente le taux de greffage (%F) de nos échantillons greffés dans des conditions variables.

Dans tous les cas, le taux de greffage est constant dans la profondeur des pores.

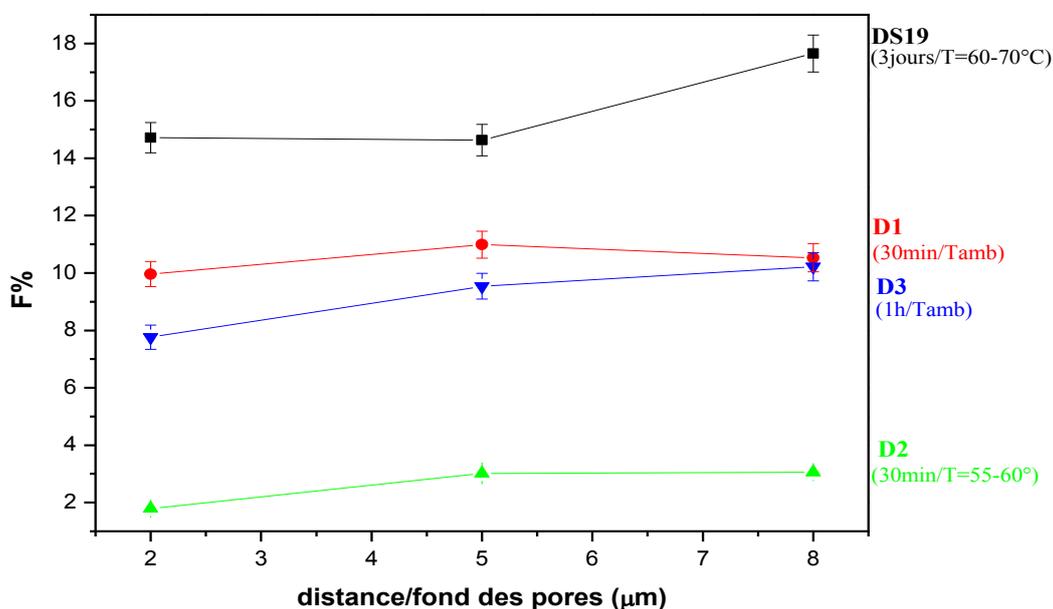


Figure III-13 : Analyse EDX, étude du pourcentage atomique du fluor dans la profondeur des pores.

L'utilisation de toluène comme solvant dans les réactions de greffage permet un bon mouillage de la surface jusqu'au fond des pores. Ceci permet donc une bonne diffusion des espèces réactives dans la couche poreuse ce qui explique un greffage homogène. Pour les échantillons greffés pendant 30 minutes, le meilleur greffage est obtenu à température ambiante (D1) avec 10% de fluor à comparer avec les 3% (D2) lorsque la réaction est réalisée à 55-60°C. Si le temps de réaction est augmenté à 1h à température ambiante nous observons une augmentation significative du taux de greffage jusqu'à 15% dans le cas de DS11 (figure III-11). Un résultat similaire est obtenu pour DS19 avec un taux de greffage qui augmente au niveau de la surface (17% de fluor). Les conditions de greffage de DS11 ont été reproduites (D3). Dans ce cas nous observons seulement 10% de fluor.

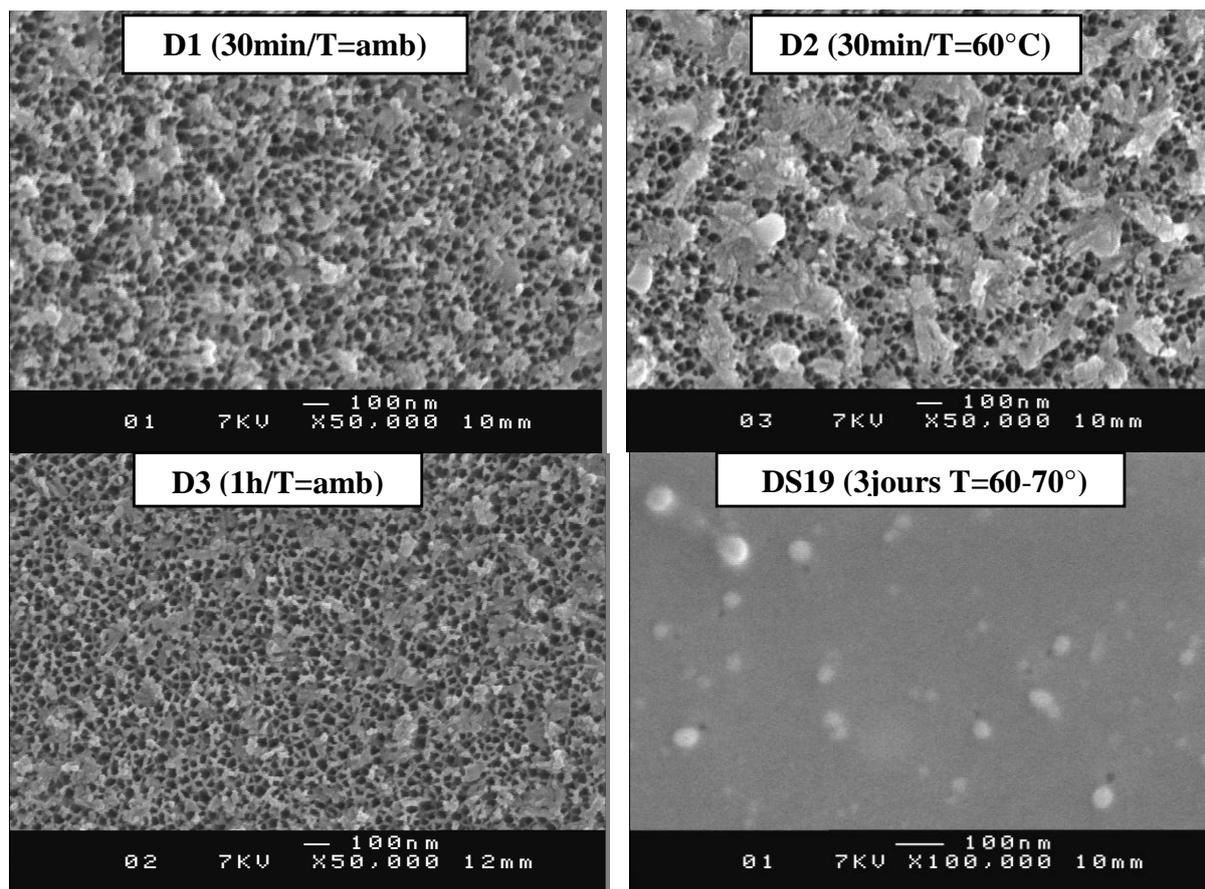
De façon qualitative les spectres IRTF nous ont montré qu'il y a greffage du Si-poreux. De façon quantitative les analyses EDX nous ont confirmé que le greffage est constant jusqu'au fond des pores pour tous les échantillons. L'état de surface est vérifié à la suite par l'analyse MEB.

Etude par microscopie électronique à balayage-(MEB)

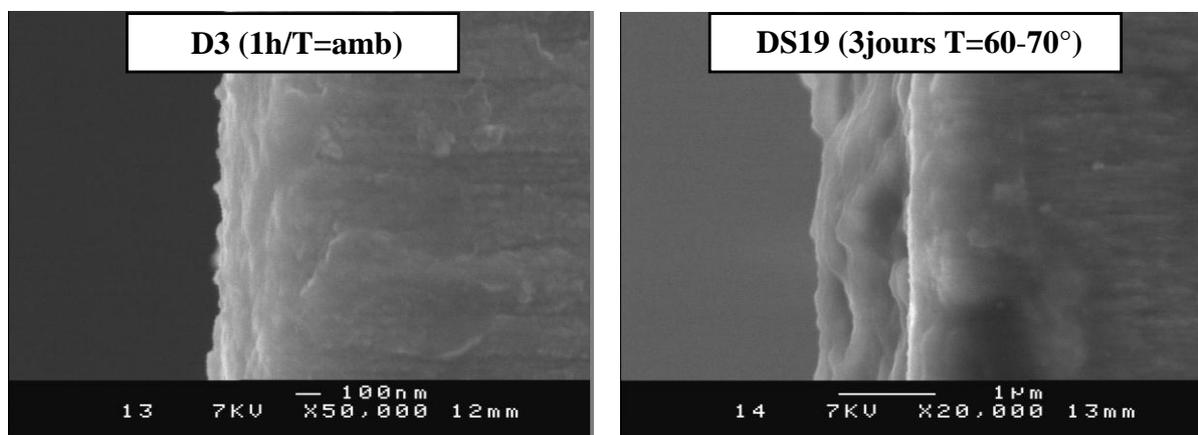
Des mesures sur la surface des échantillons greffés D1, D2, D3, DS19 sont faites par MEB. De façon qualitative les images MEB vont nous indiquer si la surface du Si-poreux est intacte avec des pores ouverts et donc accessibles pour un remplissage ultérieur par des polymères. La figure III-14-a) présente des images MEB prises sur les surfaces des quatre échantillons et figure III-14-b) sur la tranche des échantillons D3 et DS19.

Les images des deux échantillons greffés pour un même temps de réaction 30 minutes mais à température variable D1-(ambiante) et D2-(60°C) montrent un dépôt à la surface du Si-poreux. Le dépôt observé est dû à la polymérisation du réactif à la surface du substrat. La polymérisation à la surface est beaucoup plus importante à 60°C.

L'image MEB de l'échantillon (D2) montre des plaques à la surface (>100nm) qui obstruent une grande partie des pores. A l'inverse dans le cas d'une réaction à T ambiante (D1) les pores restent très majoritairement accessibles. Pour des temps de réaction d'une heure à température ambiante (D3) l'image MEB montre que les pores sont toujours accessibles. Par contre dans le cas de DS19, l'image MEB relève la présence d'un film en surface qui bloque totalement l'entrée des pores.



a)



b)

Figure III-14 : a) des images MEB vue de surface, des quatre échantillons D1, D2, D3 DS19 ; et b) des images MEB vue de la tranche des échantillons D3 et DS19.

Les images MEB prises sur la tranche confirment la présence d'un film sur le profil de la coupe, d'une épaisseur de 1.2 μ m pour DS19. Pour l'échantillon D3 il n'y a aucun film à la surface. La présence d'un film épais à la surface explique la forte absorption en IRTF ainsi que des pourcentages de fluor plus importants au niveau de la surface.

L'analyse MEB indique donc que les conditions expérimentales utilisées pour DS19 sont défavorables pour une fonctionnalisation de surface sans fermeture des pores.

Par conséquent, les échantillons D1 (30 min) et D3 (1h) qui utilisent respectivement des conditions de greffage à T ambiante pour 30 min et 1h sont favorables pour modifier la surface en préservant l'accessibilité des pores.

Etude par XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

Après l'étude par spectroscopie IRTF pour les échantillons D1 et D3 qui a montré des bandes caractéristiques pour le réactif RSiCl_3 à la surface du Si-poreux-p préalablement oxydé (figure III-12) nous avons vérifié par la technique XPS la présence des groupements chimiques suite à l'absorption du réactif greffé. Pour cette étude nous avons choisi l'échantillon D1. Le résultat détaillé est présenté dans la figure III-15.

La figure III-15 représente les pics des éléments, qui constituent le réactif RSiCl_3 – le fluor, l'oxygène, le carbone et du silicium, aux énergies auxquelles ils apparaissent.

Le pic du fluor F 1s à 689.6 eV est assez large (4 eV), il regroupe des liaisons CF_2 et CF_3 , comme indiqué dans la littérature [21].

L'oxygène lié au silicium poreux se trouve à 533.5 eV [22]. Il est caractéristique de la liaison Si-O.

Le Carbone C1s à 286,8 eV correspond à la liaison C- CF_2 [23] et celui à 292,4 eV à la liaison CF_2CF_2 [24].

Le pic Si 2p est caractéristique d'un silicium fraîchement préparé. Il est déconvolué en deux composantes à 100.1 et 104 eV.

L'environnement des atomes à la surface de l'échantillon D1 correspond au réactif greffé RSiCl_3 , sans aucune ambiguïté.

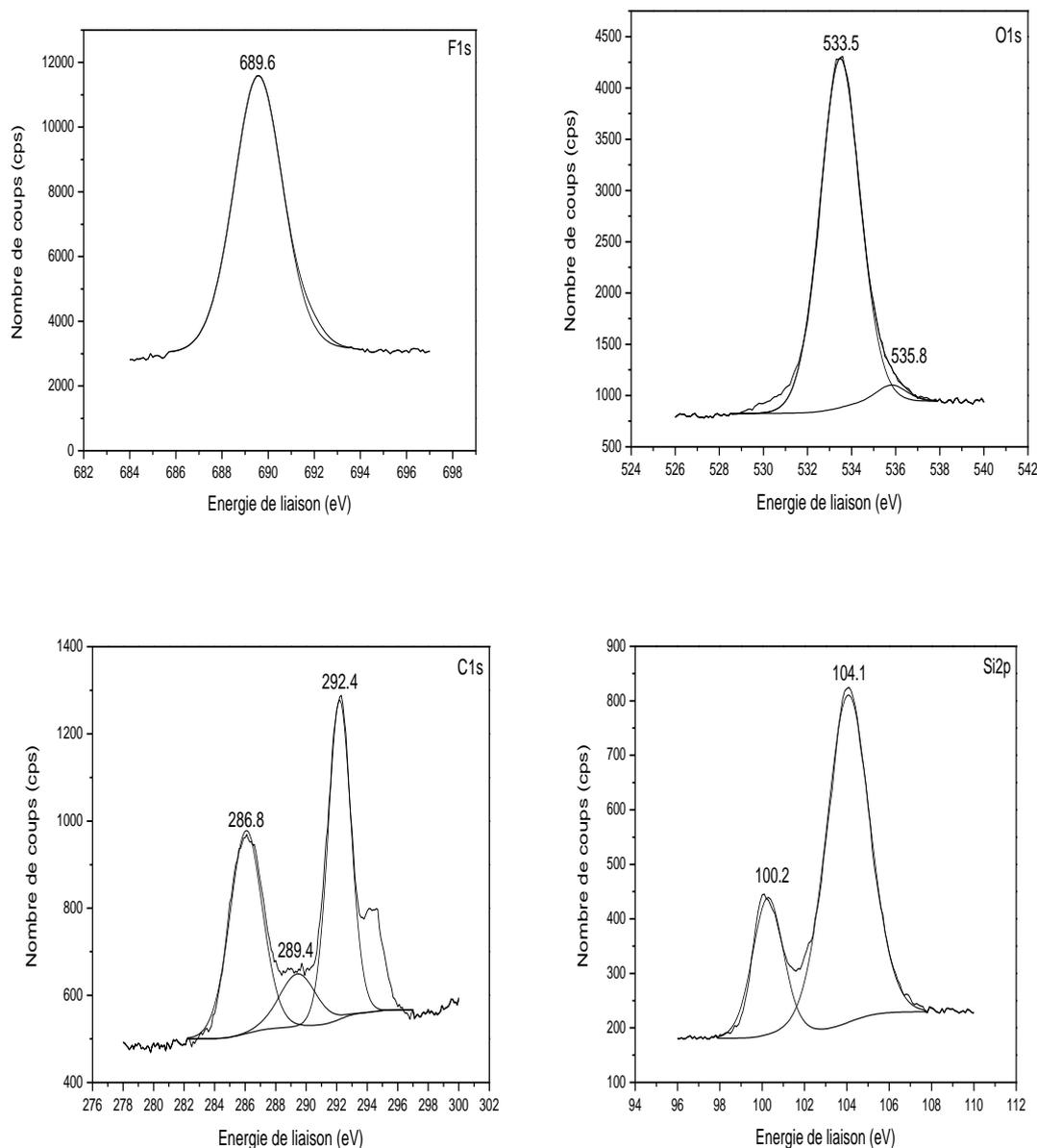


Figure III-15 : Spectre XPS de fluor (F 1s), l’oxygène (O 1s), le carbone (C 1s), et le silicium (Si 2p) provenant de RSiCl_3 greffé sur la surface de Sip-p-10/500 – (échantillon D1).

III-3.2.3.2. Conclusion partielle

Nous avons réalisé la modification des propriétés de surface du silicium poreux de type Si-poreux-p-10/500 par des chaînes perfluorées. C’est la solution Piranha [$\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$: 3/1 (v/v), $T=\text{ambiante}$, 1min sous ultrasons, $t=15$ min sans ultrasons] qui est la plus efficace pour produire des silanols. Enfin nous avons montré que la réaction de greffage du Trichlorosilane (RSiCl_3) sur le silicium poreux préalablement traité était meilleure à

température ambiante pendant 30 minutes et 1 heure. Le greffage est homogène selon la profondeur des pores dont l'accessibilité et la morphologie sont préservées.

III-3.2.4. Greffage en fonction de l'épaisseur de la couche poreuse.

Le greffage de RSiCl_3 sur des matrices de Si-poreux de types p et n avec une couche poreuse de différentes épaisseurs est nécessaire en vue de la préparation des matrices poreuses pour l'élaboration des nanocomposites. Plus nous contrôlerons la modification d'une épaisseur importante de la couche poreuse plus cela va nous permettre l'élaboration d'un nanocomposite avec une épaisseur minimum de silicium monocristallin qui absorbe dans les longueurs d'ondes de télécommunication.

Des matrices poreuses de type Si-poreux-p-60/100 (Silicium poreux de type p avec une couche poreuse de 60 μm dans l'épaisseur totale du monocristallin qui est de 100 μm) et de type Si-poreux-n-40/85 (Silicium poreux de type n avec une couche poreuse de 40 μm dans l'épaisseur totale du monocristallin qui est de 85 μm) sont utilisées pour le greffage avec le RSiCl_3 suite de notre travail présenté ci-après.

III-3.2.4.1. Données expérimentales

Le greffage des matrices poreuses de type Si-poreux-p-60/100 et Si-poreux-n-40/85 est effectué suivant le protocole décrit dans le paragraphe III-3.1.4. Les conditions de greffage pour chaque échantillon sont détaillées dans le tableau III-10.

Afin de greffer des substrats avec les autres précurseurs nous avons expérimenté le greffage de RSiCl_3 sur les autres types de substrats différentes épaisseurs en utilisant les conditions d'oxydation et de greffage déjà établis.

Nom de l'échantillon Greffé par RSiCl_3	Détails du substrat de Si-poreux utilisé	Concentration RSiCl_3 (M)	Température T/°C	Temps de réaction
BG1	Si-poreux-p-60/100 Oxyde par Piranha	0,01	ambiante	1h
BG2	Si-poreux-n-40/85 Oxydé par piranha	0,01	ambiante	1h

Tableau III-10: Données expérimentales pour le greffage avec RSiCl_3 sur des substrats de type Si-poreux-p-60/100 et Si-poreux-n-40/85.

III-3.3. Greffage de (3-Aminopropyl)-triéthoxysilane (APTES) sur du Si-poreux-p-10/500, préalablement oxydé par piranha.

L'autre précurseur que nous avons utilisé par la suite pour greffer la surface c'est le (3-Aminopropyl)-triéthoxysilane (APTES). Ce composé en se greffant sur la couche poreuse de Si-poreux-p-10/500 la rendra hydrophile possédant des groupements réactifs $-NH_2$ via lesquels nous espérons faire réagir le matériau actif correspondant et obtenir un remplissage complet.

III-3.3.1. Données expérimentales

Les échantillons greffés par APTES sont D4, D5, D7, D8, D11, D13, D14, D35. Les matrices de Si-poreux-p-10/500 avant greffage sont oxydées par la méthode Piranha dans les conditions établies pour l'échantillon DS6 (voir III-2.1.). Les conditions expérimentales sont indiquées dans le tableau III-11.

Nom de l'échantillon Greffé par APTES	Précurseur utilisé : APTES (g)	Type de catalyseur	H ₂ O (nombre équivalent molaire)	Temps de la réaction t(h)	Température T (°C)
D4	0.0326			0.30h	ambiante
D5	0.0674			0.30h	ambiante
D7	0.0338		1.5éq	1h	70
D8	0.0669		1.5éq	2h	90
D11	0.0333	TEA* 1éq	1.5éq	2h	80
D13	0.0347	TEA 1éq		2h	80
D14	0.0349	TEA 1éq	1.5éq	4h	80
D35	0.0338	TEA 1éq		4h	80

Tableau III-11 : Donnés expérimentales pour le greffage avec APTES sur des substrats de type Si-poreux-p-10/500 oxydés préalablement par piranha.

éq. = équivalent molaire

*TEA – triéthylamine (C₂H₅)₃N, M= 101,19g/mole, d=0,726 g/ml, T_{éb}=89°C

III-3.3.2. Greffage en fonction de l'épaisseur de la couche poreuse.

La modification de la surface des matrices poreuses de type *p* et *n* de différentes épaisseurs de couche poreuse est présenté par la suite avec le précurseur APTES. Le protocole de greffage est le même que pour le greffage des substrats Si-poreux-p-10/500 et les conditions expérimentales sont données dans le tableau III-12.

Nom de l'échantillon Greffé par APTES	Détails du substrat utilisé	Précurseur APTES m (g)	Type de catalyseur m (g)	H ₂ O (nombre équivalent molaire)	Température T/°C	Temps de réaction t(heure ou jours)
BG10	Si-poreux-p-60/100 Oxyde par Piranha	0,036	TEA 0,016	1,5éq	80	2h
BG11	Si-poreux-n-40/85 Oxyde par piranha	0,032	TEA 0,013	1,5éq	80	2h

Tableau III-12: Données expérimentales pour le greffage avec APTES sur des substrats de type Si-poreux-p-60/100 et Si-poreux-n-40/85 oxydés préalablement par piranha.

III-3.4. Greffage du (3-Aminopropyl)-triméthoxysilane (APTMS) sur du Si-poreux-p-10/500, préalablement oxydé par piranha.

Le greffage de (3-Aminopropyl)-triméthoxysilane (APTMS) sur les surfaces des substrats est similaire avec celui d'APTES. Par ce précurseur nous allons modifier la surface poreuse en la rendant hydrophile et très réactive grâce aux fonctions $-NH_2$. Cette molécule similaire à celle d'APTES, possède une taille un peu plus petite et la même fonction réactive. Elle est utilisée pour le greffage des surfaces poreuses de silicium afin de comparer le taux de greffage dans les mêmes substrats.

Des conditions similaires à celles utilisé dans la littérature sur des surfaces planes sont rassemblées et utilisé pour cette expérience. Nous avons fait varier différents paramètres de greffage afin de pouvoir les comparer et trouver les meilleures conditions d'un taux de greffage optimal.

Les conditions expérimentales sont données dans le tableau III-13.

Nom de l'échantillon greffé par APTMS	Précurseur utilisé : APTMS m (g)	Type de catalyseur	H ₂ O (nombre équivalent molaire)	Temps de réaction t (h)	Température T (°C)
D36	0.0530	-	1.5éq	2h	75
D38	0.0271	-	1.5éq	1h	75
D39	0.0538	-	1.5éq	4h	75
D40	0.0266	TEA 1éq.	-	4h	75
D41	0.0274	-	1.5éq	2h	75

Tableau III-13 : Données expérimentales pour le greffage avec APTMS sur des substrats de type Si-poreux-p-10/500 oxydés préalablement par piranha.

III-3.4.1. Greffage en fonction de l'épaisseur de la couche poreuse

Le greffage des substrats de silicium poreux de types *p* et *n* qui présentent des épaisseurs de la couche poreuse plus importante est réalisé. Cette expérience est menée pour comparer des couches poreuses avec une épaisseur de 40 et 60 μm , modifié par APTMES avec celles modifiée par APTES.

Les conditions expérimentales sont indiquées dans le tableau III-14 ci-dessous.

Nom de l'échantillon Greffé par APTMES	Détails du substrat utilisé	Précurseur APTMES m (g)	H ₂ O (nombre équivalent molaire)	Température T/°C	Temps de réaction
BG7	Si-poreux-p-60/100 Oxyde par Piranha	0,026	1,5éq	75	2h
BG8	Si-poreux-n-40/85 Oxydé par piranha	0,028	1,5éq	75	2h

Tableau III-14 : Données expérimentales pour le greffage avec APTMES sur des substrats de type Si-poreux-P-60/100 et Si-poreux-N-40/85 oxydés préalablement par piranha.

III-3.5. Caractérisation de surfaces modifiées par les réactifs RSiCl₃, APTES et APTMES

Nous allons nous intéresser maintenant de la qualité de greffage à la surface des couches de Si-poreux. Nous présenterons des analyses qualitatives et quantitatives à la fois afin de vérifier le succès du greffage.

III-3.5.1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) en mode ATR

La spectroscopie vibrationnelle infra-rouge est effectuée en mode ATR. Les mesures sont faites dans le moyen infra-rouge entre 400-4000 cm^{-1} avec une résolution 4 cm^{-1} .

Par cette analyse nous voulons voir si les groupements chimiques caractéristiques de chaque précurseur sont présents à la surface du Si-poreux

Nous présentons tout d'abord les spectres des matrices poreuses de type Si-poreux-p-10/500, greffées par le composé APTES dans la figure III-16. Les spectres des matrices modifiées par le réactif APTMES sont réunis dans la figure III-17.

La figure III-16 réunit les spectres IR des échantillons D4, D5, D7, D8, D11, D13, D14 et D35 et du précurseur APTES hydrolysé pour servir de référence. Le greffage pour les échantillons D4 et D5 est réalisé dans les mêmes conditions mais à des concentrations (0,1 et 0,2M) d'APTES : il n'est pas réussi. Les bandes caractéristiques pour le précurseur n'apparaissent pas sur leurs spectres IR.

Par contre pour les échantillons D7 et D8 réalisés pour un temps deux fois plus long (une heure) et en présence d'eau dans la solution il y a apparition des bandes caractéristiques avec une intensité assez faible.

La bande caractéristique du groupement NH_2 (déformation de cisaillement) à $1650\text{-}1590\text{cm}^{-1}$ significative du précurseur APTES et d'un greffage à la surface apparaît avec une intensité moyenne pour l'échantillon D11, et plus faible pour D13 et D14, par contre pour D35 elle n'est pas présente.

Dans le tableau III-15, sont présentés les groupes fonctionnels caractéristiques pour le composé APTES ainsi qu'APTMES dont les vibrations correspondantes sont décrites dans la littérature.

Bandes de vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})
$\nu_{\text{as}} \text{C-NH}_2$	~3400
$\nu_{\text{s}} \text{C-NH}_2$	~3300
δNH_2	~1640-1560
$\delta \text{NH}_{(\text{op})}$ large bande	~800
N C-N	~1350-1000
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	~2870
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	~2932

Tableau III-15 : Attribution de quelques modes de vibration importants d'APTMES [25-26].

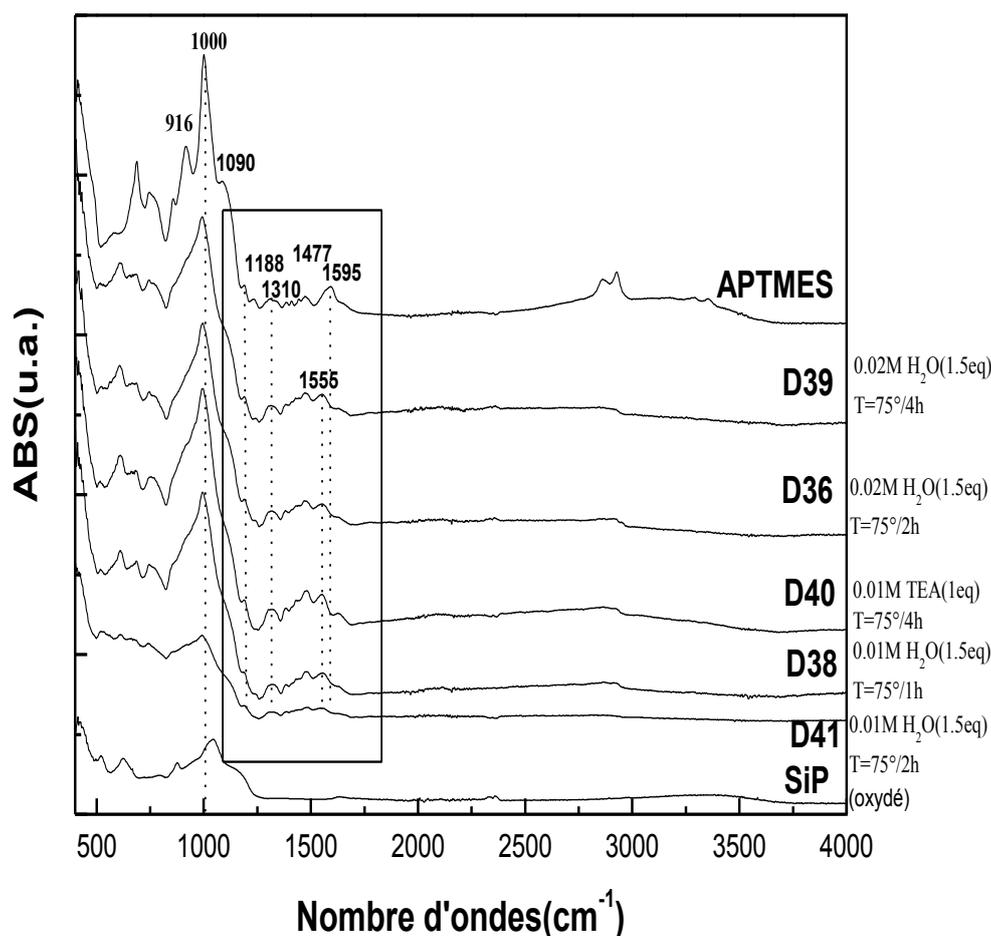


Figure III-16 : Spectres IR des matrices de Si-poreux-p-10/500 greffé par APTES.

La figure III-17, ci-dessous présente les spectres IRTF du précurseur hydrolysé APTMES, du Si-poreux-p-10/500 oxydé (piranha) avant greffage et des matériaux D36, D39, D38, D40, D41.

Les analyses IRTF en mode ATR pour tous les échantillons montrent que la réaction de greffage du précurseur a eu lieu. La zone spectrale définie par un cadre dans la figure III-17 rend compte de l'apparition de bandes de vibration correspondant au précurseur.

L'ensemble des profils est similaire, ce qui ne permet pas la comparaison des courbes entre elles.

