

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA**  
**RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITÉ CONSTANTINE 1**  
**FACULTÉ DES SCIENCES DE LA TECHNOLOGIE**  
*Département d'Électronique*

N° d'ordre :

Série :

**THÈSE**

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat 3<sup>ème</sup> cycle LMD  
en Électronique

**OPTION**

**Systemes, procédés et dispositifs pour l'électronique médicale**

Par

**Mme. Boutamine Meriem**

**THEME**

**ETUDE ET CARACTERISATION D'UN  
CAPTEUR CHIMIQUE A BASE DE  
COUCHES MINCES**

**Soutenue le : 25/06/2014**

**Devant le jury :**

<b>Président :</b>	<b>S. REBIAI</b>	<b>Professeur à l'Université de Constantine 1</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>A. BELLEL</b>	<b>Professeur à l'Université de Constantine 1</b>
<b>Examineurs :</b>	<b>A.TELIA</b>	<b>Professeur à l'Université de Constantine 1</b>
	<b>S.TOUMI</b>	<b>Professeur à l'Université Badji Mokhtar Annaba</b>
	<b>A.BOULOUBA</b>	<b>Professeur à l'Université de Setif 1</b>
<b>Invitée :</b>	<b>H. SAIDANI</b>	<b>Senior Lecturer and Director of studies abroad</b> <b>University of Bristol, UK</b>

# *Dédicaces*

*Je dédie cette thèse de doctorat*

*A ma très chère mère source d'amour, de ma réussite et de mon  
courage que dieu me la garde.*

*A mon cher mari pour son soutien et ces encouragements.*

*A ma grand-mère que Dieu me la garde.*

*A mes très chères frères Mouhamed Abdou et Omar.*

*A ma très chère sœur Linda.*

*A ma belle sœur Imene.*

*A mon oncle Saad Eli*

*A toute ma famille et ma belle famille.*

*A tous mes amis.*

# Remerciements

Avant tout, à **DIEU** tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné durant toutes ces années d'études afin que je puisse arriver à ce stade.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur **AZZEDINE BELLEL**, de l'Université de Constantine 1 pour m'avoir proposé le sujet à l'origine de cette thèse. Je le remercie d'avoir accepté de diriger celle-ci, ainsi que pour ses nombreux conseils et suggestions scientifiques.

Je n'oublierai pas de remercier Monsieur **SALAH SAHLI**, Professeur à l'Université de Constantine 1 pour son aide, son accueil et la confiance qu'il m'a accordé dans son laboratoire, et de m'avoir permis de poursuivre mes travaux de thèse au sein de son laboratoire Microsystèmes et Instrumentations LMI.

Mes remerciements vont également à Madame le Professeur **SAIDA REBIAI**, de l'Université de Constantine 1, pour le grand honneur qu'elle me fait en présidant le jury de cette thèse.

Je remercie également Monsieur le Professeur **AZZEDINE TELIA**, de l'Université de Constantine 1, Monsieur **SALAH TOUMI**, professeur à l'Université de Badji Mokhtar, Annaba et Monsieur le Professeur **ABDESLAM BOULOUBA**, de l'Université de Sétif 1, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie Madame **HIND SAIDANI SCOTT**, de l'Université de Bristol, pour son accueil au sein de son laboratoire, je voudrais également remercier Monsieur le Professeur **MERVYN MILES**, directeur du centre **Nanoscience and Quantum Information (NSQI)**, Université de Bristol de m'avoir permis d'utiliser les différentes techniques de caractérisations morphologiques. En

*même temps, je veux remercier **ALLY STRACHAN** et **PETER DUNTON** pour leurs conseils et leur aide dans l'utilisation de l'AFM et du SEM.*

*Je remercie chaleureusement Monsieur **SMAIL MOUISSAT** Chargé de Cours au Département d'Electronique, de l'Université de Constantine 1, pour son aide tant appréciable et bénéfique.*

*Je remercie également Mademoiselle **ZAHIRA ZIARI** Maitre de conférences au Département d'Electronique, de l'Université de Constantine 1, pour précieux conseils.*

*Mes remerciements vont aussi vers tous les membres de l'équipe "Plasma" du LMI qui m'ont beaucoup facilité le travail et qui m'ont merveilleusement accueillie parmi eux.*

*J'adresse enfin ma reconnaissance, à tous ceux qui ont de près ou de loin, contribué à l'élaboration de cette thèse.*

# Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>Références bibliographiques de l'introduction</b>	<b>5</b>
<b><u>Chapitre I</u> : Etude bibliographique</b>	
<b>I. Introduction</b>	<b>7</b>
<b>II. Les composés organiques volatils</b>	<b>8</b>
<b>II.1. Définitions hétérogènes</b>	<b>8</b>
<b>II.2. Sources des Composés organiques volatils</b>	<b>9</b>
<b>II.3. Impact des composés organiques volatils</b>	<b>10</b>
II.3.1. Effets sur la santé humaine	<b>10</b>
II.3.2. Effets sur l'environnement	<b>12</b>
<b>II.4. Principales méthodes de détection des composés organiques volatils (COV)</b>	<b>12</b>
II.4.1. Chromatographie en phase gazeuse	<b>12</b>
II.4.2. Spectrométrie de masse	<b>12</b>
II.4.3. Spectrométrie d'absorption	<b>13</b>
II.4.4. Méthodes colorimétriques	<b>13</b>
<b>III. Les capteurs chimiques</b>	<b>13</b>
<b>III.1. Définition</b>	<b>13</b>
<b>III.2. Caractéristiques d'un capteur</b>	<b>13</b>
III.2.1. Sensibilité	<b>14</b>
III.2.2. Sélectivité	<b>14</b>
III.2.3. Stabilité	<b>14</b>
III.2.4. Réversibilité	<b>14</b>
III.2.5. Reproductibilité	<b>14</b>
III.2.6. Limite de détection	<b>15</b>

III.2.7. Temps de réponse et de recouvrement	15
<b>III.3. Structure d'un capteur chimique</b>	<b>15</b>
III.3.1. La couche sensible	16
III.3.2. Les transducteurs	18
<b>III.4. Les différents types des capteurs</b>	<b>19</b>
III.4.1. Capteurs électrochimiques	19
III.4.2. Capteurs optiques	21
III.4.3. Capteurs mécaniques	23
<i>III.4.3.1. Principe de génération d'ondes élastiques</i>	23
<i>III.4.3.2. Principe de détection</i>	24
<i>III.4.3.3. Capteurs à ondes de surface SAW</i>	25
<i>III.4.3.4. Capteur a onde de volume BAW</i>	26
<i>III.4.3.5. Modèle de Sauerbrey d'un QCM oscillant</i>	29
<i>III.4.3.6. Couches sensibles et gaz</i>	31
<i>III.4.3.7. Mécanisme d'incorporation d'un gaz</i>	33
<b>Conclusion</b>	<b>34</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre I</b>	<b>35</b>
<b><u>Chapitre II</u> : Techniques Expérimentales</b>	
<b>I. Introduction</b>	<b>44</b>
<b>II. Elaboration du capteur a gaz</b>	<b>44</b>
<b>II.1. Réactifs et matériels utilisés</b>	<b>44</b>
<b>II.2. Recouvrement des électrodes du QCM par la technique PECVD</b>	<b>45</b>
II.2.1. La polymérisation par plasma	45
II.2.2. Principe de la PECVD	45
II.2.3. Dispositif expérimental de dépôt des films étudiés	46
II.2.4. Différents monomères utilisés pour le dépôt des films étudiés	48
<b>III. Système de détection de molécules organiques volatiles</b>	<b>49</b>
<b>III.1. Dispositif expérimental</b>	<b>49</b>
<b>IV. Techniques de caractérisation des couches déposées</b>	<b>50</b>
<b>IV.1. Spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier « FTIR »</b>	<b>50</b>
IV.1.1. Principe de la spectroscopie infrarouge	51

<b>IV.2. Angle de contact</b>	<b>54</b>
IV.2.1. Principe	54
<b>IV.3. Le microscope à force atomique (AFM)</b>	<b>55</b>
IV.3.1.Principe de l'AFM	57
IV.3.2. Les forces mises en jeux entre la sonde et la surface d'un échantillon	58
IV.3.3. Les différents modes utilisés	58
<b>IV.4. Le microscope électronique à balayage (MEB)</b>	<b>59</b>
IV.4.1. Principe de fonctionnement	59
<b>Conclusion</b>	<b>62</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre II</b>	<b>63</b>
<b><u>Chapitre III</u> : Résultats expérimentaux</b>	
<b>I. Introduction</b>	<b>65</b>
<b>II. Etude de l'effet du mélange monomère/ oxygène sur les caractéristiques du capteur</b>	<b>66</b>
<b>II.1.Les cinétiques des réponses des capteurs envers la présence des VOCs</b>	<b>66</b>
<b>II.2.Etude de la sélectivité et de la reproductibilité des capteurs élaborés</b>	<b>69</b>
<b>II.3.Etude du temps de réponse et de recouvrement</b>	<b>72</b>
<b>II.4. Stabilité de capteur</b>	<b>73</b>
<b>II.5. Influence de l'humidité sur la réponse des capteurs</b>	<b>74</b>
<b>II.6.Analyse structurale et morphologique des films élaborés à partir du mélange HMDSO/O2</b>	<b>75</b>
II.5.1. Variation de l'angle de contact en fonction du taux d'oxygène	76
II.5.2. Analyse Structurale	77
II.5.3. Analyse AFM	82
II.5.4. Analyse SEM	84
II.5.5. Discussions des résultats	86
<b>III. Etude de l'effet de la pression du monomère sur les caractéristiques du capteur</b>	<b>87</b>
<b>III.1. Les cinétiques des réponses des capteurs envers la présence des VOCs</b>	<b>87</b>

<b>III.2. Sélectivité et reproductibilité des capteurs élaborés</b>	<b>89</b>
<b>III.3. Etude du temps de réponse et de recouvrement</b>	<b>91</b>
<b>III.4. Stabilité des capteurs élaborés</b>	<b>92</b>
<b>III.5. Influence de l'humidité sur la réponse des capteurs</b>	<b>93</b>
<b>III.6. Analyse structurale et morphologique des films élaborés</b>	<b>95</b>
III.6.1. Variation de l'angle de contact en fonction de la pression partielle du précurseur	<b>95</b>
III.6.2. Analyse FTIR	<b>96</b>
III.6.3. Analyse AFM	<b>98</b>
III.6.4. Analyse SEM	<b>100</b>
<b>IV. Etude de l'effet de la nature du monomère sur les caractéristiques du capteur</b>	<b>102</b>
<b>IV.1. Variations de la réponse maximale en fonction de la concentration pour différents types de monomère</b>	<b>102</b>
<b>IV.2. Analyse FTIR</b>	<b>104</b>
<b>IV.3. Analyse morphologique</b>	<b>105</b>
<b>Conclusion</b>	<b>108</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre III</b>	<b>109</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>112</b>



# **INTRODUCTION GENERALE**

### Introduction générale

Les Composés organiques volatils (COV) constituent une famille de substances très vaste qui s'évaporent facilement dans des conditions normales de température et de pression et se trouvant par conséquent souvent à l'état gazeux. Ce sont, en majeure partie, des hydrocarbures, des solvants et des composés organiques divers d'origine naturelle ou humaine (industrielle ou agricole)[1-2]. L'extrême volatilité des COV leur confère l'aptitude à diffuser à distance de leur source d'émission, entraînant ainsi des impacts directs et indirects sur les écosystèmes et la santé humaine. Les impacts directs des COV sur la santé font principalement suite à leur inhalation [3]. Les COV peuvent provoquer des irritations cutanées, oculaires, respiratoires, des maux de tête, des troubles cardiaques, digestifs, rénaux, hépatiques et du système nerveux central comme des troubles de la vision et de la parole, des problèmes de concentration ou de mémoire. Certains COV ont également des propriétés cancérogènes (benzène, formaldéhyde) [4-5].

La détection ainsi que l'évaluation de l'activité d'une espèce chimique présente dans l'environnement, nécessite de disposer des moyens d'analyses très performants et souvent coûteux [6-7]. Une alternative consiste à concevoir des dispositifs possédant des caractéristiques équivalentes en termes de fiabilité, simplicité, rapidité, sélectivité ceci à moindre coût. La convergence de différentes disciplines telles que la chimie, la physique et la microélectronique, a mis en valeur un nouvel espace scientifique en plein essor ces dernières années, c'est le domaine des capteurs chimiques. C'est un champ de connaissance et d'application très vaste ouvrant de nouvelles voies dans la recherche fondamentale et appliquée. Les capteurs chimiques, issus des techniques de la microélectronique permettent d'envisager des productions massives pouvant ainsi constituer une alternative prometteuse. Les capteurs chimiques sont des dispositifs souvent simples et compacts transformant la réaction chimique en un signal électrique facilement exploitable. Ils sont en général constitués d'une couche chimiosensible et d'un transducteur transformant en signal électrique les modifications physicochimiques induites par les interactions se produisant dans la couche sensible. Parmi les types de transductions utilisés, on trouve les transducteurs électrochimiques, les

transducteurs optiques et les transducteurs mécaniques (transducteurs piézoélectrique) [8]. Un des types de transducteur mécanique largement étudié est la microbalance à quartz (Quartz Crystal Microbalance QCM), dans laquelle une augmentation de masse à l'électrode due à l'adsorption des molécules d'analyte génère un décalage de fréquence de résonance lié à la masse ajoutée par la relation bien connue de Sauerbrey [9]. Les capteurs chimiques à base de QCM peuvent mesurer une variation de masse extrêmement faible de l'ordre de quelque nanogramme et sont souvent utilisés pour la détection en ligne des COV. Ces capteurs sont relativement simples à utiliser, produisent un signal fréquentiel stable avec une bonne réjection du bruit et des interférences et un faible taux du dérive de ligne de base. Cependant, un inconvénient majeur des capteurs chimiques à base de QCM est la limitation de la sensibilité associée à la surface lisse de l'électrode qui limite le degré d'immobilisation des sites récepteurs de molécules par unité de surface. L'augmentation de la surface spécifique du capteur par l'élaboration d'une couche rugueuse déposée sur l'électrode du quartz peut alors améliorer significativement la réponse du capteur. En plus de la morphologie surfacique de l'électrode, une structure poreuse est également une voie prometteuse pour améliorer les performances du capteur. A cet effet, la surface de l'électrode du quartz est recouverte d'un matériau sensible capable d'interagir sélectivement avec l'espèce chimique cible. L'élaboration de couches sensibles est une tâche critique dans la conception des capteurs chimiques. Actuellement, une grande variété de matériaux polymères sensibles ont été employés avec succès comme couche sensible particulièrement pour la surveillance des polluants environnementaux. Parmi les différentes technologies utilisées pour la synthèse de ces matériaux spécialisés, on trouve les méthodes basées sur le sol-gel [10], spin coating [11] et le dépôt électrochimique [12], mais il y a très peu de travaux publiés dans la littérature, étudiant les propriétés des films déposés par plasma en phase vapeur (PECVD) [13], pour la détection des VOCs. Il y a un intérêt dans l'utilisation des films polymérisés par plasma en tant que couche sensible parce qu'ils peuvent être déposés sur tout type de substrat, possèdent des excellent propriétés mécanique et thermique ainsi une insolubilité dans les solvants organiques [14]. Comme dans le cas des polymères classiques, la sensibilité à la présence de molécules organiques est fortement liée à la composition chimique et aux propriétés physiques de la couche

déposée [15]. Les propriétés physico chimique des couches déposées par plasma dépendent directement de la nature du précurseur utilisé et des conditions de la décharge plasma. Parmi ces conditions on trouve la puissance de décharge et le débit du monomère [16, 17]. Les films poreux peuvent être très utiles pour le développement des capteurs à gaz et ont été un sujet de recherche pendant la dernière décennie.

Dans cette thèse, des films minces de polymère ont été déposés dans un réacteur plasma basse fréquence en partant de vapeur pure de l'Hexamethyldisiloxane (HMDSO) ou en mélange avec de l'oxygène (HMDSO/O<sub>2</sub>) sur des électrodes en or (électrodes du QCM). Parmi les nombreux paramètres, qui ont une influence sur la structure des films synthétisés par plasma, le rapport du mélange HMDSO/O<sub>2</sub> et la pression du dépôt sont fondamentaux. La sensibilité des capteurs basée sur les transducteurs QCM au gaz cible a été évaluée envers différents types de molécules organiques (polaires et non polaires), comme l'éthanol, le méthanol, le benzène et le chloroforme. Les capteurs basés sur les QCM ont montré une réponse assez rapide, une bonne réversibilité et une sensibilité linéaire. L'analyse structurale des couches sensibles a été effectuée par spectroscopie infrarouge (ATR-FTIR) et les propriétés morphologiques ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (SEM) et microscopie à force atomique (AFM). Ce travail, qui combine l'analyse ATR-FTIR, AFM et SEM, a pour objectifs l'identification des changements chimiques et morphologiques associés à l'addition de l'oxygène avec le précurseur pendant la polymérisation plasma et à l'augmentation du débit de l'HMDSO durant le dépôt. Le recouvrement de l'électrode du quartz par une couche sensible à la présence de molécules organiques (VOCs) vise à créer une surface hydrophobe pour améliorer le processus d'adsorption/désorption et obtenir la croissance d'une couche rugueuse pour augmenter la surface spécifique du capteur.

Notre thèse a été structurée en trois chapitres, chacun avec sa propre bibliographie en plus d'une conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré à la présentation de quelques notions sur les composés organiques volatils (COV), leurs familles, leurs sources et leurs impacts sur la santé et l'environnement. Ensuite nous présentons des généralités sur les

capteurs chimiques ainsi que les différentes méthodes de transduction utilisées dans la conception des capteurs chimiques, en particulier la transduction piézoélectrique basée sur la microbalance à quartz. Enfin nous présentons brièvement les différents mécanismes d'incorporation d'un gaz dans la couche sensible.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les dispositifs expérimentaux utilisés dans le cadre de ce travail de recherche. Nous décrivons les différentes étapes utilisées pour l'élaboration du capteur à gaz à base de matériaux organosiliciés. Nous présenterons ensuite le réacteur plasma utilisé pour le dépôt de couches chimio-sensibles par la technique PECVD qui a été également présentée. Nous décrivons aussi la chambre de détection des VOCs associée à la caractérisation du capteur élaboré. Enfin, nous présenterons les différentes techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation physico-chimique, structurale et morphologique des couches élaborées tel que la spectroscopie infrarouge (FTIR), la microscopie électronique à balayage (SEM) et la microscopie à force atomique (AFM).

Le troisième chapitre est consacré à l'exposition et à la discussion des résultats expérimentaux obtenus avec les différents types de capteurs élaborés à partir de monomères organosiliciés déposés en utilisant un réacteur plasma basse fréquence.

Afin d'optimiser les paramètres de la décharge plasma sur les performances du capteur élaborés, nous avons étudié trois grands effets :

- ❖ L'effet du mélange monomère /oxygène pendant la polymérisation.
- ❖ L'effet de la pression du monomère de dépôt durant la décharge plasma.
- ❖ L'effet du type du monomère de dépôt.

Pour chaque effet, une étude des caractéristiques essentielles du capteur telles que : la sensibilité, la linéarité, la réversibilité, le temps de réponse, influence de l'humidité et le vieillissement ; a été faite.

Enfin pour interpréter les interactions possibles entre les couches sensibles élaborées et les molécules cibles à détecter et pouvoir donner une explication au

comportement des différents capteurs, nous avons fait une étude physico-chimique et morphologique de ces différentes couches.

Nous terminons le manuscrit avec une conclusion générale qui fera la synthèse des principaux résultats obtenus dans le cadre de cette étude et quelques perspectives.

### Références bibliographiques de l'introduction

- [1] Directive 1999/13/CE relative à la réduction de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installation. 1999, Journal officiel des communautés Européennes. p. 001-002.
- [2] Décret 2006-623 du 29 mai 2006 relatif à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certains vernis et peintures et dans les produits de retouche de véhicules (JO n°124 du 30 mai 2006).
- [3] W. Cheng, F. Chu, T. Su, Atmospheric Environment 39, 2005, 5509–5516
- [4] J. Zhou, Y. Vous, Z. Bai, Y. HU, J. Zhang, N. Zhang, Sci.Total entourez. 409 (2011) 452.
- [5] S.C. Sofuoglu, G. Aslan, F. Inal, A. Sofuoglu, international. J. Hyg. Envir. Heal.214 (2011) 36.
- [6] H.H. Lua, Y. K. Rao, T.Z.Wu, Y.M.Tzeng, Sensors and Actuators B 137, 2009, 741– 746
- [7] M.M. Ayad, G.El-Hefnawey, N.L. Torad, Sensors and Actuators B 134, 2008, 887– 894
- [8] Nicolas Moll, Étude et réalisation d'un système immunocapteurs à ondes de Love : application à la détection de toxines, de virus ou de bactéries, thèse de doctorat, UNIVERSITÉ BORDEAUX 1, (2007)
- [9] G. Sauerbrey, Z. Phys. 155 (1959) 206.
- [10] J. Zhang, J.Hu, Z.Q. Zhu, H. Gong, S.J. O'Shea, "Quartz crystal microbalance coated with sol-gel-derived indium-tin oxide thin films as gas sensor for NO detection". Colloids and Surfaces A., Vol. 236, (2004), p. 23-30.
- [11] M. Vilaseca, C. Yagüe, J. Coronas, J. Santa maria , "Development of QCM sensors modified by AlPO<sub>4</sub>-18 films". Sensors and Actuators B., Vol. 117, (2006), p. 143–150.

- [12] Junbao Zheng, Guang Li, Xingfa Ma, Yaming Wang, Gang Wu, Yunan Cheng, "Polyaniline–TiO<sub>2</sub> nano-composite-based trimethylamine QCM sensor and its thermal behavior studies", *Sensors and Actuators B.*, Vol. 133, (2008), pp. 374–380
- [13] A. Bougharouat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Ségui, and P. Raynaud, "Plasma polymerization of TEOS for QCM-based VOC vaporsensing". *European Physical Journal - Applied Physics (EPJAP)*, Vol. 56, (2011), p. 24017.
- [14] C. Zhang, J. Wyatt, S.P. Russel, CAD. Weinkauf, *polymer* 45 (2004) 7655.
- [15] N. Guermat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, *Thin Solids Film* 517 (2009) 4455.
- [16] A. Bellel, S. Sahli, Z. Ziari, P. Raynaud, Y. Segui, D. Escaich, *Surface Coating technology*. 201 (2006) 129.
- [17] S. Zanini, C. Riccardi, M. Orlandi, E. Grimoldi, *Vaccum* 82 (2008) 290.

**CHAPITRE I**  
**ETUDE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**



## I. Introduction

L'activité de recherche dans le domaine de la détection des composés organiques volatils(COV) s'est considérablement amplifiée. Cet intérêt est dû essentiellement aux problèmes liés à la pollution et aux réglementations strictes en matière de sécurité prises par plusieurs pays dans de nombreux secteurs industriels. Les instruments classiques d'analyse pour la détection des COV sont généralement complexes, coûteux, volumineux et souvent difficiles à mettre en œuvre. De plus, les phases de préparation des échantillons, d'incubation, et d'exploitation des résultats augmentent souvent très fortement la durée totale d'analyse. Depuis des années, ces instruments font face à l'avènement des capteurs chimiques.

Les capteurs chimiques reposent, avant tout, sur un matériau sensible et sur le mécanisme de détection qui lui est associé : le changement de concentration du gaz à détecter au niveau de la couche sensible se traduit par une variation de grandeur physique transformée en signal électrique par un transducteur.

Dans ce chapitre, nous donnerons un aperçu sur les composés organiques volatils, leurs effets sur la santé humaine et sur l'environnement ainsi que les principales techniques d'analyse des composés organiques volatils. Nous décrirons ensuite les différents types de capteurs chimiques, en particulier les capteurs basés sur la microbalance à cristal de quartz en vue de l'utiliser comme capteur de molécules chimiques. Enfin nous présenterons brièvement les différents mécanismes d'incorporation d'un gaz dans la couche sensible.

## II. Les composés organiques volatils

### II.1. Définitions hétérogènes

Les Composés organiques volatils (COV) constituent une famille de substances très vaste, leur définition repose à la fois sur des critères chimiques et physiques. En effet, les COV sont tout d'abord des composés organiques, c'est-à-dire des composés contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs autres éléments tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes (fluor, chlore, brome, iode), le soufre, le phosphore, le silicium, etc.

C'est en 1807 que le suédois Jöns Berzelius appelle « composé organique », les espèces chimiques provenant d'organismes vivants pour les opposer aux minéraux. Cette séparation se basait sur la théorie du vitalisme [1] qui subit un revers en 1928 avec la synthèse fortuite de l'urée par le chimiste allemand Friedrich Wöhler, établissant ainsi le fait que des composés organiques pouvaient être obtenus à partir des composés inorganiques. De plus, ces composés organiques se caractérisent aussi par leur volatilité, c'est-à-dire qu'ils se trouvent à l'état de gaz dans les conditions normales de température et de pression.

Plusieurs définitions sont à l'heure actuelle utilisées pour définir un COV. L'hétérogénéité des définitions est liée aux différents critères employés pour déterminer la volatilité d'un élément : sa température d'ébullition et sa pression de vapeur. La définition de la directive européenne 1999/13/CE repose sur la pression de vapeur saturante. Un COV est défini comme un composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K (soit 20 °C) ou ayant une volatilité correspondante dans des conditions d'utilisation particulières [2]. Le décret de 2006 définit, quant à lui, un COV selon la température d'ébullition [3] : un COV est un composé organique dont le point d'ébullition initial, mesuré à la pression standard de 101,3 kPa, est inférieur ou égal à 250 °C. L'Organisation mondiale de la santé (OMS) définit un COV comme un composé ayant un point d'ébullition compris entre 50 et 260 °C. L'OMS a établi une classification de composés, reprise dans la norme NF ISO 16000-6:

- composé organique volatile (COV) : composé organique dont le point d'ébullition se situe entre (50 à 100 °C) et (240 à 260 °C), par exemple le benzène, dont la température d'ébullition est de 80,1 °C;
- composé organique semi-volatile (COsV) : composé organique dont le point d'ébullition se situe entre (240 à 260 °C) et (380 à 400 °C). Les phtalates avec

une température d'ébullition de 340 °C en font partie. Les COV sont des composés plus lourds, non volatils à température ambiante, mais volatils au contact d'une source chaude, comme un radiateur dans l'environnement intérieur. Ces composés vont se volatiliser au contact de cette source de chaleur et se recondenser avec les particules de l'air ambiant. Les COV comprennent la plupart des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles(PCB), la plupart des pesticides et des phtalates, etc. ;

- composé organique très volatile: composé organique dont le point d'ébullition se situe entre 0 °C et (50 à 100 °C).

Les COV se retrouvent dans différentes familles chimiques telles que les hydrocarbures (alcanes, alcènes, alcynes, hydrocarbures aromatiques), les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques, les esters, les éthers, les dérivés chlorés, nitres, amines, etc...

## **II.2. Sources des Composés organiques volatils**

L'identification et l'étude de la toxicité des COV comme polluants de l'air est importante pour comprendre les symptômes pouvant déclencher des affections dans une population. Cependant, pour compléter ces données, il semble aussi important de déterminer les sources possibles de contaminations de manière à en définir l'impact d'exposition et pouvoir agir en amont. On retrouve quelques sources d'émissions de COV dans la figure 1.1.

Les sources de COV peuvent être naturelles ; d'environ 90% des émissions totales [4,5] (émissions de terpènes et d'isoprènes par les végétaux) ou anthropiques. Ces dernières peuvent être d'origine industrielle (procédés nécessitant l'utilisation de solvant : chimie de base et chimie fine, parachimie, dégraissage des métaux, application de peinture, imprimerie, colles et adhésifs, caoutchouc ... ; ou procédés n'impliquant pas de solvant : raffinage du pétrole, utilisation de chlorofluorocarbures, production de boissons alcoolisées, ...), ou d'origine domestique (peintures, produits d'entretien, parfums, cosmétiques, journaux, tabac...) [6-7]

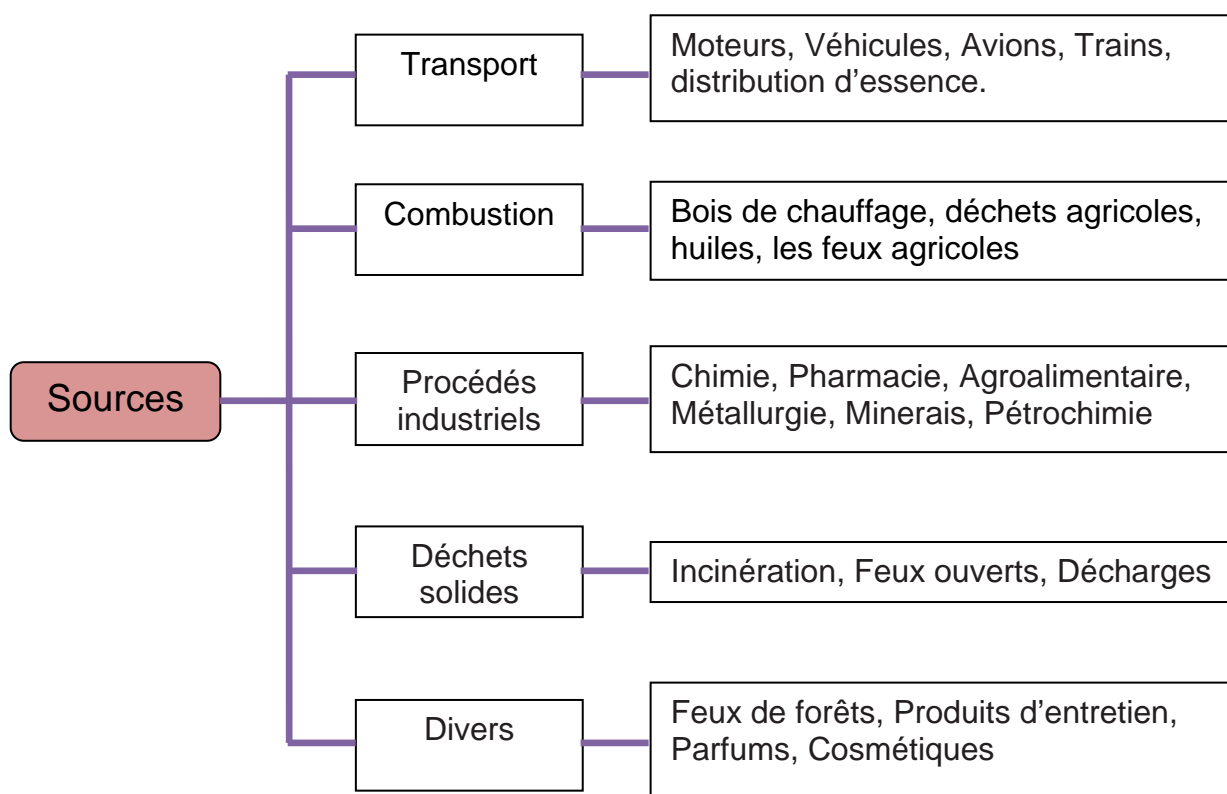


Figure 1.1. Sources d'émissions de COV

## II.3. Impact des composés organiques volatils

### II.3.1. Effets sur la santé humaine

Plusieurs COV sont classés dans la catégorie des substances cancérigènes (benzène, trichloroéthylène, ...), mutagènes (hydrocarbures insaturés) ou les deux à la fois (hydrocarbures hlogénés) [8-12] et d'autres peuvent être neurotoxiques ou tératogènes à de fortes concentrations. Le tableau 1.1 reprend ainsi les effets sur l'homme selon une exposition aigue ou chronique. Bon nombre de ces polluants sont des irritants et des allergisants [13-14]. Ainsi, dans le cas d'effets sanitaires chroniques, cela peut engendrer un véritable mal-être, des irritations (cutanée, oculaire, des organes respiratoires), des troubles cardiaques, rénaux et digestifs, des maux de tête, des troubles du système nerveux, voire une hypersensibilité aux produits chimiques [15]. Lors d'effets sanitaires aigus, les symptômes provoqués peuvent être une somnolence, des troubles de la vision et de l'équilibre, des difficultés de concentration, voire une impression d'ivresse. Si on connaît la toxicité d'une partie de ces polluants pris individuellement, il est très difficile d'en évaluer la toxicité lorsqu'ils sont en mélange et à de faibles concentrations comme on peut les

trouver le plus souvent dans l'air intérieur. L'évaluation des risques et des effets de ces mélanges complexes est dans ce cas beaucoup plus délicate, même si certains effets ont des liens évidents avec une exposition aux polluants de l'air intérieur.

**Tableau 1.1.** Effets principaux sur la santé des COV présents dans l'air

Familles chimiques	COV	Effets sanitaires dominants	
		Aigus	Chroniques
Composés aromatiques	Benzène [16]	Neurologiques et immunologiques	Leucémie
	Toluène [17]	Neurologiques	Neurologiques
	Styrène [18]	Neurologiques	Neurologiques Cancer poumons
Composés chlorés	Trichloroéthylène [19]	Neurologiques	Cancer testicules, foie, lymphatique
	Tétrachloroéthylène [20]	Rénaux	Neurologiques Cancer
Composés oxygénés	Formaldéhyde [21]	Respiratoires	Cancer Naso-pharyngé
	Acétaldéhyde [22]	Irritations Yeux, tractus respiratoires	Cancer nasal, larynx
	Acroléine [23]	Respiratoires	Non évalué
Terpènes		Neurologiques	Neurologiques

### ***II.3.2. Effets sur l'environnement***

Les COV ont une action directe sur les peuplements végétaux et sur les populations animales et des études débutent pour tenter de démontrer leur influence. Les COV sont également responsables de la destruction d'ozone stratosphérique, et sont souvent impliqués dans des problèmes d'odeurs. Dans l'atmosphère, les COV peuvent subir des transformations chimiques conduisant à la formation et à l'accumulation dans l'environnement d'autres composés nocifs [24].

Les COV sont mobilisés dans des réactions photochimiques de la basse atmosphère, participant ainsi à l'augmentation de la concentration d'ozone dans la troposphère. Ils ont ainsi un effet indirect sur la santé et également sur le climat car l'ozone troposphérique est un des principaux gaz à effet de serre [25].

### **II.4. Principales méthodes de détection des composés organiques volatils (COV)**

L'identification et la surveillance des COV sont devenues des tâches sérieuses dans beaucoup de pays du monde et sont importantes pour la lutte contre la pollution environnementale [26-27-28]. Les méthodes courantes pour analyser les VOCs sont :

#### ***II.4.1. Chromatographie en phase gazeuse***

La chromatographie en phase gazeuse permet de séparer les constituants d'un mélange gazeux quelque soit la concentration des constituants. La séparation repose sur l'entraînement différentiel des constituants présents dans une colonne constituée de deux phases : une phase stationnaire et une phase mobile [37].

#### ***II.4.2. Spectrométrie de masse***

La spectrométrie de masse est utilisée en analyse chimique en raison de ses caractéristiques : sensibilité élevée, faible limite de détection, analyses qualitative et quantitative. Une petite quantité du composé à analyser est d'abord ionisée par un bombardement d'électrons, d'ions ou de photons suivant les cas. Ces ions sont soumis, sous vide élevé, à l'action d'un champ électrique ou magnétique. La force qui s'exerce sur ces ions modifie leur trajectoire en fonction de leur rapport masse/charge. En gazométrie, la spectrométrie de masse peut être appliquée à tous les gaz sauf aux gaz réactifs et instables [38].

### ***II.4.3. Spectrométrie d'absorption***

Les techniques d'analyse basées sur l'absorption reposent sur les propriétés optiques du gaz à analyser. La relation entre l'intensité du rayonnement traversant le gaz à analyser et la concentration optique de celui-ci est décrite par la loi de Beer-Lambert. L'absorption dans l'infrarouge (IR), dans le visible ou dans l'ultraviolet (UV) est en général utilisée [39].

### ***II.4.4. Méthodes colorimétriques***

Cette méthode, déjà utilisée dans les premiers détecteurs, est basée sur la réaction chimique entre le gaz à détecter et le réactif contenu dans un tube. Le tube détecteur contient une quantité bien précise d'un ou plusieurs réactifs. Le gaz est introduit dans le tube et le réactif change de couleur. La concentration du gaz est proportionnelle à la longueur de la coloration. Les avantages de cette méthode sont sa simplicité de mise en œuvre grâce à un équipement peu encombrant et peu coûteux. Par contre, la précision de la mesure est mauvaise (l'erreur est de l'ordre de 30 %). Cependant, l'utilisation de cette méthode est assez répandue. Les applications sont la surveillance de l'air dans les postes de travail et les mesures relatives à la pollution. Cette méthode est aussi utilisée pour vérifier de façon rapide les données d'autres méthodes d'analyse.

## **III. Les capteurs chimiques**

### **III.1. Définition**

Un capteur chimique est un système qui transforme une information chimique, comme la concentration ou la composition d'un échantillon à analyser, en un signal exploitable. L'information chimique peut naître d'une réaction chimique de l'échantillon analysé ou d'une propriété physique du système étudié [26-27].

### **III.2. Caractéristiques d'un capteur**

Les qualités d'un capteur par rapport à la nature de la grandeur à mesurer et aux conditions de mesure sont appréciées en déterminant ses six principales caractéristiques : les 3 « S » : Sensibilité, Sélectivité et Stabilité mais aussi la réversibilité, la reproductibilité, la limite de détection et le temps de réponse et de recouvrement. Ce sont ces performances que nous tentons de caractériser tout au long de notre étude [29].

### **III.2.1. Sensibilité**

Ce paramètre caractérise l'aptitude du capteur à détecter la plus petite variation de la grandeur à mesurer. Il est calculé par le quotient de l'accroissement de la réponse électrique du capteur par l'accroissement de la concentration du gaz. Un capteur de gaz est dit sensible si une petite variation de concentration entraîne une importante variation du signal de sortie [27]. La définition générale de la sensibilité est donc :

$$S = \frac{\Delta R}{\Delta C} \quad \text{Equation 1.1}$$

Avec

S : la sensibilité au gaz

R : la réponse du capteur (la sortie du capteur, changement de masse ou résistance ou conductance, ...)