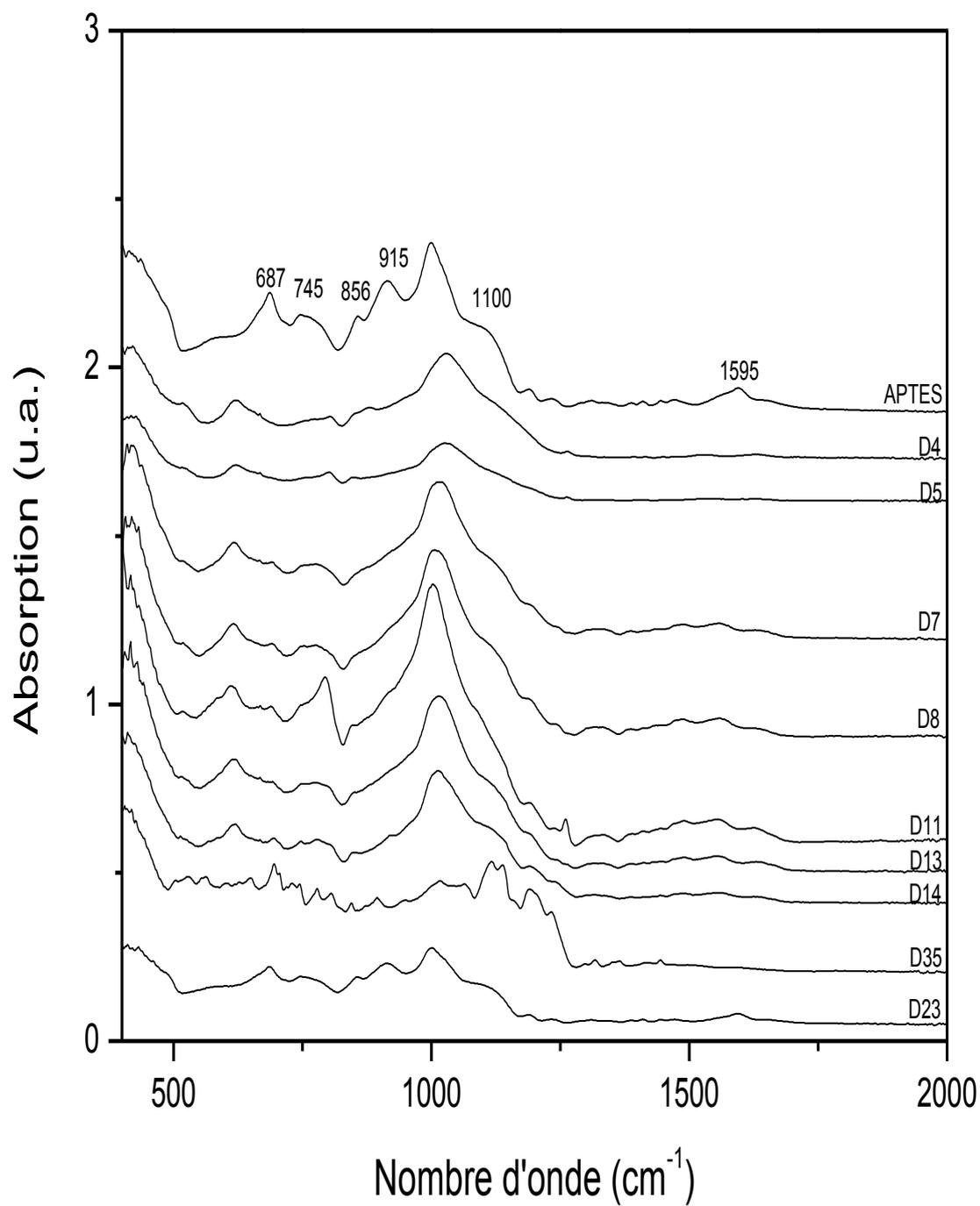


Figure III-17: Spectres IR des matrices de Si-poreux-p-10/500 greffées par APTMES.

Cette étude préliminaire nous a montré que l'intensité des spectres IR pour les groupements amine est faible : les résultats d'analyse IRTF obtenus pour tous les échantillons nous le montrent. De plus la spectroscopie IRTF n'est qu'une étude à la surface des échantillons donc nous ne pouvons pas tirer de conclusions générales pour le greffage avec APTES nous devons nous appuyer sur d'autres techniques qui peuvent nous donner des informations quantitatives en surface et en profondeur des pores. Par la suite nous avons étudié la série des échantillons greffés par APTES et APTMES par spectroscopie EDX.

III-3.5.2. Etude par analyse élémentaire EDX

Par analyse élémentaire EDX nous voudrions quantifier maintenant le greffage dans l'épaisseur de la couche poreuse. Nous allons doser les éléments présents dans chaque réactif.

Les tranches de tous les échantillons sont analysées en mesurant le pourcentage atomique de l'élément fluor (F) significatif pour RSiCl_3 , azote (N) des silanes APTES et APTMES. Nous présentons ici l'analyse élémentaire des séries d'échantillons –dans la figure III-18 - les Si-poreux-p-10/500 greffé par APTES, figure III-19 - les Si-poreux-p-10/500 greffés par APTMES, figure III-20 les Si-poreux-p-60/100 greffés par RSiCl_3 , APTES et APTMES, et figure III-21 les Si-poreux-n-40/85 greffés par RSiCl_3 , APTES et APTMES.

Les mesures sont effectuées au minimum en trois points le long de la couche poreuse (au niveau de la surface, en milieu et au fond).

Résultats :

Nous constatons que pour tous les échantillons greffés aux différentes conditions la présence de l'élément azote est au-dessus de 7% tout le long de la couche poreuse (10 μm). Les courbes des échantillons D7 et D8 ont une même allure du taux de greffage et différentes valeurs de pourcentage atomique d'azote pour D7 entre 8,5-9,5% et pour D8 entre 9,5-10,5%, cela peut être expliqué avec la double concentration d'APTES dans la solution de greffage pour D8. Les échantillons D11 et D14 sont réalisés dans les mêmes conditions mais à un temps de réaction différent. Le pourcentage atomique d'azote pour D11 atteint 10,5% à la surface et 8,5% au fond des pores et pour D14 ces valeurs sont plus élevées (2% de plus). Cela peut s'expliquer par le temps de réaction plus élevé pour D14.

La figure III-18 présente les courbes collectées pour les échantillons D7, D8, D11, D13, D14 et D35 greffés par le précurseur APTES.

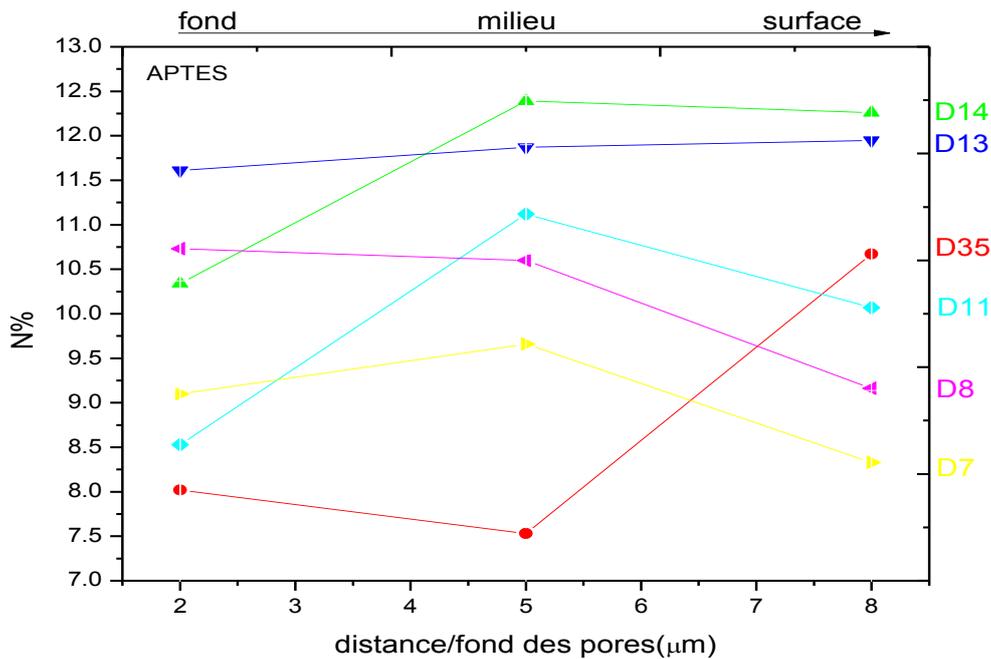


Figure III-18: Pourcentage atomique de l'élément azote dans la profondeur des pores pour les échantillons D7, D8, D11, D13, D14 et D35.

Par contre le temps de réaction le plus élevé pour D35 (11% à la surface et 8% au fond des pores) par rapport au D13 (environ 12% tout le long de la couche poreuse) ne donne pas un résultat positif pour le greffage. En absence d'eau, le greffage atteint des valeurs élevées pour un temps de réaction plus court. Néanmoins le pourcentage atomique pour D13 et D14 atteint des valeurs maximales de 11,5-12,5% d'atomes d'azote par rapport aux autres échantillons, ce qui est cohérent avec l'observation en IRTF (figure III-16). Pour ces deux échantillons nous avons observé les bandes caractéristiques les plus intenses en spectroscopie IR.

L'évaluation du taux de greffage pour les séries des Si-poreux-p-10/500 greffés par APTMES se fera aussi en considérant le pourcentage atomique d'azote. La figure III-19 montre le profil de la concentration de l'élément azote dans la profondeur des pores pour les échantillons D36, D38, D39, D40 et D41.

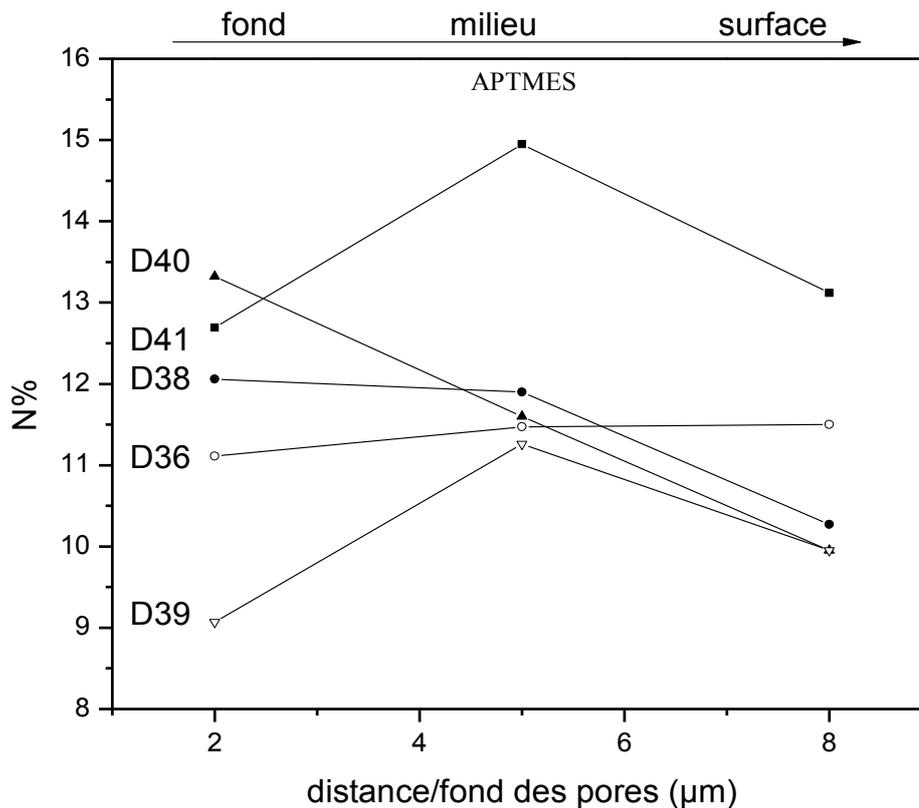


Figure III-19: Analyse EDX, étude du pourcentage atomique d'azote dans la profondeur des pores.

Lors de l'analyse EDX le taux de greffage est mesuré en haut, au milieu et en bas dans la profondeur des pores. Pour tous les échantillons le pourcentage d'azote est au-dessus de 7%. Il est relativement constant le long des pores sauf pour l'échantillon D40. Les résultats pour l'échantillon D41 semblent meilleurs car nous avons le pourcentage le plus élevé (14%).

Pour les échantillons D36, D38 et D39 le taux de greffage est en moyenne de 10%.

Les analyses EDX montrent pour l'échantillon D40 un taux de greffage en moyenne de 12%. La quantité de matière diminue à partir du fond des pores vers la surface.

La réaction de greffage est sensible et influencée par beaucoup de paramètres. Dans tous les cas nous avons obtenu un greffage des échantillons. L'échantillon (D41) greffé pendant 2h à une concentration [0,01M] et à température de 75°C en présence de H₂O (1,5 éq) semble réunir les meilleures conditions parce qu'il a le meilleur taux de greffage (~14% N).

La figure III-20 montre le profil du pourcentage atomique de l'élément fluor (F) prévenant du réactif RSiCl₃, et azote (N) d'APTES et APTMES pour les substrats Si-poreux-

p-60/100 greffés. Les couches de matrices poreuses greffées sont analysées sur 5 points dans la tranche qui présente 60 μm d'épaisseur. Le graphe montre la concentration de F pour l'échantillon BG1 greffé par RSiCl_3 et celle d'azote pour les échantillons BG10 greffé par APTES et BG7 greffé par APTMES, le long de la couche poreuse pour les échantillons greffés par les trois réactifs.

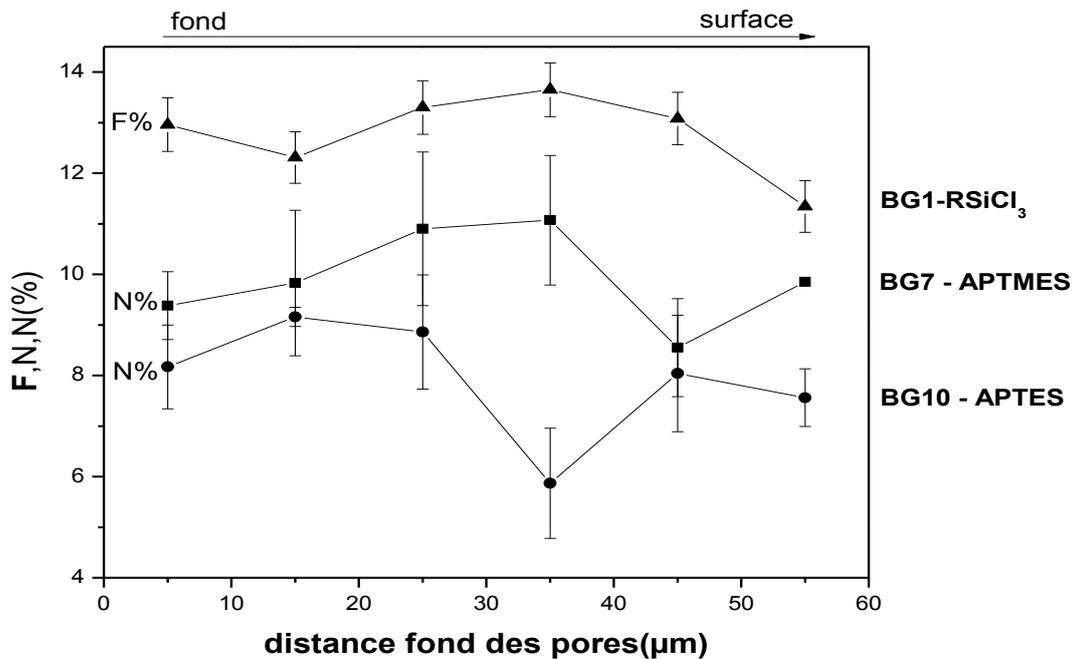


Figure III-20 : Analyse EDX, étude du pourcentage atomique de fluor sur le substrat Si-poreux-p-60/100 greffé par RSiCl_3 , et azote sur les substrats Si-poreux-p-60/100 greffés par APTES et APTMES.

Le greffage des trois réactifs sur les parois des pores des matrices poreuses de silicium semble homogène dans toute la profondeur. L'échantillon BG1- RSiCl_3 est étudié pour la présence de l'élément fluor. Le pourcentage est assez élevé en moyenne 13% F et semble atteindre le maximum. L'élément azote est étudié pour les échantillons BG7-APTMS et BG10-APTMS. L'élément azote caractéristique du réactif APTMES est présent en moyenne à 9% dans la profondeur pour l'échantillon BG7-APTMS, et pour APTES il est présent entre 7-8% dans BG10-APTMS.

De façon quantitative le greffage dans une couche poreuse plus épaisse que celle du début de cette étude semble homogène et complet jusqu'au fond des pores.

L'analyse élémentaire pour les substrats Si-poreux-n-40/85 greffés par les trois réactifs est présentée dans la figure III-21.

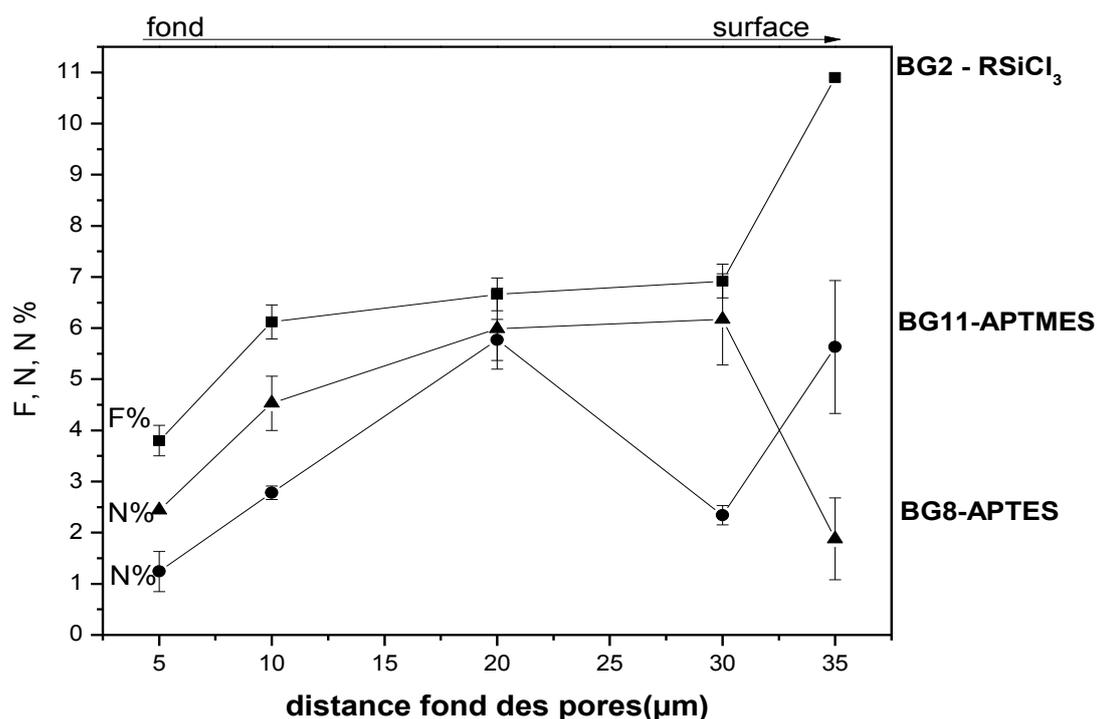


Figure III-21 : Analyse EDX, étude du pourcentage atomique de fluor pour BG2-RSiCl₃ et d'azote pour BG8-APTMS et BG11-APTMS dans la profondeur des pores.

L'analyse élémentaire du F pour l'échantillon BG2-RSiCl₃ montre un pourcentage atomique de 11% à la surface qui diminue jusqu'à 4% au fond des pores, par contre le pourcentage est homogène et constant au milieu. Ce résultat nous montre quand même qu'une matrice poreuse de silicium type n à 60µm d'épaisseur peut être greffée, elle aussi.

Les deux autres échantillons greffés avec APTES et APTMES montrent un pourcentage atomique d'azote moins élevé de 2% à la surface, entre 4-6% au milieu et environ 3% au fond pour BG11-APTMS, et environ 6% à la surface et 1% au fond des pores, au milieu le pourcentage atomique d'azote reste très variable. L'élément azote est un élément très léger dans le tableau périodique et parfois sa quantification n'est pas très correcte, toutefois si la technique en détecte une certaine quantité cela indique qu'il est présent, malgré la difficulté à dire l'exacte valeur.

L'étude quantitative EDX sur les matrices de type Si-poreux-p-10/500, Si-poreux-p-60/100 et Si-poreux-n-40/85 greffés par les trois types de réactifs RSiCl₃, APTES et APTMES a été effectuée. Un pourcentage atomique élevé de l'élément correspondant à

chaque molécule greffée se trouve tout au long de chaque couche poreuse que ce soit de 10, 40 ou 60 μm d'épaisseur.

Afin de conclure sur les meilleures conditions expérimentales pour obtenir un taux de greffage optimal sur les trois types de matrices poreuses nous avons besoin de qualifier l'état de la surface des échantillons greffés, ce qui fait l'objet du paragraphe suivant.

III-3.5.3. Etude par microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette étude va nous permettre de qualifier l'état de surface de substrats greffés. Il est très important que la morphologie de la couche poreuse reste préservée et l'entrée des pores soit ouverte pour un futur remplissage avec des matériaux. Les résultats de cette analyse nous permettront de mettre au point les conditions de greffage qui apportent un taux de recouvrement maximal de la surface poreuse tout en préservant les propriétés mécaniques de substrat.

Images MEB des matrices de Si-poreux-p-10/500 greffé par APTES

La figure III-22, présente des photographies MEB de surface des matrices poreuses Si-poreux-p-10/500 greffé par APTES.

Les images MEB montrent une surface avec des pores accessibles pour tous les échantillons. On observe un dépôt très léger pour D7 qui n'empêchera pas un remplissage par la suite et par contre pour D35 nous avons observé des endroits qui sont complètement couverts avec le précurseur APTES qui semble polymérisé à la surface.

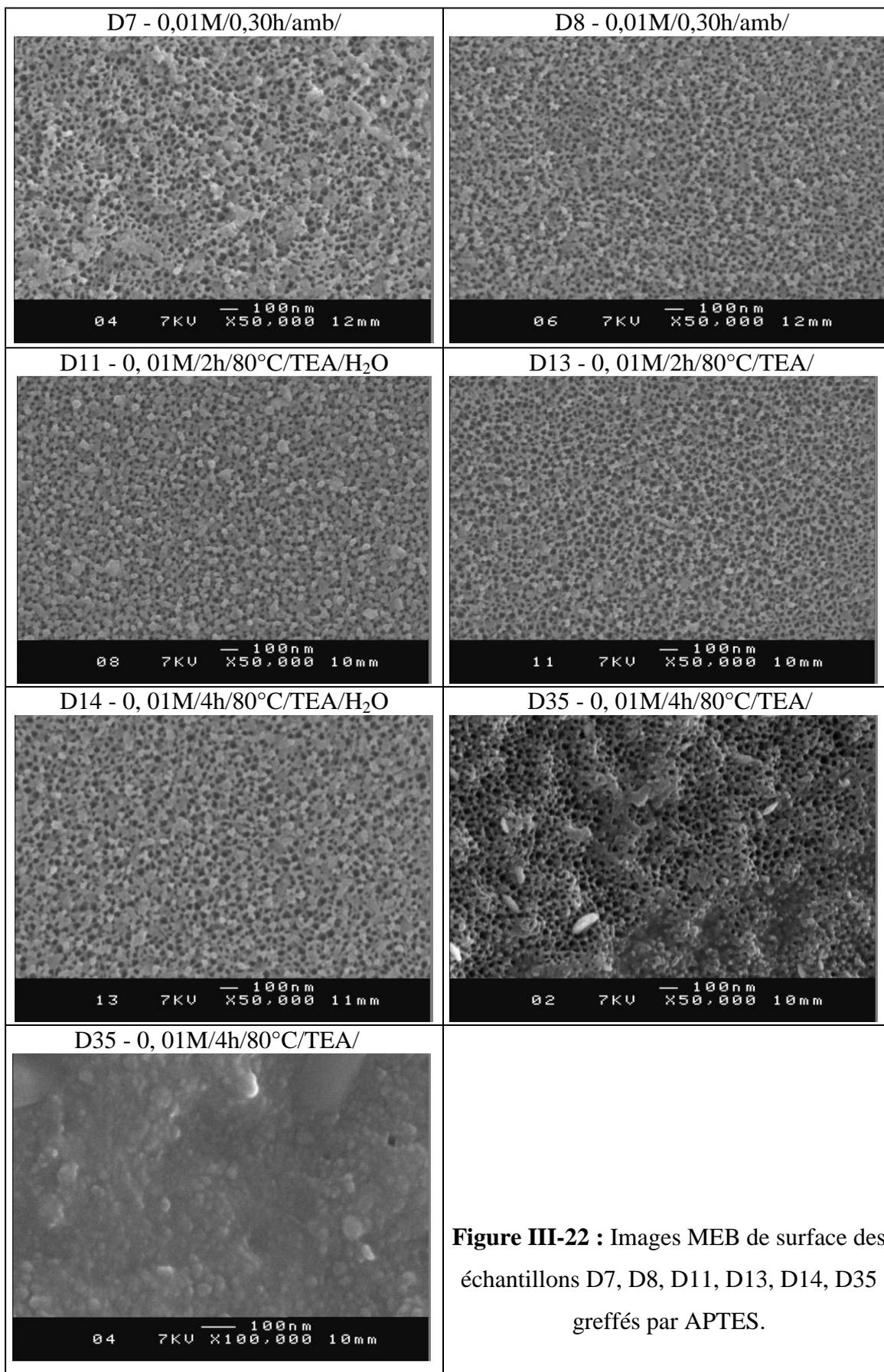


Figure III-22 : Images MEB de surface des échantillons D7, D8, D11, D13, D14, D35 greffés par APTES.

Images MEB des matrices de Si-poreux-p-10/500 greffé par APTMES

Pour mettre en évidence l'état de surface des échantillons des analyses qualitatives par MEB sont réalisés. La figure III-23 présente l'état de surface des échantillons greffés par APTMES qui doit avoir des pores accessibles pour une utilisation ultérieure.

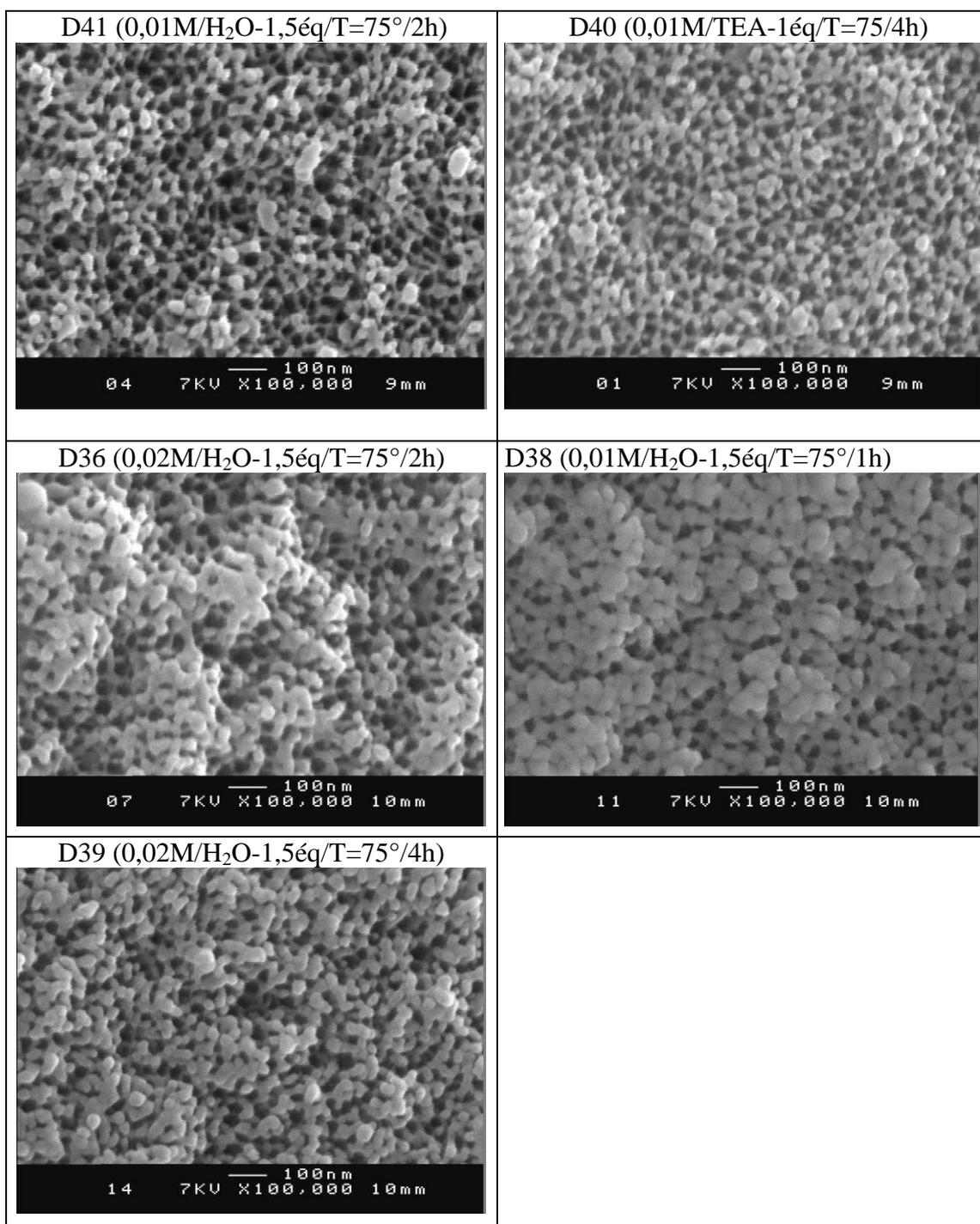


Figure III-23 : Images MEB de surface des échantillons D36, D38, D39, D40, D41, greffés par APTMES.

Quelles que soient les conditions expérimentales utilisées pour le greffage nous observons peu de dépôt à la surface du substrat. La surface des échantillons D36, D38, D39, D40 est obstruée partiellement par de petits agglomérats formés du précurseur. Par contre pour l'échantillon D41 la surface est nette (sans présence de dépôt du précurseur), avec des entrées des pores ouvertes. Pour cet échantillon le pourcentage atomique d'azote était le plus élevé 12-14%.

Conclusion

Le greffage avec le précurseur APTES a été réalisé sur des substrats de Si-poreux-p d'épaisseur 10 μm aux différentes conditions afin d'évaluer les plus favorables qui contribuent à un taux de greffage complet. D'après les résultats obtenus il semble que les conditions utilisées pour les échantillons D13 et D14 soient optimales. On retrouve les bandes IR caractéristiques du précurseur les plus intenses, une surface avec des pores ouverts au MEB et un pourcentage atomique d'azote le plus élevé dont la valeur confirme un recouvrement complet de la surface poreuse du Si-poreux-p-10/500.

De cette étude pour le greffage avec APTMES nous pouvons conclure que les conditions les plus favorables de greffage sont celles appliquées sur échantillon D41 : APTMES à une concentration [0,01M], T= 75°C, H₂O (1,5 éq.), t=2h.