C : la concentration du gaz

### **III.2.2. Sélectivité**

C'est la capacité du capteur à ne mesurer qu'une seule grandeur dans le milieu où il est utilisé. Elle est définie généralement comme le rapport de la sensibilité d'un gaz sur la sensibilité d'un autre gaz pour des concentrations données ou en d'autres termes, un capteur est sélectif si sa sensibilité à un gaz est très peu affectée par la présence d'autres gaz [28].

### **III.2.3. Stabilité**

Ce paramètre est utilisé pour caractériser la dérive du signal du capteur dans le temps. Il existe un vieillissement du capteur, ce qui limite son utilisation à long terme [30-31].

### **III.2.4. Réversibilité**

Elle définit la capacité du capteur à revenir à son état initial lorsqu'on supprime l'excitation gazeuse. Dans ce cas, nous devons, dans toutes nos expériences, vérifier cette réversibilité car dans le cas contraire nous parlons d'empoisonnement du capteur.

### **III.2.5. Reproductibilité**

Ce paramètre est probablement le plus important, tant pour les capteurs physiques que chimiques. C'est l'aptitude d'un capteur à donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines lors de l'application répétée d'un même signal d'entrée.



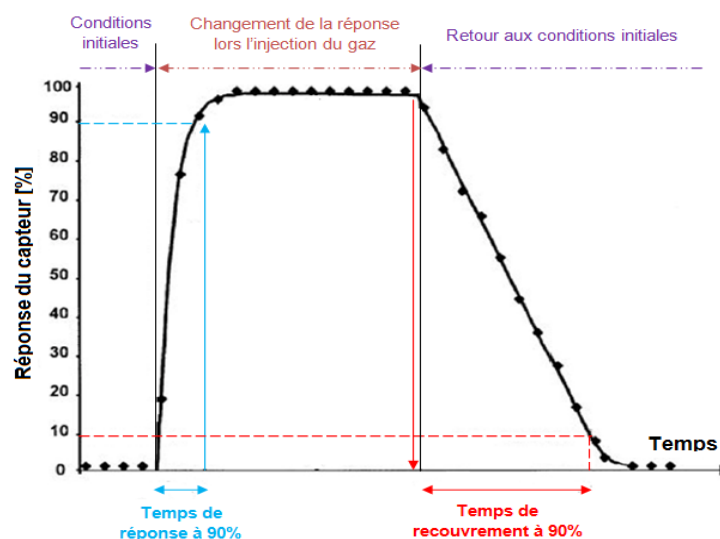
### III.2.6. Limite de détection

C'est la plus petite valeur de la grandeur à mesurer pouvant être détectée, avec une incertitude acceptable, et qui sort significativement du bruit de fond.

### III.2.7. Temps de réponse et de recouvrement

Il s'agit de quantifier le temps que met le capteur à réagir avec le gaz à détecter (temps de réponse) et le temps mis pour revenir à l'état initial une fois le gaz disparu (temps de recouvrement) (Figure 1.2) [32].

Dans le cas d'un changement du milieu ambiant, le temps de stabilisation du système sera aussi fonction du volume de l'enceinte de mesure et du débit (si mesure en flux dynamique).

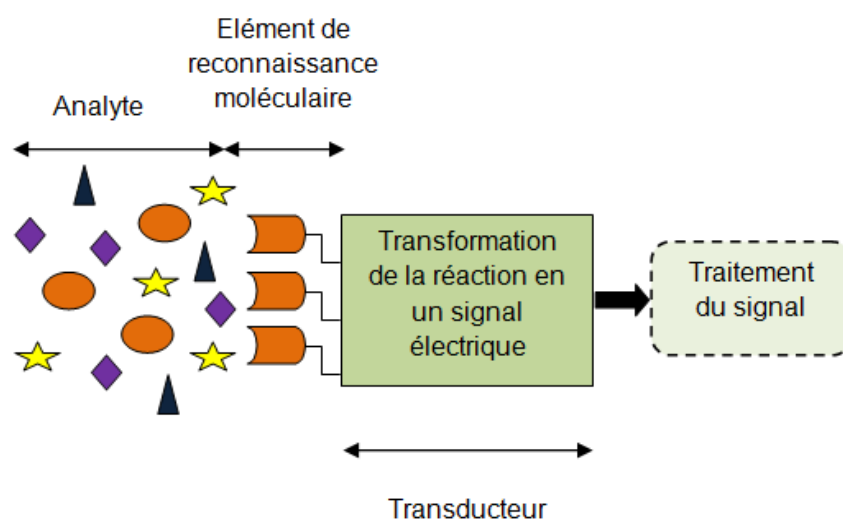


**Figure 1.2.** Temps de réponse et de recouvrement typique d'un capteur chimique [35]

### III.3. Structure d'un capteur chimique

Les capteurs chimiques sont composés de deux parties essentielles (voir figure 1.3). La première concerne la réception appelée aussi élément de reconnaissance moléculaire (couche sensible). Il s'agit de la partie qui transforme l'information chimique en une forme de signal ou d'énergie mesurable. Cette réception peut être soit physique (ce sont typiquement les capteurs basés sur les mesures d'absorbance, de l'indice de réfraction, de la modification de masse, ...), soit chimique (systèmes où il y a une réaction chimique avec l'échantillon à analyser qui donne naissance à un signal).

La deuxième partie est la transduction. C'est la partie qui concerne la transformation du signal ou de l'énergie obtenue précédemment en un signal exploitable [33]. Les différents principes de la transduction d'un capteur chimique sont très nombreux : optiques, électrochimiques, mécaniques, thermoélectriques...etc. Nous détailleront ces diverses approches dans ce qui suit.



**Figure 1.3.** Structure d'un capteur

### ***III.3.1. La couche sensible***

Le développement de nouvelles couches sensibles pour l'élaboration des capteurs chimiques a été un sujet de recherche dans plusieurs travaux menés jusqu'à présent. Le choix de la couche sensible est la base du fonctionnement de ces capteurs du fait qu'elle est choisie pour entrer en réaction spécifique avec l'analyte ; ce qui assure une bonne sensibilité et une bonne sélectivité.

Pour cela plusieurs revêtements ont été développés dans lesquels le choix du matériau utilisé comme couche sensible se fait selon le type des molécules à détecter. Parmi les matériaux utilisés nous avons des oxydes métalliques, et des polymères.

#### ***❖ Les oxydes métalliques***

Plusieurs capteurs de gaz de l'état solide basé sur les oxydes métalliques à semi-conducteurs ont été rapportés. Les oxydes métalliques tels que  $WO_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $SnO_2$  et  $ZnO$  [30-31] sont des matériaux semiconducteurs de type n utilisés en tant que couche active de capteurs. La plupart des oxydes métalliques présentent des

variations de conductivité lorsqu'ils sont soumis à un changement de l'environnement gazeux. Pour les oxydes métalliques de type n, par exemple SnO<sub>2</sub>, la conductivité augmente en présence d'un gaz réducteur alors qu'elle diminue en présence d'un gaz oxydant. Ceci résulte d'un ensemble de réactions physico-chimiques entre la couche sensible du capteur et les molécules de gaz adsorbées à sa surface. Les oxydes métalliques sont utilisés en couches minces ou épaisses qui peuvent être élaborées par des techniques de dépôt différentes [40-42] tels que la pulvérisation cathodique, spin-coating, spray ultrasonique, évaporation sous vide, dépôt chimique en phase vapeur (CVD classique) et dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). D'autre part leur faible coût de production en masse, leur possibilité de miniaturisation et leur bonne sensibilité, les capteurs de gaz à semiconducteurs font l'objet d'une attention particulière. Cependant, certains points restent problématiques (comme la sélectivité) et empêchent d'atteindre les performances souhaitées avec ces systèmes. Les capteurs à base d'oxyde métallique ont une sensibilité maximum à un gaz pour une température de fonctionnement donnée.

#### ❖ Les matériaux polymères

Les polymères sont des matériaux constitués de grandes molécules formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou de plusieurs unités de base appelées monomères. Ces derniers sont des molécules organiques dont le noyau principal est constitué d'un atome de carbone (ou de silicium dans le cas des polymères siliconés) possédant quatre électrons de valence. Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) représente le degré de polymérisation. D'une façon générale, un polymère n'est pas un corps pur, mais un mélange de macromolécules de différentes tailles et de compositions variées. Ainsi, on peut caractériser un polymère par :

- Sa composition chimique moyenne.
- Sa masse moléculaire moyenne.
- Son degré de polymérisation.
- Sa structure (amorphe ou semi-cristallin).
- Son indice de polydispersité (dispersion en masse autour de la masse moyenne).

Parmi ces différents types de polymères, on peut trouver des polymères polaires et d'autres non polaires.

Les polymères polaires

Les polymères polaires sont généralement des matériaux isolants possédant dans leurs molécules en plus du carbone et de l'hydrogène, des atomes généralement électronégatifs tels que : le fluor, le chlore, l'oxygène, l'azote. Ces matériaux possèdent contrairement aux polymères apolaires, une permittivité relative et un indice de pertes diélectriques élevé. Parmi ces polymères on peut citer :

- ✓ Le poly(chlorure de vinyle) PVC;
- ✓ Le poly(fluorure de vinylidène) PVDF;
- ✓ Le poly(méthacrylate de méthyle) PMMA;
- ✓ Les polycondensats tels que : les polyamides, les polystères.

 Les polymères apolaires

Contrairement aux polymères polaires, ces polymères présentent un indice de pertes diélectriques faibles et une permittivité relative quasi-constante dans un large domaine de température et de fréquence. Leur formule chimique ne contient que du carbone et de l'hydrogène et s'ils contiennent des atomes électronégatifs tels que le fluor, ces atomes sont placés symétriquement le long de la chaîne carbonée. Parmi ces polymères on peut citer :

- ✓ Le polyéthylène (PE) ;
- ✓ Le polypropylène (PP) ;
- ✓ Le poly (tétrafluoréthylène) (PTFE).

Les films minces élaborés à base des matériaux polymères ont plusieurs avantages tels que [36]:

- Une faible constante diélectrique ;
- Une bonne stabilité thermique ;
- Une bonne adhérence sur divers substrats ;
- Une faible absorption d'eau ;
- Une bonne polarisabilité.

L'utilisation répandue des polymères dans le développement des capteurs chimiques prennent une grande importance pour les chercheurs due à leur facilité de mise en œuvre, à leurs propriétés mécaniques, électriques et optiques intéressantes ainsi qu'à leur légèreté et leur malléabilité. De plus, ils sont souvent moins coûteux.

### **III.3.2. Les transducteurs**

Le transducteur représente l'élément physique du capteur. Il sert à exploiter la modification chimique issue d'une interaction entre un analyte et la couche sensible

du capteur pour la transformer en signal électrique. Suivant le type de la modification chimique, on choisira le type de transducteur approprié pour exploiter au mieux l'effet créé par la couche sensible en présence du gaz à détecter.

Différents systèmes de transduction, basés sur plusieurs principes, sont généralement utilisés afin de convertir la reconnaissance moléculaire en un signal électrique exploitable. Certains transducteurs peuvent être employés, pour la mesure d'enthalpie de réaction (thermistance), du changement de la masse (cristal piézoélectrique), l'épaisseur de couche (réflectométrie)...etc.

### III.4. Les différents types des capteurs

Généralement, les capteurs sont classés en fonction de leur principe de détection. Dans ce qui suit, nous donnons un aperçu du principe de détection de quelques types de capteurs [34].

#### III.4.1. Capteurs électrochimiques

Le principe de fonctionnement est basé sur les réactions d'oxydoréduction. Il est constitué d'un transducteur physique et d'un élément chimique sélectif. L'absorption de l'espèce à détecter donne lieu à une réaction électrochimique spécifique, ce qui induit une force électromotrice liée au transfert de charges entre l'espèce et la cellule. Ces capteurs sont sensibles et possèdent une bonne sélectivité [43]. Les capteurs électrochimiques sont classés en trois catégories selon leur mode de transduction : potentiométrique, conductimétrique ou ampérométrique.

##### ❖ Capteurs conductimétriques

Dans ce cas, les capteurs sont classés comme des capteurs chimiques, bien qu'ils permettent plutôt de mesurer une grandeur physique : la conductivité électrique des solutions. Cette dernière est directement liée à la présence des charges électriques mobiles, constituées par l'ensemble des ions dans la solution. La conductance d'un corps est donnée par l'équation :

$$G = g * A/l$$

Equation1.2

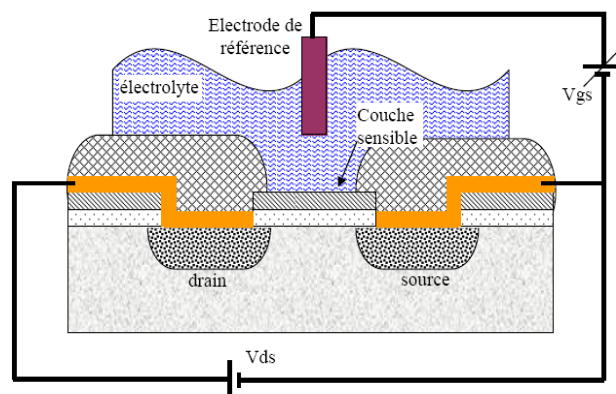
Où

- $g$  (en  $S.cm^{-1}$ ) : La constante caractéristique d'un produit connu, représente la conductance ou conductivité spécifique
- $A/l$  en (cm) : La constante géométrique de la cellule.

Le capteur est soumis à un signal électrique, généralement alternatif et de fréquence choisie pour minimiser les effets dus aux polarisations des électrodes. La mesure de la conductance d'un électrolyte s'effectue en immergeant dans la solution une cellule de mesure comprenant deux électrodes dont la surface  $A$  et la longueur  $l$  sont données. La mesure intègre tous les ions présents dans la solution, il n'y a donc pas de sélectivité [52].

#### ❖ Capteurs potentiométriques

La potentiométrie est une méthode électrochimique basée sur la mesure de la différence de potentiel entre une électrode de mesure constituée de matériaux conducteurs électroniques permettant des échanges d'électrons avec tous les couples red-ox contenus dans la solution et une électrode de référence. La détermination des potentiels des électrodes permet de mesurer directement la concentration de l'analyte à doser [50-51]. Dans ce type de système, un équilibre local est établi à la surface du capteur et conduit à la génération d'un potentiel proportionnel au logarithme de la concentration (activité) de l'échantillon selon la loi de Nernst [8]. Parmi les capteurs potentiométrique, il existe les transistors à effet de champ (ISFET : Ion Sensitive Field Effect Transistor). Les capteurs de ce type ont la structure classique d'un transistor MOS à effet de champs sauf qu'ils sont utilisés en milieu liquide ou la grille est remplacée par une membrane chimiquement sensible, en contact avec le milieu à étudier.



**Figure 1.4.** Capteur a transistor ISFET

La grille métallique est isolée de drain et de la source au moyen d'un oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) et commande le courant drain source ( $I_{ds}$ ) électro-statiquement. En gardant les polarisations drain-source  $V_{DS}$  et grille-source  $V_{GS}$  constantes, la nature

et la quantité de l'analyte adsorbé conduisent à une variation du courant drain-source IDS facilement mesurable. Ce genre de capteur se sert d'une électrode de travail ou électrode à ion sélectif ou ISE (Ion Selective Electrode) sur laquelle est fixée une couche sensible. Les ISEs ont un grand domaine d'applications (détection des cations et anions des métaux, pH, pCl, pNO<sub>3</sub>, pNH<sub>4</sub>, pF, pPO<sub>4</sub>, silice,...) dans de large gamme de concentration. Néanmoins, elles sont fragiles, relativement chères, non intégrables d'un point de vue monolithique. Elles ont enfin besoin de maintenances régulières et ont une résistance de sortie très élevée [53-54].

#### ❖ Capteurs ampérométriques

Le principe de ces capteurs repose sur la détermination de l'intensité du courant qui traverse une cellule électrochimique à un potentiel imposé. Dans un capteur ampérométrique, on procède à une électrolyse d'une espèce électroactive entre une électrode indicatrice et une électrode de référence, en fixant une surtension correspondant au palier limite de diffusion pour cette espèce. En général, ils sont caractérisés par une bonne sensibilité et rapidité. Par contre, les mesures sont sensibles à la température et possèdent une dérive temporelle. De nombreux travaux se dirigent notamment vers l'amélioration de la sélectivité qui est liée à la modification de la surface d'électrode, la miniaturisation des capteurs et leurs intégrations dans des systèmes fluidiques [48-49].

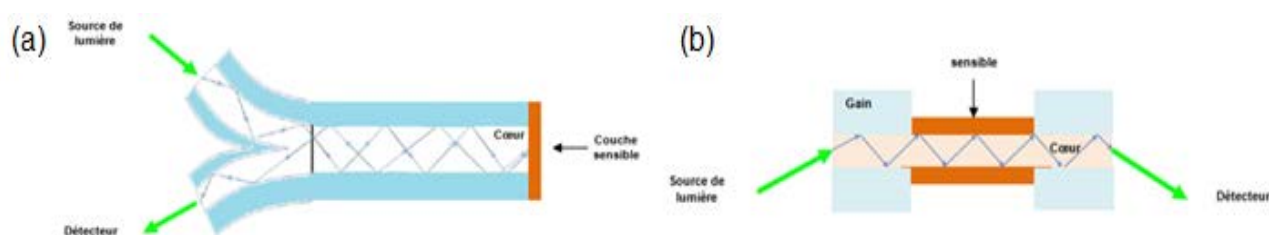
#### **III.4.2. Capteurs optiques**

Différentes méthodes de transduction optiques ont été utilisées dans les capteurs chimiques. Le principe de fonctionnement est basé sur la modification de la propagation de la lumière en présence du gaz à détecter. Ces dernières années, l'utilisation de ces capteurs est devenue très répandue grâce à leur grande capacité à sonder des surfaces et des films de façon non destructive. Ces capteurs permettent la mesure in situ et en temps réel, possèdent une bonne sensibilité et un faible temps de réponse, détection simultanée de différents analytes et une possibilité de miniaturisation.

#### ❖ Capteurs à fibre optique

Le principe de la détection par capteur à fibre optique se base sur des changements de la fréquence ou de l'intensité du rayonnement électromagnétique (par exemple le visible, l'infrarouge) pour détecter et identifier la présence de produits chimiques [44]. Nous avons deux types de capteurs : les capteurs extrinsèques et les capteurs intrinsèques. Dans les capteurs extrinsèques, l'élément sensible se trouve

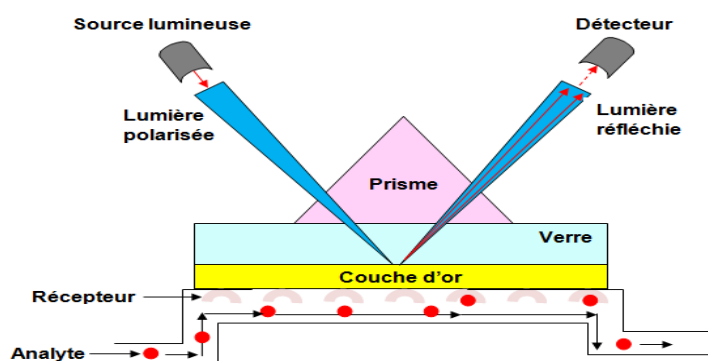
au bout de la fibre, tandis que la surface de la fibre constitue elle-même l'élément sensible dans le cas des capteurs intrinsèques (figure 1.5) [45]. La particularité de ces capteurs est qu'ils permettent de déporter la mesure dans les environnements difficiles à atteindre ou perturbés (par exemple, dans le cas de pollution radioélectrique) et cela grâce à leur faible poids, leurs petites dimensions et leur insensibilité aux interférences électromagnétiques ainsi que la possibilité d'effectuer des mesures dans les endroits difficilement accessibles, ont rapidement pris une place importante dans le rang des capteurs chimiques.



**Figure 1.5.** Capteurs à fibre optique, (a) : capteur extrinsèque, (b) : capteur intrinsèque

❖ Capteurs à Résonance à plasmon de surface (SPR)

Ce genre de capteur utilise le principe physique de la résonance de plasmon de surface dont l'élément sensible est déposé sur une surface métallique recouvrant un support solide en verre. Ce dernier est fixé à la base d'un prisme (figure 1.6).



**Figure 1.6.** Capteurs à résonance plasmonique de surface

Ce capteur permet de mesurer en temps réel, et sans marquage spécifique, les caractéristiques d'interaction entre deux molécules. Pour cela une des molécules (sonde) est immobilisée sur la surface du capteur et l'autre molécule (cible) est



injectée. Le principe de détection par SPR repose sur la quantification des changements de l'indice de réfraction près de la surface, reliés à la variation de densité à la surface du capteur, due à la formation et à la dissociation des complexes moléculaires. Lorsqu'une lumière monochromatique polarisée arrive à l'interface entre deux milieux d'indice de réfraction différents, et que cette interface est recouverte d'une fine couche métallique, l'intensité de la lumière réfléchie est nettement réduite pour un angle d'incidence particulier. Ceci provient du fait qu'une composante électromagnétique de la lumière, l'onde évanescente, se propage perpendiculairement à l'interface. L'angle de résonance varie notamment en fonction de l'indice de réfraction, donc en fonction de la masse des molécules situées au voisinage de la surface. Par conséquent, un suivi de l'angle SPR en fonction du temps permet de suivre en temps réel l'association et la dissociation entre la sonde fixée sur la surface métallique et la cible. Le signal obtenu est un sensorgramme. Il permet de donner des informations sur la cinétique des interactions, l'épaisseur et la masse de la couche déposée sur la surface donc sur le nombre de molécules fixées [46-47].

### ***III.4.3. Capteurs mécaniques***

Au cours de ces dernières années les transducteurs mécaniques sont devenus de plus en plus populaires. Différents types de ces transducteurs ont été utilisés en tant que systèmes de détection dans les capteurs chimiques, leur principe repose sur le phénomène piézoélectrique. Ce phénomène intervient du fait de l'apparition d'un potentiel électrique à la surface d'un cristal si celui-ci subit la moindre déformation mécanique. De même, ce cristal placé dans un champ électrique oscillant, acquiert une fréquence de vibration identique, une onde mécanique est générée [84]. On distingue deux types d'ondes :

- Les ondes élastiques de volume BAW (Bulk Acoustic Wave)
- Les ondes élastiques de surface SAW (Surface Acoustic Wave)

#### ***III.4.3.1. Principe de génération d'ondes élastiques [85]***

Une différence importante entre les deux types d'ondes citées précédemment est le système d'excitation des ondes. En ce qui concerne les ondes élastiques de surface, le système de génération de l'onde se fait au moyen de deux électrodes parallèles déposées à la surface du substrat piézoélectrique. Pour obtenir un effet cumulatif, on utilise un ensemble d'électrodes interdigitées (IdTs) qui constitue le

transducteur. Lorsqu'on applique une tension alternative au niveau du transducteur d'entrée, on induit une alternance de compressions et d'expansions se propageant le long du substrat. Grâce à la réciprocité du phénomène piézoélectrique, on peut récupérer le signal propagé sous forme électrique à l'aide d'un autre transducteur interdigité du même type. Le signal ainsi reçu est retardé et atténué par rapport au signal émis. C'est pourquoi on qualifie l'ensemble du système de génération-réception de ligne à retard. La distance constituée de deux largeurs de doigt et de deux fois la distance entre deux doigts est la longueur d'onde du dispositif. Elle est déterminée de façon à obtenir un phénomène cumulatif d'ondes constructives à une fréquence donnée, la fréquence de synchronisme  $f_0$ . Cette fréquence est alors déterminée par :

$$f_0 = \frac{\nu}{\lambda} \quad \text{Equation 1.3}$$

Avec

- $f_0$  : La fréquence de synchronisme du dispositif
- $\nu$  : La vitesse de propagation de l'onde
- $\lambda$  : La longueur d'onde.

En ce qui concerne les ondes de volume, cette excitation peut se faire à l'aide d'un dispositif constitué de deux électrodes réalisées en métallisant les deux faces d'une lame piézoélectrique. En appliquant un champ électrique alternatif sur les électrodes, on génère une onde de volume dont la fréquence de vibration du dispositif dépend du matériau, de sa coupe cristallographique et de ses dimensions. On retrouve la même formule citée précédemment (Equation 1.3).

#### III.4.3.2. Principe de détection [85]

La propagation d'une onde élastique dans un matériau piézoélectrique dépend de la coupe cristallographique du cristal, les caractéristiques du milieu et la direction de propagation. Un changement de ces paramètres perturbe la vitesse de propagation et l'amplitude de l'onde. La masse volumique, l'élasticité, la viscosité ou l'épaisseur de la couche de détection ainsi que d'autres paramètres extérieurs influent sur la propagation de l'onde.

Dans les capteurs mécaniques, les caractéristiques de propagation de l'onde sont fortement liées à la masse volumique des couches sensibles déposées sur le substrat piézoélectrique. L'ajout d'une masse perturbe le chemin de propagation de

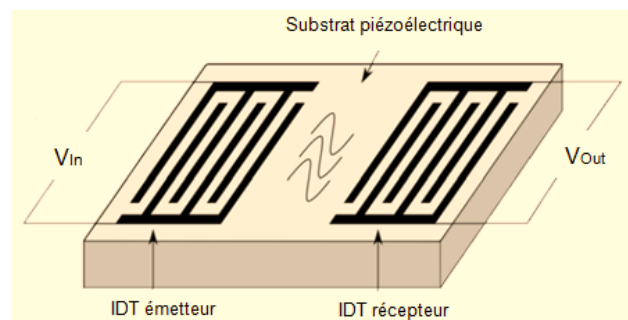
l'onde, sa vitesse de phase sera modifiée et par conséquent sa fréquence dû aux molécules chimiques à détecter.

En mesurant ces variations de fréquence nous pouvons détecter des espèces chimiques spécifiques et remonter à leur concentration. Plus la concentration en espèces chimiques sera importante, plus la perturbation le sera également et par conséquent plus les effets en seront visibles sur la mesure de fréquence. Ceci bien entendu jusqu'à une valeur limite qui provoque la saturation.

Après avoir établi le principe de détection d'espèces chimiques à partir d'un capteur à ondes élastiques, Dans ce qui suit, nous retraçons l'historique des capteurs à ondes élastiques les plus couramment utilisés.

#### III.4.3.3. Capteurs à ondes de surface SAW [81]

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, la différence est dans la manière de génération de l'onde élastique dans le substrat piézoélectrique. Les dispositifs à ondes de surface utilisent des transducteurs interdigités déposés sur un matériau piézoélectriques (Figure1.7). L'onde ainsi générée se propage en surface du substrat, son énergie est confinée sur une épaisseur équivalente à environ une longueur d'onde sous la surface. Cette onde découverte par Lord Rayleigh en 1887 a pris son nom. Les dispositifs SAW fonctionnent à des fréquences beaucoup plus élevées que les dispositifs BAW (des centaines de megahertz). Les variations de fréquence obtenues sont également plus élevées et la sensibilité est beaucoup bien meilleure. Les dispositifs à ondes de surfacesont étudiés et appliqués dans différents travaux de recherche comme capteurs à ondes élastiques grace a la simplicité d'utilisation ainsi que leur bonne stabilité. On trouvera une bibliographie donnant des exemples d'applications dans l'étude de R.D.S. Yadava et al. [77], J.G. Kim et al. [78], Harpreet Singhet al. [79] et J. Reibel et al. [80], concernant les capteurs de gaz à ondes élastiques.



**Figure 1.7.** Capteur à ondes acoustiques de surface

Cependant, leur limitation vient de la difficulté d'utiliser de tels dispositifs pour des détections en milieu liquide. En effet, l'onde de Rayleigh est une onde dont la polarisation elliptique comporte une composante transverse verticale. La présence d'un liquide adjacent provoque le rayonnement de la composante verticale de l'onde et donc une perte du signal. Cela nécessite de rechercher d'autres types d'ondes susceptibles d'être utilisées en milieu liquide.

#### III.4.3.4. Capteur à onde de volume BAW (microbalance à quartz)[83]

Le premier type d'onde utilisé dans la réalisation de capteurs à ondes élastiques est l'onde de volume. L'idée de ce capteur a été initiée par Sauerbrey en 1959 [82]. Cela consiste à faire vibrer une lame de quartz par l'application d'un potentiel électrique alternatif sur les électrodes placées sur les deux faces de la lame (Figure 1.9). L'application d'une tension sinusoïdale à un tel dispositif provoque une vibration selon un mode transversal. Une résonance apparaît à une fréquence dépendant de la nature, de la coupe cristallographique et des dimensions du matériau piézoélectrique, des paramètres de la couche sensible, ainsi que de paramètres extérieurs tels que la température. La résonance électrique d'un résonateur à quartz est une conséquence de la résonance mécanique du disque. L'application d'une différence de potentiel entre les électrodes crée un champ électrique dans le quartz, d'où déplacement mécanique. Si le signal d'excitation est généré par un potentiel alternatif, il se produit la propagation d'une onde acoustique dans le matériau. Les conditions aux limites et l'épaisseur  $h$  du disque de quartz ainsi que la célérité  $c = 3340 \text{ m.s}^{-1}$  d'une onde transverse lente dans le quartz définissent les modes de résonance qui sont observés pour des multiples impaires  $2n+1$  de la fréquence du mode fondamental à  $f_{2n+1} = (2n+1)c/2h$ . Ainsi, pour obtenir une fréquence de résonance du mode fondamental de l'ordre de quelques mégahertz, le disque de quartz est poli à une épaisseur de quelques centaines de micromètres. Cet ordre de grandeur de l'épaisseur assure un bon compromis entre la solidité mécanique du résonateur et l'intensité du champ électrique dans le matériau [83-85]. L'intérêt du résonateur à quartz peut se comprendre en termes de facteur de qualité. Nous utilisons ici la définition du facteur de qualité  $Q$  comme étant le rapport de l'énergie emmagasinée dans le résonateur sur l'énergie dissipée par période. Le pendule d'une horloge mécanique ou un circuit RLC résonnant ont un faible facteur de qualité à cause de la forte dissipation à chaque oscillation (frottements

mécaniques et de l'air pour un pendule mécanique, résistance élevée des composants dans un circuit RLC) pour atteindre un Q de l'ordre de quelques dizaines à quelques milliers. Un résonateur à quartz a quant à lui couramment un Q de l'ordre du million dans l'air. Cette valeur élevée du facteur de qualité du résonateur à quartz se voit mieux en analysant le circuit électrique équivalent (figure 1.8) formé par deux branches parallèles : une branche de nature électrique composée d'une unique capacité (dû aux deux électrodes séparées par le diélectrique qu'est le quartz) et une branche de nature mécanique comprenant un circuit RLC série (L modélisant l'inertie ou masse du résonateur, C la raideur du ressort équivalent et R la dissipation). Les valeurs numériques font apparaître le facteur de qualité élevé du résonateur à quartz : alors que la fréquence de résonance  $f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$  est typiquement de l'ordre de quelques mégahertz avec L de l'ordre du milli henry et C de l'ordre du femto farad, la résistance n'est que de quelques ohms à quelques dizaines d'ohms lorsque le résonateur est placé dans l'air et donne  $Q = \frac{1}{R}\sqrt{\frac{L}{C}}$  ce qui justifie l'utilisation du résonateur à quartz comme filtre de bande passante très étroite. Un tel résultat ne peut pas être atteint avec des composants électroniques discrets dans un volume aussi réduit.

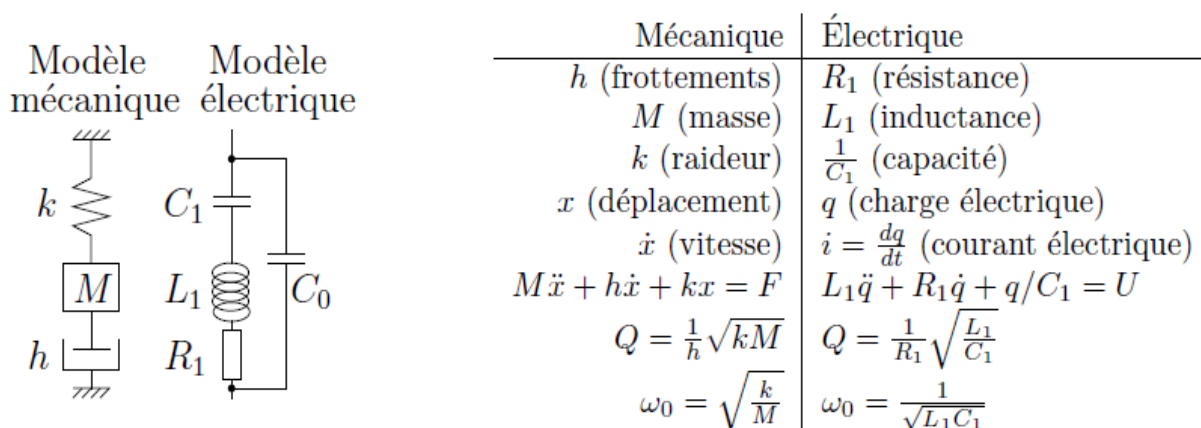
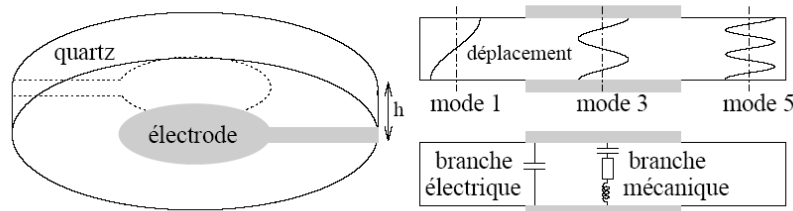


Figure 1.8. Circuit électrique équivalent d'une microbalance à quartz

Dans le tableau ci-dessus présentant l'analogie mécanique-électrique utilisés dans les modèles équivalents, Q désigne le facteur de qualité du résonateur et  $\omega_0$  sa pulsation de résonance.



**Figure 1.9.** Résonateur QCM (Quartz Crystal Microbalance) à ondes de volume (BAW)

Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'effet de masse consiste en une perturbation des propriétés de l'onde par un ajout de masse en surface du dispositif, on conçoit donc que plus l'énergie de l'onde est proche de la surface, plus la perturbation sera importante. Or, dans le cas des dispositifs à ondes de volume, l'onde et son énergie sont réparties dans tout le volume du cristal : plus l'épaisseur du cristal est faible, plus l'énergie proche de la surface est importante, et la sensibilité en est améliorée.

Sauerbrey a quantifié l'effet de masse sur la fréquence de résonance et a établi une équation qui décrit ce phénomène. Donnée par :

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2 \Delta m}{A \sqrt{\mu_q \rho_q}} = \frac{-2f_0^2 \Delta m s}{\rho_q V_q} \quad \text{Equation 1.4}$$

Ou

- $\Delta f$  : Changement de fréquence en Hz.
- $\Delta m$  : Changement de masse par unité de surface en g/cm<sup>2</sup>.
- $f_0$  : La fréquence fondamentale de résonance du quartz en Hz.
- A : Surface active piézoélectrique.
- $\rho_q$  : La densité du quartz.
- $\mu_q$  : Module de cisaillement du quartz.

- $v_q = \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}}$  : La vitesse de phase de l'onde de volume transverse du quartz
- $\Delta m_s = \frac{\Delta m}{A}$  : La variation de masse surfacique.

La sensibilité gravimétrique, nous permettant de déterminer par l'expérience la sensibilité d'un capteur à base d'ondes élastiques en déposant à la surface de ce dernier une masse connue et en mesurant le décalage en fréquence est définie par :

$$S = \frac{\Delta f}{f_0} * \frac{A}{\Delta m} \quad \text{Equation 1.5}$$

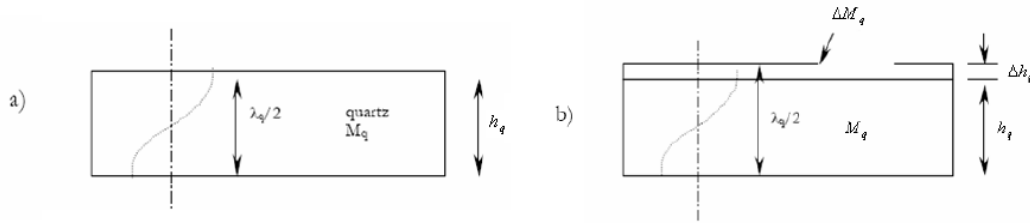
Une fois la sensibilité connue, nous pouvons connaître la masse adsorbée à la surface de notre dispositif par la mesure du décalage en fréquence.

Les microbalances à quartz présentent des avantages intéressants en termes de robustesse, de stabilité, et de simplicité de réalisation et d'utilisation. Depuis leur mise au point, plusieurs études ont été consacrées à son utilisation dans des domaines très variés. Citons par exemple l'environnement (la détection des hydrocarbures, des polluants,...) [88-90], la biologie (la réalisation d'immuno capteurs [71-72], la suivi de l'hybridation d'ADN [73], l'adsorption de protéines [74], l'adhésion de cellules [75] et la médecine [76].

Il y a une vingtaine d'années que Nomura et Hattori [87] ont découvert que le quartz pouvait aussi être mis en oscillation dans un liquide de manière stable. Au titre d'exemple, l'application des QCMs en milieu liquide pour le suivi des réactions biochimiques [86] et l'utilisation des QCMs pour la détermination de la viscosité d'un matériau.

#### III.4.3.5. Modèle de Sauerbrey d'un QCM oscillant

La variation légère de masse d'une des électrodes induit une légère baisse de fréquence de résonance du quartz. Cet effet a été modélisé par Sauerbrey en 1959 [82] pour aboutir à une équation qui porte désormais son nom. Elle lie la variation de masse  $\Delta M$  sur les électrodes avec la variation  $\Delta f$  de fréquence de résonance. Dans ce travail, Sauerbrey a fait l'hypothèse que pour les petits changements massifs, la masse ajoutée pourrait être traitée dans la même manière comme une masse supplémentaire du quartz [83].



**Figure 1.10.** Modèle de Sauerbrey d'un QCM oscillant (a) : avant l'addition de masse et (b) : après l'addition de masse

La figure (1.10) représente un QCM oscillant à l'état vierge avec une masse  $M_q$  et d'épaisseur  $h$ . La fréquence de résonance  $f_q$  de ce QCM est alors simplement :

$$f_q = \frac{V_q}{\lambda_q} = \frac{V_q}{2h} \tag{Equation 1.6}$$

Où

- $\lambda_q$  : La longueur d'onde acoustique de propagation qui est deux fois l'épaisseur du QCM (La condition de résonance vérifiant qu'une demi-longueur d'onde est confinée dans l'épaisseur du résonateur).
- $V_q$  : La vitesse de propagation de l'onde acoustique.

L'ajout d'une masse supplémentaire sur la surface de la QCM va créer une augmentation dans l'épaisseur  $\Delta h$ , ce qui engendre un changement dans la fréquence de résonance du QCM  $\Delta f_q$ . Donc une augmentation de l'épaisseur et la masse induit une diminution dans la fréquence conformément aux équations (1.7) et (1.8).

$$\frac{\Delta f_q}{f_q} = -\frac{\Delta h_q}{h_q} \tag{Equation 1.7}$$

$$\frac{\Delta f_q}{f_q} = -\frac{\Delta M_q}{M_q} \tag{Equation 1.8}$$

En combinant les équations (1.6) et (1.8) en obtiens l'équation (1.9)

$$\Delta f = \frac{-2f_q^2 \Delta M_q}{A\rho_q v_q} = -C_f \Delta M_q \tag{Equation 1.9}$$



Où

- $A$  : L'aire de la surface sensible du QCM [ $\text{cm}^2$ ]
- $\rho_q$  : la masse volumique de quartz [ $2.648 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]
- $V_q$  : la vitesse de propagation de l'onde acoustique ( $3.336 \cdot 10^5 \text{ cm s}^{-1}$ )

Pour un quartz de fréquence de résonance de 5MHz la constante d'étalonnage est  $C_f = 56,5 \text{ MHz}$

#### III.4.3.6. Couches sensibles et gaz

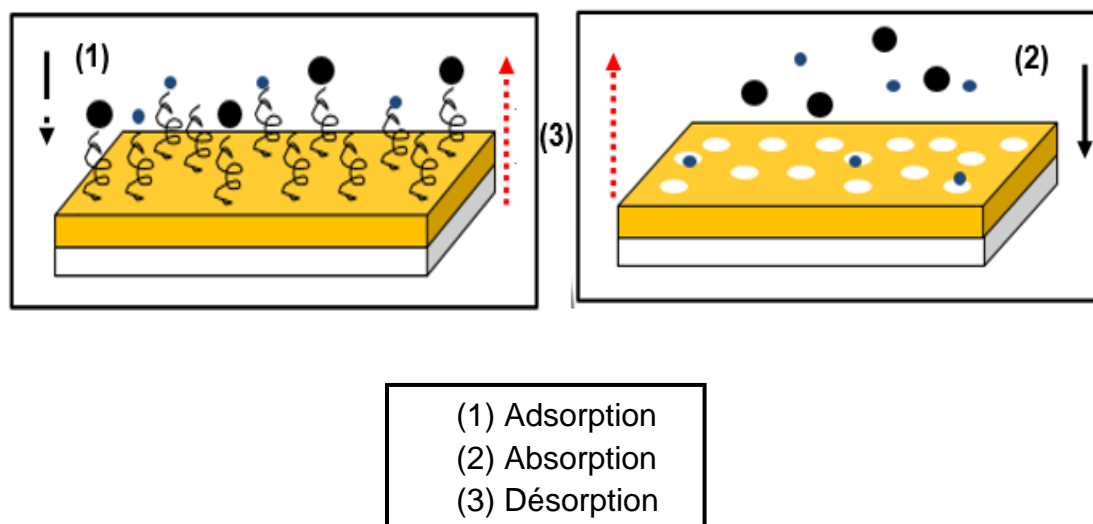
Au cours de notre étude sur les microbalances, nous nous sommes intéressés aux couches sensibles utilisées et aux gaz analysées. Le tableau 1.2 récapitule les différents résultats. Il apparaît que la gamme de gaz testés est vaste mais que les couches sensibles se regroupent essentiellement en deux catégories : les oxydes métalliques et les polymères. Dans le cas des oxydes métalliques, ce sont essentiellement des modifications de conductivité qui interviennent lors du contact avec les gaz. On aura ainsi une augmentation de la conductivité en présence de gaz réducteurs et une diminution avec des gaz oxydants. En ce qui concerne les polymères, le phénomène mis en jeu lors de l'analyse sous gaz est principalement un effet de masse dû à l'adsorption et la diffusion des molécules dans la couche.

**Tableau 1.2** .Couches sensibles utilisées et gaz analysées

	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Acétone	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	chloroforme	benzène	trichloroethylene	Toluene	p-xylene	butanol
TiO <sub>x</sub>	55									
Polypyrrole		56								
poly (acrylicacid) (PAA)		57								
2,2_-bithiophene			58							
P3HT									59	
MIP-PMMA								60	60	
2C12N+C2OH							61			
PANI				67	62					
P(HEMA-co-MA										63
P(VBC-co-MMA)									64	
SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65									
ZnO	66									

### III.4.3.7. Mécanisme d'incorporation d'un gaz

Dans cette partie, nous allons définir les processus d'adsorption, d'absorption et de désorption. La figure 1.11 représente les différents mécanismes d'incorporation d'un gaz ou d'une vapeur dans un solide.



**Figure 1.11.** Mécanisme d'incorporation d'un gaz

On parle d'adsorption lorsque les molécules provenant d'une phase gazeuse ou d'une solution forment une couche condensée sur une surface liquide ou solide. Dans le cas plus particulier des interactions gaz surface, lorsqu'un gaz entre en équilibre avec une surface solide ou liquide, la concentration des molécules du gaz est plus importante à la proximité de la surface que dans le reste du volume occupé par le gaz, indépendamment de la nature de la surface (porosité et surface spécifique) ou du gaz. Les molécules de gaz se lient avec la surface, elles sont alors adsorbées [69]. Par contre lorsque les molécules du gaz pénètrent à l'intérieur de la structure absorbante par un phénomène de diffusion. Les molécules sont alors absorbées. Les phénomènes d'absorption et d'adsorption sont différents ; dans le procédé d'absorption, lorsque la masse de l'absorbant est doublée, deux fois plus de gaz peut être absorbé mais dans le cas de l'adsorption, la quantité de gaz absorbé dépend de l'aire totale du solide considéré et non de son volume ni de sa masse. Le phénomène d'adsorption peut être classé selon son énergie en :

a. *Adsorption physique (Physisorption)*

Ce type d'adsorption est dû à l'interaction faible, de type Van der Waals, entre les espèces adsorbées et la surface du matériau. Comme son nom l'indique, c'est un phénomène purement physique et réversible, qui n'implique aucune énergie d'activation. En général la chaleur d'adsorption physique ne dépasse pas 50 kJ/mol, ce qui est comparable à la condensation d'un gaz. Lors du processus d'adsorption physique, plusieurs couches d'atomes peuvent être adsorbées à la surface du matériau [69-70-43].

b. *Adsorption chimique (Chimisorption)*

On parle d'adsorption chimique ou chimisorption lorsque l'adsorption met en jeu des énergies de liaison importantes, généralement supérieure à 40 kJ/mol par rapport à quelque kilojoule par mole pour la physisorption. L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) [68]. Pour la désorption les molécules du gaz quittent la surface ou la couche dans laquelle elles avaient diffusé. Pour une molécule physisorbée, une faible énergie suffit à sa désorption. On dit que la physisorption est parfaitement réversible car la molécule peut très facilement briser sa liaison avec la surface. Une molécule chimisorbée, fortement liée à la surface, va nécessiter une énergie importante pour se libérer. Suivant la température de fonctionnement du système, la chimisorption de certaines molécules peut être irréversible car l'énergie de désorption ne peut pas être atteinte : c'est l'empoisonnement de surface [68-70].

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné des généralités sur les composés organiques volatils, leurs impacts ainsi que les principales techniques d'analyse des composés organiques volatils. Nous avons également décrit le principe de fonctionnement d'un capteur chimique et les principaux transducteurs utilisés pour leur mise en œuvre. Un état de l'art des capteurs à ondes élastiques a été établi en commençant par les dispositifs à ondes de

surface pour en finir avec la microbalance à quartz développée par Sauerbrey en 1959. Ceci nous a permis de mettre en évidence la place des dispositifs à ondes de volume, auxquels nous nous intéressons. Enfin nous avons présenté brièvement les différentes couches sensibles déposées sur une microbalance à quartz envisagées pour la détection des composés organiques volatils ainsi que le mécanisme d'incorporation du gaz dans ces couches.

### Références bibliographiques du chapitre I

- [1] C. Dassonville, C. Demattei, B. Detaint, S. Barral, V. Bex-Capelle, I. Momas, Assessment and predictors determination of indoor air borne fungal concentrations in Paris newborn babies' homes, *Environment Research*, 108 (1), 2008, 80–85.
- [2] Directive 1999/13/CE relative à la réduction de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installation, *Journal officiel des communautés Européennes*, 001-002, 1999
- [3] Décret 2006-623 du 29 mai 2006 relatif à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certains vernis et peintures et dans les produits de retouche de véhicules, *JO n°124 du 30 mai 2006*.
- [4] A. Rouviere, Impact des combustions du bois de chauffage sur les atmosphères extérieures et intérieures étude de la dégradation d'un traceur spécifique en enceinte de simulation : le créosole', thèse de doctorat, université Joseph Fourier, Grenoble, 2006.
- [5] S. Moukhtar, Impact des émissions naturelles sur les épisodes de pollution photochimique. Application a la région du fosse rhéna", thèse de doctorat, institut national polytechnique, Toulouse, n° d'ordre 2198, (2005).
- [6] Y. M. Kim, S. Harrad, R. M. Harrison, Concentrations and sources of VOCs in urban domestic and public microenvironments, *Environment Science and Technology*, 35, 2001, 997-1004.
- [7] F. I. Khan A. K. Ghoshal, Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13, 2000, 527-545.

- [8] OMS (2010). WHO guidelines for indoor air quality: Selected pollutants. Copenhagen, WHO Regional Office for Europe, 454 (disponible sur [www.euro.who.int](http://www.euro.who.int) le 07/11/2011).
- [9] J. H. Ware, J. D. Spengler, L. M. Neas, J. M. Samet, G. R. Wagner, D. Coultas, H. Ozkaynak, M. Schwab, Respiratory and irritant health effects of ambient volatile organic compounds, the Kanawha County Health Study. *American Journal of Epidemiology*, 137(12) 1993, 1287-1301.
- [10] A. Viala, A. Botta C. Bismuth, Toxicologie, Tec & Doc Lavoisier et Editions Medicales Internationales, 2eme edition, 2005.
- [11] INRS, Les hydrocarbures aromatiques, in Fiche solvants, 2004, Paris, p. 6.
- [12] INRS, Les hydrocarbures halogenes, in Fiche solvant, 2004, Paris. p. 8.
- [13] A. Farrow et al, Symptoms of mothers and infants related to total volatile organic compounds in house hold products, *Archives of Environmental Health*, 58(10), 2003, 633-641.
- [14] A. Rouviere, Impact des combustions du bois de chauffage sur les atmosphères extérieures et intérieures étude de la dégradation d'un traceur spécifique en enceinte de simulation : le créosol", Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, (2006).
- [15] A. R. Schnatter, K. Rosamilia, N. C. Wojcik, Review of the literature on benzene exposure and leukemia subtypes, *Chemico-Biological Interactions*, 53-154, 2005, 9-21.
- [16] INRS, Benzene, in Fiche toxicologique, 2007, Paris, 12.
- [17] INRS, Toluene, in Fiche toxicologique. 2008: Paris. p. 10.
- [18] INRS, Styrene, in Fiche toxicologique. 2006: Paris. p. 12.
- [19] INRS, Trichloroethylene, in Fiche toxicologique. 2008: Paris. p. 12.
- [20] INRS, Tetrachloroethylene, in Fiche toxicologique. 2004: Paris. p. 8.
- [21] INRS, Aldehyde formique et solutions aqueuses, in Fiche toxicologique. 2008: Paris. p. 10.
- [22] INRS, Aldehydeacetique, in Fiche toxicologique. 2004: Paris. p. 6.
- [23] INRS, Acroleine, in Fiche toxicologique. 1999: Paris. p. 6.7
- [24] Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME), Les impacts des COV', 2005.

- [25] Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME), Schéma de maîtrise des émissions de composés organiques volatils, édition 2005, 3-14.
- [26] H. H. Lua, Y. K. Rao, T. Z. Wu, Y. M. Tzeng, *Sensors and Actuators B* 137, 2009, 741– 746.
- [27] M. M. Ayad, G. El-Hefnawey, N. L. Torad, *Sensors and Actuators B* 134, 2008, 887– 894.
- [28] K. Duarte, C. I. L. Justino, A. C. Freitas, A. C. Duarte, T. A. P. Rocha-Santos, Direct-reading methods for analysis of volatile organic compounds and nano particles in workplace air, *Trends in Analytical Chemistry* 53, 2014, 21–32.
- [21] S. Storri, T. Santoni, M. Minunni and M. Mascini, S. Storri, Surface modifications for the development of piezoimmunosensors, *Biosensors and Bioelectronics*, 13, 1998, 347-357.
- [22] F. Patolsky, A. Lichtenstein, I. Willner, Amplified microgravimetric quartz-crystal-microbalance assay of DNA using oligonucleotide-functionalized liposomes or biotinylated liposomes, *Journal of American Chemistry Society* 122, 2000, 418.
- [23] A. Gole, P. Chaudhari, J. Kaur, M. Sastry, Rotein-friendly Intercalation of Cytochrome c and Hemoglobin into Thermally Evaporated Anionic and Cationic Lipid Films: A New Approach Based on Diffusion from Solution, *Langmuir*, 17, 2001, 5646.
- [24] T. Zhou, K. A. Marx, A. Warren, H. Schulze, S. J. Brauhut, The Quartz Crystal Microbalance as a Continuous Monitoring Tool for the Study of Endothelial Cell Surface Attachment and Growth *Biotechnology, Progress*, 16, 2000, 268.
- [25] S.A. Bassam, A.S. Ahmad, A piezoelectric immunosensor for the detection of cocaine, *Microchemical Journal*, 54, 1996, 1747–1749.
- [26] G. Asch, *Les capteurs en instrumentation industrielle*, Edition: 4, Dunod, 1993.
- [27] kieu An Ngo, *Etude d'un système multicapteur pour la détection sélective des gaz*, Thèse de doctorat, université de droit, d'économie et des sciences – Aix Marseille III, 2006.

- [28] B. Riviere, Optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisation de capteurs de gaz en couche épaisse étude de la compatibilité avec la technologie microélectronique, Université Saint-Etienne 2004.
- [29] H. Baha, Conception d'un capteur de gaze intelligent, Université de Batna Faculté des sciences de l'ingénieur, Département d'électronique, Mémoire de Magister, 2007.
- [30] F. Parret, Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur a oxyde métallique nanoparticulaire, These de doctorat, Institut national polytechnique, Toulouse, 2006.
- [31] H. Chalabi, Conception et réalisation d'une plate-forme multi capteur de gaz conductimétrique, Vers le nez électronique intégré, Thèse de doctorat, Université de Paul Cézanne, 2007.
- [32] L. Berry, J. brunet, Oxygen influence on the interaction mechanisms of ozone on SnO<sub>2</sub> ensors, Sensors and Actuators, 2007.
- [33] N. Comtat, A. Bergel, Biocapteur: rêve ou réalité industrielle, Biofutur, 171, 1997, 33- 36.
- [34] A. Hulanicki, F. Ingman, Chemical Sensors Definitions and Classification, Pure and Applied Chemical, 63, 1991, 1247-1250.
- [35] F. Menil, Modelisation des temps de réponse des capteurs chimiques, Chemistry, 2001, 899-905.
- [36] H. Muguruma, I. Karube, Plasma-polymerized films for biosensors, 1999 Elsevier Science B.V.36.
- [37] J. Willet, Gas chromatography, Editor David Kealey, London, 1987
- [38] E. Hoffman, J. Charrette, V. Stroobant, Spectrométrie de masse, Editions Dunod, 1999.
- [39] F. Rouessac, A. Rouessac, Analyse chimique, Editions Dunod, 2004.
- [40] B. Kim, J. Kim, Material, Chemistry Physics, 138, 2013, 366.
- [41] B. Wang, X. Zhou, Y. Wua, Z. Chen, C. He, X. Zuo, Sensors and Actuators, B 161, 2012, 498.
- [42] V. M. Tolosa, K.M.Wassum, N.T. Maidment, H.G.Monbouquette, Biosensors Bioelectronics, 42, 2013, 256.
- [43] F. Ménil, Microcapteurs de gaz, Lavoisier, Paris, 2008.



- [44] R. S. Marks, A. Novoa, T. Konry, R. Kraiss and S. Cosnier, Indium tin oxide-coated optical fiber tips for affinity electropolymerization, *Materials Science and Engineering*, C 21, 2002, 189.
- [45] K. Cherif, S. Hleli, A. Abdelghani, N. J. Renault, V. Matejec, Chemical detection in liquid media with a refractometric sensor based on a multimode optical fibre, *Sensors* 2, 2002, 195.
- [46] A. Abdelghani, C. Veillas, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, H. Gagnaire, Stabilization of a surface plasmon resonance (SPR) optical fibre sensor with an ultra-thin organic film: Application to the detection of Chloro-fluoro-carbon (CFC), *Synthetic Metals* 90, 1997, 193.
- [47] A. Abdelghani, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, C. Ronot-Trioli, C. Veillas, H. Gagnaire, Surface plasmon resonance fibre optic sensor for gas detection, *Sensors and Actuators B* 38-39, 1997, 407.
- [48] V. S. Tripathi, V. K. Babuet, H. Ju, Amperometric biosensor For hydrogen peroxide based on ferrocene-bovine serumalbumin and multiwall carbon nanotube modified ormosil composite, *Biosensors and Bioelectronics*, 21, 2006, 1529–1535.
- [49] A. S. Mittelman, E. Z. Ron et J. Rishpon, Amperometric Quantification of Total Coliforms and Specific Detection of *Escherichia coli*, *Analytical Chemistry*, 74, 2002, 903–907.
- [50] A. L. Ghindilis, T. G. Morzunova, A. V. Barminet, I. N. Kurochkin, Potentiometric biosensors for cholinesterase inhibitor analysis based on mediatorless bioelectro catalysis, *Biosensors and Bioelectronics*, 11, 1996, 873–880.
- [51] B. Lakard, G. Herlem, S. Lakard, A. Antoniouet, B. Fahys, Urea potentiometric biosensor based on modified electrodes With urease immobilized on polyethylenimine films, *Biosensors and Bioelectronics*, 19, 2004, 1641–1647.
- [52] J. Zhao, W. Zhu et F. He, Rapidly determining *E. coli* and *P. aeruginosa* by eight channels bulk acoustic wave impedance Physical biosensor, *Sensors and Actuators B*, 107, 2005, 271–2767.
- [53] A. P. Soldatkin, J. Montoriol, W. Sant, C. Martelet, N. Jaffrezic-Renault, Creatinine sensitive biosensor based on ISFETs and creatinine deiminase immobilised in BSA membrane, *Talanta*, 58, 2002, 351–357.

- [54] C.-L. Wu, J.-C. Chou, W.-Y. Chung, T.-P. Sun, S.-K. Hsiung, Study on SnO<sub>2</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>/Si ISFET with a metal light shield, *Materials Chemistry and Physics*, 63, 2000, 153–156.
- [55] S. I. Boiadjev, V. B. Lazarova, M. M. Rassovska, Sorption Properties of RF Reactive Sputtered TiO<sub>x</sub> Thin Films, *AIP Conference Proceedings*, 2007, 765-899.
- [56] Y. Suna, R. Wu, Y. Huang, P. Su, M. Chavali, Y. Chena, C. Lin, In situ prepared polypyrrole for low humidity QCM sensor and related theoretical calculation, *Talanta*, 73, 2007, 857–861.
- [57] H. Zeng, Y. Jiang, G. Xie, J. Yu, Polymer coated QCM sensor with modified electrode for the detection of DDVP, *Sensors and Actuators B* 122, 2007, 1–6.
- [58] A. Bello, F. Bianchi, M. Careri, M. Giannetto, V. Mastria, G. Mori, M. Musci, Potentialities of a modified QCM sensor for the detection of analytes interacting via H-bonding and application to the determination of ethanol in bread, *Sensors and Actuators B* 125, 2007, 321–325.
- [59] P. Si, J. Mortensen, A. Komolova, J. Denborg, P. Møller, Polymer coated quartz crystal microbalance sensors for detection of volatile organic compounds in gas mixtures *Analytica Chimica Acta*, 597, 2007, 223–230.
- [60] M. Matsuguchi, T. Uno, Molecular imprinting strategy for solvent molecules and its application for QCM-based VOC vapor sensing, *Sensors and Actuators*, B 113, 2006, 94–99.
- [61] Shunpei Ichinohe, H. Tanaka, Y. Kanno, Gas sensing by AT-cut quartz crystal oscillator coated with mixed-lipid film, *Sensors and Actuators B* 123, 2007, 306–312.
- [62] Quartz crystal microbalance sensor coated with polyaniline emeraldine base for determination of chlorinated aliphatic hydrocarbons Mohamad M. Ayad\*, Gad El-Hefnawy, Nagy L. Torad, *Sensors and Actuators B* 134 (2008) 887–894
- [63] X. Fan, B. Du, Selective detection of trace 1-butanol by QCM sensor coated with copolymer, *Sensors and Actuators B*, 160, 2011, 724–729.
- [64] X. Fan, B. Du, Selective detection of trace p-xylene by polymer-coated QCM sensors, *Sensors and Actuators*, B 166–167, 2012, 753–760.

- [65] N. Van Quya, T. M. Hung, T. Q. Thong, L. A. Tuan, Novel synthesis of highly ordered mesoporous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites for a room temperature VOC sensor, *Current Applied Physics*, 13, 2013, 1581-1588.
- [66] V. A. Minha, L. A. Tuanb, T. Q. Huy, V. NgocHunga, N. Van Quya, Enhanced NH<sub>3</sub> gas sensing properties of a QCM sensor by increasing the length of vertically orientated ZnO nanorods, *Applied Surface Science*, 265, 2013, 458– 464.
- [67] M. Hussien, M. H. Shinen, Study the Sensitivity of Quartz Crystal Microbalance (QCM) Sensor Coated with Different Thickness of Polyaniline for Determination Vapours of Ethanol, Propanol, Hexane and Benzene, *Chemistry and Materials Research*, Vol.3 No.5, 2013.
- [68] C. Tropis, Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO<sub>2</sub> nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO<sub>2</sub>, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2009.
- [69] S. Lautrette, Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs de OetN-glycosylation, Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides, Thèse de doctorat, université de Limoges, 2004.
- [70] G. Couderc, Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones nonporeux et poreux, thèse de doctorat, université de LyonI, 2002.
- [71] A. shones, F. Dprman, J. Najarian, An immune specific microbalance, *Journal of Biomedical Material Research*, 6,1972, 565.
- [72] S. Storri, T.Santoni, M. Minunni, M. Mascini, Surface modifications for development of piezoimmunosensors, *Biosensors and Bioelectronics*. 13, 1998, 347-345.
- [73] F. Patolsky, A. Lichtenstein, I. Willner, Amplified microgravimetric quartz crystal microbalance assay of DNA using oligonucleotide functionalized liposomes or biotinylated liposomes, *Journal of American Chemistry Society*, 122, 2000, 418.
- [74] A. Gole, P. Chaudhari, J. Kaur, M. Sastry, Rotein freindly Interaction of Cytochrome c and Hemoglobininto Thermally Evaporated Anionic and lipidfilms : A New Approach Based on Diffusion from Solution, *Langmuir*, 17, 2001, 5646.
- [75] T. Zhou, K.A. Marks, A. Warren, H. Schulze, S.J. Brauhut, The Quartz Crystal Microbalance as Continuous Monitoring Tool for the Study of

Endothelial Cell Surface Attachment and Growth, *Biotechnology Progress*, 16, 2000, 268.

[76] S. A. Bassam, A. S. Ahmed, A piezoelectric immunosensor for the detection of cocaine, *Microchemical Journal*, 54, 1996, 1747-1749.

[77] R. D. S. Yadava, V. K. Verma, A diffusion limited sorption–desorption noise model for polymer coated SAW chemical sensors, *Sensors and Actuators*, B 195, 2014, 590-602.

[78] J. G. Kim, T. J. Lee, N. -C. Park, Y. -P. Park, K. -S. Park, S. -C. Lim, W.-S. Ohm, SAW-based capacitive sensor with hemispherical electrode for nano-precision gap measurement, *Sensors and Actuators A* 163, 2010, 54-60.

[79] H. Singh, V. B. Raj, J. Kumar, U. Mittal, M. Mishra, A. T. Nimal, M. U. Sharma, V. Gupta, Metal oxide SAW E-nose employing PCA and ANN for the identification of binary mixture of DMMP and methanol, *Sensors and Actuators B* 200, 2014, 147-156.

[80] J. Reibel, U. Stahl, T. Wessa, M. Rapp, Gas analysis with SAW sensor systems, *Sensors and Actuators B* 65, 2000, 173-175.

[81] M. Guirardel, Conception, réalisation et caractérisation de biocapteurs micromécaniques résonants en silicium avec actionnement piézoélectrique intégré : détection de l'adsorption de nanoparticules d'or", Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2003.

[82] G. Sarerbrey, Verwendung von Schwing quarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung, *Z. Phys*, 155, 1990, 206.

[83] J. Friedt, Introduction à la microbalance à quartz : aspects théoriques et expérimentaux, IMEC - 3001 Leuven – Belgique, 97, 2003, 429-440.

[84] I. Hafaid, Etudes physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications médicales, Thèse de doctorat, université Claude Bernard Lyon1, 2009.

[85] F. da Silva Moreira, Réalisation et caractérisation d'un capteur de gaz à ondes de Love à base de la structure Polyaniline/ZnO/Quartz, Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy 1, 2007.

[86] M. D. Ward, D. A. Buttry, In situ interfacial mass detection with piezoelectric transducers, *Science*, 249, 1990, 1000-1007.

- [87] T. Nomura, O. Hattori, Determination of micromolar concentrations of cyanide in solution with a piezoelectric detector, *Analytica Chimica Acta*, 115, 1980, 323-326.
- [88] M. Matsuguchi, T. Uno, Molecular imprinting strategy for solvent molecules and its application for QCM-based VOC vapor sensing, *Sensors and Actuators B* 113, 2006, 94-99.
- [89] X. Fan, B. Du, Selective detection of trace 1-butanol by QCM sensor coated with copolymer P(HEMA-co-MA), *Sensors and Actuators B* 160, 2011, 724-729.
- [90] P. Si, J. Mortensen, A. Komolov, J. Denborg, P. J. Møller, Polymer coated quartz crystal microbalance sensors for detection of volatile organic compounds in gas mixtures , *Analytica Chimica Acta*, 597, 2007, 223-230.

**CHAPITRE II**  
**TECHNIQUES**  
**EXPERIMENTALES**

## I. Introduction

Notre capteur de gaz se compose essentiellement de deux parties :

- Une couche sensible déposée par décharge plasma à partir de monomères organosiliciés ; responsable des propriétés principales des capteurs tels que la sensibilité, la sélectivité et la stabilité.
- Un transducteur piézoélectrique qui traduit la réaction chimique entre la couche sensible et le gaz à détecter.

Ce chapitre est consacré premièrement à la description des différentes étapes utilisées pour l'élaboration du capteur à gaz à base de matériaux organosiliciés. Nous présenterons le réacteur plasma utilisé pour le dépôt de couches chimio-sensibles. Ensuite nous décrirons la conception de la chambre de détection des VOCs associée à la caractérisation du capteur élaboré. Enfin, dans la troisième partie, nous présenterons les différentes techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation physico-chimique, structurale et morphologique des couches élaborées.

## II. Elaboration du capteur à gaz

Dans ce travail, les couches sensibles ont été déposées sur des électrodes de QCM dans un réacteur plasma basse fréquence en utilisant la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) à partir de monomère organosilicié.

### II.1. Réactifs et appareils utilisés

L'hexamethyldisiloxane (HMDSO), le tétraéthylorthosilicate (TEOS) et l'hexamethyldisilazane (HMDSN) achetés chez la société Merck, ont été employés comme précurseur pour le dépôt de couches minces en utilisant la polymérisation par plasma. La réponse des capteurs basée sur les transducteurs QCM a été évaluée envers différents composés organiques volatiles. Les changements de fréquence du cristal vibrant ont été mesurés par un fréquencemètre universel QCM200(Etats-Unis) relié à un PC par l'intermédiaire de l'interface RS32. Les cristaux piézoélectriques utilisés dans cette étude sont des quarts coupés AT avec une fréquence fondamentale de vibration de 5 mégahertz et des électrodes circulaires en or de 8 millimètres de diamètre.

## II.2. Recouvrement des électrodes du QCM par la technique PECVD

### II.2.1. La polymérisation plasma

Dans les dépôts chimiques en phase vapeur assisté par plasma, les éléments chimiques à déposer sont entièrement apportés sous forme de molécules gazeuses. La polymérisation plasma permet de modifier la surface de différents matériaux, entre autre des polymères, sans altérer leur volume, par le dépôt d'une couche mince. Ces couches regroupent plusieurs avantages tels que [1] :

- ❖ La facilité d'élaborer des épaisseurs allant de quelque angstrœm à quelque micromètre.
- ❖ La bonne cohérence et la bonne adhérence sur une grande variété de substrats comme le verre, les polymères, les semi-conducteurs et les surfaces métalliques.
- ❖ Avoir une grande résistance aux agents chimiques et une bonne stabilité thermique.

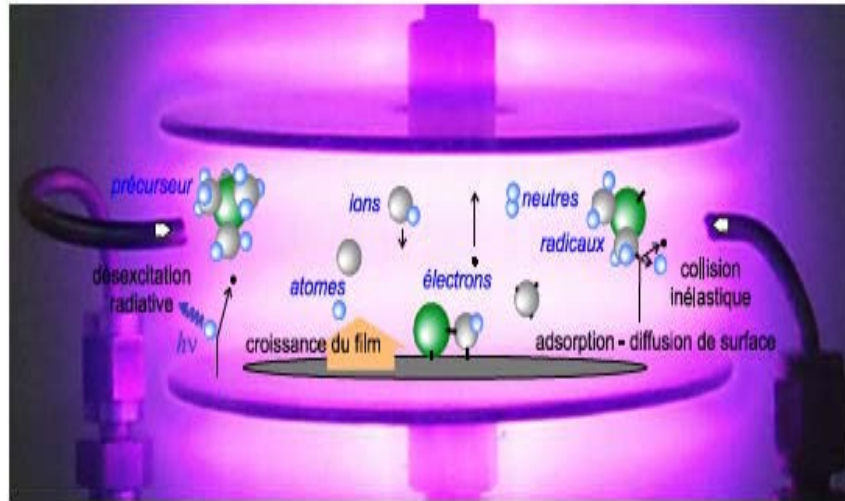
La haute température utilisée dans la plupart des techniques pour élaborer des couches minces est un inconvénient majeur, surtout lorsqu'on utilise des substrats qui n'ont pas une grande stabilité thermique (polymère par exemple). Pour cette raison la PECVD est devenue la technique la plus adaptée pour effectuer des dépôts à basse température sur divers substrats [2].

### II.2.2. Principe de la PECVD

Le principe de dépôt par PECVD repose sur la création de particules ou des espèces à déposer par l'apport énergétique des électrons créés entre deux électrodes soumises à un champ électrique appliqué  $E_{HT}$ . La fragmentation des molécules introduites dans le réacteur est la source principale des espèces rentrant dans la croissance du film (figure 2.1). La PECVD fait toujours appel à l'utilisation d'une source gazeuse qui après ionisation de ces molécules par les électrons énergétiques du plasma fait croître le matériau à déposer. L'avantage de la PECVD réside dans le dépôt d'une grande variété de matériaux sur différents types de substrats (les substrats qui ne supportent pas des hautes températures) en variant simplement l'un des paramètres suivants :

- la pression dans l'enceinte
- le débit des gaz précurseurs
- la puissance de décharge
- la température du substrat



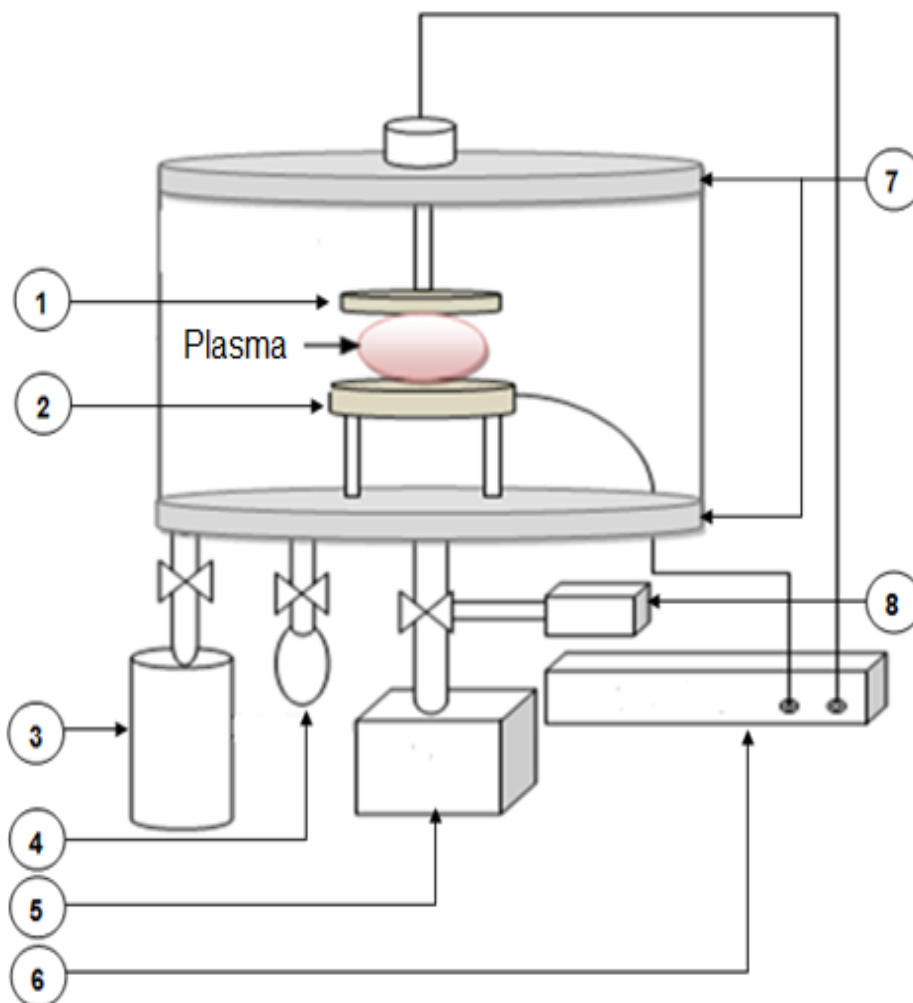


**Figure 2.1.** Etapes d'un procédé de dépôt hétérogène phase gazeuse – surface solide

### ***II.2.3. Dispositif expérimental de dépôt des films étudiés***

Le dispositif expérimental utilisé pour le dépôt de couche mince est montré dans la figure 2.2. Le réacteur de dépôt plasma est composé d'une chambre cylindrique en verre pyrex d'épaisseur 4.5 mm (diamètre de 310 mm, hauteur de 450 mm), une paire d'électrodes symétriques parallèles (diamètre de 120 mm) séparées par une distance de 250 mm, un système de vide composé d'une pompe à palettes (pompe primaire) de type 2010 CP ALCATEL qui permet d'atteindre un vide primaire et d'un système d'admission du monomère. La pression dans le réacteur a été contrôlée par un système de mesure de pression (Jauge Pirani). Les substrats ont été placés sur l'électrode inférieure et la pression dans la chambre du réacteur a été réglée à  $10^{-2}$  mbar. Une pression partielle constante de la vapeur du monomère a été ajustée et injectée au réacteur par une différence de pression. Afin d'évaporer le liquide monomère et éviter toute condensation, le flacon le contenant ainsi que la canalisation ont été chauffés à environ  $50^{\circ}\text{C}$ . La puissance pendant la polymérisation plasma a été commandée par un générateur haute tension de 19 KHz. Les substrats utilisés pour le dépôt des couches minces sont des quartzs et des substrats en silicium pour l'évaluation de la réponse des capteurs QCM, la caractérisation physico-chimique, structurale et morphologique des couches élaborées.

Tous les quartzs et les substrats en silicium ont été nettoyés avec de l'acétone puis rincés avec de l'eau distillée avant utilisation. La fréquence de résonance du QCM recouvert a été enregistrée à l'air sec et utilisée comme fréquence absolue du capteur. Pendant la procédure de dépôt plasma cette fréquence diminue selon l'équation de Sauerbrey [3]. L'utilisation d'un plasma basse fréquence possède l'avantage d'un bombardement élevé du film pendant sa croissance. Ce bombardement favorise la réticulation, améliore la résistance chimique et empêche la perméation de réactifs, par conséquent, favorise l'adsorption.



**Figure 2.2.** Schéma du dispositif expérimental de dépôt par plasma

1- Electrode supérieur

2- Electrode inférieur

3- Bouteille d'oxygène

4- bouteille du monomère

5- Pompe à vide

6- Générateur haute tension basse fréquence

7- plateaux supérieur et inférieur

8- Jauge Pirani pour mesurer le vide

Les conditions dans lesquelles ont été élaborés nos échantillons sont les suivantes :

- Le précurseur initial était l'HMDSO pure ou dilué dans de l'oxygène pour un taux d'oxygène variant entre 0% et 80%.
- Utilisation du TEOS et de l'HMDSN pure comme précurseur de comparaison.
- Une puissance de décharge constante de 20 Watts.
- Une pression totale de gaz égale à 0.2 mbar.
- Variation de la pression de l'HMDSO entre 0.05mbar et 0.4 mbar afin d'évaluer l'effet de la pression.

#### ***II.2.4. Différents monomères utilisés pour le dépôt des films étudiés***

Les propriétés physique et chimique, le bas coût, la facilité d'emploi et la stabilité font partie des avantages des organosiloxanes par rapport aux autres monomères contenant du Silicium. L'hexamethyldisiloxane (HMDSO ;  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$ ) est le plus utilisé des organosiloxanes. Les dépôts plasma contenant du HMDSO ont été intensivement examinés dans de nombreuses études qui couvrent les diagnostics plasmas de même que la caractérisation des films déposés. Les films élaborés à partir de ce monomère possèdent des propriétés intéressantes, une bonne transparence, une bonne adhérence sur divers substrats ainsi qu'une bonne propriété thermique [4]. Comme la plupart des organosiliciés, l'hexamethyldisiloxane présente l'avantage d'être liquide dans les conditions normales de pression et de température, non toxique et non explosif. Il se présente sous forme gazeuse aux pressions de travail (0.1 à 1 mbar), ce qui permet d'éviter l'utilisation d'un gaz vecteur. Sa masse molaire est de 162.38 g/mol, sa densité égale à  $0.764\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (à la température ambiante), sa pureté est supérieure à 99% et sa température à 1 atmosphère est de  $99^\circ\text{C}$ .