Images MEB des matrices de Si-poreux-p-60/100 greffé par RSiCl₃, APTES et APTMES

La figure III-24 ci-dessous présente les images MEB de surface de trois échantillons greffés avec les différents précurseurs.

D'après la vue générale il semble que l'entrée des pores après le greffage reste accessible. Pour l'échantillon BG1-RSiCl₃, la surface est très nette, l'échantillon présente une bonne tenue mécanique. La surface de deux autres échantillons est préservée par contre on remarque un peu de dépôt qui provient du réactif dus probablement d'un échantillon mal nettoyé.

Malgré ce dépôt une grande partie de la surface est nette et les deux échantillons présentent toutes les propriétés mécaniques et physicochimiques suite aux analyses précédentes. Ils peuvent être gardés pour des essais de remplissages.

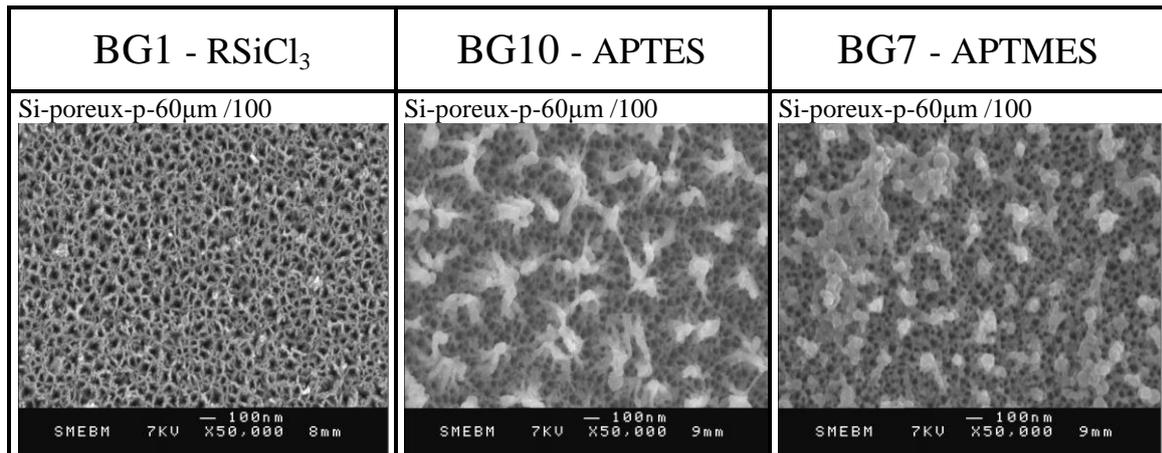


Figure III-24 : Images MEB de surface de Si-poreux-p 60µm greffés avec RSiCl₃, APTES, APTMES.

L'étude de greffage par les trois organosilanes sur une matrice avec une couche poreuse plus épaisse que 60µm a été réalisée avec succès. Nous avons montré que même une épaisseur poreuse plus importante peut être modifiée, ce qui est important pour notre but et la réalisation future de composants optiques.

Conclusion

Le greffage de RSiCl₃, APTES et APTMES sur une matrice poreuse de silicium de type p avec une épaisseur de 60 µm a été effectué. Le taux optimal de greffage a été obtenu avec les conditions de greffage pour la matrice poreuse de type p avec 10 µm d'épaisseur. Nous avons montré qu'une matrice avec une épaisseur plus importante peut être greffée avec succès et préserve en même temps ses propriétés mécaniques.

Images MEB des matrices de Si-poreux-40/85 greffé par RSiCl₃, APTES et APTMES

L'étude par MEB nous montre l'état de surface des trois échantillons de Si-poreux-n greffés par les trois réactifs. Les trois images sont réunies dans la figure III-25.

La surface de BG2 est couverte avec un film de précurseur qui peut-être a polymérisé à la surface et a formé des globules avec un diamètre de presque 100nm. Cela explique la valeur élevée du pourcentage atomique de fluor trouvé à la surface par analyse EDX. Les pores de cet échantillon sont bouchés ce qui empêche son utilisation tel quel, mais par contre le taux de greffage est homogène jusqu'au fond des pores ce qui présente un intérêt pour son remplissage. Un même dépôt du précurseur est présent à la surface de l'échantillon BG8.

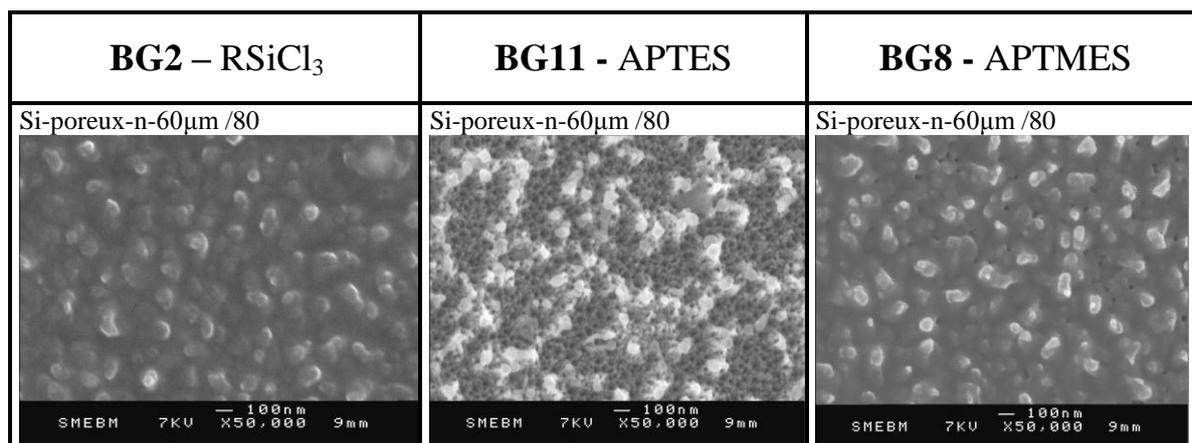


Figure III-25 : Images MEB de la surface du Si-poreux-n préalablement oxydé et greffé par les organosilanes : RSiCl₃, APTES et APTMES.

L'échantillon BG11 a très peu de dépôt du produit qui ne pourra pas empêcher un futur remplissage.

Conclusion

Le greffage de RSiCl₃, APTES et APTMES sur une matrice poreuse de silicium de type *n* d'une épaisseur de 40 µm a été effectué. Nous avons expérimenté le greffage et trouvé les conditions favorables pour le greffage de la matrice poreuse avec un taux important. Par contre il faudra nettoyer la surface de certains échantillons car elle est couverte avec un film très fin du précurseur.

III-3.5.4. Etude par XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

L'XPS est une technique d'analyse de surface. En effet, l'épaisseur maximale sondée est de 10 nm. Elle permet d'identifier et de quantifier les différents éléments présents mis à part l'hydrogène et l'hélium. De plus, elle donne accès à des informations sur les groupements chimiques puisque la position du pic d'un élément est caractéristique de son environnement chimique. Par cette étude nous avons voulu confirmer la présence des groupements chimiques caractéristiques aux réactifs RSiCl₃, APTES et APTMES, par lesquels les surfaces poreuses étaient greffées. La mesure par cette technique est effectuée pour comparer ce qui était obtenu par spectroscopie IRTF.

La figure III-26 montre les spectres haute résolution de N1s, O1s et Si2p3/2. Ces éléments proviennent de la molécule APTMES par laquelle l'échantillon Si-poreux-p-10/500 était greffé, nommé dans cette étude D41.

La contribution à 400 eV correspond au pic N1s et confirme la présence des groupements amino à la surface du Si-poreux.

Le pic O 1s à 532.3 eV est attribué à l'oxygène lié au silicium sous la forme d'oxyde Si-O ou hydroxyde Si-OH [27].

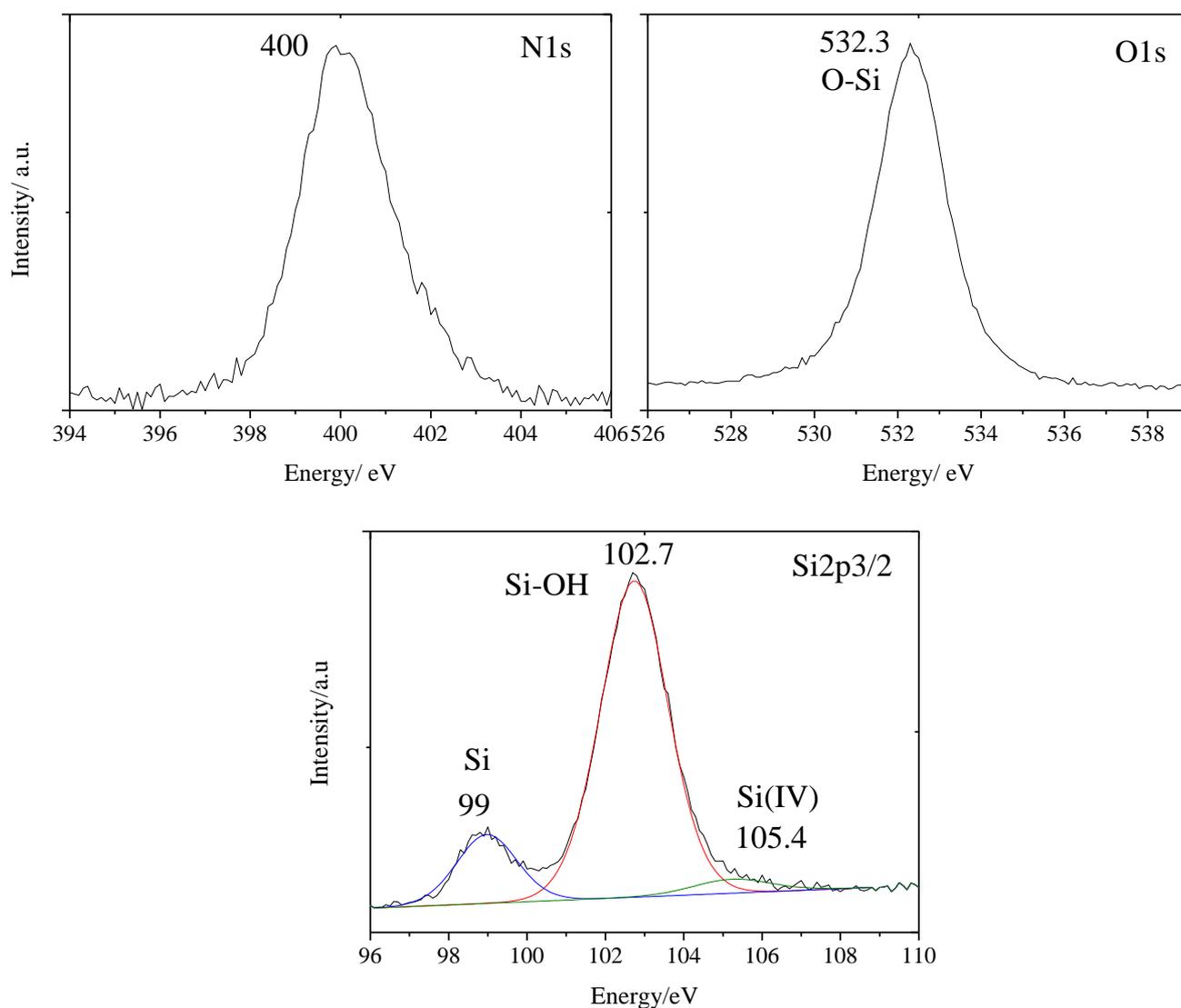


Figure III-26 : Spectres XPS de l'azote N1s, de l'oxygène O1s et du silicium Si2p3/2 d'un substrat de Si-poreux-p après greffage avec APTMES.

Les composantes à 99 et à 105,4 eV sont caractéristiques du Si monocristallin et celle à 102,7 eV du groupement Si-OH due à l'oxydation.

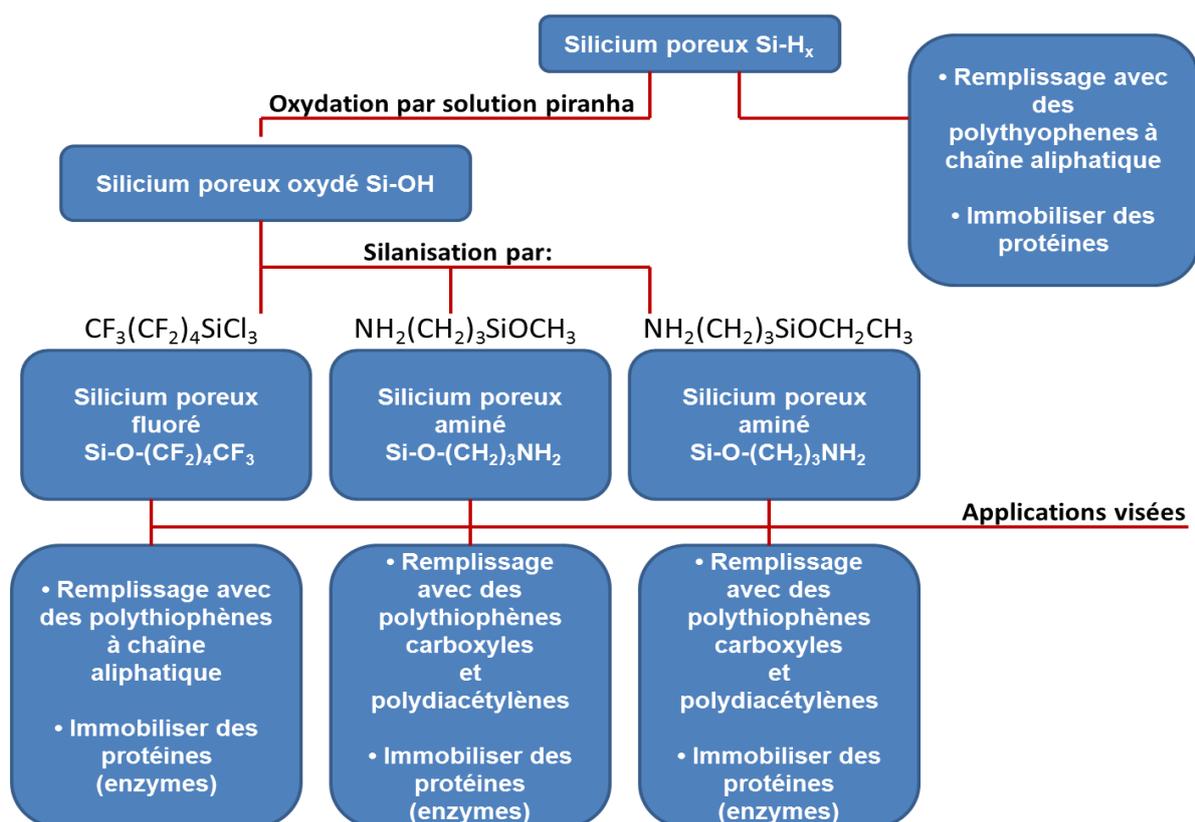
Les résultats de cette étude nous ont confirmé la présence des groupements caractéristiques à la surface du Si-poreux suite au greffage avec le réactif APTMES.

CONCLUSION DU CHAPITRE

L'étude sur les conditions d'oxydation du silicium poreux par voie thermique et chimique nous a permis de déterminer les conditions nécessaires à la formation des groupements silanols pour la fonctionnalisation chimique. Cette étape d'oxydation est évaluée à l'aide d'un greffage postérieur par RSiCl_3 et c'est l'oxydation par solution Piranha qui est plus efficace, pour le Si-poreux de type p aussi bien que de type n . L'oxydation sur différentes épaisseurs poreuses a été expérimentée avec succès jusqu'au-delà de $100 \mu\text{m}$.

Dans la perspective de modifier la surface du Si-poreux trois silanes fonctionnels ont été choisis et ont été greffés à la surface dans différentes conditions afin de trouver les plus convenables. Nous avons montré que quelle que soit l'épaisseur de la couche poreuse, le greffage de groupements hydrophobes/hydrophiles est validé.

L'organigramme ci-dessous récapitule les potentialités offertes par les surfaces modifiées.



Organigramme: Chimies de la surface suite à la modification chimique du Si-poreux de type p et n à différentes épaisseurs de la couche poreuse.

Parmi les possibilités mentionnées l'immobilisation des enzymes a fait l'objet d'un travail mené en collaboration avec Universidade Federal Santo André de Sao Paulo au Brésil [28], que nous ne présentons pas dans cette thèse.

Dans le chapitre suivant nous nous limiterons à présenter le remplissage par des polymères thiophéniques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Janshoff et al., J. Am. Soc. **120**, 12108 (1998).
- [2] N. Errien, L. Vellutini, G. Froyer, G. Louarn, C. Simos, V. Skarka, S. Haesaert and P. Joubert, Phys. Stat. Sol. (c), **9**, 3218 (2005).
- [3] W. Alves, P. Fioroto, G. Froyer, F. El Haber, L. Vellutini, R. Torresi and S. Cordoba de Torresi, J. of Nanosci. and Nanotechnol., **8**, 1 (2008).
- [4] U. Maskos, E.M. Southern, Nucleic Acids Res. **20**, 1679 (1992).
- [5] I. Haller, J. Am. Chem. Soc. **100**, 8050 (1978).
- [6] K. Shirai, Y. Yoshida, Y. Nakayama, M. Fujitani, H. Shintani, K. Wakasa, M. Okazaki, J. Snauwaert, B. Van Meerbeek, J. Biomed. Mater. Res. **53**, 204 (2000).
- [7] V. Balladur, A. Theretz, B. Mandrand, J. Colloid Interface Sci. **194**, 408 (1997).
- [8] Y. Han, D. Mayer, A. Offenhäusser, S. Ingebrandt, Thin Solid Films **510**, 175 (2006).
- [9] L. T. Canham, M. R. Houlton, W. Y. Leong, C. Pickering, and J. M. Keen, J. Appl. Phys. **70**, 422 (1991).
- [10] J. M. Buriak, American Chem. Soc. **102**, 1274 (2002).
- [11] Jiwen Zheng, Zihua Zhu, Haifeng Chen, and Zhongfan Liu, *Langmuir*, **16**, (2000).
- [12] T. M. Racheva-Stambolieva, Tehnologichni osnovi na microelektronikata, Sofia, (1991)
- [13] V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, B. K. Meyer, F. Koch, and V. Lehmann, Appl. Phys. Lett. **60**, 633 (1992).
- [14] M. Yamada and K. kondo, Jpn. J. Appl. Phys. 1, **31**, L993 (1992).
- [15] T. Ito, T. Ohta, and A. Hiraki, Jpn. J. Appl. Phys. 1, **31**, L1 (1992).
- [16] N. Hadj Zoubir, M. Vergnat, T. Delatour, A. Burneau, Ph. De Donato and O. Barrès, Thin Solids Films **255**, 228 (1995).
- [17] N. B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Third edition, Academic press, INC, 339 (1990).
- [18] A. Borghesi, A. Sassella, B. Pivac, L. Pavesi, Solid State Commun. **87**, 1(1993).
- [19] Buriak et al. Agew. Chem. Int. Ed. **37**, 3257 (1998).
- [20] L. D. White and C. P. Tripp, J. Colloid and Interface Science **232**, 400 (2000).
- [21] A. Tressaud, E. Papirer, F. Moguet, G. Nanse, P. Fioux., Carbon **35**, N°3, 371 & N°4, 515 (1997).
- [22] G. Mink, G. Varsanyi, I. Bertoti, J. Grabis, J. Vaivads, T. Millers, T. Szekely, Surface and Interface Analysis **12**, 527 (1988).
- [23] A. Hamwi, C. Latouche, J. Dupuis, R. Benoit, V. Marchand, Journal Phys. Chem. Solids **57**, N°6-8, 991(1996).

- [24] D. Briggs - M.P. Seah, John WILEY & SONS. **1**, second edition, 150 (1993).
- [25] S. Ek, Eero I. Iiskola, L. Niinisto, J. Vaittinen, T. T. Pakkanen, J. Keränen, and A. Auroux, *Langmuir*, **19**, 10601 (2003).
- [26] D. Bertrand, E. Dufour, *La spectroscopie infrarouge et ses application analytiques*, Collection Science & Techniques Agroalimentaires, 90 (2000).
- [27] T. Takahagi, A. Ishitani, H. Kuroda et Y. Nagasawa, *J. Appl. Phys.* **69**, 803 (1991).
- [28] W. A. Alves, P. A. Fiorito, G. Froyer, F. El Haber, D. Stoyanova, R. M. Torresi, S. I. Cordoba de Torresi, “30ème Reuniao Annual da Sociedade Brasileira de Quimica”, Sao Paulo, Aguas de Lindoia (2007).

CHAPITRE IV

**OBTENTION ET CARACTERISATION DE
NANOCOMPOSITES SILICIUM POREUX ET
POLY (3'-ACIDE ACETIQUE - 2, 2'-5', 2''TERTHIOPHENE)**

IV-1. INTRODUCTION

L'étude présentée dans ce chapitre s'inscrit dans la recherche de nouvelles structures guidantes exploitables pour la réalisation de fonctions « tout-optique » ultra-rapide, dont les futurs réseaux de télécommunication auront besoin comme nous l'avons vu au chapitre I. L'élaboration de nouveaux matériaux composites constitués d'une matrice de silicium poreux dans laquelle on introduira des matériaux organiques avec de fortes non-linéarités optiques répond à cette attente. L'obtention du composite est soumise à de nombreux paramètres : tout d'abord la morphologie et les propriétés chimiques de la couche poreuse. Au vu des propriétés de la surface poreuse de silicium non oxydé, notamment la conductivité électrique du fond des pores, il doit être possible d'obtenir un nanocomposite par électropolymérisation in-situ d'un monomère qui viendra les remplir. Suivant le type du matériau que nous devrions introduire nous pouvons modifier la surface poreuse avant, suivant les protocoles établis dans le chapitre précédent pour améliorer le remplissage.

Ensuite le choix du monomère, son mode d'introduction ainsi que le type de polymérisation ont un rôle essentiel pour l'élaboration de nanocomposites.

Dans ce chapitre nous montrons le résultat du remplissage, obtenu sur des substrats de Si-poreux de type p et n avec différentes épaisseurs, réalisé par les composés thiophéniques.

Les matrices poreuses de type p sont obtenus après anodisation dans une solution d'acide fluorhydrique/ éthanol /eau (2: 2: 1) (v/v/v) d'un substrat de silicium monocristallin orienté (1 0 0) fortement dopé p (p^+ , $\rho=0,003-0,007 \Omega.cm$) par du bore avec une épaisseur du substrat initiale de 500 et 100 μm . La densité de courant imposée est de 100 mA.cm² ce qui conduit à une porosité de 80%. Le diamètre des pores est dans la gamme 20 à 50 nm et la couche est épaisse de 10 et 60 μm après 240 et 1440 secondes respectivement de réaction.

Les matrices poreuses de type n sont obtenus après anodisation dans une solution d'acide fluorhydrique/ éthanol (1: 1) (v/v) d'un substrat de silicium monocristallin orienté (1 0 0) fortement dopé n (n^+ , $\rho=0,002-0,010 \Omega.cm$) par du phosphore avec une épaisseur du substrat initiale de 85 μm . La densité de courant imposée est de 344 mA.cm² ce qui conduit à une porosité de 65%. Le diamètre des pores est dans la gamme 30 à 50 nm et la couche est épaisse de 40 μm après 140 secondes de réaction.

La surface de la couche poreuse des deux types de matrices a été oxydée par la solution Piranha (voir la procédure décrite dans III-2.1.1.2. – DS6) afin de générer des groupements silanols.

Les matrices oxydées (piranha) ont été utilisé pour des essais de remplissage.

Ces essais de remplissage ont été menés avec un monomère thiophénique - Tertiophène Acide Acétique (3TAA), ou ses complexes par liaisons hydrogène avec des bipyridines - complexe (3TAA)_x-Bipyridine où x= 1 et 2, et (3TAA)_x-TMBipy (x=1), qui nous ont été fournis par le LPPI (Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Interfaces) de l'Université de Cergy-Pontoise - France. Il est essentiel que ces composés présentent soit directement, soit après polymérisation, une structure conjuguée afin d'obtenir des propriétés optiques non linéaires [1] du troisième ordre très grandes. Le remplissage est réalisé par différentes voies soit électrochimiquement [2, 3] soit à l'aide d'une nouvelle technique mise en œuvre au laboratoire - en température. Différentes techniques de caractérisation physicochimiques nous ont permis de suivre le taux de remplissage, la polymérisation. Nous avons également effectué la mesure des propriétés optiques apparues sur les matériaux composites.

Des essais d'immobilisation des enzymes ont été réalisés sur d'autres matrices poreuses, celles greffées de surface par le réactif APTES [4].

Nous ne présentons pas dans ce travail des essais de remplissage par des matériaux actifs sur les matrices greffées de surface par RSiCl₃, APTES et APTMES.

IV-2. REMPLISSAGE DES MATRICES POREUSES PAR DES SYSTEMES CONJUGUES OU NON

IV-2.1. Synthèse du polymère par voie électrochimique

La chaîne polymère peut être présentée par la répétition des cycles de thiophènes. Dans le cas des polythiophènes, la phase aromatique est la plus stable et les liaisons dans les composés peuvent être effectuées en position α ou β qui sont définies sur le schéma IV-1. Dans les polythiophènes, la réactivité de la position α est plus grande que celle de la position β . Le couplage des unités terthiophène se fait donc essentiellement en position α et α' (souvent notées aussi 2 et 5). En fonction des mécanismes généraux admis pour la polymérisation des thiophènes [5-7] nous proposons un mécanisme de polymérisation de 3TAA le plus probable (figure IV-1). Il consiste en un couplage oxydant du monomère terthiophène-acide acétique (3TAA). Sous l'action d'un courant, le monomère 3TAA perd un électron et devient alors chargé positivement sous forme d'un radical cation. Deux monomères chargés positivement donnent naissance à un dimère. Il y a donc une réaction de dimérisation. Ce dernier s'additionne de nouveau sur un autre monomère. Ainsi de suite, il se constitue des chaînes de polymères. La réaction de polymérisation s'accompagne toujours d'une libération de deux protons H^+ . Donc, la voie électrochimique est spécialement intéressante, puisque l'oxydation d'une solution de monomère, dans des conditions appropriées, fournit un film dans son état dopé à la surface de l'électrode. La forme oxydée du polymère est équilibrée par un contre ion provenant de l'électrolyte. Le film de polymère étant dans sa forme conductrice, la polymérisation peut se poursuivre même après que l'électrode ait été totalement recouverte [8].

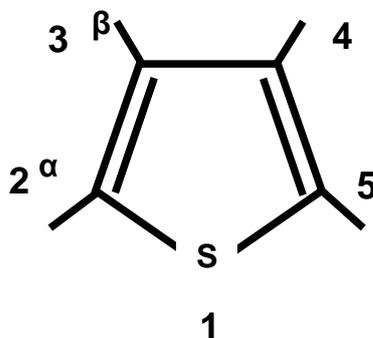


Schéma IV-1 : Position des liaisons dans le cycle thiophénique.

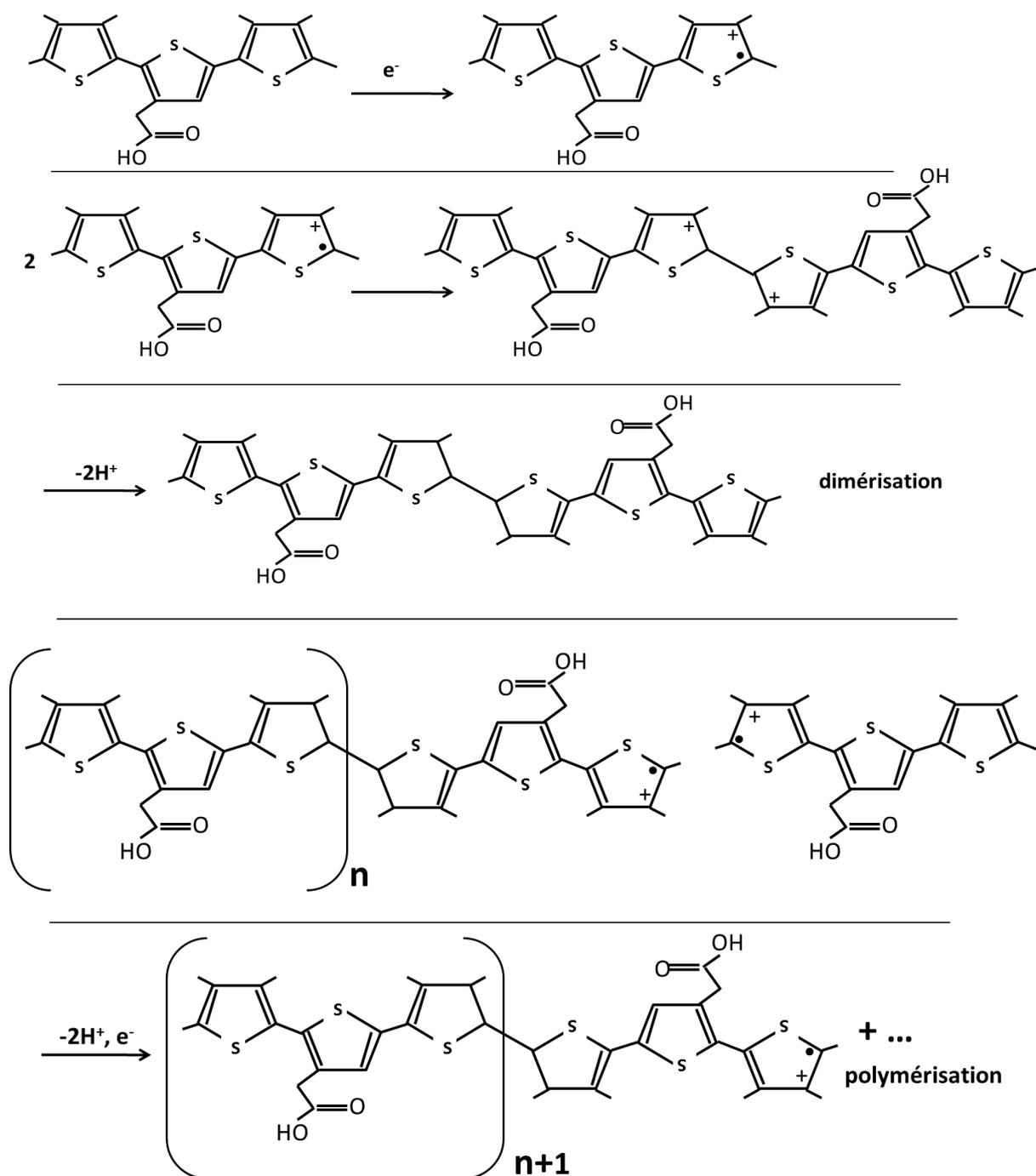


Figure IV-1 : Mécanisme de polymérisation de 3TAA.