Le deuxième monomère de la famille organosilicié utilisé pour l'élaboration des couches sensibles est le tétraéthoxysilane (TEOS;  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ). Le TEOS présente des avantages tels que : liquide dans les conditions normales de température et de pression de vapeur d'environ 1.5 torr, non toxique et non explosif, comme il se présente sous la forme gazeuse aux pressions de travail (0.1 à 1 mbar), ce qui permet également dans ce cas d'éviter l'utilisation d'un gaz vecteur. Sa masse molaire est de 208.33 g/mol, sa densité égale à  $0,934\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (à la température

ambiante), sa pureté est de 99.999% et son indice de réfraction est de 1.382. La taille de la molécule de TEOS est estimée à 10 Å, les distances des liaisons covalentes simples de Si-O, C-O, C-C et C-H étant respectivement de 1.63 Å, 1.43 Å, 1.54 Å, 1.09 Å. La molécule de TEOS est plutôt utilisée pour des applications en microélectronique, tandis que la molécule de HMDSO est utilisée principalement pour des dépôts de couches barrières et de membranes [4].

### III. Système de détection de molécules organiques volatiles

#### III.1. Dispositif expérimental

La figure 2.3 représente le dispositif utilisé pour la détection des molécules organiques volatiles, formé d'une chambre cylindrique en verre dans laquelle on met notre capteur. La sensibilité des capteurs élaborés a été évaluée en contrôlant le décalage de fréquence ( $\Delta f$ ) engendré par l'exposition à différentes concentrations des vapeurs de molécules organiques (VOCs).

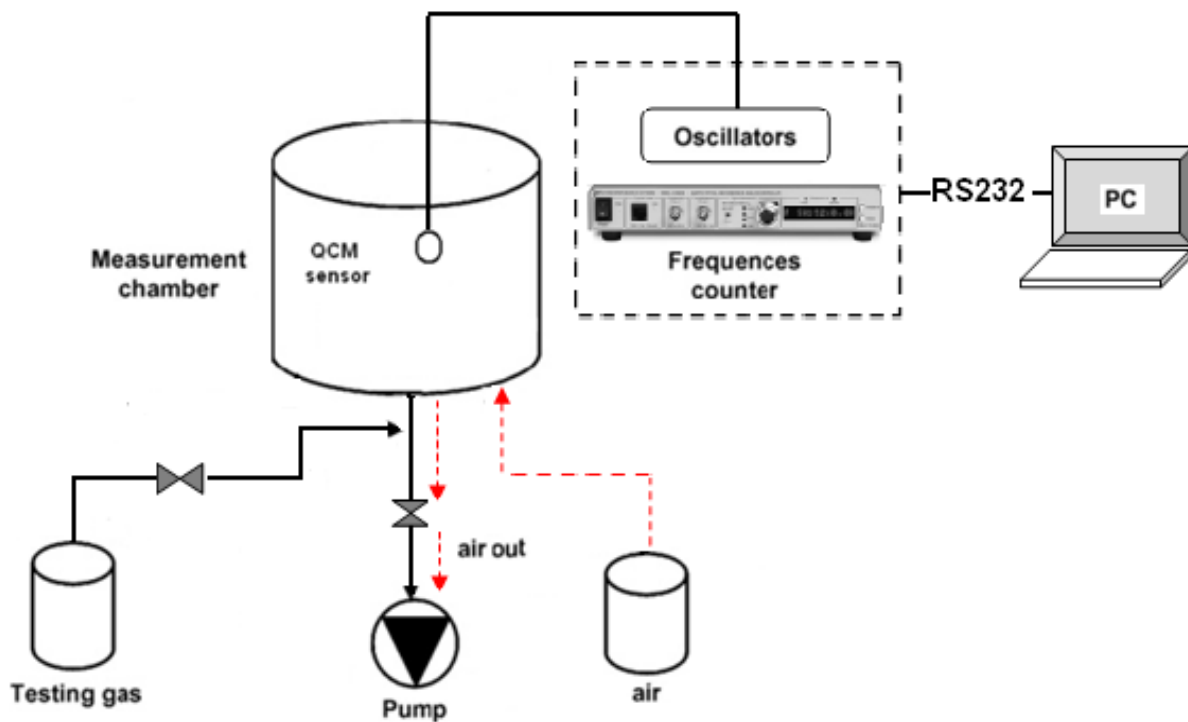


Figure 2.3. Système de détection des VOCs

Entre des mesures successive, la chambre a été purgée avec de l'air sec pour désorber l'analyte. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante, une pression atmosphérique et humidité relative d'environ 35%. La sensibilité du

capteur basé sur la microbalance à quartz aux vapeurs de molécules organiques (VOCs) a été continuellement surveillée à l'aide d'un PC et d'un logiciel d'interface réalisé par labVIEW. La concentration de l'analyte injecté a été calculée en partie par million (ppm) selon l'équation 2.1 suivante :

$$C = \frac{\rho V_l}{V} = \frac{m_g}{V} \quad \text{Equation 2.1}$$

où :

C : est la concentration (ppm)

$\rho$ : est la densité du liquide (mg/l).

$V_l$ : est le volume du liquide(l).

$m_g$ : est le poids du liquide (mg).

V : est le volume de la cellule d'essai(l).

La sensibilité du capteur a été évaluée envers différentes concentrations d'éthanol, de méthanol, de benzène et de chloroforme. Les concentrations de ces vapeurs ont été variées d'environ 40 à 200 ppm. Après le processus d'adsorption, la chambre d'essai a été purgée avec de l'air sec jusqu'à ce que le processus de désorption ait lieu. Le retour de la fréquence de résonance du quartz à sa valeur initiale a été pris comme indication de la fin du processus de désorption.

## IV. Techniques de caractérisation des couches déposées

Afin d'évaluer l'effet des paramètres de la décharge plasma sur la sensibilité des couches déposées envers les molécules organiques volatils, nous avons utilisé une analyse physico-chimique, des caractérisations structurales des films déposés pour établir des corrélations possibles entre la composition chimique et la morphologie des couches déposées et la réponse du capteur élaboré.

### IV.1. Spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (ou Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation physico-chimique via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques présentes sur le matériau. Rapide et sensible, elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Nous allons dans

ce paragraphe décrire le principe du FTIR pour caractériser les différentes couches organosiliciées déposées sur l'or et sur le silicium. L'analyse physico-chimique des films élaborés par plasma basse fréquence à partir de vapeurs de HMDSO, TEOS et HMDSN pures et en mélange avec de l'oxygène, a été réalisée à l'aide d'un spectromètre FTIR de type Nicolet Avatar 360 doté d'un laser de type He-Ne de longueur d'onde 632.8 nm (Figure 2.4). Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire de Microsystèmes et Instrumentation (LMI), Département d'électronique, Faculté des Sciences de la Technologie, Université Constantine 1.



**Figure 2.4.** Spectrophotomètre FTIR de type Thermo Nicolet Avatar 360

#### ***IV.1.1. Principe de la spectroscopie infrarouge***

Le principe de la spectroscopie infrarouge a été souvent détaillé notamment par Bernard et par Rouessac [7-8]. Le rayonnement infrarouge (IR) est une radiation de nature électromagnétique, correspondant à la partie du spectre comprise entre  $12\ 800\ \text{cm}^{-1}$  et  $10\ \text{cm}^{-1}$ . La fenêtre spectrale de l'IR, se décompose en 3 parties : le proche, le moyen et le lointain IR. Nous nous intéressons plus particulièrement à la région du moyen infrarouge (MIR), qui s'étend de  $4000\ \text{cm}^{-1}$  à  $400\ \text{cm}^{-1}$ . Ce domaine correspond aux transitions moléculaires de type vibration et rotation. Ces vibrations se font à différentes fréquences qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. En irradiant une molécule par une onde électromagnétique dans le domaine infrarouge, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la

fréquence de l'onde incidente est égale à une des fréquences de vibration de la molécule. Cette fréquence est donnée par la formule suivante :

$$\nu = \frac{\sqrt{m_1 + m_2}}{2\pi C \sqrt{m_1 m_2}} \quad \text{Equation 2.2}$$

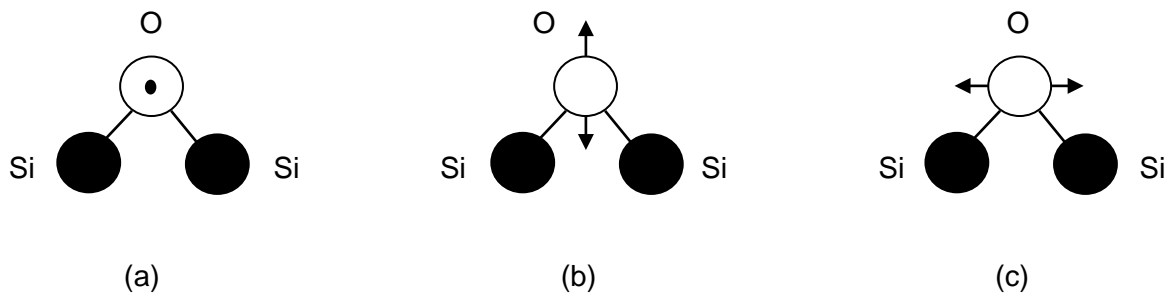
Avec

$\nu$  : nombre d'onde de la vibration ( $\text{cm}^{-1}$ ),

$C$  : vitesse de la lumière ( $\text{cm}\cdot\text{sec}^{-1}$ ),

$m_1$  et  $m_2$  : masse des atomes liés (g)

Les modes de vibration sont classés en trois catégories (Figure 2.5) : le mode de rotation ou balancement (rocking), le mode de torsion ou cisaillement (bending) et le mode d'élongation ou étirement (stretching).



**Figure 2.5.** Les trois modes de vibration de la molécule  $\text{SiO}_2$ , (a) : rotation, (b) : torsion, (c) : élongation.

Si nous traçons un graphe représentant l'intensité du rayonnement transmis en fonction de la fréquence, nous verrons apparaître des bandes d'absorption aux différentes fréquences de vibration. Nous obtenons alors un spectre infrarouge dont l'analyse des bandes d'absorption permettra de remonter aux liaisons des molécules présentes. Cette analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure le nombre d'onde aux quelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

La figure 2.6 présente le schéma d'un spectromètre IR à transformé de Fourier.

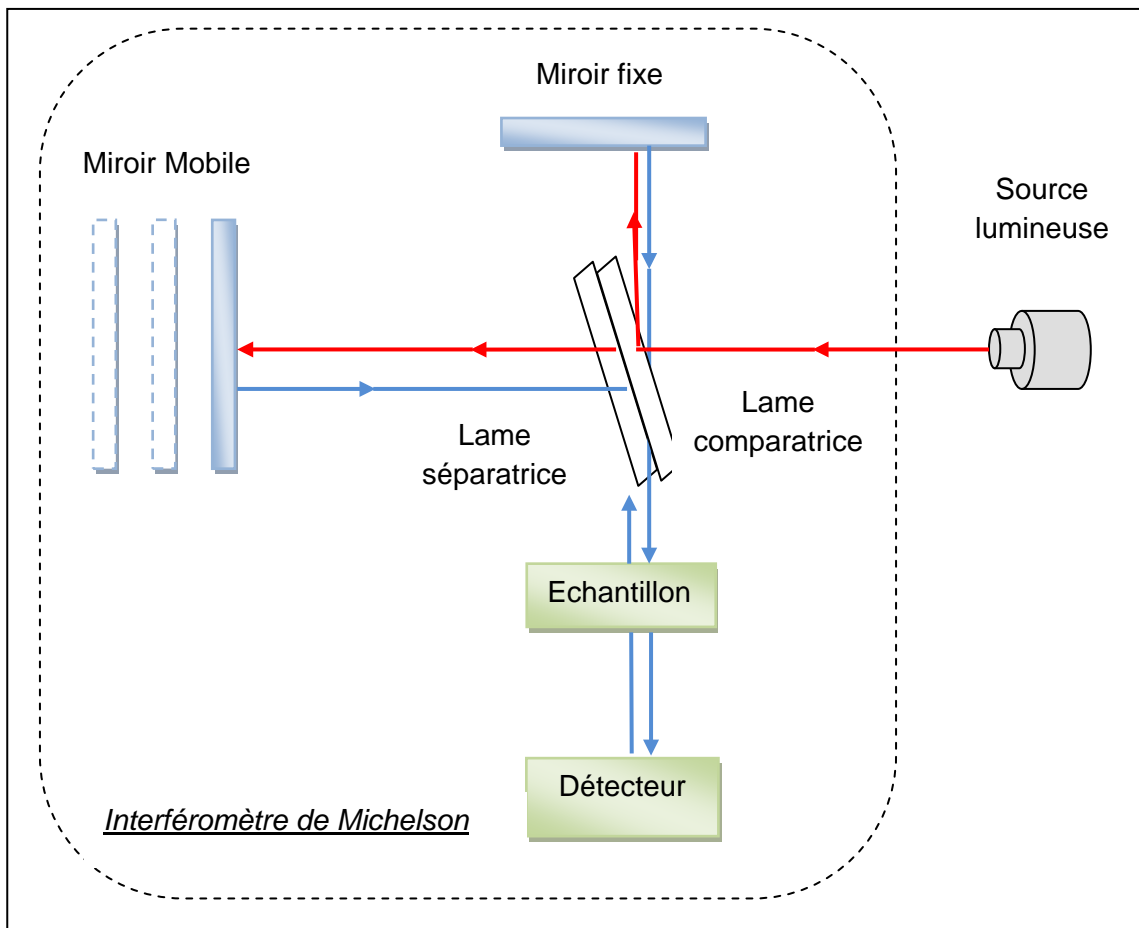
Le signal qui arrive au détecteur apparaît comme interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est

la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme, est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée Transformée de Fourier. Le spectre infrarouge est donc porteur d'information sur la nature des liaisons chimiques caractéristiques du matériau. Il permet d'identifier des composés organiques ou inorganiques, de détecter des espèces adsorbées ou greffées. Un spectre infrarouge peut représenter l'absorbance [A] ou la transmittance [T] de l'échantillon en fonction du nombre d'onde. Ces deux grandeurs sont sans unités. La transmittance est le rapport de l'intensité de la lumière transmise par l'échantillon (I) et de l'intensité incidente reçue ( $I_0$ ) et on peut déduire l'absorbance a:

$$T = I / I_0$$

et

$$A = -\log T$$



**Figure 2.6.** Schéma du principe de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge.

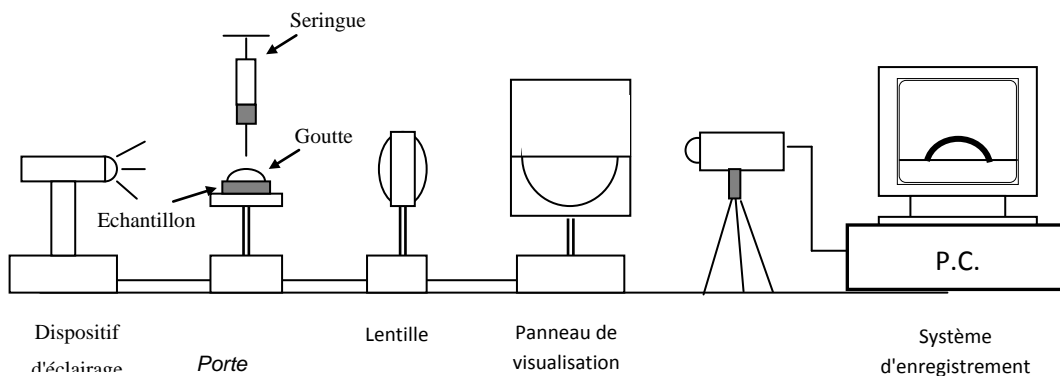
L'étude des spectres permet de tirer deux types d'informations :



- **Informations qualitatives** : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe la radiation sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents [5].
- **Informations quantitatives** : Cependant, une analyse quantitative est également possible en considérant les intensités des bandes d'absorption. En effet, l'absorption de la lumière par un échantillon, à une fréquence donnée est proportionnelle à la concentration. [6]

#### IV.2. Angle de contact

La mesure de l'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat avec la surface du substrat. Elle permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide. La mesure de l'angle de contact permet d'accéder à l'énergie libre d'une surface. Elle permet aussi la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface.



**Figure 2.7.** Dispositif de mesure de l'angle de contact

##### IV.2.1. Principe

Une goutte de 5 $\mu$ l de volume est déposée à l'aide d'une micro seringue sur la surface du quartz recouvert de film mince déposé par plasma. La visualisation de l'image de la goutte se fait grâce à un système optique permettant l'agrandissement et la projection sur un écran translucide de l'image de la goutte. Une caméra numérique nous permet de prendre l'image de la goutte puis de la transférer vers un PC. Un logiciel permet de numériser le contour de la goutte et de déterminer ensuite

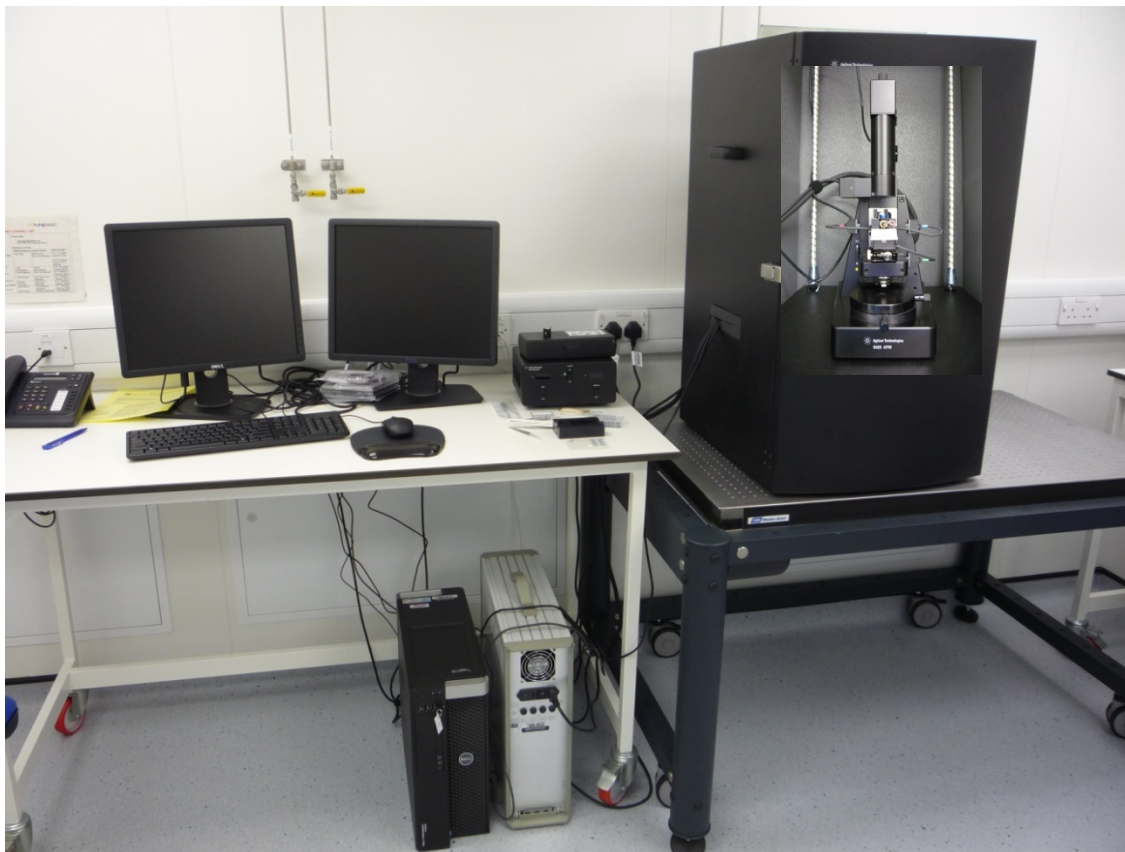
l'angle de contact. Les mesures ont été réalisées de manière statique et répétées trois à cinq fois sur le même échantillon. Une erreur systématique de 5% a été estimée.

### IV.3. Le microscope à force atomique (AFM)

Le point de départ du développement de la microscopie en champs proche se situe en 1981 lorsque deux ingénieurs d'IBM, G. Binnig et H. Rohrer, développent le premier microscope à champ proche : le microscope à effet tunnel (*Scanning Tunneling Microscope, STM*) [9]. Son fonctionnement est basé sur l'apparition d'un courant tunnel lorsque la différence de potentiel est appliquée entre une pointe et un échantillon conducteur et que la distance est très faible. En effet lorsque la distance qui sépare la pointe et l'échantillon est très grande, aucun transfert d'électrons n'est possible. En revanche, lorsqu'elle diminue à quelques Angströms, certains électrons parviennent à franchir la barrière de potentiel au niveau de quelques atomes situés à l'extrémité de la pointe, donnant ainsi naissance à un courant tunnel. L'intensité de ce courant dépend de la densité électronique de l'échantillon, de la pointe et de la distance pointe surface. En contrôlant l'intensité du courant tunnel, il est alors possible, sous certaines conditions d'utilisation, de remonter à la topographie de l'échantillon. Pour la première fois, il est alors possible d'imager des échantillons conducteurs à l'échelle atomique car l'effet tunnel est fortement localisé à l'extrémité de la pointe STM. Cette instrumentation d'apparence a été adoptée par la communauté scientifique et a révolutionné les techniques d'analyses des surfaces. Une des principales limitations du STM est qu'il ne peut imager que des échantillons conducteurs afin qu'un courant tunnel s'établisse entre la pointe conductrice et l'échantillon. Par ailleurs ces inventaires ont remarqué que des forces d'interactions d'intensités variables en fonction de la distance apparaissaient entre la pointe et l'échantillon et perturbaient l'effet tunnel établi. Sur cette base le microscope à force atomique a été introduit en 1986 par G. Binnig, C.F. Quate et C. Gerber. En mesurant et contrôlant les forces d'interactions établies entre un échantillon et une pointe placée à proximité de sa surface, un microscope devrait pouvoir imager la topographie. Depuis son invention en 1986 par Binnig et al [9], le microscope à force atomique (*Atomic Force Microscope, AFM*) ne cesse de se développer comme un outil d'observation de la surface d'échantillons à très haute résolution. Contrairement au microscope à effet tunnel, qui mesure le courant tunnel entre une pointe et un échantillon tous les deux conducteurs, l'AFM est capable d'examiner avec la même

résolution la surface de matériaux isolant comme les polymères ou les matériaux biologiques. L'AFM permet d'obtenir la topographie d'une surface grâce à une mesure du champ de forces présent entre la sonde constituée d'une pointe fine et la surface de l'échantillon. L'utilisation de la force, pour l'observation de la surface, est un concept général qui peut être appliqué aux forces électrostatiques, magnétiques, ainsi qu'aux forces d'interaction de Van der Waals. L'AFM est le microscope permettant d'utiliser les forces de Van der Waals ou les forces de répulsion.

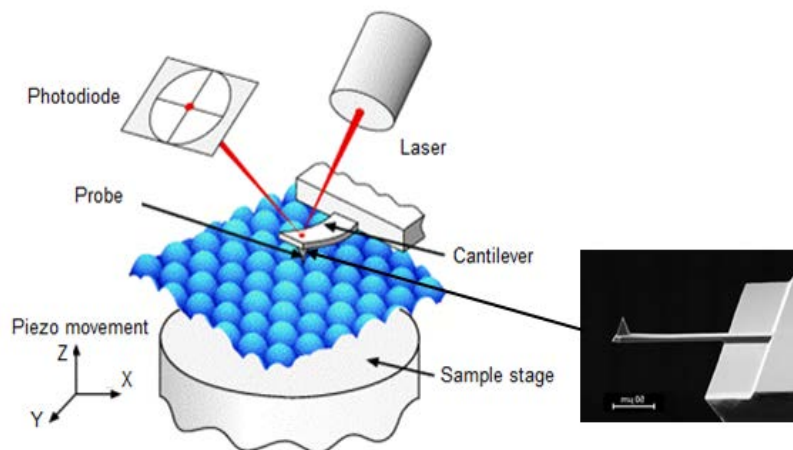
Au cours de cette partie, nous détaillons le principe de fonctionnement de l'AFM et les forces d'interactions entre la pointe et l'échantillon. L'analyse morphologique des films élaborés est réalisée à l'aide d'un microscope à force atomique de type Agilent Technologies 5420 Scanning Probe Microscope [SPM/AFM] (Figure 2.8) disponible à l'université de Bristol, Centre for Nanoscience and Quantum Information (NSQI). Les images AFM ont été obtenues en utilisant une zone de balayage de 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$  et vitesse de 0,8 Hz / ligne.



**Figure 2.8.** Agilent Technologies 5420 Scanning Probe Microscope [SPM/AFM]

### IV.3.1.Principe de l'AFM

Dans le microscope à force atomique, comme le nom indique, les forces atomiques jouent un rôle prépondérant. L'AFM a pour élément de base une pointe dont l'extrémité est de dimension atomique. La pointe supportée par un microlevier est placée presque en contact avec la surface. A l'échelle atomique, les forces dites de Van der Waals (forces locales autour des atomes) sont d'une importance toute particulière. En rapprochant la pointe de la surface, elle subit une attraction dès que la distance  $d$  entre pointe-surface est suffisamment petite, si nous continuons d'approcher la pointe, c'est une répulsion qui s'exercera sur elle. En règle générale, on travaille dans le domaine de répulsion, là où la sensibilité est la plus grande. On utilise un élément piézoélectrique qui permet de mesurer la distance  $d$  et capable de déplacer la pointe vers le haut et le bas avec la précision exigée. Un montage en régulation se charge du bon fonctionnement, c'est à dire du maintien constant de la distance  $d$ . La force d'interaction entre la pointe et la surface est évaluée en mesurant la déflexion verticale du levier,  $d$ . Pour mesurer la déflexion du levier, le faisceau d'une diode laser est focalisé sur l'extrémité de celui-ci et est réfléchi vers une diode photodétectrice sensible à la position constituée de deux quadrants. La déflexion du levier provoque un déplacement du faisceau réfléchi sur la diode et donc une variation de la différence de tension mesurée entre les deux quadrants. Au cours du balayage horizontal de l'échantillon, le signal sur la photodiode est mesuré et comparé à un signal de référence. Une boucle de rétroaction ajuste continuellement la position verticale de l'échantillon afin d'annuler cette différence, ce qui permet de maintenir la déflexion du levier et donc la force d'interaction pointe-surface constante [10-11]. La figure 2.9 montre schématiquement le dispositif décrit.



**Figure 2.9.** Schéma du principe d'un microscope de force atomique.

### **IV.3.2. Les forces mises en jeu entre la sonde et la surface d'un échantillon**

Les forces mises en jeu entre la sonde AFM et la surface de l'échantillon peuvent être de diverses natures :

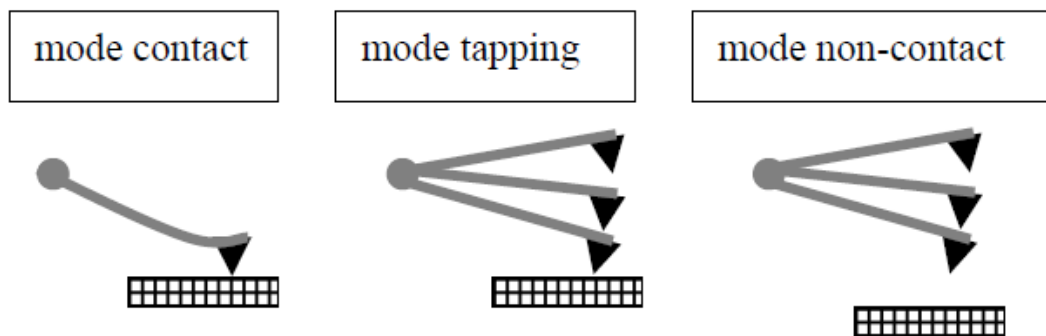
- *Les forces de Van Der Waals*, très faibles, résultent d'une interaction dipôle-dipôle, lorsque la distance pointe-surface est de quelques nanomètres.
- *Les forces colombiennes (répulsion)*, liées principalement au non pénétrabilité des nuages électroniques formés par les électrons de cœur entre deux atomes. Ces électrons sont ceux des couches internes du nuage électronique, qui ne sont pas utilisées dans la formation de liaisons covalentes entre atomes.
- *Les forces capillaires*, dix fois plus fortes que les forces de Van Der Waals, elles résultent de la condensation de molécules d'eau et de la formation d'un ménisque entre la pointe et l'échantillon, lorsque la distance pointe-surface est inférieure à 20 nm. Sans atmosphère contrôlée, elles sont dominantes.
- *Les forces capacitives*, de faibles amplitudes mais de longue portée, apparaissent lorsque le matériau de la pointe et la surface de l'échantillon sont de natures différentes.

### **IV.3.3. Les différents modes utilisés**

Il existe trois modes de fonctionnement de l'AFM (Figure 2.10) :

- *Le mode contact* : dans ce cas la pointe est placée au contact de la surface à étudier. Les principales forces mises en jeu entre la pointe et la surface de l'échantillon sont des forces répulsives à très courtes portées. Il existe deux modes d'imagerie, le mode hauteur (force constante) et le mode force (hauteur constante) ;
- *Le mode non contact ou résonnant*: la pointe est placée à quelques dizaines de nanomètre de la surface à analyser, elle vibre au-dessus de la surface sans rentrer en contact avec la surface [12].
- *Le mode intermittent ou tapping* : la pointe vibre à une fréquence proche de sa fréquence de résonance ( $\approx 200-400$  kHz), au-dessus de l'échantillon et ne vient en contact de la surface de l'échantillon que périodiquement afin de limiter les frictions et donc l'endommagement de celui-ci. En effet la force exercée sur celle-ci n'est que de quelques piconewtons. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de

corriger le déplacement en z, pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie de la surface [13].



**Figure 2.10.** Les trois modes de fonctionnement de la pointe.

#### IV.4. Le microscope électronique à balayage (MEB)

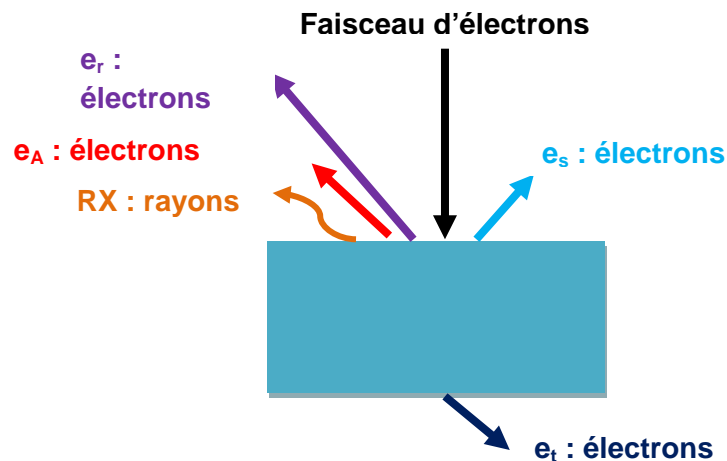
Au cours de ces dernières années et grâce aux progrès réalisés dans les domaines de l'électronique, de l'imagerie, de l'acquisition et des traitements des données, les techniques de microscopie électronique se sont considérablement développées et perfectionnées. Parmi toutes les microscopies électroniques, la microscopie électronique à balayage MEB (SEM en anglais, Scanning Electron Microscope) est une des méthodes d'observation et d'analyse les plus utilisées en géologie, biologie et science des matériaux.

##### IV.4.1. Principe de fonctionnement

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface point par point. La synchronisation du balayage du faisceau avec le signal reçu par le détecteur permet d'obtenir une image sur un écran. Dans la figure 2.11 nous représentons les différents phénomènes d'interaction électrons-échantillon, à savoir l'éjection d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de photons X. Les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires émis par l'échantillon sont récupérés par des détecteurs spécifiques et permettent l'obtention d'une image de la surface de l'échantillon. Les électrons secondaires donnent principalement des informations sur la morphologie, alors que les électrons rétrodiffusés permettent d'obtenir un contraste chimique de l'échantillon. La collecte des photons X permet de compléter la partie imagerie par des analyses chimiques (EDS: X-Ray Energy Dispersive Spectrometry). En effet, l'énergie de ces photons X



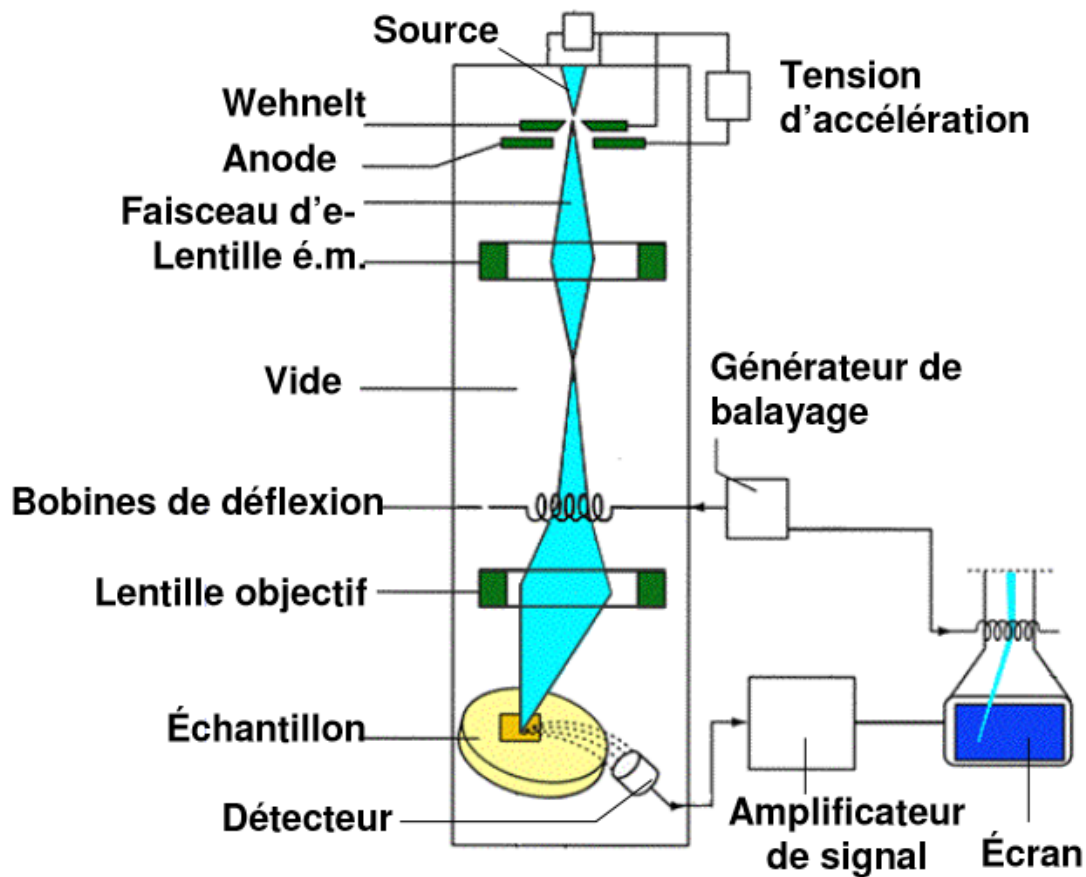
est caractéristique des atomes qui les ont émis, d'où la possibilité de réaliser des analyses qualitatives avec identification des éléments présents dans l'échantillon et/ou des analyses quantitatives avec l'obtention du pourcentage atomique ou massique de chaque élément.



**Figure 2.11.** Représentation de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon.

Un microscope électronique à balayage comme le schématise la figure 2.12, est essentiellement constitué :

- d'un canon à électrons.
- d'une colonne maintenue sous vide secondaire.
- d'un ensemble de lentilles électromagnétiques appelées condenseurs.
- d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les 3 directions
- de détecteurs permettant d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon.
  - d'un système de visualisation d'images.



**Figure 2.12.** Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage (MEB).

La source d'électrons est un filament de tungstène parcouru par un courant qui permet de le chauffer, produisant ainsi l'émission d'électrons. L'accélération de ces électrons est réalisée par l'anode (plaque métallique percée d'un trou), portée à une tension positive (ajustable de 0.2 à 30 kV) par rapport au filament (cathode). Une autre plaque (le wehnelt) polarisée négativement, placée entre cathode et anode et portée à un potentiel négatif, a pour rôle de focaliser le faisceau électronique. L'ensemble de ce dispositif constitue le canon à électrons [14]. A la sortie du canon, le flux d'électrons est guidé le long de la colonne par des lentilles magnétiques (bobines électromagnétiques) puis focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une autre lentille jouant le rôle d'objectif. Enfin, des bobines défectrices déplacent le spot du faisceau électronique la surface de l'échantillon.

Au cours de ce travail, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage « Zeiss EVO40 » disponible au « centre NSQI » dont la tension



d'accélération de travail est comprise entre 0,2 et 30 kV avec des résolutions de 3.0 nm à 30 kV. Ce microscope permet d'atteindre des grossissements égaux à 1000000 en mode haute résolution (Figure 2.13).



**Figure 2.13:** Zeiss EVO 40 Scanning Electron Microscope (SEM)

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le système de dépôt par plasma utilisée dans l'élaboration du capteur à gaz ainsi que le dispositif monté pour la détection des composés organiques volatiles. Nous avons également parlé sur les différentes techniques utilisées dans la caractérisation des couches sensibles élaborées afin d'établir une corrélation entre ces caractérisations et les réponses du capteur.

Dans le chapitre qui suit, ces différents dispositifs seront utilisés pour l'optimisation et la validation des performances des capteurs étudiés.

**Références bibliographiques du chapitre II**

- [1] A. Bellel, S. Sahli, P. Raynaud, Y. Segui, Z. Ziari, D. Eschaich, G. Dennler, Improvement of the polyimide surface wettability using SiO<sub>x</sub> films deposited in a DCER reactor from HMDSO/O<sub>2</sub> mixtures, *Plasma Processes and Polymers*, 2, 2005, 586-594.
- [2] M. R. Wang, Rusli, M. B. Yu, N. Babu, C. Y. Li, K. Rakesh, Low dielectric constant films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition from trimethylsilane, *Thin Solid Films*, 462-463, 2004, 219-222.
- [3] G. Sarebrey Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung, *Z. Phys*, 155, 1990, 206.
- [4] Christophe Vallée, Dépôt à basse température de couches minces d'oxyde de silicium élaborées en plasma oxygène/organosilicié dans un réacteur hélicon, Thèse de doctorat, Université de Nantes, 1999.
- [5] Spectroscopie infrarouge, <http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf>
- [6] Jean- François Lelievre, Elaboration de SiN<sub>x</sub> : H par PECVD optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour application photovoltaïques", Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 2007.
- [7] D. Bertrand et D. Dufour, La spectroscopie et ses applications analytiques, Ed.Tec et Doc, Paris 2000, 31-74.
- [8] F. Rouessac et A. Rouessac, Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes, Ed Dunod, 1998, 147-171.
- [9] G. Binnig, H. Rohrer, The Scanning Tunneling Microscope, *Scientific American* 253, n° 2, 1985, 50-56.
- [10] L. Beuil, Formation de nano-domaines dans les monocouches mixtes d'alkylsilanes sur silicium, Thèse de doctorat, Université de Lille-landres-Artois, 2000.
- [11] Hong-Qiang Li The common AFM modes, 1997. [www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chm729/afm/details.htm](http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chm729/afm/details.htm)
- [12] G. Coulon, Imagerie de surface de polymères : microscopie à force atomique, 2000.
- [13] M. Ciappa, Application of AFM for Surface Characterization, 2005. [www.iis.ee.ethz.ch/research/physchar/microscopy.en.html](http://www.iis.ee.ethz.ch/research/physchar/microscopy.en.html)

[14] M. Calafat, Formation de poudres dans des décharges d'acétylène en Plasma Micro-onde Multipolaire excité à la Résonance Cyclotronique Electronique Répartie. Etude des nanocomposites carbone-carbone et leurs applications, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2008.

**CHAPITRE III**  
**RESULTATS**  
**EXPERIMENTAUX**

## I. Introduction

L'utilisation des couches minces comme élément sensible pour la détection des VOCs joue un rôle significatif dans le développement des capteurs chimiques. Les propriétés physiques et chimiques uniques de ces couches permettent l'augmentation de la sensibilité, du temps de réponse, l'amélioration de la sélectivité et l'obtention d'une excellente reproductibilité.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats expérimentaux obtenus sur des capteurs élaborés à partir de monomères organosiliciés déposés en utilisant un réacteur plasma basse fréquence.

Afin d'optimiser les paramètres de la décharge plasma sur les performances du capteur élaborés, nous avons étudié trois grands effets :

- ❖ L'effet du mélange monomère/oxygène pendant la polymérisation.
- ❖ L'effet de la pression partielle du monomère de dépôt durant la décharge plasma.
- ❖ L'effet de la nature du monomère de dépôt.

Pour chaque effet, une étude des caractéristiques essentiels du capteur tels que : la sensibilité, la linéarité, la réversibilité, le temps de réponse, influence de l'humidité et le vieillissement a été faite.

Enfin pour interpréter les interactions possibles entre les couches sensibles élaborées et les molécules cibles à détecter et pouvoir donner une explication au comportement des différents capteurs, nous avons fait une étude physico-chimique et morphologique de ces différentes couches.

## II. Etude de l'effet du mélange monomère/ oxygène sur les caractéristiques du capteur

Parmi les nombreux paramètres, qui ont une influence sur la structure des films élaborés par plasma, le rapport du mélange monomère/ oxygène est fondamental. En effet, ce paramètre pourrait être lié au degré de fragmentation du monomère et à la concentration des radicaux dans le réacteur plasma [1].

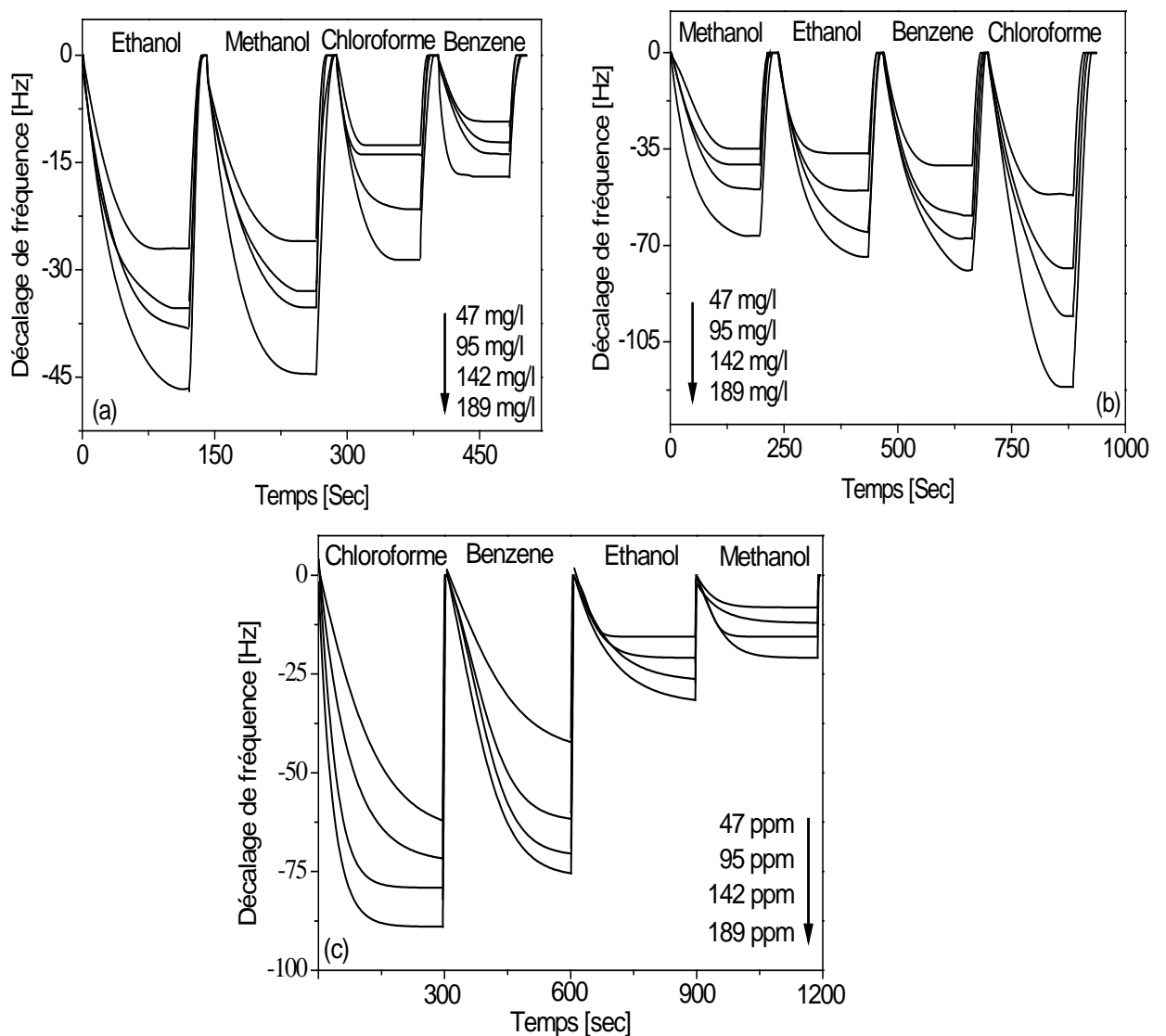
Dans cette partie d'étude, des couches minces en polymères ont été déposées dans un réacteur plasma basse fréquence en partant de vapeur d'HMDSO pure et en mélange avec de l'oxygène sur des transducteurs en quartz (QCM) avec une pression de dépôt total de 0.2 mbar, une puissance de décharge de 20W et un temps de décharge de 15 minutes. Trois capteurs  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  ont été réalisés avec des couches sensibles déposées avec un taux d'oxygène de 0%, 50% et 80%, respectivement.

### II.1. Les cinétiques des réponses des capteurs envers la présence des VOCs

La sensibilité des capteurs basés sur les transducteurs QCMs a été évaluée envers différents types de molécules organiques (polaires et non polaires), à de différentes concentrations. Les figures 3.1.a, 3.1.b et 3.1.c illustrent les courbes de la réponse temporelle enregistrée sur les capteurs  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$ . La réponse des capteurs élaborés a été évaluée en contrôlant le décalage de fréquence ( $\Delta f$ ) engendré par l'exposition à différentes concentrations des VOCs. Les mesures ont été effectuées à température ambiante, une pression atmosphérique et humidité relative d'environ 35%. En utilisant une micro seringue de type Hamilton, on introduit dans la chambre de détection un volume connu de l'analyte puis on le laisse s'évaporer librement. Les décalages de fréquences engendrés par la présence d'une concentration de l'analyte sont enregistrés d'une façon automatique à l'aide d'un PC relié au fréquencemètre via l'interface RS232. Afin d'évaluer la reproductibilité des mesures, chaque expérience est répétée trois fois et l'écart types relatif à chaque mesure a été calculé

Dans ces figures, le décalage de fréquence a été tracé en fonction du temps d'exposition et cela pour différentes concentrations des vapeurs de méthanol, d'éthanol, de benzène et de chloroforme comprises entre 40 et 200 ppm. Pour tous les types de vapeurs de VOCs, les caractéristiques de la réponse cinétiques ont prouvé que la valeur absolue du  $\Delta f$  augmente graduellement avec le temps puis atteint une valeur de saturation. L'augmentation initiale rapide est attribuée

généralement au phénomène de l'adsorption surfacique due à la présence des sites actifs sur la surface de la couche sensible. Par contre, l'augmentation moins rapide de la réponse du QCM est attribuée au phénomène de diffusion des molécules du gaz testé à l'intérieur du volume de la couche sensible. Lorsque le nombre de molécules adsorbées est égal au nombre de molécules désorbées, la réponse du capteur en termes de décalage de fréquence atteint des valeurs stables. Le processus de sorption atteint l'état d'équilibre quand le processus d'adsorption et de désorption se produisent simultanément [2].



**Figure 3.1.** Réponse cinétique des capteurs élaborés : (a) 100% HMDSO-0% O<sub>2</sub>, (b) 50% HMDSO- 50% O<sub>2</sub> et (c) 20% HMDSO-80% O<sub>2</sub>.

Les réponses maximum ont été prises jusqu'à ce que les variations de la fréquence de résonance fluctuent entre  $\pm 1$  Hz pendant au moins trois minutes successives. Après l'atteinte d'un état d'équilibre, la cellule d'essai a été purgée avec de l'air sec jusqu'à ce qu'on réalise entièrement la désorption. La restauration de la fréquence de résonance initiale du quartz indique une désorption complète des analytes de la surface du capteur. La forme de la cinétique de la réponse enregistrée sur le capteur étudié est similaire à celle reportée dans la littérature pour les capteurs à gaz. En outre, les réponses cinétiques des trois capteurs ont montré une réponse assez rapide, une bonne réversibilité et une dérive négligeable de ligne de base.

Les valeurs de saturations de  $\Delta f$  augmentent proportionnellement avec l'augmentation des concentrations de molécules organique. Cependant, on peut voir que les réponses des capteurs diffèrent chacune d'autre d'une manière significative : La réponse du capteur recouvert d'une couche sensible déposée en présence de vapeur d'HMDSO pur s'est avérée plus sensible aux molécules d'éthanol que d'autres vapeurs organiques (figure 3.1.a). Les réponses sont dans l'ordre suivant : benzène < chloroforme < méthanol < éthanol. On remarque que le décalage de fréquence  $\Delta f$  diminue avec l'augmentation du poids molaire de l'analyte. Par exemple pour une concentration d'environ 190 ppm, l'éthanol induit un  $\Delta f$  de 45 Hz sur le capteur C<sub>1</sub>, cependant, si on injecte une même concentration de chloroforme, on obtient un  $\Delta f$  d'environ 28 Hz sur le même capteur. Ce comportement prouve que les plus petites molécules (de faible masse molaire) sont plus adsorbées que les grandes molécules. Ce résultat montre une bonne affinité du capteur C<sub>1</sub> envers les molécules d'éthanol, mais une faible affinité envers les molécules de chloroforme. Huang et al [3] ont également observé ce comportement pour des capteurs à base de QCM recouverts de film de polymère. Ils ont constaté que les molécules d'éthanol étaient plus adsorbées que les molécules de chloroforme dû à l'interaction avec les groupements hydroxyles.

Lorsque on dilue de l'oxygène avec le monomère pendant la polymérisation plasma (capteurs C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>), les isothermes enregistrés montrent une augmentation significative de la sensibilité envers tous les types d'analytes lorsque le taux d'oxygène est de 50% (figure 3.1.b) puis diminue lorsque on augmente le taux d'oxygène atteint la valeur de 80% (figure 3.1.c).

En outre, les capteurs recouverts avec des films déposés à partir du mélange HMDSO/O<sub>2</sub> (C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>), se sont avérés plus sensibles aux molécules du chloroforme



que d'autres molécules organiques. Les réponses sont dans l'ordre suivant : chloroforme>benzène>éthanol>méthanol. Par exemple, pour une concentration de 190 ppm, les capteurs C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub> présentent un décalage de fréquence de 74 et 32 envers l'éthanol et de 120 et 90 envers le chloroforme, respectivement. Ce comportement prouve que les grandes molécules (de grande masse molaire) sont plus adsorbées que les petites molécules. Ce résultat montre une bonne affinité des capteurs C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub> envers les molécules du chloroforme, mais une faible affinité envers les molécules d'éthanol. Ce résultat est compatible avec les résultats rapportés dans la littérature pour les détecteurs piézoélectriques [4-5]. On peut conclure que l'affinité du capteur élaboré à base de QCM et films organosiliciés peut être contrôlée par le choix du taux d'oxygène pendant la polymérisation plasma.

## II.2. Etude de la sélectivité et de la reproductibilité des capteurs élaborés

Les figures 3.2.a ,3.2.b et 3.2.c représentent les courbes de calibrage des réponses tracées en utilisant les valeurs de la sensibilité maximum enregistrées sur les capteurs recouverts de couches sensibles élaborées à partir de la vapeur d'HMDSO avec un taux d'oxygène de 0%, 50% et 80%, respectivement. On voit clairement que toutes les réponses présentent une évolution linéaire avec la variation de la concentration des différents composés organiques. La sensibilité qui est un paramètre essentielle du capteur, est habituellement définie comme le changement de fréquence ( $\Delta f$ ) divisé par le changement de la concentration de la vapeur d'analyte ( $\Delta C$ ). Dans cette étude, la sensibilité a été calculée par la pente des courbes de régression. Le capteur élaboré à partir du mélange HMDSO/O<sub>2</sub> possède le plus grand rapport de pente par rapport au capteur élaboré avec de l'HMDSO pur.

Les valeurs de la sensibilité aux vapeurs étudiées sont récapitulées dans le tableau 3.1. On observe clairement que l'affinité du capteur serait contrôlée par le contrôle de la proportion d'oxygène dans le mélange pendant le processus de dépôt plasma. Pour étudier la reproductibilité des résultats, les expériences ont été répétées trois fois et l'écart type relatif (relative standard déviation RSD) a été calculé. Les valeurs moyennes du RSD étaient dans la gamme de (5 à 9 %), (2 à 3 %) et (2 à 9%) pour les capteurs C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>, respectivement (tableau 3.2) ce qui indique que les capteurs étudiés répondent d'une façon reproductible. La limite de détection (limit of detection LOD) des capteurs est un autre paramètre important. LOD a été calculé par la sensibilité mesurée du capteur (Hz/ppm), le niveau de bruit

du dispositif de détection du QCM et le rapport signal-bruit [6]. LOD a été défini par le rapport de  $3\sigma/S$  où  $\sigma$  est le niveau de bruit du capteur fabriqué à base de QCM ;  $S$  est la sensibilité du capteur à un analyte spécifique. Dans cette étude, la fréquence de résonance a été enregistrée en air et a été stable entre  $\pm 1$  Hz pendant plusieurs minutes. Par conséquent, le niveau de bruit de ce dispositif a été estimé à 1 Hz. Les LOD calculées pour les capteurs élaborés sont résumés dans le tableau 3.2. La sensibilité maximum a engendré un faible LOD due à des pentes plus élevées des courbes d'étalonnage. Basé sur les valeurs trouvées des LOD calculées en utilisant le rapport signal/bruit de 3:1. Le capteur  $C_2$  peut détecter jusqu'à une concentration limite de 7 ppm de chloroforme et une concentration 12 ppm d'éthanol. Par contre pour le capteur  $C_1$  une concentration de 27 ppm de chloroforme et une concentration de 19 ppm d'éthanol, sont nécessaires pour assurer une réponse de ce dernier. En raison du manque de données semblables dans la littérature, la comparaison directe de nos résultats avec les travaux précédents n'est pas possible. Cependant, les valeurs obtenues des LOD sont comparables à ceux rapportées pour des capteurs à couche mince de polymère piézoélectrique, développés et évalués pour la détection de faible concentration des composés organiques volatils liés aux applications de sécurité alimentaire [7].

**Tableau 3.1.** La sensibilité des capteurs élaborés à partir du mélange HMDSO/O<sub>2</sub>.

	100% HMDSO-0% O <sub>2</sub>	50% HMDSO-50% O <sub>2</sub>	20% HMDSO-80% O <sub>2</sub>
	<i>Sensibilité</i> [Hz/ppm]	<i>Sensibilité</i> [Hz/ppm]	<i>Sensibilité</i> [Hz/ppm]
<b>Méthanol</b>	0.13	0.23	0.09
<b>Ethanol</b>	0.16	0.25	0.12
<b>Benzène</b>	0.05	0.27	0.21
<b>Chloroforme</b>	0.11	0.5	0.24

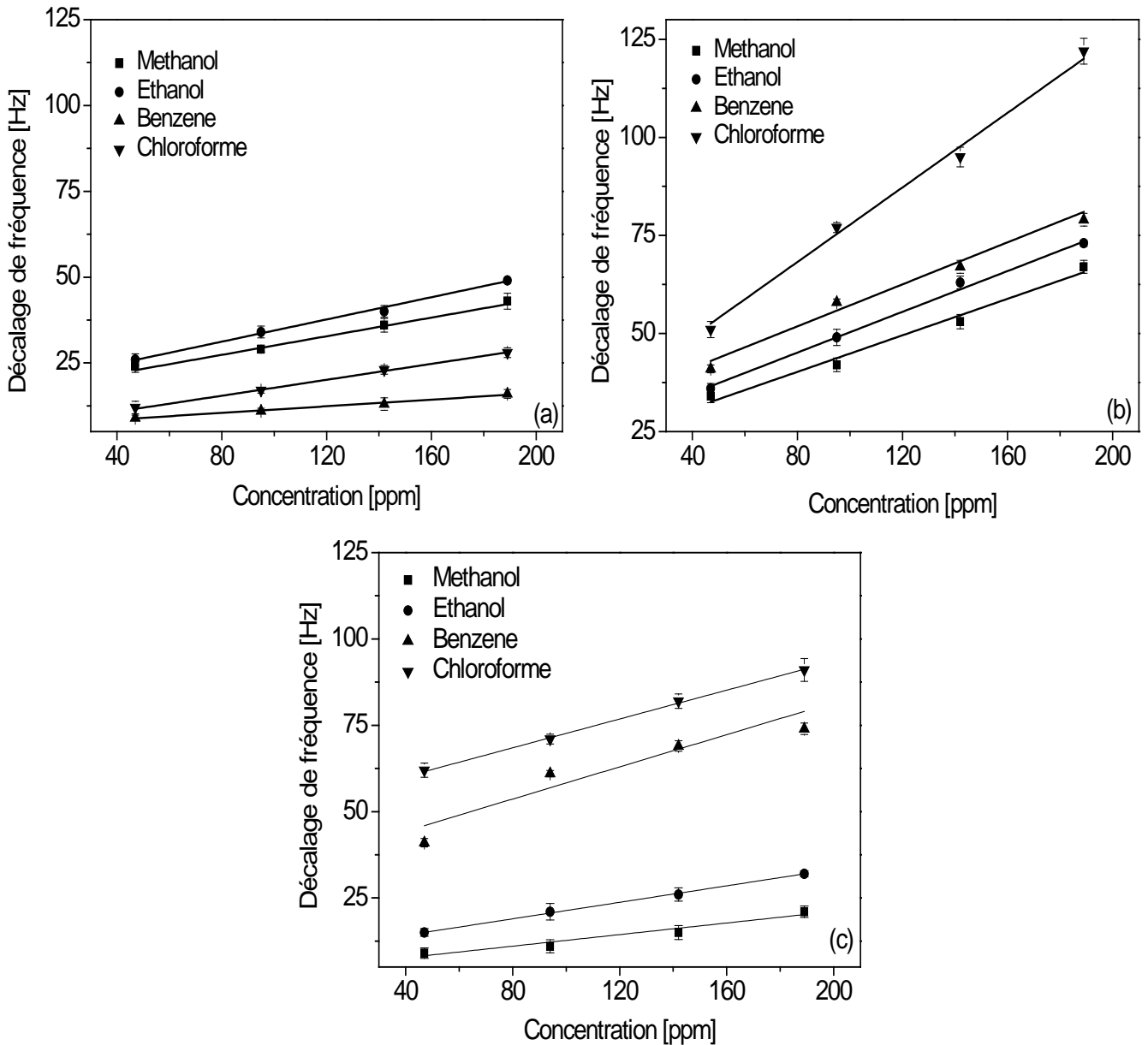


Figure 3.2. Courbes des calibrations des capteurs:(a) 100% HMDSO-0% O2, (b) 50% HMDSO- 50% O2 et (c) 20% HMDSO-80% O2.

Tableau 3.2. L'écart type et limite de détection des capteurs élaborés à partir du mélange HMDSO/O2

	100% HMDSO-0% O2		50% HMDSO-50% O2		20% HMDSO-80% O2	
	LOD [ppm]	RSD [%]	LOD [ppm]	RSD [%]	LOD [ppm]	RSD [%]
Méthanol	23	5	13	3	33	9
Ethanol	19	4	12	3	25	7
Benzène	60	9	11	2	14	2
Chloroforme	27	7	6	3	12	3

### II.3. Etude du temps de réponse et de recouvrement

Les performances d'un capteur chimique au niveau de la recherche académique sont souvent basées sur les critères de sensibilité, de sélectivité et de stabilité. Cependant, le temps de réponse à une augmentation de la concentration d'analyte et le temps de réponse à une diminution symétrique de cette dernière, encore appelé temps de recouvrement ou temps de retour à la ligne de base, sont des paramètres qui peuvent s'avérer importants dans l'évaluation globale des caractéristiques d'un capteur chimique, notamment pour les applications commerciales [8]. Le temps de réponse est le temps nécessaire pour atteindre 90% de la valeur finale dans le changement de la fréquence de résonance du quartz et le temps de recouvrement est le temps nécessaire pour atteindre 90% de désorption. Les temps de réponse et de recouvrement pour les trois types de capteurs sont récapitulés dans le tableau 3.3.

**Tableau 3.3.** Le temps de réponse et de recouvrement des capteurs élaborés à partir du mélange HMDSO/O<sub>2</sub>

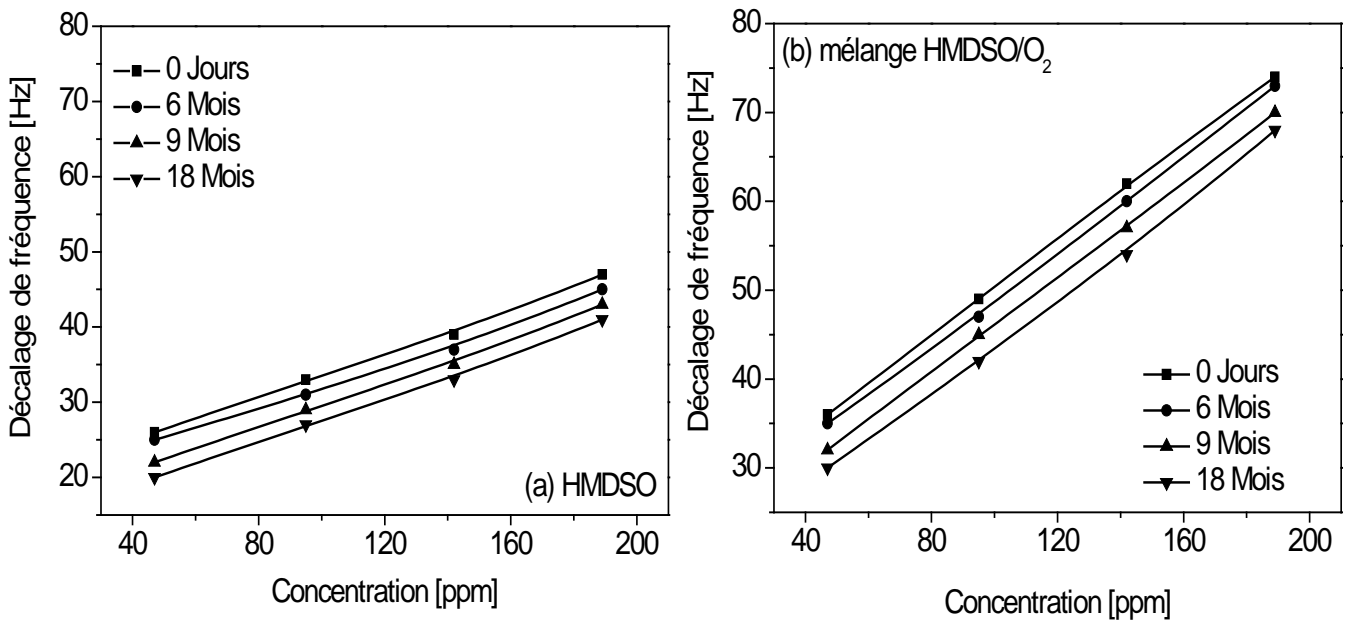
	100% HMDSO-0% O <sub>2</sub>		50% HMDSO-50% O <sub>2</sub>		20% HMDSO-80% O <sub>2</sub>	
	<i>Temps de réponse</i>	<i>Temps de recouvrement</i>	<i>Temps de réponse</i>	<i>Temps de recouvrement</i>	<i>Temps de réponse</i>	<i>Temps de recouvrement</i>
<b>Méthanol</b>	55s	25s	85s	13s	90s	9s
<b>Ethanol</b>	65s	23s	108s	15s	100s	10s
<b>Benzène</b>	42s	13s	112s	19s	160s	13s
<b>Chloroforme</b>	18s	15s	105s	24s	75s	18s

On constate que pour tous les types des capteurs, le temps de réponse est plus long que le temps de recouvrement. Ces valeurs montrent que le phénomène de la désorption s'achève plus facilement que le phénomène d'absorption. On peut conclure qu'on est dans le cas d'une absorption physique (physisorption) parce que l'absorption chimique (chimisorption) nécessite généralement des temps de réponse et des énergies plus longs. On remarque également que le temps de réponse mesuré sur le capteur C<sub>1</sub> est petit comparé aux temps de réponses mesurés sur les capteurs C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub> quelque soit la nature d'analyte. Ces mesures montrent également que le temps de réponse augmente avec l'augmentation du taux d'oxygène pendant la polymérisation plasma. Selon Long Yu Li et al [9] la taille des pores est le paramètre principal responsable de la physisorption. Ces résultats peuvent suggérer que l'absorption ou la désorption des molécules organiques sont contrôlées par le

taux de diffusion qui à son tour dépend de la distribution et des dimensions des pores [10]. La rapidité de la réponse du capteur  $C_1$  peut être due la morphologie de sa couche sensible qui contient les plus grands pores possibles. Les travaux de Mikko Björkqvist et al [11] montrent que les grandes tailles des pores de la couche sensible devraient réduire le temps de réponse. Donc, On peut conclure que le temps de réponse du capteur est proportionnel à la quantité des VOCs contenue dans les pores, et qu'il dépend d'une manière significative de la taille et de la distribution des pores à la surface de la couche sensible. L'augmentation des temps de réponses observés sur les capteurs  $C_2$  et  $C_3$  peut être attribuée à une structure plus dense de la couche recouvrant l'électrode du QCM.

#### II.4. Stabilité de capteur

Afin d'étudier la stabilité du capteur, d'autres expériences ont été effectuées. Les capteurs à base de QCM ont été exposés à une concentration variable de l'éthanol. L'expérience a été répétée au cours d'une période de 18 mois après le dépôt initial. Les réponses des capteurs en termes de décalage de fréquence varient légèrement (figure 3.3). Les pentes des courbes d'étalonnage tracées en utilisant la sensibilité maximum étaient presque identiques, la sensibilité varie de 0.16 Hz/ppm à 0.14 Hz/ppm et de 0.25Hz/ppm à 0.24 Hz /ppm au cours de 18 mois pour le capteur recouvert de 100% d'HMDSO et pour le capteur recouvert de 50% HMDSO-50%O<sub>2</sub>, respectivement. Ces résultats indiquent une stabilité raisonnable, par conséquent, aucun vieillissement ou dégradation des capteurs pendant des temps de stockage allant jusqu'à 18 mois. Pendant la durée de stockage, les échantillons ont été placés dans un endroit sec à température ambiante.



**Figure 3.3.** Effet du vieillissement sur la réponse des capteurs Elaborés :(a) 100% HMDSO-0% O<sub>2</sub>, (b) 50% HMDSO- 50% O<sub>2</sub>

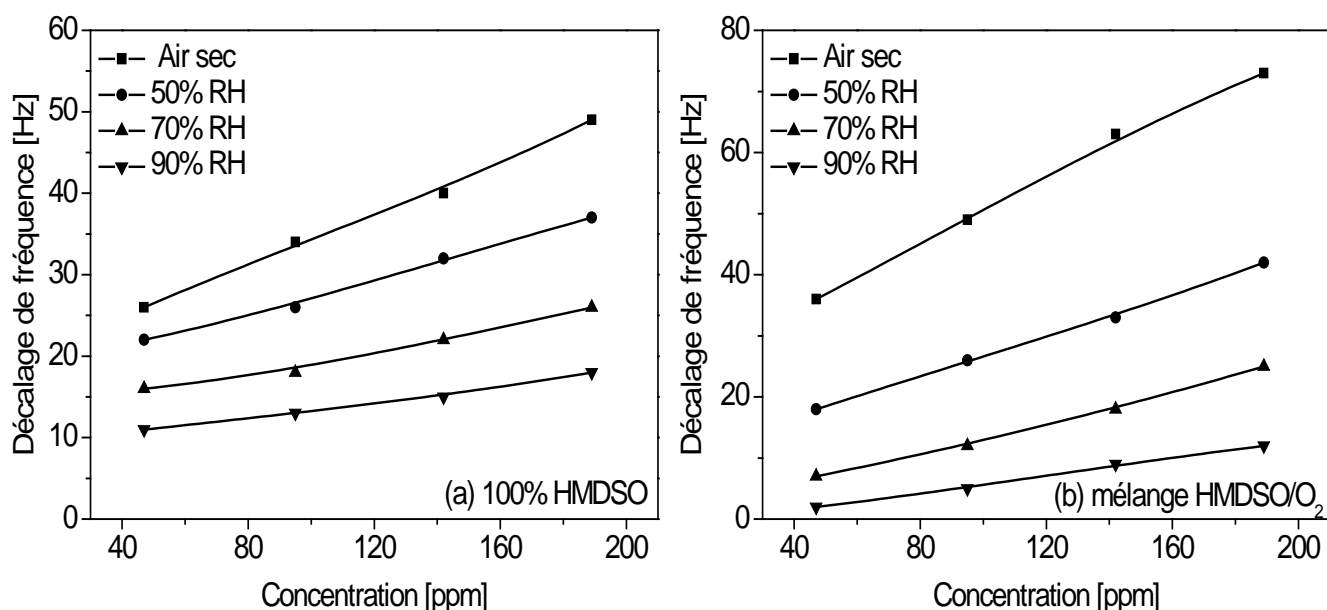
**II.5. Influence de l'humidité sur la réponse des capteurs**

L'interférence de la vapeur d'eau qui existe en atmosphère ambiante sur le comportement du capteur à base de QCM a été examiné. La figure 3.4 montre une comparaison des réponses des capteurs en fonction de la concentration de l'éthanol pour différent niveau d'humidité relative. Avant l'injection de l'analyte, la fréquence d'oscillation du cristal de quartz a été enregistrée en condition sec et humide et a été prise comme fréquence absolue de résonance du capteur.

**Tableau 3.4.** Les réponses des capteurs élaborés à partir du mélange HMDSO/O<sub>2</sub> en présence de l'humidité

C [ppm]	100% HMDSO-0% O <sub>2</sub>				50% HMDSO-50% O <sub>2</sub>			
	30%RH	50%RH	70%RH	90%RH	30%RH	50%RH	70%RH	90%RH
47	26	22	16	11	36	18	7	2
95	34	26	18	13	49	26	12	5
142	40	32	22	15	63	33	18	9
189	49	37	26	18	73	42	25	12

Les résultats résumés dans le tableau 3.4, montrent que l'existence de molécules d'eau diminue la sensibilité du capteur. Il est clairement vu que pour le capteur recouvert de 100% d'HMDSO, la sensibilité diminue de 0.16 à 0.05 Hz/ppm de même la sensibilité du capteur recouvert de 50% HMDSO-50%O<sub>2</sub> diminue de 0.25 à 0.06 Hz/ppm. Cela est dû à l'interaction entre la vapeur d'eau et les couches sensibles, ce qui empêche l'interaction entre l'éthanol et les couches de détection. Cependant, la variation de la réponse avec la concentration du gaz cible reste toujours linéaire. La linéarité de la réponse du capteur assure que ces derniers peuvent être utilisés pour la détection des VOCs.



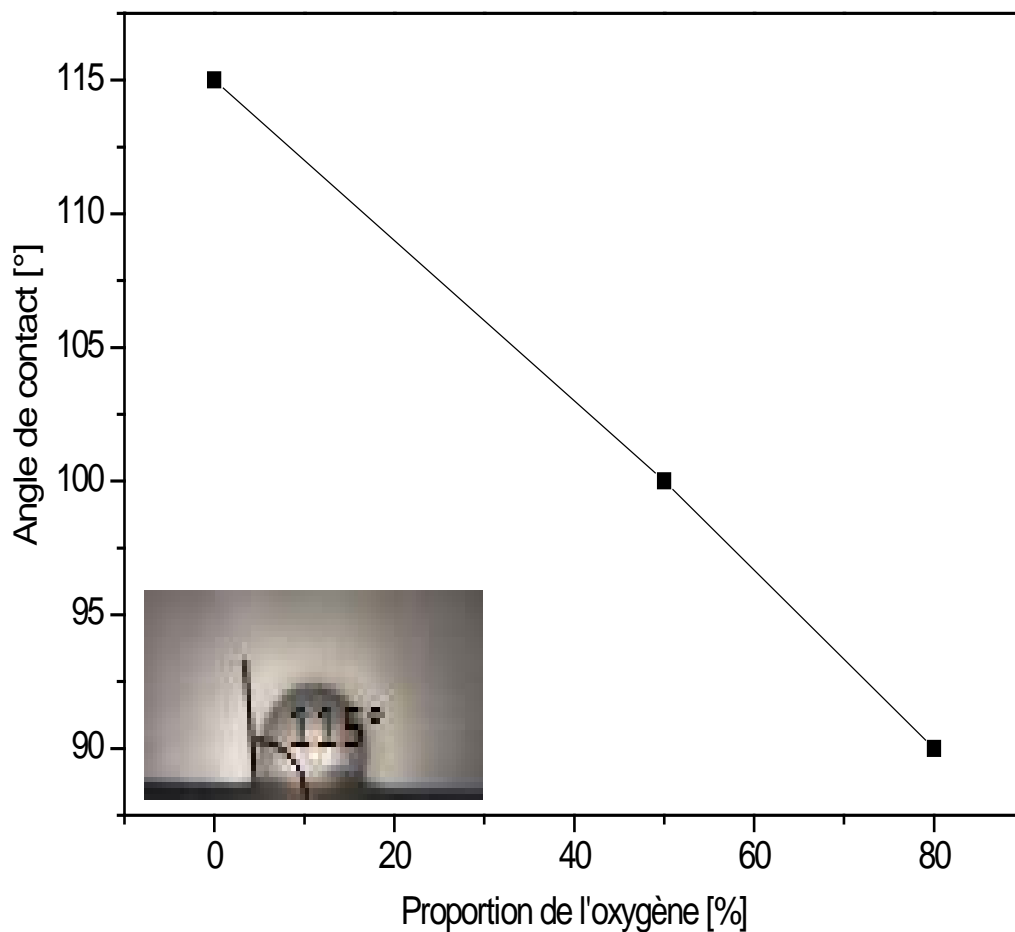
**Figure 3.4.** Effet de l'influence de l'humidité sur la réponse des capteurs élaborés : (a) 100% HMDSO-0% O<sub>2</sub>, (b) 50% HMDSO- 50% O<sub>2</sub>

## II.6. Analyse structurale et morphologique des films élaborés à partir du mélange HMDSO/O<sub>2</sub>

Pour expliquer les différents comportements des capteurs élaborés envers les molécules organiques, nous avons réalisé une analyse physicochimique et une analyse morphologique de la couche sensible recouvrant l'électrode du QCM afin d'établir une corrélation entre ces propriétés et la sensibilité des capteurs. Les capteurs C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub> sont recouverts de couches minces d'épaisseurs d'environ 400nm, 320nm et 220nm respectivement.

### II.5.1. Variation de l'angle de contact en fonction du taux d'oxygène

Les valeurs de l'angle de contact d'une goutte d'eau de 5  $\mu\text{l}$  mesurées sur la surface de l'électrode du QCM recouverte de couches sensibles déposées par plasma de vapeur pure d'HMDSO, du mélange 50% HMDSO\_ 50%  $\text{O}_2$  et 20% HMDSO\_ 80%  $\text{O}_2$  sont représentées sur la figure 3.5, on remarque que l'angle de contact décroît avec l'augmentation du taux d'oxygène. Les valeurs de l'angle de contact sont dans l'ordre de 115°, 100° et 90° respectivement, indiquant le comportement hydrophobe de la surface de capteur à base de QCM. Le capteur à base d'une couche sensible à caractère hydrophobe attire les molécules organiques et repousse les molécules d'eau qui peuvent provenir des conditions atmosphériques. Un capteur recouvert d'une couche sensible hydrophobe est utile pour la détection des VOCs avec une réduction de l'effet de l'humidité.