IV-2.2. Modes de remplissage de la matrice poreuse

Dans ce travail nous avons effectué le remplissage des matrices du silicium poreux soit électrochimiquement soit en température. Les protocoles des deux modes sont décrits ci-dessous.

IV-2.2.1. Remplissage par électrochimie (incorporation et polymérisation simultanée)

IV-2.2.1.1. Principe de la méthode d'incorporation et polymérisation simultanée

Le remplissage par voie électrochimique consiste à utiliser une cellule électrochimique à trois électrodes (voir figure IV-2) et à travailler dans des conditions galvanostatiques (courant constant). La cellule est constituée de deux pièces en verre dont la capacité est de 2 et 6 mL. Il est important de noter que suivant l'expérience envisagée nous utilisons soit l'une, soit l'autre. Lors de la synthèse des monomères leur rendement est très faible et quand nous préparons une solution, même une faible concentration demande une grande quantité du matériau. Relativement de ce point de vue nous sommes obligé de travailler avec des petits volumes d'où la nécessité d'utiliser ce type de cellule qui est adapté à nos besoins. D'un autre côté cette cellule servira pour des essais d'électropolymérisation en présence des liquides ioniques. Ils sont très couteux et leur utilisation en faibles quantités est préférable.

Le silicium poreux vide d'une surface de $0,25 \text{ cm}^2$, joue le rôle de l'électrode de travail (ET), la contre électrode (EC) est constitué d'une lamelle de 1 cm^2 de platine positionnée parallèlement à la surface de l'échantillon et la troisième électrode est la référence (ER). La réaction est contrôlée par un courant constant imposé par un générateur en mode galvanostatique (courant constant). L'électrolyte est constitué d'un solvant qui dissout le monomère dans la solution et apporte une bonne conductivité ionique de l'électrolyte, le sel de fond n'est présent que pour assurer la conductivité du monomère à l'intérieur des pores en polymérisant. Sous l'action du courant le monomère perd un électron et devient alors chargé positivement. Deux monomères chargés positivement donnent naissance à un dimère. Ce dernier s'additionnera de nouveau sur un autre monomère et ainsi de suite, il se constitue des chaînes de polymère de l'électrolyte dans les pores. Par cette voie nous effectuons à la fois le remplissage et la polymérisation.

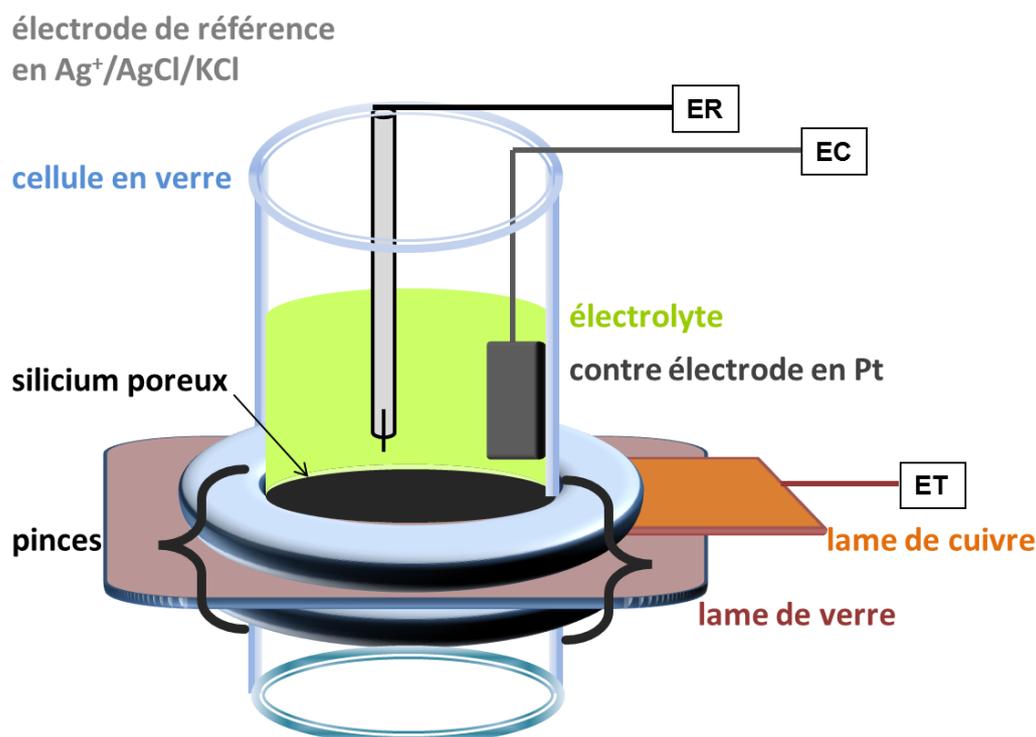


Figure IV-2 : Schéma de la cellule de remplissage électrochimique.

IV-2.2.1.2. Protocole de remplissage

L'échantillon de Si-poreux est collé sur une lame de cuivre qui assure la conductivité de l'électrode de travail dans la cellule vers le générateur de courant. L'ensemble est posé sur une lame de verre. Au-dessus de l'échantillon un joint torique hydrophobe couvre ses bords et assure une bonne étanchéité de la cellule. Les deux parties en verre qui constituent la cellule sont collées ensuite au-dessus de l'échantillon et au-dessous de la lame de verre et serrées à l'aide de pinces.

Avant de mettre les deux autres électrodes ainsi que l'électrolyte, nous attachons un tuyau qui est relié avec la pompe à vide, à la cellule. Par ce tuyau on fait le vide pendant 50-60 minutes. Une fois le vide fait, nous introduisons l'électrolyte (composé de sel de fond, de solvant et avec/sans le matériau actif dans les concentrations souhaitées) à l'aide d'une seringue dans la cellule par le tuyau. De cette manière une bonne mouillabilité est assurée et l'effet capillaire est évité. Ensuite le tuyau est enlevé et la contre électrode et la référence sont placées dedans et l'électropolymérisation peut commencer.

IV-2.2.2. Remplissage en température (incorporation puis polymérisation)

IV-2.2.2.1. Principe de la méthode en température

La méthode en température consiste à introduire du monomère à l'état fondu dans les pores de la matrice de Si-poreux. Cette méthode nécessite un travail sous atmosphère contrôlée dans une boîte à gants équipée avec une plaque chauffante et un thermo couple pour contrôler et réguler la température. L'atmosphère contrôlée est assurée par un flux d'argon et le vide.

Le dispositif chauffant que nous avons utilisé est élaboré au laboratoire pour mieux contrôler la température. Pour notre but, il est très important d'atteindre la température avec précision sinon au-delà notre matériau sera décomposé. Il s'agit d'une plaque métal en inox. A l'intérieur de la plaque sont introduites deux cartouches chauffantes (résistances chauffantes) de 30 watts chacune.

La plaque est liée à un thermocouple par lequel nous pouvons contrôler avec grande précision la température souhaitée. La figure IV-3 montre l'ensemble du système pour le remplissage en température.

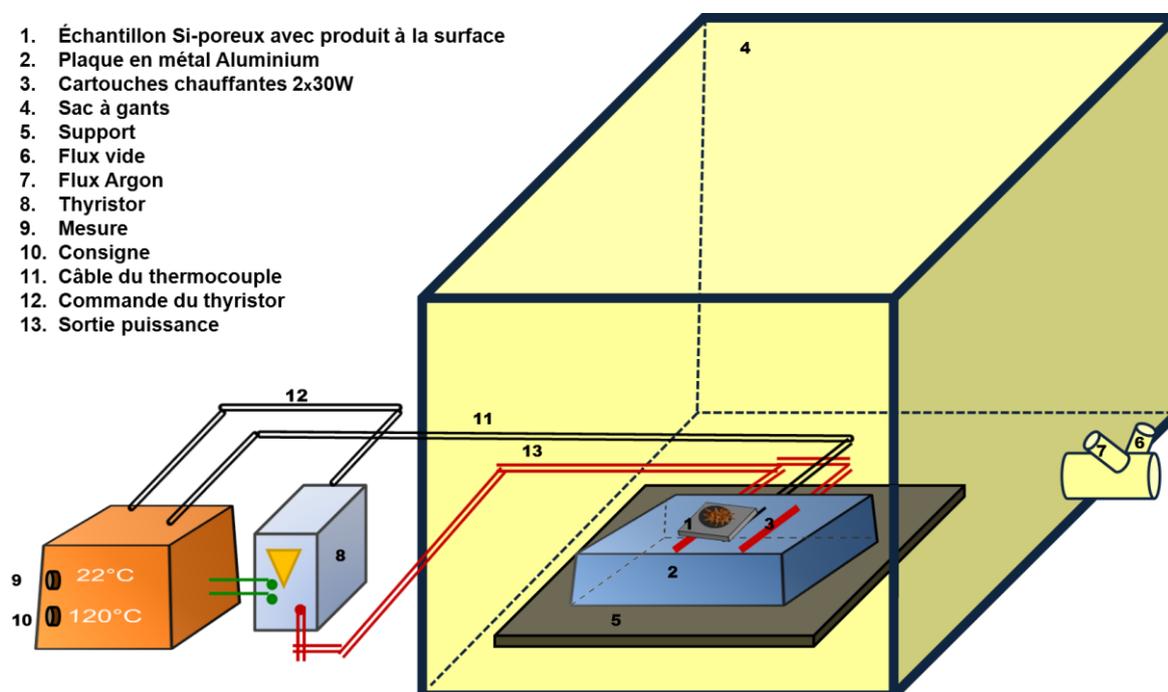


Figure IV-3 : L'ensemble du dispositif de chauffage servant pour le remplissage par la méthode en température.

Une fois le monomère introduit dans les pores de la matrice du silicium poreux nous procédons à la polymérisation « in situ » par voie électrochimique. Le principe est le même que celui décrit dans le point IV-2.2.1.1. ci-dessus, à la seule différence que l'électrolyte ne comportera pas le monomère.

IV-2.2.2.2. Protocole de remplissage

Le protocole de remplissage est identique pour tous les échantillons remplis par la méthode en température.

La plaque en aluminium équipée avec les cartouches chauffantes est collée sur un support, l'ensemble est placé dans la boîte à gants. Un système de régularisation maintient le substrat à la température désirée. Avant de mettre le substrat dans le sac, la surface poreuse du silicium est couverte avec le matériau actif (en général le monomère est sous forme de poudre qui est broyée avant dans un mortier). La poudre est bien étalée sur la surface poreuse. Ensuite l'échantillon de Si-poreux est posé sur la plaque dans la zone où les cartouches sont placées. Toutes les pièces sont renfermées dans le sac à gants. Après le vide, nous introduisons le gaz Argon. Lorsque le sac à gants est bien gonflé par le gaz, nous répétons le vide et ainsi de suite plusieurs fois pour assurer une atmosphère sans oxygène. Nous réglons ensuite la température désirée par la consigne. Le remplissage a lieu lorsque la mesure atteint la valeur de la température de la consigne qui est au-dessus de la température désirée pour le remplissage en température avec le monomère. A ce moment-là, le produit « fond » et nous laissons l'échantillon pour quelques instants sur la plaque, juste le temps que le produit pénètre à l'état fondu dans la structure poreuse. Ensuite l'échantillon est enlevé de la plaque et laissé à refroidir sous Argon.

IV-2.3. Monomères utilisés et leurs caractéristiques

IV-2.3.1. Monomères et leurs formules développées

Pour cette étude nous avons choisi le monomère 3'- acide acétique -2,2'-5',2" ter thiophène – (3TAA), et quelques complexes, base d'assemblage de ce monomère avec des dérivés pyridines.

Ce monomère a été utilisé à cause de la présence de la fonction « carboxyle » (COOH) qui est favorable pour établir des liaisons H avec une surface recouverte de silanols (OH) ce qui est le cas de Si-poreux oxydé par la solution piranha. C'est aussi favorable pour constituer

des complexes avec des petites molécules (pyridines), comme nous allons le voir ou établir par les liaisons hydrogènes des empilements entre chaque monomère 3TAA.

Le type de chaque composé, sa formule développée et la masse molaire sont présentés ci-dessous (schéma IV-2, IV-3 et IV-4).

IV-2.3.1.1. Monomère 3'-acide acétique -2,2'-5',2'' ter thiophène – (3TAA)

Ce monomère est porteur de la fonction acide carboxylique via laquelle des liaisons hydrogène peuvent s'établir soit avec les fonctions présentes à la surface du silicium poreux ou avec un autre 3TAA pour former un empilement. Grâce à cette interaction par les liaisons hydrogènes les architectures supramoléculaires peuvent se préorienter à l'intérieur des pores. Autre intérêt de travailler avec ce trimère et qu'il s'oxyde plus facilement par rapport à un thiophène ou bithiophène correspondant et se polymérisera en limitant les effets liés à la suroxydation. Le schéma IV-2 représente la formule chimique du monomère.

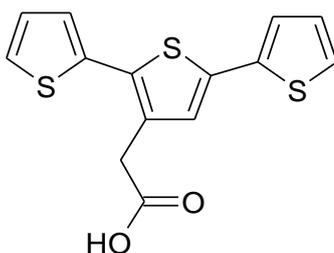


Schéma IV-2 : Formule chimique du 3TAA.

Le monomère 3TAA est sous forme de poudre jaune-verte, avec une masse molaire $M = 310 \text{ g.mol}^{-1}$.

IV-2.3.1.2. Assemblage du 3TAA avec des dérivés pyridines

Le monomère 3TAA est assemblé avec des dérivés pyridines à l'aide de la liaison hydrogène. Les dérivés pyridines sont accepteurs de la liaison hydrogène. Les complexes assemblés sont présentés sur le schéma IV-3 où x est la quantité molaire de 3TAA.

Complexe (3'-acétique acide-2,2'-5',2'' ter thiophène)_x – 4'4' Bipyridine – Ass(3TAA)_x – Bipy

Le schéma IV-3-a) et b) représente l'assemblage du 3TAA avec un dérivé pyridine par liaison hydrogène. Les complexes présentent une quantité molaire X de la molécule de 3TAA, avec une bipyridine attachée à l'acide carboxylique par une liaison hydrogène. Cette molécule

ajoutée nous permettra mieux d'additionner le complexe dans les pores via les liaisons silanols et éventuellement d'arranger l'orientation préférentielle du complexe.

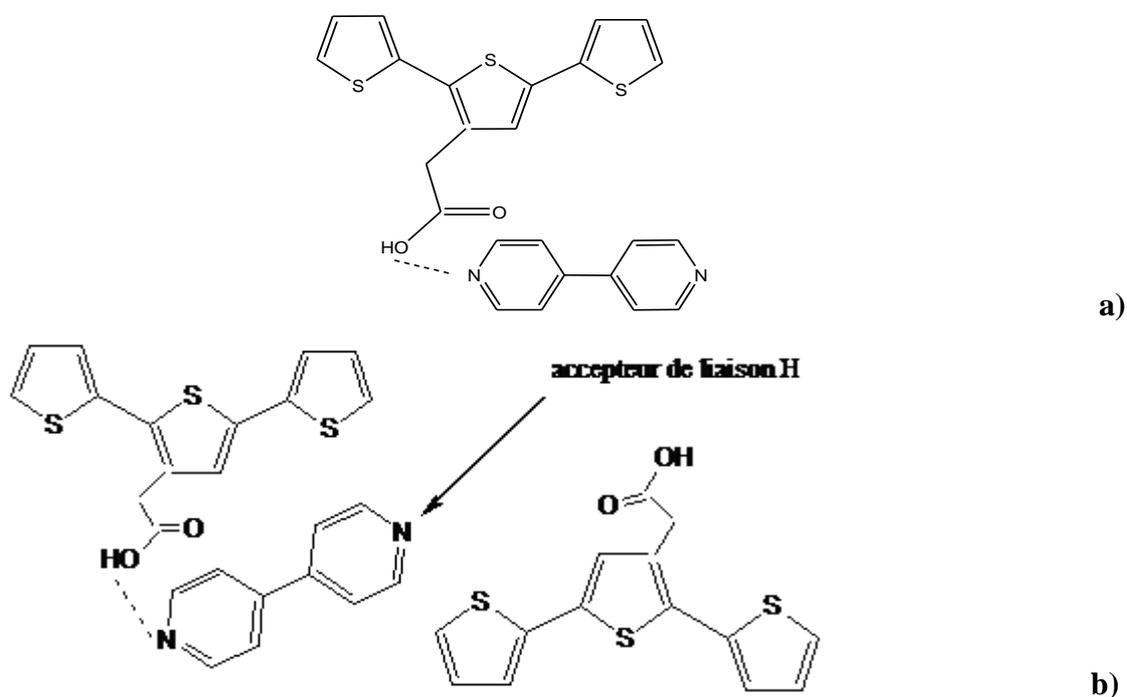


Schéma IV-3 : Formule chimique du complexe (3TAA)_x-Bipy, a) x=1, b) x=2.

Le complexe Ass(3TAA)_x – Bipy avec x= 1 est sous forme de poudre jaune-brune, avec une masse molaire $M=462\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et celui avec x=2 est sous forme de granules de couleur brun-rouge, la masse molaire est de $M= 672\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il sera broyé avant utilisation.

Complexe (3'-acétique acide-2,2'-5',2'' ter thiophène)_x-4'4' triméthylènebipyridine –
[Ass(3TAA)_x – TMBipy]

Le complexe Ass(3TAA)_x – TMBipy avec x=1 a une masse molaire M=508g.mol⁻¹ et se présente sous forme d'une pâte de couleur brune (schéma IV-4). Le composé est intéressant pour un remplissage des pores de Si-poreux avant électropolymérisation, il peut être préorienté à l'intérieur des pores du silicium par les liaisons hydrogène pour augmenter les effets optiques non linéaires.

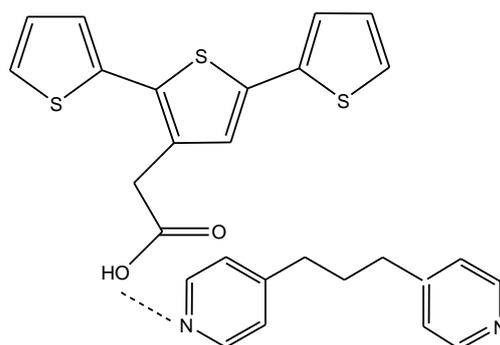


Schéma IV-4 : Formule chimique du complexe (3TAA) x-TMBipy, x=1.

Afin de procéder au remplissage avec ces complexes il est indispensable de connaître leur comportement thermique.

IV-2.3.2. Analyse thermique par DSC des monomères

L'analyse thermique est effectuée par l'équipe LPPI à Cergy Pontoise afin d'évaluer la température de transition vitreuse T_g , de cristallisation T_c ou de fusion T_f . Les spectres DSC des composés utilisés sont présentés sur la figure IV-4. Les différentes températures obtenues par DSC sont indiquées dans le tableau IV-1. Dans le même tableau sont précisées les températures de remplissage avec chaque produit.

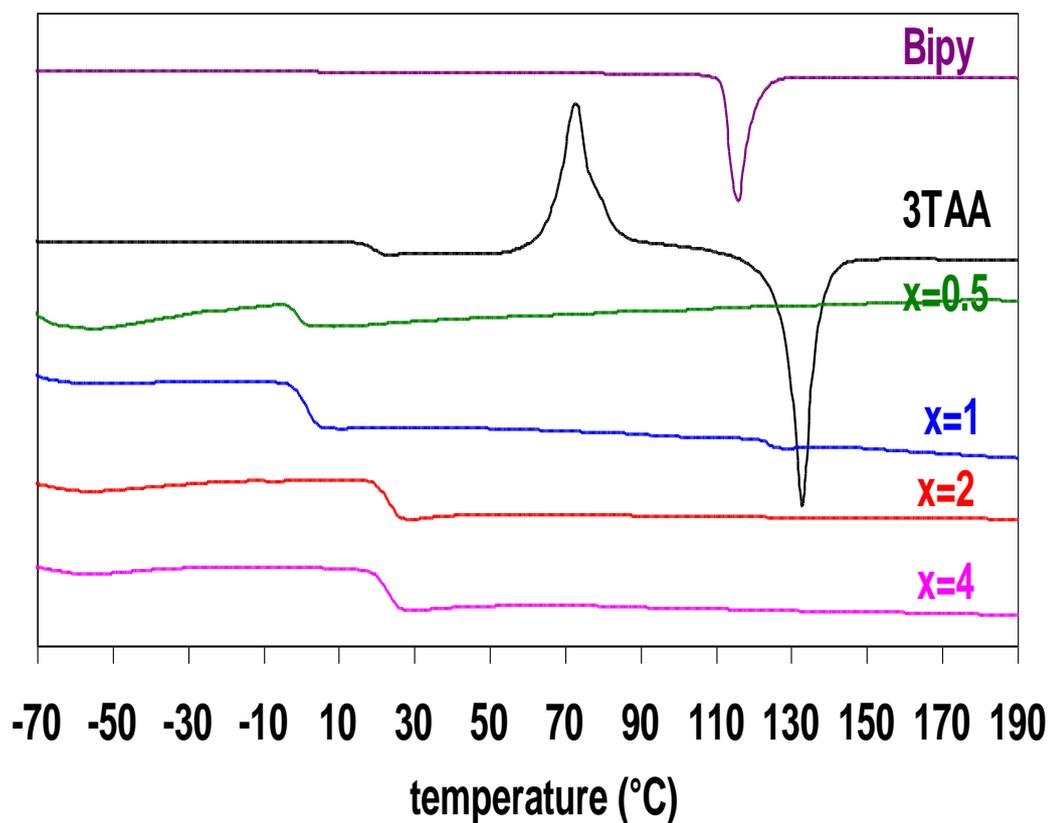


Figure IV-4 : Spectre DSC du monomère 3TAA et ses complexes avec la bipyridine pour différentes quantités molaires de 3TAA [9].

Ces thermogrammes montrent la présence d'une transition vitreuse qui se manifeste sous forme d'une « marche » sur les thermogrammes pour les composés, ce sont donc des matériaux amorphes.

Composés	T_g (°C)	T_c (°C)	T_f (°C)	$T_{remplissage}$ (°C)
3TAA	-	~70	133	130
Bipy	-	-	115	-
(3TAA)Bipy _x X=1	~0	-	-	133
(3TAA)Bipy _x X=2	~24	-	-	123
(3TAA) _x TMBipy X=1	5	-	-	131

Tableau IV-1. Analyse thermique des réactifs (obtenue lors du deuxième passage en température).

IV-2.4. Remplissage des matrices du silicium poreux par le monomère 3TAA et ces complexes.

IV-2.4.1. Types des matrices de silicium poreux utilisées lors du remplissage

Les matériaux actifs choisis sont introduits dans différents types de matrices, de différentes épaisseurs (tableau IV-2).

Les remplissages sont effectués sur des matrices de Si-poreux de type *p* (Si-poreux-*p*) avec une épaisseur de la couche poreuse de 10 μm pour une épaisseur totale du silicium monocristallin de 500 μm (10/500 μm), [Si-poreux-*p*-10/500] ; sur des matrices de Si-poreux-*p* avec une épaisseur de la couche poreuse de 10 μm pour une épaisseur totale du silicium monocristallin de 100 μm (10/100 μm), [Si-poreux-*p*-10/100] et 60 μm dans une épaisseur totale du silicium monocristallin de 100 μm (60/100 μm), [Si-poreux-*p*-60/100] pour comparer. Des matrices de Si-poreux de type *n* (Si-poreux-*n*) avec une épaisseur de la couche poreuse de 40 μm pour une épaisseur totale du silicium monocristallin de 85 μm (40/85 μm), [Si-poreux-*n*-40/100] sont enfin remplies.

Type de matrice	Epaisseur de la couche poreuse totale du substrat entier du Si monocristallin (μm)	Diamètre des pores (nm)
Si-poreux- <i>p</i>	10/500	20-50
	10/100	15-30
	60/100	15-30
Si-poreux- <i>n</i>	40/85	30-50

Tableau IV-2 : Les différents types de matrices de Si-poreux utilisés lors du remplissage et leurs caractérisations morphologiques.

Les matrices de différentes épaisseurs de couche poreuse ont été remplies par la méthode en température décrite au paragraphe IV-2.2.2., en tenant compte des T_g mesurées pour chaque matériau.

IV-2.5. Etude du remplissage par analyse élémentaire EDX

IV-2.5.1. Principe de la mesure

Pour vérifier le remplissage dans la couche poreuse des matrices de Si-poreux, nous avons fait appel à l'analyse élémentaire EDX. La coupe de chaque échantillon est caractérisée

en faisant au moins 3 points de mesure le long de la couche poreuse. L'élément soufre qui est caractéristique du monomère et ses complexes, est quantifié pour tous les échantillons. La figure IV-5 montre en détail la mesure du profil de remplissage d'une couche poreuse du silicium.

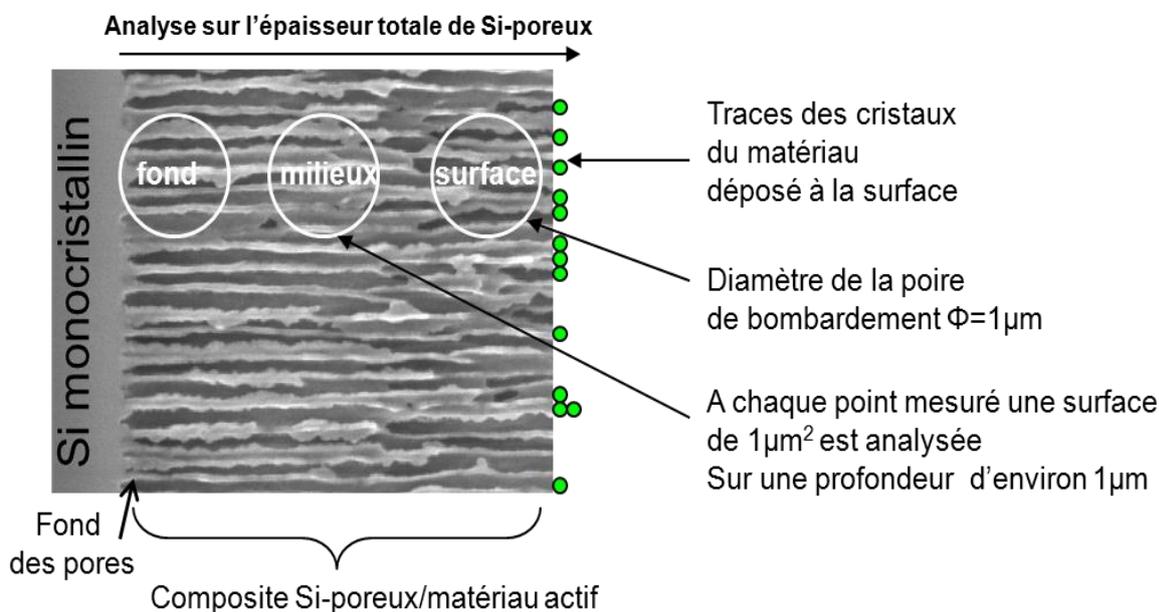


Figure IV-5 : Mesure du profil de remplissage de la couche par analyse EDX.

Pour calculer le remplissage un facteur de remplissage K est déterminé pour lequel quelques paramètres sont pris en compte : la masse molaire du monomère, la porosité, la densité du Si monocristallin $=2,33\text{g/cm}^3$ et la densité du monomère $\sim 1\text{g/cm}^3$.

Les valeurs théoriques du facteur du remplissage K pour tous les types de matériaux utilisés sont mentionnées dans l'annexe 6. Dans la même annexe sont mentionnés les formules et la façon de calculer le facteur de remplissage K théorique et expérimental ainsi que les valeurs du pourcentage atomique de chaque élément constituant le monomère 3TAA dans l'épaisseur de la couche poreuse de différentes matrices.

IV-2.5.2. Résultats de remplissage des matrices poreuses avec le complexe (3TAA) x-TMBipy, x=1

La figure IV-6 présente des graphes qui correspondent à la mesure quantitative d'élément soufre, suite à l'introduction du complexe (3TAA) x-TMBipy, x=1 dans des matrices de type Si-poreux-p-10/100, Si-poreux-p-60/100 et Si-poreux-n-40/85.

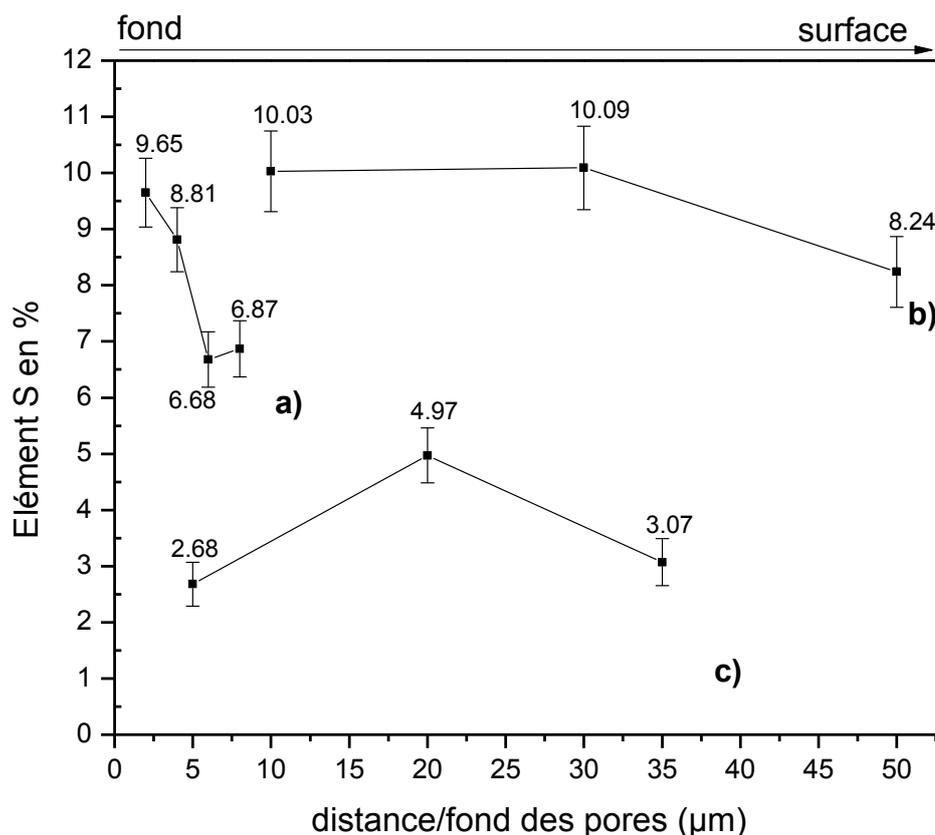


Figure IV-6: Analyse élémentaire EDX de l'élément soufre provenant du complexe (3TAA) x-TMBipy, x=1 dans - a) une matrice Si-poreux-p-10/100, b) une matrice Si-poreux-p-60/100 et c) une matrice Si-poreux-n-40/85.