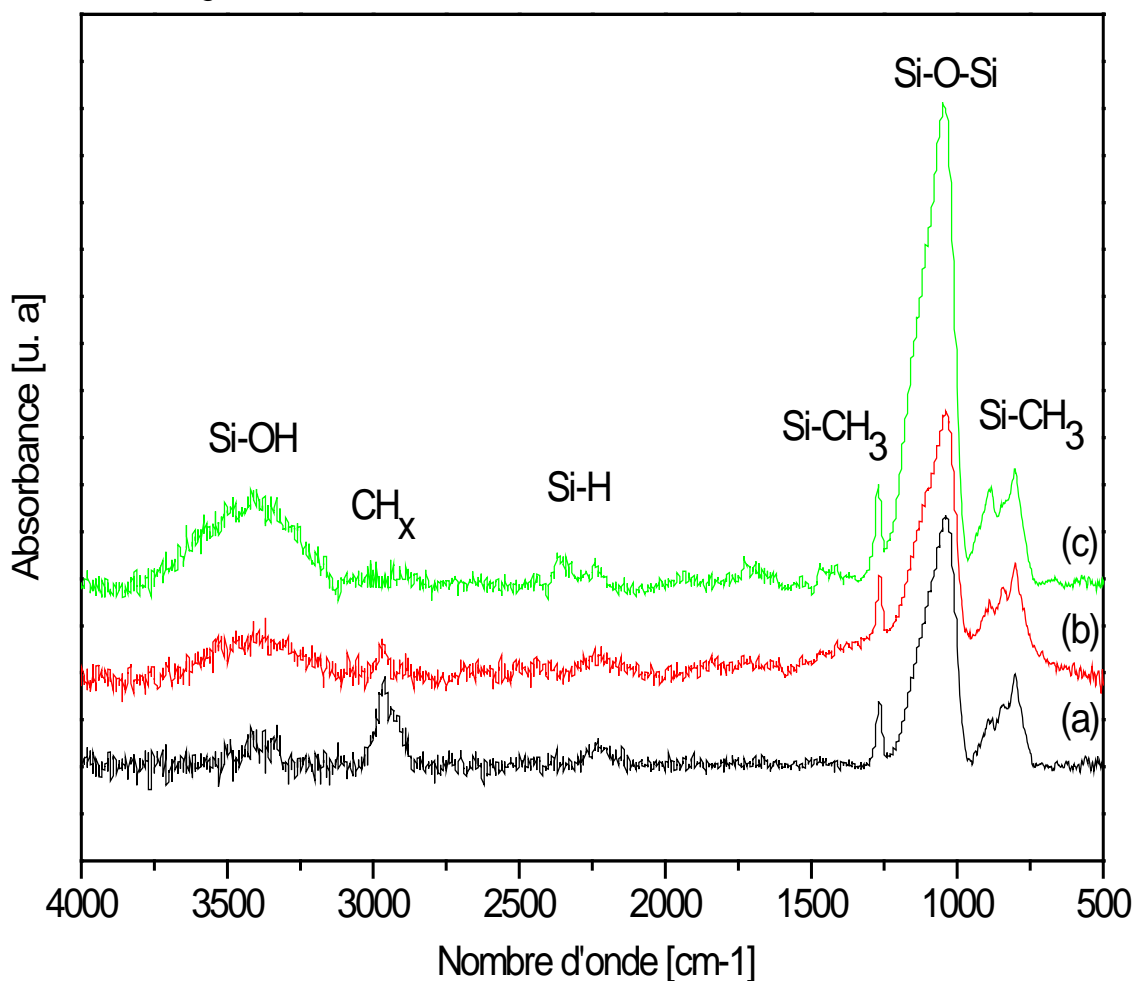
**Figure 3.5.** Effet de l'addition de l'oxygène avec le monomère sur la valeur de l'angle de contact



### II.5.2. Analyse Structurale

Pour identifier les sites actifs affectant directement la sensibilité des capteurs élaborés, nous avons réalisé une analyse structurale en utilisant la technique FTIR. La spectroscopie Infrarouge met en jeu des échanges d'énergie entre une molécule et un rayonnement électromagnétique par conséquent, on obtient un spectre représentant l'intensité d'absorption (ou de transmission) des pics de vibration des liaisons chimiques présentes dans le film en fonction du nombre d'ondes de la vibration. L'intérêt de l'étude du dépôt par plasma réside dans l'identification des espèces atomiques et moléculaires résultant de la fragmentation et de l'interaction des précurseurs gazeux et qui sont à l'origine de la formation et la croissance du film élaboré qui réside d'un long processus.

Les spectres FTIR enregistrés sur des couches polymérisés par plasma sont montrés dans la figure 3.6.



**Figure 3.6.** Spectre FTIR des films élaborés à partir de : (a) 100% HMDSO-0% O<sub>2</sub>, (b) 50% HMDSO- 50% O<sub>2</sub> et (c) 20% HMDSO-80% O<sub>2</sub>.

Dans ces films les trois signatures fondamentales de Si-O dans l'environnement Si-O-Si apparaissent. C'est la bande correspondante au mode d'élongation asymétrique qui est la plus absorbante et qui prédomine sur tous les spectres infrarouge que nous avons obtenus. Pour un taux d'oxygène de 80%, le spectre une diminution des espèces carbonées, seules des liaisons Si-OH sont présentes avec de forte proportion en plus de Si-O. Ces groupements silanol sont absents dans la couche déposée avec un taux d'oxygène de 0% et commence à apparaître à taux de 50%. Par contre on y trouve de nombreuses liaisons faisant intervenir des hydrocarbures ; les plus absorbantes étant les liaisons CH dans  $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$  et les liaisons  $\text{CH}_x$ .

Le tableau 3.5 récapitule les différents groupements qui constituent un film d'HMDSO.

**Tableau 3.5.** Identification des bandes de vibrations infrarouges observées sur les spectres de films élaborés à partir de vapeurs de HMDSO

Liaison	environnement	Mode de vibration	Fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ )
Si-O	Si-O-Si	Elongation asymétrique	1070
	Si-O-Si	Torsion	800
	Si-O-Si	Rotation	450
	Si-OH	Elongation	930
Si-CH <sub>2</sub>	Si-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Si	Torsion	1400
	Si-CH <sub>2</sub> -Si	Torsion	1360
Si-C	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Elongation	885
	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Elongation	845
		Elongation	760
CH <sub>3</sub>	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>	Torsion asymétrique	1410
	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>	Torsion asymétrique	1260
	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Rotation	885
	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Rotation	845
	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Torsion	760
CH <sub>x</sub>		Elongation asymétrique	2960

		Elongation asymétrique	2910
		Elongation asymétrique	2925
		Elongation asymétrique	2855
		Torsion asymétrique	1460
CH	SiOCH <sub>3</sub>	Elongation	1100
O-H	Si-OH	Elongation	3650
	H-OH	Elongation	3400
Si-H	O <sub>3</sub> S-iH	Elongation	2240

D'après la littérature [12], quand la polymérisation de plasma est effectuée en vapeur d' HMDSO dilué avec un taux d'oxygène de 0% et 50% les spectres IR (Figure 3.6.a et 3.6.b) exhibe des pics d'absorption correspondant au mode asymétrique de la vibration Si-O-Si autour de  $1020\text{ cm}^{-1}$  et Si-O-Si bending vibration autour de  $795\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre montre des pics avec une forte intensité correspondant aux groupements méthyle autour de  $840\text{ cm}^{-1}$  dus à la vibration de Si (CH<sub>3</sub>), l'augmentation de ces groupements dans la couche sensible du capteur C<sub>1</sub> rend la surface du film plus hydrophobe. Les capteurs à base de transducteur QCM recouverts des films hydrophobes peuvent être utiles pour la détection des composés organiques volatils avec une réduction de l'effet de l'humidité qui peut provenir des conditions ambiantes. Les pics aux environ de  $2950\text{ cm}^{-1}$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux vibrations de déformation CH<sub>3</sub> de CH<sub>x</sub>, respectivement. Les variations du rapport de Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, de Si-OH et de CH<sub>x</sub> relative au pic principal Si-O-Si sont récapitulées dans le tableau 3.6. Avec la diminution de la proportion d'oxygène, les films deviennent moins dense et plus poreux dû à la proportion élevée de CH<sub>x</sub> [13-14]. La présence du volume libre dans la couche de détection favorise habituellement la capacité de sorption de gaz, qui pourrait être responsable de l'absorption des molécules d'éthanol et du méthanol. Le film déposé en présence de vapeur pure de HMDSO maintient presque toutes les caractéristiques du monomère : le film HMDSO polymérisé par plasma a une structure chimique proche du polydimethylsiloxane (PDMS). Cependant, nous remarquons une faible quantité de groupements hydroxyle (Si-OH) situés autour de  $3300\text{ cm}^{-1}$  pour la couche sensible du capteur C<sub>2</sub>. Les composés polaires sont les plus facilement adsorbés dû aux liaisons OH présentes à la surface de la couche sensible. De plus, pour les couches sensibles du capteur C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> une nouvelle liaison n'existant pas dans le monomère

apparaît vers  $2240\text{ cm}^{-1}$  : Si-H. Cette liaison n'existant pas dans la couche du capteur C<sub>3</sub>. Apparemment pour que la formation de la liaison Si-H soit possible un ajout modéré d'oxygène est nécessaire. En effet, si l'oxygène est en excès, les atomes Si auront tendance à se lier préférentiellement à un atome d'oxygène, alors que si l'oxygène est en défaut, ils pourront se lier à des atomes H. Si l'on se réfère à d'autres auteurs, la liaison Si-H se forme toujours en HMDSO pur.

Selon les réponses des capteurs envers les différentes molécules de VOCs et en tenant compte des résultats de l'FTIR, nous pouvons proposer que le processus de diffusion joue un rôle important dans le mécanisme de détection des molécules organiques dans le cas du capteur C<sub>1</sub> (l'électrode du QCM recouverte avec un film d' HMDSO pur). Dans ce cas, les plus petites molécules à faible poids molaire engendrent la plus grande réponse en termes de décalage de fréquence. Ce résultat est en bon accord avec les résultats rapportés par Cavalho et al. [15] pour les films de tetraethoxysilane polymérisés par plasma. Ils ont constaté que la capacité d'adsorption des films élaborés était plus grande pour des molécules les plus polaires et/ou les plus petites due à la présence des micros pores allant jusqu'à 200 Å de diamètre identifiée par microscopie à force atomique. Dans ce cas, les plus petites molécules diffusent facilement dans les pores du film de polymères ; par conséquent plus de molécules ont été absorbées. Par conséquent, pour les molécules d'éthanol, le phénomène de la détection de gaz dans la couche sensible du capteur C<sub>1</sub> peut être considéré par un effet de surface et de volume sauf que dans l'effet de l'absorption l'emporte sur l'effet de l'adsorption. Ce résultat peut expliquer la diminution du temps de réponse (65 s) et de recouvrement (23 s) enregistrés sur ce type de capteur.

En ce qui concerne le capteur C<sub>2</sub>, l'analyse FTIR a révélé une diminution de la porosité de la couche sensible due à la diminution des groupements CH<sub>x</sub> et qui a été confirmée par l'augmentation du temps de réponse du capteur. De ces observations, on peut conclure que le mécanisme de la perméation de gaz dans la couche sensible peut être dû principalement à un effet de surface (adsorption), ce qui justifie l'affinité du capteur C<sub>2</sub> envers les molécules de chloroforme de fort poids molaire.

Le spectre IR (figure 3.6.c) enregistré sur l'électrode de QCM recouverte par une couche sensible élaborée dans le mélange HMDSO/O<sub>2</sub> pour un taux d'oxygène de

80% montre également un pic à forte intensité due à la liaison Si-O-Si autour de  $1040\text{ cm}^{-1}$ . Les décalages du pic Si-O-Si vers les nombres plus élevés de la longueur d'onde, peuvent être considéré comme un signe de l'augmentation de densité dans le réseau de polymère causé par un niveau important de réticulation [16]. La proportion croissante de l'oxygène dans le mélange peut mener à la formation d'une structure dense due à l'augmentation de la liaison dominante Si-O-Si. Ce comportement est en bon accord avec la plupart des études traitant l'effet de la concentration en oxygène sur la structure des films [17-18]. En outre, le spectre IR montre une diminution de l'intensité maximale de  $\text{CH}_x$ , indiquant une diminution des micro-vides ou des nanopores dans le film déposé, provoquant ainsi un changement dans la densité de film [19]. Benissad et al [20] ont montré également, que la diminution de l'hydrogène et du carbone dans les films élaborés peut être attribuée à la disparition des groupements organiques due au phénomène de gravure assisté par la présence des atomes d'oxygène. A cet effet, les forts pourcentages d'oxygène jouent un rôle important pour la formation des liaisons Si-OH, qui sont responsables de la détection des molécules organiques. Un film  $\text{SiO}_x$  dense présente généralement des propriétés élevées de barrière de gaz. Dans le cas d'un recouvrement de la surface du capteur dans le mélange HMDSO/ $\text{O}_2$ , le procédé de diffusion ne joue pas un rôle important dans le mécanisme de détection de molécules organiques et la détection de VOCs avec une grande sensibilité peut être liée à la surface spécifique du capteur donc le mécanisme de la détection du gaz peut être limité à l'effet de l'adsorption surfacique seulement. Afin de confirmer cette supposition, nous avons réalisé l'analyse morphologique de la surface de la couche sensible recouvrant le quartz.

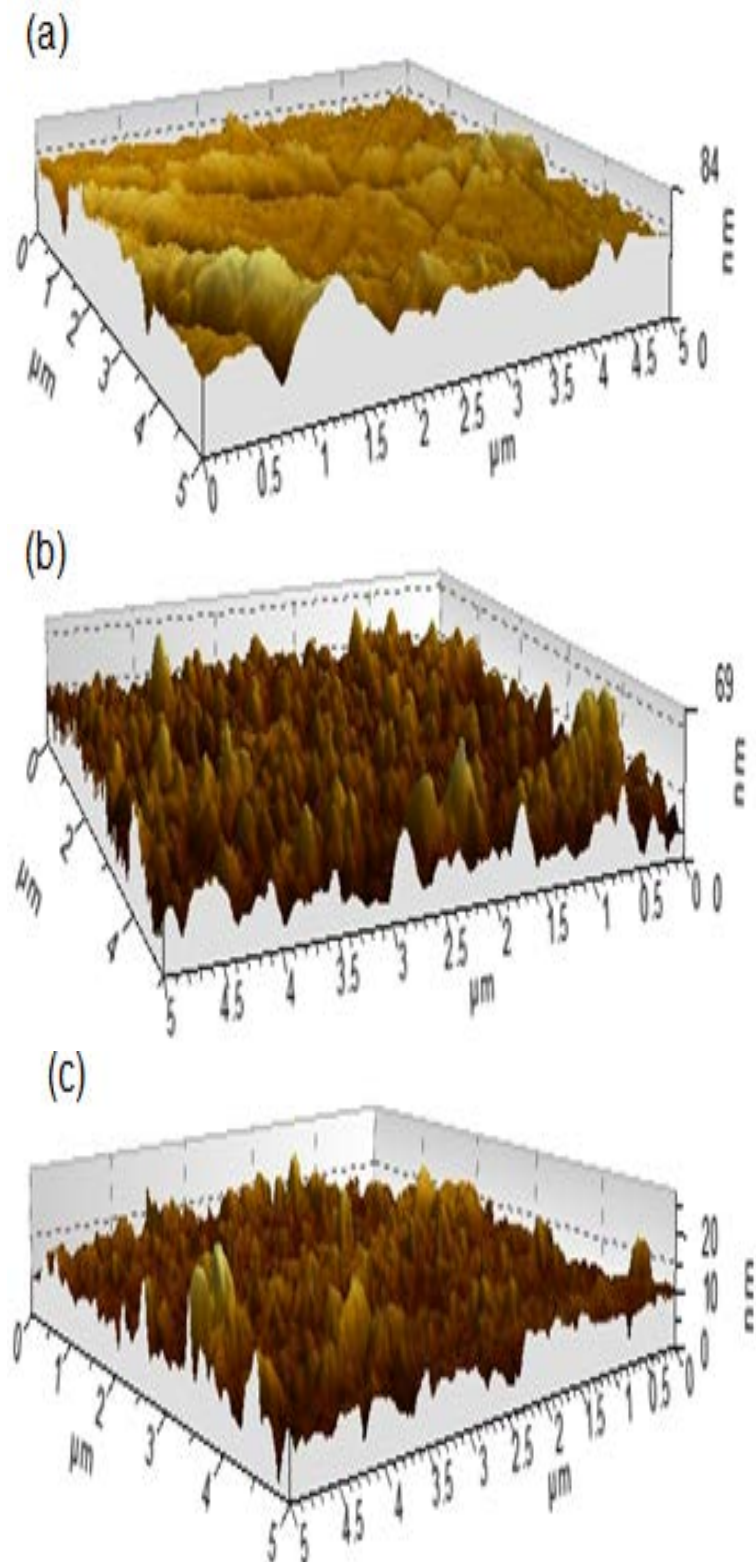
**Tableau 3.6.** Variation des intensités des pics IR

$\text{O}_2$ %	Si-OH/Si-O-Si	$\text{CH}_x$ /Si-O-Si	Si- $\text{CH}_3$ /Si-O-Si
0	0.02	0.17	0.42
50	0.09	0.10	0.26
80	0.07	0.04	0.12

### ***II.5.3. Analyse AFM***

La microscopie à force atomique a été employée pour examiner sur une échelle nanométrique la morphologie surfacique des couches polymérisées par plasma. Les images AFM permet d'avoir un aspect global de la structure du dépôt et de l'uniformité des films déposés sur des substrats QCM. Les figures 3.7.a, 3.7.b et 3.7.c montrent les images typiques de la microscopie AFM avec une surface scannée de 5  $\mu\text{m}$  X 5  $\mu\text{m}$  enregistrées sur les surfaces des capteurs C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>, respectivement. L'absence des trous indique que les films développés pendant la polymérisation plasma sont homogène. La topographie extérieure se rapproche d'une structure relativement uniforme (island-like). Un comportement similaire a été également observé pour des films d'HMDSO polymérisés à pression atmosphérique [1, 21].

La figure (3.7.a) montre une croissance d'une surface relativement lisse de l'électrode du QCM, puisque l'image AFM montre des structures de taille moyenne d'environ 30 nanomètre. La racine carrée de la valeur de la rugosité moyenne  $R_{\text{rms}}$  enregistrée sur ce film polymérisé par plasma est de 6.97 nanomètre. Au contraire, le film produit dans le mélange 50% HMDSO-50% O<sub>2</sub> est plus rugueux avec une taille moyenne des structures allant jusqu' à 47 nanomètre. Par conséquent, la valeur de la rugosité  $R_{\text{rms}}$  croît d'environ 6.97 nanomètre jusqu'à environ 8.82 nanomètre. L'augmentation de la rugosité est très probablement due à la gravure de la surface du film assistée par des atomes d'oxygène pendant la décharge plasma. L'augmentation de la rugosité du film mène vers l'augmentation de la surface spécifique du capteur. L'augmentation de la surface spécifique du capteur peut alors engendrer une augmentation des sites actifs à la surface du capteur menant vers l'augmentation de la sensibilité. Par contre si on augmente la proportion de l'oxygène dans la décharge plasma à 80%, la rugosité moyenne enregistré sur ce film polymérisé est tout à fait petite (2.71 nanomètre), cette diminution est due à la grande quantité d'oxygène présente dans la décharge ce qui renforce l'intensification de l'effet de la gravure pour avoir à la fin un film dense.



**Figure 3.7.** Images AFM des surfaces des capteurs élaborés à partir de : (a) 100% HMDSO-0%  $\text{O}_2$ , (b) 50% HMDSO- 50%  $\text{O}_2$  et (c) 20% HMDSO-80%  $\text{O}_2$ .

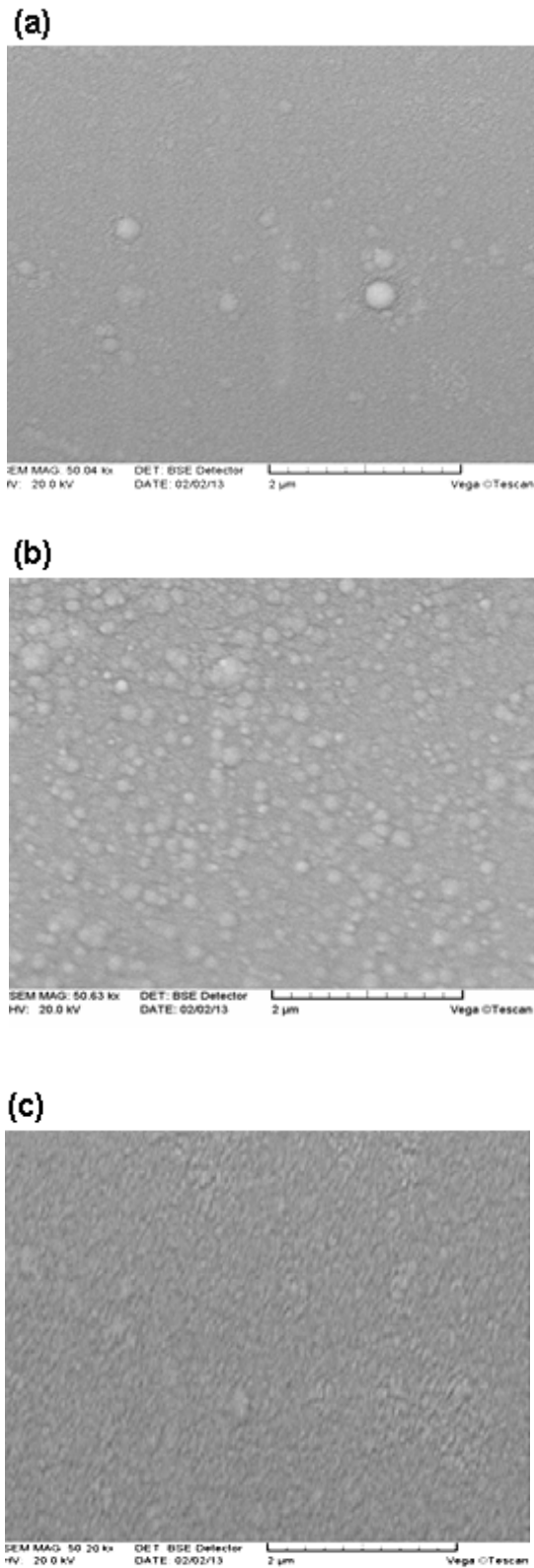


#### ***II.5.4. Analyse SEM***

Les images enregistrées par microscopie à balayage (SEM) sur les surfaces des couches minces élaborées pour un taux d'oxygène de 0%, 50% et 80% sont présentées en Figure 3.8.a, 3.8.b et 3.8.c, respectivement. Les figures montrent que les films étudiés sont continus et sans craque. Cependant, la morphologie surfacique des couches déposées par plasma dépend fortement de la présence de l'oxygène avec du monomère. Des nano particules variable en taille et en quantité sont facilement observées et dispersées aléatoirement sur toute la surface du film élaboré dans le mélange HMDSO/O<sub>2</sub> (Figure 3.8.b). Les dimensions des agrégats étaient d'environ 60-300 nanomètre.

Cependant, avec l'absence de l'oxygène avec le précurseur, l'image SEM (Figure 3.8.a) montre une disparition complète de structure granulaire ayant pour résultat une topographie relativement lisse. V. Purohit et al ont également observé ce comportement concernant les films polymérisés par plasma avec divers rapports de HMDSO/O<sub>2</sub> [22]. Ils ont prouvé que lorsque le rapport relatif de l'oxygène augmente, des nano particules variable en taille et quantité ont été observées et aléatoirement distribuées sur toute la surface du film. Avec une augmentation du contenu de précurseur, un dépôt relativement uniforme exempt de particules a été obtenu. Au niveau microscopique, la présence ou l'absence de la structure granulaire peut être une représentative de la rugosité relative du film. L'information obtenue à partir de l'analyse par microscopie électronique à balayage (SEM) complète les résultats obtenus par la caractérisation par microscopie à force atomique (AFM).





**Figure 3.8.** Images MEB des films élaborés à partir de : (a) 100% HMDSO-0% O<sub>2</sub>, (b) 50% HMDSO- 50% O<sub>2</sub> et (c) 20% HMDSO-80% O<sub>2</sub>.

### ***II.5.5. Discussions des résultats***

Comme il a été démontré par les analyses AC, FTIR, AFM et SEM, la structure chimique et la morphologie des films recouvrant la surface des QCM sont clairement corrélés avec leurs propriétés de détection. Quand la vapeur pure d'HMDSO est employée comme monomère dans la décharge plasma, le film possède un caractère organique avec une structure similaire à celle du PDMS. Le capteur à base de QCM recouvert d'une couche hydrophobe serait sensible aux molécules de VOCs due à l'interaction avec les groupements méthyles sur la surface du film. En outre, la présence possible des porosités dans la couche sensible, permet aux molécules de faible poids molaire de diffuser facilement dans le volume. De cette observation nous pouvons suggérer que le capteur C<sub>1</sub> soit plus sensible aux molécules de méthanol et d'éthanol qui sont plus petite et plus polaire que les molécules de chloroforme et de benzène. Dans ce cas, le mécanisme de la perméation de gaz dans la couche sensible peut être considéré par un processus d'adsorption et de diffusion en même temps. Cependant, dans le cas de molécules de chloroforme, le mécanisme de détection de gaz peut être lié à l'effet de l'adsorption surfacique seulement. En outre, les images AFM et SEM ont indiqué la croissance d'une surface relativement lisse, qui engendre une surface spécifique relativement petite. Dans ce cas, la sensibilité du capteur à base de QCM recouvert de la vapeur pure d'HMDSO sera limitée. Par contre, la sensibilité du capteur C<sub>2</sub> était beaucoup plus grande. L'augmentation de la sensibilité du capteur est liée à l'augmentation de la surface spécifique de la couche sensible comme elle a été démontrée par l'analyse AFM et SEM. Andreeva et al [23] ont calculé les surfaces spécifiques d'un QCM vierge et d'un QCM recouvert d'une couche de polymère. Ils ont constaté que la surface spécifique du capteur à base de QCM recouvert était treize fois plus grande que celle de la surface du capteur à base de QCM vierge due à l'augmentation de la rugosité. Dans notre cas la rugosité surfacique augmente de 6.97 nanomètre à 8.82 nanomètre pour une surface de balayage d'environ 25  $\mu\text{m}^2$ . Par conséquent, la morphologie surfacique induit un agrandissement significatif de la surface de détection, ce qui justifie l'amélioration de la sensibilité du capteur envers tout type de molécules de VOCs. En ce qui concerne la propriété de sélectivité, le capteur à base de QCM recouvert dans le mélange HMDSO/O<sub>2</sub> s'est avéré plus sensible aux molécules de chloroforme. L'analyse FTIR a indiqué la croissance d'une structure dense, qui présente généralement des propriétés élevées de barrière de gaz. Dans ce cas, le mécanisme de la perméation

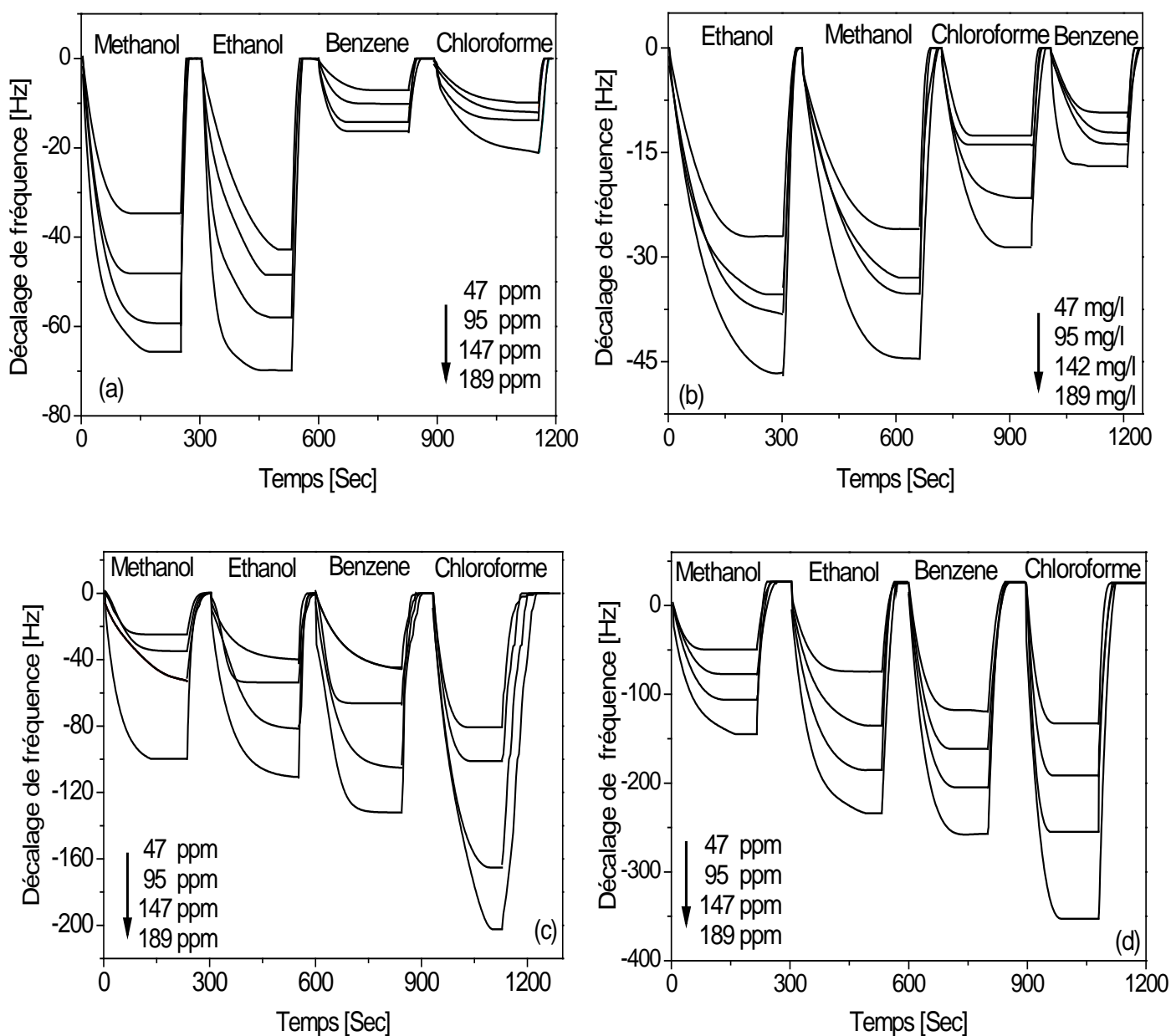
de gaz dans couche sensible serait limité au processus d'adsorption surfacique seulement ; donc, le plus grand poids moléculaire mène vers une sensibilité plus élevée.

### **III. Etude de l'effet de la pression du monomère sur les caractéristiques du capteur**

Dans cette partie d'étude, quatre capteurs  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  et  $D_4$  ont été élaborés avec des couches sensibles déposées dans un réacteur plasma basse fréquence en partant de pure vapeur d'HMDSO avec une pression partielle de 0.05, 0.2 , 0.3 et 0.4 mbar, respectivement. La puissance de décharge et le temps de dépôt ont été maintenus constants à 20W et 20 minutes, respectivement.

#### **III.1. Les cinétiques des réponses des capteurs envers la présence des VOCs**

Les figures 3.9.a, 3.9.b, 3.9.c et 3.9.d illustrent les courbes de la réponse temporelle enregistrée sur des capteurs à base d'un transducteur QCM recouvert d'une couche sensible élaborée en partant d'une vapeur d'HMDSO pur, à des pressions de 0.05, 0.2 , 0.3 et 0.4 mbar, respectivement. Dans ces figures, le décalage de fréquence a été tracé en fonction du temps d'exposition et cela pour différentes concentrations des vapeurs de méthanol, d'éthanol, de benzène et de chloroforme comprises entre 40 et 200 ppm. Comme dans le cas de l'étude précédente, les isothermes de la réponse cinétiques montrent que la valeur absolue du  $\Delta f$  augmente graduellement avec le temps puis atteint une valeur de saturation, ces valeurs de saturations augmentent proportionnellement avec l'augmentation des concentrations de molécules organiques. On peut voir que les réponses des capteurs diffèrent chacune d'autre d'une manière significative. Les résultats montrent clairement que la sensibilité envers tous les types d'analyte augmente avec l'augmentation partielle du monomère. Cette augmentation est plus prononcée dans le cas du capteur  $D_4$ . Pour les pressions comprises entre 0.05 et 0.2 mbar, les réponses des capteurs ( $D_1$  et  $D_2$ ) montrent une bonne affinité envers les molécules organiques de faible poids molaire (figure 3.9.a et 3.9.b). Les réponses sont dans l'ordre suivant : éthanol>méthanol>chloroforme>benzène.



**Figure 3.9.** Sensibilité et réversibilité des capteurs élaborés : (a) 0.05 mbar, (b) 0.2 mbar, (c) 0.3mbar et (d) 0.4 mbar.

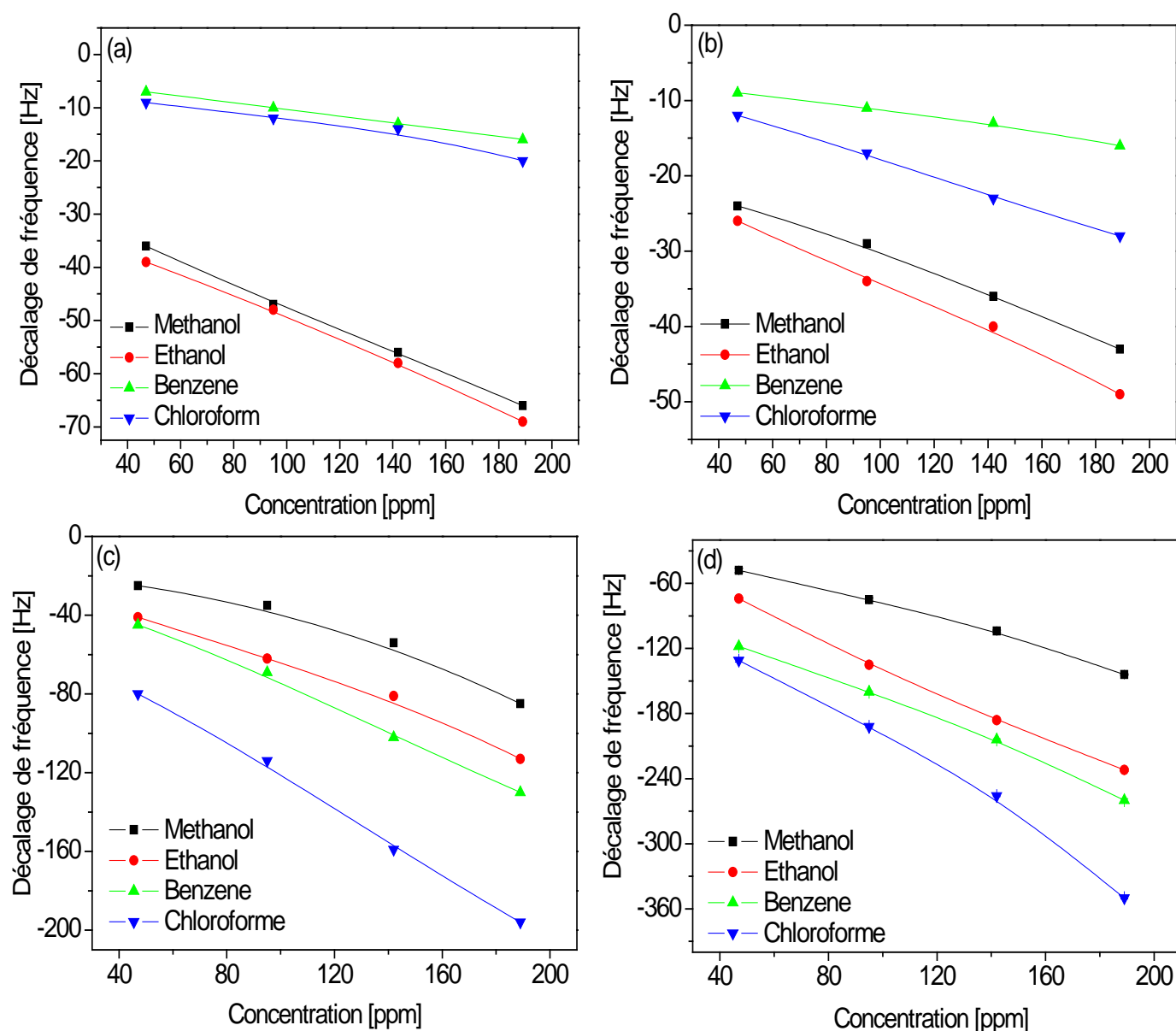
Par contre, les pressions allant de 0.3 à 0.4 mbar, les capteurs ( $D_3$  et  $D_4$ ) montrent une bonne affinité envers les molécules lourdes. Les réponses de ces capteurs sont dans l'ordre suivant: chloroforme>benzène>éthanol>méthanol. Ce résultat montre également qu'il est possible de contrôler l'affinité du capteur envers un composé chimique en contrôlant uniquement la pression partielle du précurseur pendant la décharge plasma.