Pour une matrice Si-poreux-p-10/100 – figure IV-6-a) le pourcentage atomique de soufre est en moyenne de 8% en profondeur, avec 9 et 11% au fond et 7,5 et 9% à la surface ce qui signifie qu'il y a un remplissage, même s'il n'est pas tout à fait uniforme entre le fond et le sommet des pores.

La quantification de l'élément soufre pour la matrice Si-poreux-p-60/100 (figure IV-6-b) est faite sur trois points dans la profondeur totale de la couche poreuse – à 10, 30 et 50 µm. La valeur du pourcentage atomique de soufre est quasiment identique comme pour le remplissage d'une couche poreuse d'épaisseur 10µm. En surface la valeur varie entre 6 et 8% soufre pour une valeur de 9-11% soufre en profondeur. Ce matériau rentre bien dans une structure poreuse de 10 et 60 µm d'épaisseur.

L'étude élémentaire du pourcentage de soufre sur la coupe d'une matrice Si-poreux-n-40/85, voir figure IV-6- c) est prise sur trois points sur l'épaisseur de la couche poreuse à 5, 20 et 35 µm du fond vers la surface des pores. La quantité de soufre présente est d'environ de 3,5%

atomes à la surface, elle atteint environ 5% au milieu de la couche et diminue à environ 2,5% au fond.

IV-2.5.2. Résultats de remplissage des matrices poreuses avec le complexe (3TAA)_x-Bipy, x=1

L'étude préliminaire de la présence de l'élément soufre provenant du complexe (3TAA)_x-Bipy, x=1 dans la couche poreuse des matrices est présentée dans la figure IV-7-a), qui représente le profil de la concentration mesuré en quatre points à 2, 4, 6 et 8 μm du fond vers la surface de la matrice Si-poreux-p-10/500. A la surface de l'échantillon le pourcentage est à 7% S et au fond des pores 9% S.

Une matrice de Si-poreux-p-10/100 présente un pourcentage atomique entre 5 et 6%, le graphe EDX du profil de l'élément soufre est présenté sur la figure IV-7-b).

Les deux échantillons avec une même épaisseur de la couche poreuse (10 μm) sur un substrat de Si monocristallin plus épais et moins épais semblent remplis correctement par le même complexe. Pour une matrice poreuse Si-poreux-p-10/500 μm le remplissage semble plus élevé (7-9% S) par rapport à la couche poreuse d'une matrice Si-poreux-p-10/100 μm (5-6% S).

La figure IV-7-c) présente le profil de remplissage d'une matrice Si-poreux-p-60/100. L'épaisseur de la couche est six fois plus importante par rapport aux deux précédentes. Par le résultat obtenu, nous remarquons que le pourcentage de l'élément soufre a une valeur assez basse entre 1 et 2% S, en tenant compte de l'erreur.

L'introduction du complexe (3TAA)_x-Bipy, x=1 dans une couche poreuse avec une épaisseur plus importante semble difficile, sans doute due à des étranglements des pores.

Le profil de remplissage de la matrice de Si-poreux-n-40/85 dont les pores sont remplis par le même complexe est montré sur la figure IV-7-d). Sur la tranche de cet échantillon, le pourcentage atomique de l'élément soufre est mesuré dans 3 différents points le long de la coupe. Le pourcentage atomique est 5% à la surface et augmente progressivement jusqu'au fond des pores pour atteindre 9%.

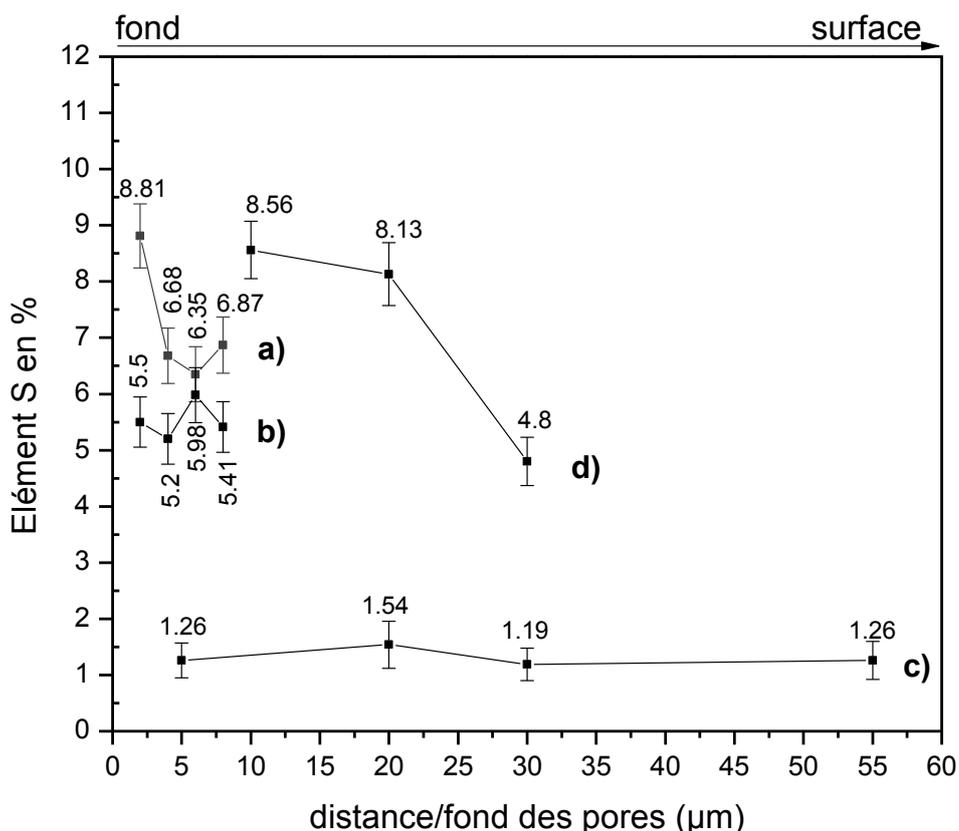


Figure IV-7 : Profil de l'élément soufre provenant du complexe (3TAA) \times Bipy, $x=1$ mesuré par analyse élémentaire EDX dans la couche poreuse d'une matrice de Si-poreux -a) Si-poreux-p-10/500, b) Si-poreux-p-10/100, c) Si-poreux-p-60/100 et d) Si-poreux-n-40/85.

Nous pouvons conclure que ce type de matériau rentre bien dans les pores d'une matrice de silicium poreux de type n qui présente une épaisseur de la couche poreuse de 40 μm par rapport à une matrice de Si-poreux de type p .

Par rapport à la porosité que chaque échantillon présente, le taux de remplissage d'une matrice de Si-poreux-p-10/500, Si-poreux-p-10/100 et Si-poreux-n-40/85 est correct et ces composites présentent un intérêt pour l'étude de leurs propriétés optiques.

Tandis que le remplissage d'une matrice Si-poreux-p-60/100 d'une profondeur plus importante n'est pas élevé (1-2% S) et ce composite ne sera pas étudié, toutefois nous ne savons pas s'il s'agit d'un accident car nous n'avons pas pu renouveler l'expérience plusieurs fois.

IV-2.5.4. Résultat de remplissage des matrices poreuses avec le complexe $(3TAA)_x$ -Bipy, $x=2$

Le remplissage est effectué sur des matrices poreuses de types p et n à différentes épaisseurs. L'analyse quantitative EDX du pourcentage atomique de l'élément soufre dans la couche poreuse des matrices de Si-poreux-p-10/500, Si-poreux-p-10/100, Si-poreux-p-60/100 et Si-poreux-n-40/85 est montrée sur la figure IV-8.

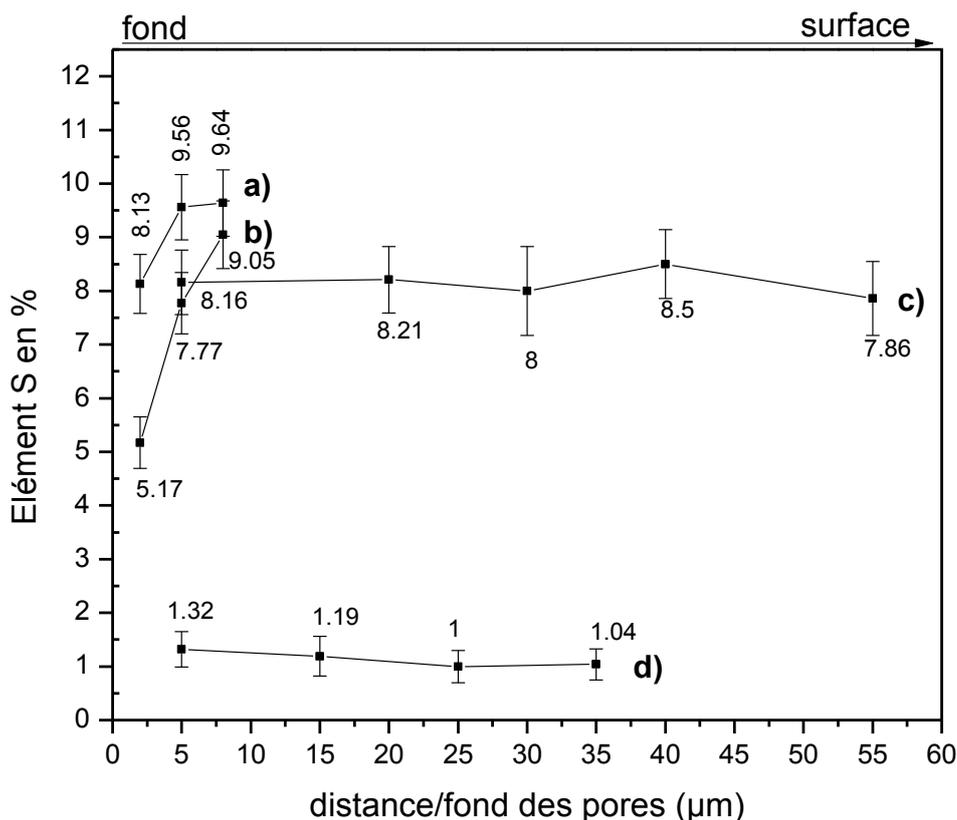


Figure IV-8 : Analyse élémentaire EDX du pourcentage atomique d'élément soufre provenant du complexe $(3TAA)_x$ -Bipy, $x=2$ dans une matrice de – a) Si-poreux-p-10/500, b) Si-poreux-p-10/100, c) Si-poreux-p-60/100 et d) Si-poreux-n-40/85.

Le graphe a) de la figure IV-8 concerne une matrice poreuse de Si-poreux-p-10/500. Il montre un pourcentage de soufre compris entre 9-10% à la surface ainsi qu'au milieu de la couche poreuse et qui diminue jusqu'à 7,5-9% au fond des pores.

Pour une même épaisseur de la couche poreuse 10 μm mais sur un substrat épais de 100 μm, voir figure IV-8-b) concernant une matrice Si-poreux-p-10/100, nous avons un pourcentage atomique de soufre de 8,5-9,5% à la surface, 6,5-7,5% au milieu et 5-6% au fond.

Par rapport à la couche poreuse de 10 μm sur un substrat épais de 500 μm la quantité du complexe dans les pores semble moins élevée. Cela peut s'expliquer par la différence des diamètres des pores pour les deux types du substrat, dont l'un est entre 15-30 nm pour le substrat moins rempli et 20-50 nm pour le substrat où le pourcentage atomique est plus élevé.

Contrairement à ce qu'on vient de conclure pour une matrice Si-poreux-p-10/100, une matrice avec une couche épaisse six fois plus grande Si-poreux-p-60/100 dont le graphe est représenté sur la figure IV-8-c) semble être rempli d'une manière plus homogène et montre une valeur du pourcentage atomique de soufre plus élevée de 7,5-8,5% à la surface et 8,5-9,5% au fond des pores.

Il est évident qu'en fonction du matériau qu'on introduit dans les pores d'une matrice et de l'épaisseur de cette dernière, le remplissage est favorable au fond des pores dans l'un des cas et pas du tout dans l'autre.

Le remplissage d'une matrice Si-poreux-n-40/85 où le diamètre des pores est plus élevé 30-50 nm avec le complexe $(3\text{TAA})_x\text{-Bipy}$, $x=2$ semble être empêché d'après le résultat obtenu sur le graphe d) dans la figure IV-8. Pour une épaisseur de la couche poreuse de 40 μm au niveau de la surface nous détectons à peine 0,75% S et au fond des pores cette valeur augmente jusqu'à 1,75% S.

IV-2.5.5. Résultat de remplissage des matrices poreuses par le monomère 3TAA

Les matrices poreuses Si-poreux-p-10/500, Si-poreux-p-10/100, Si-poreux-p-60/100 et Si-poreux-n-40/85 sont remplies par le monomère 3TAA. La vérification de l'introduction du monomère est étudiée par l'analyse EDX en mesurant le pourcentage atomique de l'élément soufre qui est caractéristique du monomère. Le rapport de la quantité de soufre à différents points de l'épaisseur de chaque matrice est présenté sur les graphes dans la figure IV-9 et des commentaires sont donnés à la suite.

Dans une couche de 10 μm d'épaisseur pour la matrice Si-poreux-p-10/500 – figure IV-9-a) le soufre est de 8% à la surface et sa valeur diminue jusqu'à 4,5% au fond. Cette quantité confirme un remplissage important à la surface qui diminue de moitié au fond.

La quantité de soufre est ensuite mesurée et comparée pour une épaisseur plus importante de la couche poreuse. D'après le résultat de remplissage d'une matrice Si-poreux-P-60/100 sur la figure IV-9-b), avec une épaisseur six fois plus grande, la quantité de soufre est entre 6 et 7% à la surface, elle reste constante presque jusqu'au fond des pores. A 10 μm du fond des pores la valeur atteint 11%, cette quantité correspond à un remplissage complet.

De cette étude il semble qu'une couche plus épaisse favorise l'écoulement du produit à l'état fondu au niveau du fond des pores où nous avons remarqué un maximum de quantité de l'élément soufre en %.

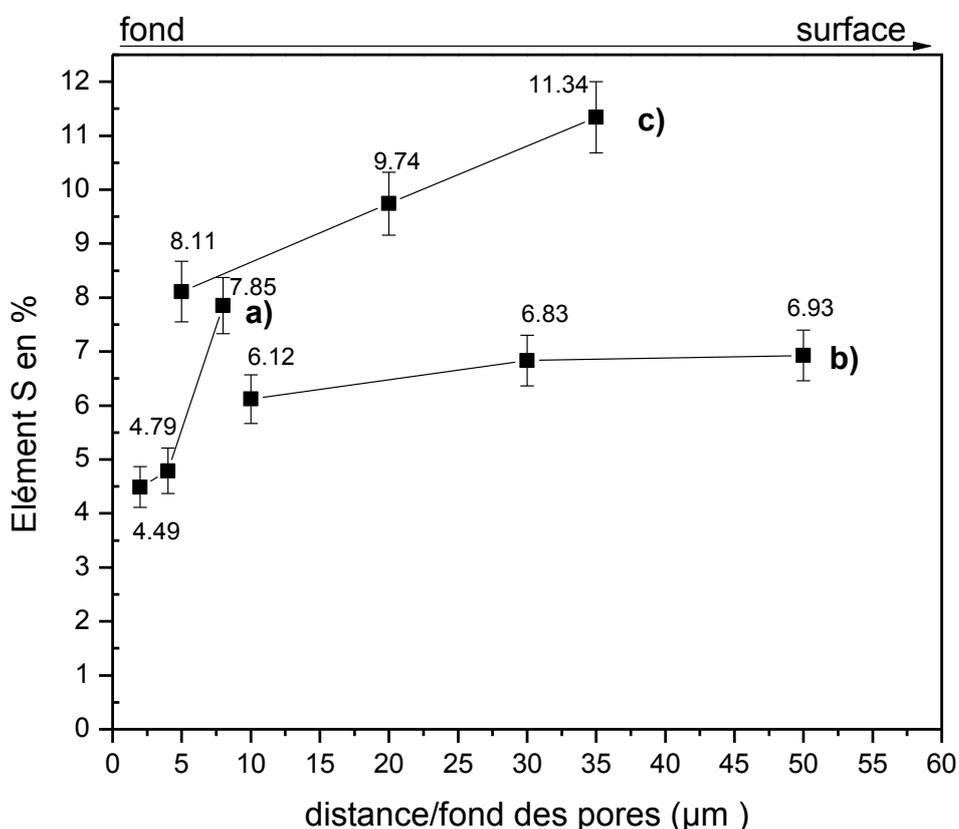


Figure IV-9 : Analyse EDX de l'élément soufre du monomère 3TAA suite au remplissage des matrices - a) Si-poreux-p-10/500, b) Si-poreux-P-60/100 et c) Si-poreux-N-40/85.

Le résultat de remplissage de la matrice poreuse Si-poreux-N-40/85 est montré sur la figure IV-9-c).

Pour une porosité de 65% du Si-poreux le pourcentage atomique de S doit être entre 10-15% [10]. Pour une matrice poreuse Si-poreux-n-40/85 dont la porosité est 65%, avec une couche poreuse dont l'épaisseur est 40/85μm nous avons obtenu un remplissage complet à la surface (12% S), quasi complet (10% S) au milieu et correct y compris au fond de la couche poreuse (8% S).

Il apparaît qu'une couche avec une épaisseur plus importante peut atteindre des valeurs de remplissage complet avec reproductibilité. Et la quantité du monomère introduit

dans une matrice de Si-poreux de type n est plus élevée que celle d'une matrice de Si-poreux de type p , ce qui apparait favorable pour constituer des composants tout-optiques.

IV-3. POLYMERISATION DU 3TAA DANS LE COMPOSITE Si-POREUX- n -40/85 μm , CARACTERISATIONS PHYSICOCHIMIQUES ET ETUDES DES PROPRIETES OPTIQUES.

Dans le paragraphe précédent il a été montré qu'une couche poreuse de différente morphologie peut être remplie par le monomère 3TAA et ses complexes. Maintenant nous voudrions polymériser le monomère à l'intérieur de la couche poreuse.

IV-3.1. Caractéristique du polymère déposé sur un substrat d'ITO (Indium Tin Oxyde).

IV-3.1.1. Dépôts de Poly (3TAA) sur ITO

Cette expérience ainsi que la polymérisation du monomère dans les pores de Si-poreux a été effectuée en collaboration avec Prof. Torresi de Instituto de Quimica, Universidade de Sao Paulo, Brésil, au cours de mon séjour au Brésil.

D'abord des essais de polymérisations sont réalisés sur un substrat d'ITO pour établir le protocole de la polymérisation électrochimique et les caractérisations nécessaires sont apportées.

Au départ on fait le contrôle de la polymérisation sur le substrat ITO ensuite nous allons l'extrapoler au cas du nanocomposite Si-poreux/monomère.

Avant d'effectuer des essais de polymérisation électrochimique de 3TAA à l'intérieur des pores du Si-poreux, il a été nécessaire de vérifier la fenêtre électrochimique du solvant rendu conducteur par le sel de fond en présence de monomère (3TAA) par le dépôt sur ITO.

Pour la synthèse de Poly (3TAA) par voie électrochimique, nous avons fait des essais avec du solvant l'acétonitrile déshydraté. Ensuite nous avons utilisé un cas particulier dont les liquides ioniques (voir schéma IV-5). Dans le cas d'acétonitrile le LiClO_4 (Perchlorate de Lithium) à une concentration constante (0.1M), nous a servi comme sel de fond. Dans le cas des liquides ioniques il n'y a pas besoin de sel de fond, ils assurent eux-mêmes une bonne conductivité ionique de l'électrolyte.

La cellule utilisée est celle montrée au paragraphe IV-2.1.1.1 figure IV-2, où l'électrode de travail est un substrat d'ITO. Le $\text{Ag}^+/\text{AgCl}/\text{KCl}$ à concentration saturée nous a servi

comme électrode de référence dans le cas d'acétonitrile et un fil d'argent dans le cas des liquides ioniques. Une lamelle de platine joue le rôle de la contre électrode.

IV-3.1.1.1. L'acétonitrile comme solvant pour le dépôt de Poly3TAA sur ITO

Les résultats ont montré que pour les potentiels compris entre +0,2V et +1.6V, il n'y avait pas d'interaction entre le solvant et le silicium. Au-delà de ces valeurs le solvant ne sera plus inerte.

Afin d'établir la fenêtre électrochimique de la polymérisation du 3TAA dans les pores des substrats remplis nous avons déposé le monomère sur une électrode de verre revêtu de ITO. La référence du dépôt 3TAA a été obtenue par une caractérisation électrochimique classique dans une solution d'acétonitrile avec du sel de fond (LiClO_4) et avec le monomère 3TAA dans la composition suivante :

- 10ml d'Acétonitrile (solvant),
- 0,1M de sel de fond,
- 0,03M de monomère 3TAA,

La déposition est effectuée à courant constant d'une intensité de 0,5mA pour un substrat de surface $0,25 \text{ cm}^2$.

Ensuite nous avons mesuré les potentiels d'oxydation et de réduction du monomère déposé sur l'ITO dans les mêmes conditions électrochimiques mais dans une solution électrolytique en composition d'Acétonitrile -10 ml et sel de fond à 0,1M sans 3TAA.

La figure IV-10-a) et b) présente le diagramme de déposition du 3TAA sur l'ITO et le cyclovoltammogramme de la polymérisation du 3TAA.

La figure IV-10-a) montre l'évolution du potentiel en fonction du temps dans les conditions galvanostatiques de polymérisation du (3-terthiophène-acide acétique) 3TAA. La forme du diagramme présente une montée rapide du potentiel jusqu'à un maximum en 10 à 20 secondes. Ensuite le potentiel se maintient à une valeur plus ou moins stable suivi par une diminution vers un minimum. La tendance générale déduite de la courbe est que nous avons une croissance d'un film vers +1 V.

En utilisant le mode cyclovoltamétrie c'est-à-dire en faisant varier le potentiel entre +0 et 1,6 V, nous avons contrôlé la polymérisation de 3TAA sur ITO. Le cyclovoltammogramme (figure IV-10-b) pour le Poly3TAA est obtenu en imposant une vitesse de balayage 10mV/s. A l'état oxydé (+ 1,2-1,3 V) le film devient de couleur bleu-vert et

rouge clair à jaune en réflexion à l'état neutre. Nous voyons que le potentiel d'oxydation du monomère ne dépasse pas les limites de la fenêtre électrochimique. Le pic d'oxydation se trouve en effet aux alentours de 1.2 V. Du résultat obtenu il semble que la polymérisation a eu lieu sur l'électrode ITO à un potentiel relativement faible. Le cyclovoltamogramme est bien réversible.

Donc pour la suite nous pouvons utiliser l'acétonitrile comme solvant dans la solution électrolytique pour la polymérisation du 3TAA dans la fenêtre électrochimique obtenue.

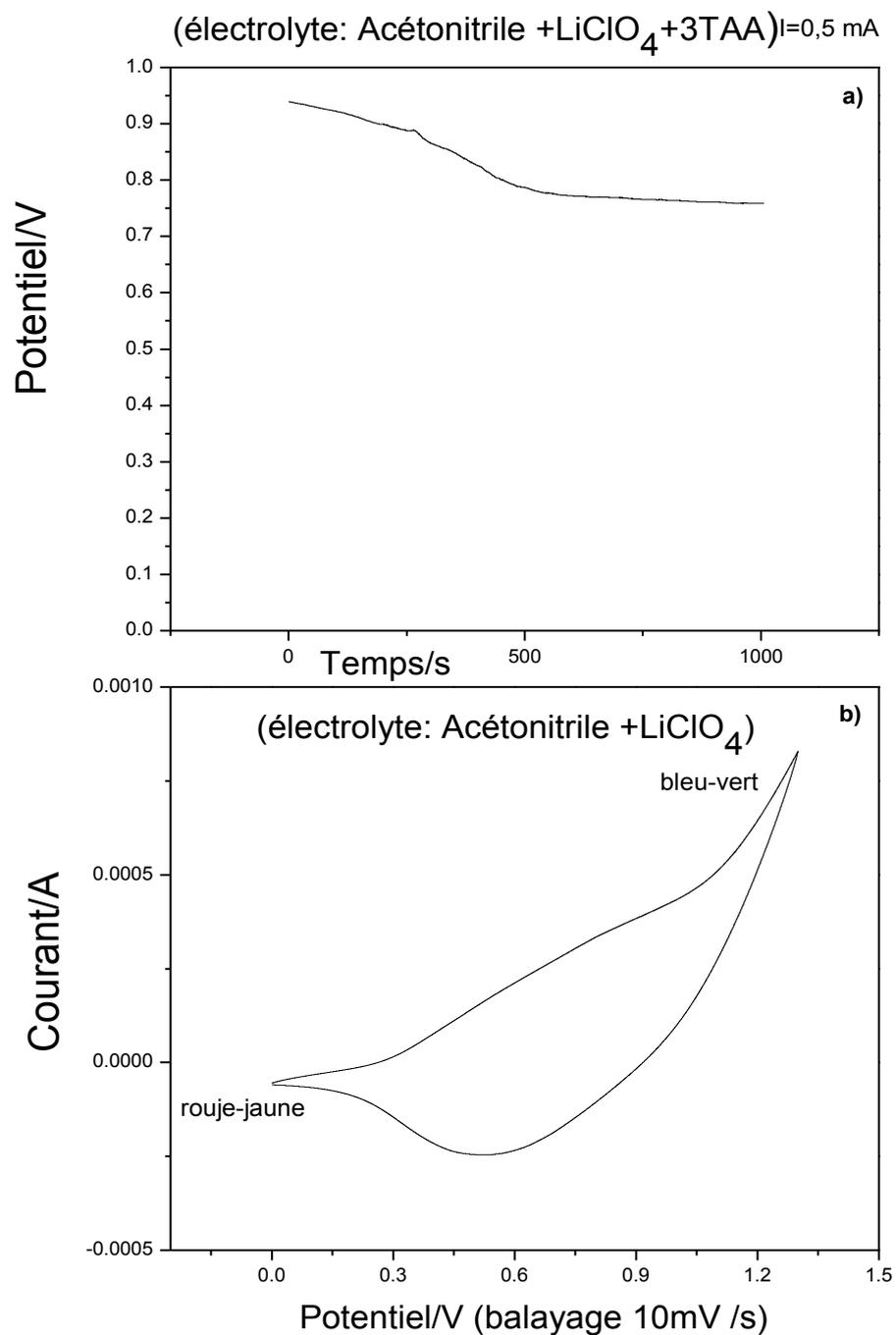


Figure IV-10 : a) Synthèse galvanostatique du Poly3TAA sur l'ITO, b) Cyclovoltammogramme du Poly3TAA sur l'ITO.

IV-3.1.1.2. Les liquides ioniques comme solvant pour le dépôt de P3TAA sur ITO

Les liquides ioniques sont récemment utilisés comme des solvants pour des synthèses organiques. Ils possèdent beaucoup d'avantages par rapport aux solvants traditionnels. Par exemple ils ne sont pas toxiques, non inflammables, non volatils, ils possèdent une grande stabilité thermique, on les appelle « électrolytes verts » de point de vue environnement. Ils possèdent une conductivité ionique élevée et leur emploi tant pour ces propriétés appropriées à la chimie écocompatibles que pour les défis scientifiques nouveaux semble particulièrement prometteur vis-à-vis d'un solvant traditionnel dont est l'acétonitrile [11, 12].

Le liquide ionique que nous avons utilisé est le 1-méthyl-3butylimidazonium tétrafluoroborate (BMIBF₄) – avec un cation hydrophile BF₄⁻ (schéma IV-5). L'électrode de référence était remplacée par une électrode d'argent, parce que dans les liquides ioniques nous ne pouvons pas travailler avec de l'eau et la ER (Ag⁺/AgCl/KCl à concentration saturée) contient de l'eau.

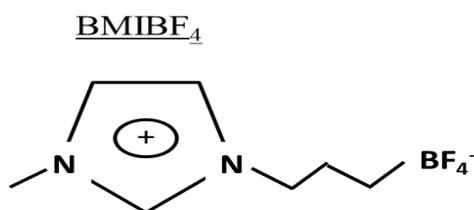


Schéma IV-5: 1-méthyl-3butylimidazonium tétrafluoroborate (BMIBF₄).

Avant toute utilisation des liquides ioniques nous avons vérifié si le monomère 3TAA est soluble dedans. Nous avons prélevé une petite quantité de la poudre et mis dans un flacon, ensuite nous avons rajouté une quantité de BMIBF₄ et bien agité le mélange. A première vue il y a une légère dissolution de la poudre dans le liquide. Ensuite nous avons mis le tube dans un bain d'ultra son (US) pendant 5 min. La poudre est enfin dissoute dans le liquide ionique. En laissant le mélange pendant une heure sans agitation nous remarquons une précipitation légère au fond du tube. Cette expérience nous a montré que le monomère 3TAA se dissout dans les liquides ioniques de type BMIBF₄ mais il faudra utiliser la solution rapidement en moins d'une heure sans agitation, le monomère précipitera au-delà de cette durée.

Pour nos expériences nous n'avons pas besoin d'un temps de réaction élevé et une fois que nous préparons la solution il n'y aura pas besoin d'agitation au cours de la réaction. Pour le dépôt électrochimique, l'ITO est utilisé comme électrode de travail. La solution électrolytique est constituée de liquide ionique BMIBF₄ et 3TAA à 0,03M.

En variant le potentiel de +0,2 à +2 V nous avons obtenu le cyclovoltammogramme (figure IV-11), représenté par 3 cycles balayés à une vitesse de 10mV/s. Nous remarquons qu'il y a une différence pour le diagramme de chaque cycle mais cela peut venir de la différente épaisseur du dépôt au cours de chaque cycle. L'allure générale du cyclovoltammogramme est irréversible, donc la polymérisation n'a pas eu lieu dans le milieu des liquides ioniques.