### III.2. Sélectivité et reproductibilité des capteurs élaborés

Les figures 3.10.a, 3.10.b, 3.10.c, 3.10.d représentent les courbes de réponse de calibrage tracées en utilisant les valeurs de saturation enregistrés sur les courbes de réponses. L'état de saturation été pris lorsque les variations de fréquence d'oscillation du quartz varient entre  $\pm 1$  hertz pendant au moins trois minutes successives. La figure 3.10 montre que les valeurs de saturation de  $\Delta f$  augmentent proportionnellement avec l'augmentation de la concentration d'analyte et présentent une variation linéaire. Les valeurs de la sensibilité envers les vapeurs étudiées sont récapitulées dans le tableau 3.7. On observe clairement que la sensibilité des capteurs élaborés augmente significativement avec l'augmentation de la pression du monomère. Par exemple, dans le cas de la détection des molécules d'éthanol, la sensibilité du capteur D<sub>1</sub> est de l'ordre de 0.2 Hz/ppm, puis elle augmente jusqu'à l'ordre de 1.11 Hz/ppm pour le capteur D<sub>4</sub>. Dans le cas de la détection des molécules de chloroforme, l'augmentation de la sensibilité est plus prononcée. Cette dernière passe de 0.08 Hz/ppm à 1.54 Hz/ppm pour le capteur D<sub>1</sub> et D<sub>4</sub>, respectivement. On remarque que la sensibilité du capteur D<sub>4</sub> a augmenté d'un facteur de 20 lorsque la pression partielle du monomère passe de 0.05 à 0.4 mbar pendant la croissance de la couche sensible. Donc la pression partielle du monomère joue un rôle très important dans la détermination des paramètres fondamentaux du capteur (l'affinité et la sensibilité).

**Tableau 3.7.** La sensibilité des capteurs élaborés à partir de différentes pression de dépôt.

Sensibilité Hz/ppm	Capteur D1 (0.05 mbar)	Capteur D2 (0.2 mbar)	Capteur D3 (0.3 mbar)	Capteur D4 (0.4 mbar)
<b>Méthanol</b>	0.21	0.13	0.42	0.68
<b>Ethanol</b>	0.20	0.16	0.51	1.11
<b>Benzène</b>	0.06	0.05	0.60	1.00
<b>Chloroforme</b>	0.08	0.11	0.82	1.54



**Figure 3.10.** Sélectivité des capteurs élaborés :  
(a) 0.05 mbar, (b) 0.2 mbar, (c) 0.3mbar et (d) 0.4 mbar.

**Tableau 3.8.** L'écart type et limite de détection des capteurs élaborés à partir de différentes pression de dépôt.

	Capteur D1 (0.05 mbar)		Capteur D2 (0.2 mbar)		Capteur D3 (0.3 mbar)		Capteur D4 (0.4 mbar)	
	LOD [ppm]	RSD [%]	LOD [ppm]	RSD [%]	LOD [ppm]	RSD [%]	LOD [ppm]	RSD [%]
<b>Méthanol</b>	14	4	23	5	4	3	4	3
<b>Ethanol</b>	15	3	19	4	5	3	2	2
<b>Benzène</b>	50	9	60	9	3	2	3	2
<b>Chloroforme</b>	37	6	27	7	2	3	2	2

L'écart type relatif calculé à partir de trois mesures successives est de l'ordre de (4 à 9 %) et de (2 à 3 %) pour les capteurs ( $D_1$  et  $D_2$ ) et ( $D_3$  et  $D_4$ ) respectivement (tableau 3.8). Ces résultats indiquent que les capteurs étudiés répondent d'une façon reproductible. Les LOD calculées en utilisant le rapport signal/bruit de 3:1 sont résumées dans le tableau 3.9. On constate clairement une nette diminution de la limite de détection des capteurs élaborés comparé aux résultats obtenus dans l'étude précédente. Par exemple les capteurs fabriqués à haute pression peuvent détecter jusqu'à une concentration de 2 ppm de chloroforme et une concentration de 4 ppm d'éthanol. Par contre pour les capteurs fabriqués à partir du mélange, il leur faut jusqu'à une concentration de 19 ppm d'éthanol et une concentration de 27 ppm de chloroforme pour pouvoir répondre.

### III.3. Etude du temps de réponse et de recouvrement

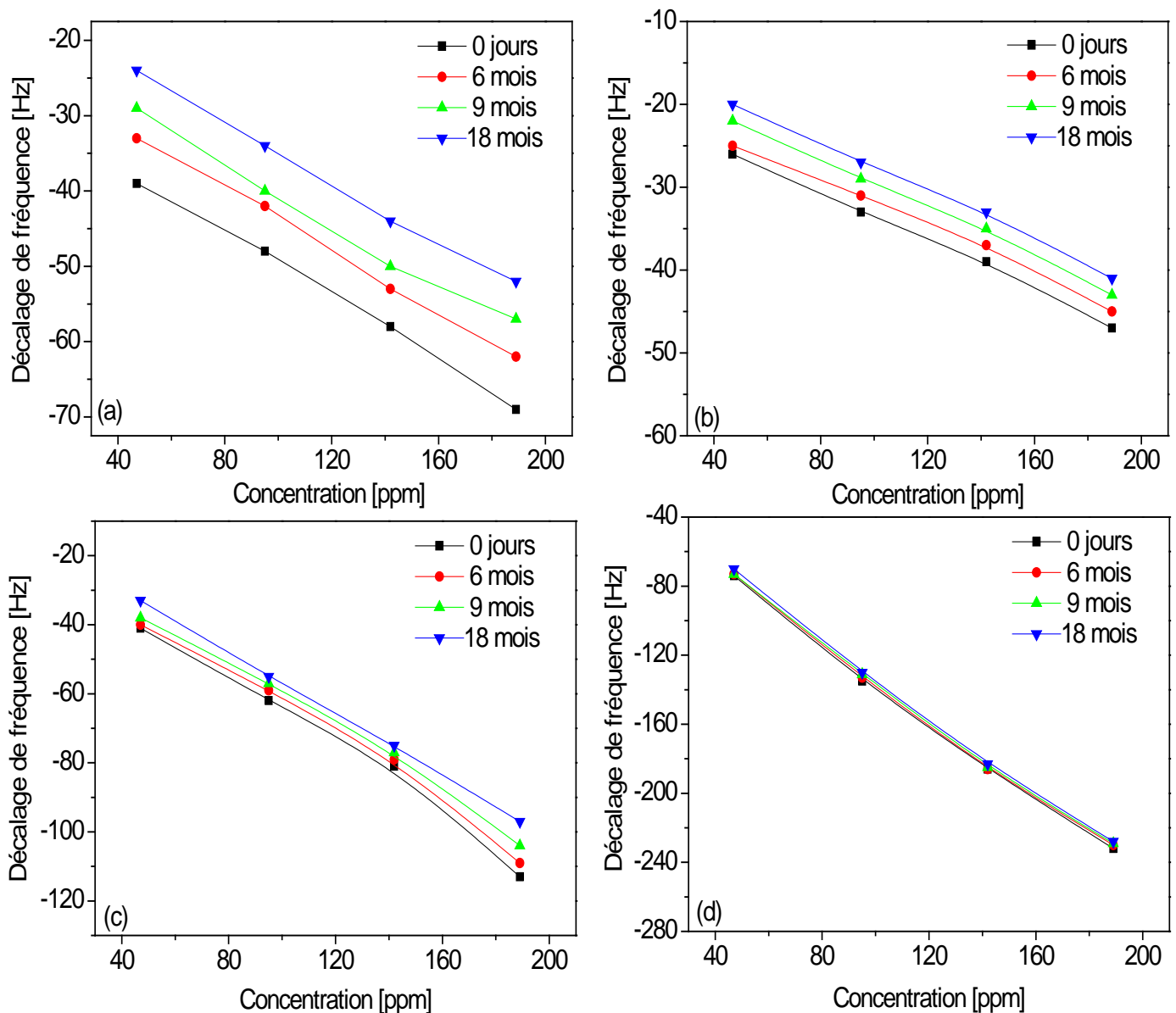
Le tableau 3.9 récapitule le temps de réponse et de recouvrement mesurés sur les capteurs  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  et  $D_4$ . Nous remarquons que le temps de réponse est plus long que le temps de recouvrement [24]. On remarque également dans le cas général que le temps de réponse et de recouvrement diminuent avec l'augmentation du poids molaire de la molécule cible. Ce résultat montre que l'adsorption surfacique joue un rôle dominant dans la perméation des gaz.

**Tableau 3.9.** Le temps de réponse et de recouvrement des capteurs élaborés à partir de différentes pressions de dépôt

	Capteur D1		Capteur D2		Capteur D3		Capteur D4	
	<i>Temps de réponse</i>	<i>Temps de recouvrement</i>	<i>Temps de réponse</i>	<i>Temps de recouvrement</i>	<i>Temps de réponse</i>	<i>Temps de recouvrement</i>	<i>Temps de réponse</i>	<i>Temps de recouvrement</i>
<b>Méthanol</b>	135s	41s	55s	25s	89s	26s	108s	38s
<b>Ethanol</b>	198s	69s	65s	23s	100s	23s	102s	36s
<b>Benzène</b>	35s	21s	42s	13s	75s	32s	95s	44s
<b>Chloroforme</b>	13s	23s	18s	15s	51s	31s	120s	72s

### III.4. Stabilité des capteurs élaborés

Afin d'étudier le vieillissement du capteur, d'autres expériences ont été effectuées. Les capteurs à base de QCM ont été exposés à une concentration variable de l'éthanol. L'expérience a été répétée au cours d'une période de 18 mois après le dépôt initial. Les réponses des capteurs en termes de décalage de fréquence varient légèrement (figure 3.11). Les pentes des courbes d'étalonnage tracées en utilisant la sensibilité maximum étaient presque identiques. Ces résultats indiquent une stabilité raisonnable, par conséquent, aucun vieillissement ou dégradation des capteurs pendant des temps de stockage allant jusqu'à 18 mois. Pendant la durée de stockage, les échantillons ont été placés dans un endroit sec à température ambiante.



**Figure 3.11.** Effet du vieillissement sur la réponse du capteur



### III.5. Influence de l'humidité sur la réponse des capteurs

La présence des molécules d'eau dans l'atmosphère ambiante affecte généralement la sensibilité des capteurs à base de QCM d'une manière significative. Ce phénomène est dû à la nature polaire de la molécule d'eau qui sera attirée par les groupements polaires (-OH) présent sur la surface de la couche sensible. Ce comportement limite l'utilisation de ce type de capteur dans les environnements humides. L'interférence de la vapeur d'eau sur le comportement des capteurs D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub> et D<sub>4</sub> a été examiné.

La figure 3.12 montre une comparaison des réponses des capteurs en fonction de la concentration de l'éthanol pour différents niveaux d'humidité relative. On remarque clairement que l'effet de l'humidité diminue avec l'augmentation de la pression partielle du monomère de dépôt. L'effet de la présence de l'humidité était clairement visible sur la pente de la courbe de calibration du capteur D<sub>1</sub> qui diminue avec l'augmentation de l'humidité relative. Par contre, pour le capteur D<sub>4</sub> l'effet de l'humidité disparaît presque complètement. Les pentes de courbes de calibration varient légèrement avec RH%. Ce qui montre une suppression de l'effet de la présence des molécules d'eau sur la sensibilité de ce dernier. Ce comportement est probablement dû au caractère hydrophobe de la surface de la couche sensible.

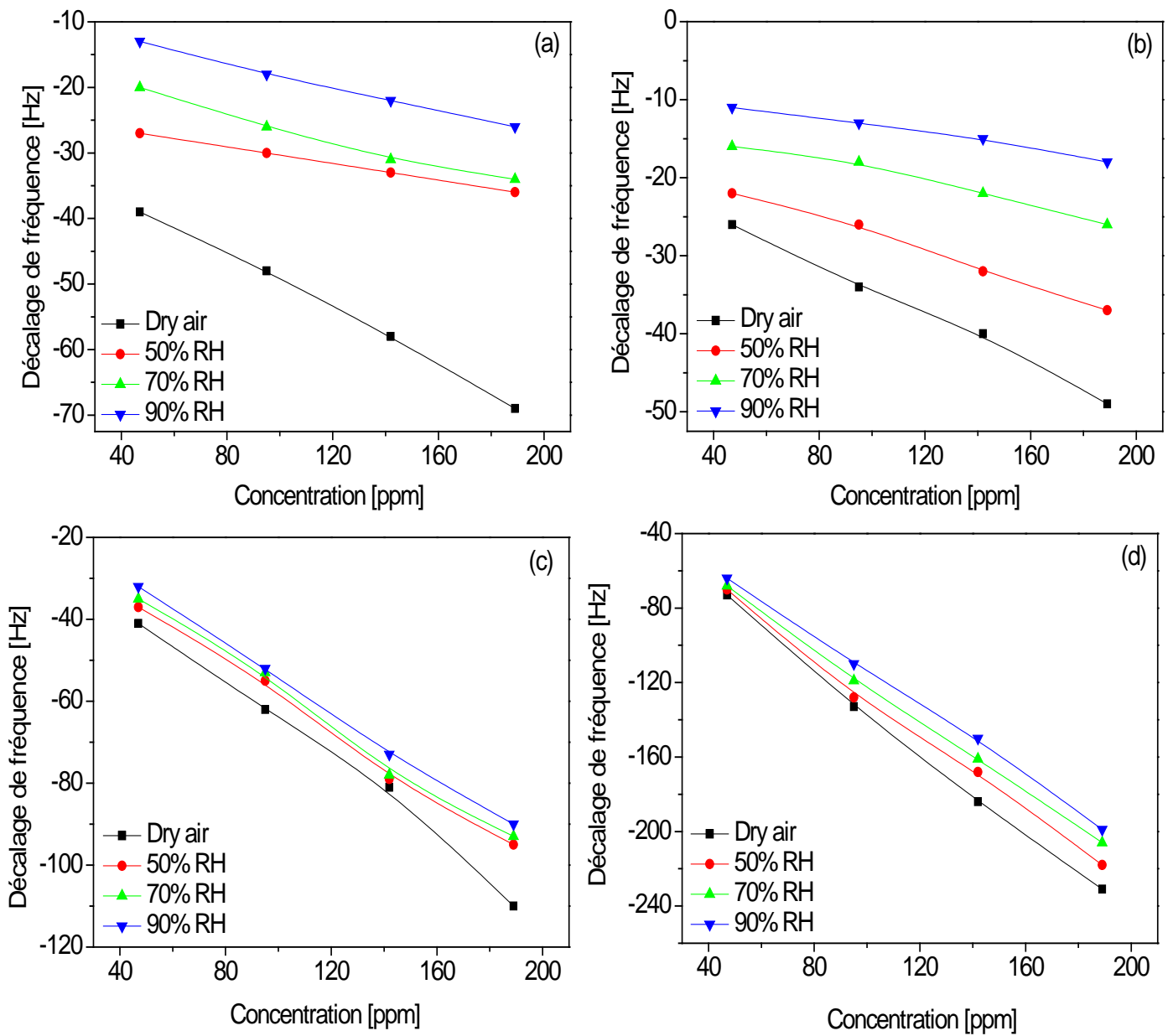
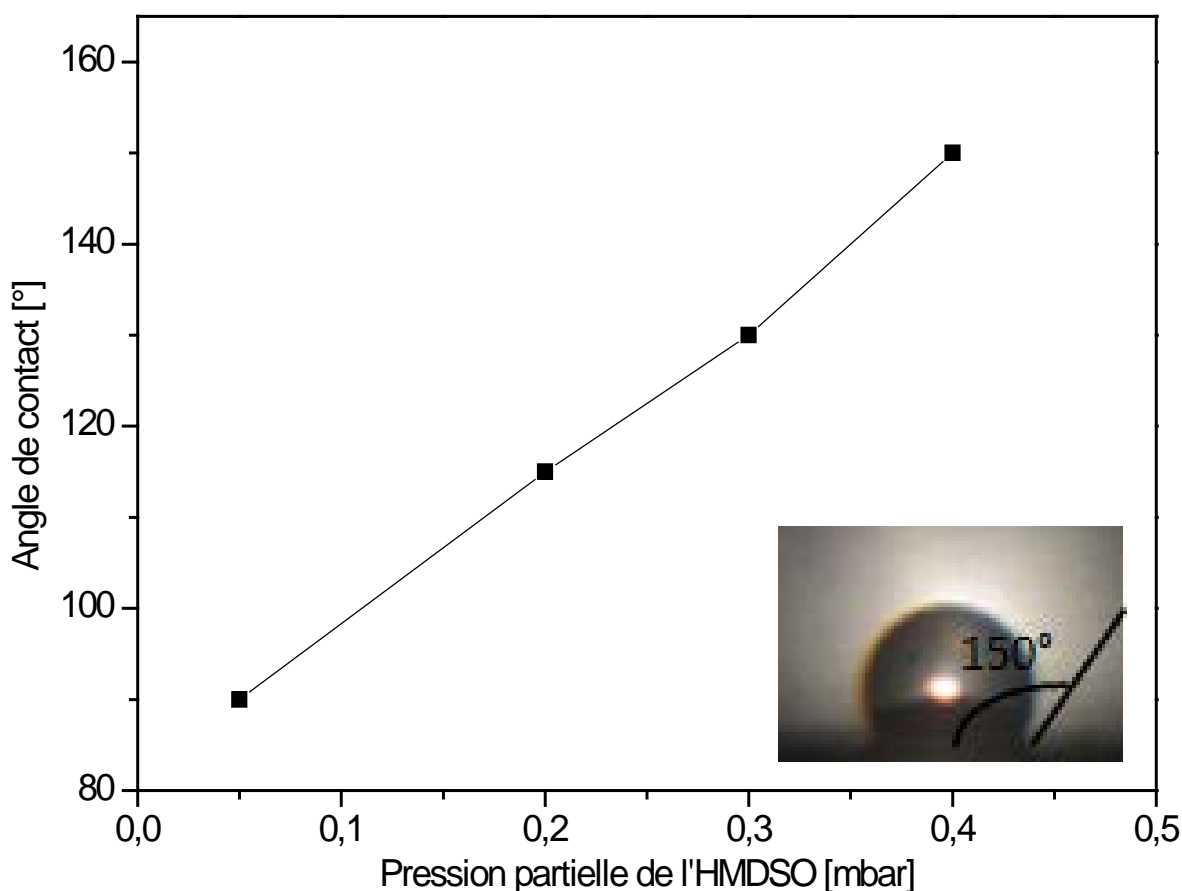


Figure 3.12. Effet de l'influence de l'humidité sur la réponse du capteur

### III.6. Analyse structurale et morphologique des films élaborés

#### III.6.1. Variation de l'angle de contact en fonction de la pression partielle du précurseur

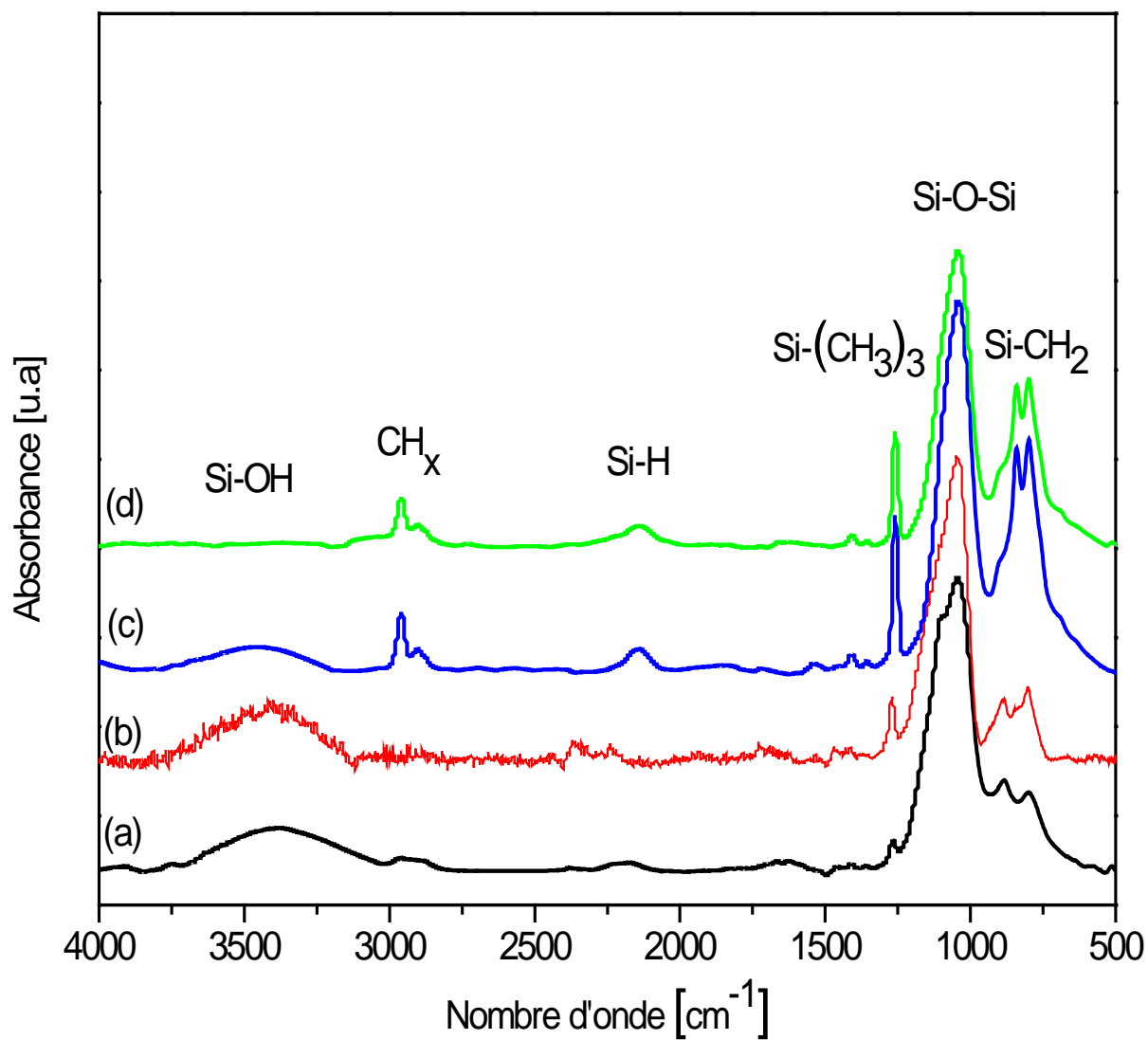
Les valeurs de l'angle de contact d'une goutte d'eau de 5 $\mu$ l mesurées sur la surface des capteurs D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub> et D<sub>4</sub> sont représentées sur la figure 3.13, on remarque que l'angle de contact augmente avec l'augmentation de la pression partielle du monomère de dépôt. Les valeurs de l'angle de contact étaient dans l'ordre de 90°, 115°, 130° et 150° lorsque les films recouvrant l'électrode du QCM sont polymérisés à une pression de 0.05, 0.2, 0.3 et 0.4 mbar, respectivement. La surface de la couche sensible passe du caractère hydrophobe à un caractère super hydrophobe. Ce comportement a été également observé par R. Yue et al. Et par P.B. Sarawade et al. [25-26] sur des couches élaborées pour différentes valeurs de la pression partielle de l'HMDSO en utilisant la technique « flame burner », Une couche super hydrophobe possède un pouvoir répulsif des molécules d'eau (molécules polaires) et attire les molécules organiques.



**Figure 3.13.** Effet de la pression partielle du monomère de dépôt sur la valeur de l'angle de contact

### III.6.2. Analyse FTIR

Les spectres FTIR enregistrés sur des films d'HMDSO déposés avec différent débit du monomère sont illustrés en figure 3.14. Les spectres IR exhibent des pics d'absorption correspondant au mode asymétrique de la vibration Si-O-Si autour de  $1020\text{ cm}^{-1}$  et Si-O-Si bending vibration autour de  $795\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres montrent également des pics aux environs de  $3400\text{ cm}^{-1}$  (Si-OH),  $2140\text{ cm}^{-1}$  (Si-H),  $1260\text{ cm}^{-1}$  (Si-CH<sub>3</sub>) et dans la gamme de  $2960\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$  (CH<sub>x</sub>). On remarque que l'intensité du pic relatif aux groupements méthyles (Si-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> augmente avec l'augmentation du débit du monomère. Ce qui explique le caractère super hydrophobe de la surface du capteur D<sub>4</sub>. De plus les spectres montrent également l'augmentation de la proportion des groupements CH<sub>x</sub> avec l'augmentation de la pression partielle de l'HMDSO. La présence de ces groupements dans la couche sensible peut augmenter la proportion et /ou la taille des pores [13-14-27]. La porosité de la couche de détection favorise habituellement la capacité de sorption de gaz, qui pourrait être responsable de l'amélioration significative de la sensibilité observé pour le capteur C<sub>4</sub>. En outre les spectres montrent la disparition des groupements silanol Si-OH à la surface du capteur D<sub>4</sub> [25-26]. Les groupements polaires OH possèdent la caractéristique d'attirer les molécules polaires tels que les molécules d'eau. Ce qui explique la réduction de l'effet de l'humidité observé dans la réponse du capteur D<sub>4</sub>. Ce phénomène est confirmé par l'augmentation des groupements Si-H favorise l'absorption des molécules organique et empêche l'incorporation des molécules d'eau dans la couche sensible.

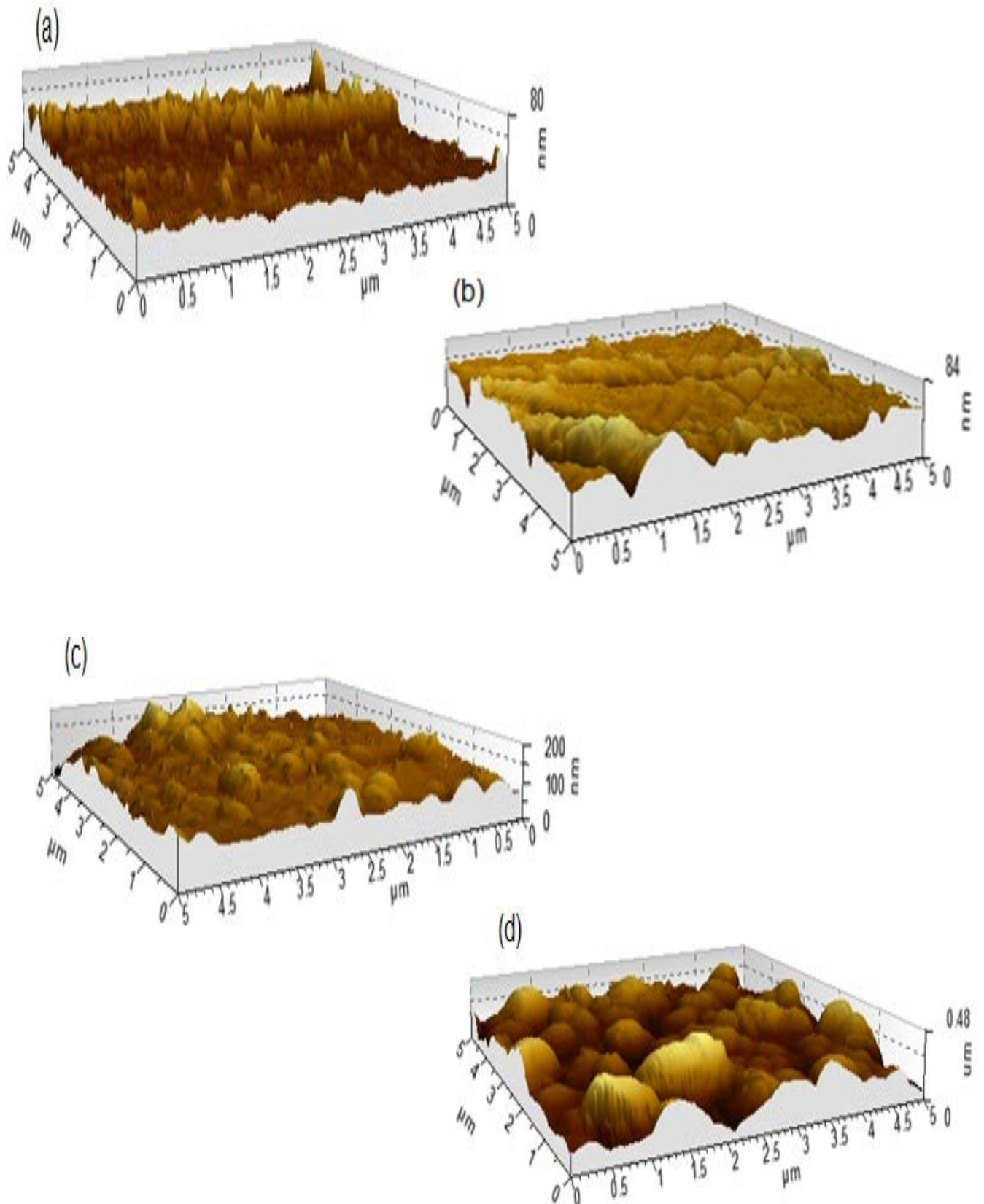


**Figure 3.14.** Spectre FTIR des films élaborés avec une pression de : (a) 0.05 mbar, (b) 0.2 mbar, (c) 0.3 mbar et (d) 0.4 mbar.

### **III.6.3. Analyse AFM**

La morphologie surfacique des couches polymérisées par plasma pour différentes valeurs de la pression du monomère a été examinée sur une échelle nanométrique en utilisant la microscopie à force atomique. Les images AFM montre l'uniformité des films déposés sur des substrats QCM.

Les figures 3.15.a, 3.15.b, 3.15.c et 3.15.d montrent les images typiques de la microscopie AFM avec une résolution de  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  enregistrées sur des électrodes de QCM recouvertes de couches minces déposés par plasma à partir d'HMDSO pur à 0.05, 0.2, 0.3 et 0.4 mbar, respectivement. L'absence des trous indique que les films développés pendant la polymérisation plasma sont homogène. La topographie extérieure se rapproche d'une structure relativement uniforme (island-like). Les images AFM montrent une augmentation de la taille moyenne des structures avec l'augmentation du débit du monomère. Une taille moyenne de structure d'environ 480 nm a été observée pour le capteur  $D_4$ . De plus les images AFM montrent le passage d'une surface relativement lisse à une surface rugueuse lorsque on augmente le débit du monomère. Les valeurs de la rugosité  $R_{\text{rms}}$  mesurées sur la surface des capteurs  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  et  $D_4$  étaient dans l'ordre de 2.13, 6.97, 17.2 et 83.7 nm, respectivement. La rugosité de surface enregistrée sur le capteur  $D_4$  a augmenté d'un facteur de 40 fois. Cette augmentation significative de la rugosité induit une augmentation prononcée de la surface spécifique de ce capteur. L'augmentation de la surface spécifique du capteur peut alors engendrer une augmentation des sites actifs à la surface du capteur menant vers l'augmentation de la sensibilité.



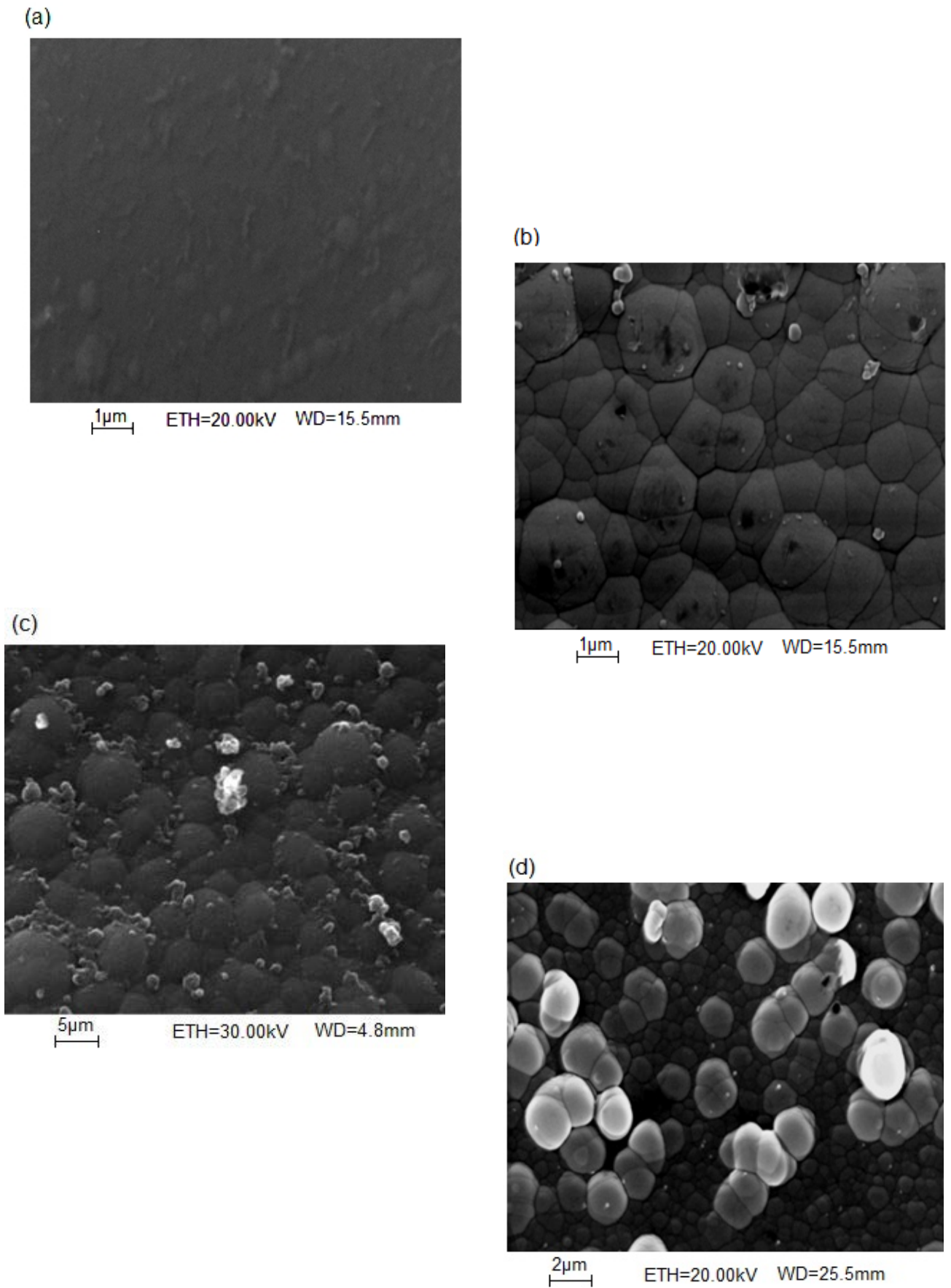
**Figure 3.15.** Images AFM des films élaborés à partir de : (a) 0.05 mbar, (b) 0.2 mbar, (c) 0.3 mbar et (d) 0.4 mbar.

#### **III.6.4. Analyse SEM**

La figure 3.16 présente les images enregistrées par microscopie électronique à balayage (SEM) sur de films déposés avec des pressions de 0.05, 0.2, 0.3 et 0.4 mbar avec une résolution de 3 nm pour 30 KV ce qui permet d'atteindre des grossissements égaux à 1000000 . Les images montrent que les films analysés sont uniformes, sans vide et craques. L'image 3.14.a montre que le film élaboré à 0.05 mbar possède surface lisse avec l'absence d'une structure granulaire. Lorsque la pression augmente au delà de 0.05 mbar, des nano particules avec des tailles variables sont aléatoirement dispersées sur toute la surface des films. La taille des particules augmentent avec l'augmentation de la pression partielle du monomère. A l'échelle microscopique, la présence d'une structure granulaire peut être considérée comme une augmentation de rugosité de la surface de la couche sensible recouvrant l'électrode du capteur [28]. L'augmentation de la rugosité mène vers l'augmentation de la surface spécifique du capteur. Avec l'augmentation de surface spécifique, le capteur peut alors adapter plus de site d'adsorption, ce qui justifie l'augmentation de la sensibilité du capteur. Les résultats observés par l'analyse SEM sont en bonne corrélation avec les résultats de l'AFM.

Au de la d'une pression élevé, nous avons constaté la formation de poudres blanches dans le réacteur et sur les couches sensibles. La formation de cette poudre se fait par la création de radicaux libres qui nécessite un libre parcours moyen faibles. Ces poudres augmentent l'hydrophobicité de la surface ce qui favorise l'absorption des molécules organiques volatiles. La présence de la poudre justifie les valeurs élevées de l'angle de contact mesuré sur les capteurs D<sub>3</sub> et D<sub>4</sub>.





**Figure 3.16.** Images SEM des films élaborés avec une pression de : (a) 0.05 mbar, (b) 0.2 mbar, (c) 0.3 mbar et (d) 0.4 mbar.

#### IV. Etude de l'effet de la nature du monomère sur les caractéristiques du capteur

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à l'évaluation de l'effet de la nature du polymère sur l'affinité et la sensibilité du capteur élaboré. Nous avons utilisé trois types de monomère appartenant à la famille des organosiliciés. trois capteurs  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  ont été élaborés avec des couches sensibles déposées dans un réacteur plasma basse fréquence en partant de pure vapeur d'HMDSO, du TEOS et d'HMDSN, respectivement. La puissance de décharge, la pression partielle du monomère de dépôt et le temps de dépôt ont été maintenus constants à 20W, 0.2 mbar et 20 minutes, respectivement.

##### IV.1. Variations de la réponse maximale en fonction de la concentration pour différents types de monomère

La figure 3.17 représente les réponses des capteurs  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  en fonction de la concentration des VOCs. On remarque que pour tout type de gaz cible, le capteur élaboré à partir du TEOS ( $S_2$ ) présente la sensibilité la plus élevée quelque soit la concentration du gaz utilisé, suivi du capteur élaboré à base d'HMDSN ( $S_3$ ). Le capteur  $S_1$  à base d'HMDSO présente la faible sensibilité. Les différents comportements dans la réponse de ces capteurs peuvent être expliqués par une différence dans la structure et la morphologie des couches minces à la base de ces capteurs

Les valeurs de la sensibilité et de la limite de détection (LOD) envers les molécules étudiées sont récapitulées dans le tableau 3.10. Ces valeurs montrent clairement que les capteurs  $S_3$  et  $S_2$  peuvent détecter les plus faibles valeurs comparé au capteur  $S_1$ . Ce comportement est due à.

**Tableau 3.10.** La sensibilité des capteurs élaborés

	1 HMDSO		100% TEOS		100% HMDSN	
	Sensibilité [Hz/ppm]	LOD [ppm]	Sensibilité [Hz/ppm]	LOD [ppm]	Sensibilité [Hz/ppm]	LOD [ppm]
<b>Méthanol</b>	0.13	23	0.52	5	0.96	3
<b>Ethanol</b>	0.16	19	0.64	4	0.92	3
<b>Benzène</b>	0.05	60	0.14	22	0.09	34
<b>Chloroforme</b>	0.11	27	0.45	7	0.17	17

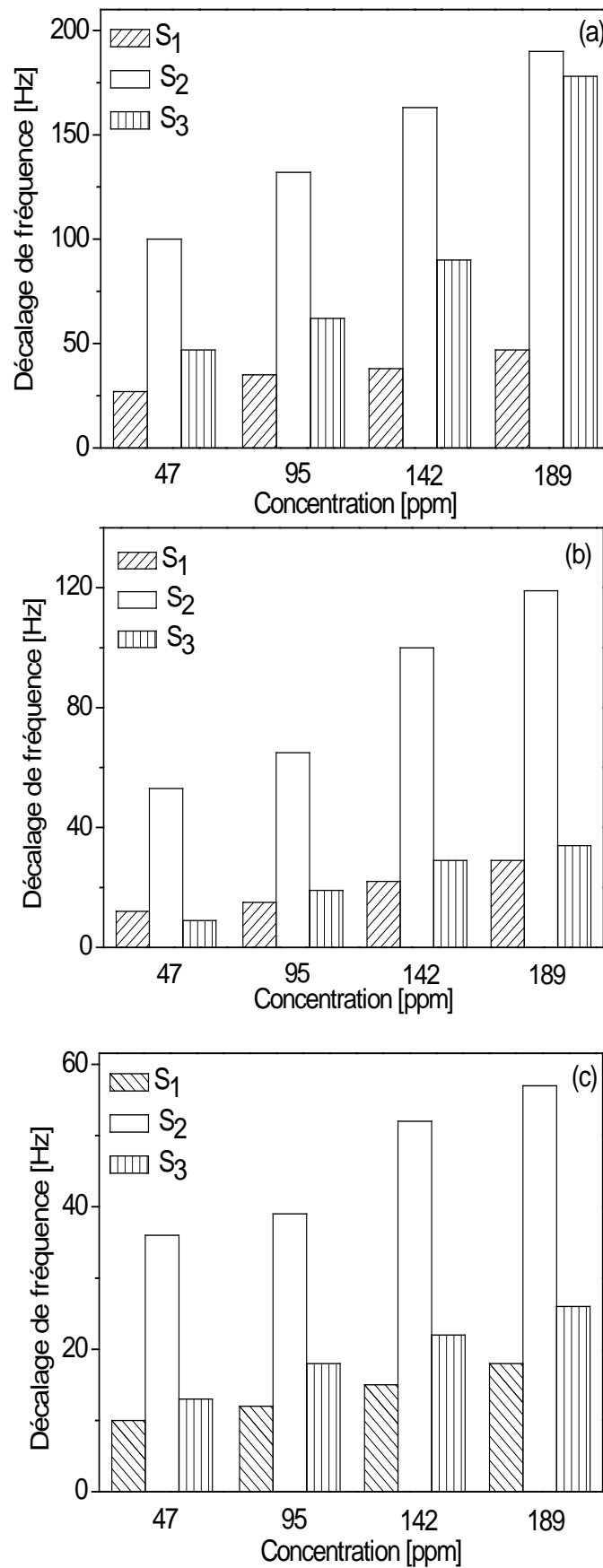
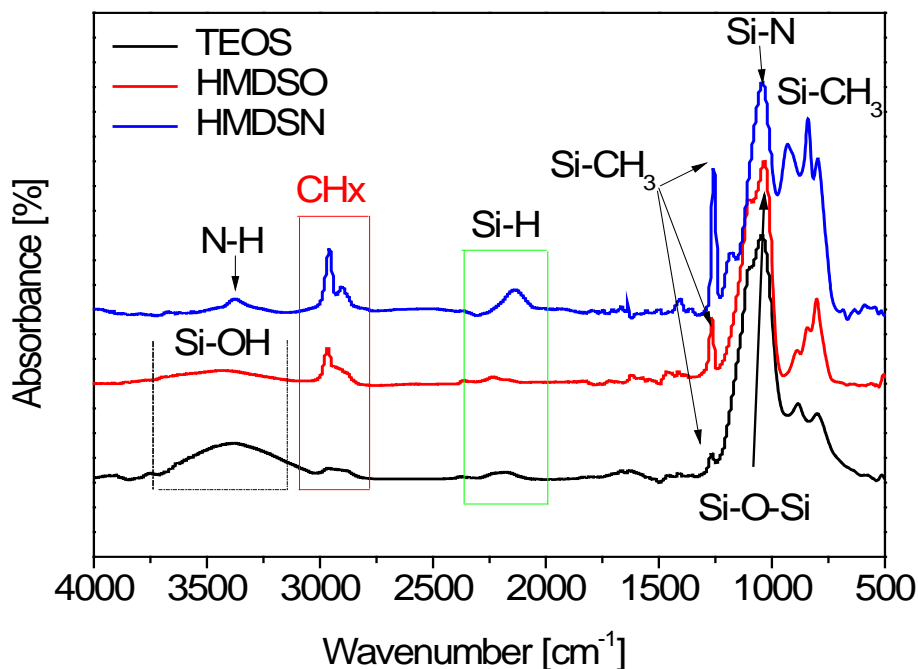


Figure 3.17. Sensibilité des capteurs élaborés à partir de différents type de monomère envers : (a) Ethanol ;(b) Chloroforme

## IV.2. Analyse FTIR

Les spectres FTIR enregistrés sur les capteurs  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  sont reportés dans la figure 3.18. Le spectre enregistré sur le capteur  $S_3$  montre la présence d'un pic avec une forte intensité relative aux groupements OH situés autour de  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Les composés polaires sont les plus facilement adsorbés dû aux liaisons OH présentes à la surface de la couche sensible. Cette observation explique la grande sensibilité mesurée sur le capteur  $S_2$  en particulier pour les molécules polaires. Les groupements OH sont également observés sur les spectres FTIR des capteurs  $S_1$  et  $S_3$  mais avec une faible proportion. En outre les spectres FTIR montrent la présence des groupes  $\text{CH}_x$  à  $2960\text{ cm}^{-1}$ , responsable de la présence des pores. Cette proportion diffère d'un capteur à l'autre. Les groupements  $\text{Si-CH}_3$  situés aux environs de  $800\text{ cm}^{-1}$  et  $1260\text{ cm}^{-1}$ , sont présents également dans les spectres FTIR avec différentes proportions. Ces groupements sont responsables de l'hydrophobicité surfacique des capteurs. La nature de la surface a été confirmée par les valeurs de l'angle de contact mesurées sur les surfaces des capteurs ( $115^\circ, 90^\circ$ , et  $120^\circ$  pour  $S_1, S_2$  et  $S_3$ , respectivement).

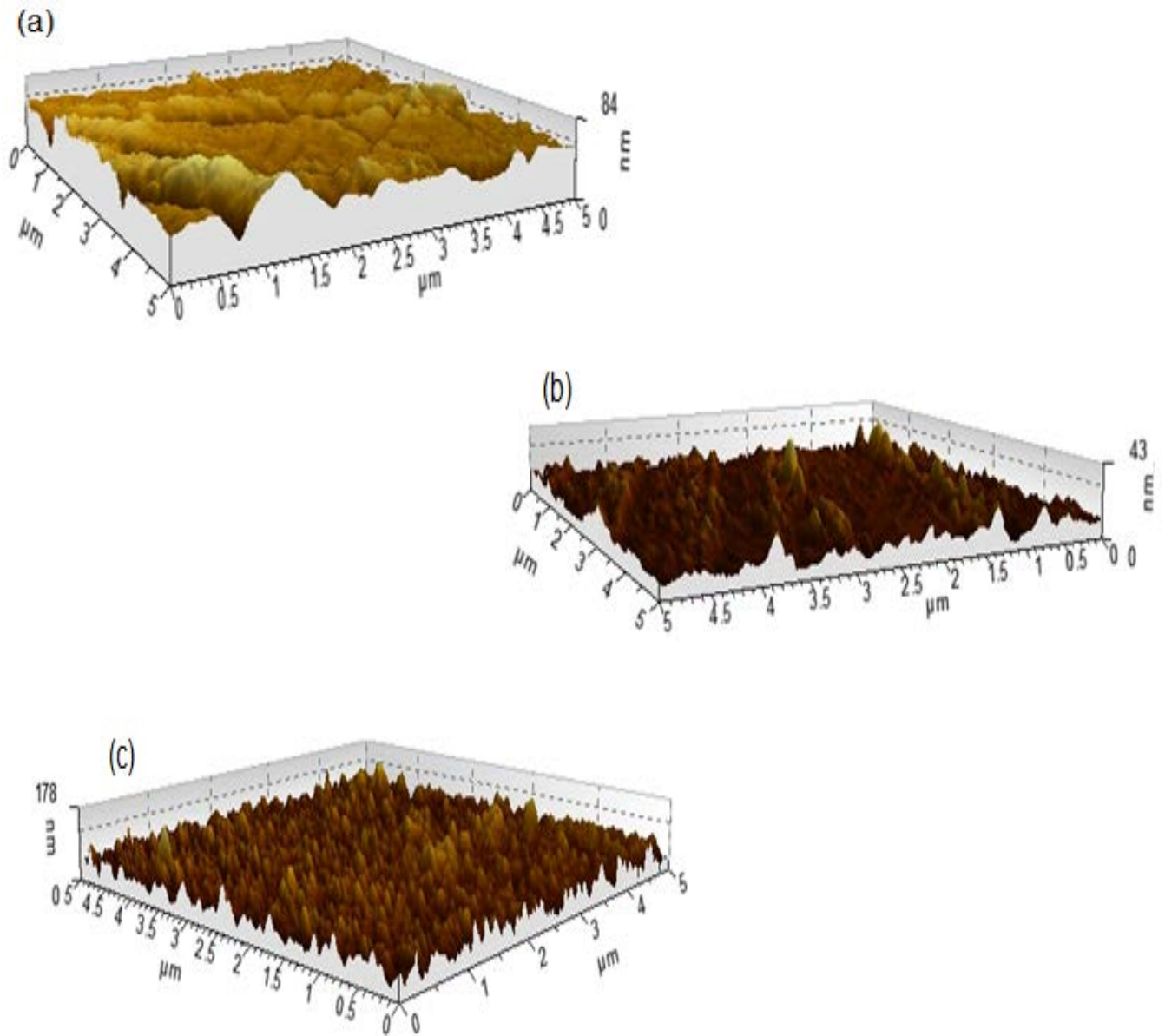


**Figure 3.18.** Spectre FTIR des films élaborés à partir de TEOS, HMDSO et HMDSN

### IV.3. Analyse morphologique

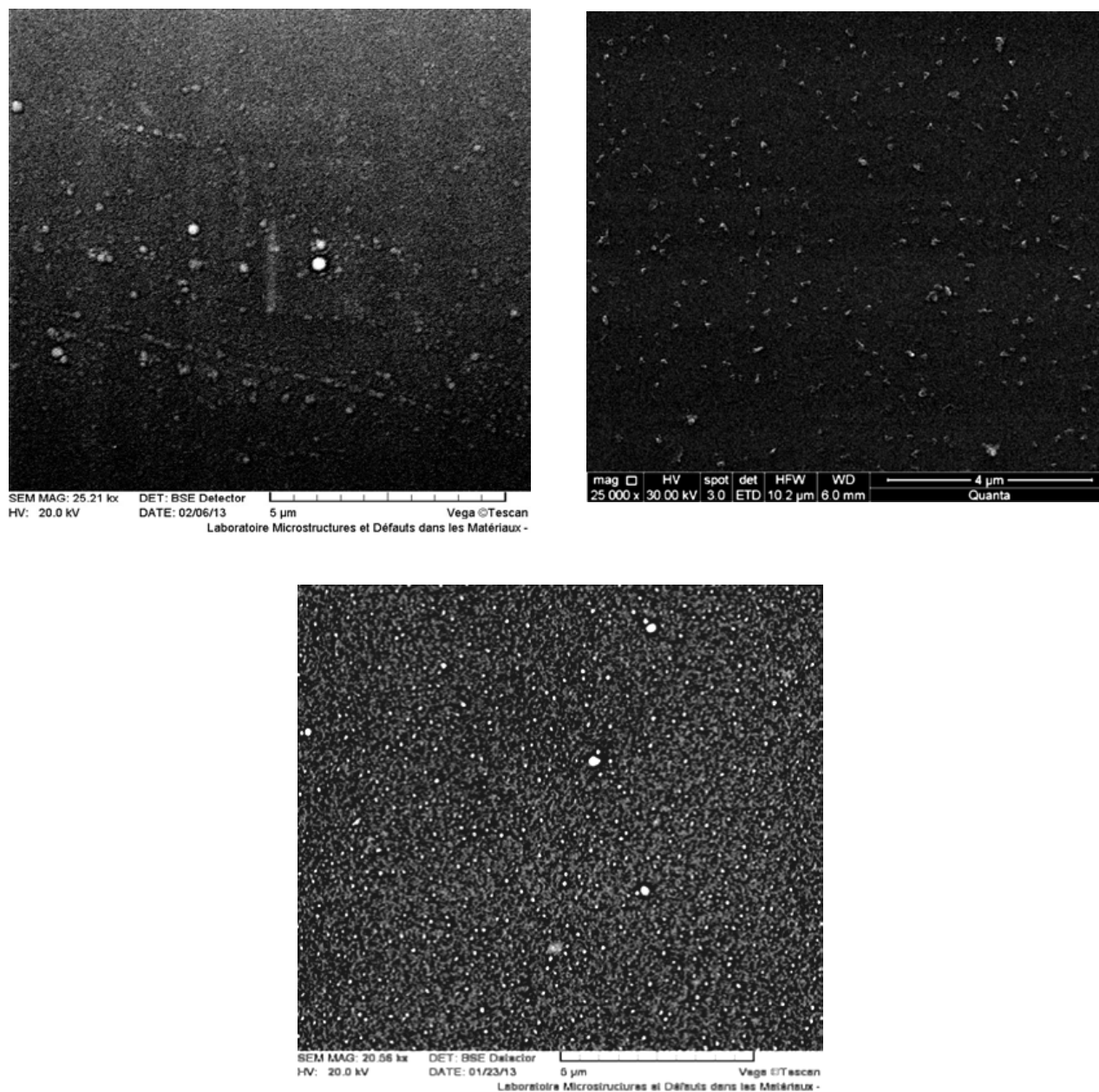
Les figures 3.19.a, 3.19.b et 3.19.c montrent les images typiques de la microscopie AFM avec une résolution de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  enregistrées sur des électrodes de QCM recouvertes de couches minces déposés par plasma à partir d'HMDSO, du TEOS et d'HMDSN, respectivement. La topographie extérieure se rapproche d'une structure relativement uniforme (island-like). Les images AFM montrent une différence dans la taille moyenne des structures avec le changement de la nature du monomère de dépôt. Une taille moyenne de structure d'environ 178 nm a été observée pour le capteur  $S_3$ . La rugosité moyenne de surface de ce capteur est de 19.9 nm par contre, pour les capteurs  $S_1$  et  $S_2$  était dans l'ordre de 6.97 et 3.73 nm, respectivement. Ce résultat indique la croissance d'une surface relativement rugueuse lorsqu'on utilise l'HMDSN comme monomère ( $S_3$ ).

La figure 3.20 présente les images enregistrées par microscopie électronique à balayage (SEM) sur des films déposés en utilisant l'HMDSO, TEOS et HMDSN. Comme on le voit dans les images, les films étudiés sont continus et sans fissures. Cependant, la morphologie de surface des couches plasma déposées dépend fortement du type du monomère. On peut voir que les films déposés en vapeur d'HMDSO et TEOS, Figure 3.20.a et Figure 3.20.b ont une surface homogène avec absence d'une structure granulaire. Par contre pour le capteur  $S_3$  (3.20.c) des agrégats de forme sphérique non agglomérés sont réparties entièrement sur la surface du capteur. La répartition de ces agglomérats est uniforme et leurs dimensions sont dans la plage d'environ 30 à 250 nm. La présence d'une structure granulaire peut être considérée comme une augmentation de la rugosité de surface ce qui est en bonne corrélation avec l'observation de l'AFM.



**Figure 3.19.** Images AFM des films élaborés à partir de :(a) HMDSO, (b) TEOS, (c) HMDSN





**Figure 3.20.** Images SEM des films élaborés à partir de :(a) HMDSO, (b) TEOS, (c) HMDSN

## Conclusion

Dans ce travail de recherche, des films organosiliciés plasma-polymérisés ont été déposés sur l'électrode de QCM pour le développement d'un capteur de composé organique volatil. Les réponses des capteurs en termes de changement de fréquence à l'exposition des vapeurs organiques sont reproductibles et réversibles. Les variations du décalage de fréquence en fonction des concentrations de VOCs ont montré une linéarité satisfaisante. Les résultats ont montré qu'il est possible de contrôler l'affinité chimique du capteur en changeant uniquement le rapport de l'oxygène dans le mélange avec le monomère pendant le procédé de polymérisation plasma. Quand le capteur à base QCM est recouvert en partant de vapeur pure d'HMDSO, les résultats montrent que les molécules de faible poids molaires sont plus adsorbées que les grandes molécules, indiquant une bonne affinité du film HMDSO pour l'éthanol, mais une faible affinité faible pour le chloroforme. Par contre, quand le capteur à base de QCM est recouvert en partant du mélange HMDSO/O<sub>2</sub>, les résultats ont montré que les molécules à grand poids molaire mènent vers une sensibilité plus élevée. Les résultats d'analyse FTIR ont montré la présence de Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, rendant la surface du capteur hydrophobe, approprié à la détection des composés volatiles organiques. Les images AFM et SEM ont indiqué l'augmentation de rugosité surfacique, menant à l'augmentation de surface spécifique efficace. Nous croyons que la morphologie surfacique associée avec la composition chimique affecte fortement la sensibilité et l'affinité du capteur à base de QCM. De ce point de vue, les possibilités de commander les propriétés chimiques et morphologiques des films polymérisés par plasma en ajustant convenablement les paramètres de décharge ouvrent des perspectives intéressantes.



**Références bibliographiques du chapitre III**

- [1] R. Morent, N. De Geyter, S. Van Vierberghe, P. Dubruel, *Surface Coating Technology*, 203, 2009, 1366.
- [2] Y. Acikbas, R. Capan, M. Erdogan, F. Yukruk, *Sensors and Actuators B* 160, 2011, 65.
- [3] J. Huang, Y. Jiang, X. Du, J. Bi, *Sensors and Actuators B*, 146,2010, 388.
- [4] X. Fan, B. Du, *Sensor and Actuators B*, 160, 2011, 724.
- [5] M.M. Ayad, N.L. Torad, *Sens. Actuators B*, 147, 2010, 481.
- [6] P. Sun, Y. Jiang, G. Xie, J. Yu, X. Du, J. Hu, *Journal of Applied Polymers Sciences*, 116,2010, 562.
- [7] L. R. Khot, S. Panigrahi, D. Lin, *Sensors and Actuators B* 153, 2011, 1.
- [8] C. TROPIS, *Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO<sub>2</sub> nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO<sub>2</sub>*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2009.
- [9] L. Y. Li, Y. F. Dong, W. F. Jiang, H. F. Ji, X. J. Li, *High-performance capacitive humidity sensor based on silicon nanoporous pillar arra*, *Thin Solid Films*, 517, 2008, 948–951.
- [10] N. Rezlescu, C. Doroftei, E. Rezlescu, P.D. Popa, *Structure and humidity sensitive electrical properties of the Sn<sup>4+</sup> and/or Mo<sup>6+</sup> substituted Mg ferrite*, *Sensors and Actuators B* 115, 2006, 589–595.
- [11] M. Björkqvist, J. Salonen, J. Paski, E. Laine, *Characterization of thermally carbonized porous silicon humidity sensor*, *Sensors and Actuators A* 112, 2004, 244–247.
- [12] Y. M. Ko, H. C. Choe, S. C. Jung, B. H. Kim, *Progress in Organic Coating*, 76,2013 ,1827.
- [13] C. Zhang, J. Wyatt, S. P. Russel, D.H. Weinkauf, *Polymers Journal*, 45, 2004, 7655.
- [14] I. S. Bae, S. J. Cho, W. S. Choi, B. Hong, H. D. Jeong, J. H. Boo, *Progress in Organic Coating*, 61, 2008, 245.
- [15] R.A.M. Cavalho, R.R. Lima, A.P. NascimentoFilho, M.L.P. Silva, N.R. Demarquette, *Sensors and Actuators B* 108,2005, 955.

- [16] N. Guermat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, *Thin Solid Films*, 517, 2009, 4455.
- [17] A.C. Ritts, C.H. Liu, Q.S. Yu, *Thin Solid Films*, 519, 2011, 4824.
- [18] A. Bellel, S. Sahli, P. Raynaud, Y. Segui, Z. Ziari, D. Eschaich, G. Dennler, *Plasma Process Polymers* 2, 2005, 586.
- [19] K. Takizawa, Y. Mori, N. Miyatake, K. Murata, Characteristics of monopole antenna plasmas for TEOS PECVD, *Thin Solid Films*, 516, 2008, 3605–3609.
- [20] N. Benissad, K. Aumaille, A. Granier, A. Goullet, Structure and properties of siliconoxide films deposited in a dual microwave-rf plasma reactor, *Thin Solid Films*, 384, 2001, 230–235.
- [21] R. Morent, N. De Geyter, S. Van Vlierberghe, P. Dubruel, C. Leys, L. Gengembre, E. Schacht, E. Payen, *Progress in Organic Coating* 64, 2009, 304.
- [22] V. Purohit, E. Mielczarski, J.A. Mielczarski, L. Akesso, *Materials Chemical Physics*. 141, 2013, 602.
- [19]E. Bouvier, Etude de la nature de couches barrières à l'oxygène réalisées par plasma basse-fréquence en fonction des conditions d'élaboration, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 1999.
- [20]L. Zajickova, V. Bursikova, Z. Kucrova, J. Franclova, P. Stahel, V. Perina, A. Mackova, Organosilicon thin films deposited by plasma enhancedCVD: Thermal changes of chemical structure and mechanicalproperties, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68,2007, 1255–1259.
- [21] S. H. Yang , C. H. Liu, C. H. Su , Hui Chen, Atmospheric-pressure plasma deposition of SiO<sub>x</sub> films for super-hydrophobic application, *Thin Solid Films*, 517, 2009, 5284–5287
- [22] M. Boutamine, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, Hexamethyldisiloxane thin films as sensitive coating for quartz crystal microbalance based volatile organic compounds sensors, *Thin Solid Films*, 552, 2014, 196–203 .
- [23] N. Andreeva, T. Ishizaki, P. Baroch, N. Saito, *Sensors and Actuators, B* 164, 2012, 15.
- [24] S. Okur, M. Kus, F. Ozel, V. Aybek, M. Yılmaz, Humidity adsorption kinetics of calix[4]arene derivatives measured using QCM technique, *Talanta*, 81, 2010, 248–251.

- [25] R. Yue, D. Meng, Y. Ni, Y. Jia, G. Liu, J. Yang, H. Liu, X. Wu, Y. Chen, One-step flame synthesis of hydrophobic silica nanoparticles, *Powder Technology*, 235, 2013, 909–913
- [26] P. B. Sarawade, J. K. Kim, A. Hilonga, H. T. Kim, Preparation of hydrophobic mesoporous silica powder with a high specific surface area by surface modification of a wet-gel slurry and spray-drying, *Powder Technology*, 197, 2010, 288–294.
- [27] D.S. Wavhal, J.M. Zhang, M.L. Steen, E.R. Fisher, Investigation of gas phase species and deposition of SiO<sub>2</sub> films from HMDSO/O<sub>2</sub> plasmas, *Plasma Processes and Polymers* 3, 2006, 276–287.
- [28] S. S. Panda, D. P. Mishra, A. Upadhyaya, Effect of varying gas-flow conditions on the characteristics of the diffusion flame and silica powders prepared using flame combustion synthesis, *Powder Technology*, 191, 2009, 164–169.

# **CONCLUSION GENERALE**

## **Conclusion générale**

Dans cette thèse, des capteurs chimiques ont été développés pour la détection des molécules organiques volatiles. Des couches sensibles constituant les capteurs ont été déposées dans un réacteur plasma basse fréquence sur des transducteurs piézoélectriques de type microbalance à crystal à quartz (QCM). La sensibilité, l'affinité, la reproductibilité, la réversibilité et le vieillissement des capteurs basés sur les transducteurs QCM ont été évalués envers différents types de molécules organiques (polaires et non polaires), comme l'éthanol, le méthanol, le benzène et le chloroforme pour différentes concentrations. L'analyse structurale des couches sensibles a été effectuée par spectroscopie infrarouge (FTIR) et les propriétés morphologiques ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (SEM) et microscopie à force atomique (AFM). Ce travail, qui combine l'analyse FTIR, AFM et SEM, a pour objectifs l'identification des changements chimiques et morphologiques associés aux changements des paramètres de la décharge plasma qui influent directement sur les caractéristiques essentielles du capteur. Le recouvrement de l'électrode du quartz par une couche sensible à la présence de molécules organiques (VOCs) vise à créer une surface hydrophobe pour améliorer le processus d'adsorption/désorption et obtenir la croissance d'une couche rugueuse pour augmenter la surface spécifique du capteur.

Les résultats obtenus montrent que les réponses des capteurs développés en termes de décalage fréquence à l'exposition des vapeurs organiques sont reproductibles et réversibles. Les variations du décalage de fréquence en fonction des concentrations de VOCs ont montré une linéarité satisfaisante. Les résultats ont montré également qu'il est possible de contrôler l'affinité chimique du capteur en changeant uniquement les paramètres de dépôt du monomère pendant le procédé de polymérisation plasma.

Concernant l'étude de l'influence du taux d'oxygène dans le mélange, les valeurs de l'angle de contact étaient dans l'ordre de 115°, 100° et 90° respectivement, indiquant le comportement hydrophobe de la surface des capteurs élaborés. Les résultats d'analyse FTIR ont montré la présence de  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , rendant la surface du capteur hydrophobe, approprié à la détection des composés volatiles organiques. Les images AFM et SEM ont indiqué l'augmentation de rugosité

surfacique, menant à l'augmentation de surface spécifique efficace. Quand le capteur à base QCM est recouvert en partant de vapeur pure d'HMDSO, les résultats montrent que les molécules de faible poids molaires sont plus adsorbées que les grandes molécules, indiquant une bonne affinité du film HMDSO pour l'éthanol, mais une faible affinité faible pour le chloroforme. Par contre, quand le capteur à base de QCM est recouvert en partant du mélange HMDSO/O<sub>2</sub>, les résultats ont montré que les molécules à grand poids molaire mènent vers une sensibilité plus élevée.

L'étude de l'effet de la pression partielle du monomère de dépôt, les valeurs de l'angle de contact étaient dans l'ordre de 90°, 115°, 130° et 150° lorsque les films recouvrant l'électrode du QCM sont polymérisés à une pression de 0.05, 0.2, 0.3 et 0.4 mbar, respectivement. La surface de la couche sensible passe du caractère hydrophobe à un caractère super hydrophobe ce qui permet de réduire la limitation d'utilisation des capteurs à base de QCM dans les environnements humides. Les spectres FTIR montrent une augmentation de la proportion des groupements CH<sub>x</sub> avec l'augmentation de la pression partielle de l'HMDSO. La présence de ces groupements dans la couche sensible peut augmenter la proportion et /ou la taille des pores. Les images AFM montrent le passage d'une surface relativement lisse à une surface rugueuse lorsque on augmente le débit du monomère. A une pression élevée, les images SEM ont montré la formation de poudres blanches sur les couches sensibles. Ces poudres augmente l'hydrophobicité de la surface ce qui favorise l'absorption des molécules organiques volatiles.

Concernant l'étude de l'effet de la nature du monomère, le capteur élaboré à partir du TEOS présente la sensibilité la plus élevée quelque soit la concentration du gaz utilisé.

Nous croyons que la morphologie surfacique associée avec la composition chimique affecte fortement la sensibilité et l'affinité du capteur à base de QCM. De ce point de vue, les possibilités de commander les propriétés chimiques et morphologiques des films polymérisés par plasma en ajustant convenablement les paramètres de décharge ouvrent des perspectives intéressantes.

Comme perspectives, il serait intéressant de faire une étude sur l'identification et la quantification d'un gaz dans un mélange gazeux. C'est une approche de type nez électronique consistant à utiliser plusieurs capteurs et des méthodes de reconnaissance de forme comme (l'analyse en composantes principales (PCA) et les

réseaux de neurones artificiels (RNA)) en exploitant les réponses d'adsorption et désorption enregistrées sur les capteurs élaborés.

## Publications Internationales

- 1- M. Boutamine, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, **Hexamethyldisiloxane thin films as sensitive coating for quartz crystal microbalance based volatile organic compounds sensors**, Thin Solid Films Vol.552,196–203, 2014
- 2- M. Boutamine, Omar C. Lezzar, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, **“Plasma polymerized highly hydrophobic Hexamethyldisiloxane layers: Investigation on the effect of monomer flow rate related to the film gas sensing properties”**, Key Engineering Materials, Materials and Applications for Sensors and Transducers III, Vol. 605, 275-278, 2014

## Communications Internationales

- 1- M. Boutamine, Omar C. Lezzar, A. Bellel, S. Sahli, H. Saidani Scott, Y. Segui, P. Raynaud, **Detection of Volatiles organic vapors by quartz crystal microbalance coated with a polymers layers**, The International Conference on Nanostructures for Sensing & Energy Conversion NaSEC'14”, Algiers, Algeria, March 17-19, 2014.
- 2- M. Boutamine, O. C. Lezzar, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, **Plasma polymerized highly hydrophobic Hexamethyldisiloxane layers: Investigation on the effect of monomer flow rate related to the film gas sensing properties**, 3rd International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers, IC-MAST, Prague, Czech Republic, 13-17 Sptember 2013.
- 3- M. Boutamine, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud , **VOCs sensing properties by quartz crystal microbalance coated with a hexamethyldisiloxane/oxygen mixture**, Proceedings of International conference on Renewable Energies and Nanotechnology Impact on Medicine and Ecology, Constantine - Algeria, 16-17 Février 2013, *ISSN1111-5041*.
- 4- M. Boutamine, A. Bellel, S. Sahli, **Sensor based on HMDSO thin sensitive layer and QCM for the detection of volatile organic compounds**,



Proceedings of International conference on Embedded Systems in Telecommunications and instrumentation, Annaba - Algeria, 05-07 Novembre 2012.

- 5- M. Boutamine, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, P. Raynaud, **HMDSO thin sensitive layer coated quartz crystal microbalance electrode for volatile organic compounds detection** ,7th International conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (**NANOSMAT**), Prague, Czech Republic, 15-18 Septembre 2012.

## ملخص

يتم العثور على المركبات العضوية المتطايرة في الهواء المحيط بسبب الأنشطة البشرية والمصادر الطبيعية. التعرض لتركيزات عالية من بعض المركبات العضوية المتطايرة على المدى القصير أو الطويل قد يسبب أمراض خطيرة وله تأثير لا رجعة فيه. المركبات العضوية المتطايرة لا تضر بصحة الإنسان وتهدد بقاءه على قيد الحياة فقط ولكن أيضا تلوث البيئة بسبب مساهمتها في استنفاد طبقة الأوزون في الغلاف الجوي العلوي، وتشكيل الأوزون في طبقة التروبوسفير الضوئية.

أصبح تحديد ورصد المركبات العضوية المتطايرة غاية مهمة في العديد من دول العالم والتحكم في وقت مبكر بالتلوث البيئي مهم. تحليل الغازات يمثل واحدا من الأهداف الرئيسية البحثية الحالية في مجال الاستشعار. وفي هذا السياق، كريستال الكوارتز ال ( QCM ) هو جهاز استعمل على نطاق واسع، عند زيادة الكتلة في كريستال الكوارتز بسبب امتصاص الجزيئات يولد تحول في تردد كريستال الكوارتز (  $\Delta f$  ) وفقا لمعادلة سوربري المشهورة.

في هذا العمل، وضعت أجهزة الاستشعار الغاز باستخدام الكوارتز كريستال ( QCM ) مغطى بطبقات رقيقة عضوية تماشائها باستعمال تقنية البلازما حيث تمت دراسة سلوكها تجاه المكونات العضوية الطائفة . الطبقات الرقيقة تعرضت لعملية بوليميزاسيون أنشئت بتقنية البلازما انطلاقا من (HMDSO) hexamethyldisiloxane الصافي يخلط مع الأكسجين النقي بنسب مختلفة . تم تقييم حساسية الملقط بتسجيل انحراف تواتر الكوارتز عند تعريضه لأبخرة عضوية بتركيزات مختلفة كالإيثانول والميثانول والكلوروفورم . ميزات المستشعر خلال امتصاصه للغازات بينت أن حساسيته ثابتة في نفس الظروف وانعكاسية حساسية الاستشعار عن طريق تسجيل التحول تردد من الكوارتز (  $\Delta f$  ) عند التعرض لتركيزات مختلفة من أبخرة من الجزيئات العضوية مثل الإيثانول والميثانول ، والكلوروفورم والبنزين . من أجل كل أبخرة الغازات ردة فعل الملقط كانت خطية ومتناسبة مع تراكيز الأبخرة. أظهرت النتائج أنه من الممكن تغيير حساسية أجهزة الاستشعار فقط عن طريق تغيير نسبة الأكسجين.

تم استعمال قياسات زاوية التماس ( CA ) والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء ( ATR- FTIR ) ، مجهر قوة الدرة (AFM)، مجهر والجرد الإلكتروني ( SEM ) من أجل دراسة على التوالي قابلية رطوبة السطح، التكوين الكيميائي والبنوي لسطح الكوارتز المغطى بطبقة الحساسة التحليل بالأشعة تحت الحمراء بين وجود تجمعات ميثيل مما جعل السطح هيدروفوبي، الصور المتحصل عليها من مجهر القوة الإلكترونية ومجهر الجرد الإلكتروني بينت زيادة المنطقة المخصصة للاستشعار بسبب خشونتها.

## Abstract

Volatile organic compounds (VOCs) are found in ambient air due to human activities and natural sources. High concentration exposure to some VOCs over a short or long term may cause diseases or serious irreversible effect. VOCs do not only harm the human and survival health but also pollute the environment due to their contribution to stratospheric ozone depletion, tropospheric photochemical ozone formation and enhancement of the global green house effect. The identification and monitoring of VOCs have become serious tasks in many countries of the world and are important for the early control of environmental pollution. The analysis of gases represents one of the main objectives of current research in the sensor field. In this context, one widely investigated device is the quartz crystal microbalance (QCM), in which an increase of mass into the crystal electrode due to sorption of the analyte molecules can generate a shift of the resonance frequency ( $\Delta f$ ) according to the well known Sauerbrey equation..

In this work, Hexamethyldisiloxane (HMDSO) thin films coated quartz crystal microbalance (QCM) electrodes have been characterized for the detection of volatile organic compounds (VOCs). The sensitive coatings were plasma polymerized in pure vapor of HMDSO and HMDSO/O<sub>2</sub> mixture. The sensor sensitivity was evaluated by monitoring the frequency shift ( $\Delta f$ ) of the coated QCM electrode exposed to different concentrations of VOCs vapors, such as ethanol, methanol, benzene and chloroform. The isotherm response characteristics showed good reproducibility and reversibility. For all types of analyte,  $\Delta f$  were found to be linearly correlated with the concentration of VOCs vapor. It was shown that it is possible to tune the chemical affinity of the sensor by changing the oxygen ratio in the deposition gas mixture. Contact angle measurements (CA), attenuated total reflectance-Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy, atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM) were used to study surface wettability, chemical composition and surface morphology of the coated QCM electrodes. ATR-FTIR analysis showed the presence of methyl groups around 840 cm<sup>-1</sup> due to Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> rocking vibration making the elaborated sensor surface hydrophobic. When the coating is performed in HMDSO/O<sub>2</sub> mixture, AFM and SEM images showed an increase in the effective specific surface area of the sensor due to the increase in surface roughness. Surface morphology combined with chemical composition significantly affects the sensitivity of the QCM-based sensor.

## Résumé

Les composés organiques volatils (VOCs) sont trouvés en air ambiant dû aux activités humaines et aux sources naturelles. L'exposition à une concentration élevée des VOCs peut causer des maladies ou des effets irréversibles sérieux. Les VOCs nuisent non seulement à la santé humaine mais polluent également l'environnement dû à leur contribution à l'appauvrissement de la couche d'ozone stratosphérique, à la formation photochimique troposphérique de l'ozone et au perfectionnement de l'effet de serre global. L'identification et la surveillance des VOCs sont devenues des tâches sérieuses dans beaucoup de pays et sont importantes pour la lutte contre la pollution environnementale. L'analyse des gaz représente un des objectifs principaux de la recherche courante dans le domaine des capteurs. Dans ce contexte, un dispositif largement étudié est la microbalance à quartz (QCM), dont laquelle une augmentation de la masse de l'électrode du cristal due à la sorption des molécules d'analyte produit un décalage de fréquence de résonance ( $\Delta f$ ) selon l'équation bien connue de Sauerbrey.

Dans ce travail, des capteurs à gaz élaborés en utilisant une microbalance à quartz (QCM) recouverte de couches minces organociliées déposées par décharge plasma, ont été caractérisés pour la détection des VOCs. Les couches sensibles ont été polymérisées par plasma à partir d'hexamethyldisiloxane (HMDSO) pure et en mélange avec de l'oxygène en différentes proportions. La sensibilité du capteur a été évaluée par l'enregistrement du décalage de fréquence du quartz ( $\Delta f$ ) lorsqu'il est exposé à des différentes concentrations des vapeurs de molécules organiques, telles que l'éthanol, le méthanol, le benzène et le chloroforme. Les caractéristiques du capteur en mode d'adsorption et de désorption ont montré une bonne reproductibilité et réversibilité. Pour tous les types d'analyte, le décalage de fréquence  $\Delta f$  est linéairement corrélé avec la concentration de l'analyte. Les résultats ont montré qu'il est possible de modifier l'affinité chimique du capteur en changeant uniquement la proportion de l'oxygène avec le précurseur. Les mesures de l'angle de contact (CA), la spectroscopie infrarouge (ATR-FTIR), La microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie électronique à balayage (SEM) ont été employées pour étudier respectivement, la mouillabilité de surface, la composition chimique et la morphologie de la surface du quartz recouvert d'une couche sensible. L'analyse infrarouge a montré la présence des groupements méthyles autour de 840 cm<sup>-1</sup> rendant la surface du capteur hydrophobe. Les images AFM et SEM des dépôts effectués à partir du mélange HMDSO/O<sub>2</sub>, ont montré une augmentation de la surface spécifique du capteur due à l'augmentation de la rugosité. La morphologie surfacique associée avec la composition chimique du capteur affecte d'une manière significative la sensibilité du capteur basé sur la microbalance à quartz.