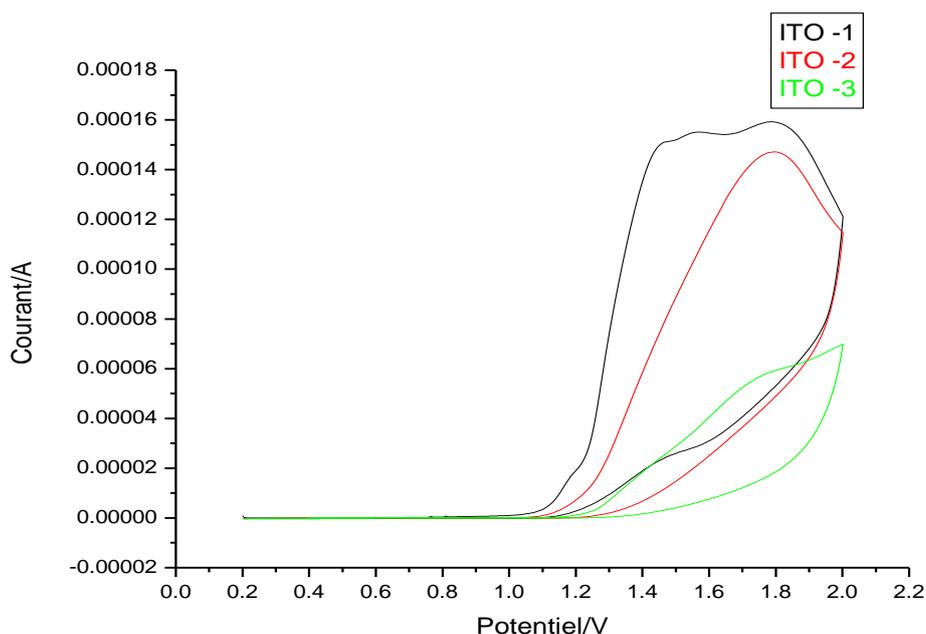


Figure IV-11: Cyclovoltammogrammes du P3TAA sur un substrat de ITO (électrolyte – Liquide Ionique- BMIBF₄+3TAA) balayage 10mV /s.

IV-3.1.2. Contrôle de l'absorption optique du polymère

Dans la perspective de l'application visée (guide d'onde), il est important de connaître l'absorption optique du polymère. C'est pourquoi nous avons déposé un film de Poly3TAA sur un ITO dans les conditions de dépôt avec le solvant acétonitrile (voir paragraphe IV-3.1.1.1.).

Il est bien connu que la présence de double ou triple liaisons, entraîne une absorption entre 200 et 800 nm (transition $\pi \rightarrow \pi^*$). Par application d'un potentiel sur l'électrode de travail, nous remarquons que la polymérisation électrochimique aboutit à un maximum (en fonction du potentiel appliqué) en absorption optique entre 400 et 600 nm, voir figure IV-12.

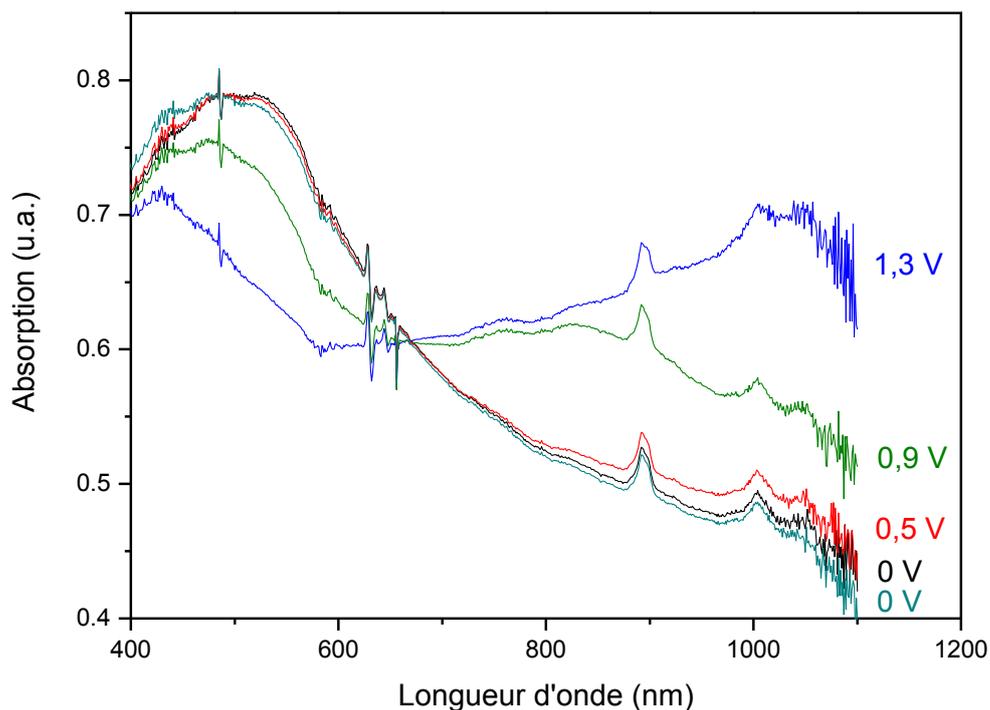


Figure IV-12 : Spectre d'absorption du Poly3TAA en fonction de la tension de polarisation

Le spectre d'absorption dans la zone après 800 nm présente deux bandes d'absorptions, la première vers 880 nm et la seconde à 1000 nm, qui gardent la même intensité quel que soit le potentiel appliqué. Nous n'avons pas attribué ces absorptions optiques faibles. Par contre, la variation du potentiel montre bien que l'absorption varie selon les valeurs appliquées : il faut que le polymère soit dédopé (0 volt). Pour laisser espérer de bonnes propriétés non linéaires d'ordre 3 et une bonne propagation dans le domaine de l'infrarouge.

IV-3.2. Polymérisation « in situ » du 3TAA dans les pores de Si-poreux-n - 40/85 μ m

IV-3.2.1. Electrochimie

Nous avons électro polymérisé en mode galvanostatique (in situ) le monomère 3TAA qui a été introduit en température dans la matrice poreuse de Si-poreux-n-40/85 μ m dont la

couche de silicium poreux a une épaisseur de 40 μm pour une intensité de courant de 0,5mA pour une surface de 0,25 cm^2 et un temps de réaction de 3000 s.

Le composite de Si-poreux/monomère joue le rôle d'électrode de travail, la contre électrode étant une lame de platine (Pt) et l'électrode de référence est $\text{Ag}^+/\text{AgCl}/\text{KCl}$ à la saturation. La solution électrolytique est constituée d'Acétonitrile et de sel de fond LiClO_4 à 0,1M.

La polymérisation a été contrôlée par une caractérisation électrochimique classique dans la même solution électrolytique (l'acétonitrile et $[\text{LiClO}_4]=0.1\text{M}$) sans monomère.

Nous avons appliqué les conditions d'électropolymérisation établies dans le paragraphe IV-3.1.1. pour un substrat d'ITO, sur le Silicium poreux rempli. Le potentiel imposé était de +0 à 1,3 V, fenêtre électrochimique où le polymère a montré une électroactivité lors du dépôt sur ITO. Dans le cas du silicium poreux rempli à cette fenêtre électrochimique le polymère n'a pas montré une électroactivité, donc la polymérisation n'a pas eu lieu.

Nous avons constaté que le silicium poreux comme électrode de travail n'a pas le même comportement qu'un substrat d'ITO qui est plat et non rugueux. En fait les pores dans le substrat poreux représentent une résistance énorme qui est facteur d'une chute ohmique très grande. Il fallait utiliser des potentiels supérieurs à celui correspondant à l'oxydation du monomère (1,2-1,3 V sur ITO) pour éviter la chute ohmique avec le silicium poreux. Le monomère polymérisera à des valeurs de potentiels bien plus élevées.

La polymérisation du monomère 3TAA introduit dans les pores d'un substrat de Si-poreux-n-40/85 est effectuée, l'intensité de courant étant de 0,5 mA pour une surface de 0,25 cm^2 , et le contrôle de la polymérisation à un potentiel compris entre +0 à 2 V.

Le diagramme de polymérisation galvanostatique et les cyclovoltamogrammes ne figurent pas ici. Par contre nous mettons en évidence la polymérisation par les spectroscopies vibrationnelles IRTF et Raman.

IV-3.2.2. Contrôle de la polymérisation par spectroscopies vibrationnelles

IV-3.2.2.1. Spectroscopie Infra Rouge

Une façon simple de contrôler la polymérisation du monomère dans la structure poreuse est la spectroscopie d'absorption infrarouge. Nous avons utilisé cette méthode dans la configuration IRTF-ATR.

Monomère

Les figures IV-13-a) et b), montrent le spectre d'absorption infrarouge du monomère obtenu en ATR. La figure 13-a) présente le spectre entre 400-4000 cm^{-1} . La zone définie par le cadre entre 600-1700 cm^{-1} , réunit les bandes de vibrations importantes et caractéristiques du monomère. Le cadre qui définit la zone après 1700 cm^{-1} regroupe des bandes avec une très faible intensité correspondante aux groupes CH_2 . Dans la zone encadrée aux alentours de 3000 cm^{-1} se situent les liaisons $\text{C}_\beta\text{-H}$. A 3350 cm^{-1} apparaît une grande pente qui est due à la liaison -C=O et C-OH du groupement carboxyle dans le 3TAA [13]. La figure IV-13-b) montre le spectre du monomère entre 400-1750 cm^{-1} pour bien afficher les groupements chimiques correspondants du monomère. Nous avons attribué la raie à 1498 cm^{-1} à la vibration de valence des doubles liaisons C=C du cycle dans le terthiophène (TTh). La double raie pointée à 1400 cm^{-1} est attribué à la vibration de valence de symétrie des doubles liaisons C=C du cycle dans le TTh. Trois bandes sont observées dans le TTh à 1197, 1244 et 1347 cm^{-1} restent mal interprétés. La bande apparaissant à 1311 cm^{-1} est attribuée à l'élongation $\text{C}_\beta\text{-C}_\beta$ du cycle. Les bandes de plus basse fréquence ($< 1300 \text{ cm}^{-1}$) sont associées aux déformations angulaires des liaisons C-H . Les raies pointées vers 1043-1075 cm^{-1} sont elles aussi attribuées aux déformations angulaires C-H mais d'une autre symétrie. Les bandes observées vers 690 et 835 cm^{-1} sont attribuées aux modes de vibration dont les déplacements sont hors du plan du cycle et elles permettent de donner des critères de longueur de chaîne et de concentration de défauts dans le matériau. Notons cependant, les bandes à 714 et 744 cm^{-1} sont associées au mode de déformation du cycle C-S-C . Et enfin le pic à 1640 cm^{-1} et celui qui est très intense et pointé à 1690 cm^{-1} sont caractéristiques de la double liaison C=O provenant de groupement carboxylique dans le TTh [13].

Précisons que les attributions dans le TTh que nous avons caractérisé par la spectroscopie IR en mode ATR ne semblent pas fondamentalement différentes de celles proposées généralement dans la littérature [14, 15].

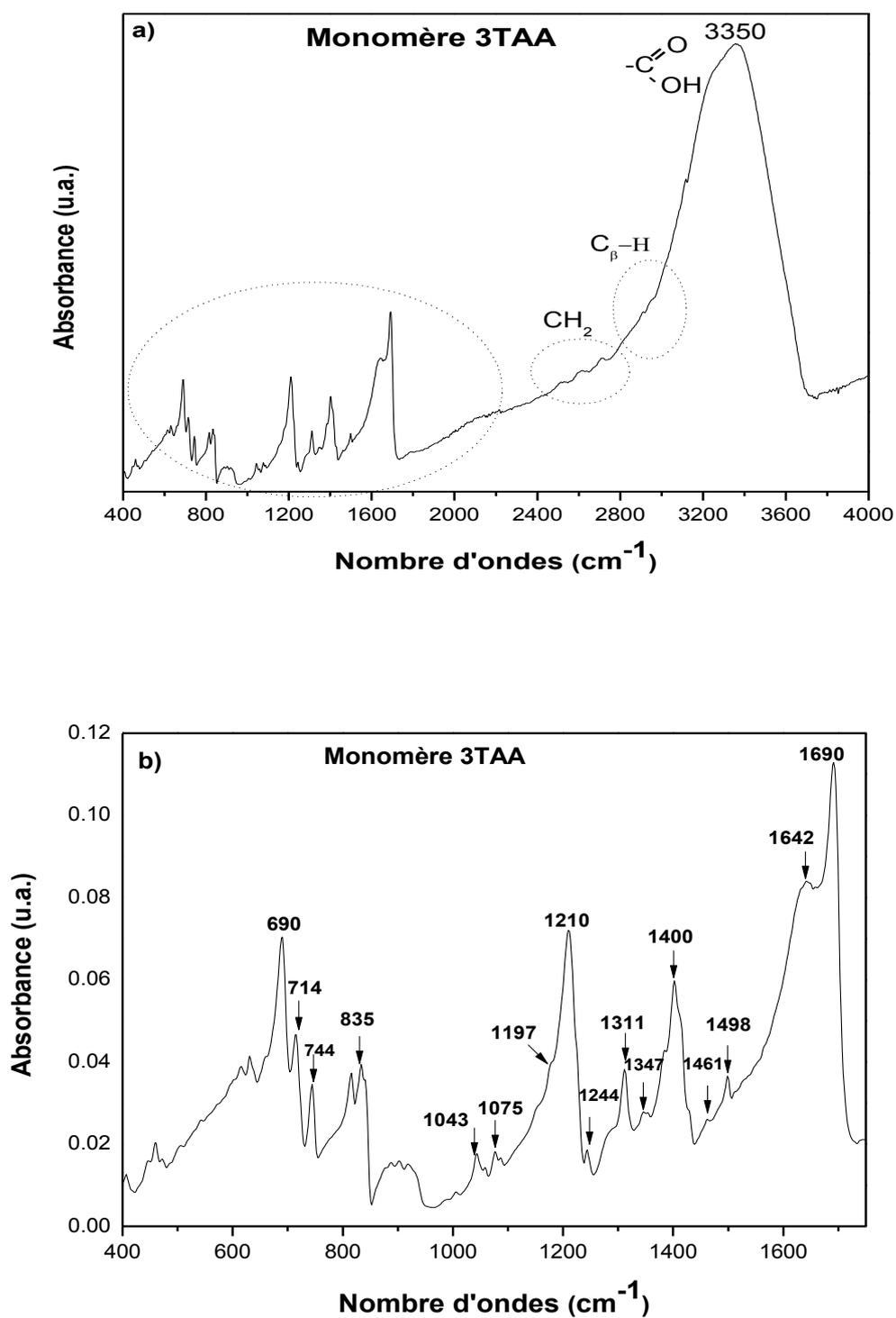


Figure IV-13 : Spectre Infra rouge du monomère 3TAA, a) en résolution 400-4000 cm⁻¹, b) en résolution 400-1750 cm⁻¹.

Polymère

Sur la Figure 14-a) est montré le spectre d'absorption IR entre 650-4000 cm^{-1} du composite après électropolymérisation à 0,5 mA pour montrer clairement les bandes dans la région après 1750 cm^{-1} . Nous remarquons la présence de deux bandes assez intenses, à 2916 cm^{-1} caractère pour le groupement C-H₂ asymétrique et celui à 2847 cm^{-2} pour C-H₂ symétrique, présentes après polymérisation. Cette observation semble indiquer qu'un bon degré d'ordre des chaînes latérales alkyles est maintenu après le processus de la polymérisation. La figure 14-b) réunit le spectre de fig.16-a) donc du polymère avec celui du monomère pour comparer dans la gamme 650-1750 cm^{-1} . Sur le spectre présentant le monomère apparaît une bande à 714 cm^{-1} caractéristique de la liaison C-S du cycle thiophène [16]. Cette bande n'apparaît pas sur le spectre du polymère, par contre une à forte intensité apparaît à 740 cm^{-1} qui est caractéristique du noyau thiophénique tri substitué. Trois autres bandes sont caractéristiques du noyau thiophénique tri substitué dont Rafal Pokrop et all. [17], confirment l'apparition dans la même zone où nous les voyons apparaître – 1461, 1370 et 833 cm^{-1} sur le spectre du Poly3TAA.

Les bandes caractéristiques du groupement carboxylique décrites par la même équipe apparaissent à 1640 et 1690 cm^{-1} correspondant à une vibration antisymétrique du dédoublement de la bande caractéristique de l'élongation de la liaison C=O sur le spectre du monomère. Par contre sur le spectre du polymère elles n'y sont pas. Cela signifie que le groupement C=O dans le polymère est orienté perpendiculairement au champ électrique du faisceau lumineux suite à la mesure IR en mode ATR. Ce qui indique que le groupement –COOH est perpendiculaire à l'axe des pores et que le groupement O-H du groupement carboxylique est en l'interaction avec la surface du Si-poreux oxydé. Cela est prouvé par la présence des deux bandes à forte intensité dans le spectre du polymère à 1045 et 1092 cm^{-2} caractéristique du groupement Si-O-Si. L'absence d'une bande caractéristique du groupement O-H provenant du –COOH sur le spectre du polymère a été suggérée de contrôler l'interaction entre la surface oxydée du Si-poreux. La double liaison C=C du noyau thiophène est bien connue dans le 3TAA [18] et elle apparaît à 1311, 1410 et 1492 cm^{-1} et dans le Poly3TAA son pic apparaît avec un déplacement de 10 cm^{-1} . La bande à forte intensité qui apparaît à 1585 cm^{-1} est due aux liaisons (C=C) suite à la polymérisation [3].

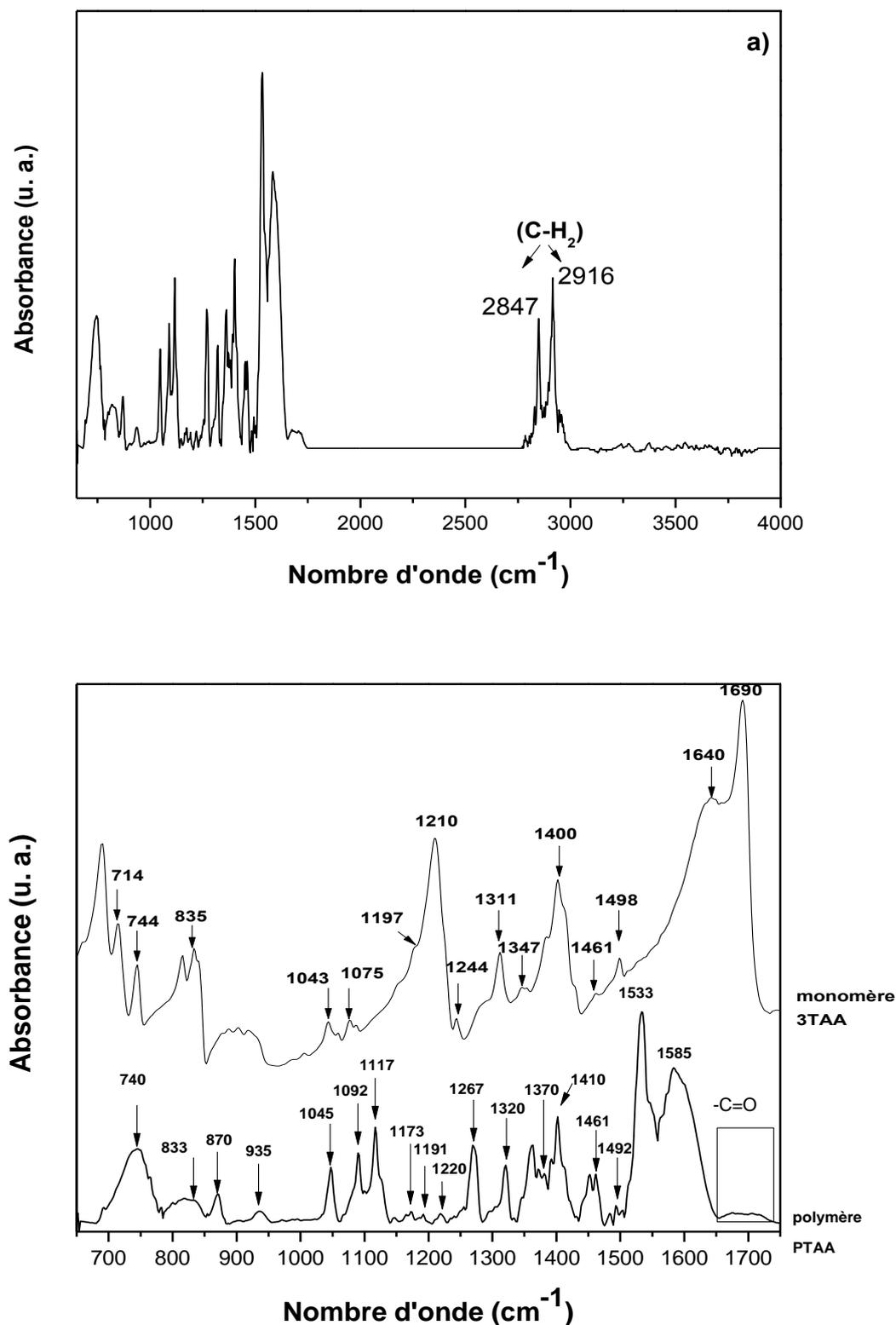


Figure IV-14 : a)-Spectre IR du monomère 3TAA en résolution 650-4000 cm⁻¹, b)-Spectre IR du 3TAA et du Poly3TAA dans du Si-poreux en résolution 650-1750 cm⁻¹.

IV-3.2.2.2. Spectroscopie Raman

La deuxième technique à laquelle nous avons fait appel est la spectroscopie Raman. Cette méthode nous permet de vérifier la polymérisation de surface ainsi qu'en profondeur de l'échantillon grâce au laser. Nous avons utilisé une longueur d'onde d'excitation $\lambda=488$ nm (laser bleu). Cette longueur d'onde a été choisie car elle correspond au maximum de l'absorption optique ce qui nous place dans les conditions optimales de résonance. Les mesures sont effectuées à une puissance de laser de 27mV.

Cinq spectres ont été enregistrés de la surface en profondeur jusqu'au fond des pores de la couche poreuse. Ces spectres sont rassemblés dans la figure IV-15, et comparés avec le spectre Raman du monomère.

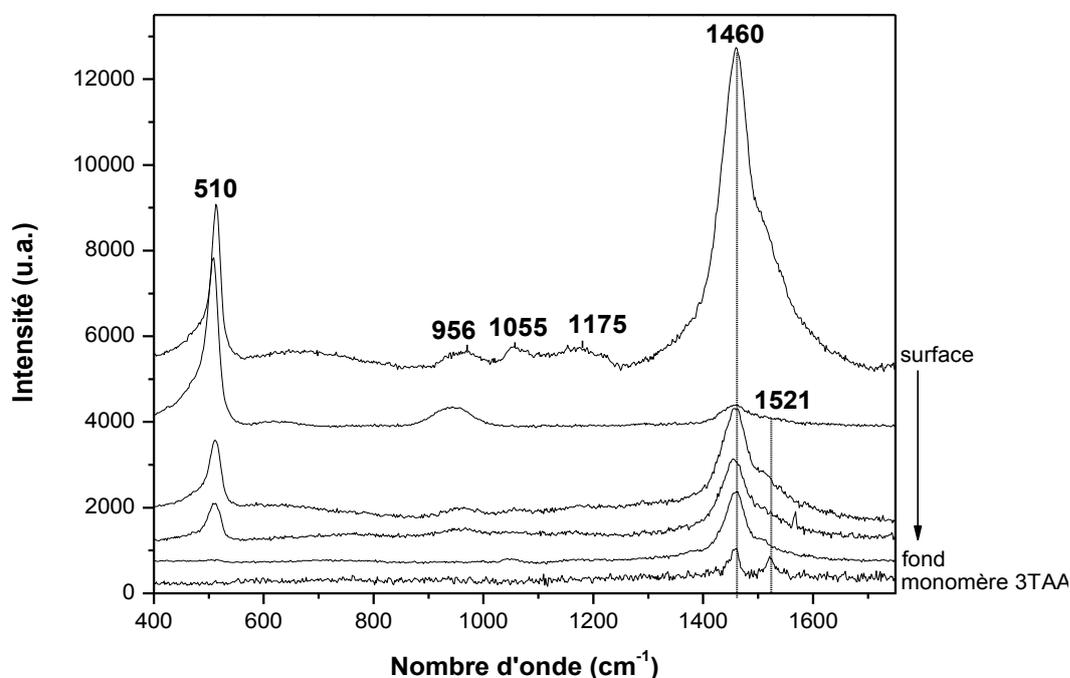


Figure 15 : Spectroscopie Raman du polymère P3TAA, en profondeur du composite

La région voisine à 1500 cm^{-1} (figure IV-15) est la plus intéressante car on y observe les deux vibrations correspondant aux élongations des doubles liaisons C=C du cycle thiophénique.

Sur le spectre du monomère 3TAA nous avons attribué la première bande aux élongations symétriques des deux doubles liaisons C=C du cycle à 1460 cm^{-1} , et la seconde aux élongations antisymétriques de ces deux doubles liaisons à 1521 cm^{-1} .

Sur les spectres du Poly3TAA seule la vibration d'élongation symétrique de la double liaison C=C apparaît à 1460 cm^{-1} . En effet plus la longueur de conjugaison est importante, plus la bande à 1521 cm^{-1} sera décalée vers un nombre d'ondes plus faible. L'absence de cette dernière sur les spectres du polymère confirme la polymérisation du 3TAA dans les pores du Si-poreux.

Par contre sur le spectre pris sur la surface de l'échantillon nous remarquons une bosse à 1055 cm^{-1} , cette fréquence est attribuée à la vibration de déformation dans le plan de la liaison C-H. Une autre bosse apparaît dans la région de 956 cm^{-1} sur le spectre de surface ainsi que celui pris en profondeur. Nous l'avons attribué à la liaison C-C du cycle thiophénique et le groupement alkyle. La bosse de très faible intensité à 1175 cm^{-1} correspond à la liaison C-C entre les cycles thiophénique.

La raie pointée à 510 cm^{-1} est bien connue pour le silicium monocristallin.

On notera le comportement particulier relatif à l'intensité des bandes dans le 3TAA et également Poly3TAA. Malgré la forte intensité dans la spectroscopie IR elles sont presque inactives dans la spectroscopie Raman. Dans les différentes longueurs d'onde d'excitation nous avons rencontré la fluorescence provenant du matériau lui-même qui empêche la détection des bandes importantes caractérisant le matériau.

IV-3.2.2.3. Etude par XPS

La mesure XPS est une étape nécessaire pour connaître finement la chimie du composite Si-poreux-n-Poly3TAA.

Des spectres haute résolution ont été collectés pour chaque espèce atomique d'échantillon ($E_p = 25\text{ eV}$) (figure 16). Ces spectres nous ont permis de mesurer de façon plus précise le taux d'atomes présents à la surface ainsi que de déterminer leurs environnements chimiques.

Le Tableau 3 réunit les résultats de ces mesures.

Eléments	% at. après polymérisation
Si	23,21
C	33,74
O	40,59
S	2,47

Tableau IV-3 : Résultats de la détermination et la quantification des atomes présents à la surface du Si-poreux-n-Poly3TAA par méthode XPS.

La concentration du soufre va nous servir d'indicateur de la présence du polymère. Le taux de soufre de 2,47% mesuré, ne confirme pas le taux en valeur plus élevé par l'analyse EDXS, 6% soufre. Cette différence vient probablement du fait que l'analyse XPS mesure la surface de notre échantillon (environ 10 nm en profondeur). Cette surface est nettoyée de la pâte formée suite le traitement en température du monomère lors du remplissage. Suite au nettoyage, la surface est moins riche en produit et le taux bas en soufre semble le confirmer. Tandis que par l'analyse EDX le faisceau pénètre en profondeur sur un minimum de 1 μ m. Malgré cela l'analyse XPS confirme la présence du polymère.

Sur la figure IV-16 sont collectés les quatre spectres XPS du silicium 2p, du carbone 1s, de l'oxygène 1s et de soufre 2p de l'échantillon Si-poreux-N-40/85 après polymérisation.

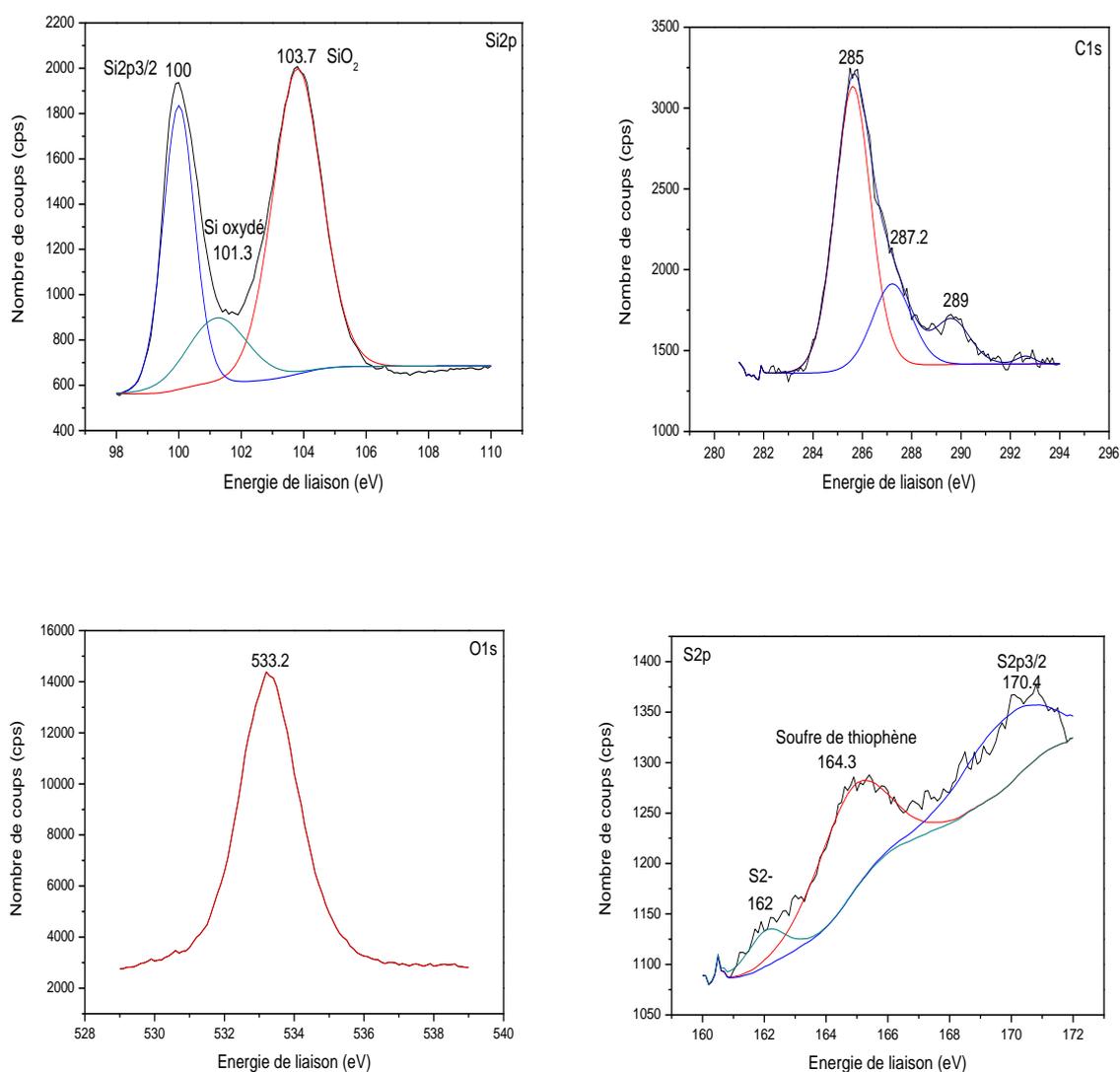


Figure IV-16: Spectres XPS du silicium 2p, du carbone 1s, de l'oxygène 1s et de soufre 2p de l'échantillon Si-poreux-n-40/85 après polymérisation.

Le spectre du Si2p est représenté par un pic général à 100 eV. Cette énergie correspond à Si2p_{3/2} de l'élément naturel [19]. Un autre pic à 103,7 eV correspond au silicium oxydé [20] ainsi qu'un pic apparaissant à 101,3 eV.

Le spectre du C1s dans la figure correspond à une énergie de 285 eV caractéristique de la liaison C-H [21] ainsi qu'à 287,2 eV à la liaison -C=O [22] et 289 eV à O-C=O [23].

L'oxygène O1s apparaît à 533.2 eV correspondant bien à la liaison entre l'oxygène et le carbone du groupement COOH. Nous remarquons la présence des pics correspondants à l'énergie de liaison de toutes les interactions provenant du polymère P3TAA à la surface du Si-poreux.

Le pic S2p a servi pour la détection de l'introduction du 3TAA dans les pores. L'énergie à 164.3 eV correspond bien à l'élément soufre provenant du thiophène [24].

IV-3.2.3. Caractérisation de l'orientation des molécules actives dans les pores par IRTF en lumière polarisée.

Avoir une orientation des molécules actives dans les pores du Si-poreux n'est pas une condition obligatoire mais elle serait intéressante pour magnifier les effets optiques. Il est nécessaire de vérifier l'existence d'une telle orientation par les techniques qui le permettent notamment la spectroscopie Infra Rouge et diffusion Raman.

L'analyse en polarisation consiste à enregistrer les signaux dans deux états de polarisation perpendiculaires, lorsque la polarisation du faisceau exciteur tourne dans son plan. On place ainsi à l'entrée du microscope, un polariseur suivi d'une lame demi-onde, dont la rotation permet de faire tourner la direction de la polarisation incidente.

L'objectif de cette analyse en polarisation est d'étudier les réponses en polarisation de l'ensemble moléculaire isotrope, orienté sous champ électrique ou bien cristallisés, et de déterminer, à partir des intensités détectées, l'orientation des molécules non-linéaires constituant l'échantillon.

Dans notre cas une orientation préférentielle suivant l'axe des pores est cherchée parce que dans ce cas la mobilité des électrons est plus élevée.

L'échantillon, étudié à température ambiante, est constitué d'une matrice de Si-poreux de type *n* (sans la couche monocristalline) rempli avec le monomère 3TAA molécules actives (non-linéaires). L'analyse est effectuée par la coupe de l'échantillon à deux directions du champ électrique par rapport au montage. Le schéma IV-5 représente les deux directions du champ électrique.

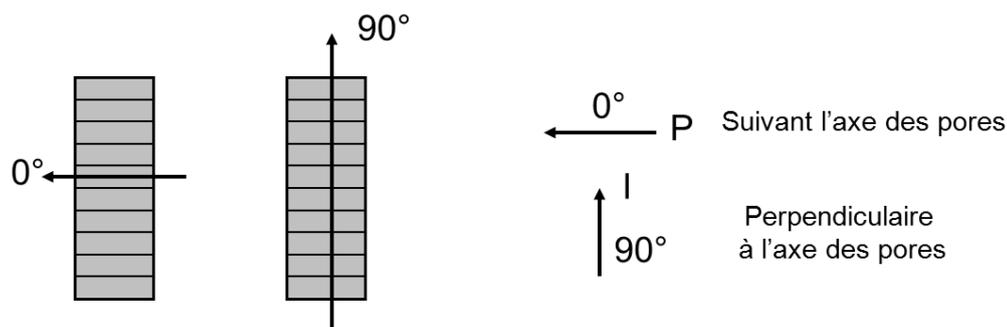


Schéma IV-5 : Les directions de la lumière polarisée à travers la coupe du Si-poreux.

Les premiers essais de mesures ont été effectués par la spectroscopie Raman polarisé à une longueur d'onde d'excitation $\lambda=457$ nm (laser bleu) ainsi qu'à $\lambda=676,4$ nm (laser rouge). D'un côté, le 3TAA fluoresce pour ces longueurs d'ondes et nous n'avons pas pu détecter un signal net. D'un autre côté le monomère 3TAA ainsi que le polymère ne contient que des doubles liaisons dont l'effet de charge est moins fort contrairement aux liaisons triples [25]. Nous avons constaté que ces deux raisons ne permettent pas d'utiliser la technique Raman polarisé pour ressortir un effet de l'orientation de la molécule dans les pores.

Nous avons fait appel ensuite à la spectroscopie IR en lumière polarisée. L'analyse se faisant par la coupe de l'échantillon dont la partie monocristalline doit être absente sinon la lumière sera absorbée. Pour ce type de mesure nous avons utilisé un échantillon rempli dont la couche poreuse était séparée du « lit » monocristallin à l'aide d'un courant 3, 4 fois plus fort par rapport à celui utilisé pour l'anodisation chimique. L'échantillon était rempli par la méthode en température par le 3TAA. Le substrat rempli par le monomère est très fragile et sa tenue mécanique instable ne permet pas de polymériser le matériau à l'intérieur des pores. Donc nous avons suivi l'orientation du monomère dans les pores et non pas du polymère.

La figure IV-17 présente un schéma de l'orientation de la polarisation en fonction de la direction de l'axe des pores. Lorsque le champ électrique est perpendiculairement aux pores ($I=90^\circ$) nous allons détecter les doubles liaisons C=C du cycle thiophène (voir figure IV-17). Et inversement, lorsque le champ électrique est parallèlement aux pores ($P=0^\circ$), ce sont les liaisons simples C-C que nous allons détecter, car elles sont alignées selon l'axe des pores comme le montre la figure.

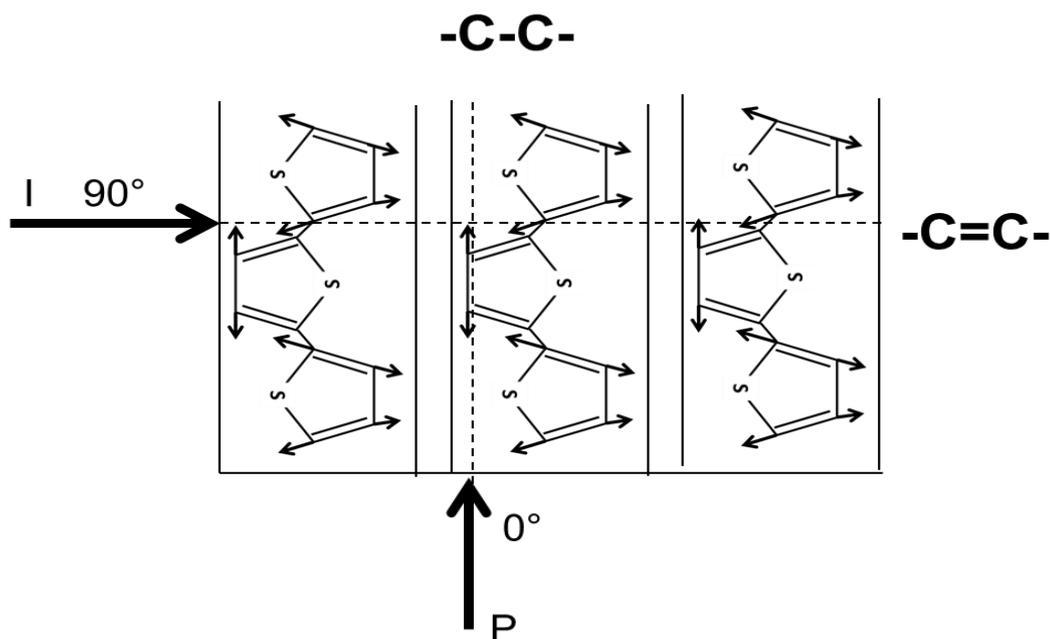


Figure IV-17 : Schéma du squelette thiophénique orienté préférentiellement dans l'axe des pores lors du passage de la lumière polarisée dans deux directions du champ électrique - parallèlement aux pores (P-0°) et perpendiculairement aux pores (I-90°).

Les résultats de cette étude sont donnés dans la figure IV-18. Notre attention sera concentrée sur les zones caractéristiques pour l'apparition des bandes de vibration de la simple liaison C-C et de la double C=C qui sont significatifs de l'orientation de 3TAA dans les pores.

Le spectre pour P-0° présente des bandes caractéristiques de la liaison -C-C- à 1350 et 1385 cm^{-1} . Celles pour la liaison double -C=C- du cycle thiophène apparaissent à 1456 et 1482 cm^{-1} . Nous remarquons tout de suite que l'intensité des liaisons simples est beaucoup moins forte que l'intensité des doubles liaisons -C=C-, lorsque le champ électrique est perpendiculaire aux pores I-90°.

La différence de l'intensité de la contribution -C=C- est l'indication la plus importante qui nous montre que le monomère 3TAA dans les pores de Si-poreux prend une orientation préférentielle dans l'axe des pores, avec une direction moyenne des -C=C- perpendiculaire à cet axe.

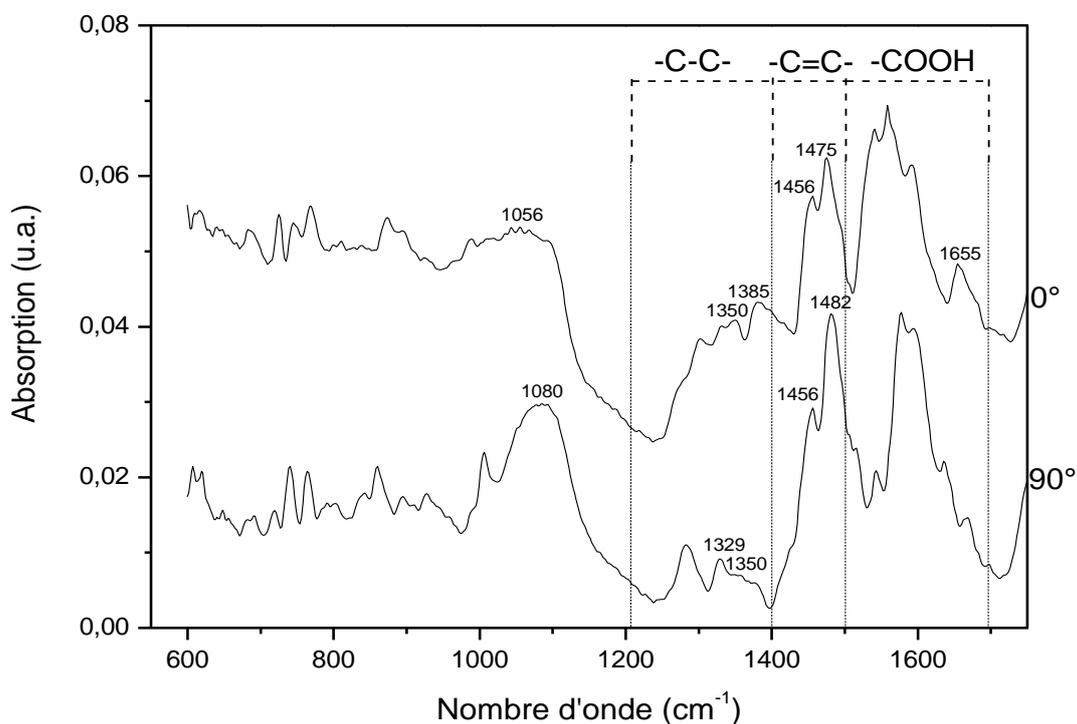


Figure IV-18 : Spectres IR d'un nanocomposite de Si-poreux-N-3TAA à 0° et 90° orientation de la lumière.

IV-3.2.4. Contrôle de l'indice de réfraction (n)

Nous avons voulu déterminer l'indice de réfraction des matrices poreuses de départ utilisées dans cette étude ainsi que celui des composites élaborés. Les mesures sont effectuées en collaboration avec M. Mohamed Dirbek de UMR-FOTON ENSSAT- Lannion. L'indice de réfraction est directement relié à la valeur de χ de chaque matériau, comme nous l'avons vu plus haut (chapitre I).

Cette étude est faite par la réflectométrie. Le spectromètre utilisé est un Perkin Elmer avec une gamme spectrale de 200 à 2000 nm. L'angle d'incidence est de 6 degrés et le diamètre du spot de 7 mm. A cause de la configuration du support et la taille du spot lumineux incident, seul les échantillons entiers (couche poreuse avec du monocristallin) peuvent être analysés avec cet appareil.

La figure IV-19 présente le spectre de référence d'une couche de silicium poreux, nommé 1MD1198F, par réflectométrie.

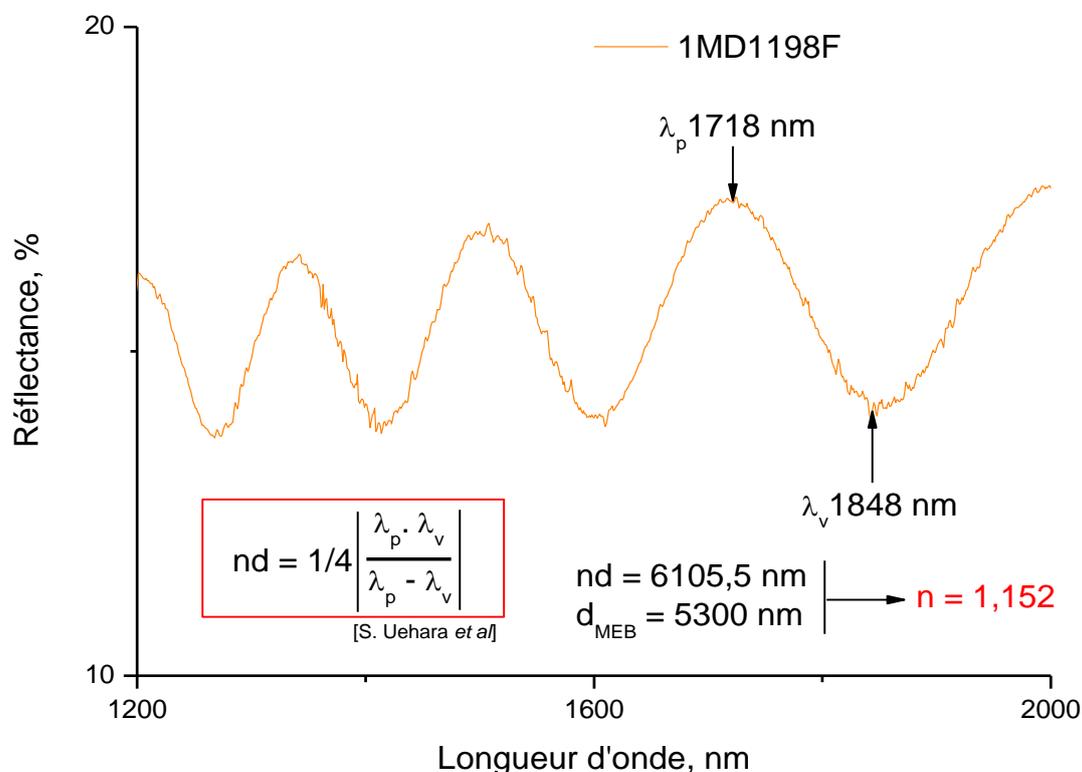


Figure IV-19 : Détermination de l'indice de réfraction d'une couche de silicium poreux par réflectométrie.

λ_p et λ_v sont les longueurs d'onde respectivement d'un pic et d'une vallée sur le spectre. Pour les calculs de l'indice de réfraction, il est préférable de choisir le pic et la vallée d'une même frange et dans un domaine spectral près de 2000 nm pour s'affranchir au mieux de l'effet de la dispersion de l'indice du silicium. Nous calculons l'indice de réfraction suivant la formulé indiquée dans la figure IV-19 [26].

Les résultats d'analyse spectrométrique de nos échantillons sont donnés dans la figure IV-20.

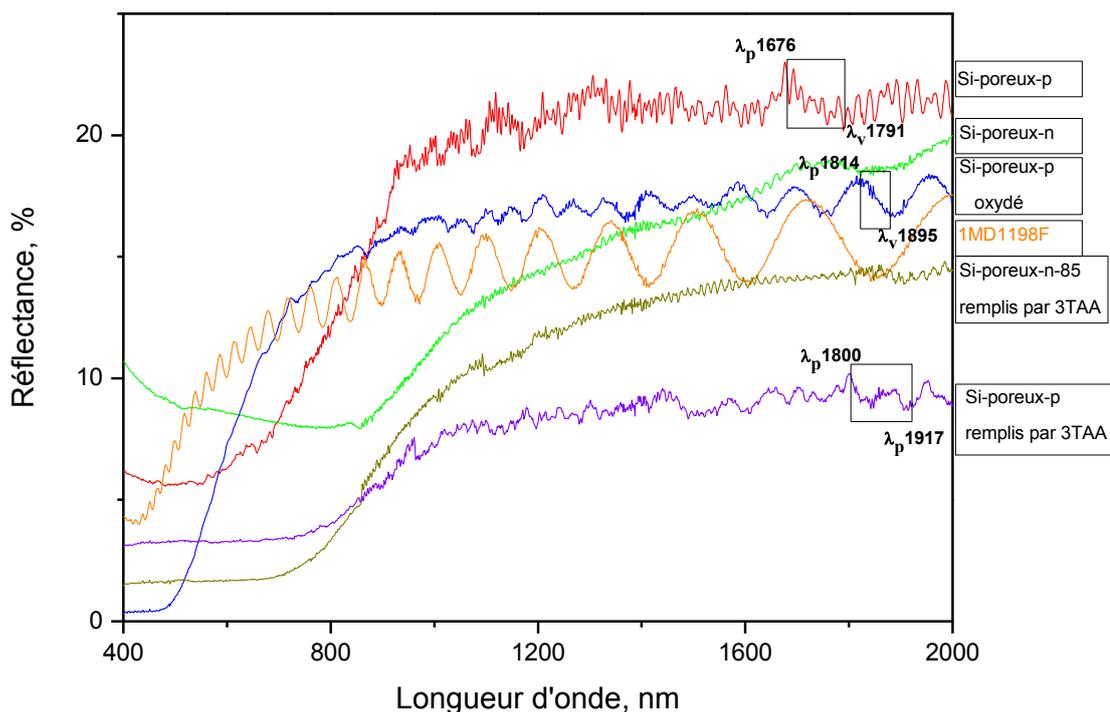


Figure IV-20 : Spectre de réflectance des échantillons de Si-poreux.

Ils ne présentent pas de franges d'interférences caractéristiques d'une monocouche poreuse habituellement obtenus (1MD1198) (figure IV-19).

Si on exploite quand même les franges qui ne sont pas du tout similaires à celles de l'échantillon référence, nous obtenons les résultats suivants : par exemple pour l'échantillon Si-poreux-p-100, Si-poreux-p-100 oxydé et Si-poreux-p-100 remplis par 3TAA, nous obtenons des valeurs de l'indice de réfraction respectivement de $n=1,23$, $n=2$ et $n=1,39$, par application de la formule précédente.

L'absence de franges sur ces spectres peut être due à une grande dispersion de la lumière. Cette dispersion est essentiellement favorisée par une forte rugosité du matériau poreux. La rugosité est généralement liée aux conditions d'élaboration du poreux, telles que la température d'anodisation, la composition de l'électrolyte et le type du substrat de Si utilisé.

Il faudra par la suite améliorer la rugosité de surface de nos échantillons afin de pouvoir déterminer leur indice de réfraction, de façon plus aisée, nous y reviendrons plus tard.

IV-3.2.5. Caractérisation optique non-linéaire

Cette étude est effectuée à la Faculté des Sciences Mirande à Dijon, UMR 52091, au sein de l'Équipe « Solitons, Lasers et Communications Optiques », avec la collaboration du Prof. Philippe Grellu, j'ai pu séjourner quelque temps dans ce laboratoire.

La non-linéarité optique qui est visée par la caractérisation est la non-linéarité d'ordre 3, ou χ^3 , qui va se trouver exaltée par les molécules 3TAA introduites dans le silicium poreux. En fonction des types de molécules introduits nous pouvons avoir une non-linéarité d'ordre 2 qui sera beaucoup plus forte que χ^3 .

Les mesures optiques non linéaires ont été effectuées par une technique classique pour des mesures optiques à une longueur d'onde de $\lambda=1,55 \mu\text{m}$ mais en employant une méthode de caractérisation moins "directe", à savoir par observation d'élargissement spectral d'une impulsion intense. Cette méthode ne permet pas d'étudier la sensibilité, la précision, ainsi que l'anisotropie.

Un descriptif de la technique est présenté sur la figure IV-21.

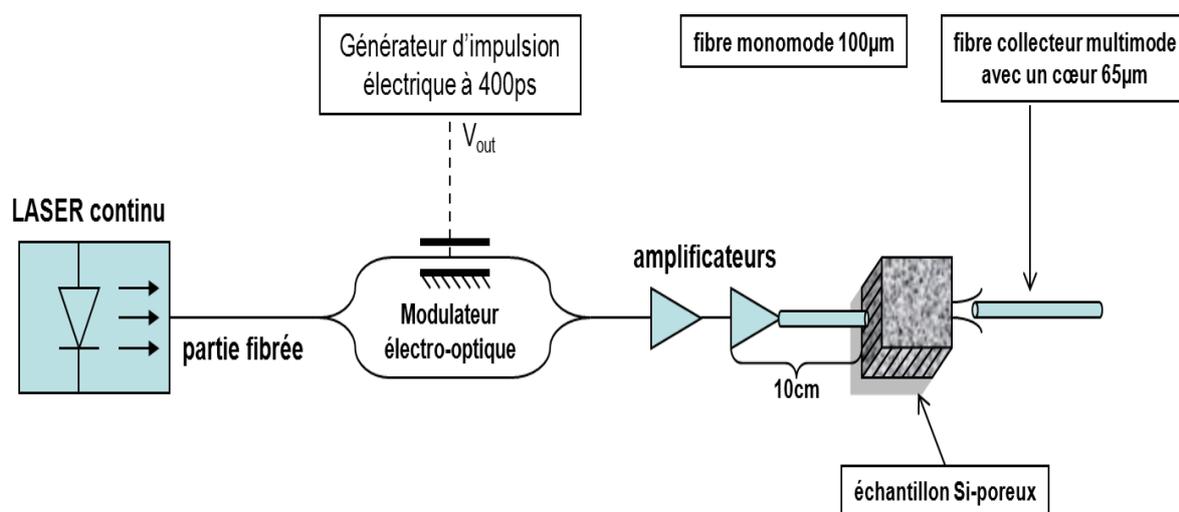


Figure IV-21 : Schéma de principe de la source impulsionnelle pour les mesures optiques non linéaires en transmission.

Un laser continu accordable de 1500 à 1600 nm pour une puissance maximale de 8 mW, émet dans la partie fibrée. Un modulateur électro-optique ensuite est piloté par une impulsion électrique qui découpe le signal. A la sortie du modulateur nous obtenons des impulsions optiques de 400 ps et un taux de répétition de 100kHz, pour une puissance crête de l'ordre de 1mW. Le signal est amplifié deux fois à l'aide des amplificateurs. A la sortie du

deuxième amplificateur le signal final a une puissance crête de 140W pour une puissance moyenne de 7 mW. Une lentille converge ensuite le faisceau sur l'échantillon à l'aide d'une fibre monomode (fibre standard pour télécom) dont le cœur est de 10 μm et la gaine entre 100-120 μm . La lentille et l'échantillon sont espacés d'une distance minimale, plus cette distance est courte plus le faisceau injecté sera focalisé. Le faisceau injecté dans l'échantillon sort de l'autre côté et il est collecté par une fibre multimode dont le cœur de $D_m=62,5 \mu\text{m}$.

On caractérise l'effet des molécules 3TAA en comparant le déphasage non linéaire entre la couche remplie et la couche vide.

IV-3.2.5.1. Préparation de l'échantillon pour les mesures optiques

Il est nécessaire d'avoir un substrat avec une couche poreuse plus épaisse, garantissant une bonne planéité de la structure et la possibilité d'injecter un faisceau par la tranche.

La méthode nécessite de placer l'échantillon, perpendiculairement au faisceau : le faisceau traverse donc l'épaisseur de la couche poreuse de 40 où 60 microns (cas de type Si-poreux-*n* et de type Si-poreux-*p*).

Une autre difficulté est de préparer la face clivée de cette tranche afin qu'elle ne soit pas rugueuse, autrement la lumière diffuse dans tous les sens. Idéalement, il devrait en être de même pour la face de sortie.

Pour faire cela nous avons fait appel à différentes techniques de tranchage:

- coupe en tranche par le point diamanté
- coupe en tranche par une scie diamantée avec une épaisseur de 200 microns.

Avant même d'essayer d'injecter de la lumière nous observons sous la loupe binoculaire avec un grossissement 20 à 50 pour nous permettre de nous faire une idée précise des qualités de surface des échantillons.

IV-3.2.5.2. Mesures en optique non linéaire

Par la technique décrite ci-dessus nous avons fait une première mesure sur des matrices de Si-poreux de type *p* et *n* également, toutes vides.

Nous avons injectée la lumière à une longueur d'onde $\lambda= 1555,000 \text{ nm}$ vers la tranche d'un échantillon clivé. Trois mesures sont prises avec une puissance du courant de pompe du laser, de 500, 700 et 900 mA. Pour les deux types de matrices de Si-poreux nous avons récupéré une transmission du signal à la sortie d'échantillon. Bien évidemment les deux types de matrices transmettent à cette longueur d'onde. Un seul spectre de transmission du

signal à travers la couche poreuse est montré dans la figure IV-22 son allure est la même pour Si-poreux-*p* et Si-poreux-*n* aux différentes puissances.

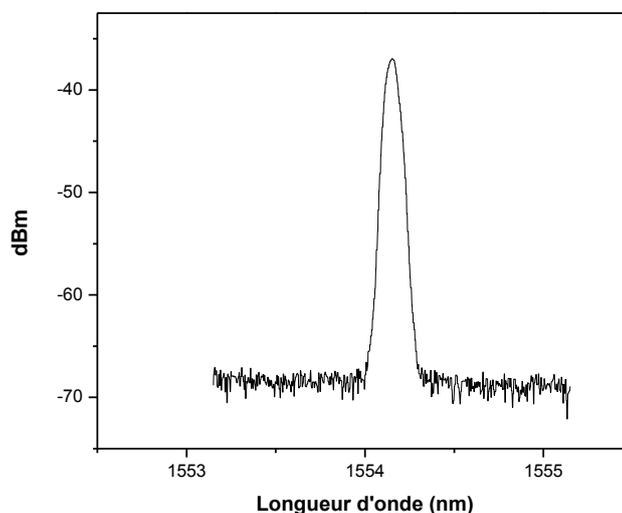


Figure IV-22 : Spectre de transmission optique du signal à travers une matrice de Si-poreux à $\lambda = 1,55\mu\text{m}$ en échelle logarithmique.

Par la suite nous avons injecté la lumière sur une série d'échantillons de Si-poreux remplis avec le polymère. Malheureusement indifféremment du type du composite ainsi que de la préparation de la coupe d'échantillon une trop faible puissance est capté à la sortie de l'échantillon. Le signal assez faible n'a pas montré un élargissement spectral correspondant à un effet non linéaire, dans ces conditions.

Ces premiers essais d'injection de la lumière au travers du nanocomposite Si poreux/polymère nous ont permis de découvrir les problèmes qu'il faudra résoudre.

Nous avons pensé qu'au travers de quelques millimètres de matière un signal peut être récupéré. Le constat a été que dès que la face de l'échantillon est un peu courbée cela coupe le faisceau lumineux. La qualité de rugosité d'interface doit être plus petite qu'un micromètre. Bien évidemment le Si-poreux n'est pas un matériau conventionnel pour ce type de mesures et par sa morphologie il présente une structure rugueuse qui empêche la lumière d'entrer et de sortir correctement. Une partie de la lumière est dispersée dès l'entrée, une autre est diffusée à l'intérieur du matériau rugueux. Le faisceau n'est plus du tout dans une propagation guidée.

Pour injecter correctement il faudra résoudre le problème de la qualité optique du Si-poreux (la planéité), le problème du couplage et de la récupération du signal.

Il existe d'autres mesures très sensibles qui pourront éventuellement donner une réponse aux problèmes rencontrés, mais elles sont très compliquées à mettre en oeuvre.

Il faudra à l'avenir donner beaucoup plus d'attention à ces questions liées à ces nanomatériaux, et discuter abondamment entre physiciens, opticiens et chimistes pour résoudre les problèmes.

CONCLUSION DU CHAPITRE

Nous avons rempli des matrices de silicium poreux de type p et n avec différentes épaisseurs de la couche poreuse-10, 40 et 60 μm . Les monomères sont introduits par la méthode en température. Les mesures du remplissage par analyse élémentaire EDX ont montré que pour tout type de matrice d'épaisseur différente nous avons un remplissage au-dessus de 4% de l'élément soufre provenant du cycle thiophène dans les monomères, à l'exception de deux matrices- Si-poreux- p -60/100 rempli par le complexe (3TAA) x -Bipy, $x=1$ et Si-poreux- n -40/85 remplis avec complexe (3TAA) x -Bipy, $x=2$, dont le pourcentage est au-dessous de cette valeur. Tous les résultats sont reproductibles avec une différence de $\pm 0,5\%$ d'atomes de soufre. Par contre pour une matrice Si-poreux- n -40/85 - Si-poreux de type n avec une épaisseur de la couche poreuse de 40 μm dans un substrat épais de 85 μm dont le diamètre des pores est entre 30-50 nm et la porosité est 65% nous avons obtenu un remplissage quasiment complet et complet par le monomère 3TAA.

Par la suite nous n'avons fait que tenter une approche des propriétés optiques non linéaires des nanocomposites à matrice Silicium poreux. Bien évidemment, comme nous l'avons vu, beaucoup de problèmes doivent être résolus, comme celui de la planéité des faces d'entrée et de sortie du nanocomposite.

Une autre préoccupation restera la rugosité de la matrice en Si poreux, elle-même. On peut envisager le dépôt d'une couche d'un polymère de même indice de réfraction de façon à obtenir une face bien plane qui éviterait la diffusion de la lumière.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] N. Errien, L. Vellutini, G. Froyer, G. Louarn, C. Simos, V. Skarka, S. Haesaert, P. Joubert, *Phys. Stat. Sol. (c)* **2**, 3218, (2005).
- [2] N. Errien, G. Froyer, G. Louarn, P. Retho, *Synthetic Metals* **150**, 255, (2005).
- [3] L. Vellutini, N. Errien, G. Froyer, N. Lacoudre, S. Boileau, F. Tran -Van, and C. Chevrot, *Chem. Mater.* **19**, 497, (2007).
- [4] W. A. Alves, P. A. Fiorito, G. Froyer, F. El Haber, D. Stoyanova, R. M. Torresi, S. I. Cordoba de Torresi, "30ème Reuniao Annual da Sociedade Brasileira de Quimica", Sao Paulo, Aguas de Lindoia (2007).
- [5] R. M. Souto Major, K. Hinkelmann, H. Eckert and F. Wuld, *Macromolecules* **23**, 1268 (1990).
- [6] K. Kaeriyawa, M. Sato and S. Tanaka, *Synth. Metals* **18** 233 (1987).
- [7] M. Sato, S. Tanaka and K. Kaeriyawa, *Synth. Metals* **18** 229 (1987).
- [8] « Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires », « Propriétés électriques des polymères et applications » **9**, 138-151, Groupe Français des Polymères (1993).
- [9] F. Tran-Van, L. Beouch, C. Chevrot, S. Boileau, N. Errien, L. Vellutini, G. Froyer, *Nanofunpoly*, Dresden, Allemagne (2005).
- [10] J.W. Shultze et K.G. Jung, *Electrochimica Acta* **40**, N° 10, 1369 (1995).
- [11] F.F.C. Bazito, Y. Kawano, R.M. Torresi, *Electrochim. Acta*, **52** 6427 (2007).
- [12] J.S.Yadav, B.V.S. Reddy, K. Premalatha, *Advanced Synthesis&Catalysis*, **345**, 8, 948 (2003).
- [13] N. B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Third edition, Academic press, INC, New York, 339 (1990).
- [14] G. Louarn, J. P. Buisson, S. Lefrant, D. Fichou, *J. Phys. Chem.* **99**, 11399 (1995)
- [15] G. Louarn, J.-I. Mevellec, J. P. Buisson, S. Lefrant, *Synthetic Metals*. **55-57**, 587 (1993).
- [16] G. Louarn, « Etude des propriétés dynamiques des polymères conjugués à base de noyaux hétéroaromatiques : Polythiophène et Polyalkylthiophène », Thèse de doctorat, Université de Nantes (1992).
- [17] P. Rafal, I. Kulszewicz-Bajer, I. Wielgus, M. Zagorska, D. Albertini, S. Lefrant, G. Louarn and A. Pron, *Synthetic Metals*, **159**, 919 (2009).
- [18] Y. H. Kim, S. Hatta, A.S. Hegeer, *Phys. Rev.* **36B**, 7486 (1987).

- [19] C. Kunz, E. E.Koch, G.K. Wertheim, H. Hocsth, L. Ley, M. Campagna, M. Cardona, P. Steiner, R.A. Pollak, S. Hufner, W.D. Grobman, Y. Baer, Topics in Applied Physics, L.Ley and M.Cardona, **27**, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New-York.
- [20] E. C. Onyiriuka, Applied Spectroscopy, **47**, N°1, (1993).
- [21] D. S. Campbell, H. J. Leary, J. S. Slattery, R.J. Sargent, IBM General Technology Division, Essex Junction, VT 05452, 328-329.
- [22] D. Rats, J. Sevely, L. Vandenbulcke, R. Benoit, R. Erre, R. Herbin, V. Serin, Thin Solid Films, **270**, 177-183, (1995).
- [23] J. L. Droulas, Tran Minh Duc, Y. Jugnet, Le Vide, les Couches Mincees, Supplément au N° 258, 39-41, (1991).
- [24] R. Holm, Departement of Applied Physics, Bayer AG, Leverkusen, Germany, Chap 2, 37-72.
- [25] N.Errien, J-Y. Mevellec, G. Louarn and G.Froyer, Chem. Mater. **17**, 2803 (2005).
- [26] S. Uehara et al. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **486**, 119-124, (1998).

CONCLUSION GENERALE

Les raisons qui conduisent à un traitement du signal optique dans les réseaux de télécommunication en mode « tout optique » sont la recherche de temps de commutation plus court, de systèmes plus simples à gérer et moins coûteux.

Cependant la réalisation de nouveaux dispositifs « opto-optique » qui non seulement guideront la lumière mais aussi la contrôleront en utilisant un matériau optique non linéaire semble une solution encore prospective.

Le cas des polymères conjugués associés à une matrice de silicium poreux est développé dans ce travail, dans le but d'obtenir un guide optiquement actif pour le traitement tout optique du signal.

Tout d'abord la matrice poreuse servant comme substrat est élaborée à partir des deux types de silicium le dopé *p* et le dopé *n* dégénérés. Par une voie électrochimique, le monocristal a été dissous sous différentes conditions afin d'obtenir une couche de type « mésoporeux » d'une épaisseur variable. Différentes caractérisations physico-chimiques par des techniques comme MEB, BET et MET nous ont permis de mesurer exactement ces dimensions. Le diamètre des pores de la matrice de Si-poreux de type *p* se situe aux alentours de 20 nm et pour la matrice de Si-poreux de type *n* entre 20-30 nm, les épaisseurs de la couche poreuse étant de 10, 40 et 60 μm et au-delà.

Quand la maîtrise de la morphologie souhaitée de la couche poreuse était acquise, nous avons modifié la chimie de la surface poreuse des couches pour améliorer leur mouillabilité afin de les associer avec les polymères conjugués. Nous avons montré que la surface du silicium poreux peut être modifiée à l'aide d'un traitement oxydatif -piranha et de greffage par des silanes qui apportent à la surface poreuse soit des fonctionnalités.

Enfin l'élaboration du nanocomposite est réalisé par le remplissage des matrices poreuses par le poly (3'- acide acétique -2,2'-5',2" ter thiophène) et les complexes du monomère par liaisons hydrogène avec des bipyridines. Une nouvelle méthode pour l'introduction des systèmes conjugués dans la couche poreuse a été exploitée – en température, et par la même nous obtenons un meilleur contrôle du remplissage quelles que soient les épaisseurs de la couche poreuse. Certaines mesures optiques préliminaires ont été menées telles que celle de la variation de l'indice de réfraction et de l'organisation de la chaîne polymère dans les pores de la matrice.

Cette première approche des propriétés optiques des composites a mis en évidence un paramètre important sur lequel il faudra jouer à l'avenir, celui de la planéité du

nanocomposite et de la rugosité des interfaces pour la propagation homogène de la lumière dans le nouveau guide d'onde « opto-optique ».

ANNEXES

Annexe 1: Précautions du travail avec acide fluorhydrique

Acide Fluorhydrique HF : L'acide fluorhydrique est très toxique et dangereuse. La solution doit être absolument contenue dans des récipients en plastique, car l'HF attaque la silice et les silicates.

L'acide Fluorhydrique est très dangereux au contact de la peau, il provoque des brûlures sévères dont l'apparition peut être retardée (24h). Les ions F^- pénètrent dans la peau et créent une dégénérescence des muqueuses. Cela peut aller jusqu'à l'amputation des doigts, partie principalement touchée.

En cas de contact avec du HF, il faut appliquer un gel de Gluconate de Calcium à 2,5%. Ce gel pénètre en profondeur et neutralise les ions Fluor pour donner du Fluorure de Calcium, insoluble, et de l'acide gluconique, métabolisable par le corps humain. Ce gel doit être appliqué toutes les 3 heures pendant 48 heures.

Annexe 2 : Traitement chimique pour nettoyer la surface de Si-poreux

1. Traitement dans une solution de NH_4OH (25%) : H_2O_2 (30%) : H_2O = 1 : 1 : 5 (v/v/v) à température (T) 75-80°C. Rinçage avec de l'eau désionisé (ED) et séchage sous vide.
2. Traitement dans une solution HCl (37%) : H_2O_2 (30%) : H_2O = 1 : 1 : 6 (v/v/v) à température 75°C pour 5-10 minutes. Rinçage avec de l'eau désionisé et séchage sous vide.
3. Traitement dans une solution H_2O_2 (30%) : NH_3O : H_2O = 1 : 1 : 1 (v/v/v) à température 75-80°C. Rinçage avec une solution d'HF : H_2O = 1 : 10 (v/v), et séchage sous vide.
4. Original RCA (ORCA) solution : traitement successif dans chacune de ces solutions :
 - NH_4OH (25%) : H_2O_2 (30%) : H_2O = 1 : 1 : 5 (v/v/v), T = 75-80°C, rinçage à ED,
 - HCl (37%) : H_2O_2 (30%) : H_2O = 1 : 1 : 5 (v/v/v), T = 75°C, rinçage à ED,
 - HF : H_2O = 1:10 (v/v), rinçage ED.

5. Standard RCA solution:

- NH_4OH (25%) : H_2O_2 (30%) : H_2O = 1 : 1 : 5 (v/v/v), $T = 75\text{-}80^\circ\text{C}$, rinçage à ED,
- HF: H_2O = 1:10 (v/v), rinçage ED,
- HCl (37%) : H_2O_2 (30%) : H_2O = 1 : 1 : 5 (v/v/v), $T = 75^\circ\text{C}$, rinçage à ED.

Annexe 3 : Principe du traitement Plasma

Le réacteur Plasma et son principe de travail

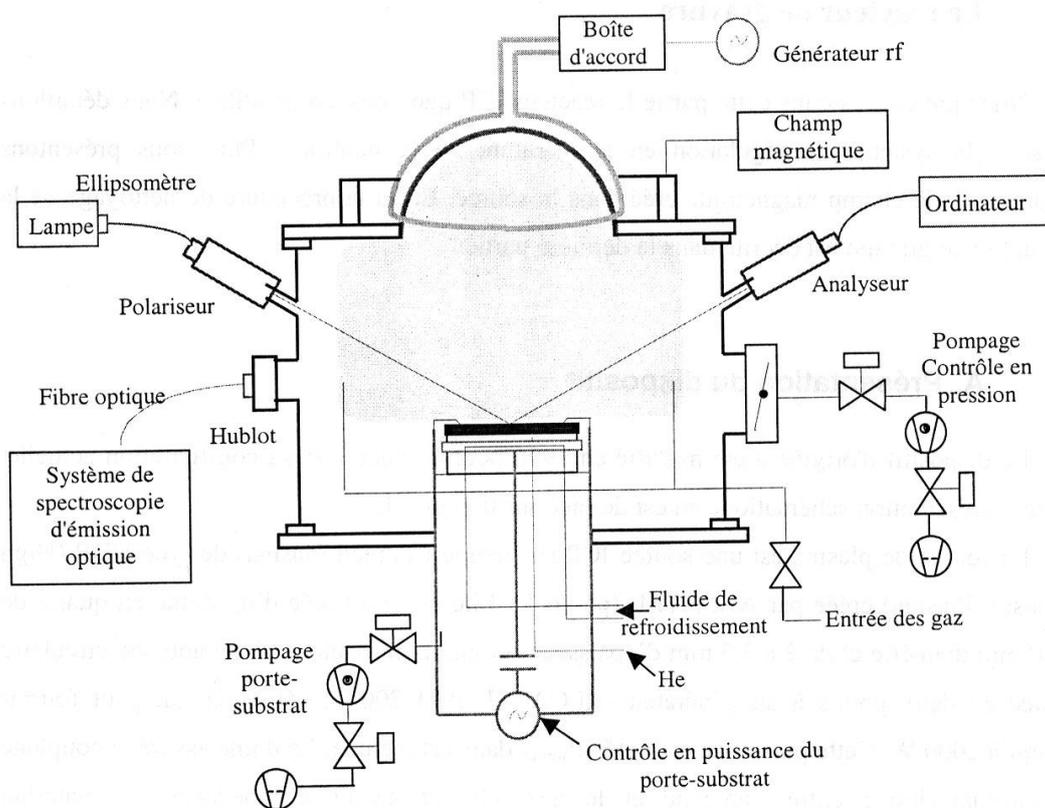


Figure 1 - Représentation schématique du dispositif expérimental disponible au PCM de l'IMN « Jean Rouxel ».

La source plasma montée sur le réacteur est une source à couplage inductif de type ICP (*Inductive Coupled Plasma*) haute densité, basse pression HDP (*High Density Plasma*) (Figure 1). Elle se compose d'une antenne refroidie par une circulation d'eau, qui entoure à mi-hauteur un dôme en quartz de 180 mm de diamètre et d'environ 3 mm d'épaisseur. L'antenne est alimentée par un générateur Alcatel ARF 2003 13,56 MHz pouvant fournir une

puissance maximale de 2000 W. Un adaptateur d'impédance proche de la source permet de limiter la puissance réfléchie. Il se compose de deux capacités variables asservies par deux moteurs. Un système de mesure de la phase et de la norme de l'impédance à la sortie du générateur et à proximité de la source, allié à un régulateur de marque Sairem[®], permet d'ajuster l'impédance à 50 Ω résistif. L'accord avec le générateur est dans ce cas parfait et la puissance réfléchie est minimale.

Une ventilation permet de refroidir le dôme et d'évacuer l'ozone qui se forme à proximité lorsque l'antenne est alimentée. De plus, afin de limiter les pertes aux parois et confiner les électrons dans la source, un champ magnétique statique est créé par une bobine de 70 mm de hauteur et de rayon interne et externe respectivement de 124 et 156 mm.

Le plasma (gaz ionisé) ainsi créé diffuse dans une enceinte cylindrique, aussi appelée chambre de diffusion. Elle est reliée à une pompe turbomoléculaire, associée à une pompe à palettes. La pression limite dans l'enceinte est d'environ 5.10^{-7} mbar (mesurée avec une jauge à ionisation). Ces deux pompes permettent de travailler avec des gaz corrosifs. Une autre pompe à palettes permet un pompage primaire après la remise à la pression atmosphérique de l'enceinte. L'introduction des gaz se fait à deux endroits diamétralement opposés à 170 mm en dessous de la source. Le débit des différents gaz est mesuré par des débitmètres à bille Brooks. Grâce à une vanne à tiroir asservie par une jauge à capacitance, il est possible de réguler la pression dans l'enceinte durant le procédé plasma.

Dans la chambre de diffusion, un porte-substrat permet d'installer un substrat de 100 mm de diamètre maximum. Le substrat est maintenu mécaniquement par un anneau de clampage en aluminium. L'anneau de clampage et le substrat peuvent être alimentés par un générateur Alcatel ARF 601 13,56 MHz pouvant délivrer une puissance maximale (appelée P_{sub}) de 600 W. Un boîtier d'adaptation d'impédance est aussi installé pour limiter la puissance réfléchie. La puissance injectée au travers du boîtier d'adaptation polarise le substrat et l'anneau de clampage en présence d'un plasma. Cette tension qui se crée naturellement, à cause de la différence de mobilité des ions et des électrons présents dans le plasma, est appelée tension d'autopolarisation. Elle permet le bombardement du substrat par les cations (ions positifs) du plasma.

L'élévation de la température du substrat, pendant les premières minutes d'un plasma, est limitée par un dispositif de régulation de la température. Il s'agit d'un cryostat. Il assure une circulation d'huile silicone thermalisée à 20°C sous le substrat. Un bon contact thermique entre le substrat et le porte substrat est assuré par une pression de 10 mbar d'hélium.

Annexe 4 : Hydrolyse des précurseurs choisis pour le greffage**A.4.1. Hydrolyse du précurseur APTES*****Description détaillée de mélange 2***

Un volume de 154,7 μ l d'eau désionisée (1.5 équivalent) est ajouté à 1ml de précurseur ($n=5,73 \times 10^{-3}$ mole). Ensuite 8,5 $\times 10^{-3}$ mole de Triéthylamine-[(CH₃)₃N] (TEA) (0.2 équivalent, V=159,7 μ l) est introduite au milieu réactionnel. La gélification de la solution se produit après 24h. Le gel est ensuite broyé et lavé 1 fois avec de l'eau et 1 fois avec de l'éthanol. La poudre blanche obtenue est séchée sous vide pendant 1h puis analysée en IRTF en mode ATR.

Description détaillée de mélange 3

Un volume de 0,23058 ml d'eau désionisée (3 équivalent) est ajouté à 1ml de précurseur ($n=5,73 \times 10^{-3}$ mole), ensuite 4,27 $\times 10^{-5}$ mole de fluorure d'ammonium (NH₄F) (0.2 équivalent, V=85,4 μ l) sont introduits dans le milieu réactionnel. Une légère gélification de la solution se produit après 2h. L'état du gel n'a pas changé durant une semaine. Le gel est lavé une fois avec de l'eau et une fois avec Ethanol puis séché sous vide pendant 1h et analysé en IRTF en mode ATR.

A.4.2. Hydrolyse du précurseur APTMES***Description détaillé du mélange APTMES***

154,7 μ l d'eau désionisée (1.5 équivalent) sont ajoutés à 1ml de précurseur ($n=5,73 \times 10^{-3}$ mol), Ensuite 8,5 $\times 10^{-3}$ mole de Triéthylamine-[(CH₃)₃N] (TEA) (0.2 équivalent, V=159,7 μ l) est introduite au milieu réactionnel. La gélification de la solution se produit après 24h. Le gel est ensuite broyé et lavé 1 fois avec H₂O et 1 fois avec Ethanol. La poudre blanche séchée sous vide est analysée en absorption IRTF en mode ATR.

Annexe 5 : Principe des techniques de caractérisation**A.5.1. Spectroscopie d'absorption Infra rouge à Transformée de Fourier***Notes sur l'absorption infrarouge*

Cette mesure est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber les photons qui ont des énergies (ou des fréquences) particulières, caractéristiques de vibrations du matériau en fournissant ainsi des renseignements sur la structure électronique du composé.

Caractéristiques techniques de l'appareil utilisé et des échantillons mesurés

L'appareil utilisé est un FTIR Bruker Vertex 70 (FTIR-Infra-rouge à transformée de Fourier) équipé d'un détecteur DTGS qui permet d'obtenir les spectres dans l'infra rouge moyen ($400-4000\text{ cm}^{-1}$).

Les échantillons analysés (solide - sous forme de lamelle ou poudre) sont mesurés en mode ATR (Reflexion Totale Atténuée) avec 100 balayages et à une résolution de 4 cm^{-1} .

Lors des mesures en réflexion spéculaire à l'angle variable de 0° et 90° nous avons utilisé le polariseur infrarouge KRS-5 et le microscope avec détecteur MCT (surface analysée de quelque dizaines de microns).

A.5.2. Microscopie électronique à balayage et de microanalyse X

La microscopie électronique à balayage est le premier outil d'investigation de la matière elle permet la réalisation des images à une échelle de plus en plus petite.

Notes sur le principe

Un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons. On peut ainsi comparer le MEB à un système de télévision en circuit fermé.

Les principales interactions électron-matière sont les suivantes :

- les électrons rétrodiffusés, d'énergie comparable à celle des électrons incidents - les électrons secondaires, arrachés à la matière par les électrons incidents ou rétrodiffusés, d'énergie beaucoup plus faible,

- les électrons Auger, de très faible énergie, ne pouvant être étudiés que dans des conditions d'ultra-vide - les photons visibles (cathodoluminescence) spécifiques de certains matériaux ou impuretés,

- les photons X, donnant accès à l'analyse.

Microanalyse électronique

L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 10 à 40 keV (en pratique, souvent dans un microscope électronique à balayage standard). L'impact provoque l'émission des rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. L'émission se produit dans une "poire" de dimensions de l'ordre du micromètre (voir figure 2), avec deux conséquences :

- la résolution spatiale de l'analyse est de l'ordre du μm ,
- la profondeur analysée est également de l'ordre du micron.

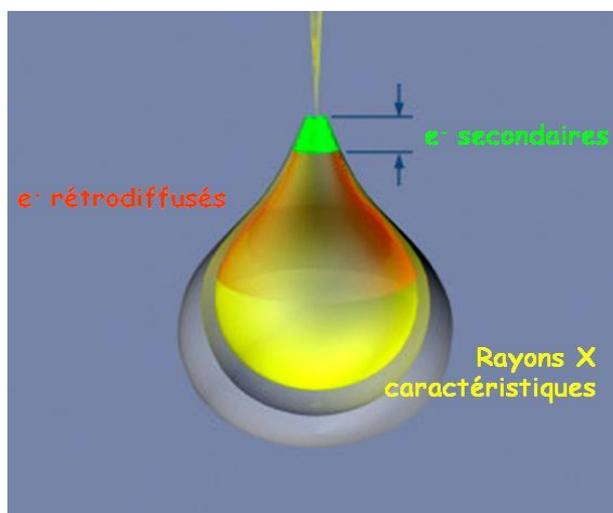


Figure 2 : Domaine d'émission des diverses interactions.

Cette méthode est appelée Energie Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX ou EDXS Spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X). A l'aide des rayonnements X il est possible de faire des dosages quantitatifs des éléments présents dans le matériau avec une sensibilité qui varie notablement selon qu'il s'agit d'analyse d'éléments légers, moyens ou lourds.

Caractéristiques technique de l'appareil utilisé et des échantillons mesurés

Les études sont réalisées à l'aide du microscope JEOL 6400F qui est équipé d'une source à l'effet de champ permettant d'obtenir un faisceau d'électrons d'une très grande finesse et d'atteindre ainsi une très grande résolution spatiale de quelques dizaines de nanomètres.

Note : l'interaction électron-matière conduit à des effets d'accumulation de charges à la surface ; ces charges sont évacuées vers la masse dans le cas d'un échantillon conducteur ; par contre dans le cas d'un isolant leur accumulation déforme le faisceau d'électrons et modifie son énergie effective : il faut donc déposer une couche-mince de métallisation à la surface (or, or-palladium, carbone).

Dans notre cas tous les échantillons sont métallisés avec du platine.

Reference: http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/Principe_MEB.html

A.5.3. Spectroscopie de diffusion Raman

Principe

Cette méthode de mesure est non-destructive elle permet de caractériser la structure moléculaire, elle est complémentaire de l'absorption infra rouge.

La méthode consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique (un faisceau laser) sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée afin d'obtenir un spectre de vibration (comme en absorption infrarouge). Le phénomène de diffusion Raman résulte de chocs inélastiques entre les photons et les charges contenues dans le matériau. L'énergie échangée au cours du processus entre photons diffusés et incidents correspond à une des énergies de vibration possible du système étudié. L'ensemble des raies observé (spectre Raman) est caractéristique de la structure électronique du matériau.

Plusieurs géométries de diffusion sont possibles. On collecte en général la lumière diffusée soit à 180°, soit à 90°. On peut également jouer sur la polarisation des faisceaux incidents et diffusés pour détecter une orientation moléculaire.

Caractéristiques techniques de l'appareil utilisé et des échantillons mesurés

Le montage de diffusion Raman utilisé est visible dispersif Jobon-Yvon T64000. Le laser utilisé couvre différentes longueurs d'onde d'excitation allant du vert-bleu au rouge. Nous avons testé diverses longueurs d'onde afin de trouver celles qui nous permettent d'obtenir un spectre sans pour autant avoir l'effet de la fluorescence, c'est la longueur d'onde d'excitation à 488 nm (résolution de 4 cm^{-1}).

A.4.4. Spectroscopie de photoélectrons émis sous rayons X (XPS)

Principe

Cette technique nous permet de caractériser la surface de nos échantillons. La profondeur d'analyse est comprise entre 2 et 10 nm. Elle permet d'identifier tous les éléments dans l'échantillon sauf H et He, de déterminer qualitativement et quantitativement les concentrations entre les différents éléments sur l'extrême surface.

Le principe de l'XPS est le suivant – on envoie des photons d'énergie 1253,6 eV (source Mg) ou de 1486,6 eV (Al) et on analyse l'énergie cinétique des électrons émis par l'échantillon. La technique nous permet de connaître les niveaux d'énergie occupés par les électrons sur les atomes constituant la matière. Une bibliothèque permet, de comparer les résultats expérimentaux et les données de la littérature (www.lasurface.com).

Caractéristiques technique de l'appareil utilisé et des échantillons mesurés

Le spectroscope électronique de surface utilisé dans cette étude est un appareil – Leybold LHS11 MCP. Il permet l'analyse d'un échantillon de grande taille environ 10 mm x 3 mm.

La source X est Al standard, Mg standard (400 000cps à 300W avec une résolution de 0,9 eV sur le pic d'argent 3d5/2), Al standard, Al mono. L'analyseur présente un rayon hémisphérique de 127 nm pour l'analyse spectroscopique. La technique permet également l'étude après décapage par des ions : Argon entre quelques volts et 5 kV.

Annexe 6 : Facteur de remplissage K
--

Le facteur de remplissage K théorique est expérimental est calculé suivant les formules mentionnées ci-dessous. Les valeurs obtenues sont sousestimées et les erreurs ne sont pas prises en compte.

$$n_{si} = \frac{m_{si}}{M_{si}} , \quad V_{si} = V_{mas} \times V_{int} \Rightarrow m_{si} = V_{mas} \times V_{int} \times d_{si}$$

$$n_{si} = \frac{m_{si}}{M_{si}} , \quad V_{poly} = V_{mas} \times V_{int} \Rightarrow m_{poly} = V_{mas} \times V_{int} \times d_{poly}$$

$$n_s = \frac{m_s}{M_s} , \quad V_s = V_{mas} \times V_{int} \Rightarrow m_s = V_{mas} \times V_{int} \times d_s$$

V_{si} , V_{poly} et V_s sont respectivement le volume du silicium, soufre et polymère,
 V_{mas} et V_{int} sont respectivement le volume massique et le volume initial de mesuré,
 n, m, M et d respectivement la quantité de matière, la masse en gramme, la masse molaire et la densité de respectivement silicium, soufre et le polymère.

Pour le calcul du facteur de remplissage K_{th} le rapport entre n de soufre et n de silicium sont considérés en utilisant la formule:

$$K_{exp} = \frac{\%n_s}{\%n_{si}}$$

et pour K_{exp} le rapport entre le nombre d'atomes de soufre et de silicium en pourcents obtenu en EDX en utilisant la formule :

$$K_{th} = \frac{\%n_s}{\%n_{si}}$$

La valeur expérimentale ensuite est comparé à la théorique, si elles sont égales nous avons 100% de remplissage.

Dans le tableau 1 sont mentionnées les valeurs théoriques du facteur de remplissage K avec chaque monomère utilisé pour chaque type de matrice poreuse de silicium.

Tableau 2 réuni les valeurs du pourcentage atomique de tous les éléments qui constituent le monomère 3TAA en profondeur de l'épaisseur (Ep.) de la couche poreuse.

Composés	Si-poreux-p 10/500 μm 80% porosité	Si-poreux-p 60/100 70% porosité	Si-poreux-n 40/85 65% porosité
3TAA	0,48	0,28	0,26
(3TAA)Bipy _x X=1	0,32	0,19	0,15
(3TAA)Bipy _x X=2	0,39	0,23	0,18
(3TAA) _x TMBipy X=1	0,29	0,17	0,14

Tableau 1 : Valeurs théoriques du facteur du remplissage K pour les composés utilisés lors du remplissage.

Elément %	Ep (μm)	Si-poreux-p- 10/500	Ep (μm)	Si-poreux-p- 60/100	Ep (μm)	Si-poreux-n- 40/85
Si	2	31.15	10	33.46	5	41.85
	4	27.36	30	33.27	20	39.02
	8	21.32	50	30.80	35	42.21
O	2	20.06	10	24.84	5	9.69
	4	17.53	30	24.33	20	6.66
	8	13.79	50	25.11	35	4.91
C	2	44.31	10	35.59	5	40.36
	4	50.32	30	35.56	20	44.84
	8	57.04	50	37.17	35	41.53
S	2	4.49	10	6.12	5	8.11
	4	4.79	30	6.83	20	9.47
	8	7.85	50	6.93	35	11.34

Tableau 2 : Pourcentage atomique des éléments constituant le 3TAA en profondeur du Si-poreux.

« ELABORATION ET CARACTERISATION DE NANOCOMPOSITES ORGANIQUES A MATRICE DE SILICIUM POREUX.

EXEMPLE DU POLY (3'- ACIDE-ACETIQUE -2,2'-5',2" TERTHIOPHENE) ET DE SES COMPLEXES »

Ce travail de thèse est réalisé en cotutelle entre l'IMN de Nantes (France) et UTCM de Sofia (Bulgarie) dans le cadre d'une bourse du Gouvernement Français. Il consiste en l'élaboration et caractérisation de nouveaux nanocomposites à base d'une matrice de silicium poreux remplie avec des polymères qui présentent des propriétés optiques non linéaires pour des applications de télécommunication, pour le traitement du signal optique en mode tout optique ultrarapide.

Après une brève bibliographie, nous présentons une première partie de nos études qui consiste en l'élaboration de la matrice en silicium poreux soit de type dopé p, soit dopé n, qui doit répondre aux besoins optiques : avoir une porosité élevée, des pores dans l'échelle « mésoporeux » (20-50nm) et une épaisseur de la couche poreuse la plus importante possible. La morphologie et les caractéristiques physico-chimiques sont déterminées par différentes techniques de caractérisation.

Une seconde partie traite des possibilités de modifier la nature chimique de la surface poreuse par oxydation et greffage d'organosilanes fluoré ou aminé, pour optimiser le remplissage de la couche poreuse.

Enfin la dernière partie présente la réalisation des nanocomposites à matrice de silicium poreux avec le poly (terthiophène-acide acétique) et ses complexes. Nous avons mis en évidence le remplissage par une nouvelle méthode - à la fusion. Une approche des mesures optiques a été menée pour montrer les propriétés optiques non linéaires de ce matériau.

« ORGANICS NANOCOMPOSITES ELABORATION WITH A POROUS SILICON MATRIX.

EXAMPLE OF THE POLY (3'- ACETIC -ACID -2,2'-5',2" TERTHIOPHENE) AND ITS COMPLEXES »

This work is realized in partnership between IMN in Nantes (France) and UCTM in Sofia (Bulgaria) financed by a French Government Scholarship. It consists in the elaboration and characterization of new nanocomposites based on a porous silicon matrix filled with polymers showing non linear optical properties used in the field of telecommunication. The tendency of communications networks is to use devices for ultrafast optical signal processing.

Following a short bibliography, we present the first section of our work, which is the elaboration of porous silicon matrix from p and n doped silicon. This matrix must have a high porous volume, mesoporous diameter (20-50 nm) of the pores and the highest thickness. The morphology and the physicochemical characterization of our matrix are determined by different methods.

In the second section we have optimized the chemical properties of the porous silicon surface by oxidation and surface modification with fluorinated and amino organosilanes to enhance the filling of the porous layer.

Finally we have obtained a nanocomposite with a porous silicon matrix and poly (terthiophene-acetic-acid) and its complexes. The filling of the porous layer is realized by a new melting-based method. Primary measurements have been carried out to demonstrate the nonlinear optical properties of these nanocomposites.

Mots clés : silicium poreux, poly (terthiophène-acide acétique), nanocomposite, greffage, Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, Microscopie Electronique à Balayage

Discipline : Chimie des matériaux

N°:

(Ne rien inscrire, attribué par la bibliothèque)